

# 加藤分子物性研究室

## Condensed Molecular Materials Laboratory

主任研究員 加藤 礼三  
KATO, Reizo

当研究室は、純粋な有機物から遷移金属錯体まで多岐にわたる「分子」を構成成分とする、機能性物質、特に超伝導体を含む電気伝導体の開発を行っている。分子性導体は、みかけの複雑さに反して、明快で見通しの良い電子構造を持つ。その多様な物性は、低次元性、強い電子相関、格子の柔らかさ等に由来している。分子性導体では、多様な分子修飾が可能であり、分子修飾による物性の精緻な制御が可能である。我々は、分子集合体の物性を合成化学的手法で制御することによって新しい物質を創造し、分子の特性を反映した新しい機能や現象を見いだすことを目指している。

### 1. Pd(dmit)<sub>2</sub> 塩の圧力下磁気測定 (石井<sup>\*1</sup>, 田村, 加藤)

分子性物質を含む強相関電子系の電子状態について、磁性測定は重要な情報を与えるが、圧力下での研究例は少ない。分子性導体の磁化率が小さいので、圧力容器の材質や形状に特別な工夫を凝らさなければ信頼できる結果が得られないからである。圧力下の分子性導体の磁化率測定は、フロンティアの1つである。我々は圧力容器の材質や形状を十分に吟味することで測定精度を向上させ、この研究手法を分子性導体 Pd(dmit)<sub>2</sub> 塩の圧力下での電子物性研究に応用している。Pd(dmit)<sub>2</sub> 塩は常圧下ではモット絶縁体で、局在スピンの二次元三角格子上でフラストレートしている。圧力下で Pd(dmit)<sub>2</sub> 塩の示す特徴的な物性として、金属状態へのモット転移および超伝導が挙げられる。これらについて、磁性の観点から研究を進めた。まず、EtMe<sub>3</sub>P 塩(P2<sub>1</sub>/m 相)と Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>P 塩は、常圧下でそれぞれスピギャップ相と反強磁性秩序相を基底状態として持つが、加圧によってスピギャップ相への転移温度は抑制され、反強磁性秩序化転移温度は上昇することを明らかにした。ともに 0.5 GPa 程度以上に加圧すると金属状態になるが、その過程で磁化率の変化はほとんどない。これは、1つのサイトを2電子が占有する二重占有状態の割合が、金属状態でも強相関効果のため低く抑えられていることを意味し、最近のモット転移についての理論計算結果に対応している。Pd(dmit)<sub>2</sub> 塩の絶縁相はフラストレーションのため高エントロピー状態なので、低温では相対的に金属状態が実現しやすいが、その金属状態での強相関効果を調べたことになる。また、EtMe<sub>3</sub>P 塩 (P2<sub>1</sub>/m 相) を加圧するとスピギャップ相への転移が抑制され金属状態が低温で現れ、約 5 K 以下では超伝導が出現する。昨年度これがバルク超伝導であることを確認したが、今年度は引き続いて単結晶試料を用いて圧力下での超伝導特性を詳細に調べ、下部臨界磁場や超伝導体積比等の基礎的パラメーターを決定し、圧力-温度相図を作成した。次に、2Pd(dmit)<sub>2</sub><sup>-</sup> → Pd(dmit)<sub>2</sub><sup>2-</sup> + Pd(dmit)<sub>2</sub><sup>0</sup> という完全電荷分離転移を示す Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Sb 塩について、電荷分離による常磁性高温相から非磁性低温相への磁性変化を圧力下でも観測した。過去の電気抵抗測定で示されたとおり、0.5 GPa まで転移温度が上昇する。一方、高温相の磁化率は圧力とともに減少した。この減少は圧力による反強磁性的交換相互作用の増加によると考えている。

### 2. 三角格子量子スピン固体 EtMe<sub>3</sub>P[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> におけるモット金属絶縁体転移と磁場誘起相転移 (清水<sup>\*1</sup>, 田嶋 (陽)<sup>\*2</sup>, 加藤)

スピン(S = 1/2)が三角格子上に局在したモット絶縁体である EtMe<sub>3</sub>P[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (P2<sub>1</sub>/m 相)は、格子変形を伴う並進対称性の破れによって、スピン励起に有限のギャップを持つスピン一重項状態が基底状態となる。このようなスピン状態は、あらゆる対称性の破れない量子スピン液体に対して、量子スピン固体や共有結合固体(valence bond solid)と呼ばれる。二次元系では、直交ダイマー系の SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> や古代中国の紫色素である BaCuSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 等が知られていたが、量子スピン固体からのモット転移や超伝導の出現は、物性物理学で長年熱望されてきたものの実現していなかった。我々は、EtMe<sub>3</sub>P[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> における詳細な圧力下の電気抵抗と磁気抵抗測定によって、量子スピン固体と金属(超伝導)状態が一次相転移線を挟んで接していることを実験的に突きとめた。

静水圧下の電気抵抗測定から、EtMe<sub>3</sub>P[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> におけるモット転移の圧力-温度相図を構築した。常圧下での静磁化率と X 線回折実験から 25 K で構造相転移を伴うスピンの二量化が起こることがこれまでに分かっていたが、電気抵抗の温度依存性から見積もられた活性化エネルギーの増大としてこの相転移が観測された。圧力の増加とともに転移温度は徐々に減少し、約 4 kbar でモット絶縁体-金属転移に遭遇する。そこで電気抵抗の温度依存性は、一度金属状態に落ち着いた後、低温で跳びを伴って再び絶縁体的になる。これは、低温で金属(フェルミ液体)相よりも安定なスピギャップ

のある絶縁体への一次相転移が起こっていることを示唆する。実際、低温の絶縁体状態へ強磁場を印加したところ、金属-絶縁体転移温度は磁場の増加とともに低下し、10 T で消滅した。磁気抵抗測定でも、絶縁体-金属転移を示す抵抗の飛びが観測された。これはゼーマンエネルギーの増加に伴いスピン-重項状態が壊され、金属状態が安定化したことを示唆する。また、モット転移近傍の金属相では、低温で超伝導が出現する。これらの実験結果は、超伝導に隣接するモット絶縁体相まで有限のスピンギャップを持つ量子スピン固体状態が続いていることを示している。

3. 多機能性分子 $\pi$ 電子を持つ超分子 Ni(dmit)<sub>2</sub> 塩 (dmit=2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolate) (高坂<sup>\*3</sup>, 加藤, 田村, 山本(浩), 深谷<sup>\*4</sup>)

Ni(dmit)<sub>2</sub> 分子は、ハロゲン化ピリジニウムカチオンと超分子を形成することができる。我々はジハロピリジニウムカチオン (Me-3,5-DIP = *N*-methyl-3,5-diiodopyridinium および Me3,5-BIP = *N*-methyl-3,5-bromiodopyridinium) と組み合わせて2種の超分子 Ni(dmit)<sub>2</sub> アニオンラジカル塩を見いだした。これらの塩は結晶学的に独立な2つの Ni(dmit)<sub>2</sub> アニオン層 (Layer I, II) を含み、それぞれの層は局在スピンと伝導電子を持つ。電気伝導度および磁化率測定からは、両者の塩で、伝導電子と局在スピンの共存していることが明らかになった。これらの性質はいずれも、別々の層に含まれる Ni(dmit)<sub>2</sub> アニオン上の $\pi$ 電子によってもたらされている。しかし、10 K 以下における磁氣的挙動には両者の塩で相違が見られる。Me-3,5-DIP 塩では反強磁性転移が示すのに対し、Me-3,5-BIP 塩では自由スピンのような振る舞いが見られる。これは、化学修飾によってこれらの物性が制御できる可能性を示唆している。

#### 4. 新規金属ジチオレン錯体を用いた分子性導体の開発

(1) 有機金属配位子を導入した平面四配位非対称型 [(ppy)Au<sup>III</sup>(S-S)] (ppy<sup>-</sup> = *C*-deprotonated-2-phenylpyridine; S-S = dithiolene ligand) 金属錯体を用いた分子性導体の物性評価 (久保<sup>\*4</sup>, 石井<sup>\*1</sup>, 田村, 加藤)

我々は、非対称型有機金属分子 [(ppy)Au<sup>III</sup>(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>S<sub>8</sub>)] のカチオンラジカル塩 [(ppy)Au<sup>III</sup>(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>S<sub>8</sub>)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] が金属的挙動を示すことを初めて見いだした。本年度は、この化合物の物性評価を行い、基礎物性を明らかにすることを目的とした。

拡張ヒュッケル法を用いた強結合近似バンド計算では、この塩は常圧下で金属的挙動を示すことが示唆されたが、常圧下での電気伝導度の温度変化は、半導体的挙動 ( $E_a = 0.03$  eV) を示す。しかし、0.8 GPa 以上の圧力下で金属的となる。この電気伝導度と磁化率測定の結果から、この塩の基底状態は、モット絶縁体に近い準一次元強相関電子状態であることが分かった。また、この状態で局在したスピンの、約 50 K で反強磁性転移して磁気異方性を示すことも分かった。本研究により、新しいタイプの分子性導体の物性に関する基礎的な知見を得ることができた。

(2) tto (テトラチオオキサレート) 架橋配位子を有する多核金属錯体を用いた分子性導体の開発 (久保<sup>\*4</sup>, 山本, 加藤)

我々は昨年度、tto (tetrathiooxalate) 架橋配位子を有する多核ニッケルジチオレン錯体 [(tto)<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>(S-S)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> および [(tto)Ni<sub>2</sub>(S-S)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (S-S = dithiolene ligand: dmit, dmise, tdas, dddt, edo) の簡便な合成法を確立した。本年度は、上記錯体の結晶成長および物性測定を主に行った。なかでも、既存の手法では得ることができなかった、三核錯体の単結晶の構造解析に成功し、物性測定を行うことができたのは大きな成果であった。この三核錯体は、電子構造が閉核であり、隣接する分子間の面間相互作用も小さいが、電気抵抗の温度変化は、半導体的挙動 ( $\rho_{t,t} = 1.0 \times 10^4$   $\Omega$ cm,  $E_a = 0.28$  eV) を示した。現在、その伝導機構をさらに検討中である。この錯体の中性における HOMO と LUMO は高い軌道対称性を持ち、HOMO-LUMO ギャップは、0.15 eV と非常に小さい。これは、単一成分分子性金属の構成分子の条件と一致する。本研究により、単一成分金属への発展が期待できる結果を得ることができた。

#### 5. 有機導体における Massless Dirac Fermions 状態 (田嶋(尚), 田村, 加藤)

我々は高圧下にある  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> が線形分散型のバンド構造を持つゼロギャップ状態であることを明らかにしてきた。この系の特徴は、電気伝導度が温度にほとんど依存しないのに、室温から 1.5 K まで 6 桁も変化するキャリア濃度と易動度にある。キャリア濃度の温度変化と易動度の温度変化が相殺してフラットな電気伝導度を示す。低温では  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup> の低キャリア濃度と  $10^6$  cm<sup>2</sup>/V.s の高易動度の状態にある。

キャリア濃度  $n$  は 50 K 以下で  $n \propto T^2$  に従い、系がフェルミエネルギー近傍に線形分散型のバンド構造を持つことを示唆する。ゼロギャップ状態のエネルギー分散は  $E = \hbar v_F k$  と書けるので、これからキャリア濃度は  $n \propto v_F^{-2} T^2$  と計算される。キャリア濃度の温度変化の傾きからフェルミ速度  $v_F$  は  $v_F \sim 10^7$  cm/s と見積もられる。

この系で最も興味があるのは、なぜ温度に依存しない電気伝導度を示すのかという点にある。そこで、どのような抵抗値を持つのかを知るために 1 層あたりの電気抵抗 (シート抵抗  $R_S$ ) を見積もった。このような擬二次元物質ではシート抵抗  $R_S$  を考慮することが大事である。その結果、驚いたことに広い温度範囲で量子抵抗  $h/e^2 = 25.8$  k $\Omega$  近傍に量子化することを見いだした。これがゼロギャップ状態における電気伝導性の特徴である。最も重要なのはこれが不純物濃度により変わらないという事実である。

我々はこの系の電気伝導特性を  $1.7 - 19 \times 10^7$  /cm<sup>2</sup> の不純物濃度を含むいくつかの試料で調べた。その結果、7 K 以上でシート抵抗の試料 (不純物濃度) 依存性は非常に小さく、量子抵抗  $h/e^2 = 25.8$  k $\Omega$  近傍に量子化していた。不純物濃度は 1 桁以上異なるのに、シート抵抗はそれにほとんどよらないのは大変興味深い。

一方、7 K 以下の低温では大きな試料依存性があり、シート抵抗  $R_S$  は不純物濃度  $|dn|$  に比例して増大する ( $R_S \propto |dn|$ )。

## 6. 強相関電子系の電気伝導性 (田嶋 (尚), 田嶋 (陽)<sup>\*2</sup>, 加藤)

$\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> は、8 GPa の超高压下で有機導体の中では最も高い  $T_c = 14.2$  K を持つ有機超伝導体である。一方で、常圧下では約 22 K で反強磁性転移を示すモット絶縁体である。電気抵抗は室温から高い抵抗値を持ち、その温度依存性は半導体的である。圧力に非常に鈍感で、2 GPa まで加圧しても 300 K 以下の温度域では、電気抵抗の金属的な振る舞いは観測されない。

本研究では、モット絶縁体状態のキャリア特性を知るために、この物質の電気抵抗とホール効果を 0-2 GPa の圧力領域で調べた。

常圧下でこの物質は電荷ギャップ  $\Delta \sim 280$  meV、有効質量  $m^* = (m_a m_b)^{1/2} \sim 6 m_0$  を持つモット絶縁体であることが判明した。一方、2 GPa まで加圧すると、 $\Delta \sim 120$  meV、 $m^* \sim 2.8 m_0$  まで減少する。重要なのは、有効質量と電荷ギャップとの間に  $1/m^* \propto (1/\Delta U_{\text{eff}})$  の関係式を見いだしたことである。この関係式から有効オンサイト・クーロン反発エネルギー  $U_{\text{eff}}$  は約 445 meV と見積もることができた。この値は他の実験値 ( $\sim 550$  meV) とよく一致する。

さらに、測定試料を Pd(dmit)<sub>2</sub> 塩に拡張し、モット絶縁体状態での有効質量と電荷ギャップの関連性について調べた。その結果、 $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> とは異なり、 $1/m^* \propto (1/\Delta)$  となることが判明した。これは通常のナローギャップ半導体に見られる特徴である。Pd(dmit)<sub>2</sub> 塩の電荷ギャップは  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> と比べてかなり狭い。ナローギャップ半導体と同様、モット絶縁体もエネルギーギャップが狭くなるとバンド間の相互作用によって軽い有効質量が増進されるのである。

## 7. 二量化的弱い 3/4-フィールド系・2/3-フィールド系の分子性導体における超伝導物質の電荷不均一状態 (山本 (貴)<sup>\*5</sup>, 加藤)

脆弱な分子性導体に対して連続的に負圧 (引張り) を与える研究例はほぼ皆無である。負圧は、新奇な相転移を誘発するのに有効な手段であると期待できる。昨年度に行った負圧印加法を基に、ヘリウム温度以下・磁場中での抵抗率測定に耐え得る治具を開発した。この治具を常圧下で半導体—超伝導転移を示す物質、 $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[Ga(ox)<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O]PhNO<sub>2</sub> に適用した。最大伝導方向へ延伸した場合、転移温度が上昇した。これまでは、有機導体に超伝導を誘発するには、実質的に加圧実験という手法しかなかった。今回の実験結果は、「負圧誘起物性」なる新規分野の創成に資すると確信している。

ところで、延伸下における結果は、伝導方向の移動積分の減少と、これに垂直な方向の最近接 Coulomb 斥力の増大が、転移温度の上昇に寄与していることが示唆される。これを確認するため次に示す追試を行った。

二量化的弱い 3/4-フィールド系・2/3-フィールド系の分子性導体は、超伝導相の近傍に反強磁性相を見いだすことができず、超伝導転移の理論的・実験的位置付けが未だ定まっていない。そこで、 $\beta'$ -型 BEDT-TTF 塩をモデル化合物として選び、同型で異なる伝導性を示す物質 (絶縁体・超伝導体・金属) の光学的測定の比較により電子間相互作用を考察した。単位胞中に複数存在する BEDT-TTF 分子の電荷量の時間平均を観測したところ、各分子間の時間平均の差は絶縁体から金属になるに従い減少する。この傾向は、絶縁体は電荷整列状態であり、超伝導転移近傍では電荷が揺らいでいる状態であり、金属では時間平均が均一であることを意味する。

時間平均の差の大きさは、積層分子間の距離の長短 (分子間斥力の濃淡) に依存することを見いだした。すなわち、分子間距離が長い箇所と短い箇所がある場合、長い箇所が無ければ、電荷は対を形成しない。この原則を基に複数の電荷整列構造を安定な構造から不安定な構造へと並べることができる。最安定構造が一種の場合は、絶縁体。最安定構造が二種 (以上) ある場合 (縮退している場合) は、最安定構造もしくは不安定構造の特徴により伝導性を分類できる。

1) 最安定構造の縮退が解ける場合は、最安定構造が一種になり、絶縁化する。2) 超伝導体では、縮退しない不安定構造が存在する。3) 金属的挙動を示す物質では、縮退が解けない。

なお、分子間距離が均一な場合は、最安定構造の縮退は解けない。事実、このような物質群は、常圧下・加圧下ともに低温まで金属である。この分類法は、過去に得られた複数の断片的な温度-圧力相図を統一させることができる。

上記の分類法の確証を得るために、常圧下で絶縁体、高压で超伝導を経て金属に至る、2/3-フィールド系の分子性導体を用いて、圧力下における電荷量の時間平均値の差を求めたところ、上記分類法に沿った経過を辿った。このように、二量化的弱い有機超伝導体を誘発するには、最近接斥力の大きさという単純な指標ではなく、斥力の濃淡 (分散) が重要であることが分かった。

[BEDT-TTF=bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene, ox=oxalate anion, PhNO<sub>2</sub>=nitrobenzene]

## 8. 光電子分光法を用いた分子性導体の電子状態の研究 (木須<sup>\*1</sup>, 小林 (恵)<sup>\*2</sup>, 山本 (浩), 加藤, 辛 (辛放射光物性研究室))

固体で発現する諸物性は電子状態、特にフェルミ準位近傍の電子構造と非常に深い関わりを持っている。物質の電子状態を知ることは物質の設計・応用にあたって非常に重要である。しかし、将来応用が大きく期待されている分子性導体における電子状態の研究はその測定の困難さ等によりほとんど行われてこなかった。電子状態を直接観測し、それをバンド計算と比較してより正確なバンド計算のための指針を得ることは、自由に分子を設計できる新規分子性導体設計の発展に

大きく寄与することになる。我々は電子構造を直接観測する手法として外部光電効果によって真空中に飛び出した電子のエネルギーを測定することにより物質の占有電子状態を直接観測する光電子分光 (Photoemission spectroscopy : PES) と併せて光電子の放出角度も測定することにより、電子状態を運動量に分解して測定することができる唯一の実験手法である角度分解光電子分光 (Angle resolved photoemission spectroscopy) を用いて二次元分子性導体の研究を行った。

過去に行われた二次元分子性導体の光電子研究を踏まえ、我々は対象物質として電子相関が小さく金属的な系である、(BEDT-TTF)<sub>3</sub>Br(pBIB)を選び研究を行った。また、励起光として従来型光源の He 放電管 (21.218 eV) に加え、試料への radiation damage の小さいレーザー (6.994 eV) を用いて新たに開発された光電子分光装置を用いて実験を行った。

その結果、レーザーを用いた光電子研究において二次元分子性導体の角度分解光電子分光に世界で初めて成功した。また、試料の金属性の高さを反映した明瞭なフェルミ端を分子性導体において世界で初めて確認することにも成功した。さらに、He 放電管を用いた角度分解光電子分光にも成功し、これらの結果により、分子性導体の電子構造をバンド計算と直接比較することが初めて可能になった。

実験結果を強結合近似モデルによる計算と比較することにより、バンド計算にエネルギースケールを与えることが可能となり、その分散の形状は実験と計算で非常に良く一致していることが明らかになった。このことはフェルミ面を構成する 1stπ の電子構造に関してこの計算手法が有効であることを証明するものである。

また NIMS の宮崎剛博士に依頼した第一原理計算との比較を行うことで、バレンスバンド全域にわたる検証を行うことが可能となった。その結果、第一原理計算は、電子構造の形状に関して非常に良く実験結果と一致する一方、エネルギースケールについてはやや過小評価していることが明らかになった。これらの結果を第一原理計算にフィードバックすることにより、物質設計において非常に重要な位置を占める第一原理計算の進歩に寄与することができる。

## 9. 超分子ナノワイヤーの構造／物性解析 (山本 (浩) , 高坂<sup>\*3</sup> , 加藤)

これまでに開発した 6 種の超分子ナノワイヤー、(EDT-TTF)<sub>4</sub>BrI<sub>2</sub>(TIE)<sub>5</sub>、(EDST)<sub>4</sub>I<sub>3</sub>(TIE)<sub>5</sub>、(MDT-TTF)<sub>4</sub>BrI<sub>2</sub>(TIE)<sub>5</sub>、(HMTSF)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(TIE)<sub>3</sub>、(PT)<sub>2</sub>Cl(DFBIB)<sub>2</sub>、および (TSF)Cl(HFTIEB) の結晶構造を比較検討し、超分子ナノワイヤーを構築するために必要な化学的・結晶学的特徴について考察した。その結果、ハロゲン結合の指向性が超分子の剛直性を生み出しているということの他に、陰イオン周りの配位数・配位角についての柔軟性が重要な役割を果たしていることが明らかとなった。また、伝導性のドナー分子と絶縁性の超分子との間に、格子周期の“compatibility” が成り立っており、双方で様々な構造的調整が行われた結果として、結晶性超分子ナノワイヤーが構築されていることが明らかとなった。このほか超分子ナノワイヤーのバンド計算、および格子欠陥モデルに基づく異方性の計算を行い、超分子ナノワイヤーの示す物性と今後の設計指針について考察を行った。

(EDT-TTF = ethylenedithiotetrathiafulvalene, TIE = tetraiodoethylene, EDST = ethylenedithiodiselenadithiafulvalene, MDT-TTF = methylenedithiotetrathiafulvalene, HMTSF = hexamethylenetetraselenafulvalene, PT = bis(propylenedithio)tetrathiafulvalene, DFBIB = 1,4-difluoro-2,5-bis(iodoethynyl)benzene, TSF = tetraselenafulvalene, HFTIEB = 1,1',3,3',5,5'-hexafluoro-2,2',4,4'-tris(iodoethynyl)-biphenyl)

## 10. 微小電極による分子性導体の基板上単結晶成長とその電気特性評価 (山本 (浩) , 川根<sup>\*6</sup> , 池田<sup>\*6</sup> , 鈴木<sup>\*7</sup> , 加藤 ; 塚越 (河野低温物理研究室) )

分子性導体の微小結晶をシリコン基板上で成長させ、その電気特性を基板上で直接測定することによって、結晶サイズ効果の評価やゲート電圧を用いた各種電気測定等を可能にし、分子性導体の新たな側面を見いだそうと考え検討を行った。

(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Ag のマイクロ／ナノ結晶については、昨年度に引き続き抵抗変化型メモリ (RRAM) 素子としての動作様式について検討を行った。その結果、観測される双安定抵抗動作は、(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Ag と金電極の接触界面で起きている現象であることが解明された。また、動作様式は抵抗の on/off スイッチと整流作用が組み合わさったものであり、双安定整流素子と呼ぶべき特徴的な様式であることが明らかとなった。さらに(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Ag の基礎物性についても四端子測定を新たに行い、以前二端子測定で確認した 100 K 付近の金属－絶縁体転移をより明確に確認することができた。

また、これとは別にα-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の結晶を基板上で成長させて四端子測定と電界効果の測定を行った。バルク結晶では 135 K で起きることが知られている金属－絶縁体転位の臨界温度が、基板上のマイクロ結晶では約 150 K に変化することが四端子測定により明らかとなった。また、転位の温度幅がバルクに比べて広がる現象も確認された。電界効果についてはゲート電圧を印加しながら温度依存性を測定し、約 80 K 付近で最も効果が大きくなることを明らかにした。

一方、結晶成長における位置・サイズ・方向等の制御についても検討を行った。電気分解で結晶を成長させる際は、結晶成長極と反対極との配置関係や、流す電流の大きさ・極性を変化させることにより、結晶成長の様子が変化することを明らかにした。また、電極に対してレーザー等で傷をつけ、その部位で優先的に結晶成長が見られることを確認した。

(DMe-DCNQI = 2,5-Dimethyl-N,N'-Dicyanobenzoquinonediimine, BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

## 11. 有機電界効果トランジスタに用いる有機半導体の開発および特性評価

分子性導体を構築する有機半導体を基礎として、分子デバイスへ応用可能な新規の有機半導体および分子性導体を開発

し、電界効果トランジスタ (FET) への応用を試みた。有機分子を用いたトランジスタのキャリア移動度は、従来のアモルファスシリコンに匹敵するレベルまで改良されている。しかしながらマクロな意味でのトランジスタ特性と、用いる有機半導体のミクロな性質との相関に関する研究は、いまだ未開拓の段階にある。トランジスタの活性層に用いる有機半導体は分子の集合体であり、分子の電子状態とこれらが集合した薄膜や結晶構造中での分子配列や電子状態がトランジスタ特性に大きく影響する。

本年度は、有機分子の特徴である分子配向という概念に着目して以下のテーマに取り組んだ。

#### (1) 新規液晶性オリゴチオフェン誘導体の合成 (芦沢<sup>\*1</sup>)

液晶性に基づく分子配向を溶液プロセスから実現することを目指して、有機溶媒に可溶でかつ液晶性を示す新規のオリゴチオフェン誘導体を合成した。ドロップキャスト法でこれらの分子を用いたボトムコンタクトタイプのトランジスタを作成し、特性を評価した。キャリア移動度は蒸着等のドライプロセスで作成したオリゴチオフェン誘導体に匹敵する値 ( $\sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) を実現した。作成した薄膜のX線回折測定から、薄膜中において分子が層状構造を形成することが明らかとなり、液晶状態における分子配向との相関が示唆された。溶液プロセスからの、分子の示す液晶性に基づく分子配向の実現への手がかりを得た。

#### (2) チェニル置換ピレン誘導体の合成 (芦沢<sup>\*1</sup>, 深谷<sup>\*4</sup>, 田村)

ピレンを基本骨格としてチオフェン環で修飾したピレン誘導体を合成した。これらの分子の単結晶を、溶液からの再結晶およびPVT (Physical Vapor Transport)法により作成し、構造解析を行った。また単結晶 FET を作成して結晶構造およびFET 特性を直接関係づけることに成功した。特にトランスファー積分の計算から、FET 特性を示すために必要なキャリアのホッピング伝導の最小エネルギー (0.2 eV) を見積もることに成功した。

### 12. 有機分子や半導体ナノ粒子における非線型光学応答とその異方性 (磯島)

高い対称性を持つ分子等では、電子遷移が二重ないしは三重に縮退することがある (本研究では二重および三重縮退の場合をそれぞれ二次元系および三次元系と呼ぶ)。2つないし3つの縮退した遷移双極子のコヒーレントな重ね合わせにより、これら遷移双極子モーメントベクトルの成す面あるいは空間の任意の向きの光励起による遷移が可能となるため、通常非縮退の遷移のみの関与する場合 (一次元系) とは大きく異なる非線型光学応答の異方性を示す。またこのような分子では、異方性に関わるもう一つの要因である分子配向についても一次元系とは異なることがある。本課題では、このような電子状態の次元性と非線型光学応答の異方性との関係を検討するとともに、分子配向の評価と制御手法や光機能素子への応用等の研究を行っている。

本年度は、昨年度に引き続き弱い自発的非中心対称 (極性) 配向を示す有機薄膜系における分子配向の形成機構の解明に向けた取り組みを行った。有機EL材料としてもよく用いられているtris(8-hydroxyquinolato) aluminum(III) ( $\text{Alq}_3$ )は、暗所で真空蒸着すると膜厚に比例して膜表面電位が増大し、28 V/560nmにも達することが知られている。この巨大表面電位は分子の非中心対称配向によるものであるが、その配向秩序因子は0.01程度である。このように対称性の高い分子で非中心対称分子配向が得られること、配向秩序因子が再現性良く0.01程度の小さい値をとることは、分子の自己組織化過程の観点からも興味深い。この配向形成機構に関わる因子を特定するため、様々な条件で作製した $\text{Alq}_3$ 薄膜の分子配向を一次電場変調分光法により評価した。その結果、真空蒸着法で作製した薄膜については作製条件 (蒸着中の光照射の有無や蒸着速度) や後処理 (アニーリングの有無) によらずほぼ同程度の配向度の非中心対称分子配向がみられた一方で、ウェットプロセス (スピンコート法やキャスト法) により作製した薄膜では非中心対称分子配向は見られなかった。これらのことから、非中心対称分子配向の形成には真空蒸着過程が重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

### 13. レーザーアブレーションとその応用研究 (小林; 松尾 (本林重イオン核物理研究室))

従来、レーザーアブレーションの対象は金属等バルク物質であったが、その応用領域の拡大のためには、さまざまな試料における基礎過程の理解が望まれる。我々は、分子や生体試料等の基板上固相化試料に対するフェムト秒レーザーアブレーション (fsLA) による (1) 新規化学定量分析装置の開発研究および (2) フラーレン等有機分子の解離フラグメントイオン生成過程に関する基礎研究を行っている。

(1) 標識元素を含んだ高分子の定量分析のために、fsLA による同時原子イオン化 (fs-SAI) を利用した質量分析装置を開発している。昨年度はプラズマ密度の減少による順電場加速の実現と本分析手法のさらなる応用範囲の拡大を目指して、装置内部に集光光学系を設置することにより、集光径を20ミクロンまで縮小することに成功した。今年度は、小さな集光径を活かした応用として生体細胞単位での標識分子分布診断を実現するための基礎実験とともに、生物系研究者の利用を目的とした実用機の開発を行った。

(2) フラーレンやカーボンナノチューブは産業への応用研究が盛んだが、最も基本的なバックミンスターフラレン分子 ( $\text{C}_{60}$ ) の生成メカニズムでさえ、依然解明されていない。その逆反応である解離過程の研究は、生成メカニズム解明の手がかりを与えるものと期待される。我々は上記 (1) の研究で用いている fsLA を利用した質量分析装置により  $\text{C}_{60}$  の解離反応を研究した。その結果、フラグメント分子イオン ( $\text{C}_n^+$ ,  $n=13-28$ ) の生成とともに、その準安定解離過程が観測された。ススから生成するカーボンクラスターイオン ( $n=13-28$ ) の場合、エネルギー的に最安定な構造はリング構造

であることが知られている。我々の実験結果は、fsLA 直後の C<sub>60</sub> からはエネルギー的に不利な部分的フラーレン構造を持つフラグメントイオンが生成し、やがてエネルギー的に安定なリング構造に変化するとともに、より小さな分子イオンに解離していることを示唆している。このような過渡的な不安定フラグメントの生成は、従来の気相におけるフェムト秒レーザー励起では観測されておらず、fsLA に特徴的な過程であることが判明した。

---

\*<sup>1</sup> 基礎科学特別研究員, \*<sup>2</sup> 協力技術員, \*<sup>3</sup> ジュニア・リサーチ・アソシエイト, \*<sup>4</sup> 協力研究員, \*<sup>5</sup> 訪問研究員, \*<sup>6</sup> 研修生,  
\*<sup>7</sup> 派遣研究員

Synthesis, characterization, and design of molecular materials, especially molecular conductors (including superconductors), have been undertaken. Molecular conductors exhibit a variety of physical properties which can be systematically understood on the basis of "simple" and "clear" electronic structures. From a chemical point of view, the most fascinating character of the molecular conductor is its "designability", that is, we can finely control solid state properties with chemical modifications of the molecule. The newly synthesized materials are characterized by the X-ray diffraction method and physical measurements (electrical conductivity...etc.). The electronic structure is investigated by the simple band structure calculation. All these results are devoted to the design of new molecular materials.

### 1. Magnetic susceptibility measurements of the Pd(dmit)<sub>2</sub> salts under pressure

Magnetic susceptibility measurement under pressure is one of the frontiers in the research field of molecular conductors. We have applied this technique to the pressure-induced phenomena observed in Pd(dmit)<sub>2</sub> salts. Most of them are Mott insulators under ambient pressure, and typically undergo changes into metallic state. We could observe little change in susceptibility through the insulator-to-metal transition, which indicates the strong correlation operating even in the pressure-induced metallic state. For EtMe<sub>3</sub>P[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (*P2<sub>1</sub>/m* phase), which shows pressure-induced superconductivity in the vicinity of the spin-gapped insulating phase, we have carried out magnetic characterization of the superconducting phase using a single crystal. A pressure-temperature phase diagram has been obtained. Pressure dependence of the complete charge separation in the Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Sb salt has been also examined.

### 2. Mott metal-insulator transition and the field-induced transition in a quantum spin solid with a triangular lattice, EtMe<sub>3</sub>P[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

In the spin-1/2 triangular-lattice Mott insulator EtMe<sub>3</sub>P[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (*P2<sub>1</sub>/m* phase), the translational symmetry breaking with a structural distortion makes a spin-singlet ground state with a finite spin-excitation gap. The spin state is called "quantum spin solid" (or valence bond solid) in contrast to quantum spin liquid (or resonating valence bond) without any symmetry breaking. The quantum spin solid in two-dimensional system is known in an orthogonal dimer system SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and a purple pigment BaCuSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> invented in ancient China, while the Mott transition and the superconductivity emerging from the quantum state have been longed for a long time in solid state physics. Our electric resistivity and magnetoresistivity measurements under finely-tuned pressure have given an evidence that the quantum spin solid neighbors the metallic or superconducting state across the first-order Mott transition line in EtMe<sub>3</sub>P[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

We have constructed a pressure-temperature phase diagram for the Mott transition in EtMe<sub>3</sub>P[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, based on the resistivity measurements under hydrostatic pressures. The spin-dimerization transition, which had been detected in static susceptibility and X-ray diffraction measurements, was observed as an increase in the activation energy obtained from the temperature dependence of the resistivity. The transition is gradually suppressed with increasing pressure and meets the Mott transition around 4 kbar. At the pressure, once the resistivity settles into a metallic state, it jumps into an insulating state again at low temperature. This suggests an occurrence of the first-order reentrant Mott transition from the (Fermi-liquid) metal to the spin-gapped insulator with the smaller spin entropy. In fact, the Mott transition was suppressed by application of the external field and disappeared at 10 T. We also observed a field-induced Mott transition from the insulator to the metal. The results indicate that the Zeeman splitting energy overcomes the spin-singlet formation and stabilizes the metallic state. These results demonstrate that the quantum spin solid persists until the Mott transition and the superconducting phase appear under pressure.

### 3. Supramolecular Ni(dmit)<sub>2</sub> system with multifunctional molecular $\pi$ -electrons

The Ni(dmit)<sub>2</sub> molecule can form supramolecules associated with halogenated pyridinium cations. We have found two isostructural supramolecular Ni(dmit)<sub>2</sub> anion radical salts coupled with dihalopyridinium cations (Me-3,5-DIP = *N*-methyl-3,5-diiodopyridinium and Me-3,5-BIP = *N*-methyl-3,5-bromoiodopyridinium). This system has two crystallographically independent layers of Ni(dmit)<sub>2</sub> anions (Layers I and II). The one has localized spins and the other has conducting electrons. The measurements of electrical resistivity and magnetic susceptibility revealed that both conducting electrons and localized spins with the antiferromagnetic interaction coexist in the two salts down to 4.2 K. These properties are solely derived from molecular  $\pi$ -electrons of the Ni(dmit)<sub>2</sub> anions in each layer. However, the magnetic properties below 10K for these salts are different. The Me-3,5-DIP salt shows the antiferromagnetic transition, whereas free-spin-like behavior is observed in the Me-3,5-BIP salt. This suggests the possibility that the chemical modification can control solid state properties.

### 4. Development of molecular conductors based on novel metal dithiolene complexes

(1) Physical properties of molecular conductors based on unsymmetrical square planar metal dithiolene complex [(ppy)Au<sup>III</sup>(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>S<sub>8</sub>)] (ppy<sup>-</sup> = *C*-deprotonated-2- phenylpyridine)

We have studied the electronic properties of cation radical salts derived from organometallic mixed-ligand complexes, [(ppy)Au(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>S<sub>8</sub>)] (ppy<sup>-</sup> = *C*-dehydro-2- phenylpyridine(-); C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>S<sub>8</sub><sup>2-</sup> = 2-{(4,5-ethylenedithio)-1,3-dithiole-2-ylidene}-1,3-dithiole-4,5-dithiolate(2-)) with Au(III)-C  $\sigma$ -bond. A 2:1 salt [(ppy)Au(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>S<sub>8</sub>)]<sub>2</sub>[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> is a semiconductor under ambient pressure ( $\rho_{r.t.}$  = 2.6  $\Omega$ cm,  $E_a$  = 0.03 eV). Magnetic measurements show that it is a Mott insulator close to the metal-insulator boundary. In fact, it

becomes metallic under pressure ( $0.8 \text{ GPa} < P < 1.6 \text{ GPa}$ ).

(2) Development of molecular conductors based on multimetallic dithiolene complexes

Development of multimetallic complexes with tto (tetrathiooxalate) bridging ligands has led to the preparation of novel *trimetallic* nickel complexes. Our synthesis has yielded crystals of conducting trimetallic complexes ( $\rho_{\text{r.t.}} = 1.0 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ ,  $E_a = 0.28 \text{ eV}$ ). These new trimetallic complexes are good candidates for single-component molecular metals: the calculated HOMO-LUMO gap is very small (0.15 eV).

### 5. Transport property of massless Dirac fermions state in organic conductors

A zero-gap state with the Dirac cone type energy dispersion has been found in an organic conductor  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> under high hydrostatic pressures. This is the first two-dimensional zero-gap state discovered in bulk crystals with the layered structure. In contrast to graphene, the Dirac cone in this system is highly anisotropic. The present system, therefore, provides a new type of massless Dirac fermions with anisotropic Fermi velocity. From the galvanomagnetic measurements, the density and mobilities of electrons and holes were determined in the temperature region between 77 K and 2 K. In this region, the carrier density ( $n$ ) depends on temperature ( $T$ ) as  $n \propto T^{-2}$  and decreases by about four orders of magnitude. On the other hand, the sheet resistance per BEDT-TTF layer ( $R_S$ ) stays almost constant in the region. The value is written as  $R_S = gh/e^2$  in terms of the quantum resistance  $h/e^2 = 25.8 \text{ k}\Omega$ , where  $g$  is a parameter that depends weakly on temperature.

### 6. Magnetoresistance effect and Hall effect on strongly correlated electron systems

Temperature ( $T$ ) dependence of the resistivity and the Hall coefficient of an organic conductor  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> under hydrostatic pressure were investigated. This material is a Mott insulator at ambient pressure. Temperature dependences of both resistivity and carrier density obey an exponential law. The charge gap ( $\Delta$ ) and the effective mass ( $m^*$ ) are estimated to be  $\Delta \sim 280 \text{ meV}$  and  $m^* = (m_a m_b)^{1/2} \sim 6 m_0$ , where  $m_a$  and  $m_b$  are anisotropic effective mass values in the conduction plane and  $m_0$  is the free electron mass. When the crystal is placed under hydrostatic pressure up to 2.0 GPa, they decrease down to  $\Delta \sim 120 \text{ meV}$  and  $m^* \sim 2.8 m_0$ . Significant is that the relationship between effective mass and charge gap is written as  $1/m^* \propto (1 - \Delta/U_{\text{eff}})$ . This contains the information on the effective on-site Coulomb energy  $U_{\text{eff}}$ . We found the unprecedented scattering process which is attributed to the carrier-carrier and/or carrier-phonon umklapp scattering in the Mott insulator state.

### 7. Study on charge ordering state of molecular conductors

(1) Temperature dependence of the electrical resistivity for the organic superconductor under the anisotropic extension

There have been few efforts to apply the anisotropic extension for the molecular conductors since most of the molecular conductors are fragile. Based on the instruments for the anisotropic extension we had previously developed, we have developed the instrument for the temperature dependence of the electrical resistivity under the anisotropic extension and magnetic field. Newly developed instrument is applied to  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[Ga(ox)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O]PhNO<sub>2</sub>, which is the organic superconductor under the ambient pressure. The temperature of the insulator-superconducting transition is raised with increasing anisotropic extension parallel to the highly conducting direction. This is attributed to the increase in the inter-molecular Coulomb repulsion as well as the decrease in transfer integral. In order to elucidate our conjecture, we have conducted further investigation, which is described in the following section.

We are convinced that our experimental result is a pioneer of a new field in Condensed Matter Physics, named "Physical properties of molecular crystal under the negative pressure". [BEDT-TTF=bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene, ox=oxalate anion, PhNO<sub>2</sub>=nitrobenzene]

(2) Charge disproportionate state around the phase boundaries among the insulator, superconductor, and metal phases of the weakly dimerized (or non-dimerized) 3/4-filled and 2/3-filled organic molecular conductors

There has been some theoretical interest in the insulating state for weakly dimerized (or non-dimerized) 3/4-filled molecular conductors from the viewpoint of the nearest neighbor Coulomb repulsion. On the other hand, there is great lack of theoretical and experimental studies for the weakly dimerized molecular conductors around the phase boundary among the insulator, superconductor, and metallic phases. We have studied the role of the nearest neighbor Coulomb repulsion in the  $\beta''$ -type BEDT-TTF salts including a superconductor.

We can expect that the molecular charges more or less deviate from a uniform value owing to the nearest neighbor Coulomb repulsion. The vibrational spectroscopy is a powerful method to investigate the fluctuation (frustration) of the site charges in the weakly localized state. The insulator phase is the charge ordered state whose molecular charges largely deviate from the uniform value. The time averaged molecular charges approach to the uniform value for the metallic compounds. Interestingly, the molecular charges just above the insulator-superconductor transition temperature exhibit intermediate behavior.

The degree of frustration is determined from degeneracy of the distribution of the site charges rather than the magnitude of the nearest neighbor Coulomb repulsion. The conducting behavior of the  $\beta''$ -type BEDT-TTF salts is mapped with the Temperature- $\Delta\rho$  phase diagram where  $\Delta\rho$  is the degree of frustration in the molecular charges. In order to confirm our phase diagram, we have measured pressure dependence of the vibrational spectra for the 2/3-filled organic molecular conductors which exhibit the insulator-superconductor-metal transition under the hydrostatic pressure. As expected from our phase diagram, the  $\Delta\rho$  is reduced with increasing pressure.



## 8. Research on molecular conductors using photoemission spectroscopy

It is well known that the variety of physical properties that conducting materials display stems from the electronic structure especially near Fermi level, and thus understanding of the electronic structure is very important for designing/applying materials. However, there is less research of the electronic structure on molecular conductors owing to the difficulty in measurements and so on. Direct observation of the electronic structures, comparison with the band calculation, and getting a guide for more detailed/accurate calculations would make great progresses on designing new molecular conductors. To study the electronic structure of two-dimensional molecular conductors, we have performed photoemission spectroscopy and angle resolved photoemission (ARPE) spectroscopy using He discharge lamp (HeI $\alpha$  : 21.218eV) and newly developed laser (6.994 eV) which gives less radiation damage to samples as photon sources on (BEDT-TTF)<sub>3</sub>Br(pBIB) which has small correlation effect and shows quite good metallicity.

Consequently, in laser photoemission measurements, we have been succeeded in getting ARPE spectra and clear Fermi edge for the first time in the world. And also we have succeeded in observe band dispersions in the He lamp measurements. Accordingly, comparison between the observed electronic structure and the band calculation becomes possible.

Compared with the tight-binding calculation, the band dispersion shows a good agreement, that implies that the tight-binding calculation is valid for estimating the 1st $\pi$  band structure which composes the Fermi surface.

In addition, it becomes possible to verify whole valence band structure for comparison with the first-principal calculation by Dr. Tsuyosi Miyazaki. It shows good agreement in the formation of the band dispersions, but the energy scale seems slightly under estimated. These results can attribute to the progress of the first-principal calculation method, which is quite important for designing materials.

## 9. Development of supramolecular nanowire

The crystal and electronic structures for six supramolecular nanowire crystals, (EDT-TTF)<sub>4</sub>BrI<sub>2</sub>(TIE)<sub>5</sub>, (EDST)<sub>4</sub>I<sub>3</sub>(TIE)<sub>5</sub>, (MDT-TTF)<sub>4</sub>BrI<sub>2</sub>(TIE)<sub>5</sub>, (HMTSF)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(TIE)<sub>3</sub>, (PT)<sub>2</sub>Cl(DFBIB)<sub>2</sub>, and (TSF)Cl(HFTIEB), were analyzed and the necessary conditions for the nanowire structure formation are deduced. The firmness of the supramolecular assembly that allows the channel structure originates from the directionality of the Lewis acid/base interaction between the neutral iodine-containing molecule and the halide anion. The flexibility in both the coordination number of the halide anion and the angle that the acid/base interaction around the anions can adopt is, on the other hand, also important for the generation of the supramolecular insulating cover. At the same time, structural compatibility between the donor molecules and the supramolecular assembly is crucial for the crystal formation. The band calculation and resistance-array calculation were also carried out. (EDT-TTF = ethylenedithiotetrathiafulvalene, TIE = tetraiodoethylene, EDST = ethylenedithiodiselenadithiafulvalene, MDT-TTF = methylenedithiotetrathiafulvalene, HMTSF = hexamethylenetetraselenafulvalene, PT = bis(propylenedithio)tetrathiafulvalene, DFBIB = 1,4-difluoro-2,5-bis(iodoethynyl)benzene, TSF = tetraselenafulvalene, HFTIEB = 1,1',3,3',5,5'-hexafluoro-2,2',4,4'-tris(iodoethynyl)-biphenyl)

## 10. Nano-/micro-crystal formation of molecular conductors on silicon substrate

Nano-/Micro-crystals of molecular conductors were directly formed on SiO<sub>2</sub>/Si substrates. (DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Ag single crystal attached to a gold electrode exhibited rectifying switch behavior, which is a new type of bistability. Four-probe resistivity measurement was also performed on (DME-DCNQI)<sub>2</sub>Ag single crystal. The metal-insulator (M-I) transition formally observed in two-probe measurement was confirmed.

$\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> single crystal was also grown on SiO<sub>2</sub>/Si substrates. The critical temperature for the M-I transition which is known to occur at 135 K in the bulk crystal shifted to 150 K for the micro-crystal on the substrate. The crystal also worked as field effect transistor. The efficiency of the transistor reached maximum at approximately 80 K.

The control parameters for the position, size, and direction of the crystal growth were surveyed. The direction, polarity, and strength of the electrochemical current were important parameters. (DMe-DCNQI = 2,5-Dimethyl-N,N'-Dicyanobenzoquinonediimine, BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

## 11. Development of novel organic semiconductors for organic field effect transistors (OFETs)

We have prepared new organic semiconductors and investigated their FET performance, in which we focus on the molecular order in their thin films or single crystals distinguished from inorganic materials like amorphous silicon.

### (1) Liquid crystalline oligothiophenes

An organic OFET, showing mobility 10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>/Vs and on/off ratio 10<sup>4</sup>, which are comparable to those of a dry-processed OFET of oligothiophenes, has been built by simple drop cast using a solution of a newly synthesized quaterthiophenes-based liquid crystalline molecule. X-ray diffraction patterns of thin film indicate well-defined molecular layers, and these layers would come from their liquid crystalline orders.

### (2) Thienyl-substituted pyrenes

We have directly evaluated the FET performance associated with molecular packing by using single-crystal based device. The estimation of the orbital overlap integral provides an implication of minimum overlap integral of 10<sup>-2</sup> eV required for the detection of FET characteristics by carrier hopping mechanism.

## 12. Anisotropy of nonlinear optical responses in organic molecules and semiconductor nanocrystals

Microscopic molecular symmetry and macroscopic molecular orientation affect nonlinear optical responses and their anisotropy. Molecular orientation is also affected by the molecular symmetry. In this fiscal/academic year, first-order electroabsorption spectroscopy was applied to investigate molecular orientation of vacuum-deposited tris(8-hydroxyquinolino) aluminum(III) ( $\text{Alq}_3$ ) thin films which show spontaneous buildup of giant surface potential (GSP) as high as 28 V at 560 nm thickness. Dependence on film deposition method was investigated, and it was found that vacuum-evaporated films present non-centrosymmetric molecular orientation and that films deposited by wet methods (spin coating or casting method) do not present non-centrosymmetry. In the vacuum-evaporated films, evaporation conditions (whether light was irradiated or not during deposition, and deposition rate) and postprocessing (thermal treatment) did not affect non-centrosymmetry of the films. These results indicate that the vacuum evaporation process plays a dominant role for formation of non-centrosymmetric molecular orientation.

## 13. Application of laser ablation to the fullerene science

By femtosecond laser ablation (fsLA), molecules are easily dissociated into atomic ions. Ionization and fragmentation of solid  $\text{C}_{60}$  dispersed on a silicon plate was investigated by fsLA. Bimodal mass distribution with large fragment ions  $\text{C}_{60-2n}^+$  ( $0 \leq n \leq 11$ ) and small fragment ions  $\text{C}_n^+$  ( $13 \leq n \leq 28$ ), formation of dimer ion  $(\text{C}_{60})_2^+$ , and delayed ionization of  $\text{C}_{60}$  have been observed. Metastable dissociation of small fragment ions  $\text{C}_n^+$  has been observed for the first time, which suggests different structures of fragment ions compared with those of well-studied carbon cluster ions. From these observations, strong coupling of laser energy to electronic degrees of freedom of solid  $\text{C}_{60}$  has been revealed for fsLA as compared with excitation in the gas phase.

## *Staff*

### *Head*

Dr. Reizo KATO

### *Members*

Dr. Masafumi TAMURA  
Dr. Hiroshi YAMAMOTO  
Dr. Naoya TAJIMA  
Dr. Tohru KOBAYASHI  
Dr. Takashi ISOSHIMA  
Ms. Emiko TSUKUDA  
Dr. Yasuyuki ISHII\*<sup>1</sup>  
Dr. Takayuki KISU\*<sup>1</sup>  
Dr. Minoru ASHIZAWA\*<sup>1</sup>  
Dr. Yasuhiro SHIMIZU\*<sup>1</sup>  
Dr. Atsuko FUKAYA\*<sup>2</sup>  
Dr. Kazuya KUBO\*<sup>2</sup>  
Ms. Akiko TAJIMA\*<sup>3</sup>  
Ms. Megumi KOBAYASHI\*<sup>3</sup>

---

\*<sup>1</sup> Special Postdoctoral Fellow   \*<sup>2</sup> Contract Researcher   \*<sup>3</sup> Contract Technical Scientist

### *in collaboration with*

Dr. Shik SHIN (Soft X-ray Spectroscopy Lab.)  
Dr. Kazuhito TSUKAGOSHI (Low Temp. Phys. Lab.)  
Dr. Yukari MATSUO (Heavy Ion Nucl. Phys. Lab.)  
Dr. Yoichi TAKANISHI (Tokyo Institute of Technology)  
Prof. Hideo TAKEZOE (Tokyo Institute of Technology)  
Prof. Jun-ichi TAKEYA (Osaka Univ.)  
Dr. Koichi YAMADA (Central Research Institute of Electric Power Industry)

### *Visiting Members*

Prof. Hiromi TANIGUCHI (Fac. Sci., Saitama Univ.)  
Prof. Shuji AONUMA (Osaka Electro-Commun. Univ.)  
Prof. Hiroshi SAWA (KEK)  
Dr. Jun-ichi YAMAURA (ISSP, Univ. Tokyo)  
Dr. Shizuko AMBE  
Dr. Akiko NAKAO (KEK)  
Dr. Takashi YAMAMOTO (Japan Society for the Promotion of Science)  
Mr. Yosuke KOSAKA (Fac. Sci. Saitama Univ.)  
Ms. Hiromi ITO (WDB Co., Ltd.)  
Mr. Toshiaki SUZUKI (WDB Co., Ltd.)  
Ms. Yukiko KURAKATA (WDB Co., Ltd.)

### *Trainees*

Mr. Junya EDA (Fac. Sci., Toho Univ.)  
Ms. Mutsumi IKEDA (Fac. Sci., Toho Univ.)  
Mr. Yoshitaka KAWASUGI (Fac. Sci., Toho Univ.)