

有機伝導体 κ, λ - $\text{BETS}_2\text{MCl}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$) のポンプ・プローブ分光測定(北大院理¹・北大院工²) ○松尾早織¹、内藤俊雄¹、稲辺保¹、戸田泰則²

$\text{BETS}_2\text{MCl}_4$ ($\text{BETS} = \text{bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene}$), $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$) は平面ドナー分子 BETS (Fig. 1)とアニオン MCl_4 から構成される電荷移動錯体であり、 κ 型と λ 型の2つの結晶構造が知られて

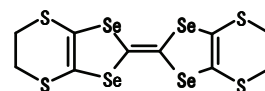
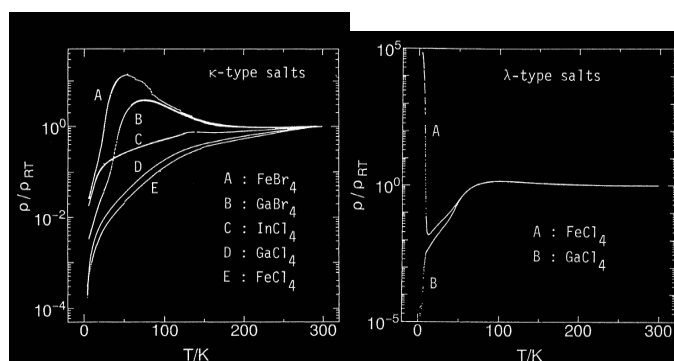


Fig. 1 BETS

いる。両者とも BETS による伝導層とアニオンによる絶縁層が交互に積層した二次元伝導体である。アニオンに $\text{Fe}(S = 5/2)$ を含む結晶では、伝導電子である BETS の π 電子と Fe の d 軌道の不対電子との間に $\pi - d$ 相互作用が働くことが考えられる。以下、 λ -(BETS_2) FeCl_4 を λ 型 Fe 塩のように省略して記述する。 λ 型 Fe 塩はアニオンが伝導層の内部まで入り込んだ構造をしており、 κ 型 Fe 塩と比べて $\pi - d$ 相互作用が大きいと考えられる。

κ 型有機伝導体には超伝導体や Mott 絶縁体などの基底状態をとる強い電子相関をもつ物質も存在するが、 κ 型 Fe 塩と κ 型 Ga 塩は両者とも低温まで転移を起こさず金属的な状態を保つことが報告されている(Fig. 2)。一方、 λ 型では高温では両者の比抵抗の温度依存性はよく一致するが 8 K 付近で Fe 塩は反強磁性絶縁体に、 Ga 塩は超伝導体に転移する (Fig. 3)。これらの物質については多くの研究がなされてきたが、未だ不明な点もあり、さらなる研究が続けられている。

Fig. 2 κ -(BETS_2) MCl_4 の比抵抗Fig. 3 λ -(BETS_2) MCl_4 の比抵抗*A. Kobayashi et al, *Chem. Lett.* (1993) 2179.

本研究では、これらの物質について温度を変化させて反射型ポンプ・プローブ測定を行うことにより、電子緩和過程を時間分解して観測する。この測定から、電荷担体の挙動や転移のメカニズムに関する新しい情報を得ること、また、これらと比較することによって結晶構造や $\pi - d$ 相互作用が伝導電子に与える影響について検討することを目的としている。

反射型ポンプ・プローブ測定はポンプ光とプローブ光という2つのパルスレーザーを使った時間分解分光測定である。ポンプ光で Fermi 準位近傍の電子を励起し、プローブ光を遅延時間を変化させて照射し、その反射率を時間ごとに測定する。このようにして、ポンプ光によって励起された電子が緩和されて定常状態に戻ってくる過程をプローブ光の反射率変化として観測することができる。ポンプ・プローブ測定の時間分解能は使用するレーザーのパルス幅により決定され、本研究では 200 fs 程度である。

κ 型 Fe 塩と λ 型 Fe 塩について得られたシグナルを Fig. 4 に示す。以下の一緩和成分の式でシグナルをフィッティングしてピーク位置の振幅と緩和時間とオフセットを求めた。

$$\Delta R = A \exp(-t/\tau) + C$$

A : 振幅 τ : 緩和時間 C : オフセット

転移温度以上ではオフセットはゼロであり、金属的な状態であることが確認された。

緩和時間は κ 型塩では Fe 塩、Ga 塩とも温度の低下とともに増大していく傾向を示した (Fig. 5)。これは金属的な挙動であり、 κ 型塩の比抵抗の温度変化が金属的な挙動を示すことと対応する。しかし極低温では緩和時間は 0.9 ps 程度まで増大し、通常の金属の緩和時間より非常に大きな値となった。これは有機伝導体のキャリア密度が典型金属などと比べて低いことと関係すると考えられる。

振幅は 4 つの物質とも温度が低下するとわずかに上昇する傾向が見られた (Fig. 7、Fig. 8)。これは低温に行くほど熱励起がおさまりフェルミ準位近傍の電子密度が増大するためと考えられる。

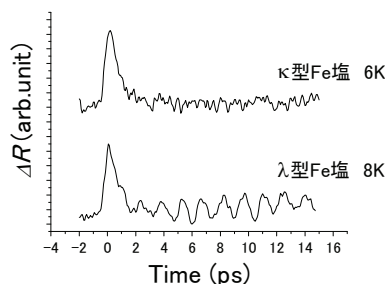


Fig. 4 ポンプ・プローブ測定シグナル (κ 型 Fe 塩 6K、 λ 型 Fe 塩 8K)

また、 λ 型 Fe 塩と λ 型 Ga 塩では低温でコヒーレントフォノンによる振動構造が観測された。観測されたコヒーレントフォノンの周波数は約 0.7 THz であり、温度に換算すると約 34 K に対応する。また、超伝導転移前後で振動数や振幅に変化は見られなかった。このことから、今回観測したコヒーレントフォノンは超伝導に関係した格子振動ではないと考えられる。

転移温度以上では κ 型及び λ 型ともに Fe 塩と Ga 塩のシグナルには大きな違いは見られなかった。このことから、転移温度以上では π -d 相互作用は小さいと考えられる。

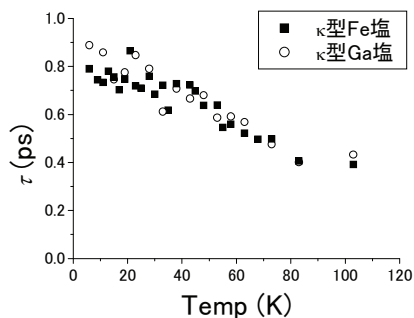


Fig. 5 κ 型塩の緩和時間

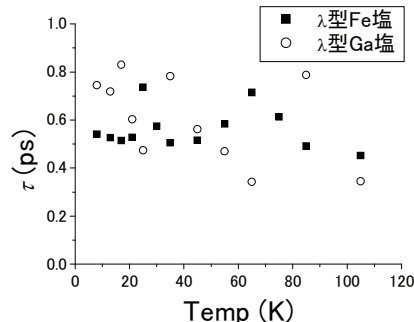


Fig. 6 λ 型塩の緩和時間

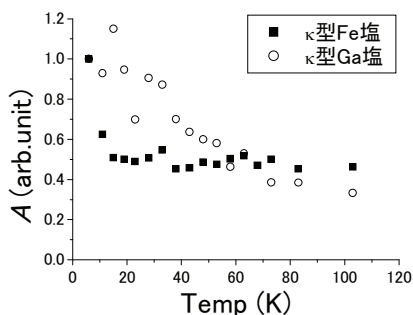


Fig. 7 κ 型塩の振幅

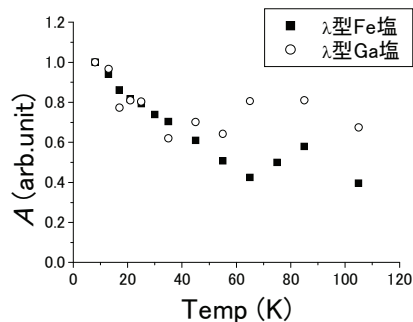


Fig. 8 λ 型塩の振幅