

有機伝導体(EDO-TTF)₂PF₆における光誘起絶縁体-金属相転移の 超高速赤外分光

(東工大院理工¹, ERATO/JST², Rennes1大³, 京大低物セ⁴, 京大院理⁵)

○恩田健^{1,2}, 石川忠彦¹, Matthieu Chollet^{1,3}, Laurent Guerin^{1,3}, Xianfeng Shao^{2,4},
矢持秀起⁴, 斉藤軍治⁵, 腰原伸也^{1,2}

[序] 1次元性を有する有機伝導体は低温においてパイエルス(Peierls)不安定性、電荷秩序(charge ordering)などにより金属から絶縁体へ相転移を起こすことが知られている。なかでも(EDO-TTF)₂PF₆は相転移温度が室温付近(278K)にあり、フェムト秒オーダーで光誘起相転移を起こす[1]ことから、室温付近で動作する超高速スイッチングデバイス材料としての応用が期待されている。本研究ではこのような超高速光誘起相転移のダイナミクスを明らかにすることを目的として、チタンサファイアフェムト秒レーザーを光源とした波長可変レーザーを用い、光励起後の反射率変化を赤外から可視に渡る広いエネルギー領域で観測した。

[実験] チタンサファイア再生増幅器(エネルギー: 1.58 eV, 時間幅: 120 fs, 繰り返し: 1 kHz)の出力を2つに分け、一方を光パラメトリック発生・増幅(OPG/OPA)器に通し、近赤外領域(0.5 eV - 1.1 eV)の波長可変なパルスを得た。さらにそれらの出力の差周波、倍波、和周波発生を利用してより広いエネルギー領域(0.1 eV - 3.2 eV)のパルスも得た。これらの光をプローブ光とし、再生増幅器の出力(1.58eV)をポンプ光として光励起後の反射率変化($\Delta R/R$)の時間変化を広いエネルギー領域に渡り測定した。サンプルは真空に引いたクライオスタット内に保持し、サンプル温度は熱励起による影響を減らすため相転移温度より100K程低い180Kに保った。

[結果・議論] 初めに各温度における反射率スペクトルを図1に示す。系は低温(12 K, 180 K)では絶縁体相であり高温(290 K)では金属相である。絶縁体相では0.3 eV以下に分子内振動遷移によるシャープなバンドと、0.3 eVから1.7 eVに電荷移動(CT)状態への遷移に基づくブロードなバンドが存在する。これらCTバンドはDrozdovaら[2]によると、0.3 eVから1.0 eVに広がるバンド(CT₁)は電荷分布が基底状態 $D^0D^+D^+D^0$ (D = EDO-TTF)からCT状態 $D^+D^+D^0D^0$ 又は $D^+D^0D^+D^0$ への遷移と帰属され、1.4 eV付近のバンド(CT₂)は $D^0D^+D^+D^0$ から $D^0D^{2+}D^0D^0$ への遷移と帰属される。一方、金属相ではこれらのCTバンドが消失し、代わりにmidgap状態の出現に相当する反射率の大幅な上昇がある。この時の電荷分布は $D^{0.5}D^{0.5}D^{0.5}D^{0.5}$ である。実験ではCT₂バンドの高エネルギー側(1.58 eV)を励起した後の反射率変化の時間依存性をプローブ光0.5 eVから2.1 eVの範囲で測定した。

図2には光励起後3ピコ秒までの反射率変化($\Delta R/R$)の時間変化を示した。これらと比較すると、プローブ光のエネルギーに依存した2つの大きな特徴があることがわかる。一つは「反射率変化の大きさ」で、もう一つは「振動構造」である。まず始めに反射率変化の大きさのエネルギー依存性を調べるために振動構造がほぼ収まった3ピコ秒

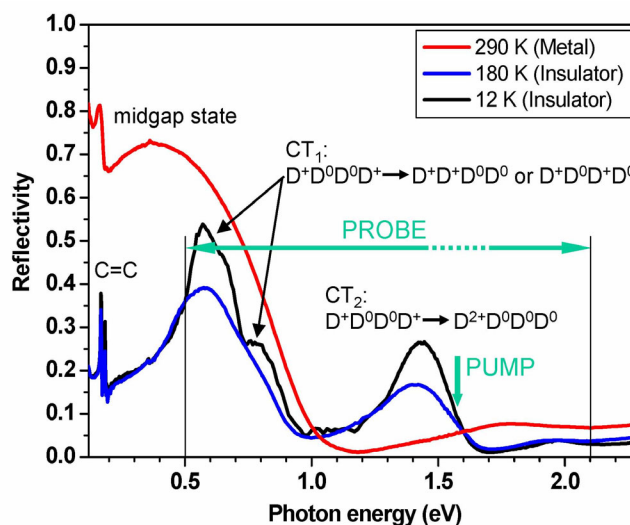


図1, (EDO-TTF)₂PF₆の反射率スペクトル

後の反射率変化を図3に赤線でプロットした。また比較のため温度誘起絶縁体-金属(I-M)相転移に伴う反射率変化も黒線で示した。これらのスペクトルを比較すると、プローブ光 1.1 eV 以上では光誘起による反射率変化と温度誘起によるものは良く一致しているが、それより低エネルギー領域では大きく異なっている。この低エネルギー領域において温度誘起 I-M 相転移では CT バンドの消失及び midgap 状態の出現による反射率の上昇が存在することから、この結果は光誘起相転移においては CT バンドの減少は見られるが、midgap 状態が現れないことを示している。

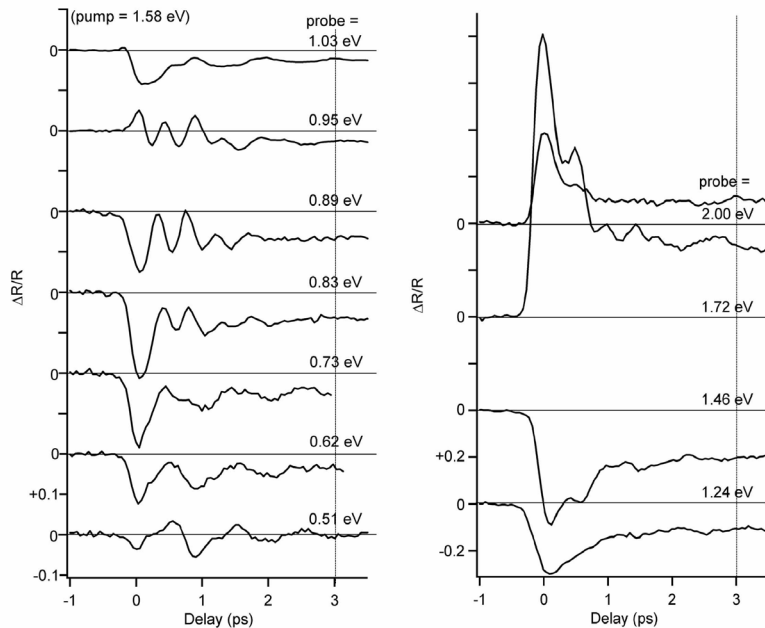


図 2, 1.58 eV 光励起後の反射率変化の時間依存

次に振動構造に着目すると、プローブ光が 0.5 eV から 0.7 eV では 1.0 ps 周期の振動が励起直後の大きな反射率変化の緩和に乗って存在し、0.7 eV から 1.0 eV では周期が 0.5 ps とほぼ半分になる。さらに 1.0 eV 付近では一度振動構造が消失し、1.3 eV 以上で再び 0.5 ps 周期の振動構造が現れ、1.8 eV 以上で再び明確な周期構造が消失する。これらの振動周期のエネルギー依存性を図1の反射率スペクトルと比較すると、振動周期は CT バンドの種類に依存し、CT バンドがないところでは振動構造もないことがわかる。このことは反射率変化の振動構造が CT 遷移に何らかの関係があることを示している。またそれぞれの振動周期を波数に直すと 1.0 ps は約 33 cm⁻¹, 0.5 ps は約 67 cm⁻¹に対応する。これらの波数に対応する振動遷移はラマンスペクトル[3]にも現れており、何らかの分子(格子)振動モードに対応すると考えられるが、詳細な帰属については不明である。

以上の結果をまとめると超高速光誘起相転移のメカニズムとして、電荷移動(CT)遷移の光励起により電荷秩序(charge ordering)の消失に伴う大きな反射率変化が 100 フェムト秒以内で起こり、その後反射率変化は 0.5 又は 1.0 ピコ秒周期の分子振動を伴いながら緩和すると推定される。その時、振動周期は CT 遷移の種類に依存する。また 3 ピコ秒以下の時間領域では金属相で現れる midgap 状態は現れない。ただし十分遅い遅延時間での反射スペクトルに midgap が表れている可能性があり現在検討中である。またこれらの結果は光誘起相転移過程において電子-格子相互作用が大きく寄与していることを明確に示している。

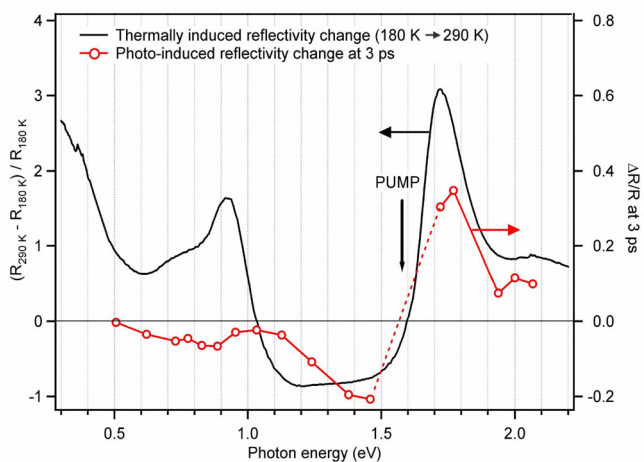


図 3, 温度誘起相転移に伴う反射率変化と光励起後 3 ピコ秒後の反射率変化

- [1] M.Chollet et al. *Science*, **307**, 86 (2005).
 [2] O.Drozdova et al. *Phys. Rev. B*, **70**, 075107 (2004). [3] T. Hasegawa, Ph.D Thesis, Tokyo Inst. Tech. (2005).