1C03

角度分解2光子光電子分光による 鉛フタロシアニン/グラファイトの鏡像準位の観測 (阪大院理)

○奥井 千亜紀、河北 徳明、山田 剛司、加藤 浩之、宗像 利明

Angle-resolved two-photon photoemission spectroscopy for the image potential states of lead phthalocyanine film on graphite

(Graduate School of Science, Osaka Univ.)

oC. Okui, N. Kawakita, T. Yamada, H. S. Kato, and T. Munakata

【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。界面における電 子伝導やエキシトンの生成、化学反応は非占有準位を介して起こ ることが知られている。非占有準位には基底状態で電子が存在し ないため、占有準位に比べ測定が容易でなく観測例も少ない。本 研究では、角度分解2光子光電子(AR2PPE)分光を用いて界面の 非占有準位を観測した。この手法では非占有準位に励起された光 電子の運動エネルギーと放出角度を同時に計測し、エネルギー分 散関係を調べることができる。本研究では単結晶グラファイト (SCG)基板上に鉛フタロシアニン(PbPc)を蒸着し、測定試料とし て用いた(図1)。PbPcを1層膜、基板に蒸着した試料において鏡 像準位 IPS_{PbPc}が観測される。鏡像準位 IPS は基板のバンドギャッ

プと鏡像ポテンシャルに支 えられて形成される表面非 占有準位であり、表面平行 方向に自由電子的に振る舞 う Rydberg 系列を作る(図 2 (a)、(b))。以前、我々 は IPS_{PbPc} (n=1)のエネルギ ー分散関係は Kronig-Penny モデル(図 1 (b))を用いて 説明できることを示した [1]が、そのような周期ポ



(a)

(b)

図 1 (a)PbPc 分子構造 (b)IPS_{PbPc} と Kronig-Penny model

テンシャルを形成する原因について詳細な議論は行わなかった。今回、IPS_{PbPc}(n=1)が吸着分子由来の 非占有準位と混成軌道を形成している可能性を示唆する結果を得た。

【実験】実験は全て超高真空中(約1×10⁻¹⁰ Torr)で行った。光源に波長可変チタンサファイヤレーザー (パルス幅 100 fs、繰り返し周波数76 MHz)の第3高調波(4.13~4.77 eV)を用いた。静電半球型電子 エネルギー分析器(VG-R3000)を使用し、放出光電子のエネルギー測定と角度分解測定を行った。 単結晶グラファイト(SCG)は加熱して清浄化し、PbPcは室温基板に真空蒸着した後にアニールを 行った。1層膜まではPb原子を真空側に向け図1(b)のように基板に吸着し分子膜を形成する。そ れに伴い仕事関数が減少し1層膜で仕事関数が最小値を取る[2]。これより膜厚を定義した。

【結果と考察】SCG 基板上の鏡像準位 IPS_{SCG}(n=1)は有効質量 1.1 m_eの自由電子的な分散を示す(図2)。基板上に PbPc 1 層膜 を形成すると、膜上の鏡像準位 IPS_{PbPc}が現れる(図3)。

IPS_{PbPc} (n=1) がブリルアン帯の端 (k_{\parallel}^{B} = 0.23 Å⁻¹) で分裂し、折 り返すのは前述の通りである[1]。**IPS**_{PbPc} (n=2) の有効質量は 1.1 m_{e} で **IPS**_{SCG} と同様に自由電子的に振る舞い、ブリルアン帯 の端に相当する±14°付近で分裂や折り返しは見られない(図 3)。また、**IPS**_{SCG} ピークに比べ **IPS**_{PbPc} ピークの光電子強度は n=1 で大きくなり、n=2 であまり変化しない(図4)。

IPS 準位への励起元は基板の占有バンドである。IPS_{PbPc} は IPS_{scg}よりも分子膜の厚さ分、基板から空間的に離れるた めに基板への IPS 波動関数の染み込みは減少し、光電子強度 も減るはずである。しかし、予想と反し IPS_{PbPc} (n=1)の光電子 強度は増大した。この原因として IPS_{PbPc} (n=1)が分子由来の非 占有準位と混成し、基板への波動関数の染み込みが増大した と考えられる。この考えは IPS_{PbPc} (n=1)が分子周期を反映し た分散を示すことと矛盾しない。

この混成する準位を単独で捉えるために IPS_{PbPc} (n=1)が シフトする 2.5 層膜で励起波長依存測定を行った(図5)。 HOMO と LUMO+2 は層間相互作用でそれぞれ 2 つに分裂す るが、1 層膜で IPS_{PbPc} (n=1)のあったエネルギー付近に〇 で示す非占有準位が現れた。これが図4で IPS_{PbPc} (n=1)と 相互作用していた軌道であると思われる。

IPS_{PbPc} と混成を起こす分子波動関数の条件として、①節 の数が少ない②励起光入射面に対し IPS_{PbPc} と同様の対象性 を持つ③エネルギー位置が IPS_{PbPc} と近い、などが挙げられ る。これらの条件を比較的よく満たす軌道として炭素の主 量子数が3より大きい軌道に由来する分子軌道が存在する ことが孤立分子についての計算より明らかになった。

【参考文献】

[1] R. Yamamoto, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 9601.

[2] I. Yamamoto, et al., Surf. Sci. 602 (2008) 2232.



図 3 IPS_{PbPc}(n=1, n=2)の AR2PPE イメージ





図5 2.5 層膜 PbPc / SCG の波長依存スペクトル