

## 2光子光電子分光によるペリレン薄膜の電子状態

阪大院理

○山田 剛司, 伊藤 菜摘, 河北 徳明, 加藤 浩之, 宗像 利明

### Unoccupied electronic states at the perylene/graphite interface investigated by 2PPE

○Takashi Yamada, Natsumi Ito, Noriaki Kawakita, Hiroyuki Kato, Toshiaki Munakata  
*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, Japan*

#### 【Abstract】

Perylene ultrathin films on graphite substrate have been investigated by a combination of two-photon photoemission (2PPE) spectroscopy and low energy electron diffraction (LEED). At perylene/graphite interfaces, *unoccupied* electronic states as well as *occupied* states in the vicinity of the Fermi level are detected by 2PPE. By lowering the substrate temperatures at submonolayer coverages, surface image potential state grows in intensity associated with the formation of molecular superstructures. Furthermore, stabilized/destabilized energy shifts of occupied/unoccupied states are found, which is resulted from a delicate balance between intermolecular interactions and changes in molecular orientations. Associated with the formation of superstructures, visible light emission from the sample surface is observed excited by the ultraviolet laser light source of 2PPE; this is highly indicative of the face to face arrangements of perylene molecules in superstructures as is suggested in light emission for perylene single crystals. Correlation between the electronic states and geometric structures are to be discussed in detail.

#### 【序】

近年、有機半導体材料としてペリレン誘導体が注目を集めており、分子/基板界面における電子状態が精力的に研究されている。一方で、骨格を成すペリレン(Fig.1 挿入図参照)そのものの電子状態については報告例が少ないため、未解明な部分も多い。本研究では、グラファイト上のペリレン超薄膜(膜厚は単分子層程度)を対象とした。2光子光電子(2PPE)分光を用いてフェルミ準位近傍の占有・非占有電子状態を計測すると同時に低速電子線回折(LEED)を用いて超構造を調べ、両者の相関を議論する。

#### 【実験】

実験はすべて超高真空中( $1 \times 10^{-10}$  Torr程度)で行った。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80 MHz)の第3高調波(4.13 - 4.64 eV)を用いた。放出光電子は静電半球型電子エネルギー分析器(VG-R3000およびVG-CLAM2)を併用して測定し、エネルギー測定ならびに角度分解測定を行った。基板には高配向性熱分解グラファイト(HOPG)を用い、加熱・清浄化後に使用した。ペリレンは超高真空中において、室温に保った基板上に蒸着した。

#### 【結果・考察】

Fig.1はペリレン(sub-ML)/HOPGにおいて、波長依存2PPE測定を行った結果である。観測されたピークの波長依存性より、H0をHOMO(最高占有準位)、L+1をLUMO(最低非占有準位)より1つ上の非占有準位(LUMO+1)と帰属した。なお、LUMOはFig.1

の表示域外に観測されている。IPS は鏡像準位 (Image Potential State)の略であり、 $IPS_{HOPG}$  は HOPG 上、 $IPS_{Perylene}$  はペリレン分子膜上の IPS を指す。IPS とは基板のバンドギャップと鏡像ポテンシャルに支えられて形成される、非占有な表面準位である。IPS に励起された電子は表面垂直方向には緩く束縛されるが、表面平行方向に自由電子的に振る舞うため、膜のモルフォロジーを敏感に反映する[1]。

$IPS_{Perylene}$  は室温では観測されず(Fig. 1(a))、試料を冷却すると出現する(Fig. 1(b))。このため、室温ではペリレン分子がランダムに分布し、低温では島を形成していることが分かる。基板温度による構造の変化は低速電子線回折(LEED)でも同様に観測されており(Fig. 2)、両者の結果は整合している。

Fig. 1(a), 1(b)を比較すると、ペリレン分子による超構造形成によって H0 は安定化、L+1 は不安定化していることがわかる。凝集に伴う分子間相互作用増加による安定化と、構造(配向)変化に伴う不安定化[2]が拮抗しているためと考えられる。基板温度による顕著なスペクトル変化は Lx ピークにおいても確認された。Fig. 2 に角度分解 2PPE 像を示す。室温(Fig. 2(a))において、Lx は  $IPS_{HOPG}$  とほぼ重なって観測されるが、低温(Fig. 2(b))では観測にかからなくなる。DFT 計算によると、対称性が高く、空間的に広がったリュードベリ様の非占有分子軌道が Lx 準位付近に存在することが判明している。軌道対称性を考慮に入れると、Lx は IPS と相互作用が可能であることから、室温では上記の相互作用が有効に効く分子配置を取っていることが予想される。

さらに、subML・低温での 2PPE 測定時(Fig. 1(b), 2(b))においては、Fig. 3(b)で見られるような、レーザー照射領域からの発光が見られた。一方、分子がランダム配置している室温(Fig. 1(a), 2(a))では発光は観測されていない。結晶では隣接分子間において面間に重なりがある構造を取り、発光に関しても多数の報告例がある[3]。膜厚が単分子層程度の超構造においても、類似した配置を取っていることが予想される。実際に、単層膜付近の膜厚では、基板温度に応じて発光色が変化し(Fig. 3(a), (b))、これは結晶で報告されている  $\alpha/\beta$  相間の構造相転移に対応すると考えられる[4]。

### 【参考文献】

- [1] N. Kawakita, T. Yamada, M. Meissner, R. Forker, T. Fritz, T. Munakata, Phys. Rev. B **95**, 045419 (2017).  
 [2] S. Duhm, G. Heimel, I. Salzmann, H. Glowatzki, R. L. Johnson, A. Vollmer, J. P. Rabe, N. Koch, Nature Materials. **7**, 32 (2008).  
 [3] A. Pick, M. Klues, A. Rinn, K. Harms, S. Chatterjee, G. Witte, Cryst. Growth. Des. **15**, 5495 (2015).  
 [4] J. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. **36**, 1237 (1963).

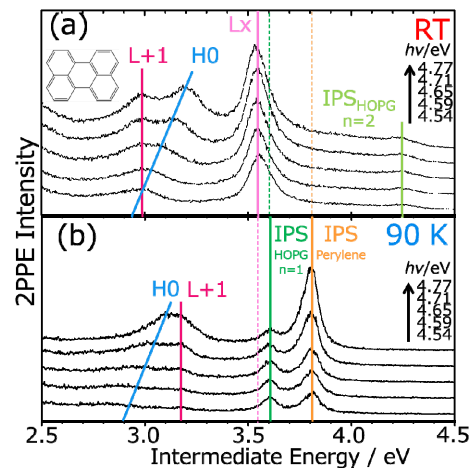


Fig. 1. Photon energy dependent 2PPE spectra of perylene submonolayer films, taken at (a) room temperature and (b) 90 K, respectively.

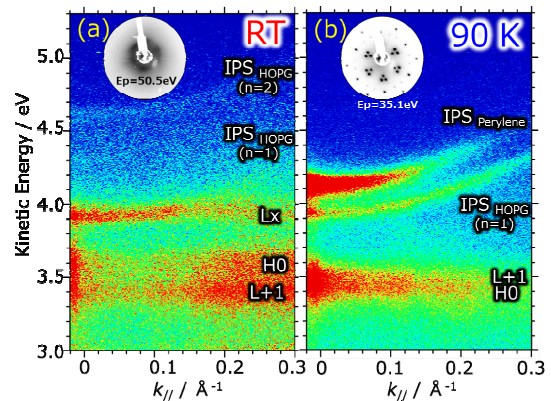


Fig. 2. Angle resolved 2PPE map of perylene submonolayer films taken at (a) room temperature and (b) 90 K, respectively. The inset shows the LEED image of the film.

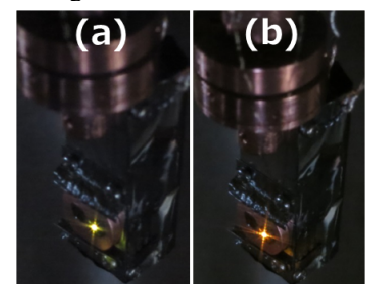


Fig. 3. Visible photon emission from perylene ultrathin films (approx. 1 ML) at (a) room temperature and (b) 80 K. Excited at a photon energy of 4.77 eV. Light emission similar to (b) is also observed for submonolayer films kept at low temperature.