

銅フタロシアニン膜成長過程における非占有電子状態の空間分解測定

(阪大院・理) ○山本 亮太・古澤 潤・山田 剛司・宮久保 圭祐・宗像 利明

[序論]

有機薄膜の成長過程では μm サイズの不均一な表面構造がしばしば形成される。これは分子-基板間・分子間相互作用によるもので、電子状態にも影響を及ぼす。膜の性質を理解するには、空間構造と電子状態の関連を調べる必要がある。われわれは CuPc/HOPG の系でマイクロスポット 2 光子光電子分光(Micro-2PPE)を行い、スペクトル形状にサブ μm サイズの空間構造の違いが顕著に表れることを観測した。また、2 層目以降の電子状態についても測定を行い、励起電子・正孔に対する基板の遮蔽の影響についても研究を行った。

[実験]

光源に波長可変 Ti:Sa laser (パルス幅 100 fs、繰り返し周波数 76 MHz)の高調波を用いた。第 3 高調波(4.1 ~ 4.7 eV)を用いて顕微 2PPE 測定を、第 4 高調波(6.0 eV)を用いて顕微 UPS 測定を行った。入射光を回折限界まで集光・照射し、表面法線方向の光電子を検出した。本装置は高い空間分解能 ($\Delta X = 0.4 \mu\text{m}$)とエネルギー分解能 ($\Delta E = 30 \text{ meV}$)を達成している。グラファイト(HOPG)基板は大気下で劈開して超高真空中で加熱して清浄化し、昇華精製した銅フタロシアニン(CuPc)を蒸着後 370 K で 1.5 h アニールした。測定は全て超高真空下、室温で行った。

[結果と考察]

図 1 に $\sim 0.6 \text{ ML}$ CuPc/HOPG の Micro-2PPE 測定結果を示す。A は分子の LUMO 由来の準位から、B は HOPG 基板上の $n = 1$ の鏡像準位 (IPS_{HOPG})からの光電子強度の空間分布である。C に画像の各点の Micro-2PPE スペクトルをしめす。C の横軸は HOPG のフェルミ準位を基準に光電子の運動エネルギーを示している。画像 A の $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ の範囲に LUMO の光電子強度が強い領域と弱い領域の 2 種類が存在する。つまり分子密度の高い領域と低い領域がある。 IPS_{HOPG} の強度画像 B は LUMO の画像 A と強弱のコントラストが反転した。Micro-2PPE スペクトルをみると(C)、2 種類の領域のどちらでも LUMO 由来のピークが現れ、HOPG 基板の π^* バンド由来のピーク強度が減少した。すなわち、光のスポットサイズ($0.6 \mu\text{m}$)より大きな裸の基板は存在しない。また、鏡像準位のスペクトル形状も変化した。低密度領域(C-a,b)では HOPG 清浄面と同じ位置(IPS_{HOPG})のピークに加え、低運動エネルギー側に肩が現れた(IPS_{CuPc})。高密度領域では IPS_{HOPG} の強度が減少し、 IPS_{CuPc} の強度が増えた。蒸着量と観察された 2 つの領域の面積比を多数のサンプルで調べた結果、高密度領域が 1 層膜であるとする低密度領域は被覆率約 0.3 ML と見積もられ、wetting レイヤーを観測していると考えられる。昨年報告したように、鉛フタロシアニン(PbPc)膜ではガス状に吸着した分子による量子閉じ込めの影響により IPS が $\sim 0.5 \text{ ML}$ までの間に高エネルギー側($\sim 0.3 \text{ eV}$)に広がった[1]。しかし、CuPc では両方の領域でスペクトルは鋭いまま広がらない。従って CuPc の wetting レイヤーは、PbPc の膜成長過程のように分子が均一についた 2 次元ガス相

0.6ML CuPc/HOPG (Annealed) $h\nu = 4.33$ eV, 30 mW, P-pol.

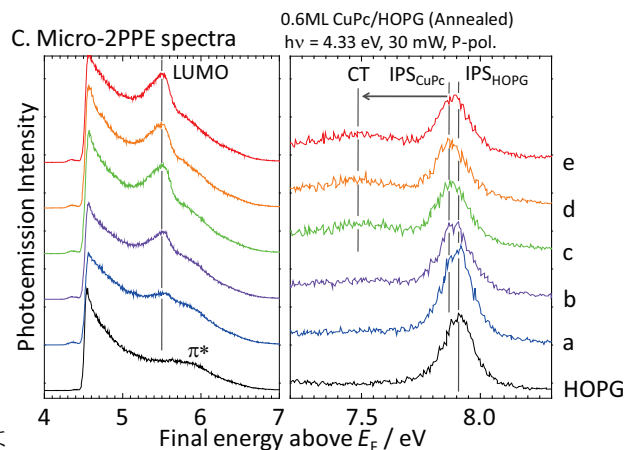
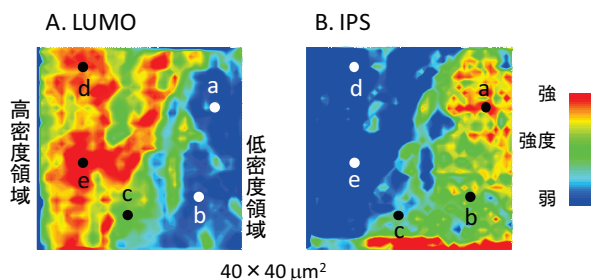


図 1 : 0.6 ML CuPc/HOPG の LUMO (a) と IPS (b) の電子状態の空間分布および Micro-2PPE スペクトル (c)。鏡像準位(IPS)は分子密度が増大すると HOPG 基板上的のピーク位置(IPS_{HOPG})から少しシフト(IPS_{CuPc})し、新たなピーク(CT)が現れる。

をとらず、光のスポットサイズ(0.6 μm)中に分子ドメインと HOPG 基板の露出部分が混在していると推測される。IPS の幅の広がりや井戸型ポテンシャルに基づくモデルから、分子ドメインの半径が数分子以上のサイズであると見積もることができる。高分解能 He I UPS による実験では、CuPc/HOPG の系が均一な膜成長をしていて、蒸着量が増加すると HOMO ピークが連続的にシフトすると報告[2]されているが、顕微 UPS スペクトルでは HOMO ピークの位置が段階的に変化する[3]。これは、 μm スケールで見ると空間的に不均一な膜成長をしていることを裏付けている。

また、高被覆率領域では新たに HOMO と共鳴する非占有準位のピーク(CT)が観測される。2 層膜以降ではこのピーク強度が増大して顕著になる。このピークは IPS と同様に S 偏光では観測されない点だが、分子由来の LUMO と異なる。有機分子吸着系では非局在の IPS の電子が分子膜のホールと結合し、局在した CT-exciton に緩和する例が知られている[4]。 IPS_{HOPG} が顕著に見えるスペクトルでは CT ピークが見えず、HOMO に生じたホールが基板に遮蔽され、CT-exciton が形成されないと考えると妥当な結果である。2 層膜以降では完全な遮蔽によって強度が増大する。

以上の結果から、被覆率に対する鏡像準位の電子状態変化に膜成長過程の違いが大きな影響を及ぼすこと、低被覆率の膜では基板によるホールの遮蔽の影響を強く受けることが明らかになった。

[参考文献]

- [1] 山本 亮太, 渋田 昌弘, 山本 健太, 宮久保 圭祐, 山田 剛司, 宗像 利明
第 2 回分子科学会 2P082
- [2] H. Yamane, Y. Yabuuchi, H. Fukagawa, S. Kera K.K. Okudaira and N. Ueno, Journal of Applied Physics **99**, 093705 (2006)
- [3] T. Sugiyama, T. Sasaki, S. Kera, N. Ueno and T. Munakata, Appl. Phys. Lett. **89**, 202116 (2006)
- [4] C. D. Lindstrom, M. Muntwiler, and X.-Y. Zhu, J. Phys. Chem. B **111**, 6913 (2007)