

ルブレン薄膜における非占有準位空間分布の顕微 2 光子光電子分光測定

阪大院・理

○岡上大二朗, 林良祐, 山田剛司, 宗像利明

Lateral Distribution of Unoccupied Levels on Rubrene Thin Films Measured by Micro-Spot Two-Photon Photoemission

○Daijiro Okaue, Ryosuke Hayashi, Takashi Yamada, Toshiaki Munakata
Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, Japan

【Abstract】 We have measured lateral distribution of unoccupied levels on rubrene thin films with micro-spot two-photon photoemission (micro-spot 2PPE) spectroscopy of 400 nm lateral resolution. In addition to the image potential states on HOPG (IPS1) and on rubrene islands (IPS2), micro-spot 2PPE spectroscopy resolves a molecular unoccupied Ln peak which is enhanced by the image-potential mediated excitation. Photoelectron emission microscope (PEEM) measurements showed the molecular densities of rubrene thin films are homogeneous within 50 nm lateral resolution of PEEM. On the other hand, micro-spot 2PPE clearly gives laterally inhomogeneous images depending on unoccupied electronic levels. The inhomogeneity is due to the nm-scale structures of rubrene islands. Owing to the high-energy resolution, micro-spot 2PPE can locate the boundary-rich areas within the rubrene films. This result demonstrates that micro-spot 2PPE is effective to measure electronic states and excited electron dynamics of defects such as domain boundaries in organic semiconductors.

【序】 本研究では、グラファイト基板上ルブレン薄膜を電極-有機薄膜のモデル系とし、顕微 2 光子光電子分光 (顕微 2PPE [1]) を用いて非占有準位の空間分布を測定した。この系では膜厚が一層に満たないとき、グラファイト上の鏡像準位 (IPS1) とルブレンの非占有分子軌道 (Ln) が混成することが分かっている[2]。軌道の混成は、ルブレンのアイランド端に

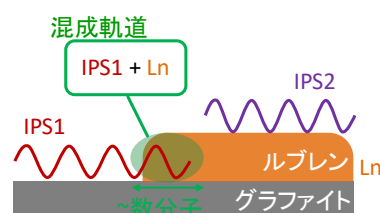


Fig. 1. Hybridization model.

IPS1 が染み込むことで起こるとするモデル (Fig. 1.) が立てられている。IPS1 の染み込みはルブレン数分子のスケールであると予想され、混成軌道のモデルを顕微画像として確認することはできていなかった。顕微 2PPE の空間分解能は 400 nm であるが、20 meV の高いエネルギー分解能があるので、混成の起こる領域を抽出することができると考えた。本研究では、混成が起こる分子島の境界領域を顕微 2PPE で画像化できることを示す。これは、非占有準位が占有準位に比べて周囲の環境をより敏感にうける[3]性質の反映である。また、有機薄膜の欠陥部での光励起過程を顕微画像として捉える試みとしての意義も有している。

【方法 (実験・理論)】 Ti:Sa レーザーの第三高調波を、NA = 0.29 の Schwarzschild 反射集光ミラーを用いて回折限界まで試料表面に集光し、試料を 0.1 μm の精度で走査することにより顕微 2PPE 測定を行った。測定は全て室温で行った。

グラファイトは大気中で劈開後、超高真空下で 48 時間加熱することにより清浄化した。ルブレン薄膜は、超高真空下でグラファイト表面に蒸着した。膜厚の規定は仕事関数の変化によって行った。

【結果・考察】 Fig. 2.に、光電子放射電子顕微鏡 (PEEM) によるグラファイト基板上ルブレイン薄膜の膜厚依存測定の結果を示す。PEEM 像は膜厚が増加すると均一に明るくなる。この結果から、PEEM の空間分解能 50 nm でルブレイン分子の密度が一定であり、50 nm を超えるアイランドは存在しないことがわかる。

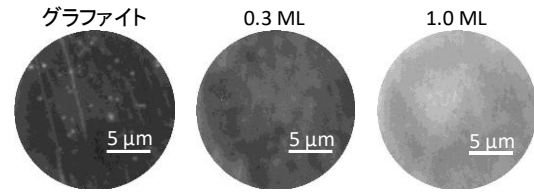


Fig. 2. Coverage dependent PEEM images. ($h\nu = 4.65 \text{ eV} > \text{resonance}$, $p\text{-pol.}$)

Fig. 3.に、グラファイト基板上 0.7 層ルブレイン薄膜の顕微 2PPE スペクトルを示す。Ln, IPS1, ルブレイン層膜上の鏡像準位 IPS2 にそれぞれ由来するピークが得られた。Ln は IPS1 と混成することで、強い共鳴ピークとなって観測される[2]。Fig. 4. (a), (b), (c)に、IPS1, IPS2, Ln それぞれのエネルギー値に光電子の検出エネルギーを固定して測定した顕微 2PPE 像を示す。これらはすべて同一領域のイメージであり、一度の試料走査で測定した。Fig. 4. (a) - (c)は、電子状態に応じて明らかに不均一な像となっている。空間分解能 50 nm の PEEM で像が均一であったのに、空間分解能 400 nm の顕微 2PPE で像が不均一となるのは一見不思議である。Fig. 4. (a) - (c)の特徴的な領域をそれぞれ(i)-(v)とする。領域(i), (ii)では混成軌道由来の Ln の強度が周囲に比べて強い。

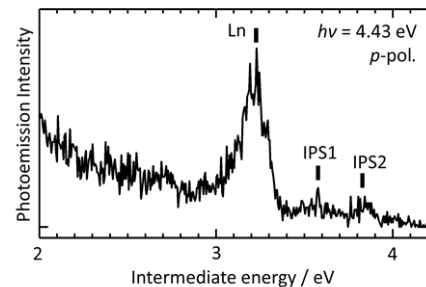


Fig. 3. Micro-spot 2PPE spectra of 0.7 ML rubrene film

Fig. 4. (d)に IPS1 と IPS2 を重ねて示す。Fig. 4. (d)を見ると、領域(i), (ii)では緑(IPS1)と赤(IPS2)の領域が混じりあっている。IPS1 はグラファイト上、IPS2 はルブレインのアイランド上に存在するので、これらの領域ではグラファイトとルブレインのアイランドが共存していることがわかる。一方、領域(iii) - (v)では Ln の強度が周りに比べて弱い。Fig. 4. (d)を見ると領域(iii), (iv)では赤(IPS2)のみ、領域(v)では緑(IPS1)のみが強くなっていて、両者のまじり合いが少ない。したがって領域(iii), (iv)ではルブレインのアイランドが、領域(v)ではグラファイトが広がっていると予想される。グラファイトとルブレインのアイランドが共存している(i), (ii)のような領域ではグラファイトとルブレインのアイランドの境界が多く、一方でグラファイトとルブレインのアイランドのどちらかが広がっている(iii) - (v)のような領域では、グラファイトとルブレインのアイランドの境界は少ない。したがって Ln の強度はグラファイトとルブレインのアイランドの境界が多いほど強くなっており、Fig. 1.のモデルと一致する。顕微 2PPE の高いエネルギー分解能によって、空間分解能以下の微小域の電子状態を観測することができた。

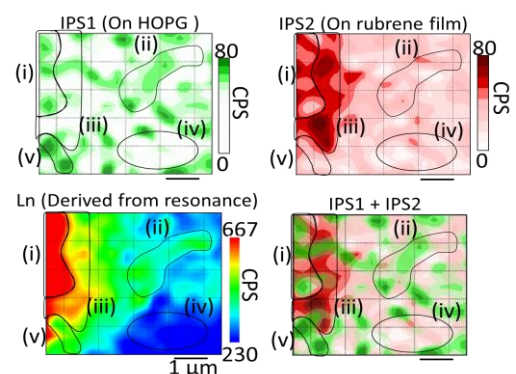


Fig. 4. Micro-spot 2PPE images on a 0.7 ML rubrene film. (a) IPS1, (b) IPS2, (c) Ln, (d) IPS1 + IPS2 ($h\nu = 4.43 \text{ eV}$, $0.4 \mu\text{m} / \text{step}$)

【参考文献】

- [1] T. Munakata *et al.*, *Phys. Rev. B*, **68**, 165404 (2003).
- [2] T. Ueba *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 20098 (2013).
- [3] N. Kawakita *et al.*, *Phys. Rev. B*, **95**, 045419 (2017).