

Functional Materials II

機能性物質学 II

I TTP ドナーを用いた新しい有機分子性導体の開発

Development of new organic molecular conductors based on TTP donors

山田順一・久保和也・角屋智史
Yamada, J., Kubo, K., Kadoya, T.

TTP ドナーとして DMDT-DA-TTP、DMDT-DH-TTP、BDH-TTP を用いて、以下の新しい有機分子性導体の構造と物性を明らかにした。

- (1) (DMDT-DA-TTP)₂X (X = PF₆, AsF₆)および(DMDT-DH-TTP)₂X (X = PF₆, AsF₆)
- (2) κ -(BDH-TTP)₄ReF₆、 κ -(BDH-TTP)₄ReF₆·4.8H₂O および pseudo- κ'' -(BDH-TTP)₃(ReO₄)₂
- (3) 4.2 K まで金属的なキラル伝導体 κ -(BDH-TTP)₂[B_S-(S-ClMan)₂] (ClMan = 2-(2-chlorophenyl)-2-oxidoacetate)

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すとともに、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評価

Fabrication and characterization of new organic field-effect transistors

山田順一・角屋智史・久保和也

Yamada, J., Kadoya, T., Kubo, K.

- (1) 新しい p 型有機半導体として、分子の長軸方向にそれぞれ硫黄原子と酸素原子が導入された TP-BT と P-BT の合成に成功した。両者はヘリングボーン配列で二次元層を形成しており、さらに TP-BT では二次元層間にも層内に匹敵する重なり積分が見積もられ、等方的な三次元的相互作用が示唆された。これらを活性層としたトップコンタクト型トランジスタを作製し、移動度と接触抵抗の膜厚依存性を調べたところ、膜厚の増加に伴い、P-BT の移動度は減少し、接触抵抗は増加したが、TP-BT の移動度と接触抵抗はほとんど変化しなかった。この結果は、三次元電子構造によりアクセス抵抗を抑制できることを意味する。
- (2) 分子間の相互作用を最大限に高める分子設計として、テルル原子を置換したベンゾテルロフェノベンゾテルロフェン(BTeBTe)誘導体を合成し、構造解析、薄膜トランジスタの評価を行った。二つのターシャルブチル(*t*Bu)基を導入した di-*t*Bu-BTeBTe はヘリングボーン配列を形成していた。通常、この分子配列は二次元電子構造を示す傾向があるが、テルル原子の置換効果により、スタック内の相互作用が大幅に増加した。結果的にヘリングボーン配列ではあるが、一次元電子構造をもつことがわかった。薄膜トランジスタは p 型特性を示し、移動度は 0.1 ~ 0.3 cm²/Vs であった。

IV 低分子金属錯体を用いた新規エレクトロクロミック材料

New electrochromic materials based on low-molecular-weight metal complexes

久保和也・角屋智史・山田順一
Kubo, K., Kadoya, T., Yamada, J.

エレクトロクロミック (EC) 材料は、航空機の遮光ガラスやフレキシブルカラーディスプレイに応用できる材料として期待されている。現在、様々な金属酸化物や有機高分子に基づく EC 材料が開発されているが、大面積の薄膜形成が難しく重合度による色調の不安定化などの問題も多い。これらの問題を解決するために、中心金属に白金、金、パラジウムをもち、電気化学的に安定な非対称型ジチオレン錯体を用いた新規 EC デバイスの開発を行った。スピコート法により ITO 基板上に作製したこれらの錯体薄膜は、配位子-配位子間電子遷移(LLCT)に起因する吸収帯が可視光領域に見られるが、この LLCT 準位間のエネルギーは配位子と金属イオンの組み合わせを変えることにより調整が可能である。このような非対称型金属錯体をもつ特性を生かし、金属酸化物や有機高分子 EC では難しかった EC 挙動の色調調整に成功した。

V アルキルチオ基を導入した非対称型ジチオレン金属錯体の熱的構造相転移

Thermal and structural phase transitions in unsymmetrical metal-dithiolene complexes with alkylthio groups

久保和也・角屋智史・山田順一
Kubo, K., Kadoya, T., Yamada, J.

エレクトロクロミック材料として開発した非対称型金属錯体は、分子内にジチオレン配位子とピリジン系配位子からなる平面的な π 電子系と構造的自由度が高いアルキルチオ基をもつ。この非対称型金属錯体の構造的特徴を生かし、新たな金属錯体液晶材料の開発を行った。分子内に炭素数が5から12のアルキルチオ基をもつ非対称型金属錯体について示差走査熱量分析を行ったところ、炭素数により様々な熱的構造相転移を起こすことがわかった。特に炭素数8と9の金錯体は、可逆な熱的構造相転移を示し、新たな金属錯体液晶開発に期待がもてる結果を得た。

VI 非対称型ジチオレン金属錯体を用いたスピンラダー結晶の開発

Development of spin-ladder structures based on unsymmetrical metal dithiolene complexes

久保和也・角屋智史・山田順一
Kubo, K., Kadoya, T., Yamada, J.

スピン鎖が複数本並んだスピンラダー系は、ホールをドーピングすることにより超伝導の出現が予測され注目を集めている。我々は、2,2'-ビピリジンに二つの ϵ -ブチル基を導入した配位子とテトラチアフルバレン骨格を拡張したジチオレン配位子をもつ白金(II)錯体を電解酸化すると、two-leg ladderタイプのドナー分子配列を構築できることを見出した。

VII 超分子カチオンが柔粘性結晶内で示す多彩な分子運動

Various molecular motions exhibited by supramolecular cations in plastic crystals

久保和也
Kubo, K.

結晶工学的手法を用いて分子性結晶の対称性を制御し、強誘電性などの機能発現につなげる試みが数多く行われている。本研究では、クラウンエーテル/有機アンモニウム系超分子カチオンを用いた柔粘性結晶の構築を通じて、有機アンモニウム部位が示す結晶内分子運動の制御法確立を目指した。本研究では、[18]crown-6骨格にベンゼン部位を導入したdibenzo[18]crown-6と*m*-halogenoanilinium⁺(*m*-XAni⁺, X = F, Cl, Br, I)からなる超分子カチオンと、ジチオレンニッケル錯体([Ni(dmit)₂]⁻)から構築される柔粘性結晶(*m*-XAni⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻を溶液拡散法により作製した。単結晶X線構造解析を行った結果、全て類似の分子配列をもっていることが分かった。結晶内における*m*-XAni⁺の分子運動を詳細に調べたところ、フッ素体はFlip-Flop回転運動、塩素体と臭素体は面外振り

子運動、ヨウ素体は面内振り子運動を示すことがわかり、ハロゲンの種類によりカチオンの分子運動を制御できることを明らかにした。

VIII ドナー型ジチオレン金属錯体の開発と分子性導体への応用

Development of donor-type dithiolen complexes and their application to molecular conductors

久保和也・角屋智史・山田順一
Kubo, K., Kadoya, T., Yamada, J.

Pd(dmit)₂系超伝導体を代表として様々な金属錯体伝導体が合成されており、伝導体の構成分子としてはアクセプター型の金属錯体が多い。一方、ドナー型の金属錯体は数例しか報告されておらず、発現する物性などに興味もたれている。そこで、Ni(ddd)₂骨格にシクロアルカンを導入した種々のドナー型金属錯体を新たに合成し、それらのラジカルカチオン結晶を電解結晶成長法により作製した。X線構造解析によりシクロアルカンの炭素数に応じて顕著な構造変化が見られ、かさ高い置換基の導入により分子配列が制御できることが示唆された。また、電気抵抗の温度変化測定やバンド計算により、これらのカチオンラジカル結晶の電子状態を明らかにし、ドナー性金属錯体を用いた伝導体開発の端緒を得ることができた。

IX 有機トランジスタ分子に基づく有機導体の構造と物性

Structural and physical properties of organic conductors based on organic transistor molecules

角屋智史・久保和也・山田順一
Kadoya, T., Kubo, K., Yamada, J.

当研究室では、これまでに BEDT-BDT という非 TTF ドナー分子を用いて、二次元モット絶縁体 θ (BEDT-BDT)PF₆を開発し、その構造と基礎物性を報告した。この物質はスピン液体の可能性があるが、バンド幅は 308 meV、反強磁性相互作用が $J=7.5$ K と分子間相互作用が小さい。本研究では分子間相互作用の向上を目指して、BEDT-BDT のセレン類縁体である BEDT-BDS を設計・合成し、分子性導体の開発を行った。これを用いて分子性導体(BEDT-BDS)PF₆の作製に成功し、構造と物性評価を行った。(BEDT-BDS)PF₆は先行研究の(BEDT-BDT)PF₆と同型構造であった。しかし、強束縛近似に基づく分子軌道計算からは、一次元のフェルミ面が算出された。これは、セレン置換により分子がもつ N 字型の屈曲度合いが増加し、そのため分子間の S...S コンタクトに変化が生じたためと解釈できる。

X 有機半導体・金属界面の電荷注入障壁の測定

Estimation of the charge injection barrier at an organic semiconductor/metal interface

角屋智史・山田順一
Kadoya, T., Yamada, J.

有機半導体/金属電極界面の研究は、これまで主に分光法を用いて行われてきた。我々は、実際のデバイス構造に近い素子で電荷注入障壁を測定する「蓄積電荷測定法」を報告した。この手法を用いて、代表的な p 型半導体である C8-BTBT と金電極の電荷注入障壁を評価した。今年度は、オフセット電圧の印可方法や熱平衡状態における電荷の注入・抽出プロセスの理論モデルの構築に取り組んだ。

発表論文 List of Publications

- I-1 N. Kinoshita(愛媛大院理工), K. Suzuki(愛媛大院理工), M. S. bin Alias(愛媛大院理工), T. Shirahata(愛媛大院理工), Y. Misaki(愛媛大院理工), J. Yamada: Structures and Conducting Properties of Molecular Conductors Based on Dimethyl-Substituted DTDA-TTP and DTDH-TTP, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **94**, 1273–1284 (2021).
- I-2 N. D. Kushch(ロシア科学アカデミー), G. V. Shilov(ロシア科学アカデミー), L. I. Buravov(ロシア科学アカデミー), E. B. Yagubskii(ロシア科学アカデミー), V. N. Zverev(ロシア科学アカデミー, モスクワ物理工科大), E. Canadell(バルセロナ大), J. Yamada: New Radical Cation Salts Based on BDH-TTP Donor: Two Stable Molecular Metals with a Magnetic $[\text{ReF}_6]^{2-}$ Anion and a Semiconductor with a $[\text{ReO}_4]^{-}$ Anion, *Magnetochemistry* **7**, 54–1–16 (2021).
- I-3 T. J. Blundell(ノッティンガム・トレント大), M. Brannan(ノッティンガム・トレント大), H. Nishimoto, T. Kadoya, J. Yamada, H. Akutsu(阪大院理), Y. Nakazawa(阪大院理), L. Martin(ノッティンガム・トレント大): Chiral metal down to 4.2 K - a BDH-TTP radical-cation salt with spiroboronate anion $\text{B}(\text{2-chloromandelate})_2^{-}$, *Chem. Commun.* **57**, 5406–5409 (2021).
- I-4 鈴木拳土(愛媛大院理工), 木下直哉(愛媛大院理工), モハマド・サフワン・ビン・アリアス(愛媛大院理工), 白旗崇(愛媛大院理工), 山田順一, 御崎洋二(愛媛大院理工): アルキル基が置換した π 縮小型 TTP ドナーを用いた分子性導体の構造と物性, 2021 年度物性研究所短期研究会, オンライン開催, 12 月 1–2 日 (2021).
- II-1 S. Tsuchiya(北大院工), H. Taniguchi(埼玉大院理工), J. Yamada, Y. Toda(北大院工), D. Mihailovic(ヨーージェフ・ステファン研究所), T. Mertelj(ヨーージェフ・ステファン研究所): Ultrafast dynamics of Mott-state quench and formation in strongly correlated BEDT-TTF molecular conductors observed by three-pulse pump probe spectroscopy, *Phys. Rev. B* **104**, 115152–1–6 (2021).
- II-2 K. Nakagawa(北大院工), T. Sato(北大院工), S. Tsuchiya(北大院工), J. Yamada, Y.

- Toda (北大院工): Enhancement of polarization anisotropy in ultrafast carrier dynamics by intramolecular excitation in the organic conductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂, *EPL* **136**, 57001–1–7 (2021).
- III-1 J. Nishida (兵庫県大院工), Y. Morikawa (兵庫県大院工), A. Hashimoto (兵庫県大院工), Y. Kita (兵庫県大院工), H. Nishimoto (兵庫県大院工), T. Kadoya, H. Sato (リガク), T. Kawase (兵庫県大院工): Synthesis and electron-transport properties of N-trifluoromethylphenyl-phthalimides containing selenophene substituents, *Mater. Adv.* **2**, 7861–7868 (2021).
- IV-1 A. Hori, Y. Kim (北大電子研), K. Tahara, T. Kadoya, J. Yamada, K. Kubo: Unique Solvatochromic Behavior of Unsymmetrical Platinum-Dithiolene Complexes Coordinated by 4,4'-Dinonyl-2,2'-Bipyridine (Cover Picture 採択), *Eur. J. Inorg. Chem.* 1023–1027 (2021).
- V-1 荒田園巳, 井上智仁, キムユナ (北大電子研), 角屋智史, 山田順一, 久保和也: ピリジン系配位子とジチオレン配位子を導入した混合配位子型金属錯体が示す構造相転移, 第15回分子科学討論会, オンライン開催, 9月18–21日 (2021).
- V-2 荒田園巳, キムユナ (北大電子研), 角屋智史, 山田順一, 久保和也: 分極性非対称型ジチオレン金属錯体の熱的構造相転移制御と機能性材料への応用展開～新規液晶材料開発と分光学的特性との複合化～, 知の交流シンポジウム2021, オンライン開催, 9月28日 (2021).
- V-3 S. Arata, Y. Kim (北大電子研), T. Kadoya, J. Yamada, K. Kubo: Thermal and Structural Phase Transitions Exhibited by Unsymmetrical Metal-Dithiolene Complexes, the 22nd RIES-Hokudai International Symposium ‘癒’ [Yu], Online, December 6–7 (2021).
- V-4 荒田園巳, キムユナ (北大電子研), 星野哲久 (東北大多元研), 川崎渉 (東北大多元研), 角屋智史, 芥川智行 (東北大多元研), 山田順一, 久保和也: アルキルチオ基をもつ非対称型金(III)錯体が炭素数に依存して発現する熱的構造相転移, 化学系学協会北海道支部2022年冬季研究発表会, オンライン開催, 1月25–26日 (2021).
- V-5 荒田園巳, キムユナ (北大電子研), 星野哲久 (東北大多元研), 川崎渉 (東北大多元研), 角屋智史, 芥川智行 (東北大多元研), 山田順一, 久保和也: アルキルチオ基 (n = 5–12) を導入した非対称型金(III)ジチオレン錯体が示す多様な熱的構造相転移とその炭素数依存性, 日本化学会第102回春季年会, オンライン開催, 3月22–25日 (2021).
- VI-1 弓野瑞季, キムユナ (北大電子研), 角屋智史, 山田順一, 久保和也: 2,2'-ビピリジン誘導体とジチオレン配位子からなる混合配位子型白金錯体を用いた分子性導体開発, 日本化学会第102回春季年会, オンライン開催, 3月22–25日 (2021).
- VII-1 K. Kubo, K. Takahashi (北大電子研), S. Nakagawa (北大院環境化学), K. Sakai (千歳科技大), S. Noro (北大院環境化学), T. Akutagawa (東北大多元研), T. Nakamura (北大電子研): Substituent Effect on Molecular Motions of *m*-Halogenated Anilinium/Dibenzo [18]crown-6 Supramolecular Cations in [Ni(dmit)₂]⁻ Crystals (Cover Picture 採択), *Cryst. Growth Des.* **21**, 2340–2347 (2021).
- VIII-1 K. Kubo, M. Sadahiro, S. Arata, N. Hoshino (東北大多元研), T. Kadoya, T. Akutagawa (東北大多元研), R. Kato (理研), J. Yamada: Donor-Type Nickel–Dithiolene Complexes Fused with Bulky Cycloalkane Substituents and Their Application in Molecular Conductors, *Crystals* **11**, 1154–1–27 (2021).

- IX-1 T. Kadoya, S. Sugiura (東北大金研), T. Higashino(産総研), K. Tahara, K. Kubo, T. Sasaki(東北大金研), K. Takimiya(理研, 東北大院理), J. Yamada: Dihedral-Angle Dependence of Intermolecular Transfer Integrals in BEDT-BDT-based Radical-Cation Salts with θ -type Molecular Arrangements, *Crystals* **11**, 868–876 (2021).
- IX-2 角屋智史, 杉浦栞理(東北大金研), 田原圭志朗, 東野寿樹(産総研), 佐々木孝彦(東北大金研), 瀧宮和男(理研, 東北大院理), 山田順一: BEDT-BDTに基づくラジカルカチオン塩の構造と物性, 日本化学会第101春季年会(2021), オンライン開催, 3月19-22日(2021).
- IX-3 宍戸雅治, 角屋智史, 杉浦栞理(東北大金研), 田原圭志朗, 東野寿樹(産総研), 久保和也, 佐々木孝彦(東北大金研), 瀧宮和男(理研・東北大院理), 山田順一: BEDT-BDTの新しいセレン類縁体の合成と有機伝導体への応用, 日本化学会第101春季年会(2021), オンライン開催, 3月19-22日(2021).
- X-1 H. Tajima, T. Kadoya, K. Yamaguchi, Y. Omura, T. Oda, A. Ogino: Thermal and non-thermal equilibrium processes of charge extraction in accumulated charge measurement (ACM), *J. Appl. Phys.* **130**, 195501–1–9 (2021).
- X-2 小田丈志, 田島裕之, 角屋智史: 蓄積電荷測定法による金/ペンタセン界面の電子注入障壁測定, 第15回分子科学討論会, オンライン開催, 9月18-21日(2021).
- X-3 山口晃司, 木村彰人, 白石航也, 田島裕之, 角屋智史: 有機半導体薄膜の誘電率測定, 第15回分子科学討論会, オンライン開催, 9月18-21日(2021).
- X-4 大村 祐一, 田島 裕之, 角屋 智史: 自己組織化単分子膜(SAM)が電荷注入現象に与える影響, 第15回分子科学討論会, オンライン開催, 9月18-21日(2021).
- X-5 大村 祐一, 田島 裕之, 角屋 智史: 自己組織化単分子膜(SAM)が電荷注入現象に与える影響, 第15回分子科学討論会, オンライン開催, 9月18-21日(2021).

大学院物質理学研究科

博士前期課程

弓野瑞季: 非対称型金属錯体を用いた新規分子性導体の開発

荒田園巳: アルキルチオ基の導入による非対称型金属錯体の構造相転移制御

科学研究費補助金等

1 令和3年度部局提案プロジェクト

研究課題 特異な分子間相互作用を誘起する分子設計と新規有機デバイスへの応用

研究代表者 川瀬毅(工学研究科)

研究分担者 山田順一

2 令和3年度特別研究助成金(兵庫県立大学) 先導研究B

研究課題 非対称型金属錯体が示すエレクトロクロミック特性と液晶性の複合化
ーディスプレイへの実装を目指した、基礎研究と応用の融合ー

研究代表者 久保和也

3 物質・デバイス領域共同研究拠点(令和3年度) 展開研究B 課題番号: 20214021

研究課題 複合機能を発現する非対称型ジチオレン金属錯体の開発と分子性電子デバイス

への応用展開

研究代表者 久保和也

- 4 物質・デバイス領域共同研究拠点(令和3年度) 基盤共同研究 課題番号:20211056
研究課題 非対称型金属錯体を用いた、液晶性エレクトロクロミックデバイスの開発
研究代表者 久保和也
- 5 公益財団法人ひょうご科学技術協会 令和3年度学術研究助成事業 課題番号:3118
研究課題 可視光・近赤外領域における協奏的エレクトロクロミズム発現とそのデバイス化
研究代表者 久保和也
- 6 日本学術振興会科学研究費補助金(令和2~4年度) 若手研究 課題番号:20K15356
研究課題 電荷を有するトランジスタ分子の分子間相互作用の実験的評価と分子軌道計算への応用
研究代表者 角屋智史
- 7 増屋記念基礎研究振興財団研究助成金(令和3年度)
研究課題 フレキシブル素子を志向した有機熱電結晶の開発と薄膜素子への応用
研究代表者 角屋智史
- 8 荏原畠山記念文化財団研究助成金(令和3年度)
研究課題 フレキシブル熱電素子を志向した分子性導体の開発
研究代表者 角屋智史
- 9 公益財団法人加藤科学振興会研究助成金(令和3年度)
研究課題 分子内カルコゲン元素の数と位置を制御した有機熱電結晶の創出
研究代表者 角屋智史
- 10 公益財団法人川西記念新明和研究財団(令和3年度)
研究課題 「蓄積電荷測定法」によるC8-BTBT/金属界面の電荷注入抵抗測定
研究代表者 角屋智史
- 11 公益財団法人京都技術科学センター(令和3年度)
研究課題 「蓄積電荷測定法」による有機・金属界面の電荷注入抵抗測定とトランジスタへの応用
研究代表者 角屋智史