

銅フタロシアニンの膜成長と非占有準位の空間・エネルギー分布

(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。われわれはマイクロスポット 2 光子光電子分光(Micro-2PPE)を用い、CuPc/HOPG の系における LUMO と鏡像準位(IPS)に対して膜の空間構造が及ぼす影響を調べた。

【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)の第 3 高調波(4.1 ~ 4.7 eV)を用いて Micro-2PPE 測定を行った。入射光(P 偏光)を回折限界まで集光し、表面法線方向の光電子を検出した。空間分解能 ($\Delta x = 0.4 \mu\text{m}$)のみならずエネルギー分解能 ($\Delta E = 30 \text{ meV}$)が高いことが本装置の特徴である。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た。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】

蒸着量 0.2 nm (被覆率 0.6 ML 相当)の CuPc/HOPG のアニールした膜を Micro-2PPE で測定した結果[1]を図 1 に示す。A は分子の LUMO 由来の準位のピークにアナライザーのエネルギーを固定し、試料を走査して得た光電子強度の空間分布の画像で、B は HOPG 基板表面の $n = 1$ の鏡像準位 (IPS_{HOPG})のエネルギーで測定した画像である。画像 A の $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ の範囲に LUMO の光電子強度(分子密度)が強い(高い)領域と弱い(低い)領域の 2 種類が存在した。 IPS_{HOPG} の強度画像 B にもこの 2 種類の領域に対応する強弱のコントラストがみられ、A とは強度分布が反転した。アニールした膜でも電子状態が空間的に不均一であり、膜の電子状態を知るためには顕微測定が不可欠であることが分かる。

電子状態をより詳細に調べるために画像の各点における Micro-2PPE スペクトルを測定した。その結果を図 2 に示す。横軸は光電子の運動エネルギーを HOPG のフェルミ準位を基準に示している。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。LUMO のピークは強度が変化するが、エネルギー位置は場所を変えてもほぼ一定であった。鏡像準位のスペクトルは HOPG 基板表面 (IPS_{HOPG})のピークと 1 層膜表面(IPS_{CuPc})の成分のピークが重なって観測された。高密度領域(図 1A の赤い領域、図 2 d, e)では IPS_{HOPG} の強度が小さく、LUMO の強度がほぼ一定で 1 層膜のピーク強度に近い。しかし、 IPS_{HOPG} が観測されることから穴があいている 1 ML 膜と考えられる。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の被覆率は約 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。

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

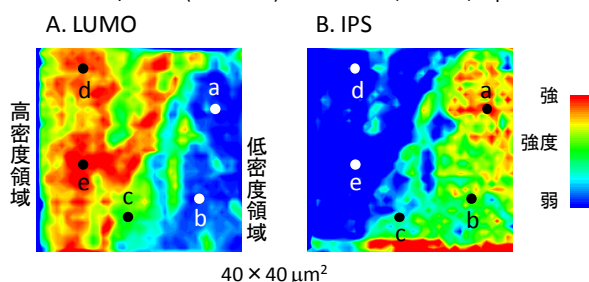


図 1: 0.6 ML CuPc/HOPG の LUMO (A) と IPS (B) の電子状態の空間分布

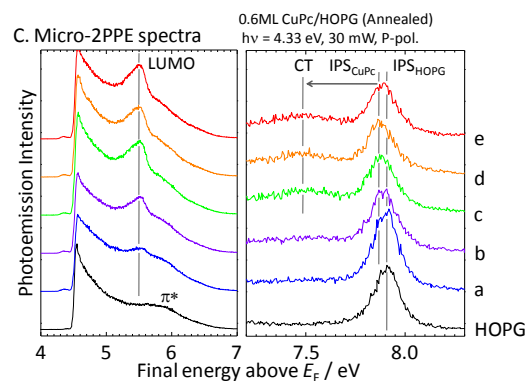


図 2: Micro-2PPE スペクトル (c). IPS は HOPG 上と CuPc 膜上でシフトして現れ、分子密度が高い領域では HOPG 成分が減少する。

以前に観測した PbPc/HOPG の場合は、分子配置がランダムであることを反映して、分子密度が変わると IPS_{HOPG} のエネルギー分布が大きく広がった[2]。CuPc/HOPG の系では IPS_{HOPG} ピークが広がらず、CuPc 膜が核成長することを示している。そこで被覆率を変えて顕微画像と Micro-2PPE スペクトルを測定して電子状態の空間分布とエネルギー分布の変化を観測した。

図 1 よりも薄い膜(0.4 ML まで)は顕微画像に顕著な空間構造が見られず、Micro-2PPE スペクトルは図 1 の低密度領域(図 2 a, b)のものに近い。よって図 1 の青色領域と同様に wetting layer が分布していると考えられる。

図 1 に更に分子を蒸着し、蒸着量 0.35 nm (図 1 の 1.5 倍)とすると、顕微画像はほぼ均一になった。LUMO のピーク位置と強度は図 2 d, e とほぼ同じであるが、IPS は IPS_{CuPc} 成分のみとなった。このことからこれを被覆率 1 ML と定義した。

1.5 ML では再び顕微画像が空間的に不均一となり、2 層膜と 1 層膜を Micro-2PPE スペクトルから区別できた。2 層目の LUMO ピーク位置は 1 層目の LUMO より数十 meV 程度安定化した。

図 2 で CT と示したピークは 1 ML 以上で強度が増大した。特に 2 ML では明瞭なピークが観測され、 IPS_{CuPc} と同程度の強度になった。このピークは IPS と同様に S 偏光では消失した。分子由来の LUMO ピークは、S 偏光で強度が 1/4 になるが消失せず、対照的である。ペンタセンでは本来は非局在の IPS の電子が分子膜の HOMO ホールと結合し、局在した CT-exciton に緩和することが知られている[3]。CT ピーク強度が増大すると IPS_{CuPc} の強度は減少したので、エキシトンとした帰属と矛盾がない。図 2 d, e に CT ピークが弱いながらも観測されたのは、一部 2 ML の膜ができたためと考えられる。

[参考文献]

[1] 山本 亮太・古澤 潤・山田 剛司・宮久保 圭祐・宗像 利明 第 3 回分子科学会 1D17

[2] 山本 亮太, 渋谷 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

[3] C. D. Lindstrom, M. Muntwiler, and X.-Y. Zhu, J. Phys. Chem. B **111**, 6913 (2007)