

2D16

時間分解 2 光子光電子分光/顕微鏡によるフラーレン薄膜の電子ダイナミクス計測

(慶大 KiPAS¹, 慶大理工², JST-ERATO³)○渋谷 昌弘¹, 山元 一生², 山際 可奈², 太田 努²,
中谷 真人^{2,3}, 江口 豊明^{2,3}, 中嶋 敦^{1,2,3}

Electron dynamics of fullerene thin films measured by time-resolved two-photon
photoemission and microscopy

(¹KiPAS, ²Keio Univ., ³JST-ERATO)○Masahiro Shibuta¹, Kazuo Yamamoto¹, Kana
Yamagiwa², Tsutomu Ohta², Masato Nakaya^{2,3}, Toyoaki Eguchi^{2,3}, and Atsushi
Nakajima^{1,2,3}

【序】有機機能性分子薄膜を用いた太陽電池、電界効果トランジスタ等の電子デバイス、低コスト、軽量、フレキシブルな次世代エレクトロニクスの基盤技術として幅広く研究が行われている。有機薄膜、あるいは基板/有機薄膜界面において、エネルギー、時間、空間すべての次元で高精度な手法により電子物性を明らかにすることは、機能性の起源である電荷注入、電子移動、電荷再結合などの素過程を原理から理解し、機能を先鋭化する上で極めて重要な課題である。本研究では、代表的な有機機能性分子であるフラーレン(C₆₀)の薄膜を対象とし、電子の通り道となる非占有準位の局所分光に加えて、励起電子のダイナミクスについて、時間分解 2 光子光電子分光/顕微鏡(2P-PES/2P-PEEM)を駆使することによって明らかにした。

【実験】2P-PES ならびに 2P-PEEM は同じ試料について超高真空(UHV)中で測定を切り替えて行うことができる。光源には Ti : Sa レーザーの第 3 高調波($h\nu = 4.04\sim 4.77$ eV, 150 fs)を用い、ビームスプリッターで分割した後に光学遅延(Δt)を設けて試料上に集光しつつ重ね合せた。C₆₀ はへき開, UHV での加熱(673 K)により清浄化した HOPG に 0.07 ML/min のレートで蒸着した。測定時の試料温度は全て室温で行った。

【結果と考察】Fig. 1 に、1ML の C₆₀ 膜について、 Δt を変えて測定した 2P-PES を示す。横軸はフェルミ準位(E_F)に対する中間状態のエネルギーである。 $E_F+0.7$, および $+1.8$ eV の構造はそれぞれ C₆₀ の最低非占有軌道(LUMO)および LUMO+1 に帰属される。励起光のエネルギー($h\nu = 4.23$ eV)は C₆₀ 薄膜の光学吸収帯(¹T_{1u})と一致しており、高エネルギーのエキシトンを効率よく生成する。一方、C₆₀ 固体の伝導ギャップは 2.3 eV であることが知られており、高エネルギーのエキシトンは直ちに自由な光キャリアを生成すると考えられる。即ち、観測された LUMO および LUMO+1 の光電子シグナルは、励起光により生じた光キャリア電子に由来すると考えられる。 Δt の増加に伴い、LUMO+1 は速やかに減衰するが、LUMO はピコ秒オーダーの Δt においても観測

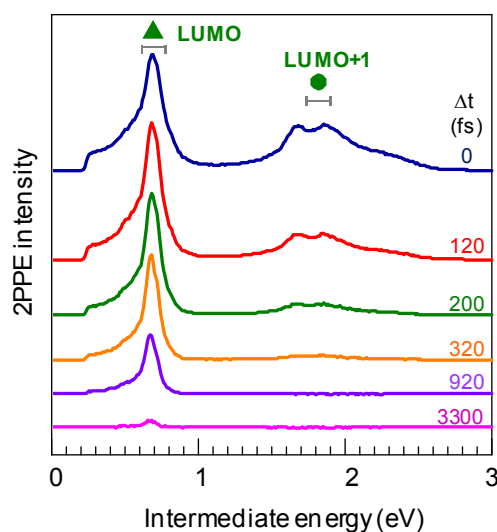


Fig. 1. 1 ML C₆₀/HOPG の時間分解 2P-PES ($h\nu = 4.23$ eV).

された. Fig. 2 に, LUMO ピークの光電子強度を Δt に対してプロットした. $\Delta t = 0$ ではコヒーレントな 2PPE の寄与(灰色線)によって強度が最大となる. 興味深いことに, $\Delta t = 250$ fs 付近で再び強度が立ち上がり, その後単調に減少している. 単純な指数関数の rise time (τ_r) と decay time (τ_d) を想定すると, それぞれ $\tau_r = 60 \pm 9.8$ fs, $\tau_d = 760 \pm 24$ fs となった(青線). τ_r の存在は, 高エネルギーエキシトンの自己解離を経て生成した光キャリア電子が LUMO を占有していることを裏付けている. この光キャリア電子は C_{60} 膜内においてホッピングレート $k_{C_{60}}$ で移動を繰り返す間に $1/\tau_d$ の時定数で基板へと緩和する. $k_{C_{60}}$ を実験的に評価するために, C_{60} の膜厚を変えて τ_d を測定した結果, 2, 3 および 5 ML についてそれぞれ 1520, 2060, および 2510 fs となった. この傾向から, $k_{C_{60}} = 3.3 \pm 1.2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ と見積もることができた.¹

Fig. 1 のように, 2P-PES では C_{60} 膜内で生成した光キャリア電子由来の光電子ピークが強く観測され, その全体の強度は裸の HOPG 基板のおよそ 7 倍に達する.² 即ち, この系を 2P-PEEM で観測すれば, 光キャリア電子の空間分布とそのダイナミクスを実空間で観測することができると考えられる. Fig. 3(b) に 0.2 ML の C_{60} を蒸着し, 140°C のアニールを施した試料の 2P-PEEM 像を示す. 比較のために, 同じ視野について第 4 高調波 ($h\nu = 5.64$ eV) を用いた, 1 光子過程による (1P-)PEEM 像も併せて示した (Fig. 3(a)). 1P-PEEM で見られるコントラストは主に仕事関数の違いを反映しており, 暗い領域は仕事関数の高い C_{60} のアイランドに相当する. 両者を比較すると明らかなように, 2P-PEEM 像で明瞭なコントラスト反転が見られた. 従って 2P-PEEM では有機薄膜内に生成された光キャリア電子のイメージングに成功したといえる. PEEM の光電子エネルギー選別機能によりアイランド部分の局所スペクトルを測定すると, Fig. 1 で示した 1 ML の 2P-PES をほぼ再現した. さらに時間分解測定では, アイランドの明るさは Δt とともに減少し, その強度変化から見積もった光キャリアの寿命は 2P-PES の時に得た 1 ML での τ_d とほぼ一致し, 2P-PEEM により 100 nm 程度の領域を選んだ電子ダイナミクスの計測が可能であることを示した.² 実際の有機機能性デバイスにおいては, 数 100 nm 程度の結晶を伴って成長する有機分子薄膜のドメイン境界やドメインごとの配向の違いが機能性に大きく影響する. 2P-PES ならびに 2P-PEEM を相乗的に用いた局所電子ダイナミクス計測は, これらの様子を直接, 画像観測できる極めて有用な手法である.

文献

1. M. Shibuta, K. Yamamoto, T. Ohta, M. Nakaya, T. Eguchi, and A. Nakajima, Submitted.
2. M. Shibuta, K. Yamagiwa, T. Eguchi, and A. Nakajima, Submitted.

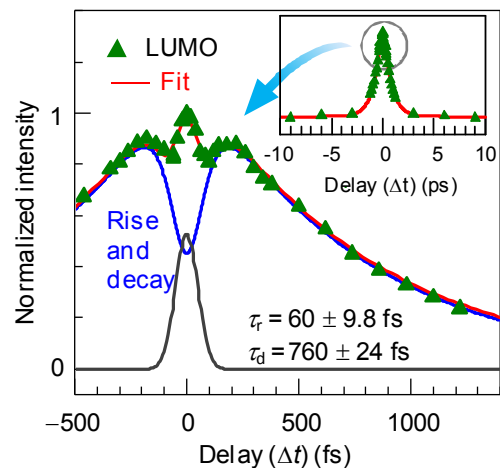


Fig. 2. LUMO 強度の時間分解トレース

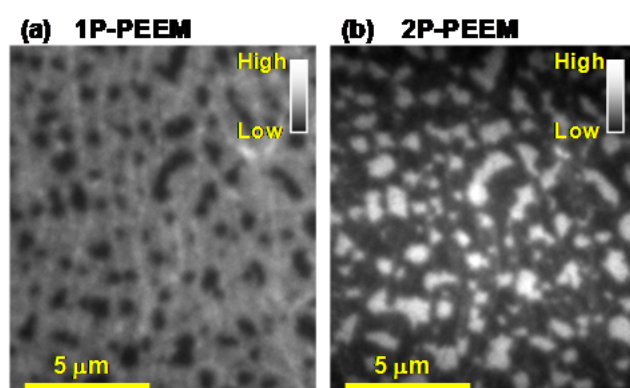


Fig. 3. (a) 0.2 ML C_{60} /HOPG の 1P-PEEM と, (b) 2P-PEEM ($h\nu = 4.23$ eV)