

DBP/HOPG 界面における 2 光子光電子分光

(阪大院理¹, Jena Univ.²)○森 良亮¹, 國枝 省吾¹, Tobias Hümpfner², Tino Kirchhübel², 山田 剛司¹,
加藤 浩之¹, Torsten Fritz², 宗像 利明¹

Two-photon photoemission spectroscopy at DBP/HOPG interface

(Osaka Univ.¹, Jena Univ.²)○R. Mori¹, S. Kunieda¹, T. Hümpfner², T. Kirchhübel², T. Yamada¹, H. S. Kato¹,
T. Fritz², T. Munakata¹

【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、非占有準位に関する研究は少ない。本研究では現在太陽電池材料として注目を集めている tetraphenyldibenzoperiflanthene(DBP) (Fig.1)を高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上に蒸着した系に対して 2 光子光電子(2PPE)分光を行い、フェルミ準位近傍に存在する占有、非占有準位の帰属を行った。

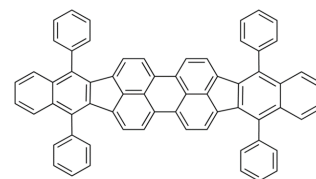


Fig.1 DBP 分子の構造

【実験】2PPE 光源には波長可変 Ti:Sa レーザーの第 3 高調波を用い、レンズで超高真空チャンバー内のサンプルへ集光した。HOPG は大気中で劈開後、超高真空下で 48 時間加熱することにより清浄化した。また DBP は超高真空下で室温基板に蒸着した。光電子はエネルギー分解能 20 meV の光電子分光器(VG: CLAM2)で検出した。膜厚の規定は仕事関数の変化によって行い、測定は全て室温で行った。

【結果】Fig.2 に 0.6 ML 膜における波長依存 2PPE スペクトルを示す。横軸はフェルミエネルギーを基準とした中間状態エネルギーである。1.45 eV のピーク(赤線)は励起波長によらず、中間状態でエネルギーが一定であることから非占有準位である。最高占有軌道(HOMO)由来の準位(-1.15 eV)からのエネルギー差を考慮し、このピークは最低非占有軌道(LUMO)由来の準位であると帰属した。この LUMO ピークには赤丸で示すように 1.30 eV に微細構造が見られる。これは光電子放出に伴う正イオンの振動励起状態をとらえていると考えられる。LUMO バンドで振動構造をとらえた例は他に存在せず、振電相互作用の考察に重要である。

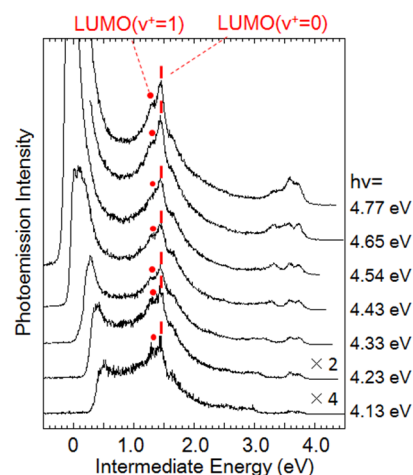
Fig.2 0.6 ML DBP/HOPG の
波長依存 2PPE スペクトル

Fig.3 に Fig.2 のスペクトルの高エネルギー側の領域の拡大図を示す。LUMO+1 と記した 2.5 eV 付近のピークは LUMO 由来準位より高エネルギー側に存在する最初の非占有準位であることから LUMO+1 由来の準位と帰属した。また Fig.3 で青線と青丸で示したピークは HOMO 由来準位からの光電子放出に伴う正イオンの振動基底状態($v^+=0$)と励起状態($v^+=1$)に由来するピークである。Lx, Ly の破線で示すように、HOMO の $v^+=0,1$ ピークが、2.9、3.3 eV 付近に近づくと、強度の増大が見られる。これは DBP 分子内の非占有準位 Lx, Ly と HOMO 準位との共鳴励起による強度増大と考えられる。また 3.6、3.7 eV の非占有準位はそれぞれ HOPG, DBP 膜上に存在する鏡像準位(IPS)であると帰属した。IPS は基板のバンドギャップと鏡像ポテンシャルによって形成される表面非占有準位であり、表面平行方向には自由電子的にふるまうため s 偏光では検出されない。偏光依存性、膜厚変化による強度変化から帰属を確認できた。

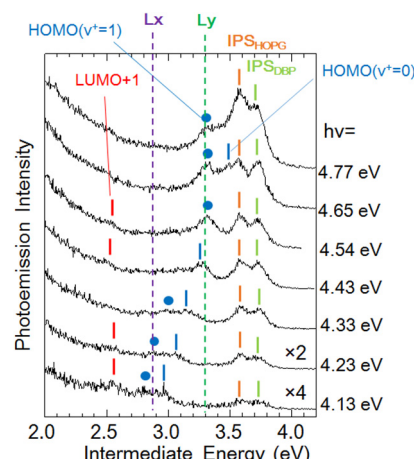


Fig.3 0.6 ML DBP/HOPG。
Fig.2 を拡大したもの

Fig.4(a)に各ピークの間接状態エネルギーを光子エネルギーに対してプロットした。3種類の膜厚の結果を重ねているが、いずれのピークのエネルギーも膜厚に対して変化していないことから電子状態に膜厚依存性はないと思われる。Fig.4(b)ではDBP分子のDFT計算の結果を(a)の実験結果と比較した。両者のLUMOエネルギーを合わせて比較している。

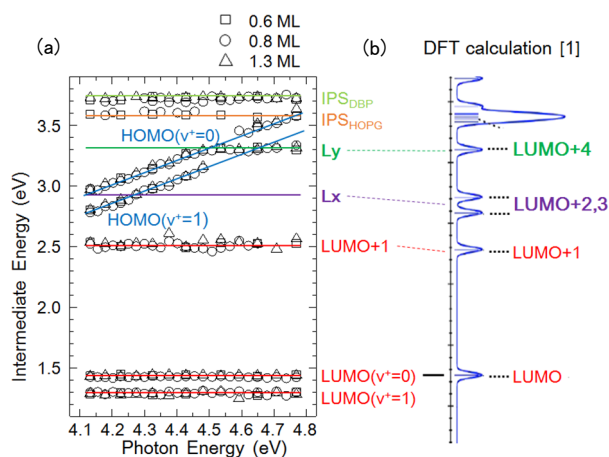


Fig.4 (a)各ピークの間接状態エネルギーの光子エネルギー依存性(膜厚をマークで区別した), (b)DBP分子DFT計算結果

Fig.4では電子状態の膜厚依存性は見られなかったが、LUMOバンドの微細構造には膜厚依存性が見られた。Fig.5に0.6 MLおよび1.3 ML膜のLUMOバンドの拡大図を示す。1.3 MLのスペクトルではsub MLで観測された2つの微細構造の他に新たなピークが1.1 eV付近に観測された。これを緑丸で示す。このピークはsub MLでは強度がとても小さいものの、膜厚が増えるにつれ、強度が増大する特徴がある。これはDBPのスタッキングによりLUMOが低エネルギー側にシフトしたために生じたものと思われる。詳細はポスター(1P065)で発表する。

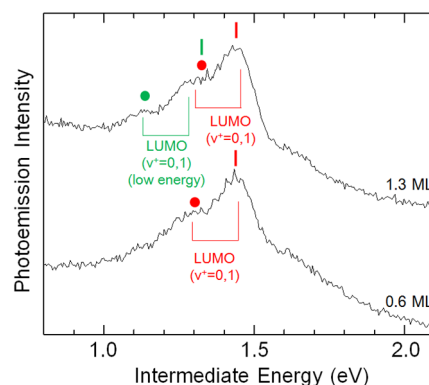


Fig.5 DBP/HOPGにおける2PPEスペクトル
hv=4.65 eV、膜厚は0.6 MLと1.3 ML

【参考文献】

- [1] T. Kirchhübel *et al.*, *Langmuir*, 32, 1981 (2016).