

真空劈開により調製したペンタセン単結晶清浄表面の電子構造の研究
Electronic structures of the pentacene single crystal clean surface prepared by vacuum cleavage

水野裕太^{1,*}, 山本真之¹, 金城拓海¹, 間瀬一彦², 石井久夫^{1,3}, 奥平幸司¹, 中山泰生^{4,#}

¹ 千葉大学大学院融合科学研究科, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

² 高エネルギー加速器研究機構および総合研究大学院大学, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

³ 千葉大学先進科学センター, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

⁴ 東京理科大学理工学部工業化学科, 〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641

Yuta Mizuno¹, Masayuki Yamamoto¹, Hiroumi Kinjo¹, Kazuhiko Mase², Hisao Ishii^{1,3},
 Koji K. Okudaira¹, Yasuo Nakayama⁴

¹ Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

² Institute for Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization and SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), 1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

³ Center for Frontier Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

⁴ Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda 278-8510, Japan

1 はじめに

ペンタセン(Pentacene)は、単結晶相において 225 K で 50 cm²/Vs を超える高い電荷移動度を示す代表的な p 型半導体材料として知られており [1], 有機分子固体内部における電荷輸送現象のモデル物質の一つとして注目されている。しかし、ペンタセン単結晶(PnSC)の精確な電子構造はチャージアップや表面酸化物の問題により、未だ完全には証明されていない。

最近、光伝導を利用して試料帯電を緩和することで、有機半導体単結晶試料の価電子バンド構造を光電子分光法により実測することが可能となった [2]。ペンタセン単結晶についても、同様の手法により、価電子バンドの状態密度計測およびイオン化エネルギーの決定 [3], さらに C1s 内殻準位の高分解能計測 [4] に、我々は既に成功している。一方で、これら従来の研究は単結晶作製後に大気および環境光の曝露を経た単結晶試料に対するものであり、光酸化による表面状態および電子構造への影響が懸念される。実際、我々の過去の内殻光電子分光の結果では O1s ピークの存在が確認されている。そこで、本研究では、真空劈開による PnSC の表面清浄化を試み、X 線および紫外光電子分光法(XPS および UPS)を用いて、真空劈開による表面清浄化法の有効性およびペンタセン単結晶清浄表面の電子構造の検証を行った。

2 実験

物理気相成長法 [5] によって作製した PnSC を、Au 被覆 Si 基板上に貼り付けた導電性カーボンテープ上に貼付し、さらに結晶の周囲を Ag ペーストで囲うこ

とで導電性を確保した。その上で、結晶表面にメンディングテープを貼り付け、これを真空中(10⁻⁵ Pa)で剥がすことで清浄な劈開面を得た。

XPS および UPS 測定は、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー(KEK-PF) BL-13B において実施した [6]。試料のチャージアップを回避するため、測定時には波長 405 nm の低エネルギーレーザー光を試料に照射している。真空劈開後のペンタセン単結晶清浄表面に対して *in situ* で XPS および UPS 測定を行った後、試料を大気および環境光に 1 時間曝し、再度測定槽に導入して同様の条件で XPS および UPS を測定することで、大気曝露に伴う PnSC の電子構造変化を追跡した。

3 結果および考察

真空劈開したペンタセン単結晶の大気・環境光曝露前後での C1s XPS の結果を図 1 に示す。赤いスペクトルが曝露前、青が曝露後に対応し、測定は表面敏感条件である励起エネルギー 310 eV で行ったものである。

真空劈開後の PnSC について、主ピークは結合エネルギー 284.3 eV, 低結合エネルギー側に肩構造を伴う。主ピークから 0.5 eV 高結合エネルギー側に表面内殻準位シフト(SCLS)に帰属される構造が見られる。以上は、PnSC に対する過去の結果 [4] と一致する。大気・環境光曝露に伴い、SCLS よりさらに高結合エネルギー側に、酸化生成物に由来すると考えられる新しいピークが生じることが見出された。加えて、主ピークの強度には約 10% の減少が見られたが、これは後述するように、表面に酸化物が生成し、

ペンタセン本来の光電子信号が弱められたためであると考えられる。

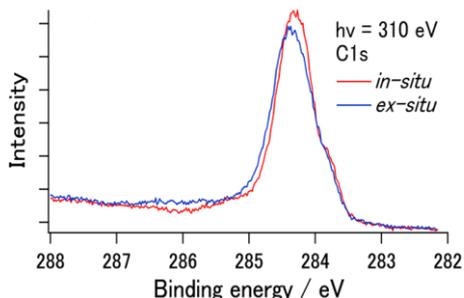


図1：真空脱開したペンタセン単結晶の大気・環境光曝露前後でのC1s XPS スペクトル変化。

図2に、大気・環境光曝露前後でのO1s XPS スペクトル変化を示す。真空脱開したPnSCでは見られなかったO1sピークが、大気曝露により出現する。このことは、大気・環境光への曝露によりPnSC試料に何らかの酸化生成物が発生することを示している。励起光のエネルギー820 eVにおけるO1s:C1sピーク強度比より、酸素の炭素に対する存在比率は、真空脱開の後、大気・環境光に曝露する前には0.3%以下であるのに対し、大気・環境光への曝露により5%に増加すると見積もられる。曝露後のOの存在比率は、真空脱開を行っていないPnSCにおいて過去に見積もられた結果と概ね一致している[4]。また、励起エネルギーを増大させると、O1sのC1sに対する相対強度比が減少することから、酸化物は主に表面近傍に存在することが判る。以上の結果は、大気・環境光への曝露によってPnSCの表面近傍に生成する酸化不純物が、真空脱開によって除去できることを示している。

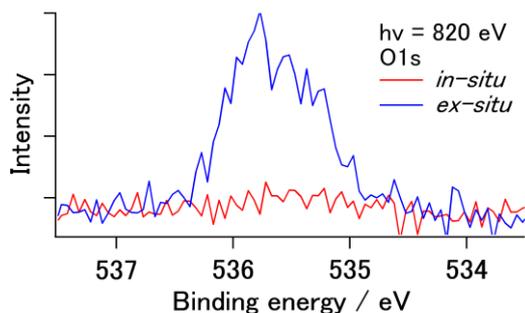


図2：大気・環境光曝露前後でのO1s XPS 変化

図3に、大気・環境光曝露前後でのPnSCのUPS スペクトル変化と、量子化学計算から予想されるペンタセン分子の分子軌道エネルギーを示す。大気・環境光曝露前には、結合エネルギー1 eV付近に現れる最高占有準位(HOMO)由来のピークが、それより深い準位から明確に分離されているのに対し、曝露後には、結合エネルギー1.7 eV付近に新たなスペクトル構造が生じ、HOMO由来の光電子強度の減少が見られる。これは、大気曝露によってHOMO準位が強く影響を受け、より深い位置にエネルギー準位を持つ不純物が生じていることを示している。

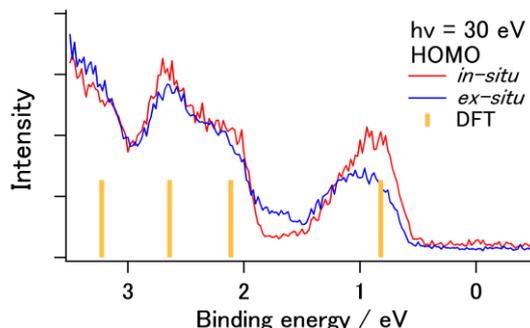


図3：大気・環境光曝露前後でのUPS スペクトルの変化とペンタセン分子の量子化学計算結果。

4 まとめ

真空脱開によりペンタセン単結晶表面の清浄表面を得られる事をXPSにより確認し、ペンタセン清浄表面の価電子帯構造をUPSにより実測することに成功した。

謝辞

本研究は、PF 共同利用実験[2013G135]として実験旅費の援助を受けたほか、公益財団法人泉科学技術振興財団、日揮・実吉奨学会、カシオ科学振興財団、および科学研究費補助金基盤研究(B)[25288144]の研究資金援助の下で行われた。

参考文献

- [1] O.D. Jurchescu, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3061 (2004).
- [2] S. Machida, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 156401 (2010).
- [3] Y. Nakayama, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 01AD03 (2014).
- [4] Y. Nakayama, *et al.*, *KEK-PF Activity Reports 2013* **31**, 318 (2014).
- [5] R. Laudise, *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **187**, 449 (1998).
- [6] A. Toyoshima, *et al.*, *J. Phys: Conf. Series*, **425**, 152019 (2013)

*aasa2568@chiba-u.jp

#nkym@rs.tus.ac.jp