

ルブレン単結晶の異方的な価電子バンド分散の光電子分光法による実測 Widely-Dispersed Highly-Anisotropic Valence Band of Rubrene Single Crystals Observed by Photoelectron Spectroscopy

中山泰生^{1*}, 町田真一², 浦上裕希², Koswattage Rasika Kaveenga¹,
吉村大介³, 瀬戸山寛之³, 岡島敏浩³, 間瀬一彦⁴, 石井久夫^{1,2}

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

²千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

³九州シンクロトロン光研究センター、〒841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘 8-7

⁴高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所、〒305-0801 つくば市大穂 1-1

1 はじめに

ルブレン(5,6,11,12-tetraphenyltetracene)の単結晶は、現在までのところ有機半導体としては最も高いキャリア移動度が報告されている材料であり[1], また強い異方性など興味深い伝導特性を示すことから[2], 有機半導体内でのキャリアの振舞いを研究するためのベンチマーク材料として、応用面のみならず基礎科学的観点からも関心を集めてきた。移動度の温度依存性やホール効果, 電子スピン共鳴の結果から, こうした高い移動度は数分子にわたるキャリアの非局在化や「バンド伝導」がルブレンのようなファン＝デル＝ワールス固体においても実現していることが提起されていたが[3], ルブレン単結晶の最高占有準位(HOMO)が最も移動度の高い方位については有機半導体としては非常に広い0.4 eVというエネルギー幅で分散した「価電子バンド」を形成していることを, 筆者らは角度分解光電子分光法(ARPES)により実証した[4]。本研究では, ルブレン単結晶の示すキャリア移動度の強い異方性の電子論的な起源を解明するため, 面内の3つの対称軸方位について, ARPESにより価電子バンド構造を決定した。

2 実験

試料として用いたルブレン単結晶は, 高純度窒素気流内での昇華・再結晶(物理気相成長法)により作製した。得られた矩形の薄片状結晶を, Auで被覆したSi基板上に導電性銀ペーストにより固定したもの(図2(d)参照)を測定試料とした。ルブレン単結晶の結晶構造は $a = 1.441$ nm, $b = 0.719$ nm, $c = 2.690$ nmの斜方晶であり[5], 薄片状結晶の表面法線方向が結晶 c 軸, 結晶が矩形の場合は長軸が b 軸と平行になることが知られている。本研究では, 筆者らの過去の研究と同様[4], こうした結晶形状の異方性からARPES計測における方位を決定した。

ARPES計測は, 高エネルギー加速器研究機構放射光施設(KEK, PF)BL-13A, および九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)BL10において2次元光電子アナライザを用いて行った。試料のチャージアップ回避するため, 測定時の試料電流は10 pA以下に抑え, かつ帯電電荷を光伝導によって相殺するため, 測定時に波長405 nmのレーザー光を試料に照射している。測定は全て室温で行った。

3 結果および考察

図1にSAGA-LS, BL10にて計測されたルブレン単結晶の Γ -Y方位のARPESスペクトルを示す。励起エネルギーは40 eVであり, この計測条件ではBrillouin帯ほぼ2つ分の領域が1枚のスペクトルイメージとして同時に計測されている。運動エネルギー35 eV前後がルブレン単結晶のHOMOに帰属され, 光電子放出量が極大値をとるエネルギーが放出角度に依存して周期的に変化することから, 価電子バンドが形成していることが見て取れる。

図2にKEK, PF, BL-13Aにて計測されたルブレン単結晶の面内3方位についてのARPESスペクトルを示す。励起エネルギーは30 eVであり, ここに示した2次元スペクトルイメージは, 試料に対するアナライザの仰角を3°ごとに变化させて計測したスペクトルを積算している。隣接分子間の π 軌道の重なりが最も大きい b 軸方向(Γ -Y方位)へは大きなエネルギー分散が見られているのに対し, 試料を面内方向に90°回転させ a 軸方向(Γ -X方位)へのARPESを計測すると, エネルギー分散はほぼ消失する。一方, Brillouin帯の対角線にあたる Γ -M方位では Γ -Y方位と殆ど等しい広いエネルギー幅で分散した価電子バンドが観察された。ただし, 分散の周期は Γ 点から

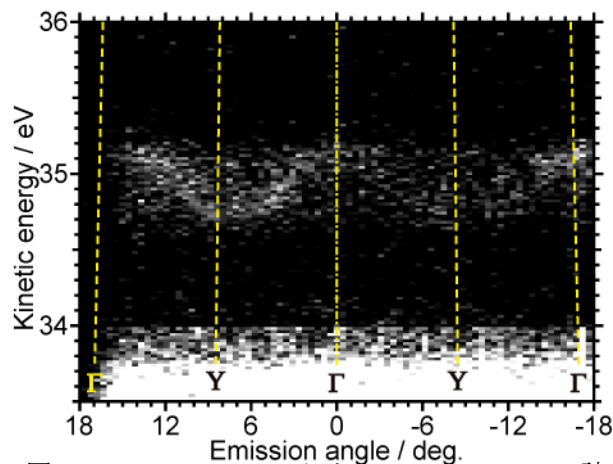


図1 : SAGA-LS, BL10において $h\nu = 40$ eVで計測されたルブレン単結晶の Γ -Y方位のARPESスペクトル。破線は結晶構造より計算される各対称点の位置。

Brillouin 帯境界までの距離の差を反映し、 Γ -Y 方位より広がっている。

図 1・2 に示した ARPES スペクトルを、図 1 については $\pm 1.1^\circ$ 、図 2 については $\pm 0.5^\circ$ の範囲で積算し、それぞれ強度が最大になるエネルギーを各方位への波数に対してプロットすると、図 3 に示したようなバンド分散図が得られる。1 次元の強結合近似 (1D-TB) を仮定し、得られたエネルギー・波数の分散関係をから分子間の跳び移り積分 t および正孔有効質量 m_h^* をフィッティングにより求めると、それぞれ表 1 のようになる。SAGA-LS での結果では PF での結果と比べ、 t が 20% ほど低く見積もられているが、解析にあたり積算角度を広くとったためバンド端付近が鈍り、バンド幅を過小評価している可能性がある。PF での結果より見積もられた Γ -Y 方位での m_h^* は文献 4 と一致する。一方、 Γ -M 方位への m_h^*

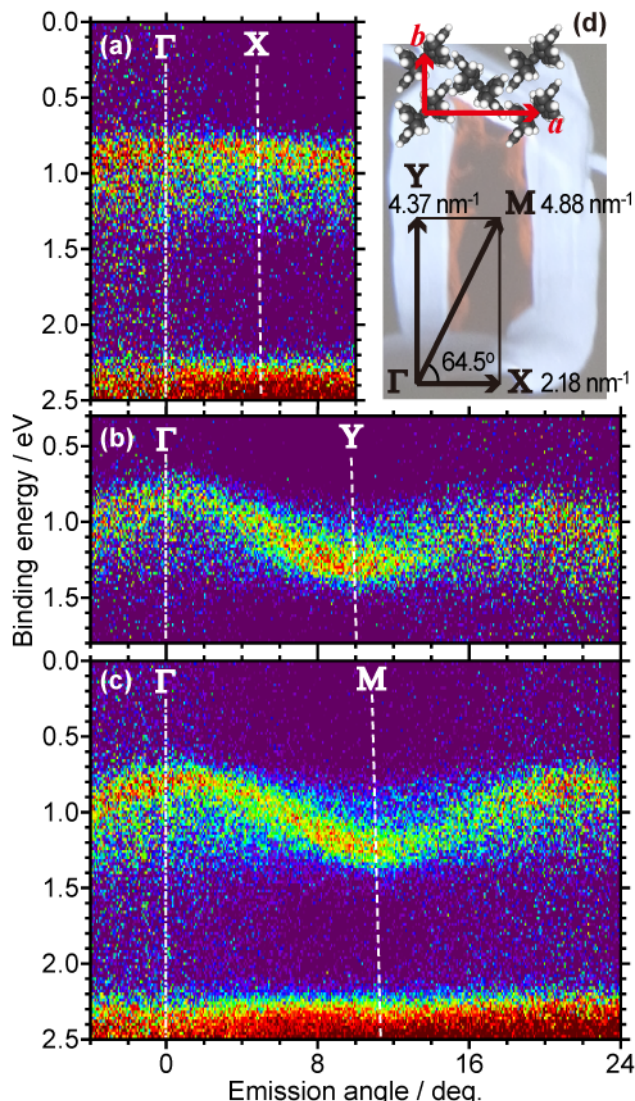


図 2 : KEK, PF, BL13A において $h\nu = 30$ eV で計測されたルブレ単結晶の (a) Γ -X, (b) Γ -Y, (c) Γ -M 方位の ARPES スペクトル。破線は結晶構造より計算される各対称点の位置。(d) ルブレ単結晶の表面面内方向の結晶格子、および Brillouin 帯構造の模式図。背景図は測定に用いたルブレ単結晶試料の写真。

は Brillouin 帯の拡張を反映して 30% 以上重くなっており、殆ど分散のない Γ -X 方位と併せ、ルブレ単結晶の示す正孔移動度の強い異方性に対して、価電子バンド構造の観点からの根拠を与えている。

表 1 : ルブレ単結晶の各方位への t および m_h^*

	Γ -X	Y(SAGA)	Y (PF)	M
t / meV	0	85	111	105
m_h^* / m_0	N/A	0.86	0.66	0.88

4 まとめ

ルブレ単結晶の面内 3 方位への価電子バンド分散構造を ARPES により実測し、分子間跳び移り積分および正孔有効質量の異方性を定量的に決定した。

謝辞

本研究の一部は、九州シンクロtron光研究センターの「PF 協力利用」としてビームタイム配分を、また高エネルギー加速器研究機構からは旅費の援助を頂き、実施した。また、本研究は、科学研究費補助金(23750209)、東電記念財団、および矢崎科学技術振興記念財団の研究助成の下で行われたものであり、日本科学協会の笹川科学研究助成金からも部分的に援助いただいている。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- [1] J. Takeya, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 102120.
 - [2] V. C. Sunder, *et al.*, Science **303** (2004) 1644.
 - [3] T. Hasegawa, *et al.*, Sci. Tech. Adv. Mat. **10** (2010) 024314.
 - [4] S. Machida, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104** (2010) 156401.
 - [5] B.D.Chapman, *et al.*, J. Cryst. Growth **290** (2007) 476.
- * nkym@restaff.chiba-u.jp

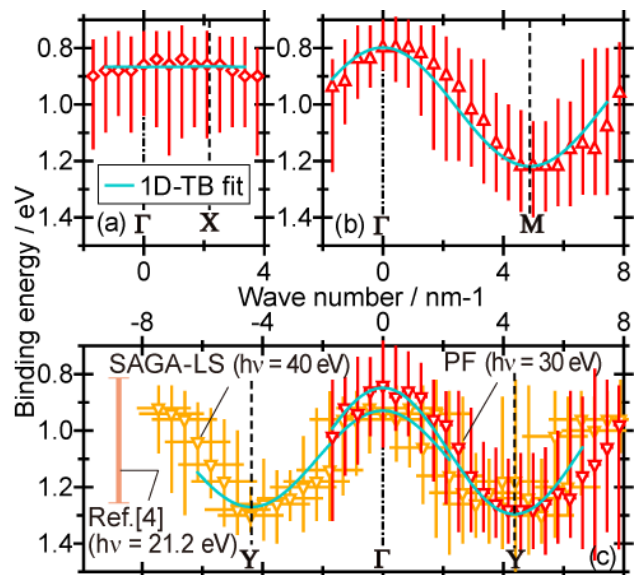


図 3 : HOMO ピーク領域の光電子強度が最大となるエネルギーを波数に対してプロットした価電子バンド分散図、および 1D-TB 近似によるフィッティング曲線。筆者らが過去に報告した Γ -Y 方位でのエネルギー分散幅も (c) に示した。