

I 新規有機分子性金属・超伝導体・磁性伝導体の 研究と開発

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

山田順一・角屋智史
Yamada, J., Kadoya, T.

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と、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を行った。主な研究項目を以下に示す。

- (1) 有機超伝導体 β -(BDA-TTP)₂X (X = I₃, SbF₆)におけるダイマー化と電子相関に関する理論研究
- (2) 圧力有機超伝導体 β -(BDA-TTP)₂I₃における磁気フラストレーションに関する NMR 研究
- (3) 新しいドナー配列を有する BEDT-TTF 塩に関する研究
- (4) 新しいフェロセン-ジスルホン酸アニオンの合成とその TTF 塩に関する研究
- (5) プロキシラジカル-スルホン酸アニオンを用いた BEDT-TTF 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、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・構造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礎的物性を総合的に解明するために、結晶構造が解明されている 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 新規な有機磁性体及び関連機能性物質類の

合成と性質

Synthesis and Properties of New Organomagnetic and Related Functional Materials

中辻慎一・山田順一
Nakatsuji, S., Yamada, J.

本研究では、新しい有機安定ラジカルとしてジスルフィド結合を有するニトロキシドラジカル類、および新しいドナー-アクセプター型機能性物質としてフェロセン置換 TCNE 誘導体の合成を成し遂げ、磁気挙動や酸化還元特性・二次電池特性を明らかにした。

IV 新規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.

高性能有機電界効果トランジスタ (OFET) を作製するためには、高移動度を示す新しい有機半導体の合成が必須である。これを目的として、ルブレンやペンタセンなどの芳香族炭化水素化合物や TTF 誘導体の重なり積分と移動度の関係を調べた。その結果、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) を見出した。さらに、DF-ET の溶解性の向上を目指してアルキル基の導入に成功し、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。

V 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。これまで、有機導体の分野と有機デバイスの分野はそれぞれ独立に研究が展開されてきた。優れた有機半導体が化学的ドーピングにより高伝導性有機導体を形成するという発見は、限られた π 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ブレークスルーをもたらすと考えられる。有機エレクトロニクス分野と有機導体分野の境界領域の開拓をコンセプトに以下の研究を行った。

- (1) ベンゾチオフェン骨格に基づく新規有機導体の開発
- (2) 有機トランジスタの新規デバイス作成法の開拓
- (3) エチレンジチオ基を有する有機ドナーの新規合成

発表論文 List of Publications

- I-1 L. Martin(ノッティンガム・トレント大), H. Engelkamp(ノッティンガム・トレント大), H. Akutsu(阪大院理), S. Nakatsuji, J. Yamada, P. Horton(サウサンプトン大), M. B. Hursthouse(サウサンプトン大): Radical-cation salts of BEDT-TTF with lithium tris(oxalato)metallate(III), *Dalton Trans.* **44**, 6219–6223 (2015)
- I-2 H. Akutsu(阪大院理), R. Hashimoto, J. Yamada, S. Nakatsuji, Y. Nakazawa(阪大院理), S. S. Turner(サレイ大): Structures and properties of new ferrocene-based paramagnetic anion octamethylferrocendisulfonate and its TTF salt, *Inorg. Chem. Commun.* **61**, 41–47 (2015)
- I-3 H. Aizawa(神奈川大工), K. Kuroki(阪大院理), J. Yamada: Enhancement of electron correlation due to the molecular dimerization in organic superconductors β -(BDA-TTP)₂X (X = I₃, SbF₆), *Phys. Rev. B* **92**, 155108–1–8 (2015)
- I-4 S. Inagaki, T. Kadoya, H. Akutsu(阪大院理), J. Yamada: Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from Racemic and Chiral Forms of MTDM-TTP, *Research Experience in University of Hyogo (東亜大学との交流事業)*, Kouto, Japan, August 20–23 (2015)
- I-5 S. Sakamoto, T. Kadoya, H. Akutsu(阪大院理), J. Yamada: Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from Racemic and Chiral Forms of DMDHDA-TTP, *Research Experience in University of Hyogo (東亜大学との交流事業)*, Kouto, Japan, August 20–23 (2015)
- I-6 J. Yamada, Y. Hachiken, H. Akutsu(阪大院理), S. Nakatsuji: Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from π -Extended Donors with a Dithiane Ring (**Invited Presentation**), *7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7)*, Osaka, Japan, September 2–5 (2015)
- I-7 S. Inagaki, T. Kadoya, H. Akutsu(阪大院理), J. Yamada: Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from Racemic and Chiral Forms of MTDM-TTP, *7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7)*, Osaka, Japan, September 2–5 (2015)
- I-8 S. Sakamoto, T. Kadoya, H. Akutsu(阪大院理), J. Yamada: Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from Racemic and Chiral Forms of DMDHDA-TTP, *7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7)*, Osaka, Japan, September 2–5 (2015)
- I-9 R. Nishiuchi, T. Kadoya, H. Akutsu(阪大院理), J. Yamada: Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from π -Donors with a Sulfur-Containing Seven-Membered Ring, *7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced*

Materials (EAS7), Osaka, Japan, September 2–5 (2015)

- I-10 J. Yamada, S. Inagaki, S. Sakamoto, T. Kadoya, R. Matsumura, H. Akutsu (阪大院理): Structural and physical properties of molecular conductors derived from chiral and racemic \square -donors, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015)*, Hawaii, USA, December 15–20 (2015)
- I-11 相澤啓仁(神奈川大工)・黒木和彦(阪大院理)・山田順一: 有機導体 β -(BDA-TTP)₂X (X=I₃, SbF₆)におけるダイマー化と電子相関の関係, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 吹田, 9 月 16–19 日(2015)
- I-12 橋本龍一郎・坏広樹(阪大院理)・山田順一・中辻慎一・中澤康浩(阪大院理): Octamethylferrocenedisulfonate を対イオンとする BEDT-TTF 塩の構造と物性, 第 9 回分子科学討論会, 東京, 9 月 16–19 日(2015)
- I-13 西内麗花・角屋智史・坏広樹(阪大院理)・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 9 回分子科学討論会, 東京, 9 月 16–19 日(2015)
- I-14 坂本省吾・角屋智史・坏広樹(阪大院理)・山田順一: キラル体とラセミ体の DMDHDA-TTP を用いた分子性導体の構造と物性, 第 9 回分子科学討論会, 東京, 9 月 16–19 日(2015)
- I-15 松村亮佑・角屋智史・坏広樹(阪大院理)・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 9 回分子科学討論会, 東京, 9 月 16–19 日(2015)
- I-16 稲垣翔太・角屋智史・坏広樹(阪大院理)・山田順一: キラル体とラセミ体の MTDM-TTP を用いた分子性導体の構造と物性, 第 9 回分子科学討論会, 東京, 9 月 16–19 日(2015)
- I-17 稲垣翔太・角屋智史・坏広樹(阪大院理)・山田順一: ビス(メチルチオ)基を有するキラル体とラセミ体のドナーを用いた分子性導体の構造と物性, 第 2 回高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る!」, フロンティア機能物質創製センター主催, 光都, 11 月 14 日(2015)
- I-18 坂本省吾・角屋智史・坏広樹(阪大院理)・山田順一: キラル体とラセミ体の DMDHDA-TTP を用いた分子性導体の構造と物性, 第 2 回高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る!」, フロンティア機能物質創製センター主催, 光都, 11 月 14 日(2015)
- I-19 西内麗花・角屋智史・坏広樹(阪大院理)・山田順一: 含硫黄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 2 回高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る!」, フロンティア機能物質創製センター主催, 光都, 11 月 14 日(2015)
- I-20 松村亮佑・角屋智史・坏広樹(阪大院理)・山田順一: DT-MET とそのキラルなジメチル誘導体を用いた分子性導体の構造と物性, 第 2 回高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る!」, フロンティア機能物質創製センター主催, 光都, 11 月 14 日(2015)
- I-21 山田順一: 化学修飾による有機強相関電子系の構築, フロンティア機能物質創製センター第 2 回シンポジウム「機能性物質の最前線-物質科学の新展開を目指して-」, 光都, 3 月 5 日(2016)
- I-22 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): β -(BDA-TTP)₂I₃ における ¹H-NMR 測定, 日本物理学会第 71 回年次大会, 仙台, 3 月 19–22 日(2016)
- I-23 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):

- α -(BEDT-TTF)₂(PO-CON(CH₃)CH₂SO₃)₃H₂O の構造と物性(2), 日本化学会第 96 春季年会, 京田辺, 3 月 24–27 日(2016)
- I-24 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, 日本化学会第 96 春季年会, 京田辺, 3 月 24–27 日(2016)
- I-25 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, 日本化学会第 96 春季年会, 京田辺, 3 月 24–27 日(2016)
- II-1 S. Tsuchiya(物材機構), J. Yamada, K. Sugii(物材機構), D. Graf(フロリダ州立大), J. S. Brooks(フロリダ州立大), T. Terashima(物材機構), S. Uji(物材機構): Phase Boundary in a Superconducting State of κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂: Evidence of the Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov Phase, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 034703–1–6 (2015)
- II-2 S. Uji(物材機構), K. Sugii(東大物性研), K. Kobayashi(岡山大院自然), T. Isono(物材機構), T. Terashima(物材機構), J. Yamada: Hall resistance anomalies in two dimensional organic conductor α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄, *11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM 2015)*, Bad Gögging, Germany, September 6–11 (2015)
- II-3 S. Tsuchiya(北大院工), K. Nakagawa(北大院工), J. Yamada, Y. Toda(北大院工): Photo-induced phase separation in metallic phase of the organic compound κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂, *11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM 2015)*, Bad Gögging, Germany, September 6–11 (2015)
- II-4 S. Uji(物材機構), Y. Iida(筑波大院数理物質), K. Sugii(東大物性研), T. Isono(物材機構), S. Tsuchiya(物材機構), N. Kikugawa(物材機構), S. Tsuda(物材機構), T. Terashima(物材機構), H. Akutsu(阪大院理), J. Yamada, P. Day(ユニヴァーシティ・カレッジ・ロンドン): High-magnetic-field superconducting phase in layered charge-transfer salts, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015)*, Hawaii, USA, December 15–20 (2015)
- II-5 藤井友紀(筑波大院数理物質)・磯野貴之(物材機構)・寺嶋太一(物材機構)・菊川直樹(物材機構)・津田俊輔(物材機構)・杉浦栞理(筑波大院数理物質)・山田順一・宇治進也(物材機構): α -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の磁束ダイナミクス, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 吹田, 9 月 16–19 日(2015)
- II-6 土屋聡(北大院工)・木野洋平(北大院工)・中川紘一(北大院工)・山田順一・戸田泰則(北大院工): ピストンシリンダー型圧力セルを用いた極低温・高圧下時間分解分光測定, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 吹田, 9 月 16–19 日(2015)
- II-7 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): 有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂X (X=Cu[N(CN)₂]Br, Cu(NCS)₂) における光励起準粒子緩和の温度依存性, 第 51 回応用物理学会北海道支部/第 12 回日本光学会北海道支部合同学術講演会, 札幌, 1 月 9, 10 日(2016)
- III-1 K. Fujikura, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, M. Satoh(村田製作所): Structures and properties of diradical compounds containing disulfide and nitroxide groups, *Synth. Met.* **208**, 17–20 (2015)
- IV-1 竹井工貴・藤川皓平・角屋智史・田島裕之・山田順一: DF-ET とそのジメチル体を用

いた有機電界効果トランジスタの作製と性能, 第2回高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る!」, フロンティア機能物質創製センター主催, 光都, 11月14日(2015)

- IV-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, 日本化学会第96春季年会, 京田辺, 3月24-27日(2016)
- V-1 T. Kadoya, O. Pitayatanakul(東工大院理工), T. Mori(東工大院理工): Suppression of Access Resistance Using Carbon Electrodes in Organic Transistors Based on Alkyl-Substituted Thienoacene, *Org. Electron.* **21**, 106-110 (2015)
- V-2 Y. Wang(東工大院理工), T. Kadoya, L. Wang(東工大院理工), T. Hayakawa(東工大院理工), T. Mori(東工大院理工), T. Michinobu(東工大院理工): Benzobisthiadiazole-Based Conjugated Donor-Acceptor Polymers for Organic Thin Film Transistors: Effects of π -Conjugated Bridges on Ambipolar Transport, *J. Mater. Chem. C* **3**, 1196-1207 (2015)
- V-3 O. Pitayatanakul(東工大院理工), K. Iijima(東工大院理工), T. Kadoya, M. Ashizawa(東工大院理工), T. Kawamoto(東工大院理工), H. Matsumoto(東工大院理工), T. Mori(東工大院理工): Ambipolar Organic Field-Effect Transistors Based on Indigo Derivatives, *Engineering J.* **19**, 61-74 (2015)
- V-4 T. Kadoya, T. Mori(東工大院理工), J. Yamada: Self-Contact Organic Transistors: Energy-Level Alignment at Semiconductor/Electrode Interface, *7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7)*, Osaka, Japan, September 2-5 (2015)
- V-5 T. Mori(東工大院理工), T. Kadoya, Y. Kiyota(東工大院理工), T. Higashino(東工大院理工), K. Iijima(東工大院理工), M. Dogishi(東工大院理工), R. Sato(東工大院理工), T. Kawamoto(東工大院理工), K. Takimiya(理研): Conductors and Transistors Based on BTBT-Based Charge-Transfer Complexes, *11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM 2015)*, Bad Gögging, Germany, September 6-11 (2015)
- V-6 Y. Kiyota(東工大院理工), T. Kadoya, K. Iijima(東工大院理工), T. Higashino(東工大院理工), T. Kawamoto(東工大院理工), K. Takimiya(理研), T. Mori(東工大院理工): Conductivity and Thermopower of Organic Conductors (BTBT)₂X (X: PF₆, AsF₆, SbF₆, TaF₆), *11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM 2015)*, Bad Gögging, Germany, September 6-11 (2015)
- V-7 C. Fujisue(東工大院理工), T. Kadoya, T. Higashino(東工大院理工), T. Kawamoto(東工大院理工), T. Mori(東工大院理工): Air-Stable Ambipolar Organic Transistors Based on Layered Molecular Conductors (Dibenzopyrrolopyrrole)(Dimethyldicyanoquinodiimine), *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015)*, Hawaii, USA, December 15-20 (2015)
- V-8 N. Masuda(東工大院理工), T. Higashino(東工大院理工), T. Kadoya, M. Ashizawa(東工大院理工), T. Kawamoto(東工大院理工), H. Matsumoto(東工大院理工), T. Mori(東工大院理工): Organic Field-Effect Transistors Based on Isoindigo derivatives, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015)*, Hawaii, USA, December 15-20 (2015)

- V-9 R. Sato(東工大院理工), M. Dogishi(東工大院理工), T. Higashino(東工大院理工), T. Kadoya, T. Kawamoto(東工大院理工), T. Mori(東工大院理工): Organic Transistors Based on Charge-Transfer Complexes of BTBT Analogs, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015)*, Hawaii, USA, December 15–20 (2015)
- V-10 T. Kadoya, Y. Kiyota(東工大院理工), K. Iijima(東工大院理工), T. Higashino(東工大院理工), M. Dogishi(東工大院理工), R. Sato(東工大院理工), T. Kawamoto(東工大院理工), K. Takimiya(理研), T. Mori(東工大院理工): Organic Charge-Transfer Complexes Based on BTBT, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015)*, Hawaii, USA, December 15–20 (2015)
- V-11 清田泰裕(東工大院理工)・佐藤涼之介(東工大院理工)・角屋智史・森健彦(東工大院理工): 有機伝導体薄膜におけるゼーベック係数の温度依存性, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋, 9 月 13–16 日(2015)
- V-12 増田直彰(東工大院理工)・東野寿樹(東工大院理工)・角屋智史・芦沢実(東工大院理工)・川本正(東工大院理工)・松本英俊(東工大院理工)・森健彦: イソインジゴを活性層に用いた有機電界効果トランジスタ, 第 9 回分子科学討論会, 東京, 9 月 16–19 日(2015)
- V-13 藤末智夏(東工大院理工)・角屋智史・東野寿樹(東工大院理工)・川本正(東工大院理工)・森健彦(東工大院理工): ジベンゾピロロピロールを用いた電荷移動錯体の構造と物性 2, 第 9 回分子科学討論会, 東京, 9 月 16–19 日(2015)
- V-14 角屋智史・山本薫(岡山理科大)・森健彦(東工大院理工)・山田順一: 化学的ドーブを用いたセルフコンタクト有機トランジスタと BTBT 系分子性導体への展開, 第 9 回分子科学討論会, 東京, 9 月 16–19 日(2015)
- V-15 角屋智史: 化学的ドーブを用いたセルフコンタクト有機トランジスタ～「絶縁体」な有機物を部分的に「高伝導」な有機物に～, 兵庫県立大学「知の交流シンポジウム 2015」, 神戸, 9 月 28 日(2015)
- V-16 角屋智史: 有機トランジスタと有機導体 ～電界効果と化学ドーブ～, 第 10 回兵庫県立大学異分野融合若手研究者 Science & Technology クラブ, 姫路, 11 月 25 日(2015)

大学院物質理学研究科

博士前期課程

- 伊藤 壮一: 安定ラジカルを有するスルホン酸アニオンの合成と分子性導体への応用
 稲垣 翔太: キラル体とラセミ体の MTDM-TTP を用いた分子性導体の構造と物性
 坂本 省吾: キラル体とラセミ体の DMDHDA-TTP を用いた分子性導体の構造と物性
 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

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 公立大学法人兵庫県立大学特別研究助成金若手研究者支援(平成 27 年度)
研究課題 有機分子性導体の一次元性に基づく強相関電子系の開発研究
研究代表者 角屋 智史
- 3 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 27 年度)
研究課題 ラセミ体とキラル体のドナー分子を用いた分子性導体の構造と物性
研究者 坂本 省吾