

低温物質科学研究センターセミナー報告

日時：2006年10月30日（月）14：00～

場所：理学部6号館303号室（理学部6号館南棟）

講師：Dominique de Caro 博士

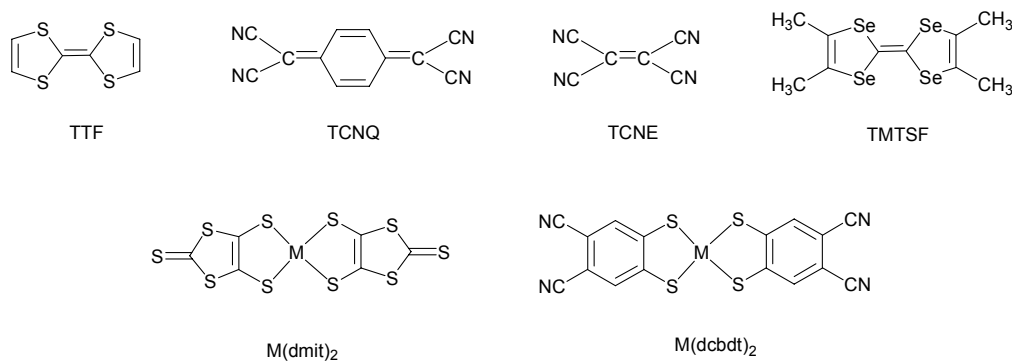
所属：Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS,
Assistant Professor in Paul Sabatier University Toulouse, France

題目：Thin Films and Nano-wires of Molecular Materials:

Preparation and Characterization

要旨： Chemical vapour deposition (CVD), adsorption in solution (ADS) and electrodeposition (ED) were applied to grow thin films and/or nano-wires of molecule-based conductors and/or magnets[1]. Various types of substrates were considered: KBr substrates are useful to further run infrared studies of the deposits, specific substrates as stainless steel conversion coatings, silicon conversion coatings and nano-rough silicon surfaces were also used, as they offer high adsorption properties which favour the growth of nano-wires or increase the adherence of the films. In this presentation, we only focus on the use of silicon substrates whose interest in the electronic field is obvious[2].

We illustrate the use of CVD to grow thin films of the conducting charge-transfer complexes [TTF][TCNQ][3] and [TTF(OH)-TEMPO][TCNQ] [4], and of the magnetic phases $M(\text{TCNE})_2$ ($M = \text{V}, \text{Cr}$) [5,6]. We also present the use of ADS and ED to prepare thin films and nano-objects of dithiolene-based molecular conductors. We focus on the growth of charge-transfer metal-complexes $D_x[M(\text{dithiolene})_2]_y$ where D is an organic donor (eg. TTF or TMTSF), $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Au}$, and the dithiolene ligand = dmit^{2-} or dcbdt^{2-} [7-9]. The resulting deposits are characterized by scanning electron microscopy, infrared and Raman spectroscopies, X-ray photoelectron spectroscopy, and transport measurements.



(The references are listed in the web; <http://www.ossk.kuchem.kyoto-u.ac.jp/ltm/index.html>)

世話人 矢持 秀起(内 4036) Contact : Hideki Yamochi (ext. 4036)

References:

- [1] Valade, L.; de Caro, D.; Basso-Bert, M.; Malfant, I.; Faulmann, C.; Garreau-de Bonneval, B.; Legros, J.-P. *Coord. Chem. Rev.* **249**, 1986 (2005).
- [2] de Caro, D.; Basso-Bert, M.; Casellas, H.; Elgaddari, M.; Savy, J.-P.; Lamère, J.-F.; Bachelier, A.; Faulmann C.; Malfant, I.; Etienne, M.; Valade, L. *C. R. Chimie* **8**, 1156 (2005).
- [3] de Caro, D.; Sakah, J.; Basso-Bert, M.; Faulmann, Ch.; Legros, J.-P.; Ondarçuhu, T.; Joachim, Ch.; Ariès, L.; Valade, L.; Cassoux, P. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC* **3**, 675 (2000).
- [4] Casellas, H.; de Caro, D.; Valade, L.; Fraxedas, J. *New J. Chem.* **26**, 915 (2002).
- [5] de Caro, D.; Basso-Bert, M.; Sakah, J.; Casellas, H.; Legros, J.-P.; Valade, L.; Cassoux P. *Chem. Mater.* **12**, 587 (2000).
- [6] Casellas, H.; de Caro, D.; Valade, L.; Cassoux, P. *Chem. Vap. Dep.* **8**, 145 (2002).
- [7] Valade, L.; Casellas, H.; Roques, S.; Faulmann, Ch.; de Caro, D.; Zwick, A.; Ariès, L. *J. Solid State Chem.* **168**, 438 (2002).
- [8] de Caro, D.; Fraxedas, J.; Faulmann, C.; Malfant, I.; Milon, J.; Lamère, J.-F.; Collière, V.; Valade, L. *Adv. Mater.* **16**, 835 (2004).
- [9] de Caro, D.; Alves, H.; Almeida, M.; Caillieux, S.; Elgaddari, M.; Faulmann, C.; Malfant, I.; Senocq, F.; Fraxedas, J.; Zwick, A.; Valade, L. *J. Mater. Chem.* **14**, 2801 (2004).

日時：2006年10月30（月）14：00からの第1回セミナーに引き続き開催

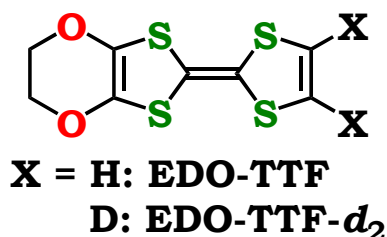
場所：理学部6号館303号室（理学部6号館南棟）

講師：中野義明 博士

所属：京都大学 LTM センター

題目：EDO-TTF の陽イオンラジカル塩における同位体効果

要旨：(EDO-TTF)₂X (X = PF₆, AsF₆, SbF₆)は、分子変形を伴った特異な金属-絶縁体転移を示す。一方、PF₆塩では超高速・高効率の光誘起相転移が報告されており、この転移に対する強い電子-格子(振電)相互作用の影響が指摘されている。そこで我々は、分子振動と転移との関係を明らかにするため、ジチオール環上の水素を重水素置換した EDO-TTF-d₂ を合成し、重水素化した陽イオンラジカル塩の検討を行ってきた。本セミナーでは、重水素化に伴う EDO-TTF 分子の赤外吸収スペクトルの変化を議論し、重水素化率 99%の塩が、元の塩よりも約 3 K 高い温度で転移を起こした事を報告する。



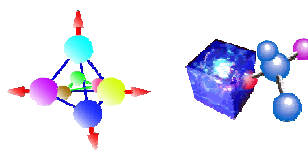
21世紀 COE 京都大学化学連携拠点・低温物質科学研究センター 共催講演会 報告書

集会名: 鈴木 順三 教授 講演会

場 所: 理学部6号館204講義室

日 程: 2006年11月20日 (14時)

主な参加者: 本学大学院生, 博士研究員, 及び, 教員総参加者概数: 20名



議論内容:

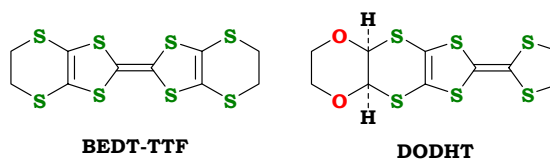
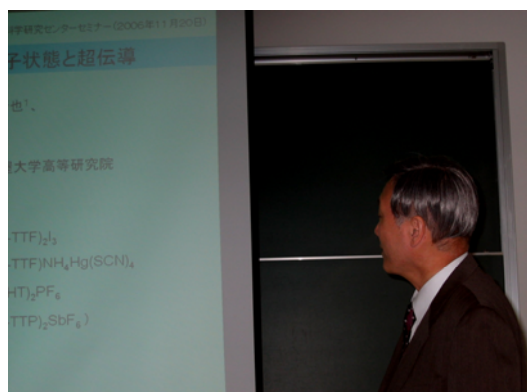
鈴木教授は, 名古屋大学大学院理学研究科において, 凝縮系の理論研究を行われている研究者である. 分子性固体の成分分子間の移動積分, オンサイトクーロン, 隣接サイト間クーロンエネルギー等をパラメーターとして, 有機超伝導体等の電子状態の理解と新規物質設計に向けた指針導出を行われている.

今回は, 報告者らとの研究打ち合わせのために御来訪いただき, これを機会に, 先生の最近の御研究について, 解説していただいた.

"有機導体における多様な電子状態と超伝導"と題された御講演では, 実在する有機超伝導体の電荷秩序相と超伝導相の関係について, そのバンド構造に基づく理論展開が紹介された. 高静水圧下零ギャップ半導体となる α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の, a-軸歪み中圧状態についての理論的解釈が示された. 後者の状態では, 金属状態から超伝導相に転移することが実験的に知られているが, この金属相は電荷秩序状態を持つものであり, 秩序化した電荷に付随するスピンの揺らぎが超伝導を引き起こしているとの理論的解析を御紹介いただいた.

α -(BEDT-TTF) $_2$ NH $_4$ (SCN) $_4$ については, c-軸歪み下で高い臨界温度を持つ超伝導体となるが, この超伝導相も電荷揺らぎに起因するものである. 超伝導状態より低温側に"隠された"電荷秩序状態が理論的に予測されていることが紹介された. この隠されて状態を顕わに発現させる方法について, 質疑応答の形で議論がなされた. また, 加圧下, 冷却に伴い, 金属状態から超伝導状態に転移する直前に, わずかに半導体的挙動を示す温度領域を持つ β '-(DODHT) $_2$ PF $_6$ については, この半導体的挙動が電荷秩序を持つ金属相の出現に伴うものであるとの理論的説明がなされた.

参加者が実験系の研究者ばかりであることを御配慮下さり, 各物質について報告されている実験結果と理論的解釈を対応させて御解説いただいた.



報告書作成: 低温物質科学研究センター 矢持 秀起