

鉛フタロシアニン薄膜での共鳴励起と振電相互作用

(大阪大院・理) ○山本 健太, 渋谷 昌弘, 宮久保 圭祐, 山田 剛司, 宗像 利明

■序論

固体表面に吸着した分子の化学反応性は吸着誘起の占有・非占有準位により支配される。また、有機デバイス界面での電荷伝達は有機デバイスの性能を発現する鍵であり、最高占有分子軌道(HOMO)や電子の通り道となる最低非占有分子軌道(LUMO)と基板のフェルミ準位との電子準位接続は電荷伝達特性を決定する重要な要因である。しかし、有機分子吸着系における非占有準位を明確に測定した例は少ないのが現状である。2光子光電子(2PPE)分光はフェルミ準位近傍の占有準位と非占有準位の情報を両方同時に高分解能で検出することができるという特徴を持つ。これまでに、鉛フタロシアニン(PbPc)分子をグラファイト(HOPG)基板上に吸着した系の 2PPE測定を行い、分子由来の HOMO-1 から LUMO+2 までのエネルギー準位と、表面の鏡像ポテンシャルに由来する非占有準位を報告してきた。本研究では、PbPc(1 ML) / HOPG の系において、光のエネルギーを HOMO から LUMO+2 への共鳴エネルギー($h\nu \sim 4.28$ eV)に合わせて測定した 2PPE スペクトルを詳細に解析し、それぞれのピークの強度や幅が、電子励起状態での分子変形や空孔散乱過程を反映していることを明らかにした。

■実験

光源には Ti : Sa レーザー(780~920 nm, 76 MHz, ~100 fs)の第3高調波を用い、超高真空容器中($\sim 3 \times 10^{-10}$ Torr)の試料面上に $R = 800$ の凹面鏡で集光した。表面垂直方向に放出された光電子を半球型エネルギー分析器(CLAM4, $\Delta E = 20$ meV, Acceptance Angle $\pm 1^\circ$)で検出した。基板の高配向性熱分解グラファイト(HOPG)は大気中で劈開後、超高真空容器に導入し、約 670 K, 60 h の加熱クリーニングを行った。試料の PbPc は昇華精製されたものを用い、0.035 nm/min 程度の速度で 1 ML 程度を真空蒸着し 390 K, 1 h アニールした。実験は 293 K 及び 90 K で行った。

■結果と考察

Fig.1に入射光子エネルギーを変えて測定した PbPc(1 ML) / HOPG の 2PPE スペクトルを示す。この領域では分子由来の HOMO、LUMO+2、及び IPS が観測された。帰属は文献[1]で報告済みである。横軸は始状態エネルギーであり、HOMO などの占有準位は一定の始状態エネルギーに現れ、LUMO+2 や IPS は、光のエネルギー差($\Delta 1h\nu$)だけシフトしている。それぞれのピークフィッティングは Voigt 関数で行った。HOMO 由来のメインピーク(0-0 遷移)の低エネルギー側の肩は分子振動の成分(0-1 遷移)に由来する。スペクトル(c)($h\nu = 4.28$ eV)では HOMO と LUMO+2 のピークが重なり、共鳴励起が起こっている。光子エネルギーが共鳴の上のスペクトル(e),(f)、光子エネルギーが共鳴の下のスペクトル(a),(b)では、光子エネルギーが共鳴エネルギーから外れており分子振動の成分(0-1 遷移)と(0-0 遷移)との強度比 $S = (0-1)/(0-0)$ は UPS の結果とよく一致している($S \sim 0.31$)。これに関しては、占有準位からのコヒーレントな 2光子同時吸収過程では UPS と同様な終状態を与えると考えれば妥当である。

ところが光子エネルギーが共鳴の少し上のスペクトル(c)では S 値は明らかに小さくなった。これは LUMO+2 への電子励起状態の寿命内で緩和を経る前に分子がわずかに変形していることを示唆している。LUMO+2 に電子が入った励起状態の分子は、基底状態より結合が伸び、分子のイオン化状態(終状態)に近い形をとっていると思われる。その結果、励起状態からのイオン化では 0-0 遷移が強くなり S 値が小さくなったと考えられる。しかし、光子エネルギーが共鳴の上のスペクトル(e),(f)でも LUMO+2 に電子が入っているにも関わらず、S 値は UPS に近い値となっている。この理由を考察するために各ピークの強度とスペクトル幅の入射光子エネルギー依存性を詳細に調べた。その結果を Fig.2 に示す。

Fig.2(b)において、HOMO のスペクトル幅は共鳴の前後で狭くなっていることがわかる。これは、占有、非占有準位の状態密度の積が 2PPE スペクトルとして現れるという 2PPE 理論から説明できる[2]。また、LUMO+2 のスペクトル幅は共鳴より上では大きく広がっていることがわかる。本来、励起電子だけを考えるなら、スペクトル幅は励起光のエネルギーに依存しないはずである。ホール散乱の効果を検討した理論では、ホールは部分的にバルクにも存在する[3]。光子エネルギーが大きいときはホールを埋める位相空間が増大し、ホールの寿命が短くなり、励起電子の寿命も短く、スペクトル幅が広がったと考えられる。このように励起電子の寿命が短くなり、分子変形を経ずに 2 光子吸収が起きることで、スペクトル(e),(f)でも S 値は UPS に近い値となっていると考えられる。

Fig.2(a)において HOMO の強度は共鳴に向けて徐々に強度が増しており、共鳴を越えると、LUMO+2 と HOMO は分離され、共鳴の直後で非常に小さくなっている。一方 LUMO+2 は HOMO との共鳴以下では観測されず、共鳴直後で強く現れ、ゆっくりと弱くなっている。このように非占有準位が共鳴の下で全く現れないことや、HOMO の強度が共鳴直後に小さくなることを説明する理論はまだなく、改善点があることを示している。当日はより詳細な解析の結果を 2PPE の理論と比較しながら議論する。

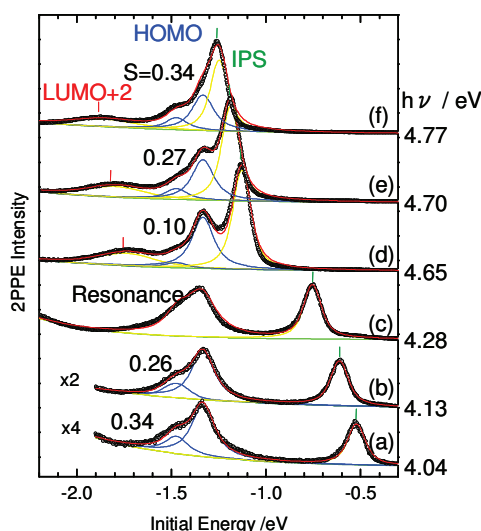


Fig.1 PbPc(1 ML)/HOPG の HOMO 領域

【参考文献】 入射光子エネルギー依存性

- [1] I. Yamamoto et al., Phys.Rev.B77, 115404(2008)
- [2] H. Ueba, B. Gumhalter, Prog.Surf.Sci., 82 (2007)
- [3] M. Sakaue et al., Phys.Rev.B68, 205421(2003)

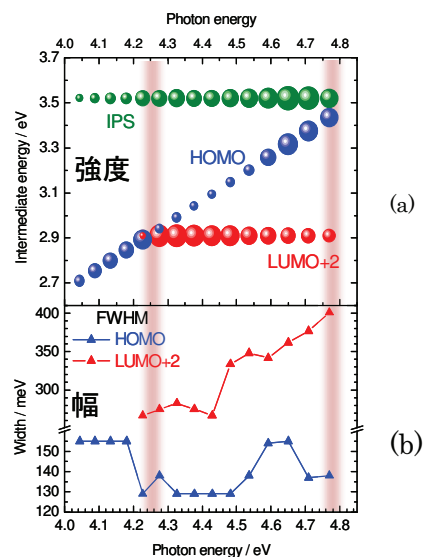


Fig.2 (a)各ピークの強度

(b)HOMO と LUMO+2 のスペクトル幅

入射光子エネルギー依存性