

有機電荷移動錯体 (EDO-TTF)₂XF₆(X=P,As,Sb) における 光誘起状態の時間分解赤外分光

林優二郎^A、篠北啓介^A、広理英基^B、
邵向鋒^C、村田剛志^{B,C}、中野義明^{B,C}、矢持秀起^C、田中耕一郎^{A,B}
京都大学大学院 理学研究科^A、
京都大学 物質 - 細胞統合システム拠点^B
京都大学低温物質科学研究センター^C

Infrared time-resolved spectroscopy of quasistable photoinduced state in 1/4-filled organic conductor (EDO-TTF)₂XF₆(X=P,As,Sb)

Yujiro Hayashi^A, Keisuke Shinokita^A, Hideki Hirori^B,
Xiangfeng Shao^C, Tsuyoshi Murata^{B,C}, Yoshiaki Nakano^{B,C},
Hideki Yamochi^C, Koichiro Tanaka^{A,B}

Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University^A

Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University^B

Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University^C

Abstract

Optical properties and dynamics of photoinduced state have been investigated with infrared spectroscopy under excitation with pulsed laser in organic conductor (EDO-TTF)₂PF₆. The photoinduced reflectivity change spectrum at several hundred nanoseconds after photoexcitation with 1.55eV pump pulse is positive below 0.5eV region and negative above 0.5eV region. This spectral change behavior is same as that of at 0.1ps after photoexcitation. So the photoinduced state generated in 0.1ps still exists until a few microseconds. Lifetime of (EDO-TTF)₂PF₆ is over 5 μ s.

1 はじめに

有機擬 1 次元金属 (EDO-TTF)₂PF₆ は室温に近い転移温度 ($T_C=279$ K) で金属 - 絶縁体転移を起こすことが報告されている [1, 2]。パイエルス歪みを伴う電荷秩序 (charge ordering; CO) が起こることで絶縁体になると考えられている [1]。この物質は低温絶縁体相において光照射することで大きく反射率が変化し、超高速・高効率な光誘起相転移が起こることが報告されている [3]。このことから室温で動作する光スイッチ等の次世代高速通信材料としての応用が見込まれる。一方で、この超高速・高効率な光誘起相転移のメカニズムや光誘起相の性質につい

ては統一した理解が得られていない。

最近の研究で弱励起下における光励起後 0.1ps の光学伝導度スペクトルからこの光励起後の初期状態は新しい電荷分離状態であることが強く示唆されている [4]。この状態は各 EDO-TTF 分子上に (0101) のように +1 価と 0 価が交互に電荷が分布すると考えると、電子と振動間の相互作用も考慮に入れたハバードモデルを用いた理論計算により説明できると提案されている [4]。

このように光励起後 3ps 以内の準安定状態に落ち着く前の状態については、実験・理論の両面から盛んに研究が行われており、その性質やダイナミクスが明らかにされつつあるが、光励起後 3ps 以上経

過した準安定状態については、明らかにされていない部分が多い。この準安定状態を明らかにすることは、基礎研究・応用のどちらにおいても非常に重要であると考えられる。そこで本研究では、光励起後 0.1ps で新たな電荷移動バンド (CT バンド) のピークが現れる赤外領域における反射スペクトルを光励起後数百 ns ~ 数 μ s の時間領域で観測した。

さらに、理論計算において EDO-TTF 分子とアニオンの振動と電子のカップリング等のアニオンの影響を考慮に入れないと励起後 0.1ps の実験結果を再現できない [4] ことから、アニオンを変えて測定を行なうことで光誘起相の性質や生成のダイナミクスについての理解が深まると考えられる。そこで、上記と同様の実験をアニオンを変えて行なった。

2 試料と実験方法

本研究では (EDO-TTF)₂XF₆ (X=P, As, Sb) の単結晶を用いた。その平均的なサイズは 0.1mm × 0.5mm × 2.0mm である。3 種の試料はすべて温度変化により金属 - 絶縁体転移を起こし、その転移温度は 279.0K(PF₆)、270.8K(AsF₆)、242K(SbF₆) である。

本実験では (EDO-TTF)₂XF₆ (X=P, As, Sb) の広範囲反射スペクトルの測定と光励起後数百 ns ~ 数 μ s での時間分解赤外反射スペクトル測定を行った。

前者については光源 globar・ビームスプリッタ KBr・MCT 検出器、光源タングステンハロゲンランプ・ビームスプリッタ CaF₂・MCT 検出器、光源

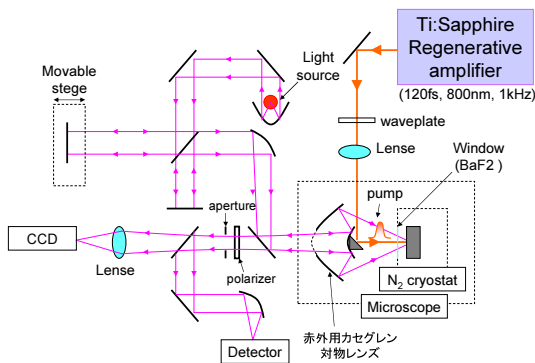


図 1 実験配置

タングステンハロゲンランプ・ビームスプリッタ CaF₂・Si ダイオード検出器の 3 通りの組み合わせで FTIR 測定を行って得られた赤外反射スペクトルをつなぎ合わせて広範囲の顕微反射スペクトルを得た。

時間分解測定は FTIR のステップスキャンモードを用い、波数分解能は 64cm⁻¹、時間分解能 50ns、積算回数 1000 で測定を行った。ポンプ光は、チタンサファイア再生増幅器 (繰り返し周波数 1kHz、平均出力 800mW、中心波長 800nm、パルス幅 120fs) より出力される超短パルス光を用いた。両実験においては反射配置で測定を行い、アパーチャーを用いて試料からの反射光のみを測定している。さらにポンプ光に比べ測定領域が十分に小さくなるようにアパーチャーを調整して測定を行った。反射スペクトルのリファレンスには Si 上に蒸着した Au 薄膜を用いた。試料の冷却には熱伝導型クライオスタットを使用し、窒素雰囲気中で冷却した。クライオスタットの窓には BaF₂ を用いた。

3 実験結果と考察

図 2 に示したのは (EDO-TTF)₂XF₆ (X=P, As, Sb) における反射スペクトルの温度変化である。すべての試料が高温相にある 300K では、高エネルギー領域で反射率が低く、あるエネルギーで反射率が立ち上がり低エネルギー側では高い反射率を示す金属特有のドルーデ的な振る舞いをしている。低温相においては 0.52eV (CT1) と 1.38eV (CT2) に特徴的なブロードなピークが現れており、それぞれ EDO-TTF 分子上の価数を (0110) → (0101)、(0110) → (0200) に変化させる電荷移動バンドに対応している。アニオンの違いによるピーク位置の大きな変化は見られなかった。これらのピークはいずれも低温ほど顕著に現れており、どの試料においても同様に観測された。光励起後の赤外スペクトル測定においては、このスペクトルの CT2 バンドにあたる 1.55eV を励起光として用いた。

図 3 は (EDO-TTF)₂PF₆ の低温相を光励起後 400ns から 5 μ s までの時間分解赤外スペクトルである。0.5eV よりも低エネルギー側では正の反射率

変化を示しており、0.5eV より高エネルギー側では負の反射率変化をしている。この反射率変化スペクトルの振る舞いは光励起後 0.1ps における反射率変化スペクトル [4] と同様の振る舞いをしている。光励起後 0.1ps の光励起状態は (0101) の電荷秩序状態と考えられている [4] ことから、今回測定した準安定状態も同様に (0101) の電荷秩序状態であると考えられる。つまり、準安定状態は光励起後 0.1ps ですでに生成されていると考えられる。図 3 の挿入図に示したように、この反射率変化は $5\mu\text{s}$ 後もなお維持されており、反射率変化スペクトルも時間とともに減衰しながらもその変化を維持していることから、この光励起後 0.1ps 以内に生成したと考えられる状態は $5\mu\text{s}$ 以上持続することがわかる。

今回測定したスペクトル範囲では光励起後 0.1ps

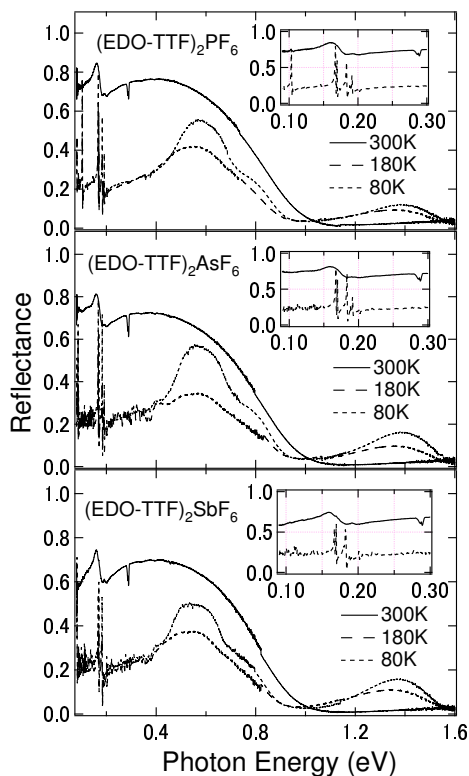


図 2 (EDO-TTF)₂XF₆ (X=P, As, Sb) の反射スペクトルの温度変化。それぞれの試料で 300K、180K、80K のスペクトルを示した。偏光は E//b で測定した。挿入図は 300K、180K のスペクトルの低エネルギー部分を拡大したものである。

のスペクトルとよく一致したことから、準安定状態が光励起後 0.1ps における状態と同じ状態ではないかと考えたが、この考えが妥当かどうかはより広範囲の反射スペクトルの時間変化を測定することで明らかになると考えられる。

4 まとめ

本研究では (EDO-TTF)₂XF₆ (X=P, As, Sb) における赤外から可視にわたる広範囲の反射スペクトル、および (EDO-TTF)₂PF₆ の光励起後数百 ns から数 μs の時間領域での赤外反射率測定を行なった。基底状態における反射スペクトルの測定ではアニオ

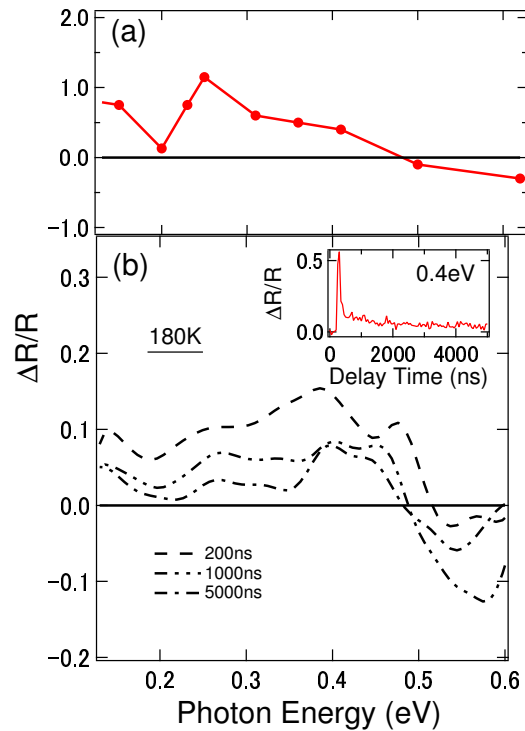


図 3 図 (a) は参考文献 [4] より抜粋。(a) のスペクトルは光励起後 0.1ps の反射率変化スペクトルである。図 (b) は本実験で測定した (EDO-TTF)₂PF₆ の低温相に光照射したときの反射率変化スペクトルの時間変化。周波数分解能は 8meV で時間分解能は 50ns である。偏光方向はポンプ光、プローブ光ともに E//b で測定を行った。励起光は 1.55eV の光を用い、励起密度は 4.0×10^{19} photon/cm³。挿入図はプローブ光が 0.4eV における反射率変化の時間変化を $5.0\mu\text{s}$ まで示したものである。

ンによる違いは観測されなかった。光励起後の反射スペクトルの測定では、0.5eV より小さい領域では正の変化、0.5eV 大きい領域では負の変化が観測された。この振る舞いはこれまでに報告されている光励起後 0.1ps における振る舞いと似た振る舞いをしており、準安定状態と同様の状態が光励起後 0.1ps にはすでに生成しているということを示している。この反射率変化は数 μs 以上保持されている。

5 今後の展望

今回測定した範囲では報告されている光誘起後 0.1ps での反射率スペクトルの振る舞いと似た振る舞いをしている。さらに、変化の大きい CT2 バンドまでの広範囲の測定を行なったときにどのような振る舞いをしているかを調べることで準安定状態と光誘起直後の状態が同じ状態なのかを明らかにできると考えられる。そこで、光励起後数百 ns から数 μs の時間領域でのより広範囲の反射スペクトルの測定を行なう。

また、本実験では CT2 バンドにあたる光を励起光として用いたが、CT1 バンドを励起したときにどのような状態が生成されるのかも調べていきたい。

次に、準安定状態のアニオンによる違いを議論する。導入部分でも述べたように、(EDO-TTF)₂PF₆ における光誘起相の生成にはアニオンが大きな役割を果たしていることが考えられる。このアニオンの違いは光励起直後に現れるコヒーレントな振動や準安定状態に表れることが期待されるので、フェムト秒分光や本実験と同様の準安定状態における時間分解赤外分光を行うことで光誘起相生成におけるアニオンの役割を明らかにしていきたい。また、この光誘起状態が金属であれば反射するときに位相が π ずれるはずなので、位相の情報も実験的に測定することができる THz 分光を行うことでそれぞれのアニオンの光誘起相の性質について明らかにしていきたい。

参考文献

- [1] A. Ota, H. Yamochi, and G. Saito, *J. Mater. Chem.* **12**, 2600-2602 (2002)

- [2] O. Drozdova, K. Yakushi, K. Yamamoto, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, H. Tashiro, and D. B. Tanner, *Phys. Rev. B* **70**, 075107/1-7 (2004)
- [3] M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukuya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi, and S. Koshihara, *Science* **307**, 86 (2005)
- [4] K. Onda, S. Ogihara, K. Yonemitsu, N. Maeshima, T. Ishikawa, Y. Okimoto, X.F. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, and S. Koshihara, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067403 (2008)