

2 光子光電子分光によるルブレン/HOPG 表面の電子状態と分子配向

(阪大院・理) ○寺脇理恵、 上羽貴大、 Juyeon Park、 北河康隆、 奥村光隆、
山田剛司、 加藤浩之、 宗像利明

【序】近年、有機薄膜デバイスの研究が進められており、薄膜と基板界面の電子状態への注目が高まっている。しかし、非占有準位に関する研究は非常に少なく、励起状態の生成過程も十分には知られていない。本研究では、空孔移動度が高いことで知られるルブレンを取り上げ、HOPG 基板上に蒸着したルブレン膜の非占有準位を 2 光子光電子(2PPE)分光を用いて測定した。その結果、基板の鏡像準位を介して励起状態を生成する経路を見出した。

【実験】光源には波長可変 Ti:Sa laser の第 3 高調波(パルス幅 100 fs、繰返し周波数 76 MHz、波長 4.23~4.56 eV)を用い、超高真空チャンバー内の試料に集光した。表面垂直方向に放出された光電子を、エネルギー分解能 20 meV のアナライザー(VG:CLAM4)で検出した。HOPG は大気中で劈開後、超高真空中で 680 K、50 h 程度加熱して清浄化した。ルブレンの蒸着および測定は室温で行った。また被覆率は、HOPG 基板上の鏡像準位(IPS)の蒸着量変化から規定した。

【結果・考察】 Fig.1 に被覆率 0.6 ML における UPS(左)、2PPE スペクトル(右)、分子軌道計算によるエネルギー準位(下)を示す。HOMO は UPS から、LUMO は波長依存 2PPE スペクトルと分子軌道計算から特定した。IPS1 と IPS2 は、偏光依存性と角度分布の測定結果から、それぞれ HOPG 基板上およびルブレン分子膜上の IPS であると確認した。また、矢印で示すように、占有準位(軌道番号 132 付近)から LUMO への共鳴励起と HOMO から Ln(同 148 付近)への共鳴励起が強度変化に表れている。その他のピークもテトラセン環の π および π^* 準位に帰属できる。

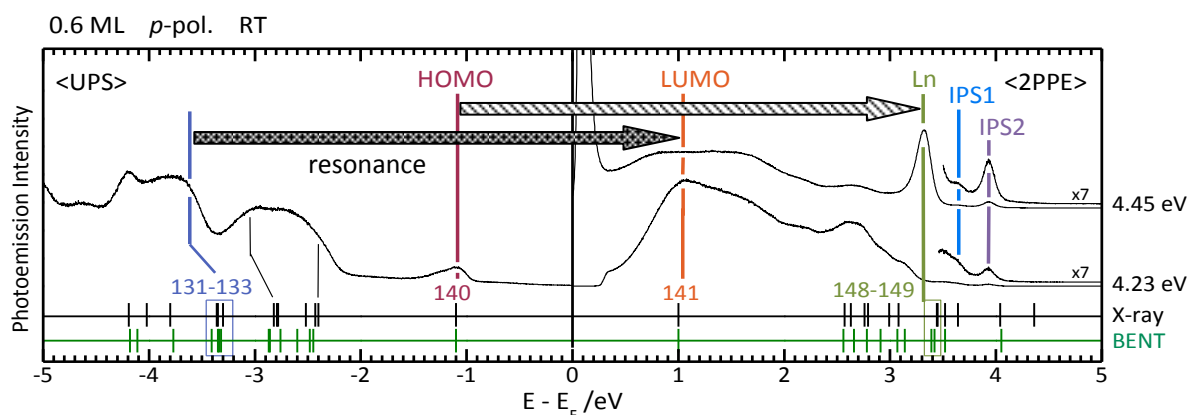


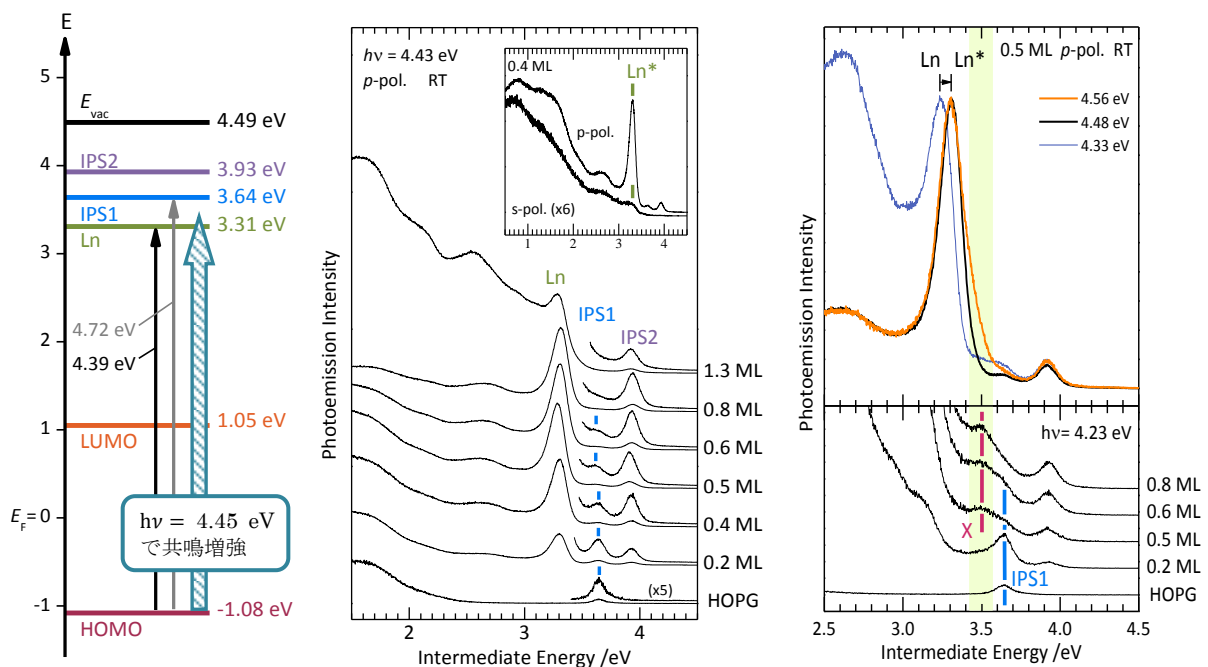
Fig.1 ルブレン(0.6 ML)/HOPG の UPS スペクトル(左)、2PPE スペクトル(右)、X線構造とベント構造における分子軌道計算によるエネルギー準位(下)

Fig.2 に波長依存測定から得たエネルギーダイアグラムを示す。注目すべきは、HOMO-Ln 間のエネルギー差が 4.39 eV であるにもかかわらず HOMO から Ln への共鳴励起が $h\nu \approx 4.45$ eV

で顕著に増加することである。ここで Fig.3 に示した被覆率依存性を見ると、被覆率の増加に伴って分子由来のピーク強度が全体的に増大するのに対し、共鳴増強は次第に顕著でなくなり、1 ML を上回る被覆率では確認できなくなった。すなわち、IPS1 が消失すると Ln への顕著な共鳴励起は起こらなくなった。このことから、Ln への励起には HOMO からの分子内励起以外に HOPG 上の IPS1 を介した経路が存在することが示唆される。

共鳴励起の詳細を探るため、Ln 付近の拡大図を Fig.4 に示す。被覆率の増加に伴って基板の IPS1 は減少する。一方、低エネルギー側の成分 X は増加している(下図)。また Ln のピーク位置は励起波長を短くすると Ln*へシフトする(上図)。このことから、Ln と IPS1 の相互作用により Ln*と X が生成すると考えられる。そして、この 2 つの準位が相互に励起電子を供与することで、共鳴励起の増強が生じているものと推測される。このことは、Fig.3 の挿入図に示すように、 $h\nu = 4.43$ eV での s-pol.光励起の実験において、Ln*は観測されるが強い共鳴増強が起こらないことと矛盾しない。すなわち、s-pol.光励起では、選択則によって基板から IPS への遷移が起こらないために増強効果が得られなかったものと理解できる。

ルブレンの π 軌道と IPS が相互作用することから、p 軌道は基板に対して平行に近い配置、すなわちテトラセン環が立った分子配向をしていると考えられる。このことは偏光依存性からも確認できる。分子軌道計算によれば、実験で確認されたテトラセン環 $\pi - \pi^*$ 軌道間励起の遷移双極子モーメントの多くは長軸に平行である。一方、分子由来のピーク強度の s/p-pol.比は、通常 1/3 程度であることが多いが、 < 1 ML では約 1/10 と小さく、厚膜ではさらに小さい値となった。これらの結果は、分子が表面に対しておよそ垂直方向を向いていることを示すものである。



(左) Fig.2 ルブレン(0.6 ML)/HOPG におけるエネルギーダイアグラム

(中央) Fig.3 $h\nu = 4.43$ eV における被覆率依存 2PPE スペクトルと 0.4 ML における偏光依存 2PPE スペクトル(挿入図)

(右) Fig.4 (上図) 0.5 ML における波長依存 2PPE スペクトルの拡大図。Ln、Ln* の強度が一致するよう規格化した。(下図) $h\nu = 4.23$ eV における被覆率依存 2PPE スペクトルの拡大図