TR-PEEM による有機単結晶界面における電子移動の直接計測

Direct Observation of Electron Transfer at Organic Single-Crystalline Interface

筑波大[1], 産総研[2], 東理大[3], KEK[4], ○山田洋一[1] 岩澤柾人[1] 佐々木正洋[1] 細貝拓也[2] 中山泰生[3] 福本恵紀[4]

Tsukuba Univ.[1], AIST[2], Tokyo Univ. Sci.[3], KEK[4], ○Y.Yamada[1] M.Iwasawa[1] T.Hosokai[2] M.Sasaki Y.Nakayama[3] K. Fukumoto[4]

E-mail: yamada@bk.tsukuba.ac.jp

1. はじめに

本研究では、ペンタセン単結晶(Pen-SC)表面上のエピタキシャル C_{60} 膜の良質な pn ヘテロ界面における電子ダイナミクスに注目した。特に、Pen-SC で効率的に起こることが知られている一重項分裂(Singlet Fission, SF)により生成した励起子の電荷分離過程の直接計測を目指した。計測には、光電子顕微鏡を検出器とした2光子光電子分光(TR-PEEM)を用いた。

TR-PEEM では、光電子シグナルが大きいのに加え、光電子イメージングにより帯電領域などからのノイズを排除できる。さらに、本システムでは 0.5-5.6 eV 程度の低エネルギーの励起光を用いることで、ノイズ信号や帯電、照射損傷が抑制できる。これらの特徴は有機薄膜計測に非常に有効である。本研究では、通常光電子分光計測が困難な有機単結晶ヘテロ構造においても、TRPEEM により高い S/N 比で光電子のダイナミクス計測が可能となったので報告する。

2. 実験

Pen-SC は物理気相成長法により作製し、平均 500 nm 程度の十分大きなテラスサイズを有する結晶(約 5mm 角)を用いた。Pen-SC は SiO_2 基板上に固定し、表面上に C_{60} を室温、超高真空中での精密蒸着によりエピタキシャル成長させた(Fig.1)。エピタキシャル関係は GIXD により確認した。TR-PEEM では光源に波長可変フェムト秒レーザー(Light Conversion: Pharos, 基本波長 1028 nm, パルス幅 180 fs)を用いたポンププローブ分光を行った。

3. 結果と考察

Fig. 2 に、Pen-SC 単体の TR-PEEM 計測結果を示す。2.4 eV のポンプ光で励起された電子を 4.3eV のプローブ光で光電子放出させた光電子信号の時間変化を示している。ポンプ直後に得られた光電子信号の減衰は、小さい時定数 τ_1 = 0.34 ps, τ_2 = 1.76 ps, および大きな時定数 $\tau_3 > \mu$s の成分が存在した。ここで、τ_1 は、一重項励起子(S1)から中間状態(ME)への遷移、及び τ_2 は、ME の三重項(T1)への解離、τ_3 は、T1 の減衰に対応するものと考えられ、Pen-SC 内の SF 過程を捉えていると考えられる。

Fig. 3 には、C_{60}/Pen-SC の TR-PEEM 計測結果を示す。プローブ光は C_{60} の LUMO からの光電子を捉えるため、やや大きめのエネルギー(4.6 eV)を用いた。この場合、光電子信号の時間変化は、Pen-SC の場合と大きく異なり、ポンプ後急峻に立ち上がった(τ_1 = 0.17 ps)後、緩やかな増加(τ_2 = 8.1 ps)を示した。このような変化は C_{60} 単体膜では見られていない。また、エネルギ分解計測の結果、下地の Pen-SC からの光電子は無視できるほど小さいことがわかった。すなわち、図 3 は、C_{60} の LUMO に移動してきた電子の時間変化であると言える。このことから、C_{60} の LUMO に移動する電子のダイナミクスを直接観察できたものと考えられる。

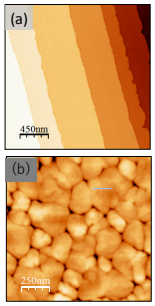

Fig.1 AFM of C_{60}/Pen-SC

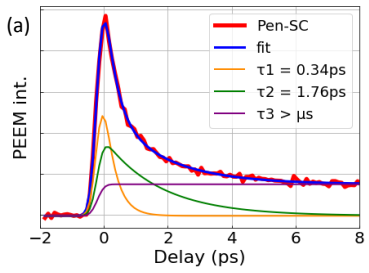

Fig.2 TR-PEEM of Pen-SC

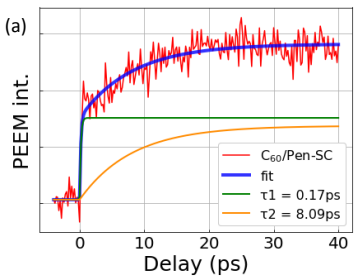

Fig.3 TR-PEEM of C_{60}/Pen-SC

© 2020年 応用物理学会