微小角入射 X 線回折による ペンタセン単結晶上 C₆₀ エピタキシャル被覆層の構造決定[†]

鶴田諒平¹・水野裕太²・細貝拓也³・小金澤智之⁴・石井久夫^{2,5}・中山泰生¹

¹東京理科大学大学院理工学研究科工業化学専攻 ☎ 278-8510 千葉県野田市山崎 2641

²千葉大学大学院融合科学研究科 ☎ 263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

³産業技術総合研究所計量標準総合センター ☎ 305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 つくば中央第二

⁴高輝度光科学研究センター ☎ 679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

⁵千葉大学先進科学センター ☎ 263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

(2016 年 5 月 1 日受付 ; 2016 年 5 月 17 日掲載決定)

Structural Determination of the Epitaxial C₆₀ Overlayer on the Pentacene Single Crystal by Grazing Incidence X-ray Diffraction

Ryohei TSURUTA¹, Yuta MIZUNO², Takuya HOSOKAI³, Tomoyuki KOGANEZAWA⁴, Hisao ISHII^{2,5}
and Yasuo NAKAYAMA¹

¹Graduate School of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510

²Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522

³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568

⁴Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198

⁵Center for Frontier Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522

(Received May 1, 2016 ; Accepted May 17, 2016)

Engineering of the donor-acceptor molecular contacts is one of the most crucial demands for development of organic semiconductor devices such as organic solar cells. In the present study, surface science methodologies are applied to a molecular pn-heterojunction for accurate investigation of the contact structures ; namely the single crystal surfaces of pentacene are used as “substrates” for building well-defined interfaces with C₆₀ overlayers whose crystallographic structures are defined by means of grazing incidence x-ray diffraction (GIXD). A heteroepitaxial relationship of the (111)-oriented face-centered cubic C₆₀ lattice on the pentacene single crystal surface is clearly demonstrated. The present high-resolution GIXD measurements also reveal significantly wide average crystalline size of over 100 nm of these heteroepitaxial C₆₀ overlayers.

KEYWORDS : fullerene, pentacene single crystal, heteroepitaxy, organic pn-junction, grazing incidence x-ray diffraction

1. は じ め に

近年, 有機 EL や有機薄膜太陽電池に代表される有機半導体デバイスの研究が多く進められている。一般の半導体デバイスにおいて, その pn 接合の構造を制御する

ことは高性能なデバイスを開発するための非常に重要な課題である。有機半導体デバイスの場合, 「pn 接合」とはドナー (p 型有機半導体) とアクセプター (n 型有機半導体) との分子間ヘテロ接合に他ならず, 接合部の構造を分子レベルで造形することがデバイス設計の究極の目標となる。たとえば, 有機薄膜太陽電池の開発は, ショットキー型^{1,2)}からドナー・アクセプター平面ヘテロ接合の導入³⁾にはじまり, いわゆるバルクヘテロ接合構

[†] 第 35 回表面科学学術講演会 (2015 年 12 月 1 日~3 日) にて発表

E-mail : nkym@rs.tus.ac.jp

造の考案⁴⁾と相分離を利用した界面テクスチャの整形⁵⁾, 近年では分子間接合配向の制御⁶⁾と, 界面設計をより精緻化する方向に発展してきた。しかしながら, デバイス内部のヘテロ接合部の構造や, それが特性に及ぼす影響についての理解は進展しつつあるものの, 分子レベルで接合が形成されるメカニズムや構造を決定する要因に関する実証的な研究は遅れているのが現状である。

半導体ヘテロ接合の形成メカニズム, あるいは界面における分子の振舞いを解明する上で, 表面科学の果たしてきた役割は大きい。表面科学研究の最も基本的な考え方は, 単結晶表面のような均質かつ高秩序な「基板」を試料として用いることで, 界面現象の本質をとらえることにある。この意味で, 有機半導体分子間のヘテロ接合に関する表面科学研究は, 現在のところごく限られているといわざるをえない。その一因として, 「基板」となる有機半導体単結晶そのものに対し, 光電子分光法に代表される表面物性評価手法の適用が困難であったことがあげられる。これに対し, 近年の計測手法の進展により, 有機半導体単結晶の表面電子物性評価が可能となり⁷⁻¹³⁾, 有機分子間のヘテロ接合を表面科学の方法論によって研究する土台が整いつつある。

本研究では, 代表的な p 型有機半導体材料であるペンタセン ($C_{22}H_{14}$) と n 型分子材料として知られる C_{60} との pn ヘテロ界面を研究対象とした。両者の組み合わせは基本的な有機薄膜太陽電池を構成することが知られており¹⁴⁾, その接合部の形成過程については実験・計算ともに豊富な研究例がある¹⁵⁻²⁰⁾。一方で, これまで実験的研究のほとんどはペンタセンの多結晶薄膜を基板として用いており, 試料自体の構造の不均一性のため, 分子間の接合構造の詳細には不明確性が残されていた。本研究では, ペンタセン単結晶 (PnSC) を基板として用いることで高秩序な分子間ヘテロ接合を作製し, シンクロトロン放射光を用いた微小角入射 X 線回折法 (GIXD) によって, C_{60} との分子間接合構造を詳細に分析した。その結果, PnSC 表面上で C_{60} が平均で 100 nm 以上の結晶子サイズを有する高品質なエピタキシャル被覆層を形成することを解明したので, 本稿にて報告する。

2. 実験

本研究で用いた PnSC は高純度 N_2 ガス中での気相再結晶法 (物理気相成長法) によって作製した。得られた数 mm 角の薄片状の結晶をシリコンウェハ上に静電気力で貼り付け, PnSC 「基板」とした。これを 3×10^{-7} Pa の真空中に導入し, 厚さ 20 nm の C_{60} 被覆層を蒸着速度 0.03 nm/sec にて室温で真空蒸着して高秩序 pn ヘテロ界面試料を作製した。

GIXD 測定は SPring-8 BL46XU にて行った。入射 X 線の波長は 1.00 Å, 視射角は表面平行方向から 0.12° に固定し, X 線入射方向に対して試料の面内方位角 ϕ を走査して測定した。2 次元回折像は大面積光子計数型 2 次元 X 線検出器 PILATUS100K または 300 K を用いて取得した。カメラ長は試料の ϕ 回転中心から 175.0 mm に固定している。この条件では, 得られる結果の角度分解能は入射 X 線の照射領域の拡がりによって制約される。より高分解能での回折条件の決定には, Ge(111) アナライザ結晶および NaI シンチレーションカウンタ (0 次元検出器) を用いて高角度分解能測定を行った。具体的には, それぞれの試料に対し, まず ϕ を 0.5° 刻みで反時計回りに 360° 回転させながら二次元 GIXD (2D-GIXD) 像を取得し, 回折パターンの面内方位角依存性を決定する。その上で, 得られた 2D-GIXD 像上でペンタセンおよび C_{60} の代表的な回折スポットが現れる ϕ を確認し, それぞれの回折スポットに対して予想される回折角に 0 次元検出器を合わせた状態で最大の回折強度が得られる試料の面内方位角を決定した上で, 0 次元検出器を面内 (2θ) 方向に動かし, 詳細な回折スポットプロファイルを取得した。測定はすべて室温・大気中で行った。

3. 結果と考察

3.1 Pn-SC 「基板」の表面 X 線回折

Fig. 1 (a) に, PnSC ($\bar{1}00$) 回折が現れる面内方位角で得られた 2D-GIXD 像を示す。以下, この方位角を $\phi = 0^\circ$ とし, 反時計回りを正として試料の面内方位角を表示する。また, 散乱ベクトル q の面内, 面外成分をそれぞれ q_{xy} , q_z と表し, 波数の単位はすべて nm^{-1} で表記する。 $(q_{xy}, q_z) = (0, 0.408)$ および $(0, 0.816)$ に現れるスポットはそれぞれ PnSC (001), (002) に帰属でき, 用いた PnSC 試料表面が c^* 軸配向であることが確認された。図中, 四角で囲った領域を拡大した回折像を Fig. 1 (b) に示す。回折スポットの中心が $q_z = 0$ の線より正側に位

Fig. 1. (a) A 2D-GIXD image of a PnSC sample. (b) A magnified image around the PnSC ($\bar{1}00$) spot in (a). (c) A magnified 2D-GIXD image in the same area of (b) but taken at $\phi = 180^\circ$.

置していることが見てとれる。一方、 $\phi = 180^\circ$ で得られた同じ領域の 2D-GIXD 像 (Fig. 1 (c)) では、出現する回折スポットの強度中心は $q_z = 0$ よりも負側の領域に寄っている。ここで、報告されている結晶構造²¹⁾から計算される q_z の値は、PnSC(100), ($\bar{1}00$)について、それぞれ、 -0.01954 nm^{-1} , 0.01954 nm^{-1} である。このことから、 $\phi = 0^\circ$ において見られる回折スポットが PnSC($\bar{1}00$) からのものであるのに対し、 $\phi = 180^\circ$ にて生じるものが PnSC(100) 回折であると、両者を識別できる。なお、「基板」の良好な単結晶性を反映し、方位角をずらすとこれらのスポットが完全に消滅することが確認された。

ペンタセンの単結晶は三斜晶系に属する。この場合、 c^* 軸配向の結晶の表面としては (001) 面と ($00\bar{1}$) 面の可能性があるが、これらは厳密には等価ではなく、表面格子は互いに鏡像の関係になる。両者は、 a^* 軸に対する b^* 軸の方位から識別することが可能である。今回の試料については、 $\phi = 85^\circ$ において PnSC(011) に由来する回折スポットが $(q_{xy}, q_z) = (0.215, 0.812)$ に現れる。このことから、Fig. 2 に示した回折条件より、今回用いた PnSC 試料の表面は (001) 面であると決定できる。

回折スポットの線幅は、原理的には散乱波の可干渉長を反映する。すなわち、回折強度の半値全幅が β であるとき、可干渉長 τ は下記の Scherrer の式によって与えられる²²⁾。

Fig. 2. (color online). A diagram representing x-ray scattering geometries of the PnSC($\bar{1}00$) [dashed arrow] and (011) [solid arrow] diffractions. The reciprocal lattice points of the PnSC(001) surface are displayed as cross marks. The radius of the circle corresponds to the x-ray wave vector length. The direction of the principal axis (a -axis) of the PnSC in the real space is also displayed as an arrow at the bottom-right. In this image, clockwise rotation of the x-ray directions with respect to the reciprocal lattice is equivalent to the $+\phi$ rotation of the sample azimuthal angle with respect to the x-ray direction.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\cos \theta} \frac{1}{\beta}$$

ここで、 λ は X 線の波長、 θ は散乱角、 K は構造因子である。試料内における結晶子の大きさが可干渉長を制約する要因となることから、 τ がその試料の平均結晶子サイズを表す指標として一般に用いられる。今回用いた PnSC 試料の結晶子サイズを求めるため、アナライザ結晶およびシンチレーションカウンタを用いて高分解能測定した PnSC(100) 回折スポットの強度プロファイルを図 3 に示す。なお、ダイレクトビームのプロファイルから見積もられる「装置関数」も一緒に示した。今回の PnSC 試料から得られる回折スポットの線幅が装置関数に拮抗するほどシャープであることが見てとれる。測定結果より得られる β を単純に上式に代入すると、 τ は $1.24 \mu\text{m}$ と見積もられる。装置関数による広がり を考慮すると、本研究に用いた PnSC の結晶子サイズはそれ以上と結論でき、「基板」のきわめて良好な結晶性が確かめられた。

3.2 C_{60} /PnSC ヘテロエピタキシャル接合の精密な構造決定

次に、厚さ 20 nm の C_{60} を室温で真空蒸着した PnSC 試料の 2D-GIXD 測定を行った。我々は、最近実施した X 線反射率法による計測結果より、PnSC 上において C_{60} 被覆層がバルクと同様の面心立方構造 (fcc) をとり (111) 配向にて成長することを確認している²³⁾。 C_{60} 被覆層由来の回折スポットが見られる試料方位角における 2D-GIXD 像を図 4 (a) に示す。ここで、 $(q_{xy}, q_z) = (1.25, 0)$ に見られるスポットが fcc- C_{60} の ($2\bar{2}0$) 回折に相当する。この回折スポットおよび PnSC の (100) および ($\bar{1}00$) 回折が生じる領域の 2D-GIXD 強度の ϕ 依存性を図 4 (b) に示す。ただし、前項と同様に PnSC($\bar{1}00$) 回

Fig. 3. (color online). A 2θ profile of the PnSC ($\bar{1}00$) diffraction spot obtained by a scintillation counter and analyzer channel cut Ge(111) crystal (cross marks). The instrumental function of the present measurement system is also plotted as a solid curve.

Fig. 4. (color online). (a) A 2D-GIXD image of a C_{60} (20 nm)/PnSC sample showing the $C_{60}(2\ 2\ 0)$ diffraction. (b) Signal intensities in the 2D-GIXD images in the regions of the $C_{60}(220)$ [circles] and PnSC(100)/(100) [cross marks] plotted as a function of the sample azimuthal angle ϕ . The peak positions of the C_{60} and PnSC-related spots are indicated with downward arrows. (c) and (d) Intensity profiles of the $C_{60}(2\ 2\ 0)$ and PnSC(1 0 0) diffraction spots, respectively, taken by using the scintillation counter and analyzer crystal plotted as a function of ϕ .

折の現れた面内方位角を $\phi = 0^\circ$ と規定している。 $C_{60}(220)$ 回折は 60° 周期で出現しており、 C_{60} 被覆層が PnSC 上で結晶方位をきわめてよく配向させたエピタキシャル成長をしていることを示している。

PnSC および C_{60} の面内結晶格子の整合関係をより精密に決定するため、上述の $C_{60}(220)$ および Pn(100) 回折スポット強度の面内方位角依存性を精細に追跡した結果をそれぞれ Fig. 4 (c), 4 (d) に示す。なお、ここでは回折強度の計測は 0 次元検出器を用いて行っている。これより、 $C_{60}(220)$ 回折の生じる試料方位は、PnSC(100)

Fig. 5. (color online). A schematic diagram representing an inter-lattice relationship between the PnSC(001) surface and the hetero-epitaxial C_{60} overlayer.

回折の生じる方位から $(-18.21 \pm 0.1)^\circ$ 回転した角度であると決定された。Fig. 2 に示したように、PnSC(100) の回折が生じる試料方位では、X 線の入射方向は PnSC の a 軸に対して -90.78° に位置する。一方、 $C_{60}(220)$ およびそれと等価な六つの回折スポットが生じるのは、fcc- $C_{60}(111)$ 面が示す六方格子に含まれる六つの隣接分子への方位に対して、X 線の入射方向がそれぞれ -114.23° をなすときであることが幾何的に導かれる。この点を考慮すると、GIXD より求められた両者の方位角の差より、隣接 C_{60} 分子間の方位は PnSC の a 軸より反時計回りに 5.24° 回転していると算出される。他の回折点の結果も加味することにより、 C_{60} の隣接分子間方位と PnSC の a 軸とのなす角は $(+5.45 \pm 0.3)^\circ$ であると結論される。

以上により導かれた PnSC と C_{60} 被覆層のエピタキシャル方位整合関係を Fig. 5 に図示する。 $C_{60}(111)$ 表面の単位格子の格子点が PnSC(110) 格子点とおおむね重なっていることが確認される。このとき、PnSC と C_{60} それぞれのバルクの結晶構造を仮定して両者の格子のミスマッチ率を求めると、格子長については 6%、方位角については 0.1% であると見積もられた。

最後に、 C_{60} ヘテロエピタキシャル被覆層の結晶性について議論する。Fig. 4 に 2D-GIXD 計測結果を示した試料を含め、同様の条件で調製した複数の C_{60} (20 nm)/PnSC 試料について、 $C_{60}(220)$ 回折スポットの 2θ 方向のプロファイルを高角度分解能測定したところ、その半値幅は $(0.045 \pm 0.01)^\circ$ であった。これより、上述

の Scherrer の式を適用することにより、 C_{60} 被覆層の平均結晶子サイズは $0.13\ \mu\text{m}$ と見積もられる。我々は、 SiO_2 基板上に製膜したペンタセン薄膜上の C_{60} 被覆層、および SiO_2 基板上に直接 C_{60} を製膜した試料についても同様の測定を実施したが、見積もられた平均結晶子サイズはそれぞれ $25\ \text{nm}$, $5\ \text{nm}$ であった。このことは、「基板」となっているペンタセン表面の構造秩序性によって、積層される C_{60} 被覆層の結晶性が劇的に向上することを示している。過去に、絶縁体表面を 1 分子層のペンタセンで被覆することにより、その上に作製された C_{60} 薄膜の結晶性が改善され、電子移動度が大きく向上することが報告されている²⁴⁾。本研究の結果は、高い正孔移動度を示す PnSC²⁵⁾上に逆極性の高移動度分子薄膜を形成できる可能性を示しており、新たなデバイス応用への可能性を示すものと考えられる。キャリア移動度の向上は、pn 接合部への励起子の拡散効率および生成した電荷の取り出し効率に直結するため、有機薄膜太陽電池の効率を考える上でも重要である。この意味で、今回得られた C_{60} エピタキシャル被覆層の平均結晶子サイズは、「基板」である PnSC よりは 1 桁以上小さく、さらなる改善の可能性が示唆される。現在、接合部における結晶性の制限要因の解明と、高い結晶性の得られる製膜条件の探索を進めている。

4. まとめと展望

多くの有機半導体デバイスにおいて機能を発現する鍵となっているドナー・アクセプター分子界面 (pn ヘテロ接合) の結晶構造や形成過程を表面科学の方法論により明らかにすることを目的に、p 型有機半導体であるペンタセンの単結晶表面を基板として、その上に n 型分子である C_{60} を積層して形成される高秩序な分子界面に対し、シンクロトロン放射光を用いた GIXD 法による結晶構造解析を実施した。その結果、ペンタセン単結晶「基板」に対してエピタキシャルに成長した C_{60} 被覆層の結晶方位を精密に決定することに成功した。また、形成されたヘテロエピタキシャル接合における C_{60} の平均結晶子サイズは $100\ \text{nm}$ 以上と大きく、接合がペンタセン多結晶薄膜上に形成される場合と比べ 1 桁近く向上していることを明らかにした。

本研究で明らかになったペンタセン- C_{60} 分子間の接合構造は、両者の間で界面が形成される過程についての有力な手掛かりとなる。ファンデルワールス力のような比較的弱い相互作用によって形成されるヘテロ接合部では、一般に、相互の格子不整合を最小にするように結晶方位が決定されると予想される^{26~28)}。今回の結果に関しては、PnSC の ($1\bar{1}0$) 点に対する fcc- C_{60} (111) 表面格子

のミスマッチ率は 6% と、比較的良い格子整合が実現しているが、仮に PnSC の (110) 点に合わせるように C_{60} の格子を回転させると、理屈の上ではミスマッチ率が 3% 程度まで低減されると見積もられる。すなわち、この系におけるエピタキシャル整合関係は、単純に格子不整合を最小化するというモデルだけでは説明できず、考慮すべきファクターが他に存在することが示唆される。原子やイオンから構成される一般的な無機結晶と比較したとき、有機結晶の際立った特徴として、格子点を構成する分子そのものが対称性の低い多様な形態を示すことがあげられる。その結果、分子結晶の表面には無機材料と比べてより複雑な原子スケールの凹凸が生じ、これが表面吸着種の挙動に無視できない影響を及ぼす。実際、ペンタセン単結晶表面上に吸着した C_{60} 分子について、表面に突き出た水素原子を避けるように、 $[1\bar{1}0]$ 方位への拡散が最も活発に起こることが計算により予測されているが¹⁶⁾、この方向は格子整合が生じる方位と一致している。つまり、分子に固有の「形」が吸着種の拡散挙動を通して接合部の結晶構造を規定していることを本研究結果は示唆しており、興味深い。

今回用いた材料であるペンタセンおよび C_{60} は、それぞれ代表的な p 型および n 型有機半導体と見なされている。一方で、典型的な平面 π 共役分子であり三斜晶という最も対称性の低い結晶構造を示すペンタセンに対し、球状の形状を持ち立方最密充填に結晶化する C_{60} はきわめて例外的な分子材料であるといえる。個々の分子の形状や、その凝集体の示す結晶構造の多様性は、有機材料に特有の最も根源的な物性の一つである。分子間接合の形成プロセスに対してこうした分子の「形」が及ぼす効果を明確にすることは、有機半導体デバイス応用という意味だけではなく、分子科学的な観点からも興味深い課題であり、その解決のためには高秩序で均質な単結晶試料を舞台とする表面科学研究のより豊富な蓄積が不可欠である。現在、我々は材料分子の対称性とヘテロ接合に生じる構造とを体系的に結びつけることを目指した研究に着手している。

謝 辞

GIXD の実験は、高輝度光科学研究センターから採択された成果非占有課題 [2015A1685, 2015B1624, 2015B1903] として SPring-8 BL-46XU において実施したものである。なお、上記課題の一部はキーサイト・テクノロジー合同会社と共同で提案を行ったものである。本研究は、科学研究費補助金 [15H05498, 25288114, 25870034], 公益財団法人日揮・実吉奨学会, 公益財団法人カシオ科学振興財団, および東京理科大学若手教員

スタートアップ支援制度の資金援助のもとで行われた。また、科学研究費補助金 [16K14102], 公益財団法人双葉電子記念財団からも部分的に援助いただいている。ここに感謝もうしあげる。

文 献

- 1) A.K. Ghosh and T. Feng : J. Appl. Phys. **44**, 2781 (1973).
- 2) F.J. Kampas and M. Gouterman : J. Phys. Chem. **81**, 690 (1977).
- 3) C.W. Tang : Appl. Phys. Lett. **48**, 183 (1986).
- 4) M. Hiramoto, H. Fujiwara and M. Yokoyama : Appl. Phys. Lett. **58**, 1062 (1991).
- 5) P. Peumans, S. Uchida and S.R. Forrest : Nature **425**, 158 (2003).
- 6) J.R. Tumbleston, B.A. Collins, L. Yang, A.C. Stuart, E. Gann, W. Ma, W. You and H. Ade : Nat. Photonics **8**, 385 (2014).
- 7) 中山泰生, 石井久夫 : 表面科学 **35**, 215 (2014).
- 8) Y. Nakayama, S. Machida, T. Minari, K. Tsukagoshi, Y. Noguchi and H. Ishii : Appl. Phys. Lett. **93**, 173305 (2008).
- 9) S. Machida, Y. Nakayama, S. Duhm, Q. Xin, A. Funakoshi, N. Ogawa, S. Kera, N. Ueno and H. Ishii : Phys. Rev. Lett. **104**, 156401 (2010).
- 10) Y. Nakayama, Y. Uragami, S. Machida, K.R. Koswattage, D. Yoshimura, H. Setoyama, T. Okajima, K. Mase and H. Ishii : Appl. Phys. Express **5**, 111601 (2012).
- 11) Q. Xin, S. Duhm, F. Bussolotti, K. Akaike, Y. Kubozono, H. Aoki, T. Kosugi, S. Kera and N. Ueno : Phys. Rev. Lett. **108**, 226401 (2012).
- 12) Y. Nakayama, Y. Uragami, M. Yamamoto, S. Machida, H. Kinjo, K. Mase, K.R. Koswattage and H. Ishii : Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 01AD03 (2014).
- 13) Y. Nakayama, Y. Uragami, M. Yamamoto, K. Yonezawa, K. Mase, S. Kera, H. Ishii and N. Ueno : J. Phys. : Condens. Matter **28**, 094001 (2016).
- 14) S. Yoo, B. Domercq and B. Kippelen : Appl. Phys. Lett. **85**, 5427 (2004).
- 15) B.R. Conrad, J. Tosado, G. Dutton, D.B. Dougherty, W. Jin, T. Bonnen, A. Schuldenfrei, W.G. Cullen, E.D. Williams, J.E. Reutt-Robey and S.W. Robey : Appl. Phys. Lett. **95**, 213302 (2009).
- 16) R. Cantrell and P. Clancy : Surf. Sci. **602**, 3499 (2008).
- 17) I. Salzmann, S. Duhm, R. Opitz, R.L. Johnson, J.P. Rabe and N. Koch : J. Appl. Phys. **104**, 114518 (2008).
- 18) T. Breuer and G. Witte : ACS Appl. Mater. Interfaces **5**, 9740 (2013).
- 19) Y.-T. Fu, C. Risko and J.-L. Brédas : Adv. Mater. **25**, 878 (2013).
- 20) M. Yamamoto, Y. Nakayama, Y. Uragami, H. Kinjo, Y. Mizuno, K. Mase, K.R. Koswattage and H. Ishii : e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **13**, 59 (2015).
- 21) C.C. Mattheus, A.B. Dros, J. Baas, A. Meetsma, J.L. de Boer and T.T.M. Palstra : Acta Crystallogr., Sect. C : Cryst. Struct. Commun. **57**, 939 (2001).
- 22) L.V. Azároff and R.J. Donahue (平林 真, 岩崎 博 訳) : “X線結晶学の基礎” (丸善, 1973).
- 23) Y. Nakayama, Y. Mizuno, T. Hosokai, T. Koganezawa, R. Tsuruta, A. Hinderhofer, A. Gerlach, K. Broch, V. Belova, H. Frank, M. Yamamoto, J. Niederhausen, H. Glowatzki, J.P. Rabe, N. Koch, H. Ishii, F. Schreiber and N. Ueno : ACS Appl. Mater. Interfaces **8**, 13499 (2016).
- 24) K. Itaka, M. Yamashiro, J. Yamaguchi, M. Haemori, S. Yaginuma, Y. Matsumoto, M. Kondo and H. Koinuma : Adv. Mater. **18**, 1713 (2006).
- 25) O.D. Jurchescu, J. Baas and T.T.M. Palstra : Appl. Phys. Lett. **84**, 3061 (2004).
- 26) A.D. Novaco and J.P. McTague : Phys. Rev. Lett. **38**, 1286 (1977).
- 27) A. Koma : Surf. Sci. **267**, 29 (1992).
- 28) S.R. Forrest : Chem. Rev. **97**, 1793 (1997).