

水素結合型 BTBT 誘導体を用いた擬一次元分子性導体の構造と物性

東野寿樹¹, 吉田順哉¹, 上田 顕¹, 小林賢介², 熊井玲児², 村上洋一², 山川大路³,
宮本辰也³, 岡本 博³, 山本 薫⁴, 森 初果¹
(¹東大物性研, ²高エネ研, ³東大新領域, ⁴岡山理大)

ベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) は高移動度と高安定性を示す優れた p 型半導体材料として注目を集めている[1]. BTBT 誘導体を電子アクセプター材料と組み合わせた電荷移動錯体も半導体として振る舞い, その薄膜・単結晶トランジスタは高移動度かつ熱・大気安定な n 型動作を示す[2]. 一方で, 無機アニオンとの電荷移動塩は金属的に振る舞い, 高い電気伝導度と熱電性能を示す[3]. しかしながら, この塩は一次元不安定性を抱えているため, 低温で不連続な電気抵抗ジャンプを経由して絶縁化する. そこで, 次元性向上による BTBT 塩の金属相安定化を狙い, 水素結合相互作用を導入することで分子配列の制御を検討した. 我々の研究室で開発したカテコール縮合型テトラチアフルバレン (Cat-TTF) 誘導体からなる水素結合型有機伝導体[4]についての系拡張を同時に検討するために, カテコール部位を有する新規 BTBT 誘導体 (BTBT(OH)₂) を設計した.

合成した BTBT(OH)₂ を電解酸化し, OH 基とアニオンとの水素結合の効果で擬一次元配列を有する有機伝導体 β -[BTBT(OH)₂]₂ClO₄ を開発した. 電気抵抗率は室温から金属的に振る舞い, 電子構造の次元性向上により抵抗ジャンプは抑制された (図1). 60 K 付近で金属-絶縁体転移を生じるが, 静磁化率は 2 K まで Pauli 常磁性を示し, その基底状態に興味をもたれる. 本発表では, 放射光を用いた低温結晶構造解析 (~4 K), Raman 分光測定, ESR 測定の結果とあわせて基底状態について考察したので, その詳細を報告する.

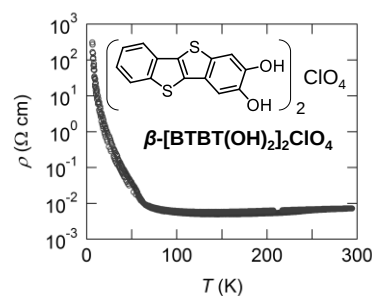


Fig. 1 The temperature dependence of the resistivity of β -[BTBT(OH)₂]₂ClO₄.

- [1] K. Takimiya *et al.*, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 4347.
- [2] a) J. Tsutsumi *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 1976; b) Y. Shibata *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, 106, 143303; c) T. Higashino *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 5981.
- [3] a) T. Kadoya *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 17818; b) T. Higashino *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3895; c) Y. Kiyota *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 3920.
- [4] a) T. Isono *et al.*, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1344; b) A. Ueda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12184; c) T. Isono *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2014**, 112, 177201; d) J. Yoshida *et al.*, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15557.