

DBP/HOPG界面の電子励起ダイナミクス

阪大院理

○森良亮, 國枝省吾, 山田剛司, 加藤浩之, 宗像利明

Dynamics of electron excited at DBP/HOPG interface

○Ryosuke Mori, Shogo Kunieda, Takashi Yamada, Hiroyuki Kato and Toshiaki Munakata
Department of Chemistry, Graduate school of Science-Osaka University, Japan

【Abstract】 The dynamics of electron excited in DBP film formed on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) have been measured with time-resolved two-photon photoemission spectroscopy (TR2PPE). The 2PPE feature of the LUMO level for sub-ML film has fine structures. The lifetimes are found to be independent of the structures. The result is consistent with the assignment that the fine structure is the vibronic feature in the final ionic state. The lifetime of LUMO on multilayer region (LUMO*) is found to be longer than that on the first layer, confirming the assignment. On multilayer film, unknown unoccupied levels are observed above and below the LUMO derived level, respectively.

【序】 有機半導体デバイスの動作原理の解明には有機半導体薄膜と電極基板界面の電子状態および励起・緩和過程を理解することが重要である。本研究では、高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上に蒸着した tetraphenyldibenzoperiflanthene(DBP)(Fig.1) 有機半導体薄膜に対して時間分解2光子光電子分光(TR2PPE)を行い、励起電子の寿命を測定した。この系については昨年の分子科学討論会で2PPEスペクトルの帰属を報告した[1]。今回LUMO準位およびその周辺の非占有準位に励起された電子の寿命に注目した。なおこの系では1層を超えた被覆率では種々の厚さの層が混在する構造をとることが知られている[2]。

【実験】2PPE光源には波長可変Ti:Saレーザーの第3高調波($h\nu = 3.96 - 4.77$ eV, 繰返し周波数 76 MHz, パルス幅 100 fs)を用い、レンズで超高真空チャンバー内のサンプルへ集光した。HOPG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。またDBPは超高真空下で室温基板に蒸着した。光電子はエネルギー分解能20 meVの光電子分光器(VG: CLAM4)で検出した。膜厚の規定は仕事関数の変化によって行い、測定は全て室温で行った。HOPG清浄面へのTR2PPE測定から、 $\tau \sim 30$ fsまで測定可能であることを確認した。

【結果】 Fig.2に、HOPG上DBPの膜厚依存2PPEスペクトルを示す。横軸は、フェルミエネルギーを基準とした中間状態エネルギーである。Fig.2中の赤棒で示した1.45 eVのピークは、DBPの

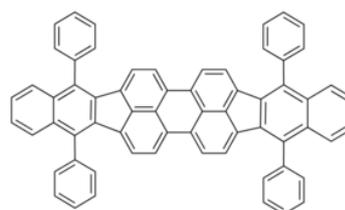


Fig.1 Structure of DBP molecule

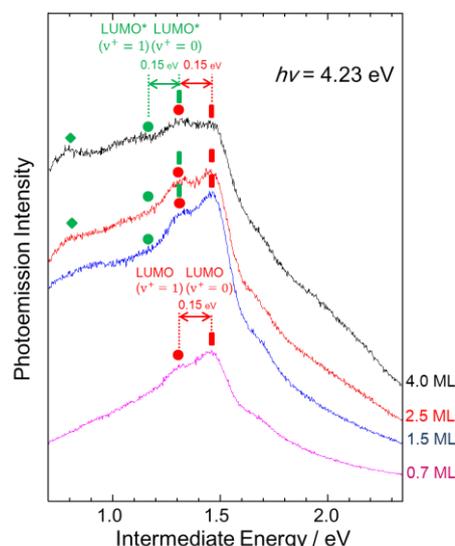


Fig.2 A series of coverage dependent 2PPE spectra for DBP/HOPG

LUMO バンド($v^+ = 0$)である。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。DBP の膜厚が 1 ML を超えると、緑線と緑丸で示すピークが現れる。これは、2 層膜の LUMO 由来準位(LUMO*)が 0.15 eV 安定化したことに由来する。より厚膜の LUMO*のエネルギー値は変わらない。また厚膜では種々の層が混在するが、空間的不均一性は 2PPE の場所依存性としてとらえることができる。

Fig.3 に 0.7 ML, 1.6 ML における TR2PPE スペクトルを示す。スペクトルは 100 ps の遅延時間をつけたスペクトルを差し引いて表している。また黒丸のプロットは各エネルギーにおける寿命である。0.7 ML のスペクトルにおいて LUMO $v^+ = 0$ と 1 に対応する 1.45 eV と 1.30 eV での寿命は同程度の値(≈ 50 fs)である。これはどちらも光電子放出に伴う終状態正イオンの振動励起状態に由来するためである。また 1.6 ML では、LUMO(1.45 eV)よりも LUMO*(1.30 eV)の寿命が少し大きい値をとる。基板に接している 1 層膜は緩和時間が短く、膜厚が増えるにつれて緩和時間は長くなるので LUMO*が多層膜由来の LUMO であるという帰属は確かなものと思われる。しかしながら TR2PPE 測定では 1 層膜と多層膜の成分を同時にとらえているため、本来の LUMO*の寿命は図中で示す値よりも大きな値である。また 1.60 eV 付近のエネルギーにおいて、0.7 ML では寿命が測定限界以下なのに対して、1.6 ML では有限の値をとっている。0.7 ML のスペクトルの 1.60 eV のスペクトルの肩はグラファイト中に現れる π^* の成分であるのに対し、1.6 ML での肩は分子由来準位をとらえていると考えられる。さらに 0.70 eV 付近のエネルギーでも寿命が長くなっている。Fig.4 に 4.0 ML における TR2PPE スペクトルを示す。 $\Delta t = 150$ fs のスペクトルを見ると、0.75 eV と 2.20 eV に長寿命の非占有準位が存在する。特に 2.20 eV の成分はエネルギー幅が広いので、1.60 eV の寿命が長くなったと考えられる。またこれらの成分は LUMO のエネルギーでの寿命の測定にも影響を及ぼしている。測定場所を変えた TR2PPE 測定を行うことで層ごとの寿命を求めるとともに、これらの準位の帰属を行う予定である。

【参考文献】

- [1] 森 良亮、國枝 省吾、Tobias Hümpfner、Tino Kirchhübel、山田 剛司、加藤 浩之、Torsten Fritz、宗像 利明、第10回分子科学討論会、2016、神戸、2D17
 [2] T. Fritz, private communication

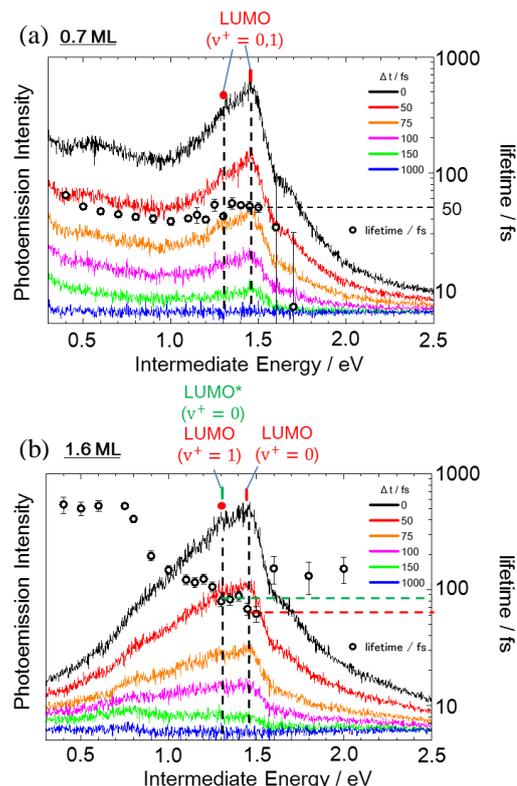


Fig.3 TR2PPE spectra for DBP/HOPG
 (a) 0.7 ML (b) 1.6 ML

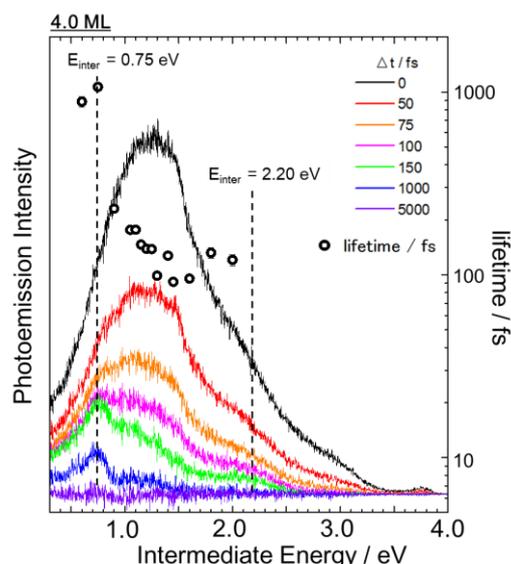


Fig.4 TR2PPE spectra for 4.0 ML DBP/HOPG