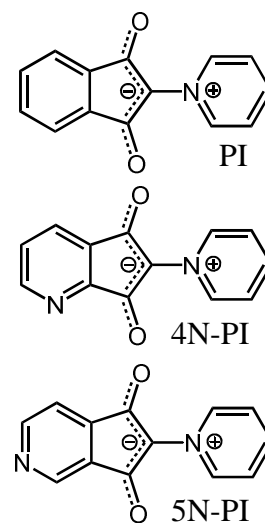


(京大化研) ○堤潤也、吉田弘幸、佐藤直樹

【序】 Pyridinium 1,3-dihydro-1,3-dioxo-2*H*-inden-2-ylide (PI) は分子内の電荷が偏在した両性イオン分子であり、4N-PI と 5N-PI はそのインダンジオン部位のそれぞれ 4 位と 5 位の炭素原子を窒素原子で置換した分子である。PI と 5N-PI は隣接分子が反平行に配列した中心対称性の結晶構造をとるが、4N-PI は総ての分子が同方向に配列した非中心対称性の結晶構造を示す [1]。シリコン自然酸化膜上に作製したこれらの分子の真空蒸着薄膜について、4N-PI のみ膜厚 300 nm で誘電分極 0.16 mC m^{-2} の自発分極を示し、それが膜構造の非中心対称性に基づくと考えられることを既に報告している [2]。しかし、この誘電分極の値は、分子双極子と結晶構造から計算した値 (70 mC m^{-2}) より二桁も小さい。この値の違いについて考えるため、本研究では 4N-PI の膜構造を薄膜 X 線回折により精査した。



【実験】 自然酸化 Si(111) 基板をアセトンで 30 分間超音波洗浄し、低圧水銀灯を用いて 1 時間 UV オゾン処理を行った後、真空槽 (10^{-5} Pa) に導入して $300 \text{ }^\circ\text{C}$ で 2 時間加熱した。合成・精製した 4N-PI を試料とし、この基板の上に蒸着速度 1 nm min^{-1} で膜厚 150 nm の薄膜を作製した。薄膜 X 線回折は Rigaku ATX-G の三つの測定モードを用いて行った。In-plane 測定と out-of-plane 測定により薄膜の表面垂直方向と平行方向の回折パターンをそれぞれ測定し、極点測定により膜の配向性を調べた。

【結果と考察】 図 1 に in-plane 測定と out-of-plane 測定による 4N-PI 薄膜の X 線回折パターンを示す。これらのパターンが単結晶構造からシミュレートした回折パターンとよく一致することから、薄膜中でも単結晶と同じ反転非対称な秩序構造が保たれていると考えられる。回折パターンの強度は out-of-plane 測定に対し 110 面の回折が強く現れており、4N-PI 薄膜中の分子配向が図 2 に示すような 110 配向をとっていることを示唆している。

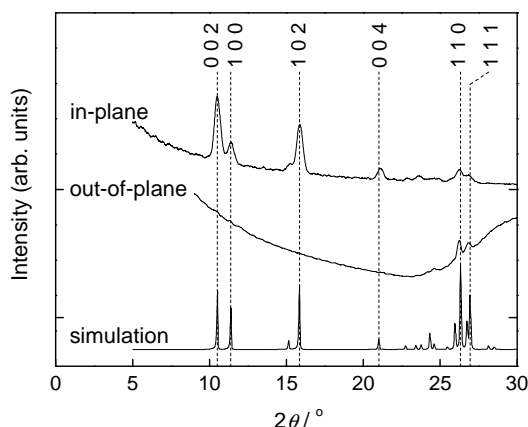


図 1. In-plane 測定と out-of-plane 測定から得た 4N-PI 薄膜の X 線回折パターン。単結晶構造からシミュレートした回折パターンも示した。

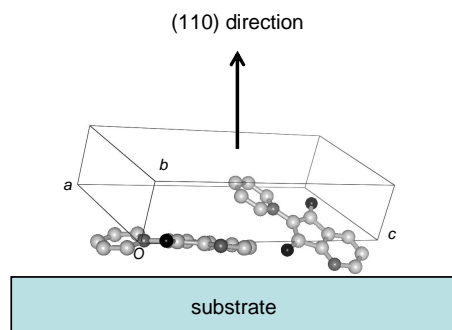


図 2. In-plane 測定と out-of-plane 測定から推定した 4N-PI 薄膜中の分子配向。

極点測定により 4N-PI 薄膜の配向性を精査した。極点測定では、特定の回折面に着目し、その回折強度が最大になる角度から回折面の向きを調べることができる。図 3 の測定結果で、 α は膜表面法線方向からの角度、 β は膜面内での向きを表す角度である。110 面の回折強度が $\alpha = 0^\circ$ で最大になっていることから、4N-PI 薄膜が 110 配向していることが分かる。一方、111 面と 100 面の回折強度はそれぞれ $\alpha = 10^\circ$ と $\alpha = 61^\circ$ で最大になる。これらの角度は、110 面がそれぞれ 111 面と 100 面となす角度 11° 、 64° とよく一致する。この結果からも 4N-PI 薄膜の 110 配向が支持される。

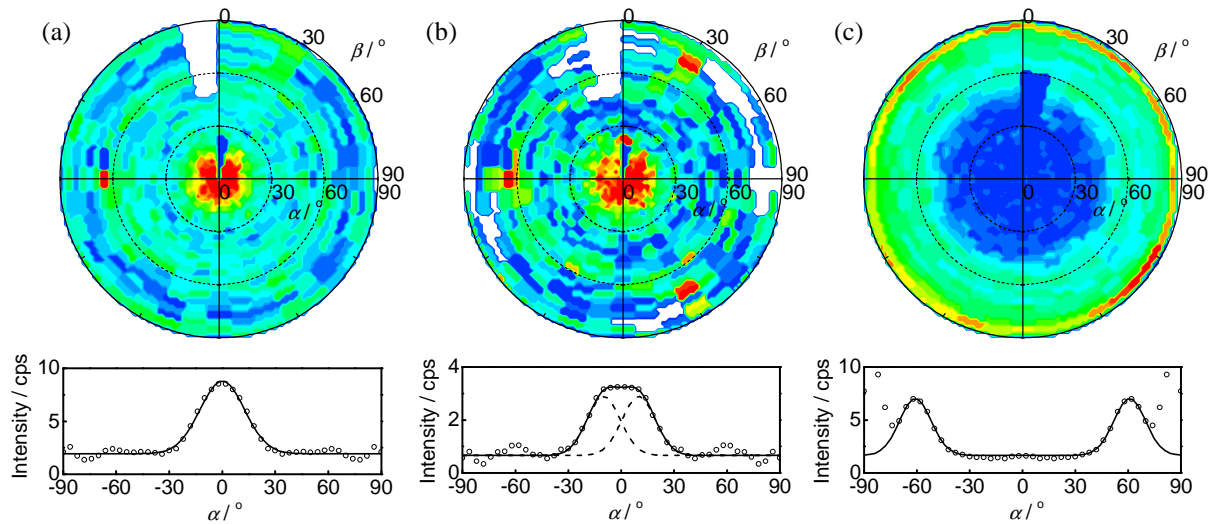


図 3. 4N-PI 薄膜の (a) 110 面、(b) 111 面、(c) 100 面の極点図とその断面図。

分子双極子の計算値 ($2 \times 10^{-29} \text{ C m}$) を用いて 4N-PI 薄膜の 110 方向の誘電分極を計算したところ、 30 mC m^{-2} となった。この値は、最大の誘電分極を与える $10\bar{1}$ 方向の値 (70 mC m^{-2}) の半分以下である。このように、110 配向している 4N-PI 薄膜では、誘電分極が最適配向の場合より有意に小さいことが分かった。しかし、この値は実測値 (0.16 mC m^{-2}) よりまだ二桁大きい。その原因の一つとして、膜中の結晶子の配向についての乱れが考えられる。図 3(a) の極点図は、110 面の配向について $\alpha = 0^\circ$ のまわりに約 30° もの分布を示している。このような配向の乱れが 4N-PI 薄膜の小さな誘電分極を導いている可能性がある。この外にも、薄膜中に含まれる非晶性部分の影響が考えられる。結晶性の高い膜が得られるペンタセン薄膜に比べて、同じ条件で作製した 4N-PI 薄膜の回折強度は 30 分の 1 以下になる。このことは、4N-PI 薄膜が秩序性に乏しい領域とくに非晶性部分を多く含んでいることを示唆しており、これらの構造の乱れが 4N-PI 薄膜の自発分極を抑制している可能性がある。したがって、高い秩序をもつ薄膜が調製できれば、大きな誘電分極が実現できよう。

《参考文献》

- [1] 堤潤也、吉田弘幸、佐藤直樹、Inta MUZIKANTE、Ojars NEILANDS、第 84 春季年会 2A7-11 (2004).
- [2] 堤潤也、吉田弘幸、佐藤直樹、第 15 回有機結晶シンポジウム P-16 (2006).