

有機電荷移動錯体 (EDO – TTF)₂PF₆ のテラヘルツ分光

奥村昌平^A、邵向鋒^B、矢持秀起^B、田中耕一郎^A
京都大学大学院理学研究科 物理学第一教室^A
京都大学大学院理学研究科 化学教室^B

Terahertz spectroscopy of the organic charge order complex (EDO – TTF)₂PF₆
Shohei Okumura^A, Xiangfeng Shao^B, Hideki Yamochi^B, and Koichiro Tanaka^A
Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University^A
Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University^B

概要

Vibrational properties of (EDO – TTF)₂PF₆ have been studied with infrared and terahertz spectroscopy. Pellet samples of compressed powder exhibit quite different properties from those previously reported in single crystal experiments, suggesting that the metal-to-insulator phase transition strongly depends on the sample preparation method. Transition behavior of the sample is explained by means of internal pressure and the mechanochemical effect.

1 はじめに

有機擬 1 次元金属 (EDO – TTF)₂PF₆ は室温付近 ($T_c = 278$ K) において金属絶縁転移することが知られている [1, 2]。また、低温絶縁相における光照射の前後で可視領域の反射率の巨大な変化がサブピコ秒の時間スケールで起こることも報告されており [3]、同様な相転移が光によっても引き起こされるものと考えられている。このことからこの物質は室温動作する光スイッチ等の次世代高速通信用材料としての応用が見込まれる一方で、この超高速光誘起相転移のメカニズムや光誘起相の性質はまだ明らかになっておらず、基礎物性科学としても非常に興味深い。

この物質は、低温ではパイエルズ歪みを伴う電荷秩序 (charge ordering; CO) が起こることにより絶縁体になる、と考えられており [1]、CO とカップリングしたフォノンモードが光誘起相転移において重要な役割を担っていることが指摘されている [3]。このようなフォノンモードがテラヘルツ帯に存在することが理論的・実験的に予想されており、この領

域の早急な研究が望まれている。本研究では、光誘起相転移を調べる前段階として、テラヘルツ、および、中赤外の分光を用いて、結晶格子や分子の振動状態の温度依存性を調べた。

2 試料と実験方法

本研究で用いた (EDO – TTF)₂PF₆ の単結晶の平均的なサイズは 0.1 mm × 0.5 mm × 2.0 mm である。テラヘルツ領域では電磁波の波長がこれと同程度となるため、回折限界によりテラヘルツ電磁波を試料上に集光することが困難である。そこで本研究では、より扱いやすいものとして、テラヘルツ帯で透明な材料であるポリエチレンとの混合物のペレットを用いた。ポリエチレンは測定帯域内では吸収は殆どなく、屈折率 (の実部) も 1.37 ± 0.01 とほぼ一定値をとる。

テラヘルツ領域の測定には透過配置のテラヘルツ時間領域分光法 (terahertz time-domain spectroscopy; THz-TDS) を用いた。これは、バイアスされたダイポールアンテナにフェムト秒レーザーを照射するなどの方法でテラヘルツ電磁波パルスを発

生させ、試料上に集光・透過させた後、これと同期させた別の光パルスを用いてテラヘルツ電場を検出する、という方法である。テラヘルツ電磁波の実時間電場波形が測定されるので、これをフーリエ変換することによって、テラヘルツ電場のスペクトル情報を得ることができる。

これとは別に、顕微 FTIR を用いて $(\text{EDO} - \text{TTF})_2 \text{PF}_6$ 単結晶の中赤外領域の反射スペクトルも無偏光で測定した。

3 実験結果と考察

3.1 テラヘルツ透過スペクトルの温度依存性

テラヘルツ領域の透過スペクトルの温度依存性を図 1 (a) に示す。(b) には、特に変化の大きかった 0.26 THz における透過率の温度変化を載せてある。

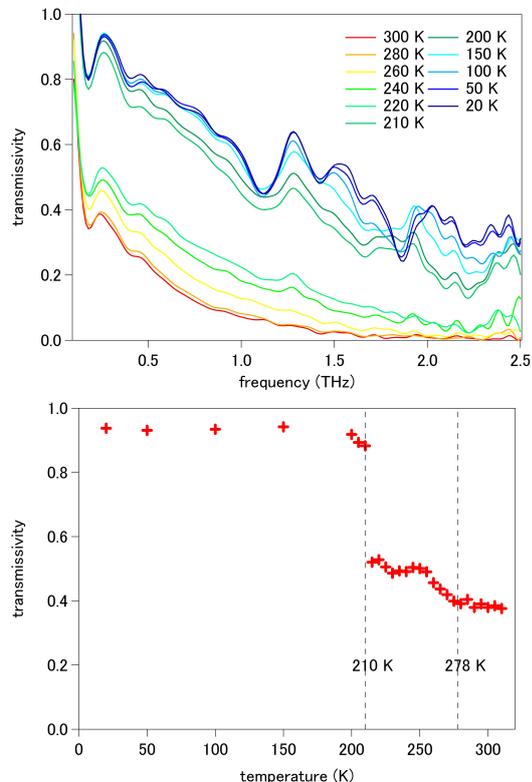


図 1 (a) テラヘルツ透過スペクトルの温度依存性

(b) 0.26 THz における透過率の温度変化

210 K 以下の温度で透過率が全体的に大きく増加している。これは単結晶の本来の転移温度である $T_c = 278 \text{ K}$ よりも 70 K も低い。また、100 K 以

下の温度ではスペクトルに様々な構造が現れる。これらの構造は 2 つのタイプに分類することが可能である。1 つ目のタイプは 0.26 THz や 1.28 THz にあるピークにより代表されるもので、高温のスペクトルである程度見えていた構造が低温で顕在化したものである。2 つ目は 1.42 THz や 1.87 THz などにみられるもので、この温度領域に特有な構造である。これらのスペクトル構造は恐らく 110 K で起こる PF_6 イオンの回転運動の凍結 [4] と関連しているものと思われるが、詳細は不明である。

図 1 (a) (b) から相転移が 278 K ではなく、210 K で起こっていることが示唆されるが、これはペレット試料を用いたことによるものであると考えられる。以下にこの考え方を説明する。

今回テラヘルツ領域の測定に用いた試料は単結晶を粉末化して固めたペレットであり、次の 2 つの効果を検討に入れる必要がある。

ひとつは単結晶を粉末化することによる効果である。電子と結晶格子との間の相互作用の強いある種の物質では、結晶を粉末化することにより、もともと鋭かった相転移が緩やかになる、という現象が観測されている [5]。これは、試料をすり潰す、という機械的な摂動を加えることが結晶格子に欠陥や不整合を導入し、相転移初期での核生成過程を早めていることと、ドメインサイズが粒径により制限されて相転移の進行が抑制されることにより起こっている、と考えられており、このような効果をメカノケミカル効果という。 $(\text{EDO} - \text{TTF})_2 \text{PF}_6$ でもこのような効果が起こっていることは十分に考えられる。実際、図 1 (a) を見ると、280 K あたりから透過率が測定範囲全域にわたって温度が下がるにつれて緩やかに上昇しており、この傾向は 210 K における大きな透過率の変化が起きた後も 150 K まで継続している。

もうひとつ考えなければならないのが試料内部の圧力である。 $(\text{EDO} - \text{TTF})_2 \text{PF}_6$ では試料に圧力を加えることにより相転移温度が変化することが報告されており [6]、これによると、 $(\text{EDO} - \text{TTF})_2 \text{PF}_6$ 分子の積層方向に 8 kbar の圧力をかけながら温度を下げたときに電気抵抗率の

大きな変化が 200 K で観測されており、我々の結果とほぼ一致している。

ペレット試料で上の 2 つの効果が実際に起きている可能性は十分に有り得るが、実際に相転移温度が変化しているかどうかは別の測定方法を併用して確認されるべきものである。

3.2 赤外反射スペクトルの温度依存性

単結晶の無偏光の赤外反射スペクトルの温度依存性を図 2 に示す。276 K と 274 K との間でスペクトルは大きく変化し、高温側では全体的に反射率が高く、 1320 cm^{-1} にややブロードなピークが見られるのに対し、低温側では全体的に反射率が低下するとともにフォノンによるシャープな構造が幾つも現れている。この 276 K と 274 K との間での変化以外は、スペクトルの温度依存性は殆ど観測されなかった（反射率の変化は 5 % 以下）ので、この 2 つの温度のみ示してある。また、図の点線は振動モードの理論計算と比較して高温側と低温側で共通と思われる構造を結んでいる。

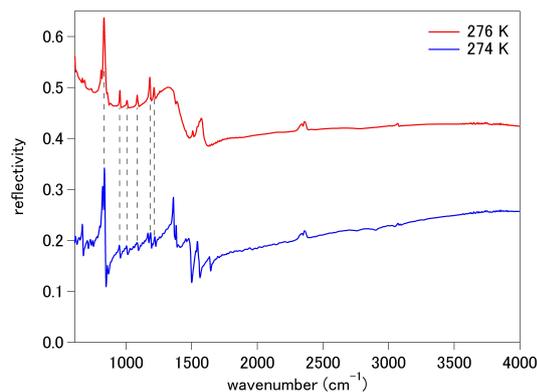


図 2 中赤外反射スペクトルの温度依存性

高温側の、金属相のものと思われる反射率は、一般的な金属のこの周波数帯の反射率と比べるとその絶対値はだいぶ小さい。また、通常は伝導電子によりスクリーニングされてしまっていることのないフォノンによる鋭い構造が現れている、という点においても一般的な金属の反射スペクトルとは異なる様相を呈している。

これらのことから、観測された高温相のスペクトルは Drude 模型等で説明されるような一般的な金

属の赤外反射スペクトルとは同じようには説明できないように思われるが、これについては以下のように考えることができる。

$(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ の分子の形や結晶構造は対称性が低く、形成される分子軌道や電子バンドも必然的に強い異方性をもつことになる。反射スペクトルもこのような事情を反映するものと思われる。つまり、 $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ の電気伝導の方向と平行な偏光に対しては反射スペクトルは金属的になり、垂直方向ではフォノンによる構造が現れることが予想される。このように偏光依存性を持つ場合に無偏光で反射スペクトルの測定を行うと、それぞれの偏光の反射スペクトルの重ね合わせが観測される。類似の物質である $(\text{EDO-TTF})_2\text{AsF}_6$ の反射スペクトルにはこのような偏光依存性が現れることが既に報告されており、今回観測されたスペクトルの形状もちょうどこの 2 つの偏光方向で平均をとったような形に酷似している。

上のような立場で考えると、今回観測された高温相の反射スペクトルは、本来は別々の 2 つの反射スペクトルの重ね合わせであり、高い反射率を持つ Drude 的な成分と、図 2 の点線の位置に構造をもつ、電気伝導の方向と垂直方向の偏光の反射に由来する成分とに分けることができる。もちろん、このような考え方が正当化されるかどうかは $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ 単結晶の反射スペクトルの偏光依存性を調べれば分かることである。

4 まとめ

本研究では、 $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ のテラヘルツ領域の透過スペクトル、および、中赤外領域の反射スペクトルのそれぞれの温度依存性を調べた。ポリエチレンペレットを用いたテラヘルツ領域の測定では、単結晶の本来の相転移温度よりも 70 K も低い 210 K あたりで測定範囲全域にわたり透過率に大きな変化が観測された。このような振舞いはメカノケミカル効果と圧力の効果により説明することが可能である。また、100 K 以下の温度では、透過スペクトルに PF_6 イオンの回転運動の凍結と関連すると思われるような構造が見られた。単結晶の中赤外領

域の反射スペクトル測定では、高温相・低温相のそれぞれのスペクトルが得られた。スペクトル形状は $(\text{EDO} - \text{TTF})_2\text{PF}_6$ の電気伝導の異方性を考慮することにより理解することが可能である。

5 今後の展望

まずは、 $(\text{EDO} - \text{TTF})_2\text{PF}_6$ 単結晶の赤外反射スペクトルの偏光依存性を調べる。本文中でも述べたように、反射スペクトルが偏光方向によって大きく異なる可能性があり、これを確かめる必要がある。また、偏光別の反射スペクトルを測定することにより、理論計算との比較による振動モードの帰属が可能となる。

次に、ポリエチレンペレット試料の相転移温度が本当に 70 K も低温側にシフトしているのかどうかを確認するために、今回用いたやり方とは異なる方法で測定を行う。

最終的には、単結晶とポリエチレンペレットの両方の試料を用いて、テラヘルツおよび中赤外のポンププローブ分光を用いて、光誘起相転移における結晶格子、および分子の振動状態の動的過程を調べていきたい。

参考文献

- [1] A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, *J. Mater. Chem.* **12**, 2600-2602 (2002)
- [2] O. Drozdova, K. Yakushi, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, *Synthetic Metals* **133-134**, 277-279 (2003)
- [3] M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi, S. Koshihara, *Science* **307**, 86 (2005)
- [4] A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, *Synthetic Metals* **135-136**, 643-644 (2003)
- [5] M. S. Haddad, M. W. Lynch, W. D. Federer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **20**, 123-131 (1981)
- [6] M. Sakata, M. Maesato, A. Ota, H. Yamochi,

G. Saito, *Synthetic Metals* **153**, 393-396 (2005)