

ルブレン/グラファイト界面における共鳴励起の 2PPE-PEEM 観測

(阪大院理)○若山 恭平, Christian Udhardt, 上羽 貴大, 山田 剛司, 加藤 浩之, 宗像 利明

2PPE-PEEM study on resonant excitation at a rubrene/graphite interface

(Osaka University) K. Wakayama, Ch. Udhardt, T. Ueba, T. Yamada, H. S. Kato, and T. Munakata

【序】

高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上のルブレン(<1 ML)薄膜の 2 光子光電子(2PPE)分光では、異常に強い共鳴が見られる(Fig.1) [1]。これは基板上的の鏡像準位(IPS)と分子の非占有準位 Ln が混成し、基板の占有バンドからの遷移が Ln の強度を大きくするためである。すなわち、Fig.2 に模式的に示すようにルブレンの島の端に基板上的の IPS が浸みこむことによって起こると考えられる。これを確かめるために、本研究では光電子放射電子顕微鏡(PEEM)を用い、共鳴の起こっている場所を実空間で観測することを試みた。

【実験】

2PPE-PEEM の装置図を Fig.3 に示す。光源には繰り返し 76 MHz、パルス幅 100 fs の波長可変 Ti : Sa レーザーの第 3 高調波($h\nu = 4.23\sim 4.64$ eV)を用い、表面垂直方向に放出した電子を空間分解能 50 nm の PEEM で測定した。HOPG を大気中で劈開し、超高真空中で 670 K、50 h の条件でアニーリングを行った。ルブレンの蒸着および PEEM 観測は全て室温で行った。用いた波長域では 1 光子光電子放出(1PPE)が 2PPE と同時に起こる。ルブレン薄膜と HOPG では仕事関数差が小さい(<70 meV)のために、1PPE では PEEM 像にコントラストがほとんど表れない。しきい値則を使って 1PPE 成分を差し引き、2PPE 成分による PEEM 像を得た。

【結果と考察】

被覆率 0.8 ML と 1.2 ML の薄膜の $h\nu = 4.40$ eV で測定した PEEM 像を Figs.4, 5 に示す。また、選択した場所の光電子収量

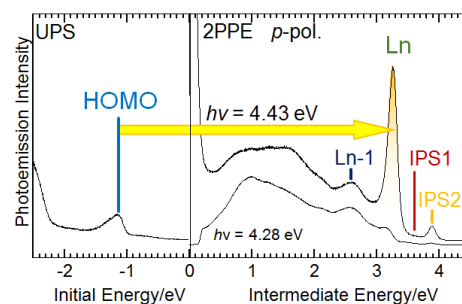


Fig.1 ルブレン薄膜(0.8 ML)の 1PPE/2PPE スペクトル

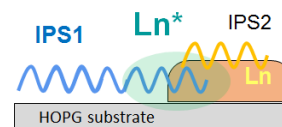


Fig.2 IPS と分子軌道(Ln)の相互作用の模式図

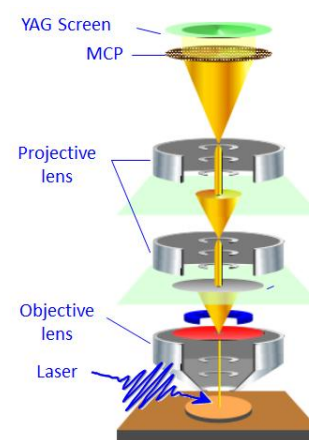


Fig.3 2PPE-PEEM

曲線を示す。被覆率 0.8 ML の時には、明るい部分が現れたが、 $h\nu = 4.59$ eV では構造は消え、均一な画像となった。一方、1.2 ML 膜では全体が均一な明るさとなった。光電子収量曲線を見ると、0.8 ML 膜の暗い部分では光電子放出量が光子エネルギーに対して単調に変化している。この曲線から、Fig.4 における暗い部分は裸の HOPG 面ではなく、均一性の高いルブレン 1 層膜である。平均被覆率が 1 ML 以下の膜で均一な 1 ML の島ができることは 2PPE 分光で膜上の鏡像準位 (IPS2) が現れること (Fig.1)、および、STM 観察 (本学会 2P064 で報告予定) から確認できる。また、Ln の共鳴増強 (Fig.1) は 1 ML より厚い膜では起こらない。これは、0.8 ML 膜の暗い部分および 1.2 ML 膜での単調な収量曲線と一致しており、これらの領域が 1 ML の膜であることと対応している。一方、0.8 ML 膜の明るい部分では、 $h\nu = 4.4$ eV 付近で光電子収量がピークを作り、共鳴を示している。この特徴は、2PPE 分光での Ln ピークの共鳴励起とよく一致する。すなわち、Ln ピークの共鳴増強は膜全体で起こるのではなく、Fig.4 に見られるように、膜内のごく限られた部分で起こることが確かめられた。実際に PEEM 像の強度プロファイルに関して Fig.4 の明るい部分は均一ではなく、強度変動が大きい。このことから、共鳴が起こっている明るい部分は欠陥が非常に多いルブレンの膜あるいは微細な島の集まりと考えられる。共鳴が島の端で生じる Fig.2 の模式図と矛盾しない。さらに、強度プロファイルの偏光依存性を見ると、s 偏光では p 偏光よりも空間構造をより良く分離している。IPS 成分は p 偏光でのみ検出されることから、p 偏光での PEEM 像は IPS と Ln の相互作用の空間的広がりを反映している可能性がある。

参考文献

- [1] J. Park, T. Ueba, R. Terawaki, T. Yamada, H. S. Kato, T. Munakata, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 5821-5826.

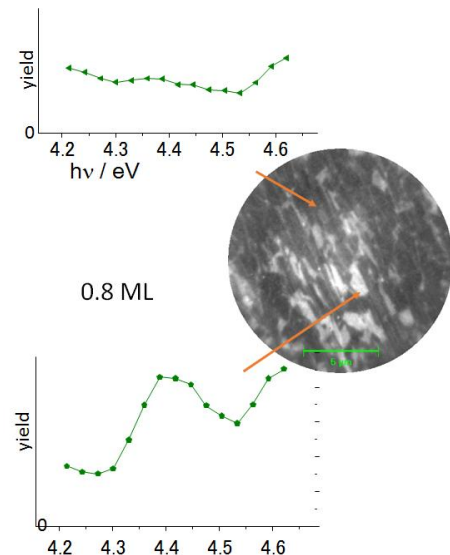


Fig.4 0.8 ML 膜の PEEM 像 ($h\nu = 4.40$ eV, FOV = 15 μm , p 偏光)、および光電子収量曲線

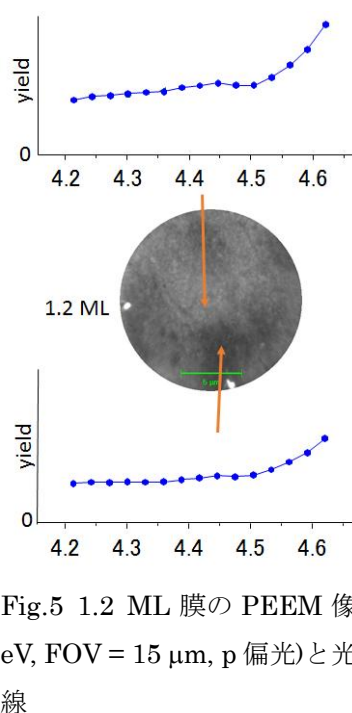


Fig.5 1.2 ML 膜の PEEM 像 ($h\nu = 4.40$ eV, FOV = 15 μm , p 偏光) と光電子収量曲線