

ホール素子への応用を指向した有機半導体の粉末X線結晶構造解析 Powder X-ray diffraction analysis of organic semiconductors aiming to development of a Hall element

小林由佳
Yuka Kobayashi

早稲田大学高等研究所
Waseda Institute for Advanced Study

有機半導体は次世代のデバイスおよびエネルギー源として極めて有望視されている。我々は近年、プロトン拡散現象を伴う新規有機半導体の合成に成功した。大きな学術的な発見を産業界へ還元するためには、半導体を薄膜化する必要がある。そのための第一歩として、半導体微結晶のX線構造解析を行うことは必要不可欠である。しかしながらこの有機半導体は微小結晶であり、通常の輝度の粉末X線回折では構造解析が極めて困難であった。そこで詳細な条件最適化下、拾集した粉末回折パターンを基に粉末X線結晶構造解析を行ったところ、水素結合により自己集積化された構造を有することが明らかとなった。

キーワード： 有機半導体・有機ホール素子・自己集積化

【背景と研究目的】

有機半導体は次世代のデバイスおよびエネルギー源として極めて有望視されている。我々は近年、プロトン拡散現象を伴う新規有機半導体の合成に成功した[1・2]。これは、これまで学術界、産業界で知られたものとは全く異なる電子的物性を有する。特に、ホール係数や、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する能力の尺度である熱起電力は有機物の中でもトップクラスに位置する[1・2]。これらの性質は、極めて鋭敏な有機ホール素子や、廃熱をエネルギー変換する有望な熱電材料への応用が期待されている。

大きな学術的な発見を産業界へ還元するためには、半導体を薄膜化する必要がある。そのための第一歩として、半導体微結晶のX線構造解析を行うことは必要不可欠である。

【実験】

大型デバイセラーカメラを利用して、粉末X線回折データを測定した。試料部は高速スピナーを用いて測定した。測定温度は、室温から、低温下 100K までの範囲で測定した。

試料はテトラチアフルバレンカルボン酸アンモニウム塩とその重水素化体について、その異なる結晶化溶媒条件などに対応する 5 条件ずつを比較検討した。

試料はそれぞれ径 0.2mm のガラスキャピラリーに充填し、アセトン溶液中にて超音波照射を行った。

測定条件は、化学結合と同程度の 1.3 オングストロームの波長を用いて、約 10～30 分程度の露光時間について行った。弱い反射をなるべく広い範囲で拾集した。

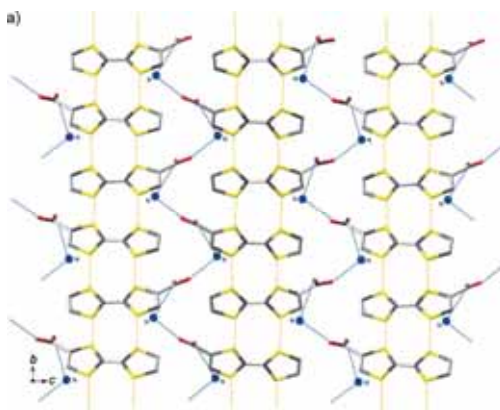
【結果および考察】

得られた粉末回折パターンは、いずれも規則性の弱いものであった。

そこで、キャピラリーの充填の度合いを変えた同じサンプルについてスクリーニングを行った、また、露光時間を 5 分から 20 分に変更することにより、より強度を増す実験を行った。そのデー

タ解析については、指数付け・構造解析の可能性についてはソフトウェア DASH を用いて、構造精密化については、RIETAN-FP を用いて検討した。

その結果、最も規則性がはっきりと確認されたサンプルの回折データを用いて、構造解析を行ったところ、サンプルの分子構造であるテトラチアフルバレンの分子骨格が明確に決定され、その後の最適化によりその他の動的部分においてもその位置関係が示唆された。ここから、水素結合のような弱い結合を含む場合においても粉末 X 線結晶構造解析が有用であることが明らかとなった。



本実験により明らかとなった結晶構造

【今後の課題】

最終的に構造解析に成功したものの、規則性が弱いサンプルのデータ拾集は困難を極めるものであった。そこで、試料調製の際に、なるべく試料固体を粉砕しない条件でできるだけ密にキャピラリーに充填させる等の技術の確立が必要である。

【参考文献】

- [1] 2008 年 日本物理学会 岩手大会 講演予稿集 p758, 21pTC-15
- [2] 2008 年 第二回分子科学討論会 福岡 講演予稿集, 3A06