

**【序】**金属・有機固体界面における励起電子の電子移動・エネルギー緩和は、有機電子デバイス動作において非常に重要な役割を果たす。しかし、その物理化学的な詳細は未だ不明な点が多い。そこで本研究では、励起状態を観測する有力な手法である 2 光子光電子分光(2PPE)に、フェムト秒パルスを用いたポンプ・プローブ法を組み合わせた。この方法によりフェルミ準位直上の励起電子のダイナミクスを、そのエネルギーと運動量の関数としてフェムト秒時間領域で追跡することが可能である。今回は、電子輸送・発光材料として有望視される Alq<sub>3</sub> (tris 8-hydroxy-quinoline aluminum) 有機分子に着目し、Alq<sub>3</sub>/Cu(111)界面における超高速電子移動ダイナミクスを実時間で観測することを試みた。

**【実験】**超短パルスレーザー光源として、Ti:Sapphire レーザーの第二高調波 (波長 406nm、繰り返し 75MHz、パルス幅 22fs)を用いた。試料から放出される光電子のエネルギーは静電半球型エネルギー分析器で測定した。Alq<sub>3</sub> 超薄膜は、市販粉末試料を昇華精製した後に、Cu(111)清浄表面上に真空蒸着法により作成した。Cu(111)表面上の Alq<sub>3</sub> 分子の絶対被覆率は XPS により決定した。

**【結果】**図 1 は Cu(111)清浄表面における 2PPE スペクトルの Alq<sub>3</sub> 被覆率依存性である。横軸はフェルミ準位を基準とした電子の終状態のエネルギーである。Alq<sub>3</sub> の被覆率は表面第一層完結したときを 1ML と定義した。Cu(111)清浄表面では 5.8eV にピークが観測された。このピークは、占有準位である Cu(111)単結晶由来の表面準位からの二光子光電子放出によるものと帰属している。この表面に Alq<sub>3</sub> を吸着させると、5.9eV にその強度が Alq<sub>3</sub> の被覆率に強く依存した新しいピーク A が観測された。逆光電子分光の結果 [1] を参照すると、ピークのエネルギーより A は Alq<sub>3</sub> 分子由来の Affinity level であると結論することができる。励起メカニズムとしては、Alq<sub>3</sub> 分子の Affinity Level へポンプ光により金属内部で励起された電子の電荷移動が起き、これをプローブ光により光電子放出させたと考えている。

Alq<sub>3</sub> の被覆率が 1.15ML のときの時間分解 2PPE スペクトルの結果を図 2 に示す。解析の結果より、Affinity Level の励起電子の寿命は 21fs であることがわかった。また、ポンプ

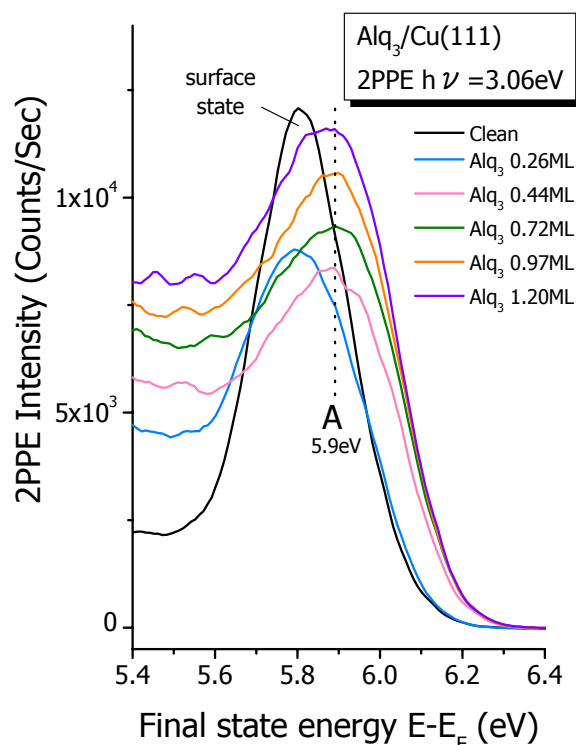


図 1 Cu(111)清浄表面における 2PPE スペクトルの Alq<sub>3</sub> 被覆率依存性。

ープローブパルスの遅延時間差を増やしていくと Affinity Level のエネルギーが減少していく様子が観測された。ピークシフトの速度は  $-1.2 \times 10^{-3} \text{ eV/fs}$  であった。このシフトの原因として以下の二つの要因が考えられる。Alq<sub>3</sub> 超薄膜内に電子が注入されたことにより、永久双極子 ( $\mu = 4\text{D}$ )を持つ Alq<sub>3</sub> 分子の吸着構造が変化した可能性がある。一方、Alq<sub>3</sub> 孤立分子に関するDFT計算 [2] を参照すると、分子に電子が付与されたとき、分子内の構造変化に起因する Affinity Level の安定化エネルギーが 0.1eV であると予想されており、これは実験のピークシフト量とほぼ一致する。したがってピークシフトは電子注入の際に起こる分子内の構造変化ダイナミクスを反映したものとも考えることもできる。講演では、電子移動ダイナミクスの Alq<sub>3</sub> 被覆率依存性、Affinity Level のバンド分散の時間発展なども加えて議論していく予定である。

#### References

- [1] I. G. Hill *et.al.*, Chem. Phys. Lett. **327**, 181, (2000)
- [2] A. Curioni *et.al.*, Chem. Phys. Lett. **294**, 263, (1998)

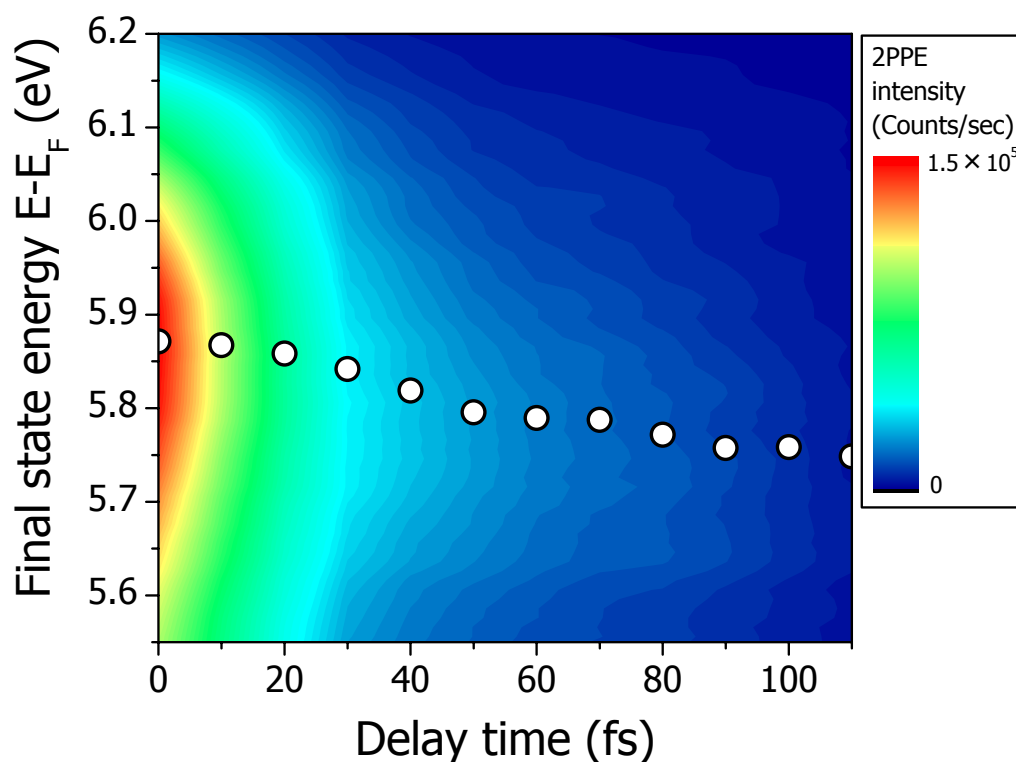


図2 Alq<sub>3</sub>/Cu(111)界面における電子移動ダイナミクス。縦軸は電子の終状態のエネルギー、横軸はポンププローブパルスの遅延時間、色は二光子光電子強度、白丸は Affinity Level のピーク位置を表す。