

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)₂塩の圧力下磁気測定 (石井*1, 田村, 加藤)

金属錯体Pd(dmit)₂の一連のアニオンラジカル塩は常温常圧ではモット絶縁体であるが、対陽イオンの種類と圧力によって、金属伝導や超伝導等種々の電子相が現れる。我々は圧力下で分子性導体の磁化測定を行う技術を開発し、これら一連の物質群の物性研究に適用してきた。Et₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂は常圧下 70 Kで $2[\text{Pd(dmit)}_2]_2^{2-} \rightarrow [\text{Pd(dmit)}_2]_2^{2+} + [\text{Pd(dmit)}_2]_2^0$ という一次相転移を示し、低温相は完全に電荷分離した非磁性である。電気抵抗測定から高温相は加圧によりモット絶縁体から金属へとクロスオーバーすることが分かっている。今年度、従来よりも高い圧力を安定して保持できる磁化測定用圧力セルを開発し、この物質の完全電荷分離転移を圧力下で測定した。転移温度はモット絶縁体 - 金属クロスオーバーの圧力 (0.6 GPa) 付近で最高となる。転移に伴う磁化率変化は、転移温度直上の高温相の常磁性磁化率に等しいので、圧力下の高温相の状態変化を知る手がかりになる。モット絶縁相での常磁性磁化率は圧力印加に伴い減少し、さらに圧力を印加し金属状態になると常磁性磁化率はほとんど圧力に依存なくなり、パウリ常磁性的になる。モット絶縁体 - 金属クロスオーバーで高温相の磁化率に不連続はほとんどなく、局在スピンの磁性から伝導電子の磁性に連続してつながるといった結果を得た。

(dmit = 1,3-dithiol-2-thione- 4,5-dithiolate)

2. 金属-dmit錯体における振動分光学的解析手法の構築 (山本(貴)*2, 田村, 加藤)

分子内振動の観測は分子性固体の電子状態・結晶構造を考察する上で、極めて強力な手法である。ところが、金属-dmit 錯体から構成される分子性固体の振動モードの帰属は、測定者の勘に頼って来たのが現状であった。

我々は、C=C 伸縮振動の挙動から、電荷・格子・軌道準位の各情報を一度に得ることができると考え、これの帰属を確定させるための実験を行った。分子当たりの電荷量、二量体化、同位体元素数が、それぞれ異なる標準試料の赤外・ラマンスペクトルを測定し、C=C 伸縮振動の特性を調べた。分子間相互作用が弱い時の C=C 伸縮振動は、有機導体 BEDT-TTF 塩と同様の典型的な分子固体の特性を示す。即ち、対称振動の総数は、繰り返し単位中に含まれる分子数に対応し、非対称振動は分子の電荷量に単調に依存する。一方、二量体化が極めて強い場合、対称振動のみならず、非対称振動まで摂動を受けるため、C=C 伸縮振動の数が倍になる。この現象は量子化学計算からも支持される。この研究により、金属-dmit 錯体における C=C 伸縮振動の帰属という、長年にわたる問題に決着を見た。

次いで、C=C伸縮振動から、電荷・格子・軌道準位の情報を得ることができると考え、二量体化が強い、Et₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂ と Cs[Pd(dmit)₂]₂ の分子内振動を測定した。これらの物質は、低温で軌道準位の再配列が起こり、二量体内電荷分裂 (各二量体内の電荷量は均一) を示すことが既に知られている。まず、非対称振動のうち、摂動を受けないモードは電荷量に鋭敏であり、転移温度以下でピーク分裂を示した。面白いことに、二量体内相互作用により摂動を受ける非対称モードまでもが、電荷量の変化に応じたピーク分裂を示した。この現象は、非対称モードである限り、二量体内の弱い相互作用による余分な摂動を受けなかったためと解釈できる。同様の理由で摂動をほとんど受けない対称モードも、電荷量に応じた分裂を示す。因子群解析の結果、中性的二量体 2 個と、イオン性的二量体 2 個が、繰り返し単位を作っていることを導いた。このように、分子内振動のみから得た電荷整列相における電荷の配列構造は、X線構造解析の結果と一致した。

ところが、対称モードを詳細に調べた結果、両物質ともに電荷整列相では、対称心のない結晶構造をとることが判明した。対称心が失われる理由は、イオン性的二量体 2 個から構成される四量体中の空間的自由度が大きく、格子(移動積分)が揺らぐため、複数の四量体の形態をとることができるためである。Cs[Pd(dmit)₂]₂ の高温相でも、四量体の揺らぎは残存し、時間平均電荷量が均一にならないことが分かった。ところで、このような揺らぎを、X線構造解析で検知するのは難しい。分子内振動の観測は、金属-dmit錯体の研究においても非常に強力な解析手段であることを示すことができた。

(dmit = 1,3-dithiol-2-thione- 4,5-dithiolate, BEDT-TTF= bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

3. 二量化が極めて強い金属-dmit錯体における二量体内電荷分離現象の発見 (山本(貴)*2, 田村, 加藤)

二量化の強い分子性伝導体は、二量体を 1 格子点と見なし、1 格子点で電荷の二重占有を禁じるクーロン力 (U_{dimer}) と、各格子点間における電荷の移動積分 (t_{inter}) という、2 種のパラメータにて概ねの物性を記述できると信じられてきた。ところが、二量体内電荷分離が観測されないのは、極めて不自然であり、何らかの理由があるはずである。我々は、70 K で非磁性転移を示す、三斜晶系 EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ の分子内振動を測定した結果、転移温度以下で二量体内電荷分離が起こり、二量体 2 個が繰り返し単位を持つ (四量化) ことが分かった。そもそも、□'-型 Pd(dmit)₂ 分子性導体は、二量体が積層構造を持つという構造的特性を有する。従って、格子歪みを伴った四量化と、分子間クーロン力 (V) による二量体内電荷分離が共同的に作用できたため、電荷分離が実現したのである。二量体内電荷分離ならなかったのは、(平均)二量体内距離が小さいため、軌道準位の再配列が起こりえないからである (但し、軌道準位の逆転は起こっている)。

観測の結果、四量体の種類は少なくとも 2 種類あることも分かった。この現象は、イオン性的分子間の二量体内移動積分が大きくなるという四量化と、中性的分子間の二量体内移動積分が大きくなる四量化という、2 種類の四量化が共存しており、それぞれに対して、二量体内電荷分離が組み合わされている、ということの意味する。事実、室温から四量化モードが観測されてお

り、これは両者の構造が競合していることを支持している。低温では、四量化モードの揺らぎがほぼ消失したので、どちらか一方の構造が優勢になっている。この現象は、分子軌道準位の逆転が起こるため、中性的分子間の移動積分の増大が促進されるという、二量体間電荷分離による研究結果と符合する。

一方、二量化の強い分子性伝導体の代表格である、□-型 BEDT-TTF 塩は、上記の構造的な要請を満たさない。従って、電荷は揺らぐだけに留まり、二量体内電荷分離は起こらないのである。

ところで、□'-型 Pd(dmit)₂ 塩の結晶構造は、積層構造を持たない□-型 BEDT-TTF 塩と、二量化が弱く積層構造を持つ□"-型 BEDT-TTF 塩の中間に位置する。これまでに多く合成されてきた、□'-型 Pd(dmit)₂ の物性は、□-型 BEDT-TTF 塩の研究になぞらえた解釈が概ね成り立つ。一方、後者の伝導性は、電荷揺らぎの程度が重要な要因と考えられている。従って、□'-型 Pd(dmit)₂ の中でも二量体内で電荷が揺らぐ物質は、有機伝導体の統一的理解に至るモデル化合物として期待できる。(dmit = 1,3-dithiol-2-thione- 4,5-dithiolate, BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

4. 三角格子に近い金属-dmit塩の電荷 - 格子相互作用 (山本 (貴) *2, 田村, 加藤)

単斜晶系 EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ は、三角格子から僅かにずれた構造的な特性を有する。常圧下の 25 K 以下では、反強磁性絶縁体ではなく、非磁性絶縁体になり、加圧下では超伝導に転移する。非磁性相と超伝導相が隣接していることも示されている。一方、EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ は有機固体の中でも、最も三角格子に近い特徴を低温まで維持する。ところで、単斜晶系 EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ と EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ の両者ともに、積層構造を有する。従って、両者の違いは、三角格子の等方性のみならず、四量化の度合いにも見いだされるはずである。このような現象の観測には、分子内振動は強力な手法である。

測定の結果、両者ともに、四量化モードが観測されるものの、低温まで時間平均電荷量の差は僅かであり、単斜晶系 EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ と EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ との違いは、低温で特定の四量化構造が優勢になるか、ならないかである。前者の方が、局在した四量体構造が伝導面内に成長しており、後者では時間的揺らぎが顕著である。このような乱れは、可能な四量体構造が複数種あることに起因する。従って、前者は、格子の僅かな乱れが残されているものの、静的な四量化の成長によりスピンはフラストレーションを解消して非磁性になる。後者は、等方的三角格子を組み、四量化が凍結できないので、フラストレーションを低温まで持続させることができるのである。

(dmit = 1,3-dithiol-2-thione- 4,5-dithiolate)

5. 局在スピンと伝導電子が共存した超分子アニオンラジカル塩 (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂ (高坂*3, 加藤, 田村, 山本 (浩), 田嶋 (陽) *4, 深谷*1)

(Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂ は (Me-3,5-DIP) と Ni(dmit)₂ との間に超分子 I ··· S および H ··· S 相互作用を形成したアニオンラジカル塩である。結晶学的に独立な 2 つの Ni(dmit)₂ アニオン層 (Layer I, II) を持ち、Layer I が局在スピンを Layer II が伝導電子を持つことがこの塩の最大の特徴である。両者の協奏的な現象を見いだすため、圧力下での電気抵抗測定を行った。静水圧下では、加圧に伴い面内方向で高温領域における金属的挙動が強調されたが、面間方向では絶縁的な振る舞いが保たれたままであった。低温 (約 10 K 以下) では電気抵抗は各軸方向とも $\square \log T$ (T : 絶対温度) に比例する振る舞いを示す。面間方向へ一軸性ひずみかけた時も、電気抵抗の $\square \log T$ 依存性が見られた。これは、近藤一重項のような状態がこの系で実現している可能性を示している。

(Me-3,5-DIP = N^{methyl}-3,5-diiodopyridinium, dmit = 1,3-dithiol-2-thione- 4,5-dithiolate)

6. 金属錯体系伝導体の開発

(1) 四面四配位非対称型 [(ppy)Au^{III}(S-S)] 金属錯体を用いた分子性伝導体の開発 (久保*1, 石井*1, 山本 (貴) *2, 田村, 加藤)

我々は以前、非対称型有機金属 [(ppy)Au^{III}(C₈H₄S₈)] (ppy = C^{dehydro}-2-phenylpyridine(-); C₈H₄S₈²⁻ = 2-[(4,5-ethylenedithio)-1,3-dithiole-2-ylidene]-1,3-dithiole- 4,5-dithiolate(2-)) のカチオンラジカル塩 [(ppy)Au^{III}(C₈H₄S₈)]₂[PF₆]₂ が有機金属錯体を構成分子とする分子性伝導体として、初めて金属的挙動を示すことを見いだした。この塩は、擬一次元的なフェルミ面を持つが、常圧での電気抵抗の温度変化測定は半導体的挙動 ($\square_{T,t} = 2.6 \square \text{ cm}$, $E_a = 0.03 \text{ eV}$) を示す。そして 0.8 GPa 以上の圧力下では、金属的挙動を示すこと、磁化率が 50 K で、反強磁性転移を起こすことから、この塩の基底状態はモット絶縁体に近い擬一次元強相関電子状態であることが示唆されていた。基底状態を決定するためには、形式電荷量や伝導経路の形成を実験的に確認する必要がある。そこで我々は、この塩の赤外反射率とラマンスペクトルを測定し、基底状態を決定した。ラマンスペクトルの測定では、ジチオレン配位子にある 3 つの二重結合に起因するピーク (1520, 1490, 1460 cm⁻¹) が見られた。これらは、室温から 10 K の範囲でピーク位置が変化しない。そして、結晶の各軸方向に測定した赤外反射率の測定では、分子の積層方向にのみ大きな電子遷移 (2500 cm⁻¹) が観測された。また、1100 cm⁻¹ 付近には積層方向に二量体を形成していることを示す electron-molecular vibration も観測された。これらスペクトルの結果から、この塩は、ドナー分子が積層方向に二量体を形成し、分子 1 つの形式電荷は +0.5 であることが分かった。以上全ての結果から、この塩の常圧における基底状態は、金属 - 絶縁体境界近傍に位置する、反強磁性モット絶縁体であることを明らかにすることができた。有機金属錯体を用いた分子性伝導体の基底状態が明らかになったのは初めてであり、今後の分子性伝導体開発に大きく貢献できる結果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伝導体の開発 (久保*1, 山本 (貴) *2, 福永*1, 山本 (浩), 加藤)

以前我々は、架橋配位子として tto (tetrathiooxalate) を有する多核ニッケルジチオレン錯体 [(tto)₂Ni₃(S-S)₂]²⁺ および [(tto)Ni₂(S-S)₂]²⁺ (S-S = dmit, dmise, tdas, dddt, edo; dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiole; dmise = 1,3-dithiole-2-selenon-4,5-dithiole; tdas = 1,2,5-thiadiazole-3,4-dithiole; dddt = 5,6-dihydro-1,4-dithione-2,3-dithiole; edo = 5,6-dihydro-1,4-dioxine-2,3-dithiole) の簡便な合成法を確立し、それらの結晶化にも成功した。本年度は、スペクトル測定や分子軌道計算等を用い、それらの基本物性を確立することを目標とした。その中でも、UV-VIS-NIR スペクトルでは、分子の HOMO-LUMO ギャップ等、分子性伝導体に不可欠な情報を得ることができる。類似の多核錯体はいくつか合成されているが、スペクトルの解析はおろか測定すら行われていない。我々は、これらの多核錯体のスペクトルを測定した。このスペクトルを解析することができれば、多核金属錯体を用いた分子性伝導体の開発に、新たな合成的指針を与えることができる。現在、理研 RSCC system でのスペクトル解析を行っている。これら基本物性を確立する研究と同時に、多核金属錯体を用いた分子性伝導体の結晶化も同時に行った。なかでも三核錯体の電解酸化による結晶化に成功したことは、研究例がほとんどない単一成分金属への発展が期待できる結果である。現在、結晶解析を進めている。

(3) シクロアルカンを導入したジチオレン錯体による分子性導体の開発 (久保^{*1}, 福永^{*1}, 山本 (浩), 加藤)

ジチオレン金属錯体を用いた分子性導体は、dmit等アクセプター系の分子から構成されるものが多く、ドナー性の金属錯体伝導体に関する研究は極端に少ない。そこで我々は、ドナー性の金属錯体である dddt 錯体に、シクロアルカンを導入した新たな分子を合成し、その基礎的物性の確立を目指した。まず、置換基としてシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンを有する dddt 系錯体を合成し、それらの結晶構造およびスペクトルを測定し基礎物性の収集を行った。そして、それらの電解結晶成長により、シクロペンタンを有する錯体のラジカルカチオン塩 (I_3^- , IBr_2^- , PF_6^- , BF_4^- , ClO_4^-) を得ることに成功した。現在、結晶構造解析および物性測定を行っている。

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

高圧下にある有機導体 \square -(BEDT-TTF)₂I₃ の電子状態は、ゼロギャップシステム (Dirac 電子系) の描像から実験・解析を進めていくことで急速に進展した。

1 つは温度に依存しない電気伝導性である。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) を見積ると、驚くべきことに広い温度範囲で量子抵抗 $h/e^2=25.8 \text{ k}\square$ に近傍に量子化していることが判明した。これがゼロギャップ状態の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よらないという事実である。キャリア濃度の温度変化が $n \propto T^2$ に従うのもこの系の特徴である。

さらに興味深いのは、面垂直に磁場が加わると Dirac cone は Landau 準位に量子化されるが、contact point を周回する軌道が Berry 位相 \square を持つため、必ず contact point の位置にゼロモードと呼ばれる $N=0$ の Landau 準位が現れることである。Landau 準位の縮重度は磁場に比例して増大するので、contact point における状態密度はゼロから磁場に比例して増大する。

本研究では、低磁場でもゼロモード Landau 準位が支配的となる十分低温で層間磁気抵抗を調べた。以下がその実験結果である。

(1) 垂直磁場下では、ゼロモード Landau 準位の縮重度の増大を反映して、層間抵抗は磁場に反比例して減少する負の磁気抵抗を示す。

(2) 磁場方位を傾けると、層間抵抗は単調に増大し二次元面に平行な磁場方位で鋭いピークを示す。

この結果は、量子極限における層間伝導度をトンネル描像で計算した長田の結果と定量的によく一致している。従って、この層間磁気抵抗の振る舞いは \square -(BEDT-TTF)₂I₃ において Dirac 電子系が実現したことを強く示唆するものである。

さらに、ゼロモードを考慮すると今まで未解決であった面内の磁気抵抗やホール抵抗の振る舞いを良く理解できる。ゼロモード Landau 準位の縮重度の増大を反映して磁場依存性は小さく、ホール角が広い磁場・温度域において $\sim 45^\circ$ であること、キャリア易動度は磁場に逆比例して減少すること等、ゼロモード Landau 準位上にあるキャリアの高磁場下特徴として説明できる。さらに、低温では低磁場でもゼロモード Landau 準位が支配的となるために、ホール抵抗が低磁場からプラトーになる。

(BEDT-TTF= bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

8. 強相関電子系の電気伝導性 (田嶋 (尚), 田嶋 (陽)^{*4}, 加藤)

モット絶縁体と隣接する超伝導性を理解するには、モット絶縁体におけるキャリアの性質を明らかにすることが 1 つの重要な手がかりになる。本研究では有機導体の中で最も典型的なモット絶縁体である \square -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の電気抵抗とホール効果を 2 GPa 以内の圧力下で調べた。この物質は常圧下ではモット絶縁体であるが、約 8 GPa の超高圧力を印加すると有機導体の中では最も高い転移温度 $T_C \sim 14 \text{ K}$ で超伝導転移を示す。以下が本研究の成果である。

(1) 圧力下輸送測定解析から有効オンサイトクーロン斥力を得ることができた。オンサイトクーロン斥力は強相関電子系にとって非常に重要な物理量である。それにもかかわらず、オンサイトクーロン斥力は X 線構造解析のデータから理論的に予想されるのが一般的で、直接実験から得られた例は殆どない。我々が知る限り、有効オンサイトクーロン斥力の値を輸送測定解析から得た例はこれが最初である。

(2) モット絶縁体と隣接する超伝導性を理解するには、モット絶縁体におけるキャリアの散乱機構を明らかにすることが大変重要である。この物質の散乱機構には主にキャリア-キャリア散乱が寄与していることを実証することができた。

(BEDT-TTF= bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

9. 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), 川相^{*5}, 池田^{*5}, 加藤; 塚越 (河野低温物理研究室))

分子性導体の微小結晶を基板上に成長させ、その電気特性を基板上で直接測定することによって、電界効果・界面現象・結晶サイズ効果等の評価を行った。

(DMe-DCNQI-*d*)₂Cu のマイクロ/ナノ結晶については、以前 SiO₂/Si⁺⁺ 基板上で太さ 100 nm 程度の単結晶について電気抵抗の温度依存性を測定し、バルク結晶で見られる 80 K の金属-絶縁体転移が消失することを見いだしていた。その原因についてはこれまでいくつかの可能性を考え検討を行ってきたが、今回バルク結晶をカーボンペーストとエポキシ樹脂でシリコン基板上に固定すると、低温まで結晶が割れることなく測定が可能となり、その場合にも 80 K の金属-絶縁体転移が消失することを確認した。これはシリコン基板の熱膨張係数が数 ppm/K と非常に小さく、その数十倍の熱膨張係数を持つ分子性導体は基板上に固定されることによって低温で実効的に負の圧力を感じているためであると考えられる。

(DMe-DCNQI-*d*)₂Cu に関するこうした解釈に基づくと、 \square -(BEDT-TTF)₂I₃ で見られた金属-絶縁体転位の転移温度が、基板上のマイクロ結晶では約 15 K 上昇するというこれまでの結果も、同様の負圧効果が原因であると推測できる。また、転位の温度幅がバルク結晶に比べて広がる現象も結晶内での歪みが原因であると考えたと説明がつく。以上の解釈を前提として、低温の電荷秩序相における電界効果測定を行った。その結果、サンプルは *n* 型の電界効果トランジスタ (FET) 動作を示し、I-V 曲線はモット・ガーニー則に従うことが明らかとなった。これは一般的な絶縁体にキャリア注入を行う場合と同様の挙動である。昨年度の測定では ON/OFF 比が 1.1 程度と非常に小さい値であったが、今年度は結晶作製条件の最適化を行い、結晶に歪みの生じにくい条件で測定を行うと ON/OFF 比を 40 まで向上させることができた。また、基板をシリコンからプラスチックに代えようと、転移温度がバルク結晶のそれに近い値となることが明らかになった。一方、 \square -(BEDT-TTF)₂I₃ は圧力下において、最近注目を集めているグラフェンと同様のゼロギャップ伝導体になることも知られている。ゼロギャップ伝導体は低キャリア密度、高移動度の系であり、電界効果測定に最適の状態にある。従って圧力下での電界効果測定も検討した。現在、シリコン基板を使った実験では圧が均一にかからないが、プラスチック基板を使うと比較的均一に圧力がかかることをつきとめ、さらなる検討を行っているところである。

他方、超伝導体として知られる \square -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brについても抵抗の温度依存性やゲート電圧依存性について検討を行った。この系は弱い負圧で超伝導体からモット絶縁体になることが知られており、実際シリコン基板上サンプルの抵抗値温度依存性は絶縁体的な挙動を示した。これにゲート電圧をかけると \square -(BEDT-TTF)₂I₃の電荷秩序相と同様、n型のFET動作をし、ON/OFF比は最大で10³に達した。また、サンプルのAFM測定を行い、結晶の厚みを正確に求めるとともに、表面の分子ステップ分布についても観察した。(DMe-DCNQI = 2,5-Dimethyl-N,N'-Dicyanobenzoquinonediimine, BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

10. 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 (芦沢*6)

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)への応用を試みている。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。しかしながら溶液プロセスからの良質な配向膜の実現はまだまだ未開拓である。

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を利用した自己組織化に取り組んだ。ピチオフェンの持つ geometry に着目して、直交した分子構造を有するオリゴチオフェン誘導体を合成した。トリアルキルシリル置換基の大きさを系統的に変化させることで、自己組織化膜中の分子の配列の制御と溶解性の向上による溶液プロセスからのFET作成が期待される。

11. 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)

有機材料における光学的異方性は、分子そのものの異方性(対称性)とその集合状態(分子配向)の異方性(対称性)により決まる。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な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や分子集合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、前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と非線型光学材料応用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) (Alq₃)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、28V/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、分子集合における配向の自己組織化過程の観点からも興味深い。応用上の観点からも、真空蒸着のみで配向(ポーリング)プロセスなしに二次非線型光学活性となるというメリットがある。非線型光学材料としての有用性を探るため、非線型感受率を一次電場変調分光法により評価したところ、 $\chi^{(2)} \sim 1 \times 10^{-8}$ esu 程度 (pm/Vのオーダー)と広く用いられている無機非線型光学材料と同程度の値が得られた。素子構造の最適化や配向度の改善によって、十分実用的な非線型光学材料となり得ることが明らかとなった。

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

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)₂ salts under pressure

We have developed a technique for precise magnetic measurements under high pressure by use of 2 GPa-class high pressure cell, and applied this technique to studying high pressure properties of spin-1/2 triangular Mott insulators, the Pd(dmit)₂ salts. We have observed change in paramagnetic susceptibility of Et₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂, which shows a first-order phase transition to a nonmagnetic state at 70 K under ambient pressure. The transition temperature takes a maximum near 0.6 GPa, where a crossover from the Mott insulating state to metallic state occurs in the high temperature phase. The paramagnetic susceptibility just above the transition temperature decreases with pressure up to 0.6 GPa, followed by nearly constant behavior at higher pressures. No discontinuity was found around this crossover. (dmit = 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)

2. The methodology for studying lattice, charge, and orbital of metal-dmit complexes using the vibrational spectroscopy

The methodology for studying lattice and charge of the M(dmit) salts using the vibrational spectroscopy had not been presented so far owing to a lack of accurate assignments for the C=C stretching modes. As a first step, we have confirmed the assignments of the C=C stretching modes and investigated the detailed properties of these modes based on the experimental results for numerous Pd(dmit)₂ salts and quantum chemical calculations. When Pd(dmit)₂ molecules form a dimer with weak or negligibly weak interaction, the behavior of the C=C stretching modes is comparable to that of the BEDT-TTF salts. When Pd(dmit)₂ molecules form a dimer with strong interaction, on the other hand, not only the symmetric mode but also the asymmetric mode are largely perturbed by the coupling with the charge transfer transition. Our assignment answers why the additional band is always observed in the vibrational spectra of the dimerized Pd(dmit)₂ salts.

In the next step, we have developed the methodology for investigating the molecular charges, the lattice distortion, and the orbital redistribution, by using the Pd(dmit)₂ salts; Et₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂ and Cs[Pd(dmit)₂]₂, both of which exhibit inter-dimer charge ordered (CO) transition due to the orbital redistribution. The unperturbed asymmetric mode shows peak splitting below the CO transition temperature. This observation conforms that the unperturbed asymmetric mode is sensitive to the molecular charge. Interestingly, the largely perturbed asymmetric mode also exhibits peak splitting below the CO transition temperature. This phenomenon indicates that the inter-dimer interaction less contributes to the perturbation of the asymmetric mode whereas the intra-dimer interaction has a remarkable contribution to the perturbation. Throughout the factor group analysis solely, the distribution of the molecular charges in the CO state is obtained, wherein a repeating unit consists of two charge poor dimers and two charge rich dimers. The obtained distribution is in agreement with that from the X-ray structural analysis.

Throughout the detailed factor group analysis thoroughly, we have evidenced the loss of the inversion symmetry in the CO state of both materials. The loss of the inversion symmetry is ascribed to the fluctuation of the lattice at the charge rich dimers. Since inter-molecular distance of the present materials is large, the charge rich dimers can take several kinds of tetramerization. Interestingly, the fluctuation of the lattice and charges remain in the high temperature phase of Cs[Pd(dmit)₂]₂. These observations are significantly different from the results of the X-ray structural analysis. Therefore, we have shown that the vibrational spectroscopy is one of the most powerful methods to investigate the charge, lattice and orbital degrees of freedom.

(dmit = 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate, BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

3. The intra-dimer charge separation of dimerized Pd(dmit)₂ salt

It had been believed that the physical properties of the dimerized molecular conductors can be mapped with the on-site Coulomb energy at a dimer, U_{dimer} , and the inter-dimer transfer integral, t_{inter} . Based on the above model, the time-averaged molecular charges within a dimer can be regarded as uniform. However, it is reasonable to consider that the absence of the intra-dimer charge separation for the dimerized materials indicates that the charge ordered transition for the dimerized system requires an additional factor. We have examined the intra-dimer charge separation using the vibrational spectroscopy of triclinic-EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ which shows non-magnetic insulating behavior below 70 K. As we have expected, the intra-dimer charge separation is observed below the transition temperature. The observation of the intra-dimer charge separation is ascribed to the structural properties of the □'-type Pd(dmit)₂ salts along with the inter-molecular Coulomb interaction, V . The Pd(dmit)₂ dimers form a columnar structure and columnar structures form a two dimensional layer, which is significantly different from the absence of the columnar structure in the □-type BEDT-TTF salts. Owing to the columnar structure, the tetramerization supports the localization of the site charge due to V . The intra-dimer charge separation also requires the tight inter-molecular distance because the loose distance induces the perturbation of the energy levels in the frontier orbitals resulting in the inter-dimer charge separation.

The fluctuation (disorder) in the lattice distortion is observed (remains) above (below) the transition temperature. When two charges are accommodated into a tetramer, two kinds of symmetric tetramers are allowed. According to the studies on the inter-dimer charge separation for Et₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂ and Cs[Pd(dmit)₂]₂, the transfer integral between charge poor molecules is larger than that between charge rich molecules. This mechanism supports the reduction (enhancement) of one of tetramers below the transition temperature.

From the viewpoint of the structural property, the \square' -type Pd(dmit)₂ salts are situated between the \square -type BEDT-TTF salts and the \square'' -type BEDT-TTF salts. As for the previously synthesized \square' -type Pd(dmit)₂ salts, the physical properties are almost comparable to those of the \square -type BEDT-TTF salts. On the other hand, the conducting properties of the \square'' -type BEDT-TTF salts, which are non-dimerized or weakly dimerized materials, are mapped with degree of fluctuation in the molecular charges. Therefore, the newly synthesized \square' -type Pd(dmit)₂ salts, which exhibits fluctuation or localization due to the charge separation, will belong to a key system which leads to a general understanding for the conducting and magnetic properties of these molecular conductors.
(dmit = 1,3-dithiol-2-thione- 4,5-dithiolate, BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

4. The electron-lattice interaction on the pseudo-triangular lattice of Pd(dmit)₂ salts

The molecular dimers in monoclinic-EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ form a pseudo-triangular lattice. This material is not an anti-ferromagnetic insulator but a non-magnetic insulator due to the tetramerization below 25 K. In the pressure-temperature phase diagram, it has been revealed that the superconductor phase is neighbored with non-magnetic insulator phase. On the other hand, EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ is thought to be most close to the triangular lattice, which is confirmed by temperature dependence of the magnetic susceptibility and ¹³C-NMR. The Pd(dmit)₂ molecules form two dimensional conducting layer and the conducting layer contains the columnar structure. Therefore, the difference in the magnetic behavior between these two salts should be ascribed not only to the deviation from ideal triangular lattice but also to the degree of tetramerization. We have studied degree of tetramerization for both materials using vibrational spectroscopy.

The tetramerization mode is detected for both materials, and the time-averaged molecular charges are almost uniform. The tetramerized structure is well developed for monoclinic-EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ as compared with EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂. Since the Pd(dmit)₂ dimers form almost uniform columnar structure, at least two kinds of tetramerized structure are allowed. The development of one of the tetramer structures inhibits a spin frustration for monoclinic-EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂. Therefore, the spin frustration for the \square' -type Pd(dmit)₂ salts requires the reduction of the tetramerization along with the spatial isotropic structure.

(dmit = 1,3-dithiol-2-thione- 4,5-dithiolate)

5. Supramolecular anion radical salt (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂ where localized spins and conduction electrons coexist

(Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂ is an anion radical salt having supramolecular interactions between the cation and Ni(dmit)₂ anion. This salt consists of two crystallographically independent Ni(dmit)₂ layers (Layers I and II), where Layer I has localized spins and Layer II has conduction electrons, respectively. We investigated the electrical resistivity under pressure to find the phenomena which come from the interplay of conducting and magnetic electrons. Under hydrostatic pressure, the metallic behavior is enhanced along the in-plane directions. On the other hand, the resistivity still shows insulating behavior along the interlayer direction. In a low temperature region, the resistivity shows $\square \log T$ dependence along each direction. The $\square \log T$ dependence is also observed in the resistivity under uniaxial strain along the interlayer axis. These suggest the possibility that the Kondo-singlet-like state is formed in this system.

(Me-3,5-DIP = N⁻methyl-3,5-diiodopyridinium, dmit = 1,3-dithiol-2-thione- 4,5-dithiolate)

6. 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^{III}(C₈H₄S₈)] (ppy⁻ = C-deprotonated-2- phenylpyridine)

We have studied physical properties of the cation radical salts derived from organometallic mixed-ligand complexes, [(ppy)Au(C₈H₄S₈)]⁺ (ppy⁻ = C-dehydro-2- phenylpyridine(-); C₈H₄S₈²⁻ = 2-((4,5-ethylenedithio)-1,3-dithiole-2-ylidene)-1,3-dithiole-4,5-dithiolate(2-)) with Au(III)-C σ -bond. Previous results of resistivity measurement under pressure, tight-binding band calculation, and magnetic susceptibility measurement suggest that [(ppy)Au(C₈H₄S₈)]₂[PF₆]₂ has a quasi-one dimensional character and ground state of the salt is a Mott insulating state. In order to determine the ground state exactly, infrared reflectance and Raman spectra were measured. Raman spectra show three peaks which are associated with three C=C double bonds on the dithiolene ligand. These peaks do not shift by variation in temperature (300 K -10 K), indicating that the molecular charges do not change in this temperature region. The infrared spectra were measured along each crystallographic axis. In the $E|c$ spectra, only sharp vibrational peaks are distinct, and the electronic contribution is negligible. The electronic contribution of the b^* -polarized spectra is finite, but very small below 2000 cm⁻¹. On the other hand, the reflectance spectrum for $E|a$ exhibits a broad maximum around 2500 cm⁻¹. The quasi-one dimensional electronic structure is evident. The spectrum along the a axis exhibits a broad vibronic peak (1100 cm⁻¹) which is explained by the CT transitions occurring in a dimeric structure. These results suggest that the salt is a Mott insulator close to the metal-insulator boundary under ambient pressure. Our results represent a valuable contribution to the advancement of molecular materials based on organometallic compounds.

(2) Development of molecular conductors based on multimetallic dithiolene complexes with a bridging tetrathiooxalate (tto) ligand.

Previously, we have succeeded in preparation and crystallization of trimetallic and bimetallic complexes with tto bridging ligands ((tto)₂Ni₃(S-S)₂²⁻ and [(tto)Ni₂(S-S)₂]²⁻; S-S = dmit, dmise, tdas, dddt, edo; dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiole; dmise = 1,3-dithiole-2-selenon-4,5-dithiole; tdas = 1,2,5-thiadiazole-3,4-dithiolate; dddt = 5,6-dihydro-1,4-dithiine-2,3-dithiolate; edo = 5,6-dihydro-1,4-dioxine-2,3-dithiolate). Spectroscopic measurements and MO calculations of the complexes were performed. In particular, UV-VIS-NIR spectra are necessary for determination of fundamental physical properties of molecular conductors such as HOMO-LUMO gap. However, no report exists about the spectroscopic study. We measured the spectra of the complexes. The analysis of the spectra is now in progress at RIKEN RSCC system. Electrochemical crystallization was also successful. Single crystals of trimetallic complex were obtained.

The X-ray crystallographic analyses are now in progress.

(3) Development of molecular conductors based on Ni-dddt complexes with cycloalkane.

The acceptor type metal bis-dithiolene complexes including $[M(\text{dmit})_2]$ ($M = \text{Ni}, \text{Pt}$ and Pt) have been extensively studied, and are known to provide various anion radical salts which exhibit superconducting and metallic behavior. The donor-type metal bis-dithiolene complexes are also promising materials for molecular conductors. For example, $M(\text{dddt})_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ and Au) can provide various molecular conductors. $[\text{Ni}(\text{dddt})_2]_3(\text{AuBr}_2)_2$ (3:2 salt) is the first metallic cation radical salt of metal dithiolene complex which is stable down to at least 1.3 K. However, no metal and superconductor based on the donor type metal bis-dithiolene complexes has been reported except for the 3:2 salt. We designed new donor molecules based on Ni-dddt complex with cycloalkane as terminal substituents, and prepared the donor molecules with cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane and cyclooctane. X-ray crystallographic analysis and spectroscopic study of the complexes were performed. Electrochemical crystallization was also successful. Single crystals of radical cation salts of the complexes with cyclopentane were obtained (I_3^- , IBr_2^- , PF_6^- , BF_4^- , ClO_4^-). X-ray crystallographic measurements and other physical measurements are now in progress.

7. Transport property of massless Dirac fermions in organic conductors

A zero-gap state with the Dirac cone type energy dispersion has been found in an organic conductor $\square\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ under high hydrostatic pressures. This is the first two-dimensional zero-gap state discovered in bulk crystals with layered structure. In this work, out-of-plane magnetoresistance of this system was investigated at low temperatures. The purpose is to clarify a characteristic feature of the bulk zero-gap system. When magnetic field (B) was applied along the normal of the 2D plane, the magnetoresistance (M) decreased as a function of $M \propto B^{-1}$. This result strongly suggests that this material is a truly zero-gap conductor with the Dirac cone type energy dispersion. In the zero-gap system, $N=0$ Landau level called zero-mode appears at $E=0$ under the magnetic field. The negative out-of-plane magnetoresistance is associated with increase in the density of states which is proportional to the strength of magnetic field on the zero-mode Landau level.

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

8. Magnetoresistance effect and Hall effect in strongly correlated electron systems

We have investigated temperature dependence of the Hall coefficient and the resistivity of an organic Mott insulator, $\square\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cl}_2$ under ambient and hydrostatic pressures up to 2 GPa. The charge gap, the effective mass and the scattering lifetime of carriers on the Mott Hubbard bands were evaluated by analyzing these transport properties. We found that the effective mass, m^* , and the charge gap, Δ , can be written approximately as $1/m^* \propto (1 - \Delta/U_{\text{eff}})$ in low pressure region and have evaluated the value of the effective on-site Coulomb energy U_{eff} as ~ 445 meV. Moreover, we revealed that the effective scattering lifetime is proportional to the averaged distance between carriers in the two dimensional plane, which suggests an existence of the scattering process attributable to carrier-carrier umklapp scattering in the Mott insulating state.

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

9. Nano-/micro-crystal of molecular conductors on silicon substrate

Electric properties of nano/micro-crystals of molecular conductors directly grown on $\text{SiO}_2/\text{Si}^{++}$ substrates were examined. In our previous experiment, $(\text{DMe-DCNQI-}d7)_2\text{Cu}$ nanocrystal was found to show no metal-insulator (M-I) transition upon cooling, despite its bulk crystal exhibited sharp M-I transition at 80 K. Our new experiment revealed that the bulk crystal also showed no M-I transition down to 4 K when it was fixed on a $\text{SiO}_2/\text{Si}^{++}$ substrate with carbon paste and epoxy resin. This is because the small thermal expansion coefficient of the silicon substrate induces pseudo negative pressure upon the soft organic crystal whose thermal expansion coefficient is several dozen times larger.

$\square\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ and $\square\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ single crystals were also grown on $\text{SiO}_2/\text{Si}^{++}$ substrates. Their field effect transistor properties were measured in their low-temperature insulating phases, the former of which is a charge ordered state and the latter of which is a Mott insulating state. $\square\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ is normally a superconductor in its ground state, but when it is fixed on the hard silicon substrate, it falls into the insulating ground state due to the pseudo negative pressure from the substrate. The device properties such as ON/OFF ratio and the field effect mobilities have been quite improved by optimizing the crystal growth conditions and choosing good crystals as well as device configuration.

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

10. Development of novel oligo-thiophenes having orthogonal molecular geometry for organic field effect transistors (OFETs)

We have developed new organic semiconductors and investigated their FET performance, in which we focus on molecular order in their thin films from solution process.

We have newly prepared oligo-thiophenes having orthogonal molecular geometry due to trialkylsilyl ethynyl groups. These molecules have excellent solubility in common organic solvents applicable for wet-process device fabrication. We expect systematic change of their crystal structures in crystalline thin films based on self-aggregation of trialkylsilyl ethynyl groups.

11. 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 characterize nonlinear optical property of vacuum-deposited tris(8-hydroxyquinolato) aluminum(III) (Alq_3) thin films which show spontaneous buildup of giant surface potential

(GSP) as high as 28 V at 560 nm thickness. 2nd-order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(2)}$ was determined to be on the order of 1×10^{-8} esu, which is close to the values of widely used inorganic nonlinear optical materials. Considering the fact that 2nd-order nonlinear optical activity can be obtained by just vacuum deposition without any poling process, Alq₃ is a promising material for nonlinear optical applications.

Staff

Head

Dr. Reizo KATO

Members

Dr. Masafumi TAMURA
Dr. Takashi ISOSHIMA
Dr. Hiroshi YAMAMOTO
Dr. Hidetoshi SATO
Dr. Naoya TAJIMA
Ms. Emiko TSUKUDA
Dr. Minoru ASHIZAWA*¹
Dr. Atsuko FUKAYA*²
Dr. Kazuya KUBO*²
Dr. Takeo FUKUNAGA*²
Dr. Yasuyuki ISHII*²
Ms. Akiko TAJIMA*³
Ms. Megumi KOBAYASHI*³
Ms. Yukiko KURAKATA*⁴

*¹ Special Postdoctoral Fellow *² Contract Researcher *³ Contract Technical Scientist *⁴ Contract Assistant

in collaboration with

Dr. Kazuhito TSUKAGOSHI (Low Temp. Phys. Lab.)
Dr. Takeo MINARI (Nanoscience Research Program Nanoscience Development and Support Team)

Visiting Members

Prof. Hiromi TANIGUCHI (Fac. Sci., Saitama Univ.)
Prof. Shuji AONUMA (Osaka Electro-Commun. Univ.)
Prof. Hiroshi SAWA (KEK)
Dr. Mohamedally KURMOO (Universite Louis Pasteur, France)
Dr. Marc FORMIGUE (Université de Rennes 1, France)
Dr. Patrick BATAIL (Universite d'Angers, France)
Dr. Jun-ichi YAMAURA (ISSP, Univ. Tokyo)
Dr. Shizuko AMBE
Dr. Takashi YAMAMOTO (Japan Society for the Promotion of Science)
Mr. Yosuke KOSAKA (Fac. Sci. Saitama Univ.)

Trainees

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