

有機薄膜における巨大熱電効果発現機構解明のための  
2D-GIXD による構造相転移解析  
Analysis of Structural Phase Transition Using 2D-GIXD  
for the Elucidation of Giant Seebeck Effect in Organic Thin Films

中村 雅一<sup>a</sup>, 小島 広孝<sup>a</sup>, 阿部 竜<sup>a</sup>, 松原 亮介<sup>a</sup>, 小栗 貴文<sup>b</sup>,  
菊池 護<sup>b</sup>, 吉本 則之<sup>b</sup>, 渡辺 剛<sup>c</sup>, 小金澤 智之<sup>c</sup>  
Masakazu Nakamura<sup>a</sup>, Hirotaka Kojima<sup>a</sup>, Ryo Abe<sup>a</sup>, Ryosuke Matsubara<sup>a</sup>, Takafumi Oguri<sup>b</sup>,  
Mamoru Kikuchi<sup>b</sup>, Noriyuki Yoshimoto<sup>b</sup>, Takeshi Watanabe<sup>c</sup>, Tomoyuki Koganezawa<sup>c</sup>

<sup>a</sup>奈良先端科学技術大学院大学, <sup>b</sup>岩手大学, <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Nara Institute of Science and Technology, <sup>b</sup>Iwate University, <sup>c</sup>JASRI

特定温度域で巨大ゼーベック係数を示す有機低分子薄膜について、その発現機構を明らかにするために、真空チャンバー中で試料温度を変化させながらすれすれ入射 2 次元 X 線回折による結晶構造の評価を行った。C<sub>60</sub> 薄膜では、予想に反して 225~360 K の範囲内で明確な構造遷移は認められなかった。同温度範囲でゼーベック係数の劇的な変化が起こることから、巨大ゼーベック効果は格子の変化では説明できないものである可能性が高い。一方、ベンゾポルフィリン類では、回折ピークの半値幅が温度によって複雑な挙動を示した。複数の分子振動のうちの特定のものが巨大ゼーベック効果と関わっていることが疑われる。

キーワード： フラーレン、ベンゾポルフィリン、ゼーベック効果、  
すれすれ入射 2 次元 X 線回折、真空蒸着その場 X 線回折

#### 背景と研究目的：

近年、環境発電の必要性が高まってきており、熱から電気エネルギーを回収する熱電変換素子に注目が集まっている。特に低温排熱を有効に利用するために、薄型でフレキシブルな熱電変換素子が望まれており、そのための有機系熱電材料の研究が世界的に盛んになってきている。実験責任者らは、有機材料特有の新奇熱電メカニズムの発現を期待して、広範な材料群の熱電特性評価を進めてきた[1, 2]。その過程で、多結晶薄膜状態において巨大なゼーベック係数を有する有機低分子材料が複数発見された[3]。その発現機構はいまだ明確になっていないが、熱電特性の温度依存性などから、温度による分子パッキング構造のごくわずかな変化が関与していることが疑われる。そこで、これを明確にするために、真空チャンバー中で試料温度を変化させながらすれすれ入射 2 次元 X 線回折(2D-GIXD)による結晶構造変化の評価を行った。

#### 実験：

全ての実験は、BL19B2 の HUBER 社製多軸ゴニオメータに、岩手大グループが開発した小型真空蒸着その場 X 線回折評価チャンバー[4, 5]を取り付けて行った。チャンバー中の加熱冷却ステージに試料を水平に設置し、波長 1 Å の平行 X 線を、入射スリットによって横 0.5 mm、縦 0.1 mm に整形し、基板面に対して約 0.12°ですれすれ入射させる全反射条件で回折実験を行った。回折像は、PILATUS300K 二次元検出器によって 30 秒積算することによって取得した。

300 K 付近において巨大ゼーベック係数を示すことが確認されている C<sub>60</sub> フラーレン薄膜については、電気特性が大気暴露によって敏感に変化することが知られているため、オンサイトでの成膜後試料を大気に曝さず、その場 2D-GIXD 観察を行った。酸化膜付きシリコン基板を上記チャンバーに設置し、室温にて 17 nm 程度の膜厚まで蒸着後、360 K で 1 時間アニール処理を行った。その後、360 K → 225 K → 360 K と温度を変化させて 2D-GIXD 観察を行った。

360 K 付近において巨大ゼーベック係数が出現することが知られている 2 種のベンゾポルフィリン誘導体については、あらかじめガラス基板上に別の真空チャンバーで約 200 nm 真空蒸着した薄膜試料を用いた。上記チャンバーに試料を設置し、真空中 360 K で 1 時間アニール処理を行っ

た後に、360 K → 180 K → 360 K と温度を変化させて 2D-GIXD 観察を行った。

**結果および考察：**

・ C<sub>60</sub> フラーレン薄膜における結晶構造の温度依存性

図 1(a)に 225 K における 2D-GIXD パターンを示す。主要なリングパターンのうち内側の比較的幅広いものは C<sub>60</sub> 結晶によるもの、外側の比較的狭いものおよびスポット状の回折はチャンバーの Be 窓に起因するものと同定された。図 1(b)に回折パターンを周方向に平均した 2θ プロファイルを示す。図中に示された、fcc および hcp 結晶の回折として知られているピーク位置[6]との比較から、主要なピークは、低角側から(a) fcc(111)、(b) fcc(220)、(c) fcc(311)と fcc(222)の複合と同定される。ただし、(a)には hcp(101)、(c)には hcp(112)および hcp(201)の混在が、また、(b)と(c)の間に hcp(103)の存在が疑われる。

本実験では X 線照射領域の奥行きによって検出器上での回折ピークが広がるが、この試料の場合、特に低角側ではピーク形状からその影響は少ないと判断される。そこで、fcc(111)の半値全幅から Scherrer の方法(Scherrer 定数は 0.95 とした[7])によって結晶子サイズを求めたところ、面外・面内方向共に約 10 nm と見積もられた。これは、同等試料の原子間力顕微鏡観察によって判別された結晶粒サイズとほぼ同じである。従って、この薄膜では約 10 nm サイズの等方的微結晶(約 1000 分子からなるクラスター)がランダム配向していると考えられる。

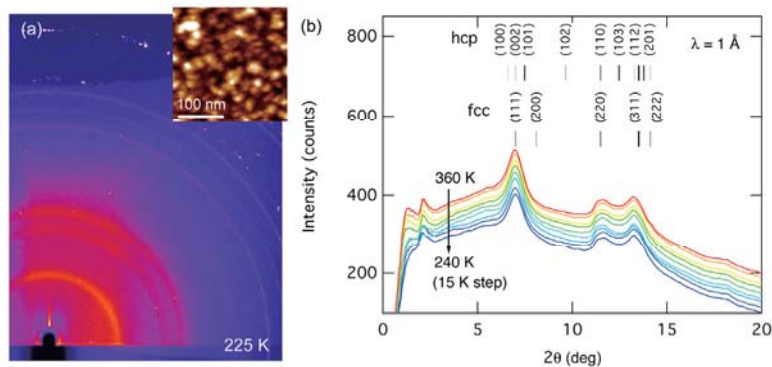


図 1. C<sub>60</sub> フラーレン薄膜の温度可変 GIXD 測定結果：(a) 225 K における 2D-GIXD パターン、および、(b) 降温サイクルについて、回折パターンを周方向に平均した 2θ プロファイル。(a)の挿入図は、同等試料の原子間力顕微鏡による高さ像である。

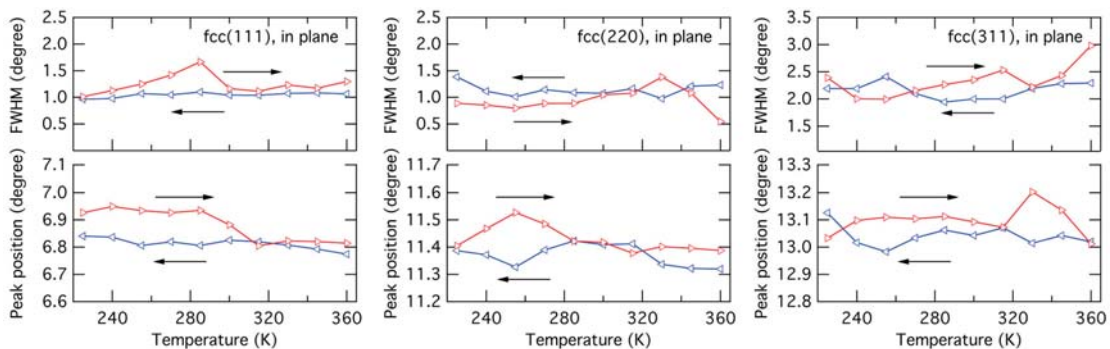


図 2. C<sub>60</sub> フラーレン薄膜における面内回折ピークの半値全幅とピーク位置の温度依存性。

図 2 に、これら主要ピークの面内方向回折成分(水平から 1~11°)をガウス関数でフィッティングさせることにより求めた半値全幅とピーク位置の温度依存性を示す。ピーク間で相関のない不規則な値のばらつきが見られるが、これは試料と X 線とのアライメントエラーが観察温度ごとに不規則にずれることに起因すると考えている。これを念頭に置いた上で、C<sub>60</sub> 格子の熱膨張によると考えられるピーク位置の単調シフトは全てのピークにおいて認められるが、全てのピークに共通する明瞭な構造遷移はこの測定精度の範囲内で認められない。これは、面外方向回折成分でも同様であった。単結晶では、250~260 K で分子の回転状態が変化することによる fcc から sc への構造遷移が報告されているのに対して、今回の実験ではそれに相当する変化も観測されていないことになる。この結果は、この試料のような微結晶薄膜では、この温度範囲で明瞭な構造遷移が

現れないということを示しているものと考えられる。

一方、同様の薄膜について実験責任者らの研究室で *in-situ* 熱電特性評価を行ったところ、310 K 付近および 340 K 付近において導電率活性化エネルギーの不連続な変化が、また、300~330 K の範囲にわたってゼーベック係数の 2 桁にわたる劇的な変化が確認されている。従って、C<sub>60</sub> 薄膜の巨大ゼーベック効果には、X 線回折では判別困難な変化によるキャリア輸送機構の遷移が関係していると考えられるべきであろう。

・ベンゾポルフィリン類薄膜における結晶構造の温度依存性

図 3 に、無置換ベンゾポルフィリン(BP)薄膜についての主要な温度可変 GIXD 測定結果を示す。図 3(a)の回折像から、基板面に対して特定の結晶面が配向する傾向が見られる。図 3(b)に、降温サイクルにおける平均  $2\theta$  プロファイルを示す。ほとんど全ての回折ピークが降温とともにやや高波数側にシフトしている。また、波数 8.9 および 9.5 nm<sup>-1</sup> 付近には、180 K において新たな回折ピークが出現している。なお、この試料では、いずれのピークも二重になっており、その位置の差は高角側ほど大きくなっている。これは、X 線照射領域の奥行きによって高角側ほど検出器上での回折ピークが広がるのに対し、この試料のピーク半値幅が比較的小さい上に 2 カ所の離れた位置において強い回折が生じているためであると考えられる。そこで、以下の解析では、同一の回折面方位によると考えられるピークの組について、ピーク位置および半値幅の平均をとることにした。図 4 に、代表的な 3 つのピークにおける半値全幅とピーク位置の温度依存性を示す。ピーク 1 は主に面外方向に、ピーク 2 は比較的ランダムな方向に、ピーク 3 は主に斜め方向に強い回折を持つものである。ピーク位置については、いずれのピークも概ね温度上昇に伴って単調に低角側にシフトしている。一方、半値全幅はやや複雑な挙動を示し、温度上昇とともに減少した後一定になるものと、再び増加に転じるものに分かれている。

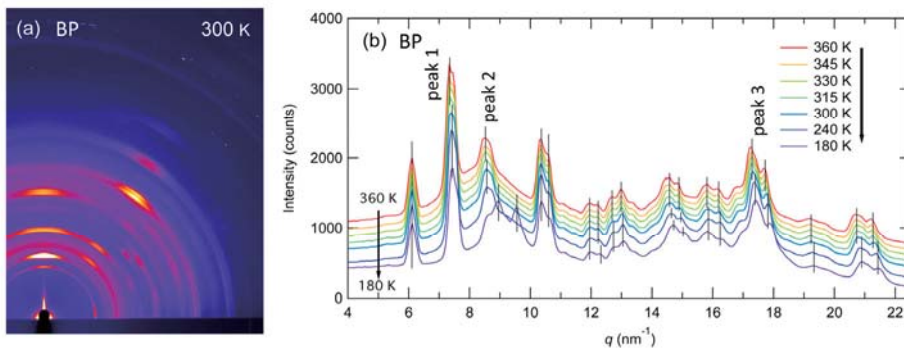


図 3. BP 薄膜の温度可変 GIXD 測定結果: (a) 300 K における 2D-GIXD パターン、および、(b)降温サイクルについて、回折パターンを周方向に平均した  $2\theta$  プロファイル。

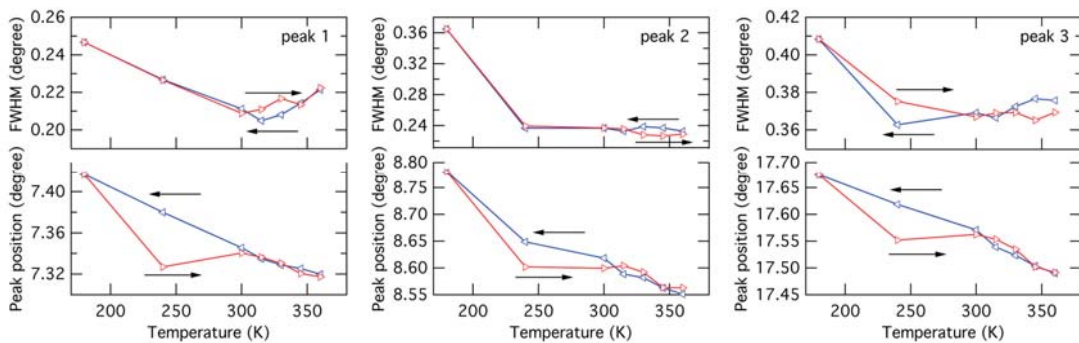


図 4. BP 薄膜における代表的な回折ピークの半値全幅とピーク位置の温度依存性。

図 5 に、アルキル置換ベンゾポルフィリン(C<sub>12</sub>BP)薄膜についての主要な測定結果を示す。BP より回折ピークがブロードであるが、基板法線方向は長周期の、面内方向は短周期の構造が優勢となっており、基板面と分子長軸が垂直になる傾向が強いと考えられる。図 6 に、代表的な 3 つのピークにおける半値全幅とピーク位置の温度依存性を示す。この試料においても、ピーク位置は概ね温度上昇に伴って単調に低角側にシフトしているが、半値全幅がピークによって異なる挙



動を示す傾向はより強くなっている。半値幅が特に広い複合ピークと考えられるもの(5)を除くと、温度上昇とともに半値全幅が単調増加するもの(1、4、8)と、300 K 前後で極小値を示すもの(2、3、6、7)に分かれている。

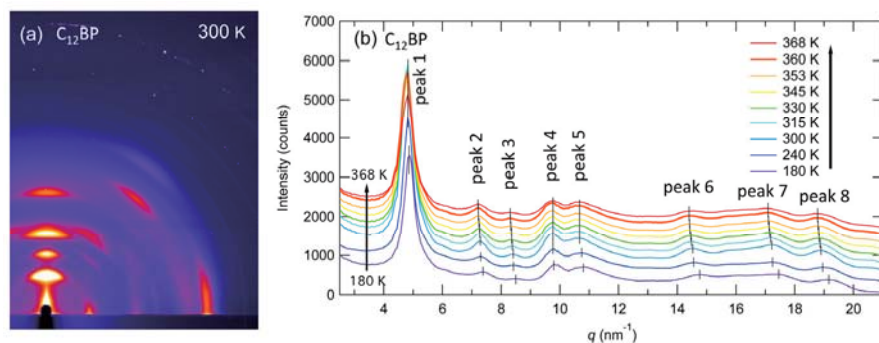


図 5.  $C_{12}BP$  薄膜の温度可変 GIXD 測定結果 : (a) 300 K における 2D-GIXD パターン、および、(b)昇温サイクルについて、回折パターンを周方向に平均した  $2\theta$  プロファイル。

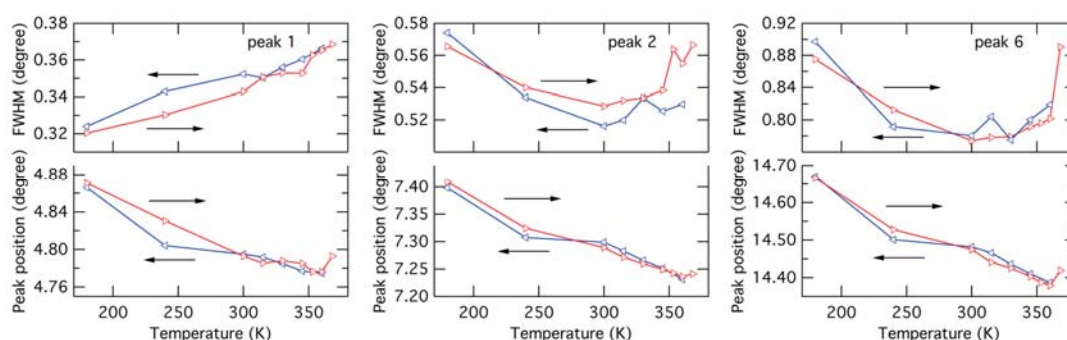


図 6.  $C_{12}BP$  薄膜における代表的な回折ピークの半値全幅とピーク位置の温度依存性。

これらの試料については、成膜直後に熱電特性評価を行っている。電気伝導率はいずれの試料も温度上昇とともに増加するが、BP のほうが 100 倍程度大きく、その活性化エネルギーも小さいことが判明している。今回の測定によって BP のほうが結晶性が高いことが示されたことから、導電率の差は専らキャリア移動度の差によって生じていると考えられる。一方、ゼーベック係数は、300~320 K ではあまり変化せず、320~360 K では温度とともに増加する傾向が確認されている。後者の範囲は、温度とともに半値幅が増加する温度域と重なっていることから、複数の分子振動のうち特定のものが巨大ゼーベック効果に関与していることが疑われる。今後、分子動力学シミュレーションなどによって分子の振動モードごとの結晶構造および電荷移動特性への影響を調べるなどして、この現象と特殊なゼーベック効果との関わりを明らかにしてゆく必要があると思われる。

#### 今後の課題：

ベンゾポルフィリン類において、回折ピークの半値全幅が温度によって興味深い変化を示すことが確認された。熱電測定と温度変化 2D-GIXD それぞれの実験上の制約により、測定可能な温度範囲がずれていることが課題である。構造と物性の相関がより明確になるよう、双方の実験装置に改良を加えた上で再チャレンジしたい。

#### 参考文献：

- [1] M. Nakamura et al., *MRS Proceedings*, **1197**, 1197-D09-07 (2010).
- [2] M. Ito et al., *Appl. Phys. Express*, **7**, 065102 (2014).
- [3] 中村雅一、応用物理、**82**, 954 (2013).
- [4] T. Watanabe et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **588**, 18 (2012).
- [5] 吉本則之 他、表面科学、**35**, 190 (2014).
- [6] B.W. van de Waal, *Chem. Phys. Lett.* **202**, 341 (1993).
- [7] R. Matsubara et al., *Org. Electron.* **12**, 195 (2011).