ペンタセン超薄膜のエピタキシャル成長と光電子分光

島田敏宏・鈴木維允・大伴真名歩・長谷川哲也

東京大学大学院理学系研究科化学専攻 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

(2008 年 9 月 10 日受理)

Epitaxial Growth and Photoelectron Spectroscopy of Pentacene

Toshihiro SHIMADA, Tadamasa SUZUKI, Manabu OHTOMO and Tetsuya HASEGAWA

Department of Chemistry, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

(Received September 10, 2008)

We developed a technique to prepare highly ordered thin films of organic molecular semiconductors. A quasi single crystalline monolayer of thin film phase pentacene was epitaxially grown on a substrate with a nm scale template prepared by step bunching of Si(111) surface. Band dispersion of the films was measured by angle resolved photoelectron spectroscopy at different temperatures and transfer integrals were derived from tight binding fit to the dispersion observed at 130 K. When the temperature was elevated to 300 K the second derivative plot of the photoelectron spectra became broader and the band dispersion was lost in two directions, whereas the dispersion was still observed in one direction. This finding suggests the anisotropy in phonon scattering, which determines the carrier mobility in the organic semiconductors at room temperature.

KEYWORDS : organic semiconductor, epitaxial growth, step bunching, band dispersion, pentacene

1. はじめに

有機半導体は有機発光ダイオード (OLED) をはじめとして実用化が進んでいるが、無機物に比べて移動度が低いことが常に問題となっている。分光測定により、移動度を定める要因が何であるかを明らかにし、高移動度物質の設計指針を与えることは重要である。例えば、角度分解光電子分光によりさまざまな有機半導体結晶のバンド構造を決定する研究は有効であると考えられる。数年前までそのような研究がほとんどなかった原因としては、有機半導体の大面積単結晶が得にくかったこと、電子線照射ダメージやチャージアップを防ぎながら表面構造解析や電子分光を行う方法が知られていなかったことがあげられるであろう。

この問題を避けて測定用の試料を用意する方法としては、有機分子のエピタキシャル成長を行うことが考えられる。しかし、有機低分子の結晶格子は対称性が低く、

多くの場合エネルギーの近い結晶多形が存在するため、ヘテロエピタキシャル成長が起こる場合でも配向や構造の異なる多配向構造をとり、基板上で配向の揃った均一な厚みを持つ結晶薄膜を得るのは容易ではない。

ここで紹介する実験においては、微傾斜研磨した単結晶基板表面の周期的ステップを利用し、さらに適切な表面不活性化を施すことにより結晶方位がほぼ単一に揃ったペンタセン薄膜を作製した。さらに、室温 (300 K) と低温 (130 K) において角度分解光電子分光を測定してフォノン散乱に異方性があることを示唆する結果を得た。

2. 基板表面のステップによる薄膜相ペンタセンの擬似単一配向エピタキシャル成長

有機半導体結晶中のキャリア移動度の上限を決める因子については、柔らかいファンデルワールス結晶であることからくる激しいフォノン (格子振動) 散乱が有力な候補の一つであるが^{1,2)}、まだ物質ごとの定量的な検討はほとんどなされていない。フォノン散乱を分子の立場

から見ると、分子間の振動により分子位置の周期性が失われるとキャリアの運動量がよい量子数でなくなり、 k 空間におけるバンド分散が消失するという理解ができる。フォノン散乱の効果の詳細を調べるため、代表的なp型有機半導体であるペンタセンのバンド分散を温度を変えて測定するための実験を行った。

バンド分散を測定するためには、単結晶か、単一配向した薄膜の角度光電子分光 (Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy: ARPES) を行うのが正統的な方法である。ダングリングボンドを水素やBiで終端化したSi(111)の平坦表面上にはペンタセンが分子長軸を立てた構造でエピタキシャル成長が起こる^{3,4)}。基板とペンタセンの対称性が異なるために、平坦な $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi終端化表面ではFig. 1 (a)の低速電子線回折 (Low Energy Electron Diffraction: LEED) 像のように等価な6方向に配向した結晶が得られる。格子定数はLEEDと表面X線回折から $a = 0.593$ nm, $b = 0.759$ nm, $\gamma = 90^\circ$ と求められ、ペンタセンの $\{210\}$ 軸が、基板Siの $\{1\bar{1}0\}$ 軸に平行になっている (“line-on-line” 整合⁴⁾)。水素終端化表面上では「バルク相ペンタセン」が、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi終

端化表面上では「薄膜相 (thin film phase)」ペンタセンが成長する。この2つの相は、分子の傾きがわずかに異なるヘリングボーン構造であるが、基板によってこのようなつくりわけが起こる原因はまだわかっていない。

このような試料では、ARPESの結果は異なる方向を持つ結晶からの寄与が混じってしまい、解析が困難となる。一方、今回我々が開発した基板表面を用いて成長すると配向がFig. 1 (b)に示すようにほぼ1方向 (双晶を含む) に制限されていることがわかる。

この手法は、さまざまな基板の上にペンタセンの蒸着を試み、基板上に存在するステップを利用する我々が過去に提案した方法⁵⁾を発展させたものである。具体的には、斜めに研磨したSi(111)単結晶を超高真空中で加熱して原子層ステップが重畳したステップバンチングを起こさせ、表面のダングリングボンドをBiで $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 終端した表面を用いている^{6,7)}。Table 1に示すように、このようにして作製した基板表面は冷却条件によりステップ高さをnmスケールで制御できる。この基板を用いてペンタセンを蒸着すると、Fig. 2の原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) 像に示すように1.5~2 nm以上のステップ高さがある場合に、ステップからの影響を受けて成長している様子が見られる。この高さはペンタセン1分子層の高さ (約1.5 nm) に相当し、LEEDによる擬似単一配向が得られるステップ高さとは一致している。このAFM像と、ここでは示していないRHEED像から判断すると、膜のab面は基板のテラスに平行になっている。

配向の機構を考える。一つの候補は、ステップ端では隣の分子が存在しない結晶の端ができるため、安定な端を持つ配向が生じているのではないかというものであ

Fig. 1. LEED images of epitaxially grown pentacene films. (a) Grown on flat $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Bi-terminated Si(111). (b) Grown on step-bunched 2° -off $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Bi-terminated Si(111). The thickness was submonolayer for both images. “Si” and “pn” denotes diffraction from the substrate and the pentacene film, respectively.

Table 1. Step height of step-bunched Bi-Si (111) substrates obtained with various cooling rate.

Cooling rate ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Quench	20	5
Step height (nm)	<0.5	1	3

Fig. 2. AFM images of pentacene films grown on 2° -off $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Bi-terminated Si(111). (a) Quenched from 7×7 structure. (b) cooling rate $20^\circ\text{C}/\text{min}$. (c) cooling rate $5^\circ\text{C}/\text{min}$. The substrate temperature during the deposition was 60°C .

Table 2. Edge energy of a pentacene monolayer.

Edge face	(010)	(130)	(120)	(110)	(210)	(310)	(100)
Energy(Jm ⁻²)	0.186	0.203	0.202	0.189	0.215	0.219	0.245

る。端の安定性を調べるために分子力学計算で薄膜相ペンタセン単分子層クラスターの端面のエネルギーを計算した。4.2 nm のペンタセンの単分子層の円盤をつくり、円盤をさまざまな結晶面で切断して、分子力場に MM3^{8,9)}を用いてエネルギーの増加を計算した。結果を **Table 2** に示す。我々が得た配向 ((100) 面で切断) では端のエネルギーがもっとも高くなることがわかり、単純なペンタセンの端の安定性による機構は否定された。真の機構が何かはまだわかっていないが、ヒントとなる実験事実として、Fig. 2 (c) の AFM 像でペンタセンの単層膜がステップを越えてつながっていることを指摘したい。ステップ上端 (壁) の Bi-Si とペンタセンの相互作用による特定方位の結晶核の安定化が重要なのではないかと考える。また、ステップ端での分子の運動方向の制限による動的な要因¹⁰⁾も考慮する必要がある。

3. バンド分散測定—温度依存性とその解釈

前節で述べたように、擬似単一配向したペンタセン薄膜の結晶構造は、「薄膜相」であった。21.2 eV の He-I 紫外光を用いた ARPES の結果を **Fig. 3** に示す。測定には旧 VG 社の ADE4S-400 を用いている。Fig. 3 (a), (b) はそれぞれ 130 K, 300 K で得られたものである。Fig. 3 (a) の 130 K で測定したバンド分散に対する強結合近似によるフィッティングにより transfer integral (移動積分) が **Table 3** のように求まる。バンド頂上 (この結果からは Γ -Y 中間点) における有効質量は 0.8~0.9 m_0 (m_0 は電子の静止質量) となった。基板の Bi-Si との相互作用があることは否定できず、また有限温度における分子間振動の影響が 130 K では残っていることにも注意しなければならないが、配向試料を用いることにより有機半導体の電子状態についてこのような精密な議論が可能になる。

また、Fig. 3 (b) から、300 K で測定した ARPES は強度分布がぼやけ、分散も失われているが、 Γ -X 方向は分散が残っている様子が観察された。この原因については、分子間の熱振動によって波動関数のコヒーレンスが失われる方向に強い異方性があることが考えられる。Troisi らは、バンド分散を与える分子間移動積分に異方性があることを分子動力学シミュレーションの結果から指摘している。**Fig. 4** に、文献 10) に数値として与えられている分子間移動積分の半値幅の温度変化をグラフ化して示す。 Γ -X 方向に対応する A および A' 方向で半値

Fig. 3. Band dispersion of a quasi-single crystalline pentacene monolayer formed on step bunched $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Bi-terminated Si(111) obtained from angle resolved photoelectron spectroscopy (ARPES). The photon energy was 21.2 eV. The gray scale images were obtained from the second derivative of the ARPES data. The dark color corresponding to high density of states. (a) at 130 K. (b) at 300 K.

Table 3. Transfer integral values corresponding to the molecular interaction shown in Fig. 4 inset.

Interaction in Fig. 4	A = A'	B	C
Transfer integral (meV)	-25	65	70

Fig. 4. Temperature dependence of the variance of transfer integrals plotted by using the values reported in Ref. 11).

幅が小さく、また 300 K における上昇も小さいことがわかる。

ペンタセンの他の結晶形に対する ARPES についてはいくつか報告があるが^{12, 13)}、温度変化の方向依存性の詳細な解析はここに述べた結果が初めてである。今後さまざまな有機半導体について同様の研究を進めることにより、高い移動度を得るための分子設計につながることを期待している。

4. お わ り に

有機半導体の単一配向薄膜を得る方法の一つとして、ここで示したように、ステップバンチした微傾斜無機単結晶表面の適切な終端化が有効であると考えられる。今回ペンタセンについて行った解析を今後さまざまな物質について行うことにより、高い移動度を得るための分子設計指針を与えることが一つの目標である。

謝 辞

本研究の一部は科研費・基盤研究B(17360008)、萌芽研究(19651048)およびGCOE「理工連携による化学イノベーション」の助成により行われた。

文 献

- 1) K. Hannewald, V.M. Stojanovic, J.M.T. Schellekens, P.A. Bobbert, G. Kresse and J. Hafner : Phys. Rev. B **69**, 075211 (2004).
- 2) A. Troisi and G. Orlandi : Phys. Rev. Lett. **96**, 088601 (2006).
- 3) T. Shimada, H. Nogawa, T. Hasegawa, R. Okada, H. Ichikawa, K. Ueno and K. Saiki : Appl. Phys. Lett. **87**, 061917 (2005).
- 4) A. Al-Mahboob, J.T. Sadowski, Y. Fujikawa, K. Nakajima and T. Sakurai : Phys. Rev. B **77**, 035426 (2008).
- 5) T. Shimada, A. Suzuki, T. Sakurada and A. Koma : Appl. Phys. Lett. **68**, 2502 (1996).
- 6) T. Suzuki, T. Shimada, K. Ueno, S. Ikeda, K. Saiki and T. Hasegawa : Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **965**, S06-19 (2007).
- 7) T. Suzuki, T. Shimada, K. Ueno, S. Ikeda, K. Saiki, T. Hasegawa, M. Sasaki and K. Inaba : Appl. Phys. Lett. in press.
- 8) N.L. Allinger, Y.H. Yuh and J-H. Lii : J. Am. Chem. Soc. **111**, 8551 (1989).
- 9) P. Ren and J.W. Ponder : J. Phys. Chem. B **107**, 5933 (2003).
- 10) T. Shimada, H. Ichikawa and K. Saiki : Appl. Phys. Lett. **89**, 141912 (2006).
- 11) A. Troisi and G. Orlandi : J. Phys. Chem. A. **110**, 4065 (2006).
- 12) N. Koch, A. Vollmer, I. Salzmann, B. Nickel, H. Weiss and J.P. Rabe : Phys. Rev. Lett. **96**, 156803 (2006).
- 13) H. Kakuta, T. Hirahara, I. Matsuda, T. Nagao, S. Hasegawa, N. Ueno and K. Sakamoto : Phys. Rev. Lett. **98**, 247601 (2007).