

赤外ポンプ・テラヘルツプローブ分光による κ 型 BEDT-TTF 塩の光誘起絶縁体-金属転移の研究

物質系専攻 47-126003 井尻 吉洋

指導教員: 岡本 博 (教授)

キーワード: κ 型 BEDT-TTF 塩、二次元モット絶縁体、光誘起相転移、テラヘルツ電磁波

【背景】 電子間の相互作用が強い強相関電子系は、光誘起相転移の格好の研究対象である。本研究では、強相関電子系に属する有機分子性固体であり、擬二次元ダイマーモット系として知られる κ 型 BEDT-TTF 塩における、光誘起絶縁体—金属転移に注目した。この物質は、図 1(a)に示す BEDT-TTF 分子 (以下 ET と呼称) とアニオン X が 2:1 の組成をとる分子化合物であり、図 1(b)のように、ET 分子とアニオンの層が交互に積層する構造を持つ。ET の二次元層では、図 1(c)のように ET 二分子が一組のダイマー構造となり、ダイマー一つ当たりホールが一つ存在する。すなわち、系は 1/2 filling となり、モット転移を起こしやすい電子状態となっている。

図 2 は、 κ -(ET)₂X の相図である。縦軸は温度、横軸はダイマー内のクーロン反発エネルギー U_{dimer} とバンド幅 W の比であり、電子相関の大きさの目安となる。X=Cu[N(CN)₂]Br の系を重水素化した塩 (図中の κ -d-Cu[N(CN)₂]Br) は、絶縁体相と伝導相の境界に最も近い、絶縁体相の物質である。この物質では、近赤外光によりダイマー内の電子遷移を励起すると、それを引き金として、二量体を構成する分子間の距離が離れる方向に変位し U_{dimer} が減少することで絶縁体—金属転移が生じることが示唆されている [2]。すなわち、この転移は分子変位に律速されると考えられている。しかし、この研究では、プローブとして中赤外光を用いており、テラヘルツ領域にあるモットギャップの崩壊を直接観測してはいない。また、モット絶縁体に光キャリアを注入すると、純粋に電子的な過程によって超高速に金属化が生じることも予想されるが、そのような相転移に関しても研究が進んでいない。

これらの背景を踏まえ、本研究では、 κ -(ET)₂X 系の超高速の光誘起モット絶縁体—金属転移の可能性を明らかにすることを目的とした。そのために、 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br (以下 *h*-Br と呼称) に対して、赤外ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定を行った。この方法では、テラヘルツ領域のプローブ光を用いることで、モットギャップの崩壊を直接観測できる他、ポンプ光の光子エネルギーを変えることで、金属化の機構に関する情報を得ることができる。

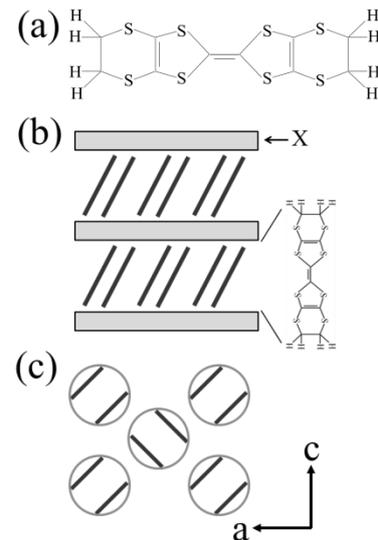
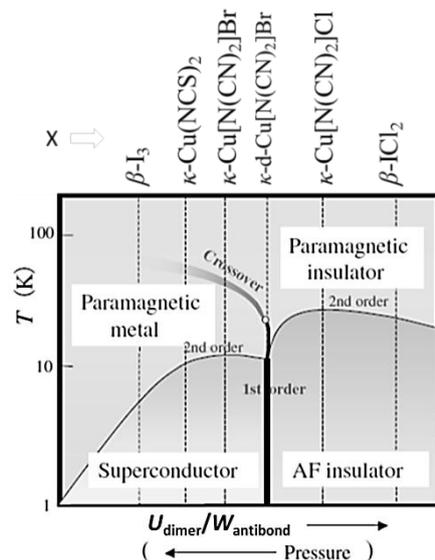


図 1 (a)BEDT-TTF 分子

(b) κ -(BEDT-TTF)₂X の層状構造

(c)伝導層内の BEDT-TTF 配列

図 2 κ -(BEDT-TTF)₂X の相図 [1]

【実験方法】 測定に用いた試料は、分子科学研究所の山本グループに提供して頂いた。テラヘルツ波が十分透過するように、試料には、厚さ約 1 μm の極薄片結晶を用いた。この試料は極薄であるため、透過測定用の銅製ピンホール上に直接試料を載せることは

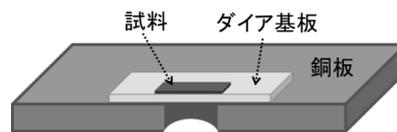


図 3 試料の設置方法

困難である。このため、試料は、テラヘルツ領域で透明であるダイヤモンド基板上に貼り付けた上でピンホールに固定させた(図3)。*h*-Br 試料とダイア基板の線膨張率は異なるため、この試料を冷却すると、縮みやすい試料が縮みにくいダイア基板から負圧をうける。その結果、図 2 の電子相図は変化することが知られている [3]。本研究ではこの効果を考慮し、圧力のない状態では低温で金属相にある *h*-Br を試料として選び、低温では基板からの負圧により相境界近傍の絶縁体相になることを想定して研究を進めた。

赤外ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定では、光源に Ti:Al₂O₃ レーザー (光子エネルギー 1.55 eV、繰り返し周波数 1 kHz) を用いた。ポンプ光はダイマー間励起に対応する 0.25 eV、ダイマー内励起に対応する 0.56 eV、及び、その高エネルギー側 0.93 eV の三通りとした。プローブ光には、空気プラズマ法により発生させたテラヘルツ波を用いた。測定範囲は 0.7~5 THz の範囲である。ポンプ光とテラヘルツ波の偏光は、ともに *c* 軸に平行とした。テラヘルツ電磁波は、電気光学 (EO) サンプリグ法により検出した。透過スペクトルは、透過テラヘルツ波の波形をフーリエ変換することにより求めた。

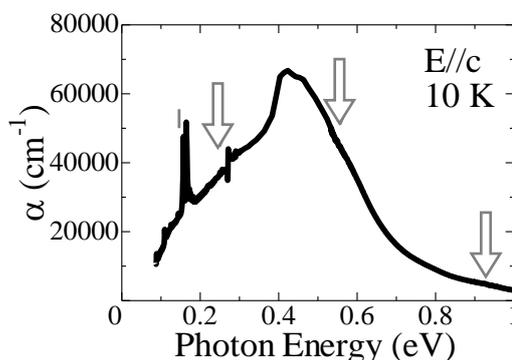


図 4 ダイア基板上の *h*-Br の吸収係数 α

【結果・考察】 図 5 の破線は、ダイア基板上的 *h*-Br の 294 K および 10 K での定常吸収 (光学密度 = Optical Density: OD) スペクトルである。室温から 10 K に冷却することにより、テラヘルツ領域の吸収が減少し、左肩下がりのギャップ的な構造に変化したことがわかる。これは、予想した通り、冷却により *h*-Br がダイア基板から負圧を受けて絶縁体になったことを示している。

この絶縁体状態の *h*-Br に対して、赤外ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定を行った。図 5 の実線は、ポンプ光を 0.93 eV (励起密度約 0.2 photon/ET molecule) とした場合の励起後 0.4 ps における過渡吸収スペクトルである。スペクトルは、測定範囲の全域において大きく上昇しており、モットギャップが崩壊し金属化が生じていることがわかる。変化後の吸収スペクトルの大きさは 294 K の金属状態のそれより大きい。したがって、この変化は、励起による温度上昇では説明できない。

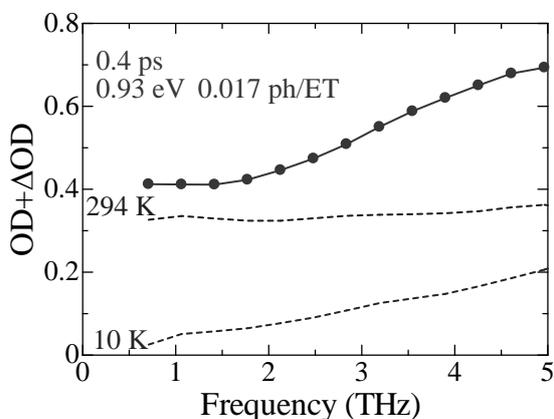


図 5 *h*-Br の定常吸収スペクトル(破線)及び励起後 0.4 ps における過渡吸収スペクトル(実線)

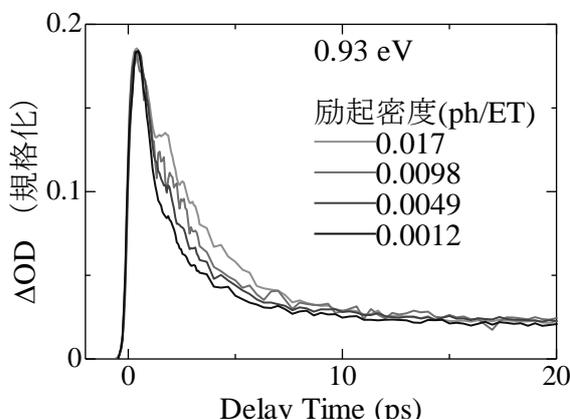


図 6 過渡吸収変化の時間発展

図 6 は、過渡吸収変化の時間発展を示したものである。吸収の立ち上がりとそれに続く緩和は、光キャリアの生成と消滅に対応していると考えられる。光励起後瞬時に応答が現れることから、*h*-Br は光励起によって、純粹に電子的な過程により金属化したと考えられる。図 6 を見ると、励起密度の増加とともに緩和が遅くなっており、金属相がより安定化することがわかる。この時間発展には、コヒーレント振動が重畳している。解析の結果、 28 cm^{-1} の振動成分が最も大きな振幅を持つことがわかった。同じ周波数のバンドが金属相のラマンスペクトルにおいて観測されており[4]、このコヒーレント振動は金属相に起因するものであると結論される。

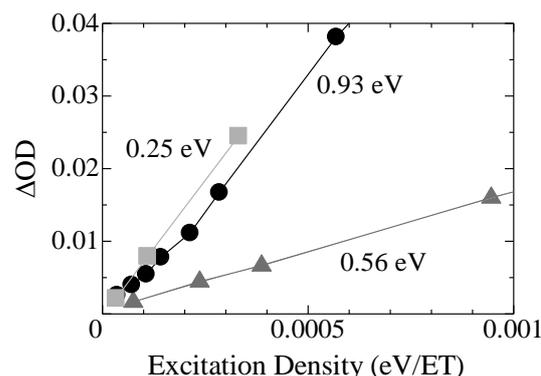


図 7 過渡吸収変化の励起密度依存性

図 7 は、3 種類の励起光子エネルギーに対する励起後 0.4 ps での過渡吸収変化の励起密度依存性である。横軸は、一分子あたりに吸収されるエネルギーである。0.25 eV 励起の信号の大きさは、0.56 eV 励起の信号よりも大きい、0.93 eV 励起のそれとは同程度である。この結果は、ダイマー内励起 (0.56 eV) に比べ、ダイマー間励起 (0.25 eV) の方がキャリアを生成しやすく効率的に金属化が生じること、及び、共鳴励起ではない 0.93 eV 励起では、光生成したキャリアの持つ余剰エネルギーが他のキャリアの励起にも利用されることで、0.25 eV 励起と同等の金属化の効率が達成されていることを示唆している。0.93 eV 励起の中赤外プローブでの先行研究では、上述した通り、ダイマー内励起によってダイマー内分子間距離の増加による U_{dimer} の減少効果が引き金となって金属化が生じると主張されていた。しかし、本研究の結果は、ダイマー内励起による U_{dimer} の減少よりもダイマー間励起によるキャリア生成の方が、この系の光誘起絶縁体—金属転移において本質的に重要な機構となることを示している。この解釈は、励起直後、瞬時に電子応答による金属化が生じたこととも矛盾しない結果となっている。

【結論】 擬二次元ダイマーモット系である κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br をダイヤモンド基板に貼り付けることで絶縁体状態にした上で、赤外ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定を行った。その結果、モットギャップの崩壊を観測し、光励起後瞬時に純粹に電子的な過程で絶縁体—金属相転移が生じることを明らかにした。また、励起光子エネルギー依存性から、ダイマー内励起よりもダイマー間励起によるキャリア生成の方が、金属化の重要な機構であることを示した。以上の結果から、モットギャップ領域での吸収変化観測が、電子的応答による光誘起モット絶縁体—金属相転移の機構解明に有効であることがわかった。

【参考文献】 [1] K. Kanoda, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 051007 (2006).

[2] Y. Kawakami *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 066403 (2009).

[3] Y. Kawasaki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92**, 243508 (2008).

[4] D. Pedron *et al.*, Physica C **276**, 1 (1997).

【学会発表】 1. 井尻他、日本物理学会 2012 年秋季大会「可視ポンプ-THz プローブ分光による κ 型 BEDT-TTF 塩の光誘起相転移の研究」

2. 井尻他、日本物理学会第 68 回年次大会「近赤外ポンプ-THz プローブ分光による κ 型 BEDT-TTF 塩の光誘起相転移の研究」

3. 井尻他、日本物理学会 2013 年秋季大会「近赤外ポンプ-THz プローブ分光による κ 型 BEDT-TTF 塩の光誘起相転移の研究 II」