

1C06

ルブレン/グラファイト界面における鏡像準位と非占有分子軌道の相互作用

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

The interaction between the image potential state and the unoccupied molecular orbital of rubrene on graphite

(Osaka univ.) UEBA Takahiro, TERAWAKI Rie, MORIKAWA Takanori, KITAGAWA Yasutaka,
OKUMURA Mitsutaka, YAMADA Takashi, KATO Hiroyuki S. and MUNAKATA Toshiaki

【序】有機薄膜デバイスの動作原理の解明には、薄膜と基板界面の電子状態を理解することが必要不可欠である。しかし占有準位に比べると非占有準位に関する研究は非常に少なく、また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、正孔移動度が高いことで知られるルブレン(Fig.1(D))を用い、グラファイト基板上ルブレン蒸着膜を試料として、界面の非占有準位を2光子光電子(2PPE)分光により測定した[1]。これにより、デバイス中で電子の伝達経路となるLUMOの特定を行い、LUMOが正孔により受ける影響を考察した。

【実験】2PPE光源として波長可変Ti:Saレーザーの第3高調波($h\nu = 3.96 - 4.56$ eV、繰返し周波数 76 MHz、パルス幅 100 fs)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 の電子エネルギー分析器(VG:CLAM4)で検出した。グラファイトは大気中で劈開後、超高真空中において 680 K で 50 時間加熱、清浄化した。蒸着および測定時の基板温度は室温である。

【結果と考察】 Fig.1(A)に、グラファイト基板上ルブレン蒸着膜における2PPEスペクトルを、 $h\nu$ を変えて測定した結果を示す。横軸はフェルミ準位を基準とした中間状態エネルギーである。 $E_F + 1.0$ eVのピークは $h\nu$ によらず一定の中間状態エネルギーとなることから、非占有準位に由来するピークである。 $h\nu > 4.3$ eVにおける1光子励起由来のピークを除き、1.0 eVよりも低いエネルギーにはピークが見られない

ことから、ルブレンのLUMO由来の準位と特定した。 $h\nu > 4.3$ eVではLUMOピークがわずかに低エネルギー側にシフトしているように見えるが、これは電子遷移により生成した正孔の散乱を反映しているものと思われる。

Fig.1(A)のスペクトル強度は、 $h\nu$ により大きく変化している。LUMOの光電子強度を $h\nu$ に対してプロットすると(Fig. 1(B))、 $h\nu \approx 4.1$ eVで最大となっている。これは、この $h\nu$ でFig.2(A)に示したHOMO-x

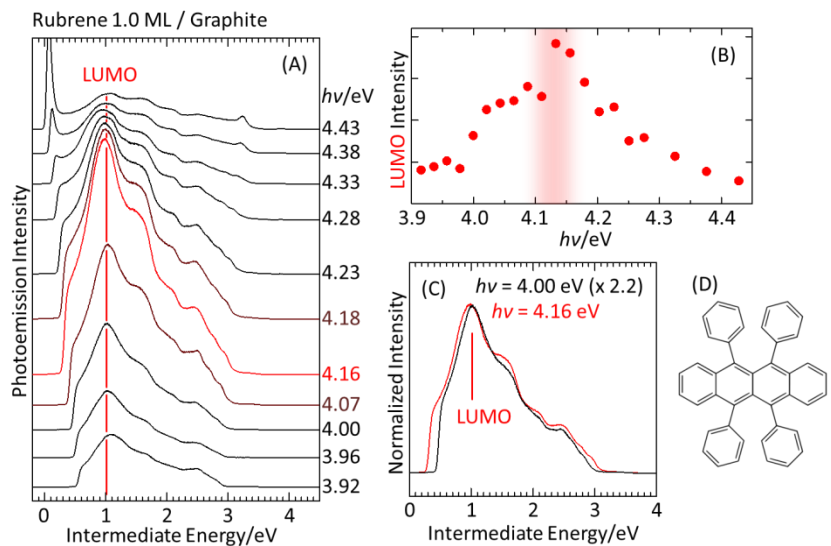


Fig.1 (A) $h\nu$ dependence of 2PPE spectra at 1.0 ML, (B) the LUMO intensity vs. $h\nu$, (C) comparison between $h\nu = 4.16$ eV and 4.00 eV, (D) molecular structure of rubrene.

から LUMO への共鳴励起が起こることを示している。

Fig.1(A)のうち、スペクトル強度最大となる $h\nu = 4.16$ eV と、共鳴励起を外れた $h\nu = 4.00$ eV でそれぞれ測定したスペクトルを、LUMO ピーク強度で規格化したものを Fig.1(C)に示す。互いによく重なることから、光電子強度の増大は LUMO だけでなく、他の非占有準位由来ピークでも同様に起こっていることがわかる。すなわち、 $h\nu \approx 4.1$ eV において、HOMO-x から LUMO への電子遷移だけでなく、その他複数の準位間でも同時に電子遷移が起こっている。2PPE 強度増大の起こる $h\nu \approx 4.1$ eV は、ルブレ蒸着膜で測定された吸収スペクトルでも、強い吸収の起こる $h\nu$ と一致している[2]。光電子分光で観測されるのは 1 電子準位であるが、吸収スペクトルでは分子の励起状態が観測される。この励起状態は、複数の 1 電子準位間の電子遷移が、量子力学的に重ね合わされた状態であり、我々の結果は、この状態を反映したものである。

前述したように、観測される LUMO ピークは正孔の影響を受けていることが示唆される。しかし複数の準位間での電子遷移が同時に起こっている場合、正孔の生じた準位を特定できない。これは、 $h\nu$ の小さい励起光により、HOMO-LUMO 間の電子遷移以外が起こらないようにすることで解決できる。そこで Ti:Sa レーザーの第 2 高調波 (2ω , $h\nu = 2.64 - 2.88$ eV) を励起光、第 3 高調波(3ω)を検出光とした 2-color 2PPE を試みた。 $h\nu$ を変えて測定した 2-color 2PPE の結果を Fig.2(B)に示す。Fig.1(A)と比較すると、LUMO ピークがより狭いピーク幅で観測されている。さらにピーク的位置も高エネルギー側に 0.1 eV シフトしている。これらの変化は、 2ω による電子遷移により、正孔が主に HOMO に生じるようになったために起こったものと考えられる。Fig.2(C)に、 2ω 、 3ω の 2 パルスの時間差に対する LUMO ピーク強度の変化を示す。 3ω が検出光となる時、すなわち 2ω と 3ω の時間差 Δt が正のときのみ、長寿命の成分が観測された。この結果は、 2ω での励起によって、選択的に HOMO から LUMO に励起した電子のダイナミクスを示している。その詳細な機構については、引き続き実験により明らかにしたい。

また、これまでの研究で、基板の鏡像準位 (IPS1)と、分子由来の非占有分子軌道 Ln (Fig.2(A)) との間の相互作用を見出したが[1]、2-color 2PPE によって、その相互作用の起源を解明することに成功した。これについては本討論会 2P058 において議論する。

参考文献

参考文献

- [1] J. Park, T. Ueba, R. Terawaki, T. Yamada, H. S. Kato and T. Munakata, *J. Phys. Chem. C* **116**, 5821 (2012).
 [2] Y. Harada, T. Takahashi, S. Fujisawa and T. Kajiwara, *Chem. Phys. Lett.* **62**, 283 (1979).

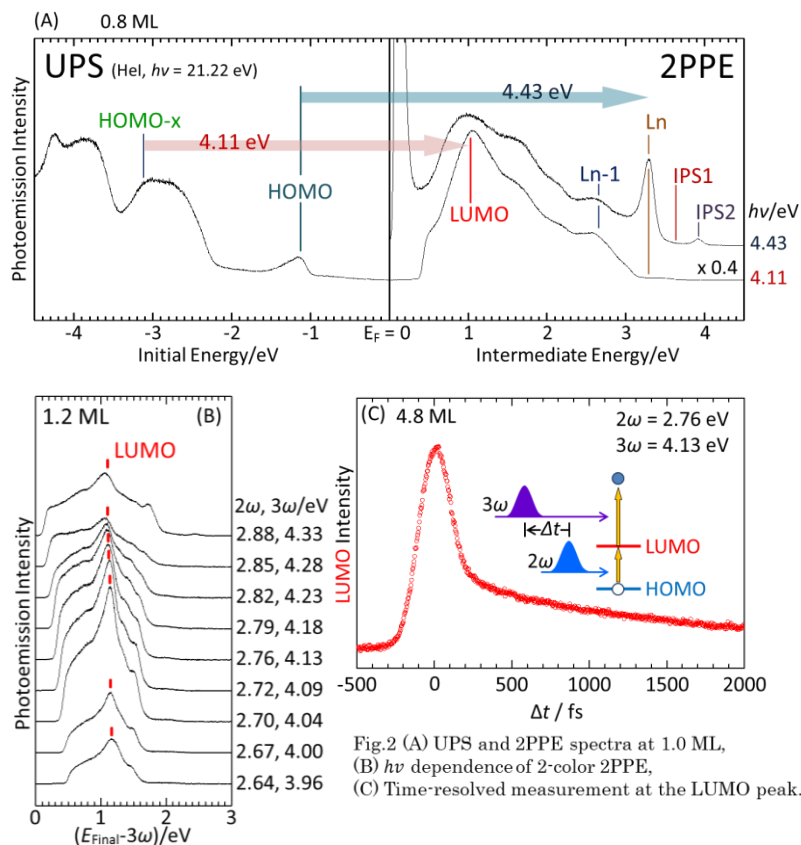


Fig.2 (A) UPS and 2PPE spectra at 1.0 ML, (B) $h\nu$ dependence of 2-color 2PPE, (C) Time-resolved measurement at the LUMO peak.