

Title	Micro-spot Two-photon Photoemission Spectroscopy Studies for Unoccupied Electronic Levels at Organic/Inorganic Interfaces
Author(s)	Yamamoto, Ryota
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2597
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	山本亮太
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 25203 号
学位授与年月日	平成24年3月22日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Micro-spot Two- Photon Photoemission Spectroscopy studies for unoccupied electronic levels at organic/inorganic interfaces (吸着誘起非占有電子状態の顕微2光子光電子分光)
論文審査委員	(主査) 教授 宗像 利明 (副査) 教授 中澤 康浩 教授 小林 光

論文内容の要旨

固体表面に吸着した有機分子の電子状態はバルクとは大きく異なる。非占有準位に由来する電子状態のエネルギー位置が電子注入障壁を決める重要な要因であり、エネルギー幅は電荷伝達の機構を決める重要な要因である。2光子光電子分光(2PPE)法は非占有準位を高いエネルギー分解能で観測できる利点を持つ測定手法である。2PPEでは電子を占有準位から非占有準位に光励起し、励起電子をプローブ光で光電子放出させ、エネルギー分析器で検出する。本手法で有機/無機界面を測定する場合、場所によって異なる構造が現れ、再現性よく実験を行うことが困難であることが問題となる。レーザー光源を回折限界まで絞った Micro-spot 2PPE 装置を用いることで、空間的に不均一な有機薄膜表面の非占有電子状態の観測を行った。HOPG 基板上に作製した鉛フタロシアニン(PbPc)膜の非占有準位の観測を行った。その結果、以下の(1)から(3)について明らかにした。

(1) subML 膜で観測される分子由来の非占有電子状態の空間的不均一性

PbPc 分子由来の非占有準位 LUMO/LUMO+1 の電子状態を Micro-spot 2PPE 装置で観測した。被覆率 0.3 ML の膜をアニールすると、占有電子状態である分子膜の HOMO の顕微光電子画像は空間的に均一であった。一方で、非占有電子状態 LUMO/LUMO+1 からの光電子強度は顕著な場所依存性を示した。更に被覆率の増加に伴って、表面の鏡像準位が分子によって散乱を受けて不安定化し、エネルギー幅が広がる現象が観測された。これらの結果から、表面の非占有電子状態が nm スケールの膜構造のゆらぎの影響を顕著に受けることが明らかとなった。LUMO が HOMO よりも空間的不均一性に敏感である特徴が捉えられた。

(2) 1 層膜の周期ポテンシャルが鏡像準位のバンド構造に及ぼす影響

均一な表面では、鏡像ポテンシャルに束縛された 2 次元自由電子的な鏡像準位が存在する。(1)で明らかとなったようにこの電子状態は吸着構造に敏感である。角度分解測定が可能な AR-Micro-spot 2PPE 装置を新たに立ち上げ、吸着表面の非占有電子状態のバンド構造を調べた。1 ML PbPc 膜表面の鏡像準位は分子膜の格子定数に対応した波数で、バンドギャップを形成しバンドの折り返しが観測された。1 次元のクーロニッヒ・ペニーモデルを用いた考察から、分子吸着に伴って鏡像準位の真空

準位に対する束縛エネルギーが減少することと、バンドギャップが開くことが説明できた。

(3) 1 層膜における分子由来の非占有電子状態の非局在化

分子軌道由来の分子 1 層膜の非占有準位 LUMO+2 のバンド構造を調べた。分子膜の電子状態が孤立分子に局在化しているのか、あるいは隣接分子間に非局在化しているのか解明することは重要である。PbPc/HOPG の系は分子軌道由来の非占有準位を明瞭に観測できるので本研究に理想的な系である。角度分解測定の結果、LUMO+2 軌道はわずかに負の分散を示し、隣接分子間で分子軌道が相互作用していることが明らかとなった。LUMO+2 からの光電子強度と運動量の関係を調べ、LUMO+2 の波動関数の空間的広がりを見積もることを試みた。その結果、LUMO+2 に励起された電子は数分子程度に非局在化していることがわかった。

論文審査の結果の要旨

Micro-spot Two-Photon Photoemission Spectroscopy studies for unoccupied electronic levels at organic/inorganic interfaces (吸着誘起非占有電子状態の顕微 2 光子光電子分光)

固体表面に吸着した有機分子の電子状態はバルクとは大きく異なる。非占有準位に由来する電子状態のエネルギー位置が電子注入障壁を決める重要な要因であり、エネルギー幅は電荷伝達の機構を決める重要な要因である。2 光子光電子分光(2PPE)法は非占有準位を高いエネルギー分解能で観測できる利点を持つ測定手法である。2PPE では電子を占有準位から非占有準位に光励起し、励起電子をプローブ光で光電子放出させ、エネルギー分析器で検出する。本手法で有機/無機界面を測定する場合、場所によって異なる構造が現れ、再現性よく実験を行うことが困難であることが問題となる。レーザー光源を回折限界まで絞った Micro-spot 2PPE 装置を用いることで、空間的に不均一な有機薄膜表面の非占有電子状態の観測を行った。HOPG 基板上に作製した鉛フタロシアニン(PbPc)膜の非占有準位の観測を行った。その結果、以下の(1)から(3)について明らかにした。

(1) subML 膜で観測される分子由来の非占有電子状態の空間的不均一性 PbPc 分子由来の非占有準位 LUMO/LUMO+1 の電子状態を Micro-spot 2PPE 装置で観測した。被覆率 0.3 ML の膜をアニールすると、占有電子状態である分子膜の HOMO の顕微光電子画像は空間的に均一であった。一方で、非占有電子状態 LUMO/LUMO+1 からの光電子強度は顕著な場所依存性を示した。更に被覆率の増加に伴って、表面の鏡像準位が分子によって散乱を受けて不安定化し、エネルギー幅が広がる現象が観測された。これらの結果から、表面の非占有電子状態が nm スケールの膜構造のゆらぎの影響を顕著に受けることが明らかとなった。LUMO が HOMO よりも空間的不均一性に敏感である特徴が捉えられた。

(2) 1 層膜の周期ポテンシャルが鏡像準位のバンド構造に及ぼす影響 均一な表面では、鏡像ポテンシャルに束縛された 2 次元自由電子的な鏡像準位が存在する。(1)で明らかとなったようにこの電子状態は吸着構造に敏感である。角度分解測定が可能な AR-Micro-spot 2PPE 装置を新たに立ち上げ、吸着表面の非占有電子状態のバンド構造を調べた。1 ML PbPc 膜表面の鏡像準位は分子膜の格子定数に対応した波数で、バンドギャップを形成しバンドの折り返しが観測された。1 次元のクローニッヒ・ベニーモデルを用いた考察から、分子吸着に伴って鏡像準位の真空準位に対する束縛エネルギーが減少することと、バンドギャップが開くことが説明できた。

(3) 1 層膜における分子由来の非占有電子状態の非局在化 分子軌道由来の分子 1 層膜の非占有準位 LUMO+2 のバンド構造を調べた。分子膜の電子状態が孤立分子に局在化しているのか、あるいは隣接分子間に非局在化しているのか解明することは重要である。PbPc/HOPG の系は分子軌道由来の非占有準位を明瞭に観測できるので本研究に理想的な系である。角度分解測定の結果、LUMO+2 軌道はわずかに負の分散を示し、隣接分子間で分子軌道が相互作用していることが明らかとなった。LUMO+2 からの光電子強度と運動量の関係を調べ、LUMO+2 の波動関数の空間的広がりを見積もることを試みた。その結果、LUMO+2 に励起された電子は数分子程度に非局在化していることがわかった。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。