

# I 新しい有機分子性金属・超伝導体・磁性伝導体の 開発と研究

Development and Study of New Organic Molecular Metals, Superconductors,  
and Magnetic Conductors

山田順一・角屋智史  
Yamada, J., Kadoya, T.

新しい有機分子性導体・磁性伝導体を開発するための研究と、当研究室で開発に成功した有機超伝導体の構造と物性の関係を解明するための研究を行った。主な研究項目を以下に示す。

- (1) 分極した新しい BEDT-TTF 塩に関する研究
- (2) BEDT-TTF を用いた新しいキラル伝導体とラセミ伝導体に関する研究
- (3) 磁性イオンを含んだ新しい BDH-TTP 塩に関する研究
- (4) 圧力有機超伝導体  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> における磁気フラストレーションに関する NMR 研究
- (5) プロキシラジカルスルホン酸アニオンを用いた電荷移動塩に関する研究
- (6) キラル体とラセミ体のドナーを用いた分子性導体の電子相関制御に関する研究
- (7) 含イオウ七員環を有するドナーを用いた分子性導体に関する研究
- (8) ジチオラン環を有するドナーとそのジメチル誘導体を用いた分子性導体に関する研究

## II BEDT-TTF 系有機超伝導体の研究

Study of Organic Superconductors Based on BEDT-TTF

山田順一  
Yamada, J.

有機分子性導体には、電子物性の異方性が大きく超伝導転移などの様々な相転移を示し、光・圧力・電場・磁場などの外場に応答して顕著な物性変化を示す特徴がある。有機分子性導体の研究成果は、基礎学問的には超伝導機構や強相関電子系などの固体物理学の研究課題に新しい観点を与え、応用面では電子機能素子・電子機能材料のフロンティアを開拓するための礎となることが期待されている。有機分子性導体の基本的物性を総合的に理解するために、結晶構造がわかっている BEDT-TTF 系超伝導体の伝導機構、ならびに結晶構造と電子物性の関係を明らかにした。

### III 新しい有機電界効果トランジスタの作製と特性

#### Fabrication and Characterization of New Organic Field-Effect Transistors

山田順一・角屋智史  
Yamada, J., Kadoya, T.

- (1) 高性能有機電界効果トランジスタ (OFET) を構築するためには、高移動度を示す新しい有機半導体の合成が不可欠である。本研究では、分子のスタック方向に大きな重なり積分が見積もられた次元性の強い DF-ET (difuro-BEDT-TTF) に着目し、DF-ET の溶解性の向上を目指すと共に次元性の変化を調べるために DF-ET にアルキル基を導入することに成功した。さらに、DF-ET およびそのアルキル誘導体の単結晶を作製して OFET 特性を明らかにした。
- (2) BTBT 誘導体が優れたトランジスタ材料であると報告されて以来、その骨格に基づく材料開発が世界的規模で展開されている。近年、その中でも非対称 BTBT における二量体型ヘリングボーン構造に注目が集まっている。この分子配列は従来のヘリングボーン配列よりも高い移動度を示す。現在までに液晶相を経由して相転移させる方法でこの分子配列を発現できることが報告されている。本研究では、分子長軸方向に強い分子間相互作用を期待できるハロゲンやチオフォンを有する分子を合成し、化学的手法により二量体型ヘリングボーン構造の実現を目指して研究を行った。これまでに 2-iodo-7-octyl-BTBT を合成し、トランジスタ評価を行った結果、 $0.16\text{cm}^2/\text{Vs}$  という良好な値が得られている。現在、構造解析および新規物質開発を進めている。

### IV 有機トランジスタ分子に基づく有機導体とデバイス

#### Organic Conductors and Devices Based on Organic-Transistor Molecules

角屋智史・山田順一  
Kadoya, T., Yamada, J.

優れた有機トランジスタ材料として脚光を浴びている BTBT 骨格が、高伝導性有機導体の構築に有用であることを報告した。有機エレクトロニクスに由来する分子が化学的ドーブにより高伝導な有機導体を形成するという発見は、比較的限られた  $\pi$  電子系 (TTF や TTP) を基本骨格にもつ有機分子を中心として発展してきた有機導体の物質開発に一石を投じると考えられる。実際に、これまで開発した BTBT 錯体は熱電材料として有機物のなかでは高いパワーファクターを示した。従来の BTBT は深い HOMO レベル ( $5.7\text{eV}$ ) を有し、電子ドナー性は非常に弱い。これは有機導体の形成には不利である。本研究では BTBT に電子供与基であるアミノ基を導入

した 2,7-diamyno-BTBT (DABTBT)を合成し、有機導体の開発を行った。DABTBT の電子ドナー性は BTBT に比べて大幅に向上した(4.6eV)。様々なカウンターアニオンと電解酸化を試した結果、いくつかの錯体開発に成功した。そのなかの一つである (DABTBT)<sub>2</sub>(ReO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の構造と抵抗率の温度依存性を明らかにした。

## 発表論文 List of Publications

- I-1 H. Akutsu(阪大院理), K. Ishihara, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner(サリー大), Y. Nakazawa(阪大院理): A strongly polarized organic conductor, *CrystEngComm*. **18**, 8151–8154 (2016).
- I-2 J. R. Lopez(ノッティンガム・トレント大), L. Martin(ノッティンガム・トレント大), J. D. Wallis(ノッティンガム・トレント大), H. Akutsu(阪大院理), Y. Nakazawa(阪大院理), J. Yamada, T. Kadoya, S. J. Coles(サウサンプトン大), C. Wilson(サウサンプトン大): Enantiopure and racemic radical-cation salts of B(malate)<sub>2</sub><sup>-</sup> anions with BEDT-TTF, *Dalton Trans.* **45**, 6219–6223 (2016).
- I-3 A. A. Bardin(ロシア科学アカデミー物理化学), H. Akutsu(阪大院理), J. Yamada: New Family of Six Stable Metals with a Nearly Isotropic Triangular Lattice of Organic Radical Cations and Diluted Paramagnetic System of Anions:  $\kappa(\kappa_{\perp})\text{-(BDH-TTP)}_4\text{MX}_4\cdot\text{Solv}$ , where  $M = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ , and  $\text{Solv} = (\text{H}_2\text{O})_5, (\text{CH}_2\text{X}_2)$ ,” *Cryst. Growth. Des.* **16**, 1228–1246 (2016).
- I-4 J. Yamada, S. Inagaki, S. Sakamoto, R. Matsumura, T. Kadoya, H. Akutsu(阪大院理): Control of Electron Correlation in Molecular Conductors by Using Chiral and Racemic  $\pi$ -Donors, *The 15th International Conference on Molecular-Based Magnets (ICMM2016)*, Sendai, Japan, September 4–8 (2016).
- I-5 H. Akutsu(阪大院理), K. Ishihara, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner(サリー大), Y. Nakazawa(阪大院理): Anion Polarity-Induced Unique Crystal and Electronic Structures in Purely Organic Paramagnetic Conductors, *The 15th International Conference on Molecular-Based Magnets (ICMM2016)*, Sendai, Japan, September 4–8 (2016).
- I-6 山田順一: キラル体とラセミ体のドナー分子を用いた分子性導体の電子相関制御(招待講演), 物性研短期研究会「 $\pi$ 電子系物性科学の最前線」, 柏, 8月8–10日(2016).
- I-7 中田耕平(東大院工)・宮川和也(東大院工)・角屋智史・山田順一・鹿野田一司(東大院工): 有機導体 $\beta\text{-(BDA-TTP)}_2\text{I}_3$ における圧力下 <sup>1</sup>H-NMR 研究, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢, 9月13–16日(2016).
- I-8 松村亮佑・角屋智史・山田順一: DT-MET とそのジメチル誘導体を用いた分子性導体の構造と物性, 第 10 回分子科学討論会, 神戸, 9月13–15日(2016).
- I-9 西内麗花・角屋智史・山田順一: 含イオウ七員環を有するドナー分子を用いた分子性導体の構造と物性, 第 10 回分子科学討論会, 神戸, 9月13–15日(2016).
- I-10 五寶勝仁・渡辺飛路・角屋智史・山田順一: キラル体とラセミ体の DMDHDT-TTP を用いた分子性導体の構造と物性, 第 10 回分子科学討論会, 神戸, 9月13–15日(2016).
- I-11 伊藤壮一・坪広樹(阪大院理)・角屋智史・山田順一・中辻慎一・中澤康浩(阪大院理):

- PO-CON(R)CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>アニオンの合成，構造及び物性とその電荷移動塩の開発 (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub><sup>-</sup>), 第 10 回分子科学討論会, 神戸, 9 月 13–15 日(2016).
- I-12 松村亮佑・角屋智史・山田順一: DT-MET とそのジメチル誘導体を用いた分子性導体の構造と物性, 第 3 回高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る!」, 兵庫県立大学大学院物質理学研究科フロンティア機能物質創製センター主催, 光都, 11 月 12 日(2016).
- I-13 西内麗花・角屋智史・山田順一: 含イオウ七員環を有するドナー分子を用いた分子性導体の構造と物性, 第 3 回高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る!」, 兵庫県立大学大学院物質理学研究科フロンティア機能物質創製センター主催, 光都, 11 月 12 日(2016).
- I-14 五寶勝仁・渡辺飛路・角屋智史・山田順一: キラル体とラセミ体の DMDHDT-TTP を用いた分子性導体の構造と物性, 第 3 回高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る!」, 兵庫県立大学大学院物質理学研究科フロンティア機能物質創製センター主催, 光都, 11 月 12 日(2016).
- I-15 坏広樹(阪大院理)・石原慧太・山田順一・中辻慎一・中澤康浩(阪大院理):  $\alpha'$ - $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>(PO-CONH-*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O における分極アニオン層におけるセルフドーピング, 日本化学会第 97 春季年会, 日吉, 3 月 16–19 日(2017).
- I-16 五寶勝仁・角屋智史・山田順一: キラル体とラセミ体の DMDHDT-TTP を用いた分子性導体の構造と物性, 日本化学会第 97 春季年会, 日吉, 3 月 16–19 日(2017).
- II-1 S. Tsuchiya(北大院工), K. Nakagawa(北大院工), J. Yamada, Y. Toda(北大院工): Carrier relaxation dynamics in the organic superconductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> under pressure, *J. Supercond. Nov. Magn.* **29**, 3071–3074 (2016).
- II-2 K. Nakagawa(北大院工), S. Tsuchiya(北大院工), J. Yamada, Y. Toda(北大院工): Pump-and probe-polarization analyses of ultrafast carrier dynamics in organic superconductors, *J. Supercond. Nov. Magn.* **29**, 3065–3069 (2016).
- II-3 S. Tsuchiya(北大院工), Y. Kino(北大院工), K. Nakagawa(北大院工), D. Nakagawa(北大院工), J. Yamada, Y. Toda(北大院工): Development of an optical time-resolved measurement system under high-pressure and low-temperature with a piston-cylinder pressure cell, *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 043104–1–6 (2016).
- II-4 S. Tsuchiya(北大院工), K. Nakagawa(北大院工), J. Yamada, Y. Toda(北大院工): Quasiparticle dynamics in the organic superconductors investigated with polarized femtosecond spectroscopy, *International Conference Superstripes 2016*, Ischia, Italy, June 23–29 (2016).
- II-5 K. Nakagawa(北大院工), S. Tsuchiya(北大院工), J. Yamada, Y. Toda(北大院工): Fluctuating Superconductivity in the Strongly Correlated Organic Superconductors in  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X (X = Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br, Cu(NCS)<sub>2</sub>) Studied by Polarized Femtosecond Spectroscopy, *International Conference Superstripes 2016*, Ischia, Italy, June 23–29 (2016).
- II-6 中川紘一(北大院工)・土屋聡(北大院工)・山田順一・戸田泰則(北大院工): 偏光時間分解分光を用いた  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X(X=Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br, Cu(NCS)<sub>2</sub>)における超伝導ゆら

ぎの探索, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢, 9 月 13–16 日(2016).

- III-1 竹井工貴・角屋智史・田島裕之・山田順一: DF-ET とそのアルキル誘導体を用いた有機電界効果トランジスタの作製と特性, 第 10 回分子科学討論会, 神戸, 9 月 13–15 日(2016).
- III-2 竹井工貴・角屋智史・田島裕之・山田順一: DF-ET とそのアルキル誘導体を用いた有機電界効果トランジスタの作製と特性, 第 3 回高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る!」, 兵庫県立大学大学院物質理学研究科フロンティア機能物質創製センター主催, 光都, 11 月 12 日(2016).
- III-3 竹井工貴・角屋智史・田島裕之・山田順一: DF-ET とそのアルキル誘導体を用いた有機電界効果トランジスタの作製と特性, 日本化学会第 97 春季年会, 日吉, 3 月 16–19 日(2017).
- III-4 M. Otsuka, T. Kadaya, S. Sato, J. Yamada, H. Tajima: Estimated charge-injection barriers at the metal/pentacene interface by the displacement current measurement, *The 12th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena*, Waseda University, Japan, October 16–18 (2016).
- III-5 大塚理人・角屋智史・山田順一・佐藤井一・田島裕之: MIS-CELIV 法によるアセン系有機半導体の電荷注入障壁の評価, 第 10 回分子科学討論会, 神戸, 9 月 13–15 日(2016).
- III-6 眞埜将太郎・角屋智史・山田順一: 2-iodo-7octyl-BTBT を用いた有機薄膜トランジスタ, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜, 3 月 14–17 日(2017).
- III-7 大塚理人・角屋智史・萩野晃成・佐藤井一・横松得滋(兵庫県大院工)・前中一介(兵庫県大院工)・山田順一・田島裕之: 蓄積電荷法による金属/ペンタセン界面の電荷注入障壁の測定, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜, 3 月 14–17 日(2017).
- V-1 Y. Kiyota(東工大物質理工), T. Kadoya, K. Yamamoto(岡山理科大), K. Iijima(東工大物質理工), T. Higashino(東大物性研), T. Kawamoto(東工大物質理工), K. Takimiya(理研), T. Mori(東工大物質理工): Benzothienobenzothiophene-Based Molecular Conductors: High Conductivity, Large Thermoelectric Power Factor, and One-Dimensional Instability, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 3920–3925 (2016).
- V-2 C. Fujisue(東工大物質理工), T. Kadoya, T. Higashino(東大物性研), R. Sato(東工大物質理工), T. Kawamoto(東工大物質理工), T. Mori(東工大物質理工): Air-Stable Ambipolar Organic Field-Effect Transistors Based on Charge-Transfer Complexes Containing Dibenzopyrrolopyrrole, *RSC Adv.* **6**, 53345–53350 (2016).
- V-3 T. Higashino(東大物性研), M. Dogishi(東工大物質理工), T. Kadoya, R. Sato(東工大物質理工), T. Kawamoto(東工大物質理工), T. Mori(東工大物質理工): Air-Stable n-Channel Organic Field-Effect Transistors Based on Charge-Transfer Complexes Including Dimethoxybenzothienobenzothiophene and Tetracyanoquinodimethane Derivatives, *J. Mater. Chem. C* **4**, 5981–5987 (2016).
- V-4 R. Sato(東工大物質理工), Y. Kiyota(東工大物質理工), T. Kadoya, T. Kawamoto(東工大物質理工), T. Mori(東工大物質理工): Thermoelectric Power of Oriented Thin-Film Organic Conductors, *RSC Adv.* **6**, 41040–41044 (2016).

- V-5 M. Ashizawa (東工大物質理工), N. Masuda (東工大物質理工), T. Higashino (東大物性研), T. Kadoya, T. Kawamoto (東工大物質理工), H. Matsumoto (東工大物質理工), T. Mori (東工大物質理工): Ambipolar Organic Transistors Based on Isoindigo Derivatives, *Org. Electron.* **35**, 95–100 (2016).
- V-6 眞埜将太郎・小山悠太・角屋智史・山田順一: BTBT 誘導体を用いた有機伝導体の構造と物性, 第 10 回分子科学討論会, 神戸, 9 月 13–15 日 (2016).

## 大学院物質理学研究科

### 博士前期課程

- 伊藤 壯一: 有機ラジカル誘導体イオンとそれを構成成分とする有機伝導体の開発
- 西内 麗花: 含イオウ七員環を有するドナー分子を用いた分子性導体の構造と物性
- 松村 亮佑: DT-MET とそのジメチル誘導体を用いた分子性導体の構造と物性
- 五寶 勝仁: キラル体とラセミ体の DMDHDT-TTP を用いた分子性導体の構造と物性
- 竹井 工貴: DF-ET とそのアルキル誘導体を用いた有機電界効果トランジスタの作製と特性
- 眞埜 将太郎: 非対称 BTBT 誘導体の合成と薄膜トランジスタの評価

## 科学研究費補助金等

- 1 日本学術振興会科学研究費補助金 (平成 27～29 年度) 基盤研究 (B)  
課題番号 15H03792  
研究課題 有機キラル伝導体を用いた強相関電子系の物性開拓  
研究代表者 西川 浩之 (茨城大理)  
研究分担者 山田 順一
- 2 公益財団法人兵庫県立大学科学技術後援財団海外派遣助成 (平成 28 年度)  
研究課題 DT-MET とそのジメチル誘導体を用いた分子性導体の構造と物性  
研究者 松村 亮佑