

## 4 D10

### ペンタセン超薄膜の光電子スペクトル形状の起源と HOMO ホールダイナミクス

(千葉大院・自然\*, 千葉大院・融合\*\*) ○末吉友基\*, 永松伸一\*\*, 解良聡\*\*, 上野信雄\*\*

#### 1. 序論

均質な有機薄膜における光電子放出過程を通して、薄膜に生じた最高被占分子軌道(HOMO)ホールの寿命を実験的に見積もることができる。ペンタセン(Pn)超薄膜の HOMO の光電子スペクトル(PES)形状を精密に測定した例では、Pn 薄膜に生じたホールの寿命を約 2 fs と見積もっている[1]。有機薄膜に生じたホールの寿命は、薄膜内を伝導するホールのホッピング過程と深く関わっている。ホールのホッピング伝導の素過程を明らかにするには、有機薄膜に生じたホールとその周囲の電子系・フォノン系との間のダイナミクスを観測する必要がある。

HOMO ホールダイナミクスを観測する手段として光電子放出現象が利用できる。光電子放出後に有機薄膜に残されたホールの状態に対応して光電子の運動エネルギー( $E_k$ )が変化するため、PES 形状も変化する。PES 形状は Voigt 関数で表され、ホールの寿命が短いほどローレンツ幅が大きくなる; ローレンツ分布の半値幅(FWHML)の逆数がホールの寿命に相当する。励起光エネルギー( $h\nu$ )に依存した PES 形状の変化をとらえることができれば、ホールの非局在化・ホッピング過程の情報を得られる可能性がある。

本研究では、HOMO ホール - 分子振動カップリングが PES 上で分離して観測される Pn 薄膜を作製し、HOMO の PES 形状を精密に測定した。測定は、 $h\nu$ と試料バイアス電圧( $V_s$ )の組み合わせを変えて、Pn の HOMO から放出される光電子の  $E_k$  ( $E_k^{\text{HOMO}}$ )を制御しておこなった。その結果、HOMO の低束縛エネルギー( $E_B$ )側の PES 強度は光電子の  $E_k$ に依存し、 $E_k$ が小さい方が強度は大きく観測された。また、光電子の  $E_k$ が小さい方がローレンツ幅の逆数から見積もったホールの寿命は長かった。

#### 2. 試料作製・測定条件

グラファイト基板(HOPG, ZYA-grade)の表面は大気中でへき開し、超高真空中で 137 時間、673 K に保持してクリーニングした。Pn 超薄膜(膜厚: 0.43 nm)の作製は、我々の報告[1]と同様におこなった。試料作製後、Pn 薄膜を 50 K に冷却して垂直放出条件・角度積分( $\pm 7^\circ$ )紫外光電子分光(UPS)スペクトルを測定した:

##### (1) $h\nu$ 依存性 ( $V_s = -3.00 \text{ V} = \text{const.}$ ) . . . 図 2(a)

励起光: Xe I ( $h\nu = 8.44 \text{ eV}$ )、He I $\alpha$  ( $h\nu = 21.22 \text{ eV}$ )

$E_k^{\text{HOMO}}$ : 5.64 eV または 18.40 eV

##### (2) $V_s$ 依存性 ( $h\nu = 8.44 \text{ eV} = \text{const.}$ ) . . . 図 2(b)

$V_s$ :  $-3.00 \text{ V}$ 、 $-15.78 \text{ V}$

$E_k^{\text{HOMO}}$ : 5.64 eV または 18.40 eV

##### (3) $E_k^{\text{HOMO}} = 18.40 \text{ eV} (= \text{const.})$ . . . 図 2(c)

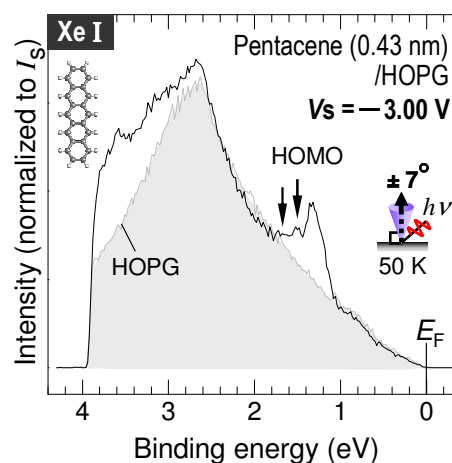


図1. Pn超薄膜(0.43 nm)/HOPGのXe I UPS スペクトル(50 K). 矢印で示した $E_B$ 位置に、HOMOホール-分子振動カップリングに由来するエネルギー損失ピークを検出した。HOPGのスペクトルは影を付けて示した。

$(h\nu, V_s)$  : (Xe I,  $-15.78$  V)、(He I $\alpha$ ,  $-3.00$  V)

### 3. ペンタセン薄膜の HOMO の光電子スペクトル形状 : 光電子運動エネルギー依存性

図 1 に、試料温度  $50$  K で測定した、Pn 薄膜(膜厚:  $0.43$  nm)の Xe I UPS スペクトルを示す。 $E_B$  はフェルミ準位( $E_F$ )を基準とし、光電子強度は試料電流( $I_s$ )で規格化した。HOPG のスペクトルは影を付けて示した。Pn 薄膜の HOMO の PES 形状に着目すると、矢印で示した  $E_B$  位置に、分子振動カップリングに由来するエネルギー損失ピークが検出されている。以下で、HOMO の低  $E_B$  側の強度について議論する。

図 2 (a) は、Pn 薄膜の HOMO の UPS スペクトルの  $h\nu$  依存性である。HOMO 以外の価電子準位と HOPG の光電子シグナルはバックグラウンドとして差し引いた。また、光電子強度は、縦棒(|)で示した  $0-0$  ピークの最大強度で規格化した。 $E_k$  が小さい、 $E_k^{\text{HOMO}} = 5.64$  eV (Xe I) のスペクトルでは、A の強度が大きく観測されている。同様に、図 2 (b) に示した HOMO の UPS スペクトルの  $V_s$  依存性においても、 $E_k$  が小さい、 $E_k^{\text{HOMO}} = 5.64$  eV ( $V_s = -3.00$  V) のスペクトルで A の強度が大きく観測されている。これら HOMO の UPS スペクトルの  $h\nu \cdot V_s$  依存性は、「 $E_k^{\text{HOMO}}$  が小さい方が A のスペクトル強度が大きく観測される」という共通の特徴をもっている。一方、 $h\nu \cdot V_s$  を意図的に変えて  $E_k^{\text{HOMO}}$  を等しくした UPS スペクトル(図 2 (c))では、A の強度は  $h\nu \cdot V_s$  と関係なく一致している。このことから、HOMO の低  $E_B$  側の PES 形状・スペクトル強度は  $E_k^{\text{HOMO}}$  が決定していることがわかった。

$0-0$  ピークを Voigt 関数でフィッティングした結果、 $E_k^{\text{HOMO}}$  が大きい方がローレンツ幅は大きかった。つまり、ローレンツ幅の逆数から見積もったホールの寿命は  $E_k^{\text{HOMO}}$  が大きい方が短いことになる。

発表当日は、分子振動カップリングのマルチモード振動フィッティングの結果とあわせて、ペンタセン薄膜の HOMO の PES 形状について議論を行う。

[1] H. Yamane *et al.* Phys. Rev. B **72**, 153412 (2005).

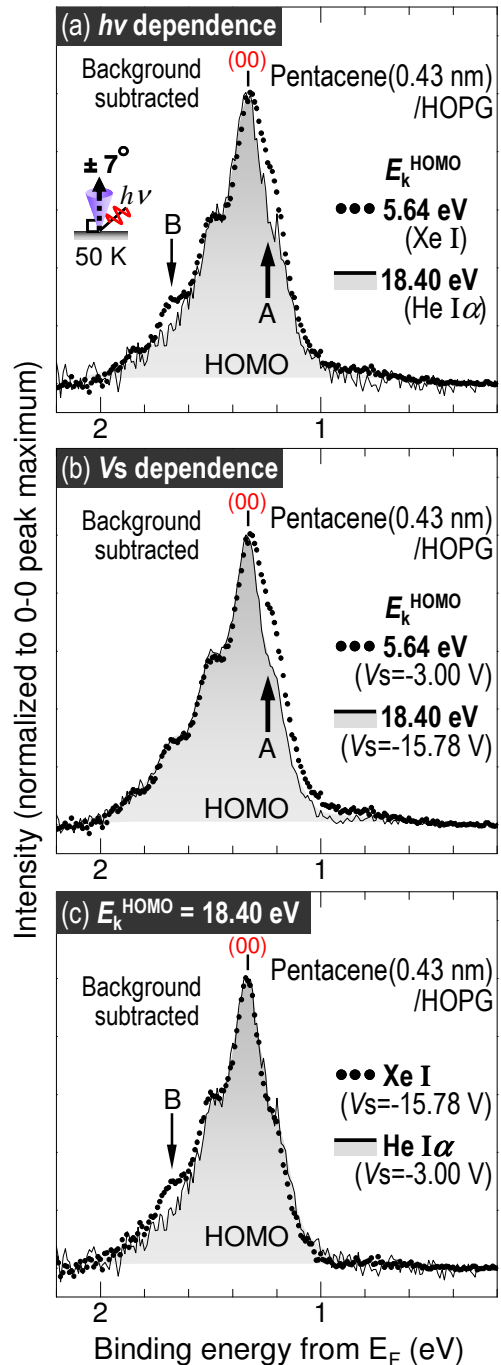


図2. Pn薄膜( $0.43$  nm)/HOPGのHOMO領域のUPSスペクトル( $50$  K). HOMO以外の価電子準位とHOPGの光電子シグナルはバックグラウンドとして差し引いた。光電子強度は、縦棒(|)で示した $0-0$ ピークの最大強度で規格化した: (a) 励起光依存性: Xe I vs He I $\alpha$ ; (b)  $V_s$ 依存性:  $V_s = -3.00$  V vs  $-15.78$  V; (c)  $E_k^{\text{HOMO}} = 18.40$  eV, (励起光,  $V_s$ )=(Xe I,  $-15.78$  V) vs (He I $\alpha$ ,  $-3.00$  V).  $E_k^{\text{HOMO}}$  が小さい方が、Aのスペクトル強度は大きい。Aの強度は励起光に依存しない。 $0-0$ ピークをVoigt関数でフィッティングして得られたローレンツ幅は、 $E_k^{\text{HOMO}}$  が大きい方が大きかった。