

有機電荷秩序系分子性結晶の光誘起絶縁体-金属転移

物質系専攻 47-116038 野中 裕紀

指導教員：岡本 博（教授）

キーワード：有機分子性結晶、電荷移動錯体、電荷秩序、光誘起相転移、フェムト秒レーザー

【研究の背景・目的】

本研究では、有機分子性結晶の光誘起相転移を扱った。光誘起相転移とは、物質に光照射することで生じた電子励起状態が、物質に内在する電子-電子相互作用、電子-格子相互作用などを介し、しばしば「ドミノ倒し」に例えられるようなマクロな相変化につながる現象のことである。これまでの研究から、有機、無機を問わず、絶縁体から金属、中性からイオン性などの光誘起相転移が様々な系で見いだされている。

本研究で対象として選んだのは、有機分子性結晶 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆[1]である。ドナー分子 *meso*-DMBEDT-TTFが図1のように π 軌道を重ね合わせるように配列し、擬2次元電子系を形成する。結晶中ではアクセプター分子PF₆が-1価となるため、ドナー分子のレイヤーに2分子あたり1個のホールがドーピングされ3/4充填バンドを形成する。つまり、軌道に空きができるので電気伝導性をもつようになる。本物質の電気抵抗率の温度依存性[2]を図2に示す。高温相では金属的に振る舞うが、70 K付近で抵抗率が急激に上昇し絶縁体となる。絶縁相はX線の超格子反射から、図2のinsetのようなチェッカーボード型の電荷秩序(CCO)であることがわかっている[3]。本研究では、この電荷秩序相にフェムト秒パルス照射し、絶縁体-金属転移を発生させることを目的とした。

【実験方法】

測定に用いた物質 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆は、物性研究所の森研究室から提供されたものを用いた。単結晶の典型的なサイズは $1 \times 0.3 \times 0.05$ mm³である。定常偏光反射スペクトルの測定には、フーリエ変換型赤外分光装置(FTIR)を用いた。この測定では、ラピッドスキャンを用いた時間変化の測定も行ったが、その時間分解能は約60 msである。ポンプ・プローブ分光測定では、Ti:Sapphire レーザー(波長785 nm、エネルギー1.58 eV、パルス幅130 fs、繰り返し周波数1 kHz)と、それをOptical Parametric Amplifier(OPA)で波長変換した光を用いた。光照射下定常偏光反射分光測定では、OPA

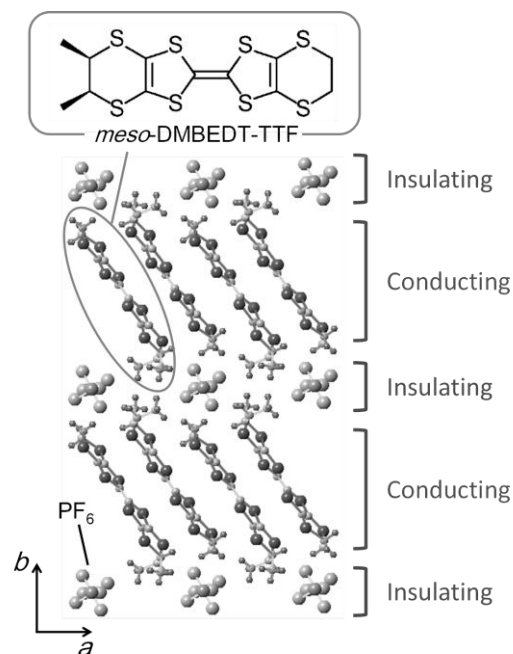


図1 ドナー分子 *meso*-DMBEDT-TTF の分子構造と単結晶の結晶構造[1]

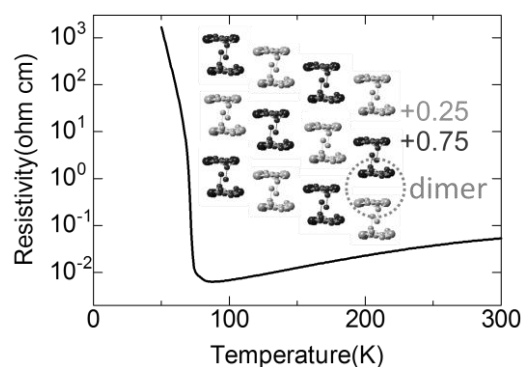


図2 電気伝導度の温度依存性[2]と CCO[3]の模式図 (inset)

で発生させた 0.98 eV のフェムト秒パルスを励起光に用い、FTIR にてスペクトル変化を測定した。

【結果・考察】

はじめに、偏光反射(R)スペクトルの温度変化を図 3(a)に示す。金属相(100 K)では低エネルギーに向かって単調に増加する金属的反射帯が見られるが、絶縁相(10 K)では電荷秩序を反映する反射ピークが 0.2~0.3 eV に観測される。光誘起絶縁体—金属転移が起こると、低エネルギー側で反射率が增大し、0.2~0.3 eV で反射率が減少することが予想される。そこで、このエネルギー領域の反射率変化をプローブすることで、照射による金属化を検出することとした。

反射型ポンプ・プローブ分光測定の結果(励起エネルギー1.58 eV、励起密度 0.055 光子(ph)/site)

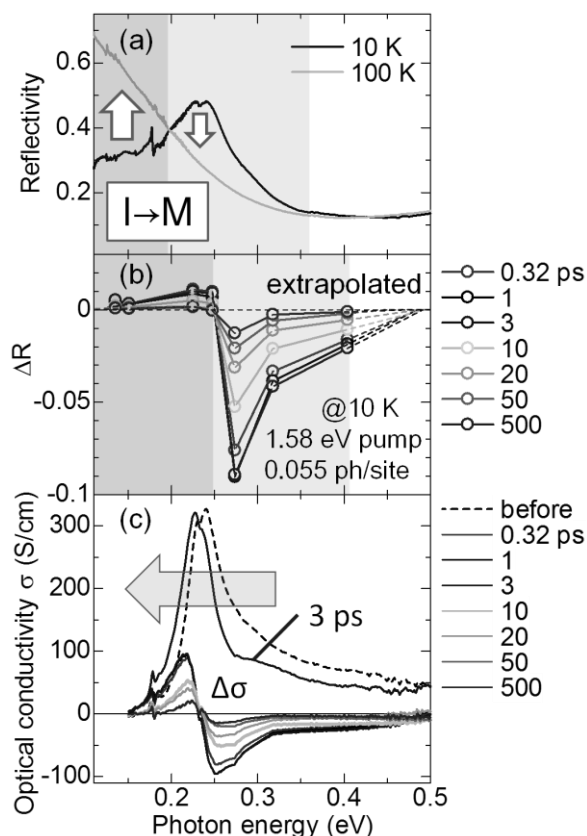


図 3 (a)反射(R)スペクトルの温度変化
(b)差分(ΔR)スペクトルの時間発展
(c)光学伝導度(σ)スペクトルの時間発展

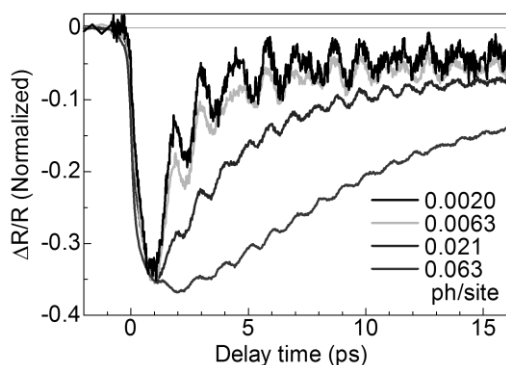


図 4 0.274 eV での反射率変化($\Delta R/R$)
ダイナミクスの励起密度依存性

を、図 3(b)に示す。照射による反射率変化(ΔR)スペクトルは、反射スペクトルの温度変化から予想されるものとは大きく異なり、特に低エネルギー側での反射率の増大がほとんど見られない。このことから、金属化には至っていないことがわかる。図 3(c)は、Kramers-Kronig 変換により求めた光学伝導度 (σ)とその照射による変化($\Delta\sigma$)である。 $\Delta\sigma$ スペクトルから、照射によって、スペクトルウェイトが低エネルギー側にシフトすることがわかる。この変化は、照射により金属化には至っていないものの、電荷秩序が弱まった(電荷秩序の振幅が減少した)ことを示唆している。また、0.274 eV での $\Delta R/R$ の時間発展を図 4 に示す。弱励起では $\Delta R/R$ の緩和が高速に生じるが、励起密度の増加とともにその緩和時間は増大する。時間発展には、sin 型の 24 cm^{-1} のコヒーレント振動と cos 型の 34 cm^{-1} のコヒーレント振動が重畳している。ここでの電荷秩序の振幅の減少に関係すると考えられる後者のモードは、偏光ラマン散乱スペクトルとの比較から shear-type のモードとアサインされる。電荷秩序の安定化に関係するモードのうち、このモードの変位は解消するが、別のモードの変位は解消されず、そのために電荷秩序から金属への転移が生じにくくなっているものと推測される。

電荷秩序を完全に壊して金属化させるために更に励起密度を増加すると、光励起状態の長寿命化が進み、ポンプ光の時間間隔 (1 ms) の間に元の状態に回復しなくなり、1 kHz の繰り返しで行うポンプ・プローブ分光測定が困難になった。

この長寿命の光励起状態について詳細に調べるために、照射下で定常偏光反射分光測定を行った。65 K で照射を行った結果を、図

5 に示す。光照射を行うと、低エネルギー領域で反射率の増大が見られ、励起密度を上げるにつれてその変化量が増加した。そして、励起密度 0.059 ph/site では、金属相 (100 K) のスペクトルによく一致したスペクトルを示した。このことから、電荷秩序相における強励起により、長寿命の金属状態が生成されたと結論される。

0.124 eV での反射率を励起密度に対してプロットしたものが図 6 である。各温度において、励起密度が低いと反射率が変化しないが、ある閾値を超えると反射率が増加し、その後飽和する。この閾値は温度に依存し、温度の上昇とともに閾値が低くなるのがわかる。これは、相転移点に近いほど電荷秩序相と金属相のエネルギー差が小さくなり、より小さい励起密度で電荷秩序状態が融解して金属化することによると考えられる。

また、低温の 10 K における反射スペクトルの励起密度依存性は、温度変化のスペクトルとはあまり一致せず、0.2~0.3 eV の電荷秩序を反映する反射ピークが立つ傾向にある。これは、光誘起金属状態が照射レーザーからの単なる熱の影響で生じているわけではないことを示している。

強励起で生じる光誘起金属状態がこのように長寿命である理由は、この物質の相転移点前後での構造変化が大きく、光誘起金属状態と電荷秩序状態の間のエネルギー障壁が測定温度に比べて十分に高いことによると考えるのが妥当である。すなわち、電荷秩序の安定化に寄与している分子変位モードが複数あり、上述した反射率変化で観測されるコヒーレント振動以外の分子変位モードが、このバリアの生成に密接に関係しているものと推測される。

【まとめ】

有機電荷秩序系分子性結晶 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ において、光誘起絶縁体—金属転移を実現することに成功した。ポンプ・プローブ分光測定から、弱励起では電荷秩序の振幅の減少が生じることがわかった。また、光照射下定常偏光反射分光測定から、励起強度を増加すると 1 ms 以上の寿命を持つ金属状態が生じることがわかった。この長寿命金属状態は、電荷秩序絶縁体と金属状態での構造 (分子変位) の違いによる大きなエネルギー障壁の存在によるものと結論された。このような準安定な金属状態は、光誘起超伝導の検出など、特徴的な光誘起金属状態の性質を調べる上でも非常に興味深いものである。

【参考文献】

- [1] S. Kimura *et al.*, Chem. Commun. 2004, 2454-2455
- [2] S. Niizeki *et al.*, Physica B, 2010, **405**, S37-S40
- [3] S. Kimura *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 2006, **128**, 1456-1457

【学会発表】

- 日本物理学会 2012 年春季大会 「電荷秩序系分子性結晶 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の光誘起相転移」
- 日本物理学会 2013 年春季大会 「電荷秩序系分子性結晶 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の光誘起相転移 II」 (予定)

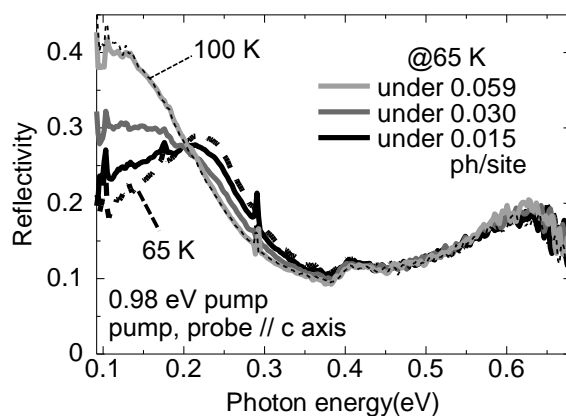


図 5 光照射下の反射スペクトルの励起密度依存性

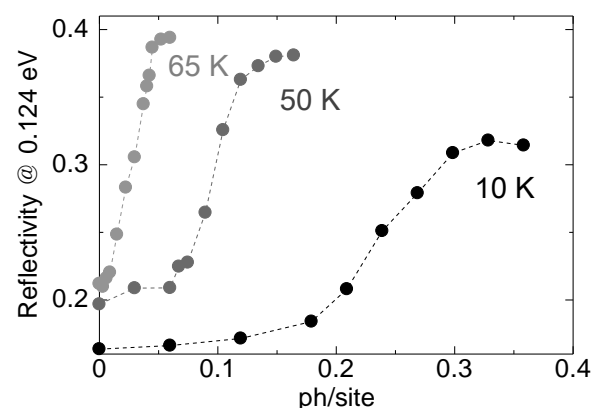


図 6 0.124 eV での反射率の励起密度および温度依存性