

DBP/HOPG の電子状態の温度依存性および電荷ダイナミクスの解明

(阪大院理)○國枝省吾、森良亮、山田剛司、加藤浩之、宗像利明

Temperature Effect on Electronic Structure and Electron Dynamics of DBP/HOPG

(Osaka Univ.) ○S. Kunieda, R. Mori, T. Yamada, H. S. Kato, and T. Munakata

【序】 有機薄膜は、不均一な構造をとり、電子状態にもその影響が現れる。太陽電池材料などで注目を集めている有機半導体 tetraphenyldibenzoperiflanthene (DBP) (Fig. 1) を、Ag(111) 面上に成長させた薄膜は、1 ML が完成した後は、部分的に 3 ML、5 ML と 2 層ごとの島状成長をすることが STM、LEED によって知られている [1]。グラファイト上においても、DBP は同様の構造をとると言われている [2]。本研究グループでは、2 光子光電子 (2PPE) 分光法により DBP 膜の E_F 近傍の電子状態を測定し、各準位の帰属を行った [2D17]。本研究では、紫外光電子分光法 (UPS)、2PPE 分光を用いて、グラファイト上 DBP 薄膜の、構造変化にともなう電子状態の変化をとらえた。また、基板の温度を上げると、2PPE スペクトルから DBP 分子由来の信号が消失するという興味深い現象を見出した。

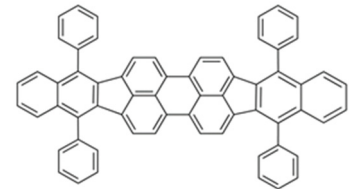


Fig.1 DBP 分子の構造

【実験】 実験は超高真空中 (1×10^{-10} Torr 程度) で行った。基板には高配向性熱分解グラファイト (HOPG) を用い、加熱・清浄化した後に使用した。2PPE の光源には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 (3.96 - 4.77 eV) を用いた。UPS の光源は He 共鳴線 (He I : 21.2 eV) である。表面垂直方向に放出された光電子を静電半球型電子エネルギー分析器 (VG-CLAM4) を用いて測定した。蒸着量は水晶振動子計を用いて計測し、仕事関数の変化量から膜厚を見積もった。温度依存測定では、10 分間、試料を 250°C に加熱したのち、自然放冷とともに、スペクトルを測定していった。温度依存以外の測定は、室温で行った。

【結果と考察】 Fig. 2 に、HOPG 上 DBP の膜厚依存 2PPE スペクトルを示す。横軸は、 E_F を基準とした中間状態エネルギーである。Fig. 1 中の赤棒で示した 1.45 eV のピークは、DBP の LUMO バンド ($v^+ = 0$) であり、赤丸で示した 1.30 eV に観測された微細構造は、正イオンの振動励起状態の生成によるものであり、LUMO ($v^+ = 1$) と記す。このような微細構造は、UPS を用いて測定した HOMO バンドにも確認された。DBP の膜厚が 1 ML を超えると、1.10 eV に緑丸で示したピークが現れるとともに、LUMO ($v^+ = 1$) のピークの強度が、LUMO ($v^+ = 0$) に比べて大きくなっている。これは、DBP の膜厚が増えたことで、0.15 eV 安定化した LUMO 由来準位が生じたためと考えられる。ここで、安定

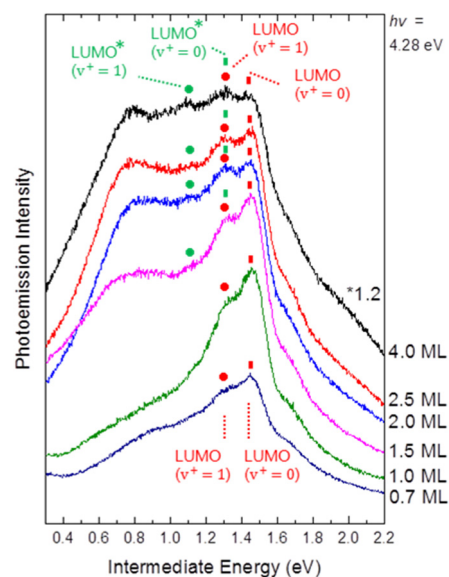


Fig.2 DBP/HOPG の膜厚依存 2PPE スペクトル

化したLUMO由来準位をLUMO*と記し、バンドの振電ピークをLUMO($v^+=0, 1$)および、LUMO*($v^+=0, 1$)と記す。LUMO($v^+=1$)とLUMO*($v^+=0$)は、ほぼ重なっている。STMで得られた構造からは、LUMO*はDBP分子が π スタックしたことで生じると考えられる。そうであるならば、スタックした層が完成すれば、LUMO($v^+=0$)は消失するはずであるが、Fig. 1では4 MLでも観測されている。これは、膜が不均一であり、多層膜になっても1層膜の領域が残り続けるためと思われる。膜の不均一さを確かめるために、HOPG上1.0 ML、4.0 MLのDBP薄膜の2PPEを、場所を変えて測定した結果をFig. 3に示す。1.0 ML膜では、LUMO($v^+=0$)と($v^+=1$)の強度比がほとんど変化しないのに対して、4.0 ML膜では、LUMO($v^+=0, 1$)とLUMO*($v^+=0, 1$)のピーク強度比が、場所によって大きく変動する。この結果は、DBPの多層膜が不均一であることを示している。

LUMOとLUMO*が異なる状態であることは、時間分解2PPEからも確認した。LUMOの電子の寿命は、現在のレーザーでは測れないほど短く、LUMO*の寿命は測定可能であった。LUMO*が、基板からの相互作用の弱い状態であることが確かめられた。以上のように膜厚依存、時間分解測定の両方から、DBP薄膜の構造変化に伴う電子状態の変化をとらえることができた。

また、Fig. 4に0.7 ML膜の温度依存2PPEスペクトルを示す。加熱後の523-489 Kの膜では、清浄面のHOPG基板と同じ鏡像準位($IPSHOPG$)と、グラファイトの π^* バンドが見られ、一見、膜上に分子がないかのように見える。しかし、319 Kのスペクトルに示すように、膜の温度が下がると、分子膜の特有の構造が復活し、蒸着直後のスペクトルとほぼ同じになった。このことから、昇温したことで、分子が脱離したわけではないことがわかる。実際、同様の条件でUPSを測定すると、高温においてもスペクトルは変化しなかった。これらの結果は、2PPEとUPSの励起過程の違いを考察する手掛かりになる。

【参考文献】

- [1] T. Kirchhübel *et al*, Langmuir, 32, 1981 (2016)
- [2] Prof. T. Fritz, private communication

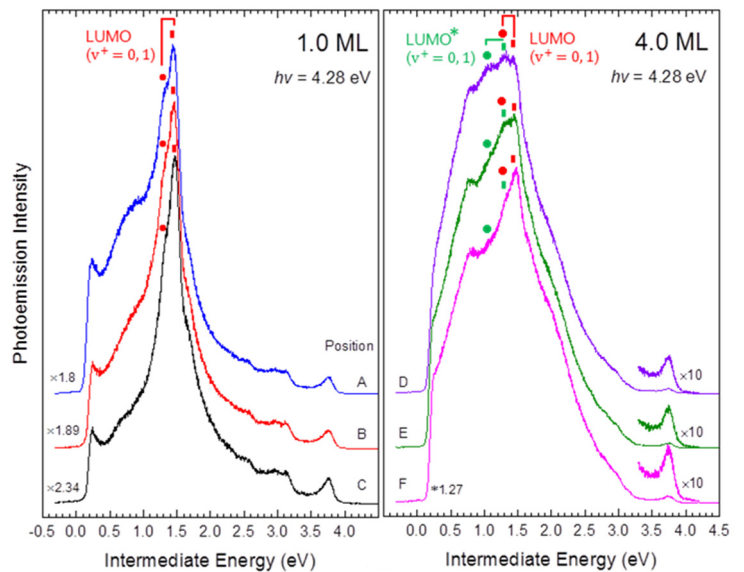


Fig.3 1層膜、4層膜 DBP/HOPG の場所依存 2PPE スペクトル

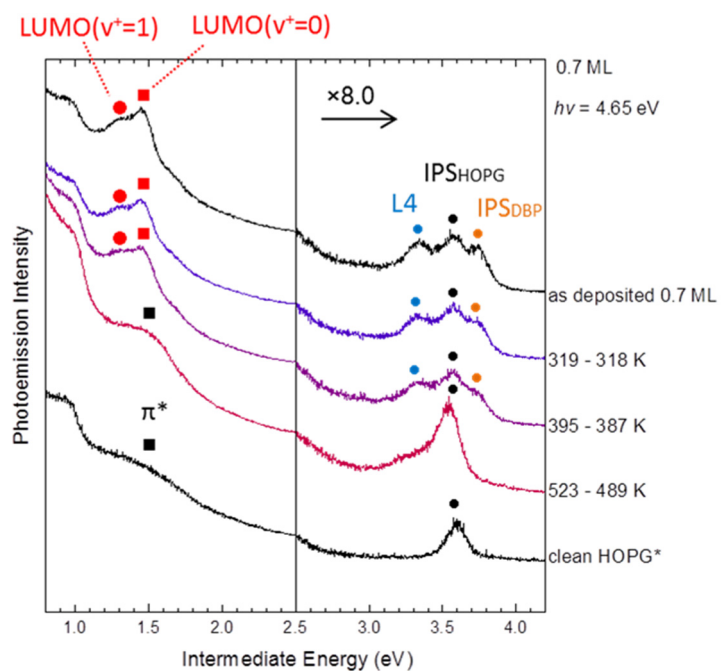


Fig.4 0.7層膜 DBP/HOPG における温度依存 2PPE スペクトル