

## 自己ドーピング型有機導体TED系の電子状態

<sup>1</sup>分子研, <sup>2</sup>総研大, <sup>3</sup>物材機構  
浅田瑞枝<sup>1</sup>, ○中村敏和<sup>1,2</sup>, 小林由佳<sup>3</sup>

### Electronic states of self-dope type organic conductors, TED

Mizue Asada<sup>1</sup>, ○Toshikazu Nakamura<sup>2</sup>, Yuka Kobayashi<sup>3</sup>

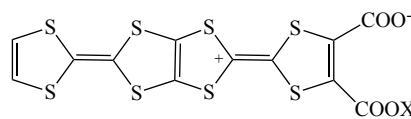
<sup>1</sup>Institute for Molecular Science (IMS), Japan

<sup>2</sup>SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), Japan

<sup>3</sup>National Institute for Materials Science (NIMS), Japan

**【Abstract】** So far, we investigated the electronic structure of novel type of organic conductors, ammonium tetrathiafulvalene carboxylate (TTF<sup>+</sup>COO<sup>-</sup>) and its and tetrathiapentalene derivative (TPPCOO). The pristine TTF<sup>+</sup>COOH and TPPCOOH molecules are closed-shell. But self-doped type carrier was generated by substitution of the end group of (NH<sub>3</sub><sup>0</sup>) with (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), which is regarded as a charge-reservoir. We found that TTF<sup>+</sup>COO system is a narrow-gap semiconductor because of 1D instability, while TPPCOO shows a stable metallic state down to 2K. Recently, Kobayashi developed new family of single component electroactive molecules, zwitterionic tetrathiafulvalene extended dicarboxylate radical (TED-X). They show very high conductivity even at room temperature. The most characteristic feature of TED-X is that the carrier concentration of the system can be controlled within the same framework. In this paper, we perform <sup>1</sup>H-NMR and high-field ESR and measurements and discuss the mechanism of the competed electronic phases.

**【序】** 我々は self-dope 型有機導体(TTF<sup>+</sup>COO)[(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>1-x</sub>(NH<sub>3</sub><sup>0</sup>)<sub>x</sub>], (TPPCOO)<sub>2</sub>[(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>1-x</sub>(NH<sub>3</sub><sup>0</sup>)<sub>x</sub>]系の電子状態研究を行ってきた. TTF<sup>+</sup>COO-NH<sub>4</sub>, TPPCOO-NH<sub>4</sub> 分子そのものは本来閉殻であるが, ある条件下で結晶化させると部分的に (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)が (NH<sub>3</sub><sup>0</sup>) に置き換わることにより, 電荷が注入される. 我々は強磁場 ESR (W-band : 95GHz) や <sup>1</sup>H-NMR 測定を行うことにより, TTF<sup>+</sup>COO 系ではナローギャップ半導体が, TPPCOO 系では金属状態が実現していることを明らかにしてきた[1-3]. 最近, 小林らによって新規なジカルボン酸系(TTF-TTF<sup>+</sup>)(COOX)(COO<sup>-</sup>) (TED-X : Fig.1) が開発された[4]. この系は単一成分系であるが双性イオンであり, 末端カルボシキル基のプロトン脱離により TTF 骨格に伝導キャリアが注入される. また, 試料調整条件の違いにより生成されるキャリア量が変わり伝導挙動が変化する. 加えて, ジカルボシキル基を Li 化し, LiOH を用いて作成した TED では, 低温まで金属状態を維持する試料も得られている<sup>4</sup>. これらの一連の TED-X 系に関して我々は, 磁気的な観点からの研究を進めている.



**Fig. 1.** Molecular Structure of TED-X.

### 【実験】

試料の合成は既報[4]の通りである. 測定はすべて粉末試料で行っている. パルス <sup>1</sup>H-NMR 測定は Thamway 社 PROT 1 分光器, Oxford Instruments Teslatron H Magnet, および自作プローブを用いて行った. W-band (95Hz) ESR ならびに X-band (9.5GHz) ESR 測定は分子研機器センター保有の Bruker E680 ならびに E5000 分光器で行った[5]. ESR 吸収線形は EasySpin[6]を用いて解析を行っている.

## 【結果・考察】

伝導度の異なる2種のTED-H, ならびに重水素化を行ったTED-D, Li化を行ったTED-Li系のTED-X系に関して磁気測定を行った.

低温まで金属状態を維持する試料よりやや伝導性が悪く低温で電気抵抗が上昇する系に対して行った $^1\text{H-NMR}$ のスピン格子緩和率 $T_1^{-1}$ の温度依存性をFig.2に示す. 緩和時間は2成分あるように思われ, 遅い成分, 速い成分, initial-slope(加重平均に相当)を図示している. 8K近傍でNMR緩和率のピークが観測され, 磁気秩序転移が示唆される. SQUID磁束計による磁化率測定では, によるこの異常は, 8Kで磁化率のhumpが観測され, 8K以下で磁化率がやや増大する. また磁化の磁場依存性からは弱強磁性的な振る舞いが観測され, やはり反強磁性的な磁気秩序の存在を支持している. 一方で, 低温まで金属状態を維持する試料には $^1\text{H-NMR}$ のスピン格子緩和率の異常は見られない. また, 絶対値は大きくなっており, 状態密度が増加している, つまりキャリア注入が進んでいる事を示唆している. 一方で, 電気伝導度の悪いTED-Liではスピン格子緩和率の絶対値は小さく, 逆に状態密度が低いと考えられる. このように, 電気伝導度ならびにスピン格子緩和率は, キャリア注入と一定の相関があるように思われる.

これまでのself-dope型有機導体は, キャリア濃度は試料にお任せで, コントロールするのが容易ではなかった. このTED-Xはキャリア濃度をコントロールしうる可能性がある. 相転移を示すのも興味深く, キャリア濃度との相関は興味深い. 電場印加のデバイス状態などを除けば, バルクの有機導体としては非常に珍しい系であると言える. 当日は, 伝導挙動の違う試料に対する一連の $^1\text{H-NMR}$ 等の結果から, 低温電子状態の違いを議論する.

## 【謝辞】

分子研のESR, SQUIDの装置は文部科学省ナノテクノロジープラットフォームの分子・物質合成プラットフォーム事業支援を受けている [5].

## 【参考文献】

- [1] T. Nakamura, K. Furukawa, T. Terauchi, and Y. Kobayashi, Phys. Status Solidi RRL 9 (2015) 480–484
- [2] T. Terauchi, S. Sumi, Y. Kobayashi, T. Nakamura, K. Furukawa and Y. Masaki, Chem. Commun., 50 (2014) 7111–7113.
- [3] K. Furukawa, T. Nakamura, Y. Kobayashi and T. Ogura, J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 053701 (4 pages).
- [4] Y. Kobayashi, T. Terauchi, S. Sumi and Y. Matsushita, Nature Materials. 16 (2017) 109–114.
- [5] <http://nanoims.ims.ac.jp/ims/index.html>
- [6] <http://www.easyspin.org>

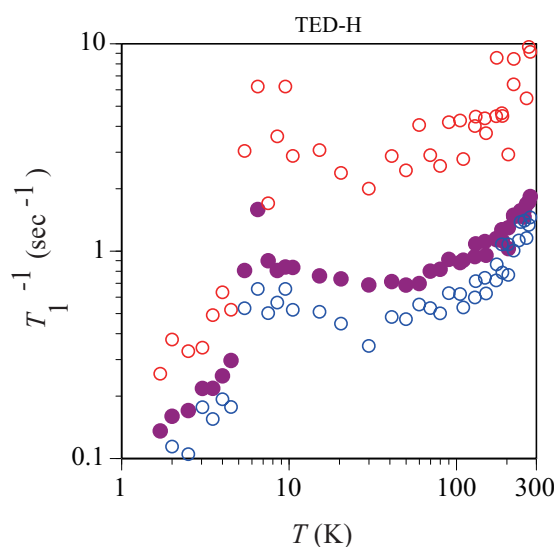


Fig. 2. Temperature dependence of  $^1\text{H-NMR}$  relaxation rate of TED-H