

ペンタセン単結晶の C1s 光電子分光 C1s Core Level Fine Structures of the Pentacene Single Crystal

中山泰生^{1,*}, 浦上裕希¹, 山本真之¹, 米澤恵一朗¹,
間瀬一彦², 解良聡³, 石井久夫^{1,4}, 上野信雄¹

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, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

³ 自然科学研究機構分子科学研究所, 〒444-8585 岡崎市明大寺町西郷中 38

⁴ 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, Keiichiro Yonezawa¹,
Kazuhiko Mase², Satoshi Kera³, Hisao Ishii^{1,4}, and Nobuo Ueno¹

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

² High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

³ Institute for Molecular Science, National Institutes of Natural Sciences,
38 Nishigonaka, Myodaiji-cho, Okazaki 444-8585, Japan

⁴ Center for Frontier Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

1 はじめに

ベンゼン環が5つ直線的に縮環した構造をもつペンタセン(C₂₂H₁₄; 図1挿入図)は、分子そのものとしてはありふれたと言ってもよい基本的な構造をもった材料であるが、1990年代に有機半導体として初めて1 cm²V⁻¹s⁻¹を超える高い電界効果移動度を示すことが発見されたことから[1]、有機材料の電荷輸送特性を考慮する上でのベンチマーク物質の一つとして広く認知されるにいたっている。分子骨格の単純さとはうらはらに、この材料は固体の生成条件に依存して複数の結晶多形を示すことが知られており、結晶構造に依存してその電子構造が大きく変化することも理論的に予想されている[2]。単結晶相のペンタセンでは、室温において35 cm²V⁻¹s⁻¹、225 Kでは50 cm²V⁻¹s⁻¹を超える電荷移動度が報告されており[3]、その電子構造には特に興味もたれている。

物質の電子構造を計測する手法として光電子分光法(PES)は有用であり、ペンタセンについてもその結晶性薄膜の価電子バンド分散構造が角度分解 PES 法により実測されるなど[4-8]、材料が示す電荷輸送現象に対して電子論的な根拠を与える実験事実を提供してきている。一方で、試料から放出される光電子の運動量・エネルギーを計測する手法である PES 法は、試料表面から取り出された光電子と等量の電子が速やかに補償されることによって電荷中性条件が保たれることを前提としている。逆に、この条件が満たされないと、試料に蓄積される正電荷によって光電子の運動量やエネルギーが変調され、PES スペクトルにエネルギーシフトや歪みが生じる。これがいわゆるチャージアップ(試料帯電)問題である。通常 10⁻³ Sm⁻¹以下とほぼ絶縁体とよばれる有機半導体材料の PES 計測にあたっては、チャージアップを避けるため、試料膜厚を

数 nm オーダーまで薄くすることが不可欠とされており、μm 厚の「バルク試料」である単結晶の電子構造計測は困難であると一般には考えられてきた。これに対し、我々是有機半導体材料へ光を照射した際に発生する光伝導度を利用してチャージアップを解消し、有機単結晶試料の価電子バンド分散構造を角度分解 PES によって実測することに成功した[9-12]。同様の手法を用いて、ペンタセン単結晶の価電子領域の電子構造計測も行っている[13,14]。一方、より大きい励起エネルギーを必要とする内殻 PES 計測に関しては、価電子領域での PES より放出電子量が増大するなど、条件設定がさらに厳しくなるため、有機半導体単結晶に対する成功例はこれまで報告されていなかった。本研究では、こうした測定技術上の問題を克服し、ペンタセン単結晶の C-1s 内殻準位の精密な PES 計測に成功したので報告する。

2 実験

PES 測定は、高エネルギー加速器研究機構放射光施設 BL-13B において、静電半球型電子分析器(Gammadata-Scienta, SES-200)を用いて行った[15]。ペンタセン単結晶試料は、高純度窒素気流中で物理気相成長法[16]によって作製した薄片状の結晶を、銀ペーストを用いて Au 被覆 Si 基板上に固定して作製した。これらの単結晶は、窒素ガスで満たしたグローブボックスにて保管され、真空デシケータ内に収納して実験施設へ移送したが、結晶作製後および実験装置への導入前にそれぞれ1時間程度、大気および室内光に曝露されている。なお、本研究で計測したペンタセン単結晶試料については、劈開などの表面処理は行っていないため、後述するように、表面における酸化生成物の存在を考慮する必要がある。参照試料として用いたペンタセン薄膜は、予め製膜しておいた Au 被覆 Si 基板上に、エンドステーショ

に接続された真空蒸着装置において高真空雰囲気下で作製した。水晶振動子を用いて蒸着前後におけるペンタセンのフラックスを決定し、蒸着時間を計時することで膜厚の制御を行っている。ただし、Au4f 強度の減衰より見積もられる膜厚（絶対値）については 60% 程度の誤差が生じている。価電子領域の PES 計測も励起エネルギー 30 eV にて実施し、最高占有準位上端のイオン化エネルギーが、ペンタセン蒸着膜の厚みが 1 nm の試料は 5.16 (\pm 0.1) eV、膜厚 7 nm のものについては 5.09 (\pm 0.1) eV であることを確認している。これらの値は、我々が以前に報告したペンタセン単結晶のイオン化エネルギー (4.96 \pm 0.02 eV) より明確に大きく [14]、過去の報告値 [17] より非晶質ペンタセンによるものと考えられる。

内殻 PES 測定時には、二次電子放出量を抑制する目的で +20 V の試料電圧 (V_s) を印加し [18]、加えて、単結晶試料に対する測定の際には、チャージアップ抑止のため波長 405 nm (3.06 eV) のレーザー光を試料に照射している [9, 14]。内殻 PES 測定時の典型的な試料電流値は、ペンタセン薄膜計測時には 20 pA 程度、単結晶測定時には 10 pA 以下に抑制した。一般に、有機材料の内殻 PES 測定にあたっては、チャージアップ問題の他に、X線照射に伴う試料損傷についても注意を払う必要がある。本研究では、光源アンジュレータのギャップ幅を最適値から意図的にずらし、さらに Mg フィルタ ($h\nu = 1420$ eV の場合のみ Al フィルタ) を通して励起光強度を弱めることで試料損傷の低減を図った。実際、ペンタセン単結晶試料の測定にあたっては 12 時間あまりの測定の後でも C1s スペクトルに変化は確認されなかったことから、試料損傷は無視できる程度まで抑えられていたと判断できる。なお、本稿で示す内殻 PES スペクトルの結合エネルギーは、それぞれ同一の試料上で測定位置をずらして計測された Au4f_{7/2} のピーク位置 (83.95 eV [19]) を基準に較正し、Au 基板のフェルミ準位を基準に表示している。Au 基板の炭素系不純物由来の C1s 主ピークの結合エネルギーは 284.5 eV に位置し、過去の報告値 [20] とよく合致していることから、エネルギー較正は妥当に行われていると判断出来る。測定は全て室温で行った。

3 結果および考察

図 1 にペンタセン単結晶および真空蒸着膜の C1s PES スペクトルを示す。厚い (7 nm) 蒸着膜の光電子ピークは結合エネルギー (BE) 284.5 eV に位置するが、これは Au 清浄表面上のペンタセン薄膜に関する過去の報告ともよく一致している [21]。これらと比べ、ペンタセン単結晶の C1s ピークは 284.2₅ eV と 0.2₅ eV 低 BE 側に位置している。ここで、価電子領域の PES スペクトルから得られる最高占有準位上端の BE は、単結晶では 0.56 (\pm 0.04) eV、蒸着膜 (7 nm) では 0.79 (\pm 0.05) eV であり、内殻準位と価電子領域とがフェルミ準位に対して平行にエネルギーシフトしていることを示している。また、このシフト量は前述のイオン化エネルギーの差に概ね相等していることから、両者の間での仕事関数差は小さく、この結

合エネルギー差は単結晶と非晶質膜の分子密度の違いによる分極エネルギー変化 [22, 23] を反映している可能性が示唆される。

ペンタセン単結晶の C1s 領域の左側を拡大すると、主ピークより約 5 eV (S) および 3 eV (S') 高 BE 側に微弱なピーク構造が確認できる。同様の構造は蒸着膜試料においても検出された。この信号がペンタセン単結晶を取り囲むように塗布されている銀ペーストに起因する可能性は、図 1 に見られるように、ピーク位置の不一致から排除できる。(Ag3d 光電子シグナルが検出されないことも併せて確認している。) 両者の内、 S で示した構造は、主ピークとのエネルギー差がペンタセン単結晶のイオン化エネルギーにほぼ一致することから、shake-off 過程に由来するサテライトであると同定できる。一方、より低結合エネルギー側の S' 構造については、主ピークとのエネルギー差は報告されているペンタセンのエネルギーギャップ幅 (2.2 eV [24]) より若干大きいものの、価電子領域での何らかの準位間励起に伴う shake-up 過程に起因すると推定される。

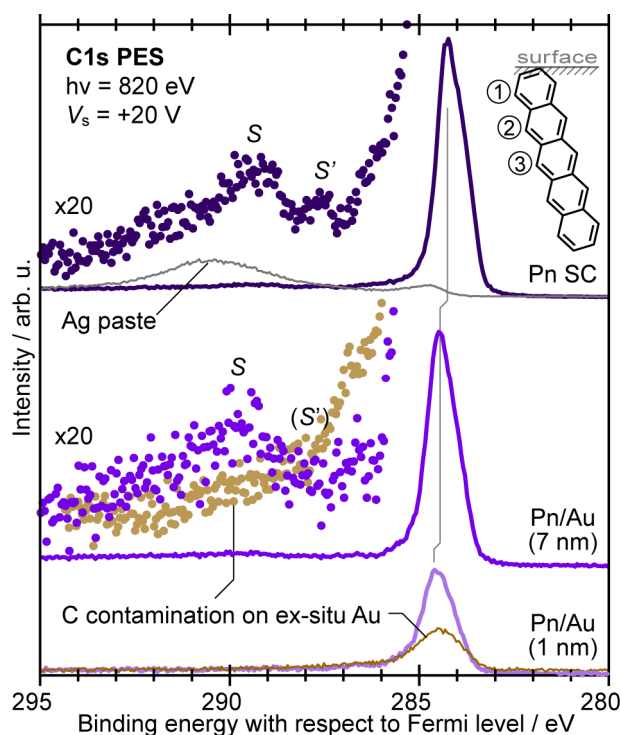


図 1 : ペンタセン単結晶および真空蒸着膜の C1s 光電子分光スペクトル。Au 基板の炭素系不純物由来の C1s ピークも併せて示した。挿入図は、ペンタセンの分子構造および結晶内部での配向を示す模式図。

本研究で得られたペンタセンの C1s ピーク形状は、単結晶・蒸着膜いずれの場合も低結合エネルギー側に肩構造をもつ非対称な形状を示している。この特徴は、気相のペンタセンについて報告されている PES の結果とよく合致し、ペンタセン分子に含まれ

る6種類の非等価な炭素原子の与える化学シフトの分布によって説明できる[25]。すなわち、図2上段に示すように、「A」および「C」の炭素に帰属される肩構造と、その他16個の炭素原子より与えられる主ピークとに分離することができる。本研究で得られたペンタセン単結晶および非晶質膜のC1sピークも、気相のスペクトルと同様に、互いに0.5 eVほど離れた2成分に分離できることから、内殻準位の分布は分子の凝集状態の影響をほとんど受けず、気相の状態を保っているといえる。非晶質膜試料では各ピーク成分に若干のブロード化が見られるが、これは価電子帯での結果と同様に[13,14]、構造の不均一さを反映していると考えられる。一方、単結晶試料では気相や非晶質膜のものとは比べて主ピークに対する肩の強度が大きく観測されている。後述する光電子の脱出深度の影響を考慮しても、単結晶において気相分子より肩構造が強くなることは説明でき

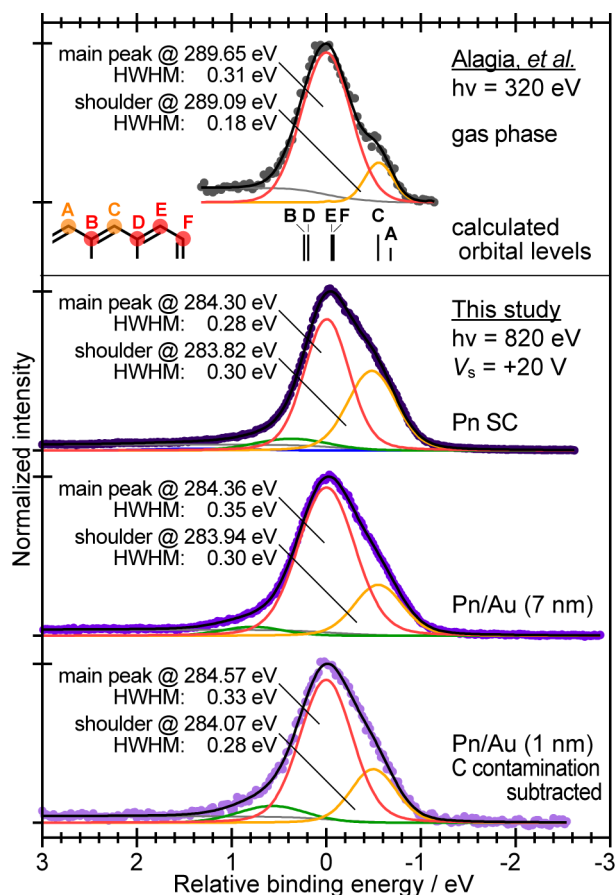


図2：励起エネルギー820 eVで計測されたペンタセン単結晶および真空蒸着膜のC1s光電子スペクトルのピーク分離結果。文献[25]よりとられたペンタセン気相のスペクトル($h\nu = 320$ eV)および分子内の非等価な炭素原子に対応する内殻準位分布の計算結果(エネルギー軸は実験結果に沿って適宜調整されている[25])も上部に示した。それぞれのスペクトルは主ピーク強度で規格化され、横軸はそれぞれの主ピーク位置を基準とした相対値で表示している。

ず、結晶内部における光電子の散乱あるいは回折の効果が現れている可能性が考えられる。なお、今回の結果のエネルギー分解能では、主ピークを構成する「外側(E, F)の炭素と縮環位(B, D)の炭素とを分離して議論することも困難であった。両者を分離可能なエネルギー分解能で放出光電子の角度分布測定を行い、分子固体の結晶性とC1s光電子放出強度との相関を解明することは、今後の課題である。

PES測定の出射深度は、固体内部で励起された光電子が散乱によってその運動エネルギーを失うまでに進める距離(非弾性散乱平均自由行程; IMFP)によって概ね制約され、これは光電子の運動エネルギーに依存する[26,27]。ここで、50 eV以上のエネルギーをもった電子のIMFPは、「TPP-2M」と呼ばれる経験式によって、物質の価電子数、密度、原子量(分子量)、エネルギーギャップ幅をパラメータとして算出される[28]。C1s軌道から励起された光電子の、ペンタセン固体内部におけるIMFPの励起エネルギー依存性を図3挿入図(下)に示す。これより、本研究で用いたエネルギー範囲では、検出深度をペンタセン約0.5分子層(ML)から最大で2 MLまで変化させることが判る。

図3にペンタセン単結晶のC1sスペクトルの励起エネルギー依存性を示す。励起エネルギーの増大に伴って主ピークに対する肩構造の相対強度が増加し、ピーク形状が対称に近くなる傾向が見て取れる。前述の議論より、肩構造は表面から見て内側に位置するベンゼン環②③を構成する炭素原子に帰属されるため、より表面敏感な低エネルギー励起のスペクトルにおいて強度が弱くなることは定性的には理解できるが、ピーク形状変化の詳細な原理は現時点では不明確である。なお、同様の傾向は、金属基板上に積層したペンタセン薄膜に対する過去の研究例[21,29]の比較からも見て取れる。一方、特に低エネルギー励起で得られるスペクトルでは、主ピークのおよそ0.4 eVおよび1.5 eV高結合エネルギー側にも明瞭な構造が識別された。低結合エネルギー側の肩構造とは対照的に、これらの構造は励起エネルギーを増すにつれて弱くなるため、試料表面に起因すると思われる。これらの内、図3中に緑で示した前者の構造は、単結晶試料だけでなく非晶質膜にも見られることから、ペンタセン固体試料に共通に存在する成分であるといえ、エネルギーシフトの大きさから、分極エネルギーの低下した最表面に由来すると推測される[30,31]。これに対し、青で示した高結合エネルギー側の成分は、単結晶にのみ現れ、非晶質膜試料では最も表面敏感となる370 eV励起のスペクトルでも検出されなかった。ここで注意すべき点は、真空蒸着膜試料は真空一貫で製膜・測定されているのに対し、本研究で用いた単結晶は作製後に大気曝露を経ており、表面上に何らかの酸化生成物が発生している可能性が排除できないということである。実際、ペンタセン単結晶試料ではO1sシグナ

ルの存在が確認された。この表面酸化生成物の化学種を同定することは今後の課題であるが、励起エネルギー820 eVにおいて見られる O1s ピークの C-1s に対する強度比から、両者の光イオン化断面積[32]を考慮すると、表面における炭素原子数に対する酸素原子の存在比率は1.7%と見積もられた。

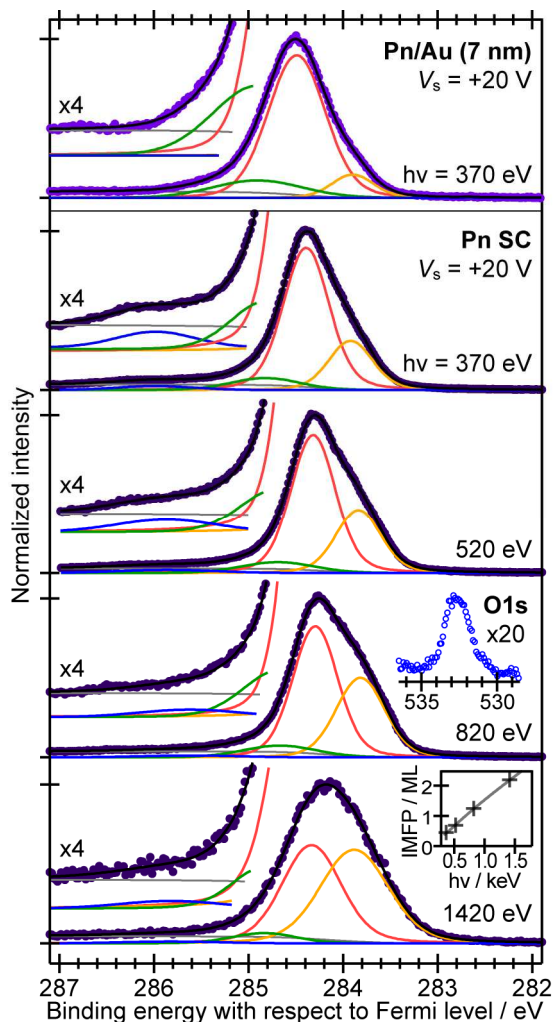


図3：ペンタセン単結晶の C1s 光電子スペクトルの励起エネルギー依存性。それぞれピーク強度で規格化している。励起エネルギー370 eV で計測した膜厚7 nm のペンタセン蒸着膜のスペクトルも上部に示した。挿入図は、励起エネルギー820 eV で計測された O1s 光電子スペクトル、および「TPP-2M 式」から算出される C1s 光電子(BE = 284 eV)の非弾性散乱平均自由行程(IMFP)の励起エネルギー依存性 (+印は本研究で計測した励起エネルギーを表す)。ただし、IMFP はペンタセン単結晶の面間距離(1.41 nm [33])で除し、分子層単位(ML)で表示している。

4 まとめ

チャージアップおよび試料損傷を無視できる程度まで低減し、ペンタセン単結晶の C1s 準位の PES 計測に成功した。比較的低い(< 1 keV)励起エネルギー

で計測されたスペクトルでは、ペンタセン単結晶および非晶質薄膜の C1s ピークは低結合エネルギー側に肩構造をもつ非対称な形状を示したが、これは過去に報告されている気相ペンタセンに対する結果[25]と一致する特徴であり、分子内の非等価な炭素原子由来する化学シフトを部分的にだが分離できていることを示している。同一の励起エネルギーにおけるペンタセン単結晶の C1s ピーク形状は真空蒸着薄膜のものとは本質的には相違がなく、分子固体の結晶性の違いが内殻準位に及ぼす影響は小さいといえる。一方、ペンタセン単結晶試料については、C1s 主ピークの約 1.5 eV 高結合エネルギー側に真空蒸着膜には見られないブロードな構造が確認された。この構造は、励起エネルギーが小さい、すなわち検出深度が浅くなるほど大きく、作製後に大気曝露を経た単結晶試料の表面に酸化体が生じている可能性を示している。O1s と C1s のピーク強度比から、酸素原子の存在比は炭素原子に対して 1.7%と見積もられる。主ピークより 3 eV および 5 eV 高結合エネルギー側では、それぞれ shake-up および shake-off 過程に帰属される微弱なサテライト構造の検出にも成功した。

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、泉科学技術振興財団および科学研究費補助金基盤研究(A)[24245034]、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] Y.-Y. Lin *et al.*, *IEEE Electron Device Lett.* **18**, 606 (1997).
- [2] H. Yoshida and N. Sato, *Phys. Rev. B* **77**, 235205 (2008).
- [3] O. D. Jurchescu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3061 (2004).
- [4] N. Koch *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 156803 (2006).
- [5] H. Kakuta *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 247601 (2007).
- [6] H. Yamane *et al.*, *Phys. Rev. B* **76**, 165436 (2007).
- [7] R. Hatch *et al.*, *Phys. Rev. B* **80**, 181411 (2009).
- [8] M. Ohtomo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 123308 (2009).
- [9] S. Machida *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 156401 (2010).
- [10] 中山泰生, *固体物理* **45**, 529 (2010).
- [11] Y. Nakayama *et al.*, *PF Activity Reports 2011 B* **29**, 223 (2012).
- [12] Y. Nakayama *et al.*, *Appl. Phys. Express* **5**, 111601 (2009).
- [13] Y. Nakayama *et al.*, *PF Activity Reports 2012 B* **30**, 136 (2013).
- [14] Y. Nakayama *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 01AD03 (2014).
- [15] A. Toyoshima *et al.*, *J. Phys: Conf. Series* **425**, 152019 (2013).
- [16] R. Laudise *et al.*, *J. Cryst. Growth* **187**, 449 (1998).
- [17] N. Sato *et al.*, *Chem. Phys.* **109**, 157 (1986).
- [18] Y. Nakayama *et al.*, *Org. Electron.* **13**, 2850 (2012).

- [19] M. P. Seah *et al.*, *Surf. Interf. Anal.* **26**, 642 (1998).
- [20] A.-M. B. Al-Ajlony *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **30**, 041603 (2012).
- [21] S. J. Kang *et al.*, *Synth. Metals* **156**, 32 (2006).
- [22] N. Sato *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **77**, 1621 (1981).
- [23] H. Fukagawa *et al.*, *Phys. Rev. B* **73**, 245310 (2006).
- [24] W. Han *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 123303 (2013).
- [25] M. Alagia *et al.*, *J. Chem. Phys.* **122**, 124305 (2005).
- [26] C. R. Brundle, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 212 (1974).
- [27] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interf. Anal.* **1**, 2 (1979).
- [28] S. Tanuma *et al.*, *Surf. Interf. Anal.* **21**, 165 (1994).
- [29] C. Baldacchini *et al.*, *Surf. Sci.* **601**, 2603 (2007).
- [30] W. R. Salaneck, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 60 (1978).
- [31] Y. Harada *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2269 (1984).
- [32] J. J. Yeh and I. Lindau, *Atom. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985).
- [33] C. C. Mattheus *et al.*, *Acta Cryst. C* **57**, 939 (2001).

成果

- 1 W. Xie, *et al.*, “Utilizing carbon nanotube electrodes to improve charge injection and transport in bis(trifluoromethyl)-dimethyl-rubrene (fm-rubrene) ambipolar single crystal transistors”, *ACS Nano* **7**, 10245 (2013).
- 2 Y. Nakayama, *et al.*, “Determination of the highest occupied molecular orbital energy of pentacene single crystals by ultraviolet photoelectron and photoelectron yield spectroscopies”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 01AD03 (2014).
- 3 Y. Nakayama, *et al.*, “Ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) I: Band dispersion measurements of “Insulating” organic single crystals”, Chap. 2 in *Electronic processes in organic electronics: Bridging nanostructure, electronic states and device properties*, (eds. by H. Ishii, K. Kudo, T. Nakayama, N. Ueno) Springer, Berlin, *in press* (2014).

* nkym@restaff.chiba-u.jp