

外場および次元性による分子性固体の構造と物性の制御

Phase control of molecular systems by using external fields and/or dimensionality

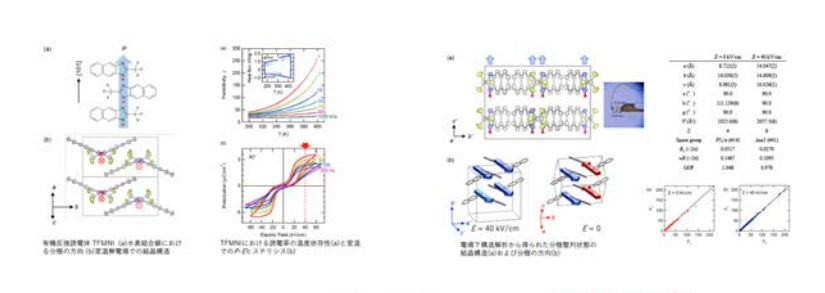
実験組織

研究代表者 熊井 玲兒 (KEK 物質構造科学研究所 PF & CMRC)
産総研FLEC(堀内、峯廻、堤)、物構研CMRC(香木、小林、中尾、佐賀山、村上)、CROSS(中尾)、東大(荒井、長谷川)、東大物性研(森、上田、古田、鈴木、沼尾、山田)、京大(中野)、阪大(焼山、藤中)、東大物性研(黒澤、三谷、熊谷)、他
課題有効期間 2017年4月 ~ 2020年3月
研究目的 分子性固体における物性発現機構の解明のために、精密構造解析や外場下構造解析を行い、そこから得られた構造的知見をもとに物性発現機構を明らかにするとともに、物質開発へのフィードバックを行う。試料作成・物性測定・構造解明を一貫した体制で、物質開発・物性開拓の効率的な体制を構築する。
実験ステーション BL-8A, BL-8B, BL-3A, BL-4C, BL-7C

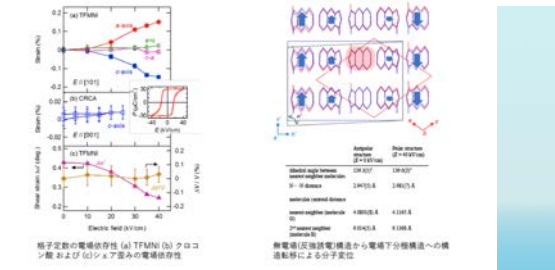
2017年度の進捗状況

有機反強誘電体を用いた巨大な電歪の起源

BL-8A, 8B



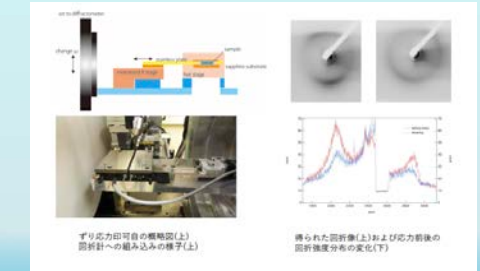
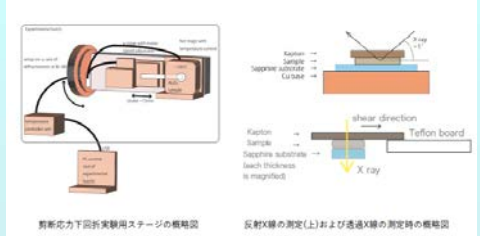
強誘電体の(逆)圧電定数とTFMNIにおける電歪効果の比較
TFMNI: 376 pm/V ($E = 40$ kV/cm)
280 pm/V ($E = 25$ kV/cm)
CRCA: 7.6 pm/V
c.f.
PVDF: 31 pm/V
piezoelectric ceramics: ~ 370 pm/V



K. Kobayashi et al., submitted

剪断応力下回折実験装置の開発

BL-8A, 8B



R. Haruki et al., In preparation

高品質有機半導体薄膜・強誘電体薄膜の作製および特性の構造的理解



BL-8A, 8B, 7C

有機半導体材料とその課題

- 電界効果型トランジスタに適した有機半導体材料
- 機能性: 結晶性
- 清潔構築: 2次元性
- 層状結晶性有利

アルキル鎖の相互作用、バイ電子性、アルキル鎖間の相互作用、分子間相互作用による多層膜化が難しい。

膜厚制御手法の開発

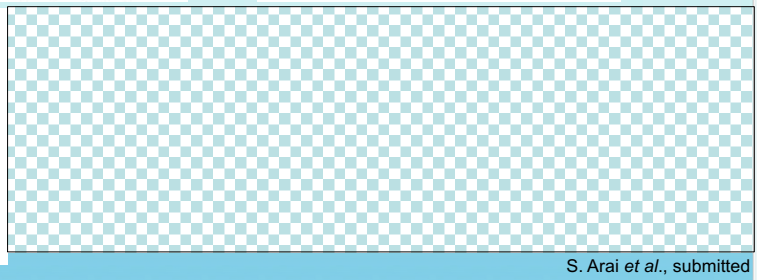
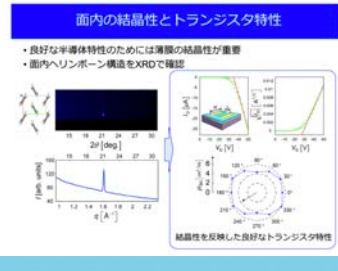
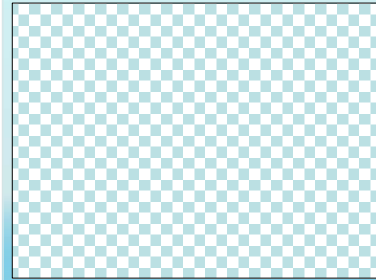
- 結晶性の薄層は構築可能、膜厚制御のための新しいアイデアが必要
- 層間フラストレーション: 有機分子の持つアルキル鎖を積極的に利用

膜厚の色は透明を反映、膜厚が効果的に制御される。

面外構造の決定

- 層間フラストレーションではアルキル鎖が有機半導体層を挟み込んだ構造を取る必要がある
- この様子をX線反射率測定から明らかに

実験結果と計算結果の比較、余剰アルキル鎖の密度を変えた計算で実験結果を説明可能。



S. Arai et al., submitted

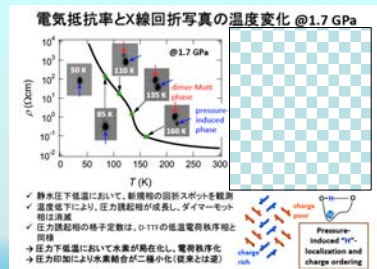
水素結合を有する有機半導体の構造と物性

BL-8A

水素結合型有機半導体 $\kappa\text{-X}_n(\text{Cat-EDT-TTF})$ [X = H, D]

結晶構造、水素結合による分子間相互作用、構造解析の結果、圧力誘起相転移のメカニズム。

静水圧力下X線回折実験 @KEK PF BL-8A



- 発表論文
- 1. K. Kobayashi et al., submitted
- 2. S. Arai et al., submitted
- 3. R. Haruki et al., in preparation

参考 (2014S2-001 による本年度の論文)

- S. Horuchi, R. Kumai, S. Ishibashi, "Strong polarization switching with low-energy loss in hydrogen-bonded organic antiferroelectrics", *Chemical Science*, **9**, 425-432 (2018).
- T. Hanai, S. Arai, H. Minenawa, S. Inoue, R. Kumai, T. Hasegawa, "Tunnelling and Origin of Large Access Resistance in Layered-Crystal Organic Transistors", *Phys. Rev. Appl.*, **8**, 054011 (2017).
- S. Sasaki, K. Hashimoto, R. Kobayashi, K. Itoh, S. Iguchi, Y. Niino, Y. Kemoto, T. Moriwaki, N. Yoneyama, M. Watanabe, A. Ueda, H. Mori, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, J. Müller, and T. Sasaki, "Crystallization and vitrification of electrons in a glass-forming charge liquid", *Science*, **357**, 1381-1385 (2017).
- J. Tsutsumi, S. Matsuo, I. Osaka, R. Kumai, and T. Hasegawa, "Reduced exchange narrowing caused by gate-induced charge carriers in high-mobility donor-acceptor copolymers", *Phys. Rev. B*, **95**, 115306-1-7 (2017).
- H. Minenawa, M. Tanaka, S. Tsutsui, S. Inoue, T. Yamada, R. Kumai, Y. Shimizu, and T. Hasegawa, "Enhanced Layered-Herringbone Packing due to Long Alkyl Chain Substitution in Solution-Processable Organic Semiconductors", *Chem. Mater.*, **29**, 1245-1254 (2017).
- S. Horuchi, K. Kobayashi, R. Kumai, and S. Ishibashi, "Proton Environment for Strong Polarization Switching", *Nature Commun.*, **8**, 14626-1-9 (2017).
- J. Yoshida, A. Ueda, R. Kumai, Y. Murakami, and H. Mori, "Anion substitution in hydrogen-bonded organic conductors: Chemical pressure effect on hydrogen-bond-mediated phase transition", *Crys. Eng. Comm.*, **19**, 367-375 (2017).