

## 有機薄膜の非占有準位の光電子分光



研究ノート

宗 像 利 明\*

Photoemission spectroscopy for unoccupied energy levels of organic films

Key Words : two-photon photoemission, microspectroscopy, organic films, unoccupied energy levels

### 1. 序

有機分子の薄膜を電子素子として利用する試みは近年急速に進展し、有機発光素子が実用段階に入ったほか、種々の電子素子開発が進められている[1-3]。しかし、基板と有機薄膜の界面での電荷伝達機構には不明な点が多く残されている。ここでは、「表面化学」の視点から電極と有機膜の界面の電子状態に注目した研究を紹介する。有機薄膜の電気伝導では、通常、正孔は分子の最高占有準位(HOMO)を經由して伝導し、電子は最低非占有軌道(LUMO)を經由すると考えられている。しかし、基板と分子が接する界面では、分子基板間相互作用や分子間相互作用のために、電子状態が孤立分子から大きく変化する。単にHOMO、LUMOがシフトするだけでなく、基板との相互作用で、界面特有の準位ができることもある[4,5]。このため、界面の電子状態を分子や基板の性質だけから予想するのは困難であり、従って、界面を通した電気伝導特性を予想することができないことになる。薄膜の機能性を理解するには界面での電子状態を実験的に求めることが不可欠である。占有準位については、高分解能の光電子分光が最近この問題に大きな進展を見せているが、一方、非占有準位に対しては良い測定法がなくて情報が少ないのが現状である。我々は、レーザーを光源とした2光子光電子分光で、界面の非占有準位の分光測

定を行い、さらに、電荷伝達のダイナミクスを明らかにすることを試みている。

図1に示すように、2光子光電子分光では、最初の光で電子を占有準位から励起し、励起準位にある電子を二つ目の光で光電子放出させる。光電子のエネルギーから非占有であった準位を観測する。励起電子の緩和時間は速い( $< 100$  fs)ので、パルス幅が100 fs以下のレーザーを光源として用いる。励起光と検出光の間に時間差を付けることで、励起電子の時間変化をフェムト秒時間分解能で測定できる。2光子光電子分光法は金属の鏡像準位の測定などに用いられてきたが、有機薄膜に対しては、まだ利用が限られている。有機薄膜に対して2光子光電子分光を行うには一つ問題がある。すなわち、有機薄膜は、決して均一には成長しないので、顕微測定をして、微小な島ごとの測定を行う必要がある。

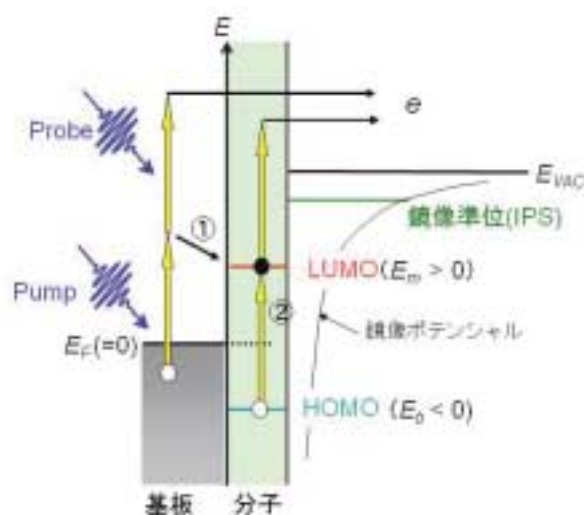


図1. 2光子光電子分光法の模式図。分子の離散的エネルギー準位としてHOMOとLUMOだけを記した。表面の外側には鏡像ポテンシャルに束縛されたRydberg系列様の非占有鏡像準位ができる。非占有準位には、基板内で励起された電子の緩和、または、分子内励起で電子が励起され、検出光で光電子放出を起こす。



\*Toshiaki MUNAKATA

1952年5月生  
 東京大学理学部化学科 (1975年)  
 現在、大阪大学 理学研究科化学専攻  
 教授 理学博士 表面化学  
 TEL : 06-6850-6082  
 FAX : 06-6850-5779  
 E-mail : munakata@ch.wani.osaka-u.ac.jp

2. 実験装置

前述の目的を達成するためには、装置に以下の性能が求められる。(1)分子間相互作用でHOMO準位などが100 meV程度シフトする例がいくつか知られている。これを分離するには30 meV程度のエネルギー分解能が光電子分光に必要である。(2)有機薄膜では $\mu\text{m}$ サイズのドメイン構造を作ることが多い。このため、0.3  $\mu\text{m}$ 程度の空間分解能。(3)占有準位の1光子光電子分光用のフェムト秒真空紫外光源。(4)励起電子ダイナミクス測定用の短パルス( $< 100\text{ fs}$ )波長可変光源。これらを同時に実現するために作成した装置を図2に示す。顕微測定を行うだけなら光電子画像を拡大結像する光電子放射電子顕微鏡(PEEM)が市販されているが、(1)のエネルギー分解能をPEEMで実現するのは事実上困難である。光を微小スポットに集光する方法は、空間分解能が光の回折で制限されるものの、光電子のエネルギーを高分解能測定できる。また、通常のコヒーレント光を回折限界まで絞ろうとすると強度の損失が激しいが、レーザーでは強度を保ったまま絞ることが可能である。図2では1光子光電子分光用の配置を示している[4,6]。パルス幅100 fsのチタンサファイアレーザー光を高繰り返し増幅器で増幅し、倍波を発生させ、さらに、Xe気体を媒質と

して6倍波を発生させた。波長140 nm(光子エネルギー8.9 eV)の真空紫外光を表面上に集光し、光電子を電子エネルギー分析器で検出した。試料は分解能0.1  $\mu\text{m}$ のステージで走査した。光のスポット径を測定したところ、0.3  $\mu\text{m}$ であった。この値は、光学系の回折限界に達している。また、光電子のエネルギー分解能は $< 30\text{ meV}$ であった。パルス幅で制限された値に近い分解能である。この装置を用いることで、フタロシアニンの蒸着膜を作成すると単層膜中に準安定構造の2層膜の島ができることを捉える事ができた[7]。2光子光電子分光を顕微化するには、チタンサファイアレーザー光の3倍波(波長260-300 nm)を光源とする。この場合、回折限界で決まるスポット径は0.6  $\mu\text{m}$ 程度であるが、2光子過程なので、1/2倍の0.4  $\mu\text{m}$ の空間分解能となる[4,6]。光を絞るだけの単純な発想の装置であるが、エネルギー分解能と顕微とを両立させる他に例のない装置である。

3. 結果

鉛フタロシアニン(PbPc)をグラファイト(HOPG)に蒸着する前後での2光子光電子スペクトルを図3aに示す[8]。鉛フタロシアニンは鉛原子がフタロシアニン環から飛び出している。この薄膜は、特

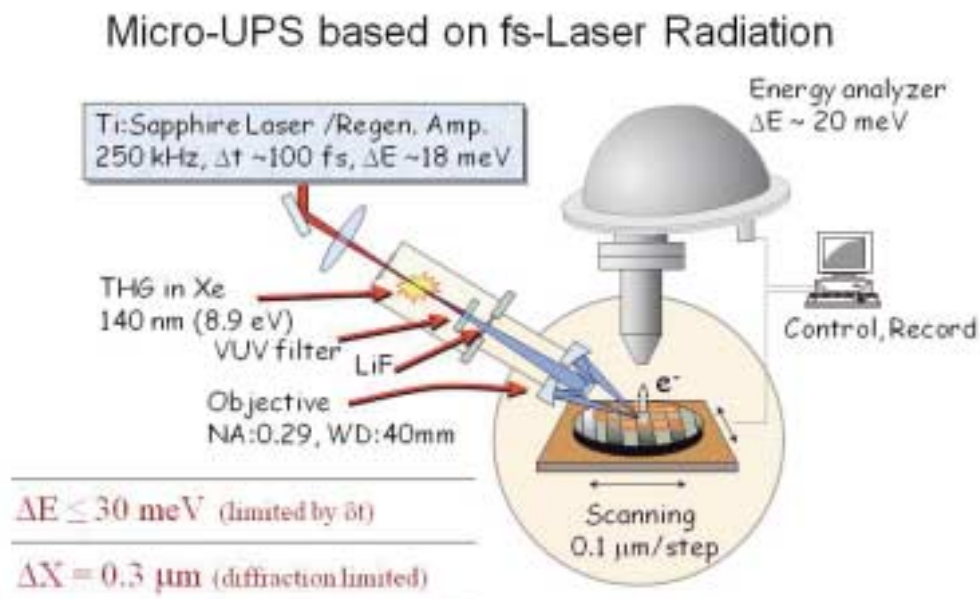


図2. マイクロスポット・レーザー光電子分光装置。レーザー光の第6高調波(8.9 eV)を光源として占有準位の光電子分光を行う。光スポット径は0.3  $\mu\text{m}$ 、エネルギー分解能は30 meVである。光源をレーザー第3高調波に変えると2光子光電子分光を0.4  $\mu\text{m}$ の空間分解能で測定できる。

異なる電気伝導特性を示すことが知られているが、ここでは、平面分子でないために1層膜と2層膜が容易に区別できることから試料として選んだ。清浄なグラファイトでは表面外側の2次元自由電子である鏡像準位によるピーク(IPS)の他は、連続的な電子状態を反映してなだらかな構造だけが見える。PbPcを蒸着すると、分子の電子状態を反映した明確なピーク( $H_{1,2}$ ,  $L_{0,1}$ )が現れ、真空準位の変化が左側のカットオフ位置の変化に現れる。真空準位の変化は、PbPc分子がPbを真空側に向け、フタロシアニン環を表面に平行に配向して吸着していることを示している。このようにピークが良く分離されたスペクトルが得られるのは、サブミクロンの領域を観測しているためである。図3aで $H_1$ とラベルしたピークの強度を試料の位置毎に測定して作成した画像を図3bに示す。平均膜厚0.3 MLに蒸着した直後の試料である。 $H_1$ ピークの強度の場所毎の変化を色の濃淡で表している。同等な試料を1光子光電子放出のPEEMで観測すると、蒸着後適切な加熱により、ほぼ完璧に均質な膜になる[9]。しかし、2光子光電子で非占有準位由来のピーク強度を見ると、加熱後も、膜は均質にはならず、空間的不均一性が顕著に見られる。非占有準位に空間的不均一性が残ることの原因はまだ解析途中であるが、均一に

見える部分を選択的に選んで測定することで、再現性が良く、ピークの分離の良いスペクトルが得られる。mmの領域を平均すると、スペクトル構造は幅が広がり不鮮明となる。

均一性の高い場所を選び、波長を変えて測定した一連の2PPEスペクトルを図4aに示す。

多数のピークが励起光エネルギーとともに系統的にシフトしているが、このシフトから、図4bに示すように、占有準位と非占有準位を決めることができる。フェルミ準位近傍の占有準位(HOMO-1, HOMO)と非占有準位(LUMO, LUMO+1, LUMO+2, および鏡像準位IPS)が全て観測された[8]。あるはずの準位全てを捉えることができたのは、当然なようであるが、2光子光電子分光では非常に稀な例である。吸着系の2光子光電子分光では、特定の準位しか観測されないことがしばしば起こり、その理由は解明されないままになっているが、空間的不均一性が何らかの影響を与えていることが考えられる。非占有準位がいずれも0.3 eV以下の幅で観測されたことはこの手法の優位性を示している。さらに、HOMOからLUMO+2、HOMOからIPSへの共鳴励起も観測された。分子由来のLUMO+2に励起された電子と表面外側の2次元自由電子であるIPSの電子の緩和過程は異なることが予想される。今後、

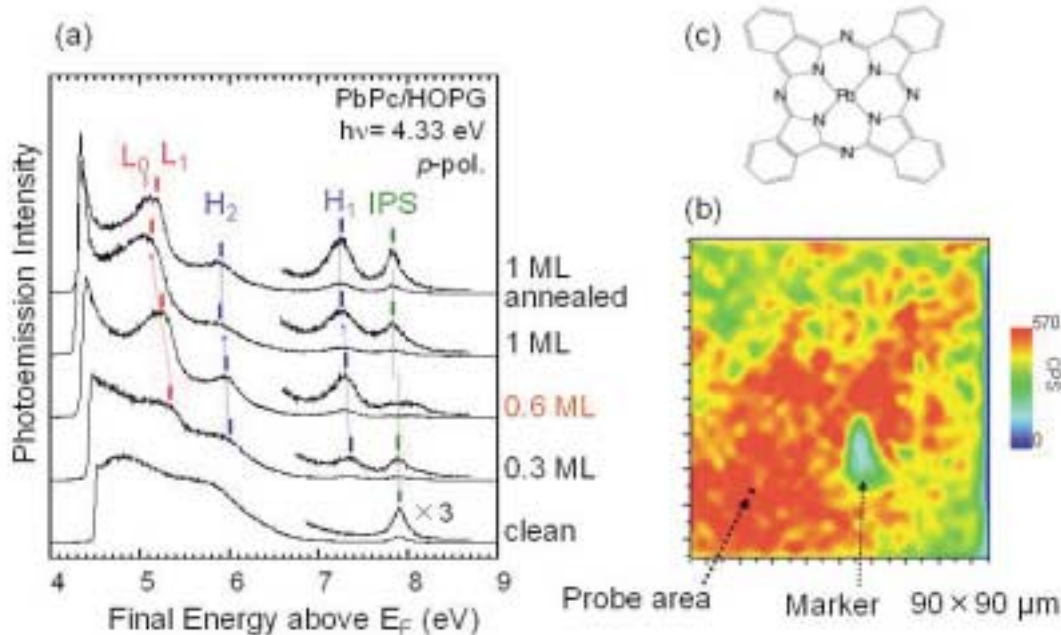


図3. 鉛フタロシアニン(PbPc (c))薄膜の2光子光電子スペクトル(a)、(b)の顕微画像(90 μm × 90 μm)は、膜厚0.3 MLの膜に対して $H_1$ で示したピークの強度を2次元表示したもの。顕著な空間的不均一性が見られる。

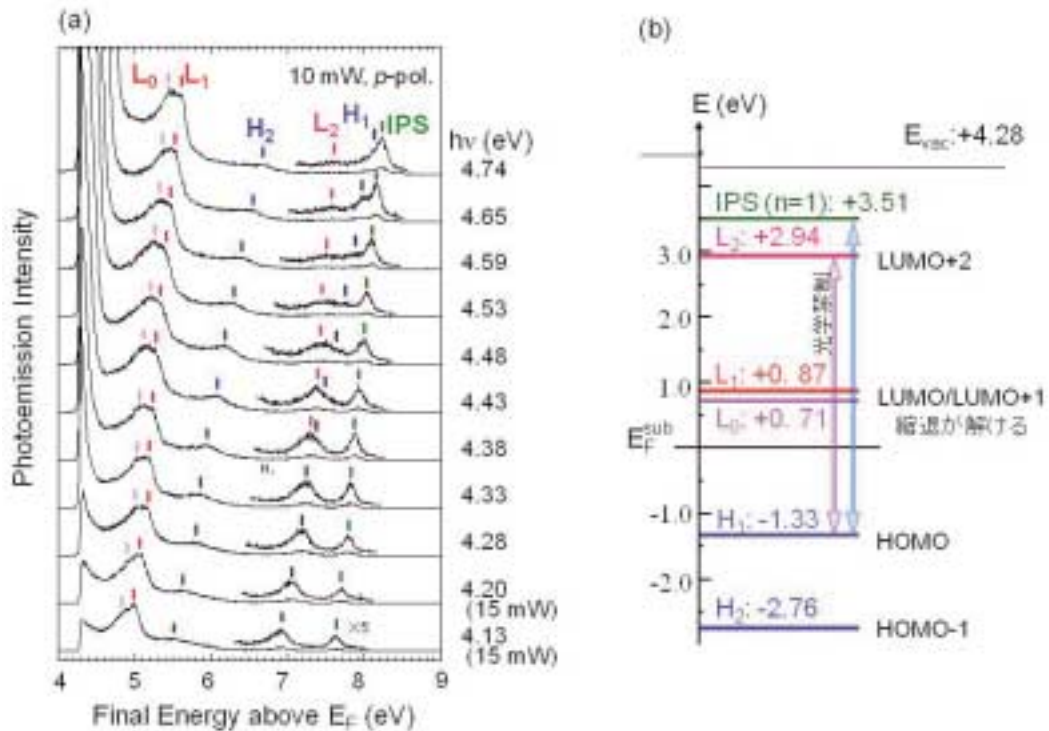


図4 . 波長を変えて測定したPbPc単層膜の2光子光電子スペクトル(a)、ピーク位置の波長依存性から、右図のエネルギー準位(b)を求めた。4つの非占有準位を初めて捉えた他、矢印で示す2つの共鳴励起が観測された。

時間分解測定を進行させれば、電子が非占有準位に入り、フェムト秒の時間スケールでエネルギー準位が変化し、ピコ秒の時間スケールで分子が動き、そして、電子が隣の分子に伝搬するという過程を追跡することが可能になると期待している。

4 . まとめ

有機薄膜の電荷伝達はコンダクタンスなど種々の測定法からの検討がなされている。2光子光電子分光法は電気的特性などとは異なる視点から電荷伝達機構に迫ることが可能である。基板と分子の間での電荷伝達は、有機薄膜に限らず、表面化学反応など多くの系で鍵となる過程である。これまで推定されるだけであった界面の非占有準位を精密に分光測定することは、界面の機能性の理解を促進すると期待している。そのために顕微が不可欠であることは、当然ではあるが、まさに端緒に着いたばかりである。

[1] W. R. Salaneck, K. Seki, A. Kahn, and J. J. Pireaux, *Conjugated Polymer and Molecular Interfaces* (Marcel Dekker, New York, 2002).

[2] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, *Adv. Mater.* 11, 605 (1999).  
 [3] 大阪大学有機エレクトロニクス研究会  
<http://www.molelectronics.jp/yukiele.html>  
 [4] 宗像利明、大阪大学低温センターだより140, 3-10 Oct. 2007  
 [5] Y. Sonoda, T. Munakata, *Chem. Phys. Lett.*, 445, 198-202 (2007).  
 [6] 宗像利明、*真空*51, No6. 351-356 (2008).  
 [7] T. Sugiyama, T. Sasaki, S. Kera, N. Ueno and T. Munakata, *Chem. Phys. Lett.*, 449, 319-322 (2007)  
 [8] I. Yamamoto, M. Mikamori, R. Yamamoto, T. Yamada, K. Miyakubo, N. Ueno, and T. Munakata, *Phys. Rev. B*, 77, 115404(1-6) (2008)  
 [9] I. Yamamoto, N. Matsuura, M. Mikamori, R. Yamamoto, T. Yamada, K. Miyakubo, N. Ueno, T. Munakata, *Surf. Sci.*, 602, 2232-2237 (2008).