

## フタロシアニン膜の非占有準位の顕微角度分解光電子分光

(阪大院・理) ○山本 亮太・南 隆文・渋田 昌弘・山田 剛司・加藤 浩之・宗像 利明

### 【序論】

有機薄膜での電子伝達を考える上で、電極と有機分子第1層の界面に生ずる非占有準位が鍵となる。しかし、この非占有準位を高いエネルギー分解能で測定した例は少ない。2光子光電子分光(2PPE)法は非占有準位を高分解能で観測できる、有用な測定手法である。2PPEでは、電子を占有準位から非占有準位に光励起し、励起電子をプローブ光で光電子放出させて運動エネルギーを測定する。更に、光電子の取り込み角度を変化させて角度分解AR-2PPE測定を行うと、非占有準位のエネルギーと波数 $k_{\parallel}$ の関係が求まる。 $k_{\parallel}$ 空間でエネルギーに分散関係が生じる場合は、非局在化したバンド構造が生じていることを示す。分散関係が生じていない場合は、電荷が局在化していることを示す。電荷の局在化・非局在化の問題は、電荷伝達特性に大きな影響を及ぼす。そこで、界面の非占有電子状態の角度分解AR-2PPE測定を試みた。

### 【実験】

鉛フタロシアニン(PbPc)の1層膜と高配向性グラファイト(HOPG)の界面の非占有準位に注目した。これまでに波長可変のフェムト秒レーザー光を回折限界まで集光して測定範囲を $0.4\ \mu\text{m}$ 程度に絞った顕微2光子光電子分光を行った。PbPc薄膜の均一性の高い部分を選択的に測定し、非占有電子状態を明確にとらえることを可能にした。今回、角度分解顕微2光子光電子分光(AR Micro-spot 2PPE)装置を立ち上げた。角度分解型電子エネルギー分析器(SCIENTA, R3000)の2次元検出器を用いて低速電子の運動量分布を測定する場合、電子レンズの収差が問題となる。電子レンズの収差を抑え、サンプルが周りの電場の影響を受けないように改良し、1回の測定で実効的な取り込み角度 $15^{\circ}$ を可能にした。その結果、アナライザーに対してサンプルを傾けて、分子膜のブリルアンゾーンの端まで非占有電子状態をAR Micro-spot 2PPE装置で測定することができるようになった。

### 【結果】

図1にAR Micro-spot 2PPE装置で測定したHOPG清浄表面上の鏡像準位IPS1からの光電子の強度分布を示す。試料を $10^{\circ}$ ずつ回転させて光電子の2次元スペクトルをとり、重ね合わせるとなめらかにつながり、収差の影響を抑えて広い角度範囲で正確に角度分解測定できていることが確かめられた。IPS1は自由電子的なエネルギー分散を示し、有効質量は $m^*=1.1m_e$ と見積もられた。この値は従来のAR-2PPEで、サンプルを傾けて測定した値とよく一致した。有機薄膜のブリルアン

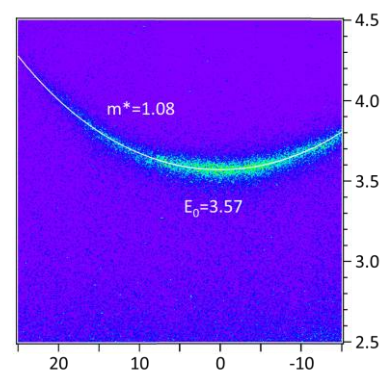


図1: HOPG 基板上的の鏡像準位(IPS1)からの光電子の分布

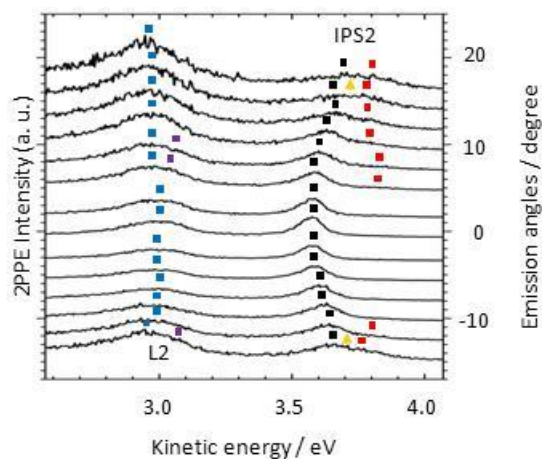


図2 1ML PbPc 表面の顕微角度分解 2 光子光電子スペクトル(図3(b)から作成)  
レーザー光のエネルギー：4.33 eV

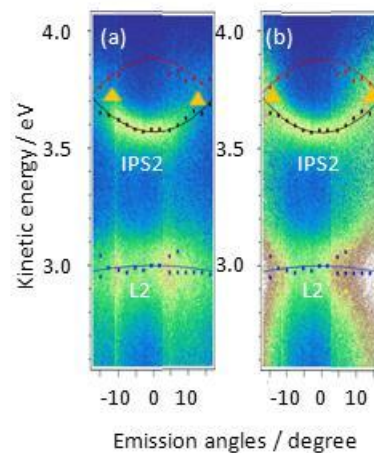


図3 (a) 1ML PbPc の非占有準位から放出された光電子の角度分布  
(b) (a)を IPS ピーク強度で規格化

ゾーンの境界まで角度分解測定できることが確かめられたので、鉛フタロシアニン (PbPc)1 層膜/グラファイト(HOPG)界面の AR Micro-spot 2PPE スペクトルを測定した結果を図2に示す。エネルギー軸は真空準位を基準としている。分子膜上の鏡像準位(IPS2:  $E_0 = 3.57$  eV)と、PbPc 分子の LUMO+2 由来の電子状態(L2:  $E_0 = 3.00$  eV)が観測された。従来の AR 2PPE では分子膜上の IPS の再現性が悪かったが、AR Micro-spot 2PPE では IPS のバンド構造を広い角度範囲にわたって捉えることができた。図3(a)で示すように、IPS2 (黒)は放出角が約  $14^\circ$  (オレンジ)で、バンドギャップが開きバンドの折り返し(赤)が観測された。図3(b)は(a)の2次元スペクトルを IPS2(黒線)の強度が各角度で同じになるよう規格化したもので、(a)よりも折り返し点付近のピーク構造がみやすい。 $14^\circ$ では IPS2 の波数は  $k_{||} = \pi/1.5 \text{ \AA}^{-1}$  となり、実空間でのフタロシアニン分子膜の格子定数にほぼ対応する。この結果は、IPS の電子状態が分子膜の周期ポテンシャルの影響を受けていることを示している。分子に由来する L2(青)は、わずか( $m^* \sim 10 m_e$ )であるが負の分散を示した。L2 は分子の  $\pi^*$ 軌道に由来する非占有準位である。隣接分子間の分子軌道の相互作用を強束縛近似で考えると、負の分散を示すことが説明できる。規格化後(図3(b))は、 $0^\circ$  付近で比較放出角度が  $10^\circ$  付近で L2 の強度が強い。 $k_{||}$ が大きいことは実空間で考えるとブロッホ波の波長が短いことに対応する。L2 の波動関数の広がり数は数分子程度であることが規格化スペクトルから示唆される。

発表当日は、1層未満の被覆率の IPS と L2 の電子状態についても報告する。被覆率 0.4 ML の膜では基板上の鏡像準位 IPS1 が観測された。IPS1 には図1のように分散する成分に加え、分散しない成分が新たに加わった。PbPc 分子が吸着することで、IPS1 に励起された電子が分子によって散乱される。励起電子の平均自由行程と鏡像準位のエネルギー分散の関係について報告する。