

1P044

グラファイト上ルブレンにおける非局在化した非占有分子準位の可視化

阪大院理

○蘭堅斗、木下真梨子、山田剛司、加藤浩之、宗像利明

Visualization of delocalized unoccupied states of rubrene film on graphite

○K. Araragi, M. Kinoshita, T. Yamada, H. S. Kato, and T. Munakata

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, Japan

【Abstract】

Rubrene ultrathin films on graphite substrate have been investigated by a combination of two-photon photoemission (2PPE) spectroscopy and low-temperature scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS). By comparing with 2PPE results, we have assigned two unoccupied electronic states in STS spectrum as a molecular level (Ln level) derived from a diffuse molecular orbital and the first image potential state (IPS) on the rubrene film, respectively. Spectroscopic maps based on the constant-current STM technique have shown low contrast LDOS landscape of the Ln level extending over the film. The image is similar to the IPS which has 2D free-electron-like behavior on the surface. It is in contrast to those of other molecular-derived states which show strong contrast on the molecular site. This difference of spatial feature indicates delocalized nature of diffuse molecular orbital-derived Ln level and localized nature of typical molecular states.

【序】

有機分子/基板界面の非占有準位は、界面における電子輸送の経路としての役割を果たす。各準位の電子状態の局在・非局在性についての情報を得ることは、この過程を理解する上で重要である。ルブレンは空間的に広がったリュードベリ様分子軌道を持ち[1]、分子/基板界面の電子状態は興味深い。本研究では、2光子光電子(2PPE)分光により得た結果と走査トンネル顕微鏡/分光(STM/STS)とを組み合わせ、ルブレン超薄膜の非占有準位について、その空間的な特徴を分子スケールで可視化した。

【実験】

実験はすべて超高真空中(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。ルブレンは昇華精製後、超高真空中において室温に保った基板上に蒸着した。STM像はすべて定電流モードで取得し、局所分光として基板温度 78 K にて距離-電圧依存測定(zV 分光)を行った。

【結果・考察】

HOPG 上ルブレンは、1層膜では分子が密に並ぶのに対し、2層膜では1次元ジグザグ鎖を形成する(Fig.1(a))。分子の大きさと単位格子を考えると、1層目ではテトラセン部位が基板に対して平行に近い状態で吸着する。また、2層膜の輝点間最近接距離が1層膜よりも小さいことから、2層目ではテトラセン部位が基板に対して斜めに立つように吸着すると考えられる。

Fig.1(b)はルブレン1層膜/2層膜上で行った距離-電圧(zV)分光の結果である。zV 分光では、フィードバックを作動させた状態で掃引電圧に対する試料-探針間距離の変化を測定する。2PPE 分光の結果[2]をふまえ、 dz/dV スペクトル上の2つの非占有準位を Ln、IPS と帰属した。Ln は空間的に広がったリュードベリ様分子軌道であり

(Fig.1(b) inset)、IPS は表面特有の 2 次元自由電子的な電子状態である。

電子状態の空間的な広がりを議論するため、定電流モード STM を用いて電子状態をマッピングした。Fig.2(a)はルブレン 2 層膜の STM 像であり、走査中に印加電圧を連続的に変化させて取得した。Vs > 4 V では分子像が不鮮明になっている。像の変化の境界と dz/dV スペクトル (Fig.2(b))中の局所状態密度(LDOS)は良く対応している。これは、STM 像がフェルミ準位と印加電圧の間に存在する準位の寄与の積算を反映していることを可視化したものとして理解できる。したがって、定電流モードで取得した印加電圧の異なる 2 つの z(x,y)プロファイルの差分をとることで、特定のエネルギーの LDOS 分布が得られる。

Fig.3(a)-(b)の dz/dV マップは 2 層膜での結果である。2.5 V 付近に存在する分子由来準位の空間分布(Fig.3(a))は分子の直上で強度が大きく、また強度コントラストが大きい。これは LDOS が分子内に局在していることを示している。対照的に Ln 準位(Fig.3(b))では強度のコントラストがより小さく、LDOS が膜上に広がって非局在化している。Fig.3には示していないが IPS の LDOS はほとんど均一に分布しており、表面上で自由電子的にふるまう IPS 電子の非局在性を捉えている。1 層膜についてのマッピングでも同様に、分子由来準位の対照的な局在性/非局在性が捉えられた。一方、2 層膜に比べ 1 層膜では準位間の強度コントラストの差が小さく、分子準位の非局在化の程度がより大きいことがわかった。これは、基板-分子間相互作用による電子状態への影響が膜厚によって異なることを示唆する。

LDOS の空間的特徴をより詳細に捉えるため、エネルギー分解能に優れた電圧変調法を用いてルブレン 2 層膜の電子状態をマッピングした (Fig.3(c)-(d))。その結果、Ln 準位では分子骨格の外側に LDOS が広がっていることが単分子スケールで確認された (Fig.3(d))。これは Fig.3(b)の結果を異なる空間スケールから裏付けるものである。LDOS の空間的特徴は、気相分子の DFT 計算で得たドーナツ様の分子軌道の形状に類似している。

【参考文献】

- [1] T. Ueba, R. Terawaki, T. Morikawa, Y. Kitagawa, M. Okumura, T. Yamada, H. S. Kato and T. Munakata, J. Phys. Chem. C 117, 20098 (2013).
 [2] J. Park, T. Ueba, R. Terawaki, T. Yamada, H. S. Kato, and T. Munakata, J. Phys. Chem. C 116, 5821 (2012).

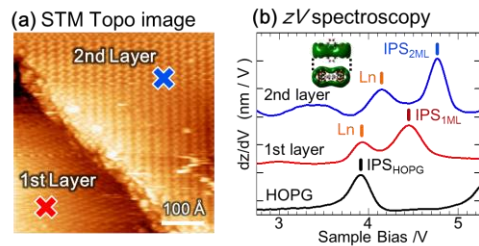


Fig.1 (a) STM image of a rubrene film. 1 and 2 ML domains coexist in this frame. (b) Averaged dz/dV spectra taken on 1 ML (red) and 2 ML (blue) regions, at corresponding color crosses in (a). The inset is the calculated diffuse molecular orbital.

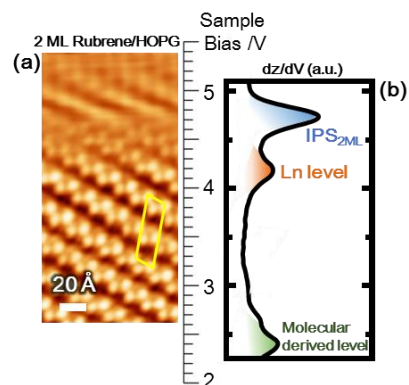


Fig.2 (a) Constant-current STM image of a 2 ML rubrene film taken by sweeping the sample bias continuously. The image is flattened for clarity to remove the tilt in the image. (b) dz/dV spectra taken on the same region of (a).

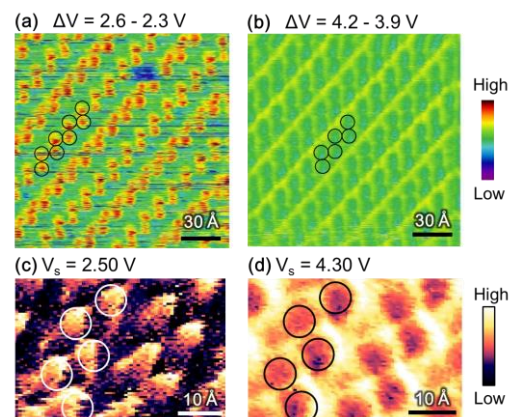


Fig.3 dz/dV maps based on different methods taken on a 2 ML rubrene film at the energy corresponding localized molecular derived level ((a),(c)) and delocalized Ln level ((b),(d)). Subtraction-method was used for (a) and (b), Modulation-method was used for (c) and (d).