

温度可変 2 次元すれすれ入射 X 線回折を利用した 巨大ゼーベック効果を発現する有機熱電材料の薄膜構造解析



Crystal Structure Analyses of Organic Semiconductor Thin Films with Variable-temperature Two-dimensional Grazing Incidence X-ray Diffraction

奈良先端大物質¹、岩手大工²、JASRI³ ○(DC)阿部 竜¹、鄭敏喆¹、小島広孝¹、
菊池 護²、渡辺 剛³、小金澤智之³、廣沢一郎³、吉本則之²、辨天 宏明¹、中村雅一¹
NAIST¹, Iwate Univ.², JASRI³ ○(DC)R. Abe¹, M.-C. JUNG¹, H. Kojima¹, M. Kikuchi²,
T. Watanabe³, T. Koganezawa³, I. Hirosawa³, N. Yoshimoto², H. Benten¹, M. Nakamura¹
E-mail: abe.ryo.ae0@ms.naist.jp

近年、2 次元すれすれ入射 X 線回折 (2D-GIXD) を用いた有機薄膜の構造解析が確立されはじめている^[1-3]。有機低分子半導体薄膜では、隣接分子間のファンデルワールス相互作用が弱いために結晶構造が温度によって比較的容易に変調される。その結果、分子間で π 軌道の重なりが変化し、キャリア輸送性が大きく変化する。とりわけ、薄膜の構造は基板による影響のために、単結晶の構造とは異なる。薄膜構造を的確に把握する方法として、X 線回折の逆格子空間マッピング法^[4]が知られている。本研究では、シンクロトロン X 線源を用いて温度変調 2D-GIXD 測定を行い、逆格子空間マッピング法による解析から、有機低分子薄膜の格子パラメータを評価する。

2D-GIXD 測定は、SPRING-8 の BL19B2 ビームラインの多軸回折計と二次元検出器 PILATUS 300K を組み合わせて実験を行った。X 線エネルギーは 12.40 keV、入射角は 0.12°に設定し、各測定温度において露光時間 30 秒間で回折パターンを記録した。

Fig. 1(a)は、280 K におけるジナフトチエノチオフェン(DNTT)薄膜の 2 次元回折パターンを示す。これらの回折スポットの位置から、単位セルの c^* 軸は基板に対して垂直であり、基板面内方法にランダムな配向を示す多結晶膜であることが分かった。Fig. 1(a)における主要な回折スポットを抜き出した Fig. 1(b)に対して、逆格子空間マッピング法による回折スポットの計算を行った。各スポットのミラー指数は、既知の単結晶構造^[5]との対応から同定した。格子パラメータ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)は逆格子マッピング法において最小二乗法を用いて推定した。Fig. 2 に DNTT 薄膜の格子パラメータの温度依存性を示す。293 K における単結晶の格子パラメータ($a = 6.187 \text{ \AA}, b = 7.662 \text{ \AA}, c = 16.208 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ, \beta = 92.49^\circ, \gamma = 90^\circ$)^[5]と比較すると、 c 軸は薄膜の方が単結晶よりも長く、分子が基板上により垂直に配向している効果が示されている。また、昇温により、 a および b 軸は 0.06 $\text{\AA}$ だけわずかに減少し、 c 軸は 0.20 $\text{\AA}$ と比較的大きく減少した。さらに、格子角の変化は、結晶系が単斜晶系から三斜晶系への変化を示唆している。このような構造相転移は DNTT ではこれまで知られておらず、隣接分子間のファンデルワールス相互作用のわずかな変化によって引き起こされたと考えられる。講演では、その他の半導体低分子薄膜の解析結果についても報告する。

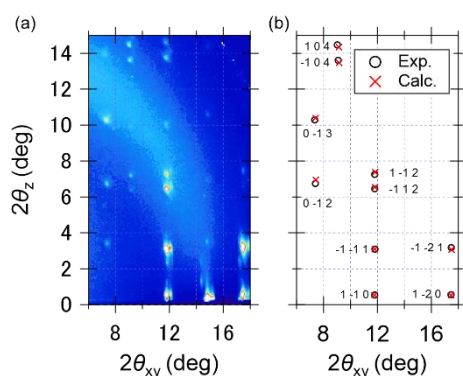


Fig. 1 (a) 280 K における DNTT 薄膜の 2 次元回折パターンと(b)逆格子マッピング法の結果

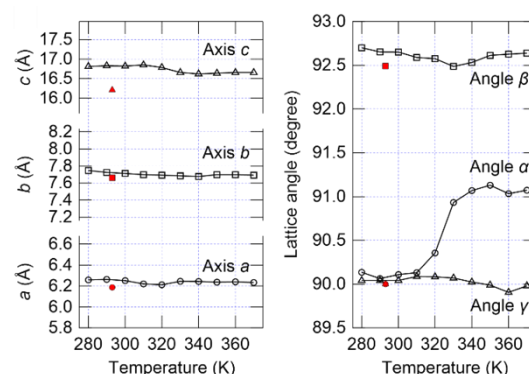


Fig. 2 格子パラメータの温度依存性 (赤色の塗りつぶしは単結晶構造を示す)

[1] H. Yoshida *et al*, Appl. Phys. Lett. **89**, 101919 (2006). [2] T. Kakudate *et al*, Appl. Phys. Lett. **90**, 81903 (2007). [3] S. Schieffer *et al*, J. Am. Chem. Soc. **129**, 10316 (2007). [4] H. Yoshida *et al*, Appl. Phys. Lett. **90**, 18 (2007). [5] T. Yamamoto *et al*, J. Am. Chem. Soc. **129**, 2224 (2007).