

有機超薄膜の非占有準位・分光イメージングとナノスケール構造観察

阪大院理 山田剛司

Unoccupied states measurements, spatial mapping,
and nanoscale structures of organic ultrathin films

○Takashi Yamada

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

【Abstract】 We summarize recent progress in experimental approaches to the investigation of the unoccupied electronic structures of organic ultrathin films, based on a combination of spectroscopic and microscopic techniques. On the occupied valence bands of the films, it has been extensively studied for a variety of organic molecules. However, systematic investigations of unoccupied electronic states still have been challenging. In this context, we have clarified the correlation between geometric and electronic structure using a combination of two-photon photoemission (2PPE) spectroscopy and scanning tunneling microscopy (STM). These findings, with a spectroscopic and microscopic understanding at the level of molecule, will provide fundamental insights into desirable electronic properties at organic/substrate interfaces.

【序】 分子/基板界面は分子由来の各種相互作用や、分子基板間相互作用が協奏する場となり、気相・液相・固相（結晶）とまったく異なった構造や電子状態を持つ。特に単分子層程度の膜厚を持つ超薄膜の表面電子状態は、分子集合体の構造・配向と密接な関係があり、両者を切り離して議論することができない。このため、分子が作る超構造を規定したうえで両者の相関を議論することが重要となる。また、分子由来の相互作用の大きさは 100 meV 以下程度と小さいため、これを識別できるエネルギー分解能が要求される。本研究は非占有準位計測を前面に出しているが、紫外光電子分光 (Fig.1(左)) による占有準位の系統的な研究[1]と比較して得られている知見が少ないという現状がある。

上述の背景を踏まえ、2光子光電子(2PPE)分光法と走査トンネル顕微鏡法(STM)・同局所分光法を併用し、有機分子薄膜の超構造と非占有電子状態の相関を分子レベルで理解することを目指してきた。2PPEは光源にフェムト秒・チタンサファイヤレーザーの高調波を用いる光電子分光法であり、2段階励起過程によって非占有準位を経由した放出光電子を計測できる(Fig.1右)。STMでは構造観察を行うと同時に表面上の任意の点における局所分光を行い、ナノスケールにおいて非占有電子状態マッピングを行った。以下では最近の研究成果の概要を示す。

【芳香族炭化水素超薄膜における構造と電子状態との相関の解明[2]

ナフタレン超薄膜に関し、構造と電子状態の比較を試みた(Fig. 2)。2PPEでは最低非占有準位(LUMO)や、非占有の表面準位である鏡像準位(IPS)が構造に依存して変化する様子を捉えた。

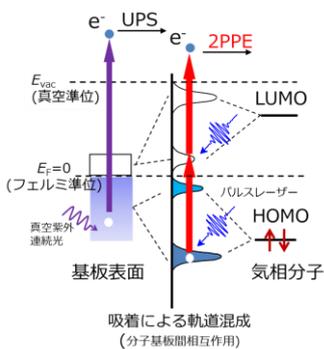


Fig.1. Schematic illustration of UPS (left) and 2PPE (right).

HOMO/LUMO については大きなエネルギー不安定化が観測されており、分子配向の変化(基板に寝た配向→立った配向)に由来する。加えて、STM による局所分光により、単一分子レベルで電子状態を計測した。金属・半導体表面において、従来から多用されていた STM 分光法(電流(I)-電圧(V)測定)で分子薄膜の電子状態を計測すると、弱い相互作用によって吸着・凝集した分子集合体が破壊されてしまい、測定できないという問題もあった。本研究では、有機超薄膜の計測に適した手法(距離(z)-電圧(V)分光)を展開し、マクロスケールにおける電子分光である 2PPE との比較を可能とした。両者の結果は整合しており、単分子レベルで非占有電子状態を評価することができることがわかった。

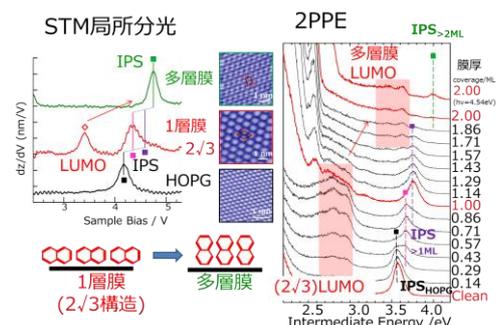


Fig.2 STM local spectroscopy (left) and 2PPE (right) for naphthalene/graphite [2]

【ルブレン薄膜における非局在化した非占有準位の分光イメージング[3]】

典型的な有機半導体であるルブレンの超薄膜の 2PPE では、分子由来の HOMO 準位と非占有準位(Ln)間の共鳴励起が著しく増強される(Fig. 3, [4])。共鳴励起に関与する非占有準位(Ln)は、空間的に広がった、節の少ないリュードベリ様分子軌道[5]に分類され、非占有・表面鏡像準位(IPS)との相互作用によって 2PPE 強度が増強されることがわかった。Ln 準位の微視的描像を得るために、STM で構造を規定したルブレン薄膜(Fig. 4(a))の 1・2 層膜上の各領域に対し、局所分光を行った(Fig. 4(b))。観測された各ピークにおける電子状態の空間的広がりを議論するため、(c)(d)においては、特定のエネルギーにおける局所分光の強度を膜上でマッピングした。Fig. 4(c)(+ 3.1 V で取得)は、分子が存在する位置でその強度が大きくなり、対応する非占有準位が分子直上に局在していることを示す。一方、Fig. 4(d)の Ln 準位で取得したマッピング像は、分子の像コントラストが極端に弱い。これは Ln 準位における電子状態が表面全体に非局在化した傾向をとらえた結果であり、空間的に広がった分子軌道の描像を分子レベルでとらえた例である。同様の傾向は、2次元自由電子的にふるまう IPS 準位におけるマッピング像でも見られている[3]。

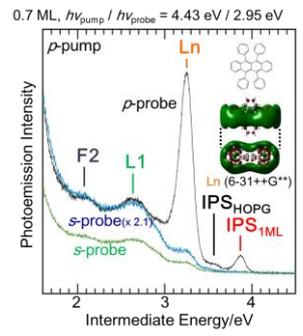


Fig.3 Polarization dependent 2PPE for rubrene on graphite [4].

分子軌道の局在・非局在性は有機薄膜中の電荷輸送に直接関わる要素でもある。STM 局所分光と 2PPE を併用することにより、非占有準位の微視的描像をナノスケールで捉えることが可能であることが示された。一連の非占有準位計測・局所分光イメージングを通し、分子/基板界面における、非占有電子状態の描像を単一分子レベルで評価することができる段階に到達できたと考えている。

【参考文献】

[1]山根宏之 分子科学会誌 Molecular Science 9, A0078 (2015).
 [2] T. Yamada, et al., J. Phys. Chem. C 118, 1035 (2014).
 [3] T. Yamada, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 17415 (2018).
 [4] T. Ueba, et al., J. Phys. Chem. C 117, 20098 (2013).
 [5] E. Bohl, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 24090 (2017).

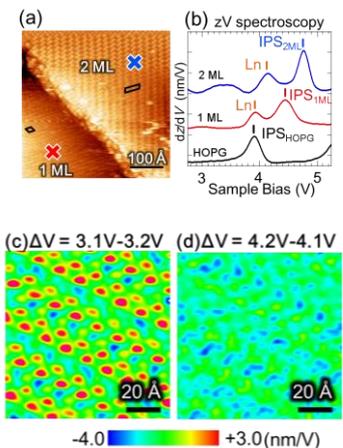


Fig.4. (a) STM image of rubrene. (b) dz/dV spectra for 1/2ML. dz/dV map at (c) EF+3.1eV and Ln level. [3]