

ペンタセン単結晶の価電子領域の電子構造

Electronic Structures of the Pentacene Single Crystal in the Valence Region

中山泰生^{1,*}, 浦上裕希¹, 山本真之¹, 間瀬一彦², Kaveenga Rasika Koswattage³, 石井久夫^{1,3}

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物質構造科学研究所, 〒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

Yasuo Nakayama^{1,*}, Yuki Uragami¹, Masayuki Yamamoto¹, Kazuhiko Mase²,
Kaveenga Rasika Koswattage³, and Hisao Ishii^{1,3}

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

²Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization,
1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

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

1 はじめに

ペンタセン ($C_{22}H_{14}$; 図1挿入図)は、多結晶薄膜も室温で数 cm^2/Vs の実用にたえる移動度を示すことから、有望な有機電界効果トランジスタ材料として盛んに研究されている[1]。特に、ペンタセン単結晶は、 $50 cm^2/Vs$ を超える高い正孔移動度を示すことが報告されており[2]、p型有機半導体のベンチマーク材料の一つとして関心を集めてきた。一般に、有機半導体の電荷輸送特性は最高占有あるいは最低非占有分子軌道(HOMO/LUMO)の電子構造によって決まる。結晶性ペンタセン薄膜の電子構造については、これまで光電子分光法(PES)により詳しく研究されてきており、高い正孔移動度の電子論的起源である広い価電子バンド分散の実測例も報告されている[3]。一方で、ペンタセン単結晶については、PESによる電子構造の実測例は限られており[4]、有機半導体材料としての電子機能性を規定する最も基本的な指標であるイオン化エネルギーについてさえ、実験的に決定されていなかった。

本研究では、レーザー照射によりチャージアップを緩和することで[5]、ペンタセン単結晶の電子構造をPESにより実測し、イオン化エネルギーを $4.95 (\pm 0.03) eV$ と決定することに成功した。また、角度分解光電子分光法(ARPES)による室温での価電子バンド計測も試みた。

2 実験

PES 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 において行った[6]。単結晶試料測定時には、試料のチャージアップ回避するため、測定時に波長 $405 nm$ のレーザー光を試料に照射している。実験に用いたペンタセン単結晶試料の調製法については文献[7]を参照されたい。また、対照試料としてITO基板上に $10 nm$ 以上の膜厚でペンタセ

ンを積層したバルク膜を用いている。測定は全て室温、 $h\nu = 30 eV$ で行った。

3 結果および考察

ペンタセン単結晶およびバルク膜の PES スペクトルを図1に示す。両者は相互により一致を示しており、ピーク幅についても、単結晶はバルク膜と同等、あるいはむしろシャープであり、チャージアップが十分に解消されていることを示している。

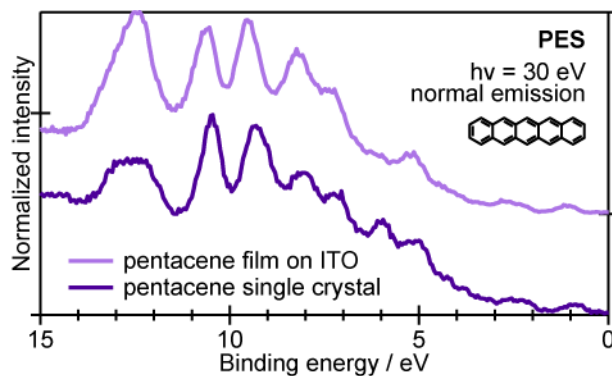


図1: ペンタセン単結晶(紫)および薄膜(藤色)の PES スペクトル。

図2は、ペンタセン単結晶およびバルク膜の HOMO 領域の PES スペクトルである。ただし、横軸は二次電子の立ち上がりから決定した真空準位の位置を基準に表示している。HOMO ピークの形状は、バルク膜ではほぼ左右対称であるが、単結晶では高結合エネルギー側に裾をひくような非対称な形状を示す。このピーク形状は、それぞれ単結晶相、バルク相のバンド計算の結果を k 軸方向に平均した「状態密度」の特徴をよく再現している[8]。ピークの立ち上がりより見積もられるイオン化エネルギーは、単結晶で $4.95 (\pm 0.03) eV$ 、バルク膜で $4.90 (\pm 0.02)$

eV となる。これらの値は、我々が光電子収量分光法によって計測した値ともよく一致している[7]。

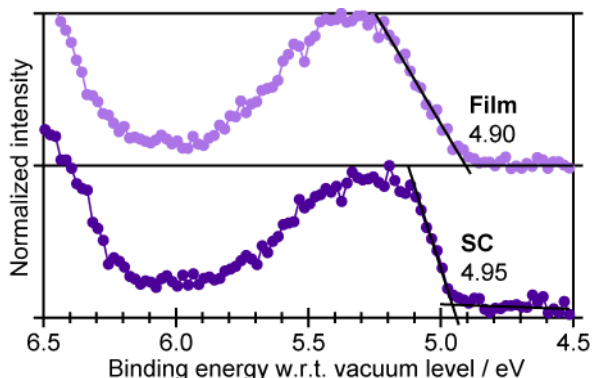


図2：ペンタセン単結晶およびバルク膜の HOMO 領域の PES スペクトル。立ち上がり領域の線形フィッティング（黒実線）より見積もられるそれぞれのイオン化エネルギーの値を図中に数字で示した。

一般に、有機半導体のイオン化エネルギーは、結晶性が高くなるほどバンド幅が広がり、最高占有準位の上端が浅くなるため、小さくなることが予想される。実際、ペンタセンと同様に高移動度 p 型有機半導体の代表であるルブレンでは、単結晶のイオン化エネルギーが非晶質膜より 0.5 eV 程度も小さな値を示す[9]。これに対し、今回得られたペンタセン単結晶のイオン化エネルギーの値は、バルク膜のものよりわずかに大きい。ペンタセンがこのような傾向を示す理由は現時点では明確ではないが、以下の2つの可能性が考えられる。1つ目は、バルク膜の構造上の不均一さに起因する HOMO 準位のブロードニングである。実際、HOMO ピークの「重心」は、単結晶よりバルク膜の方が高エネルギー側に位置するが、バルク膜の方が広がったピーク形状を示し、上端が低エネルギー側まで分布している様子が図2より見て取れる。2つ目の可能性として、ペンタセン単結晶表面の部分的な酸化に伴う電気二重層の形成が挙げられる。今回の研究に用いたペンタセン単結晶は作製後に大気曝露を経ているため、表面への酸化物形成の可能性を排除できない。こうした不純物の影響を抑えたペンタセン単結晶「清浄表面」の電子構造計測を行うことが今後の課題である。

最後に、ペンタセン単結晶の ARPES 計測を室温で行った結果を図3に示す。測定を行った2つの方位軸(Γ -X, Γ -M)ともに、HOMO バンドにエネルギー分散は見られなかった。この理由は熱振動の効果と考えられるが、一方で、ペンタセンの薄膜相およびバルク相に関しては、少なくとも1つの結晶方位軸に対しては室温においても HOMO バンド分散が ARPES によって確認されている[10]。本研究においては、チャージアップの解消のためレーザー光照射下で ARPES 測定を行っているため、実効的な試料温度が「室温」より高くなっている可能性が考えられる。

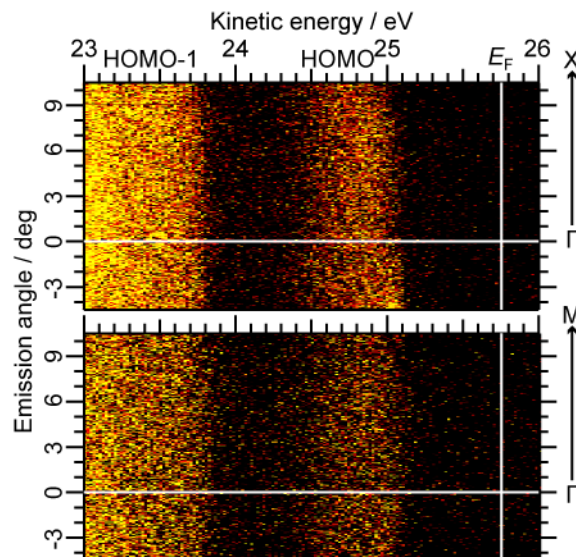


図3：ペンタセン単結晶の ARPES スペクトル。

4 まとめ

ペンタセン単結晶の電子構造を PES により実測し、イオン化エネルギーを $4.95 (\pm 0.03)$ eV と決定することに成功した。一方、室温で ARPES 計測も試みたが、いずれの結晶方位に対しても HOMO バンドのエネルギー分散は見られなかった。

謝辞

本研究は科学研究費補助金若手研究(B)[23750209]の支援の下で行われた。

参考文献

- [1] C.D. Dimitrakopoulos *et al.*, *Adv. Mater.* **14**, 99 (2002).
- [2] O.D. Jurchescu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3061 (2004).
- [3] N. Koch *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 156803 (2006); H. Kakuta *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 247601 (2007); M. Ohtromo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 123308 (2009).
- [4] A. Vollmer *et al.*, *Euro. Phys. J. E* **17**, 339 (2005).
- [5] S. Machida *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 156401 (2010).
- [6] A. Toyoshima *et al.*, *J. Phys: Conf. Series* **425**, 152019 (2013).
- [7] Y. Nakayama, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, *submitted*.
- [8] H. Yoshida *et al.*, *Phys. Rev. B* **77**, 235205 (2008).
- [9] Y. Nakayama, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 173305 (2008).
- [10] 島田敏宏 他, *表面科学*, **30**, 7 (2009); R.C. Hatch *et al.*, *Phys. Rev. B* **80**, 081411 (2009).

成果

- 1 “Determination of the highest occupied molecular orbital energy of pentacene single crystals by ultraviolet photoelectron and photoelectron yield spectroscopies”, Yasuo Nakayama, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, *submitted*.

* nkym@restaff.chiba-u.jp