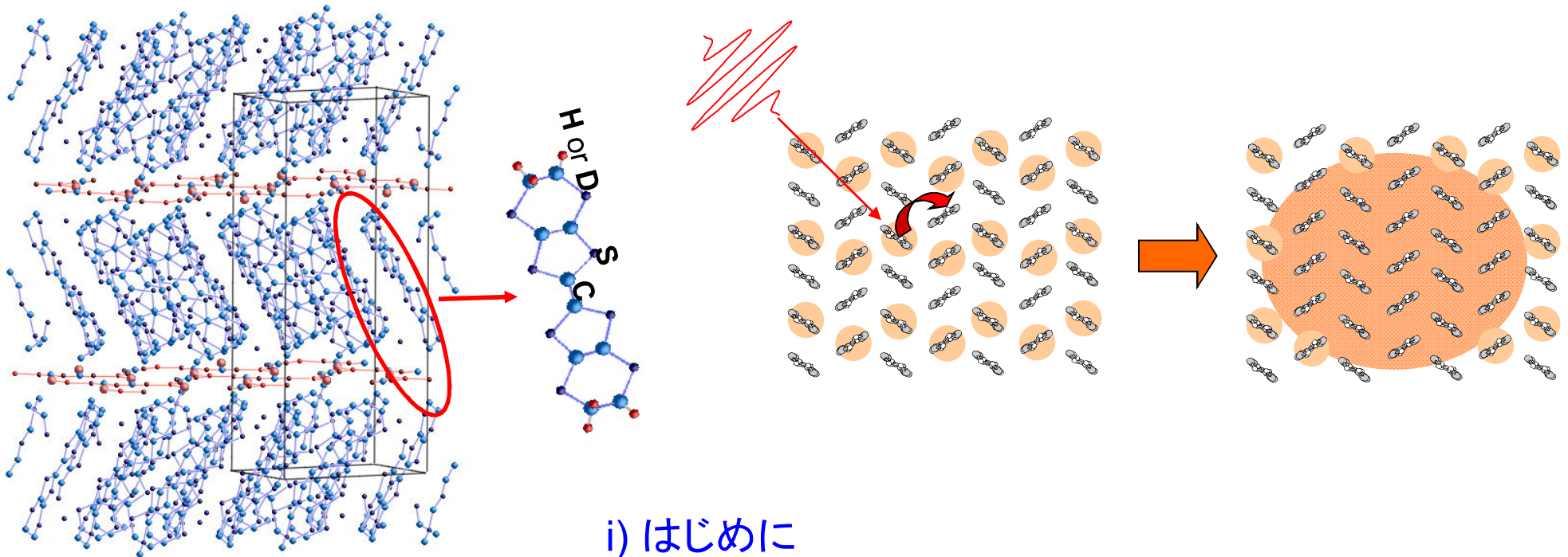


有機伝導体における光誘起相転移

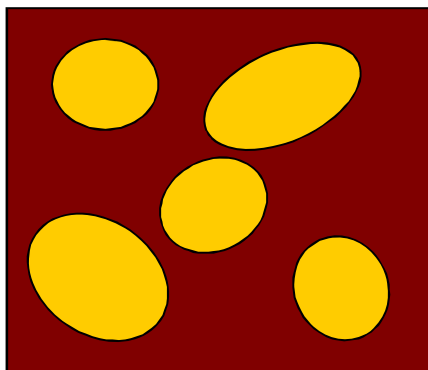
東北大理、CREST 岩井 伸一郎



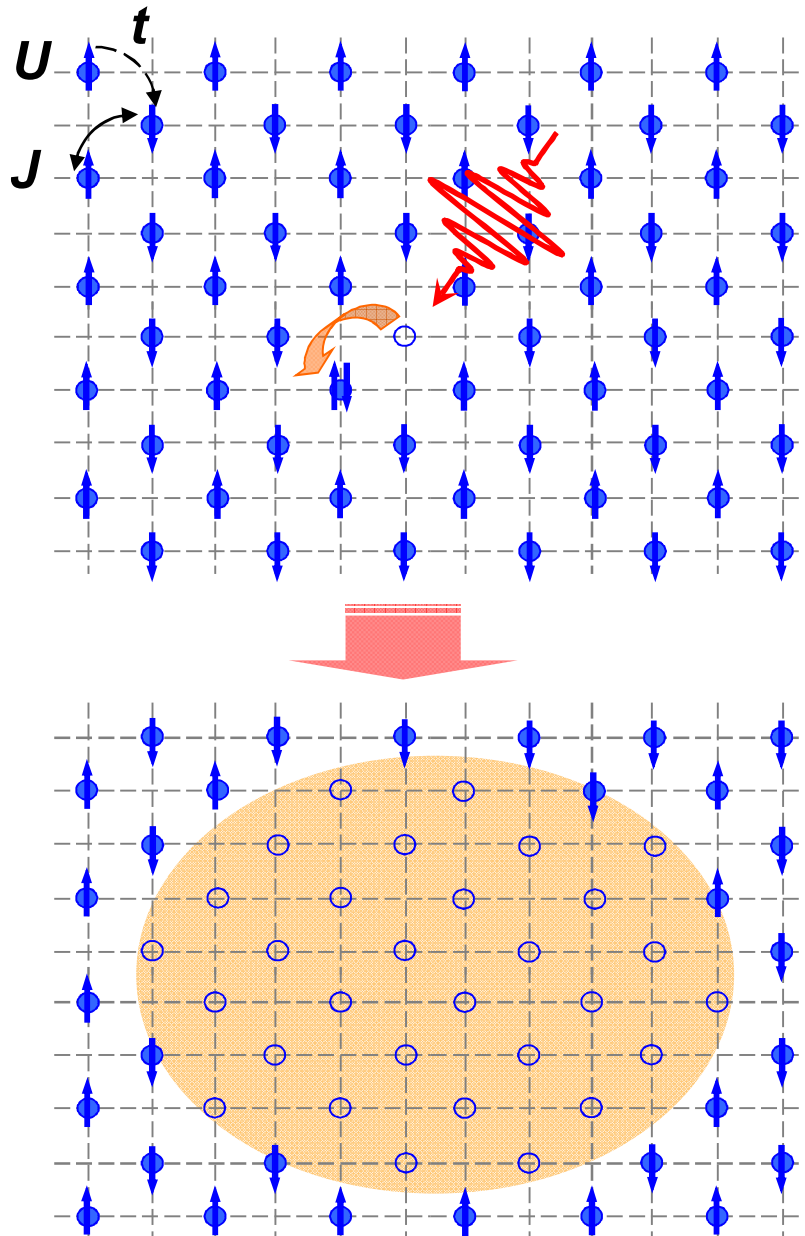
ii) 二次元BEDT-TTF塩の光誘起絶縁体—金属転移
超高速ダイナミクスと相転移の機構

iii) 光誘起”金属”とはなにか？ THz 分光による探索

iv)まとめと今後の展開



強相関電子系の光応答 ; 光誘起相転移



クーロン反発エネルギー; U , V
→モット絶縁体、電荷秩序

光誘起絶縁体 - 金属転移

モット絶縁体、電荷秩序の融解

⇒ 新たな秩序の形成

強磁性

強誘電

超伝導?

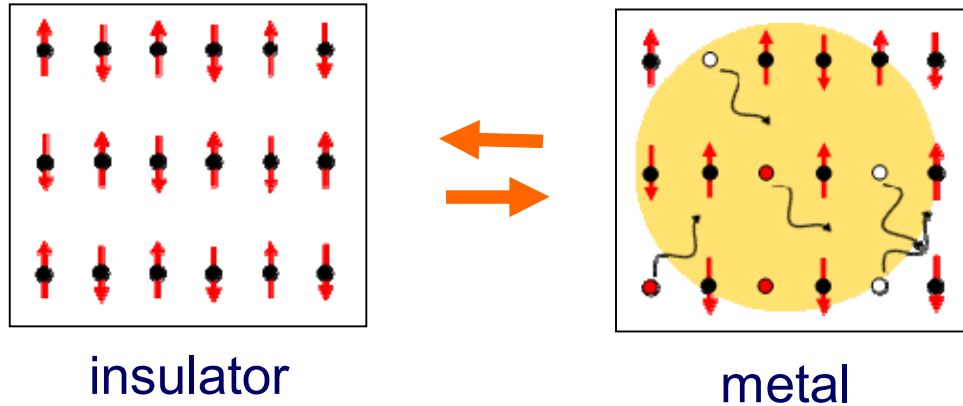
光励起でしか実現できない
非平衡物質相の実現

- 超高速スイッチング(デバイス応用)
- 非平衡多電子系のダイナミクス(基礎科学)

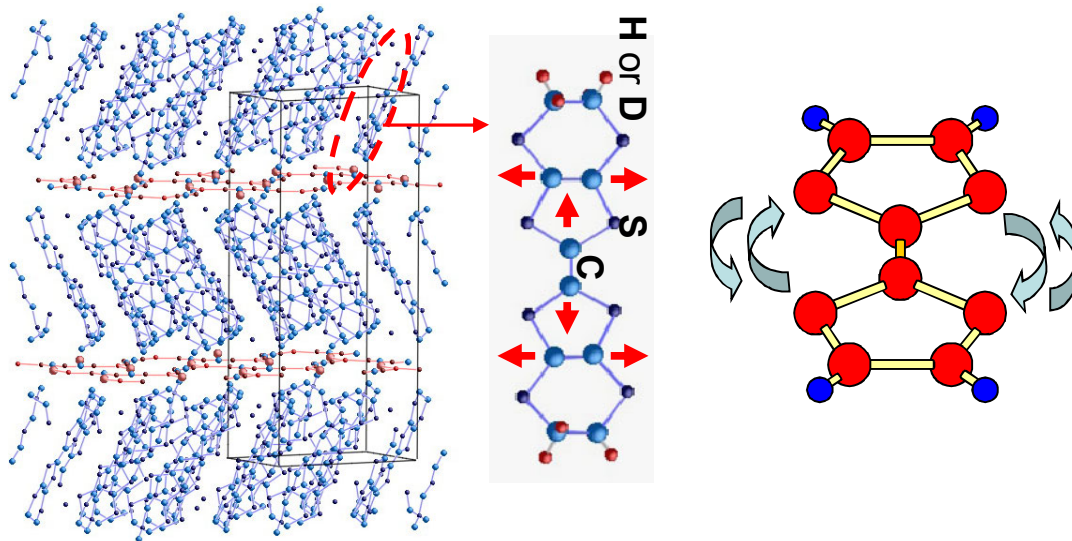
機構: 価数制御? バンド幅制御?

Photo-induced I-M transition in correlated electron system

Melting of "frozen electron"
(Mott insulator, Charge order)



organic salts (molecular solids)



- **3d transition metal compounds (Oxides and complexes)**

$$U, V (5-10 \text{ eV}) \gg t (1 \text{ eV})$$

Fiebig, APB71, 211(2000).

Ogasawara, PRB63, 113105(2001)

Cavalleri, PRL87, 237401(2001).

Iwai, PRL91, 057401(2003).

Perfetti, PRL97, 067402(2005).

Polli, Nature Mat. 6, 643(2007).

etc.....

- **Organic salts**

$$U, V (0.5-1 \text{ eV}) \gg t(0.1 \text{ eV})$$

Chollet, Science 307, 86 (2005).

Okamoto, PRL 98, 037401(2007)

Iwai, PRL98, 097402(2007).

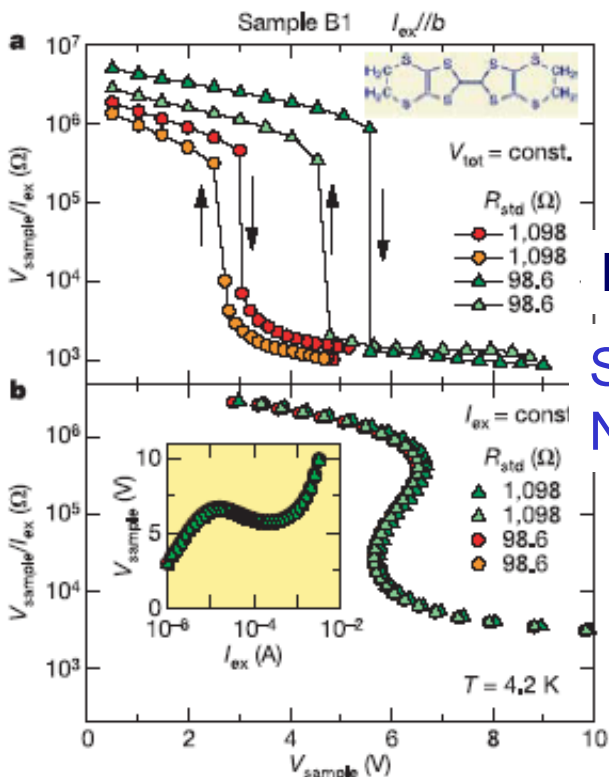
Onda, PRL101,067403(2008).

- intermol. & intramol. motion

- detectable dynamics

$$1/t \sim 40 \text{ fs}, \text{ vibration } \sim 10 \text{ fs}$$

Electronic /optical functions in highly correlated organic salts



Nonlinear resistance

Sawano, Terasaki et al.
Nature 437, 522(2005).

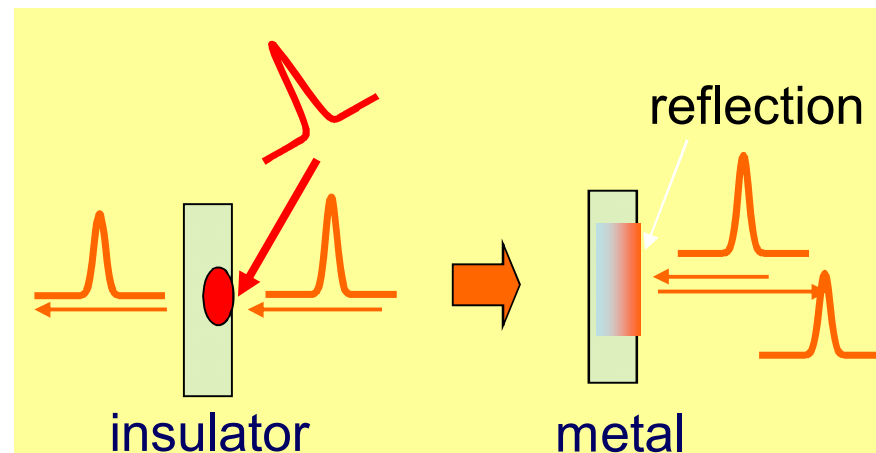
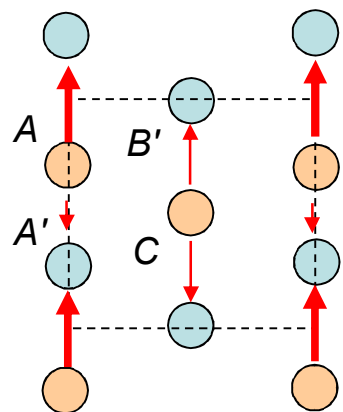


Photo-induced I-M transition

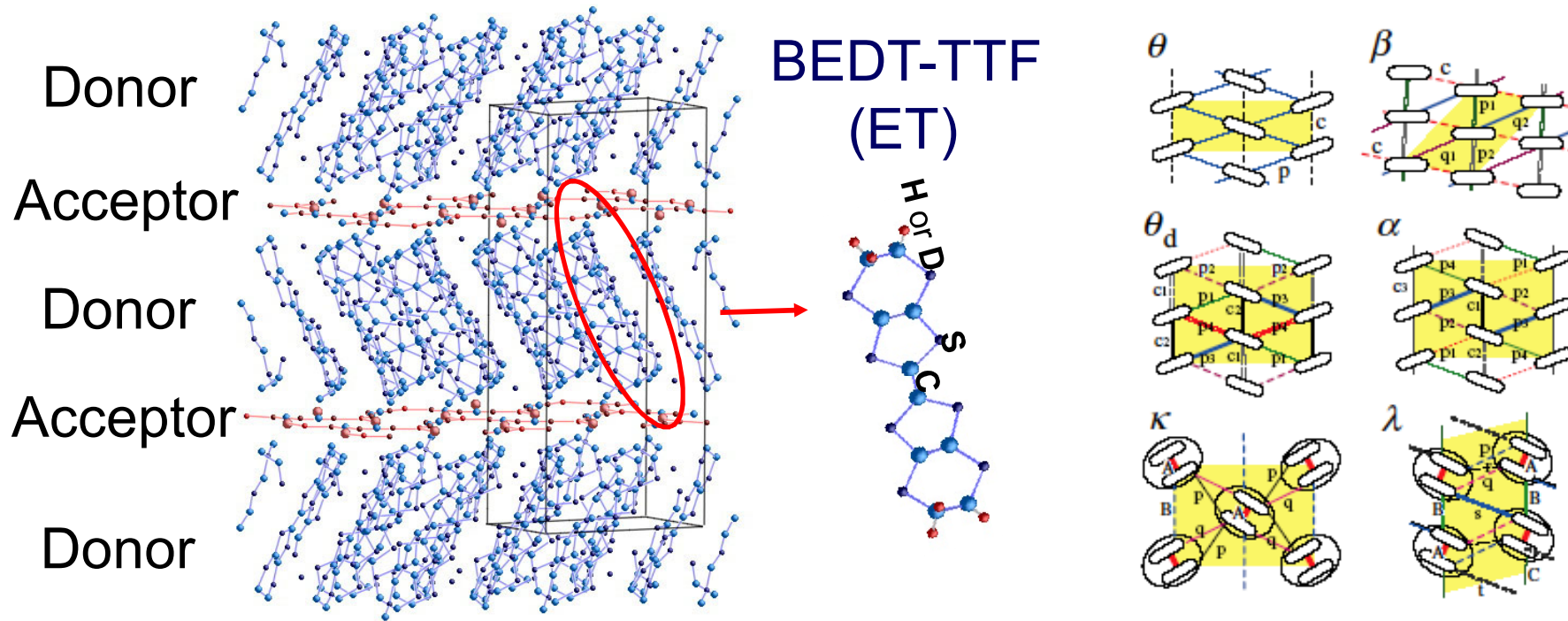
- Tajima et. al. JPSJ 74, 511(2005)
- Chollet, Koshihara et al. Science 307, 86(2005)
- Iwai et al. PRL98, 097402(2007).



Ferroelectricity
(SH, THz generation)

Yamamoto, Iwai et al.
JPSJ, 77accepted
(2008)

2-D Organic conductor: BEDT-TTF based salts (3/4filling)



Various electronic state

Charge Order(CO)

Mott insulator

Superconductor

Ferroelectricity

Seo, et al. Chem. Rev. . 104, 5005(2004).

Seo et al. JPSJ75, 051009(2006)

Mori et al. PRB57, 12023(1998).

Takahashi, et al. JPSJ75,051008(2006).

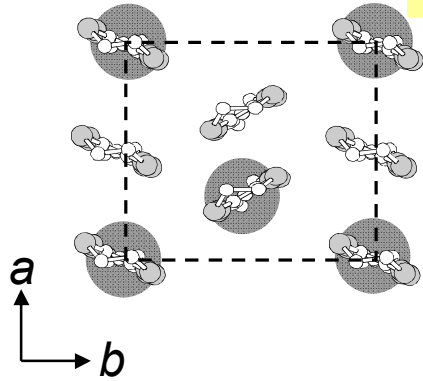
Miyagawa et al. PRB62, R7679(2000).

Takano et al. J. Chem. Phys. Solids 62, 393(2001)

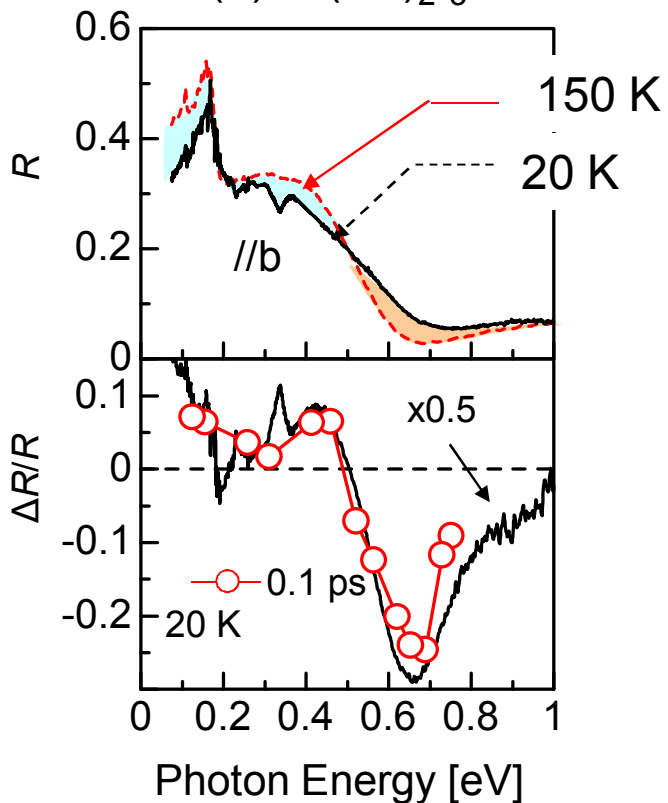
ET₂Xの光誘起相転移

Iwai et al. PRL98, 097402(2007). Yamamoto et al. Iwai et al. PRB77, 125131(2008). JPSJ77, 74709(2008)

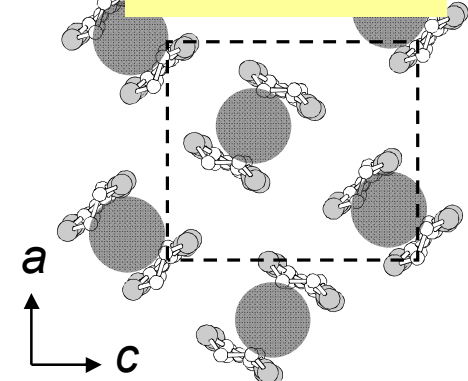
電荷秩序



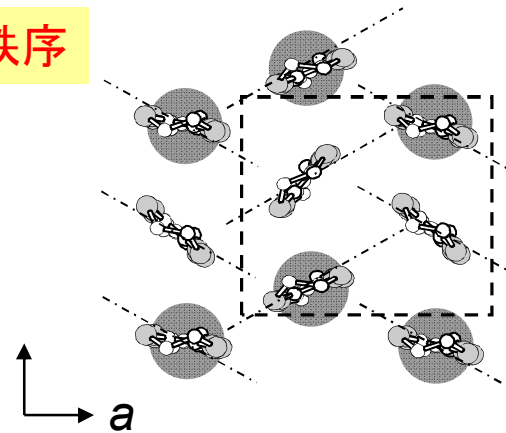
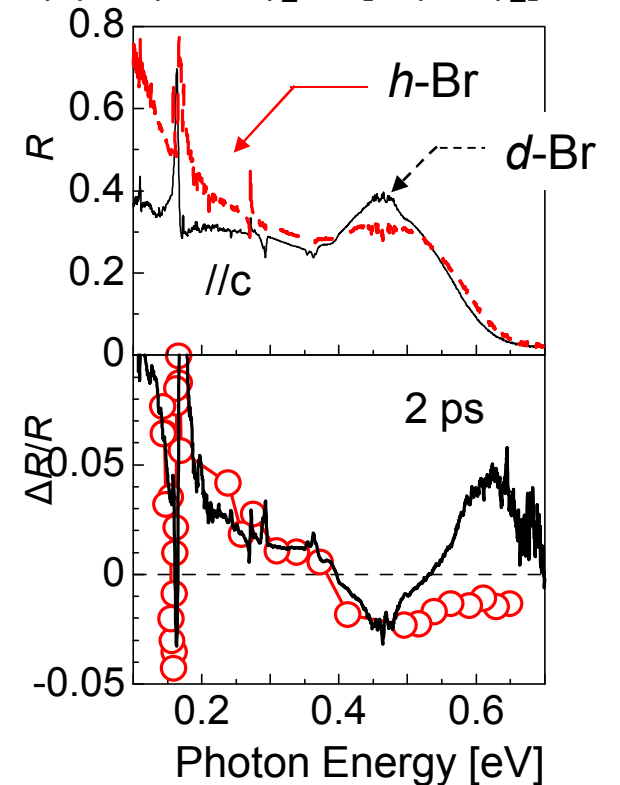
(a) α -(ET)₂I₃



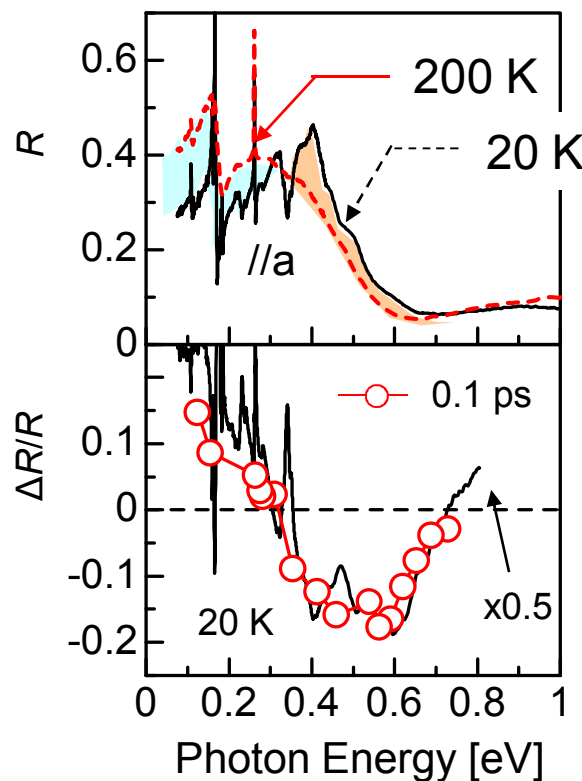
ダイマーモット



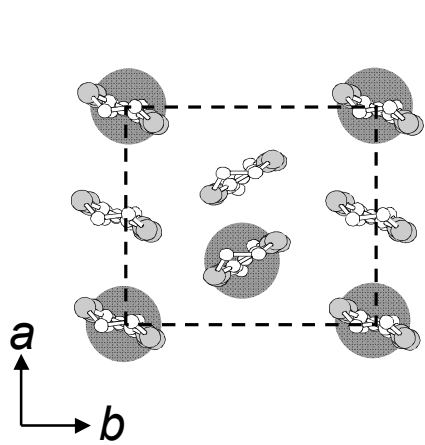
(c) κ -(d-ET)₂Cu[N(CN)₂]Br



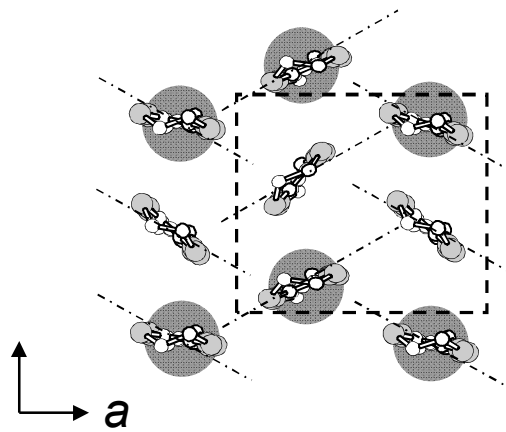
(b) θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄



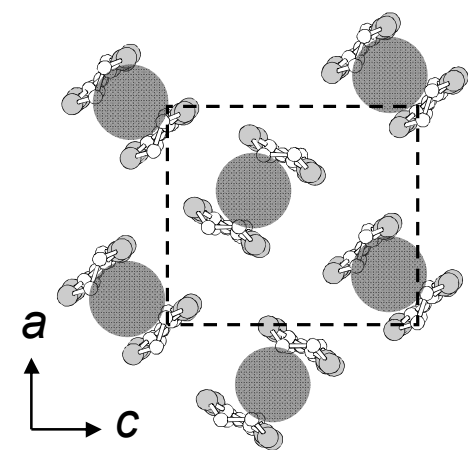
ET塩の光誘起相転移



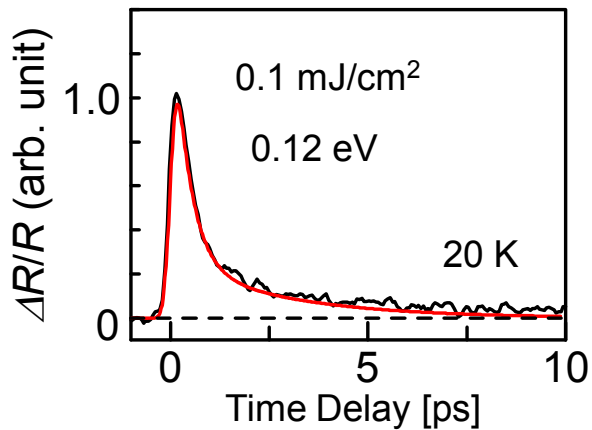
(a) α -(ET)₂I₃



(b) θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄

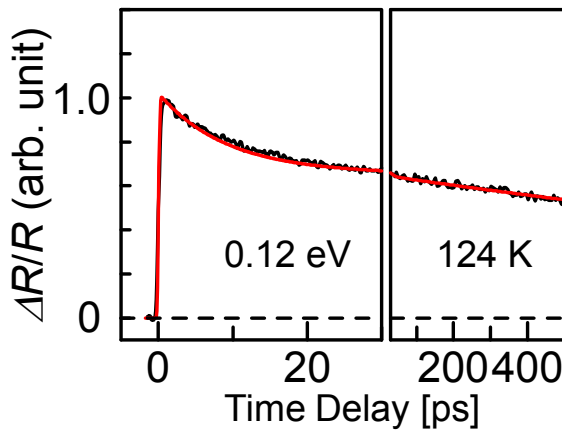


(c) κ -(d-ET)₂Cu[N(CN)₂]Br



- ・立ち上がり < 100 fs
- ・減衰 0.1 ps, 2 ps

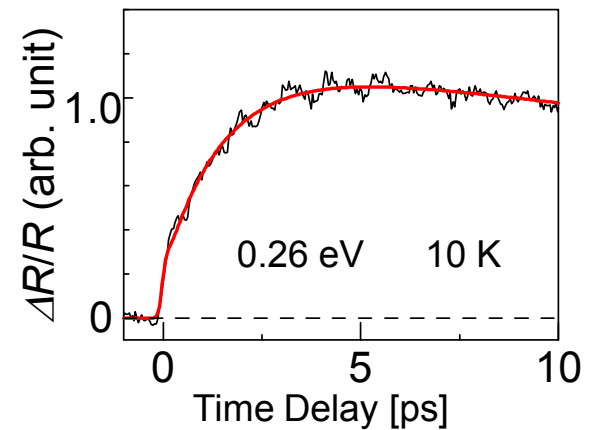
電子応答？



- ・立ち上がり < 30 fs
- ・臨界緩和

電子応答

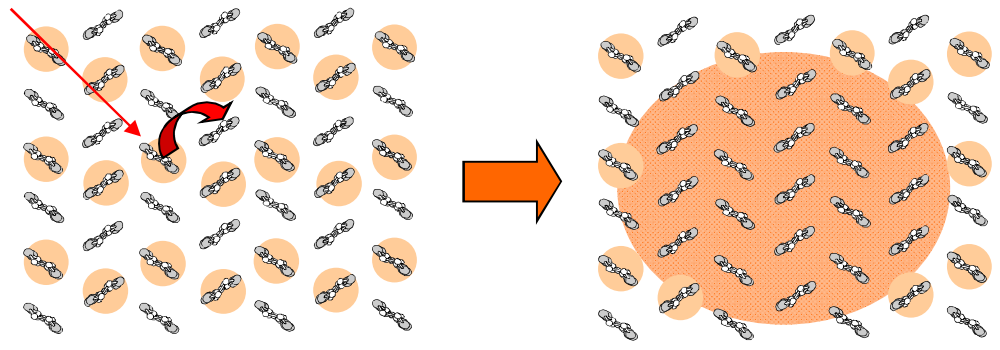
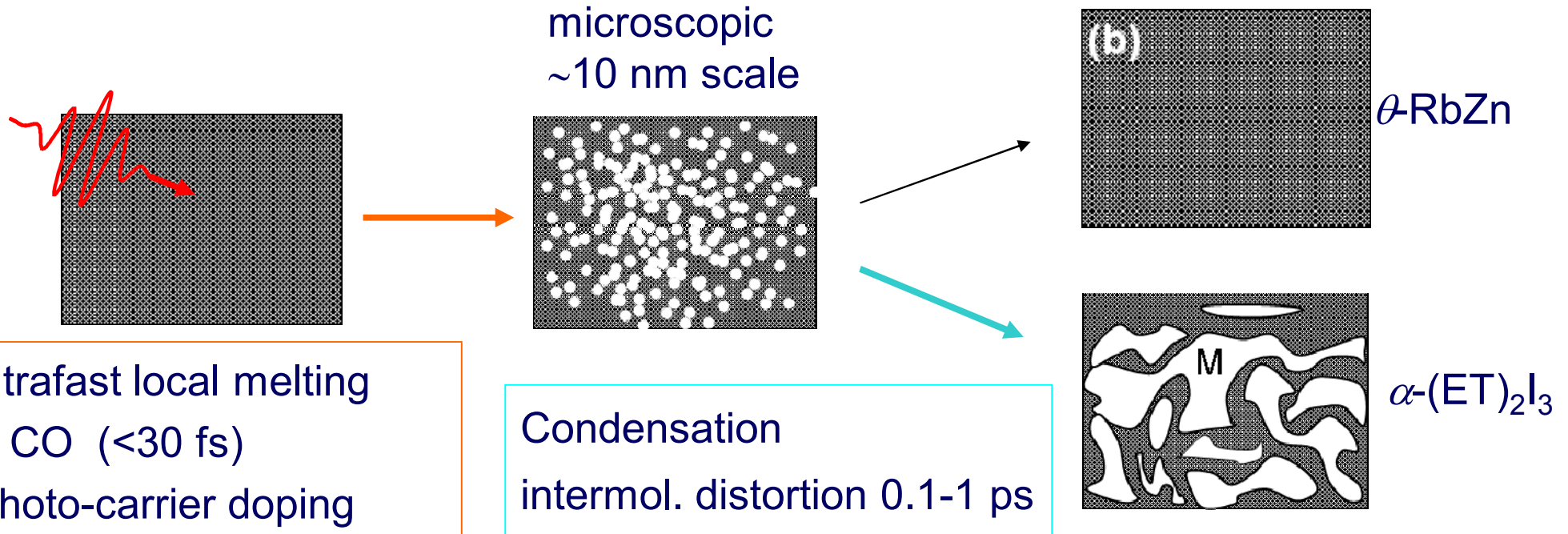
⇔ 1/t の時間スケール : 40 fs



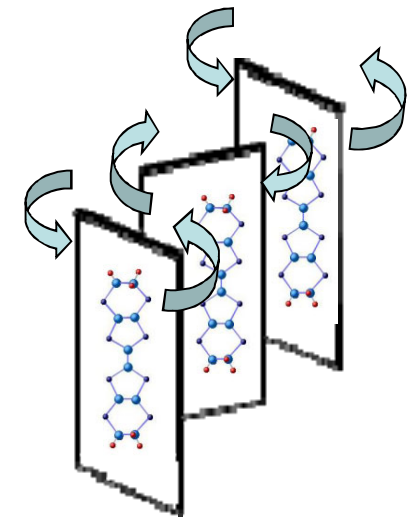
- ・立ち上がり 1 ps

格子が関与

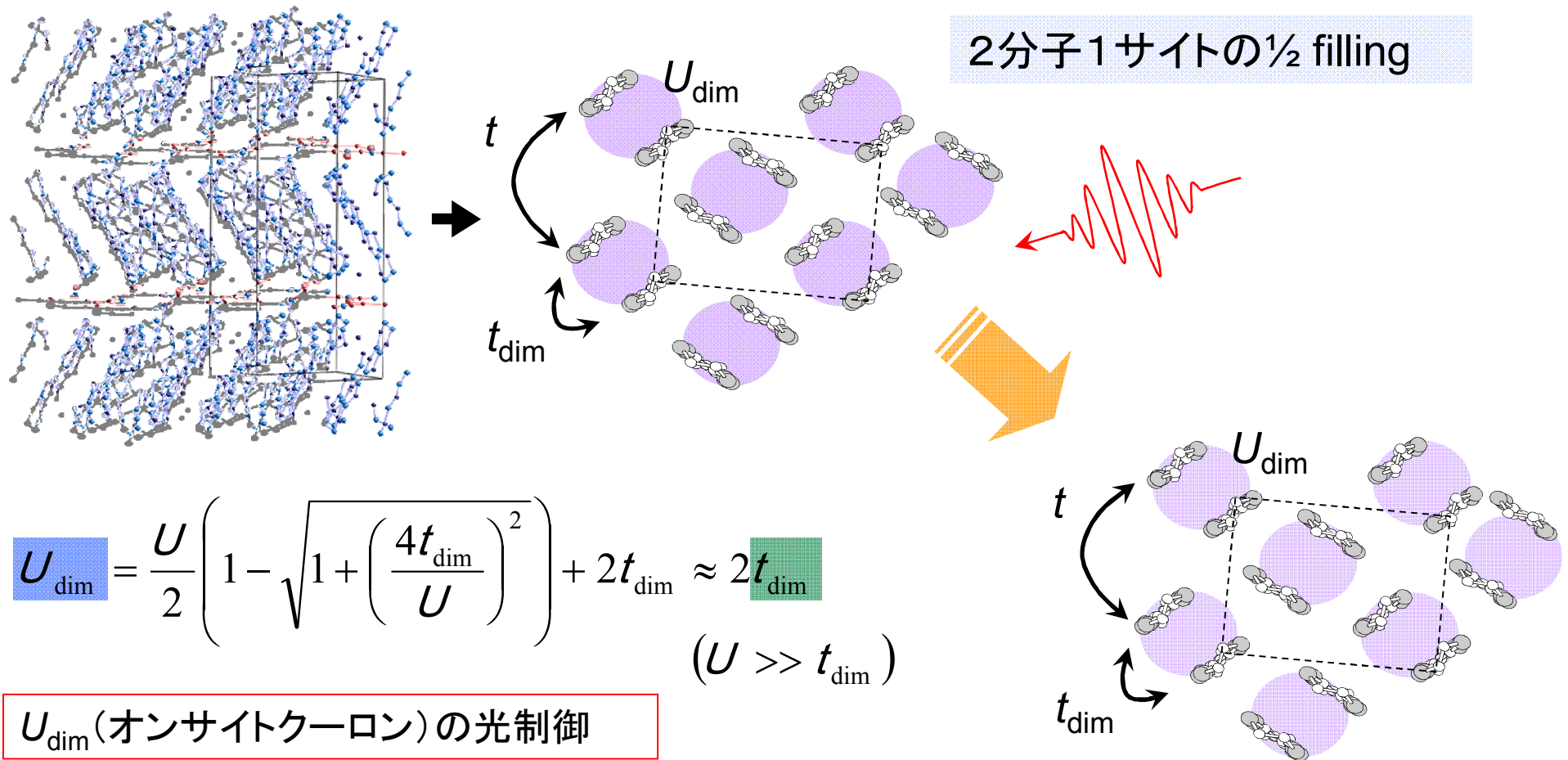
PIMT in charge ordered ET salt (MIR100 fs, NIR30 fs)



Libration: 100cm^{-1}
CO $48\text{ cm}^{-1}</math>
metallic $38\text{ cm}^{-1}</math>
(coherent phonon)$$



ダイマーモット型有機伝導体 κ -(ET)₂Xにおける光誘起絶縁体 - 金属転移

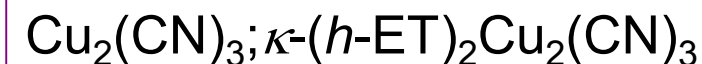
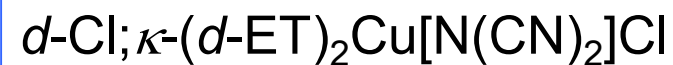
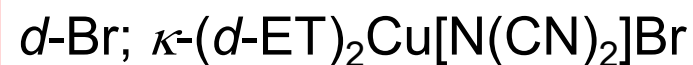
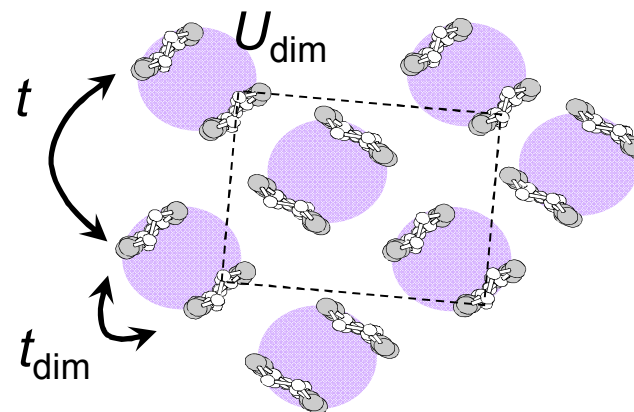
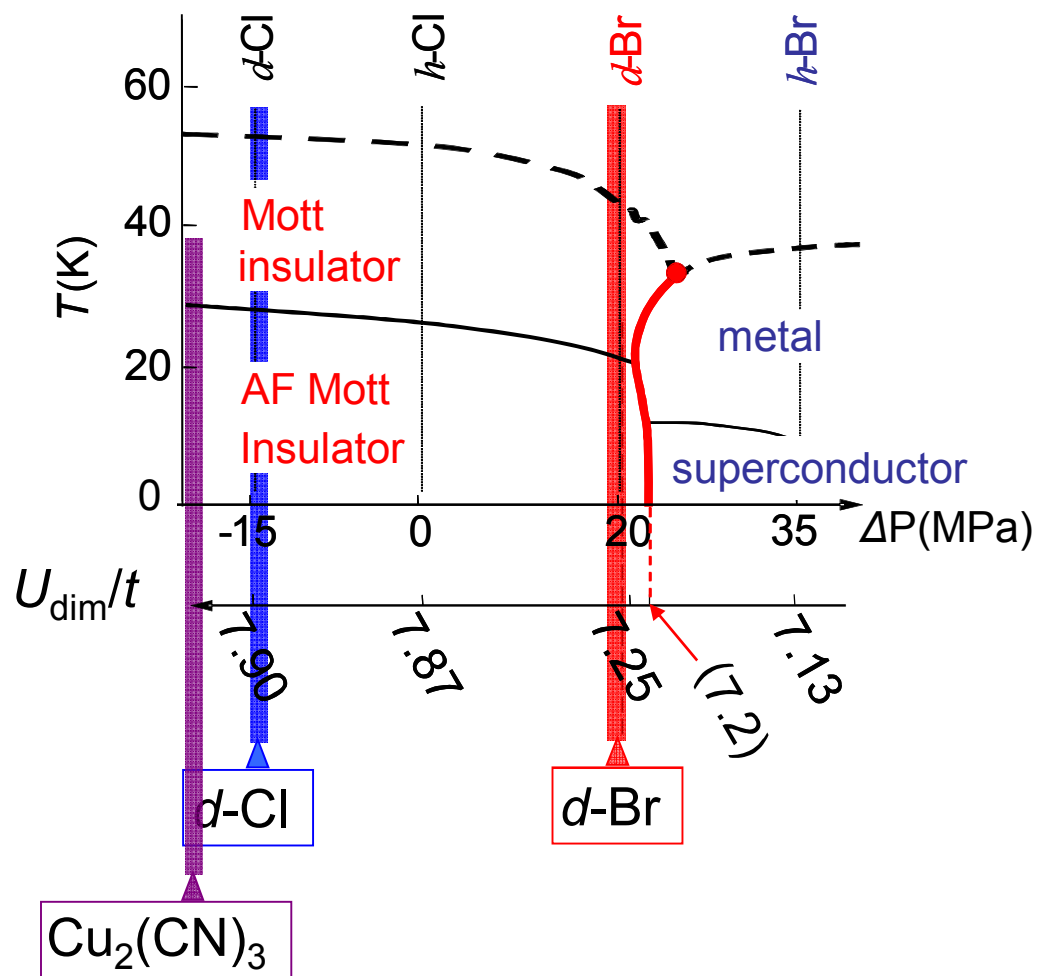


二量体の不安定化(分子変位)による金属化

t_{dim} の減少 \Rightarrow U_{dim} の減少

Kawakami, Iwai et al. PRL accepted (2009)

ダイマーモット型有機伝導体 κ -(ET)₂X



t ではなくて、 U_{dim} を変える！

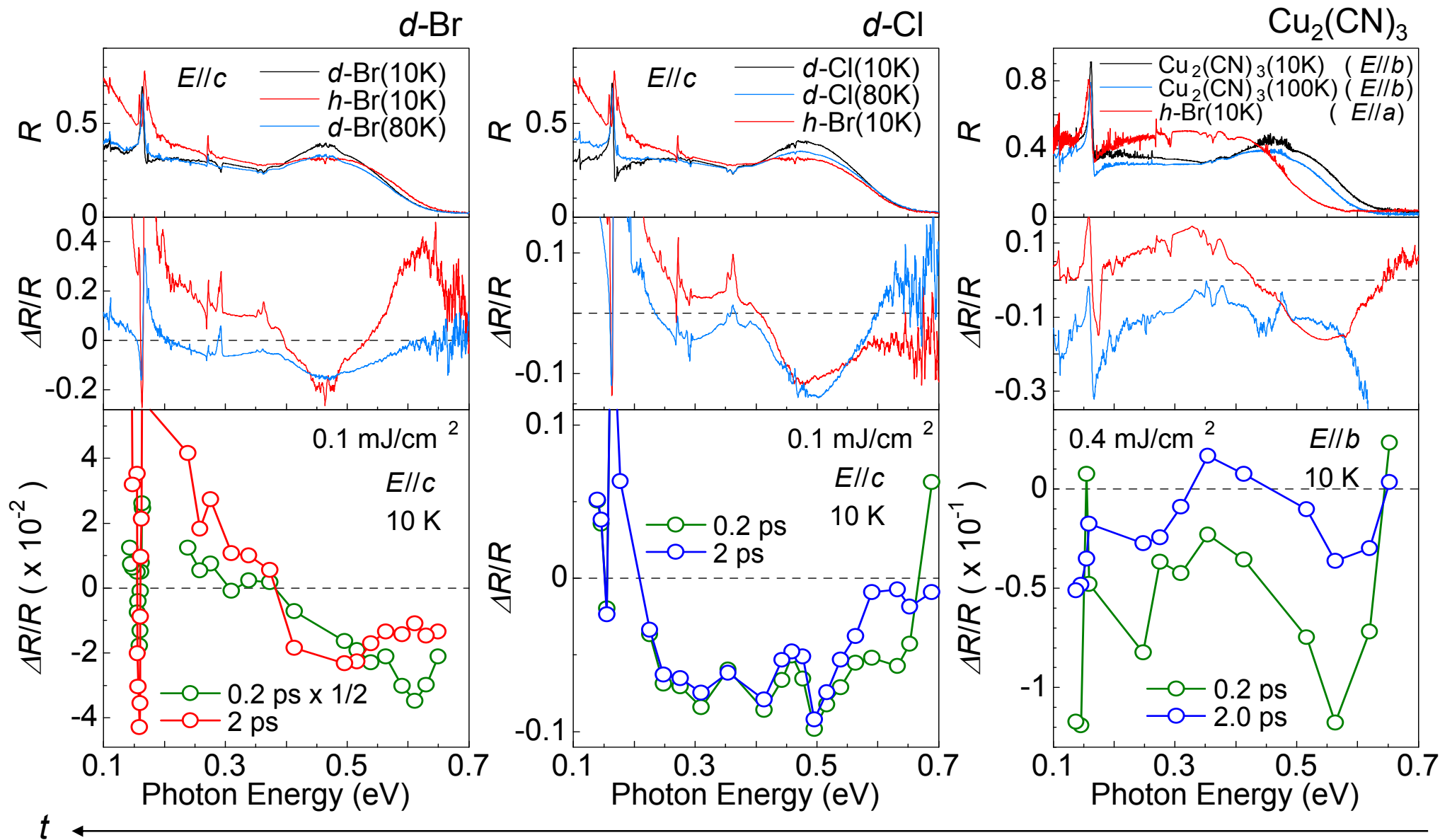
d -Br \rightarrow metal $\Delta U \sim 0.5\%$

格子変位(伸縮振動) $\sim 0.05\%$

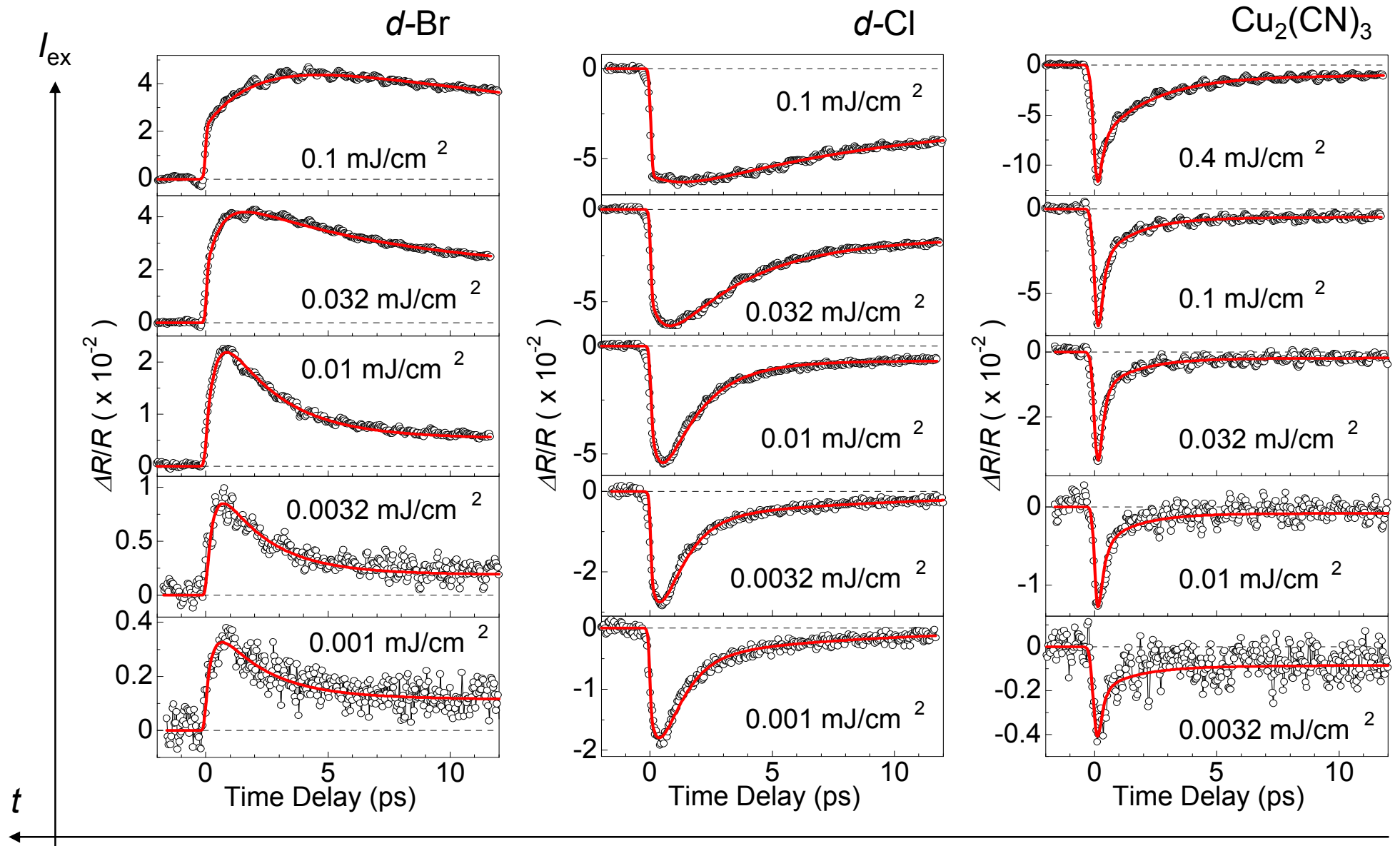
d -Cl \rightarrow metal $\Delta U \sim 9\%$

$\sim 0.5\%$

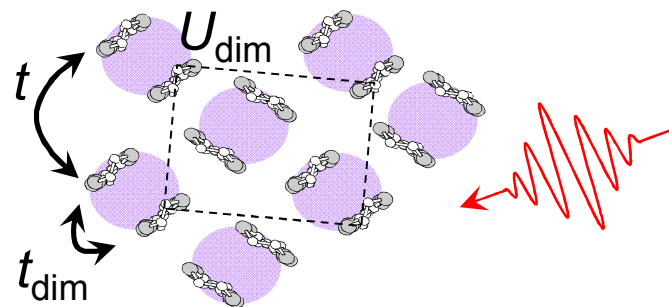
過渡反射スペクトル($d\text{-Br}$, $d\text{-Cl}$, $\text{Cu}_2(\text{CN})_3$)



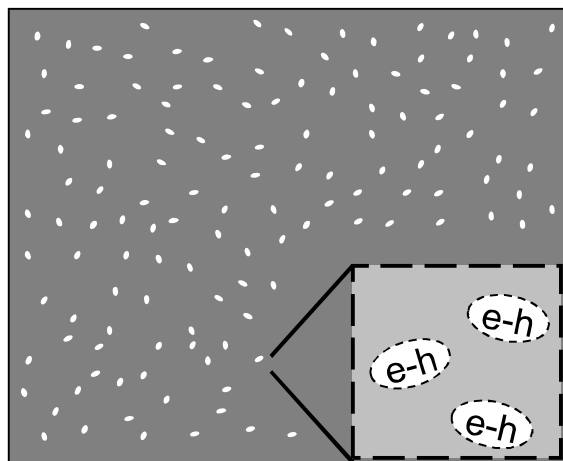
反射率変化の時間発展 (*d*-Br , *d*-Cl , $\text{Cu}_2(\text{CN})_3$)



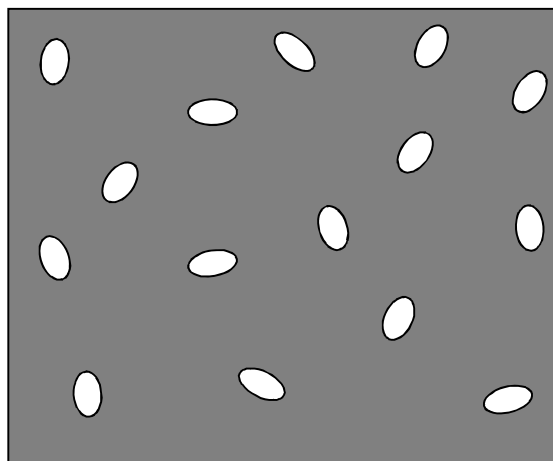
κ -(ET)₂Xにおける光応答のバンド幅依存性



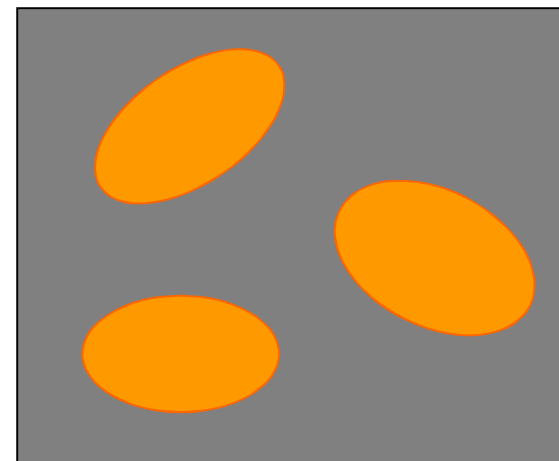
$\text{Cu}_2(\text{CN})_3$
電子 - 正孔対、励起子の生成



d-Cl
励起クラスターの生成

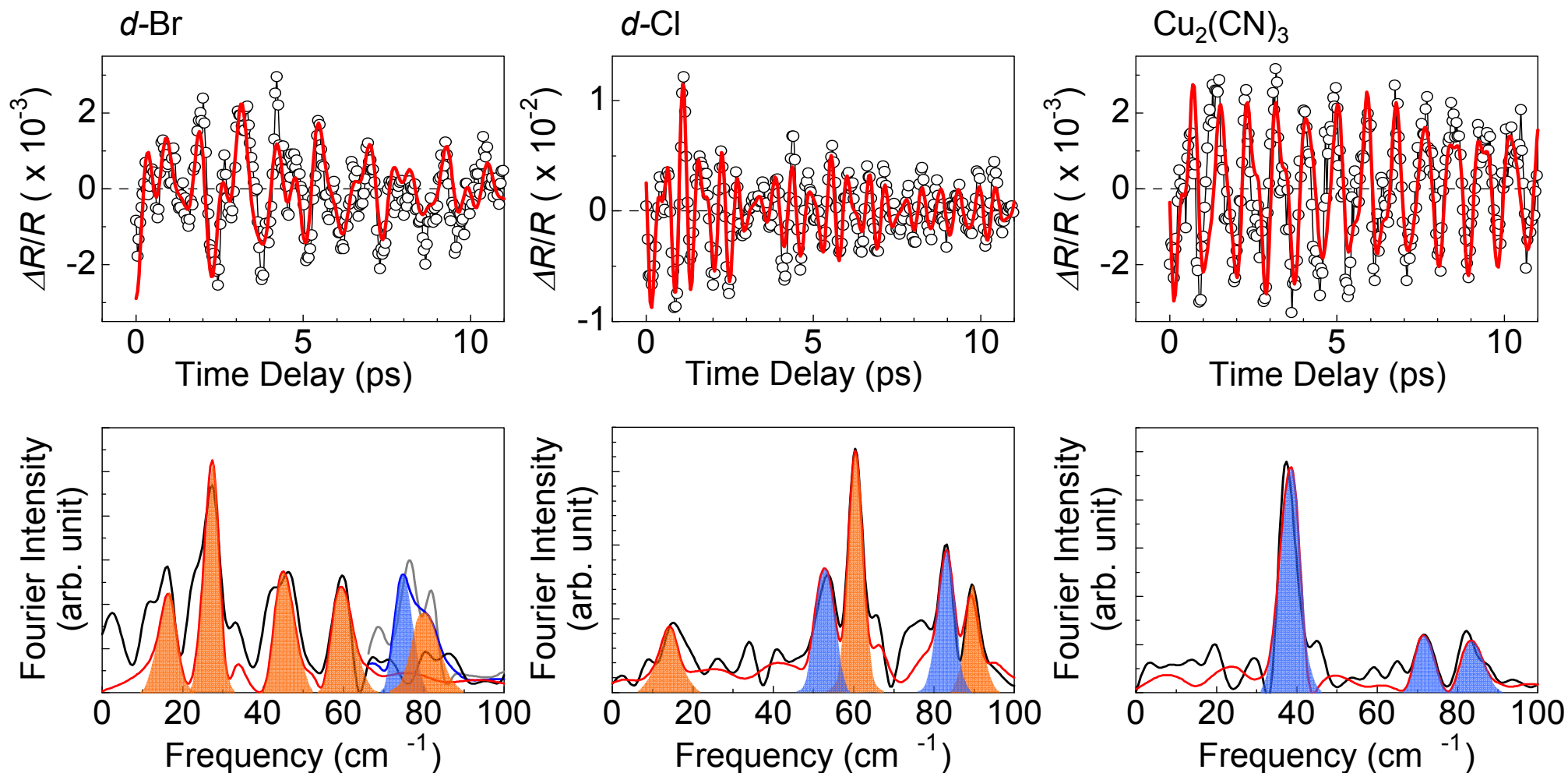


d-Br
光誘起金属状態の生成



_____→ *t*

コヒーレントフォノン(*d*-Br , *d*-Cl , $\text{Cu}_2(\text{CN})_3$)



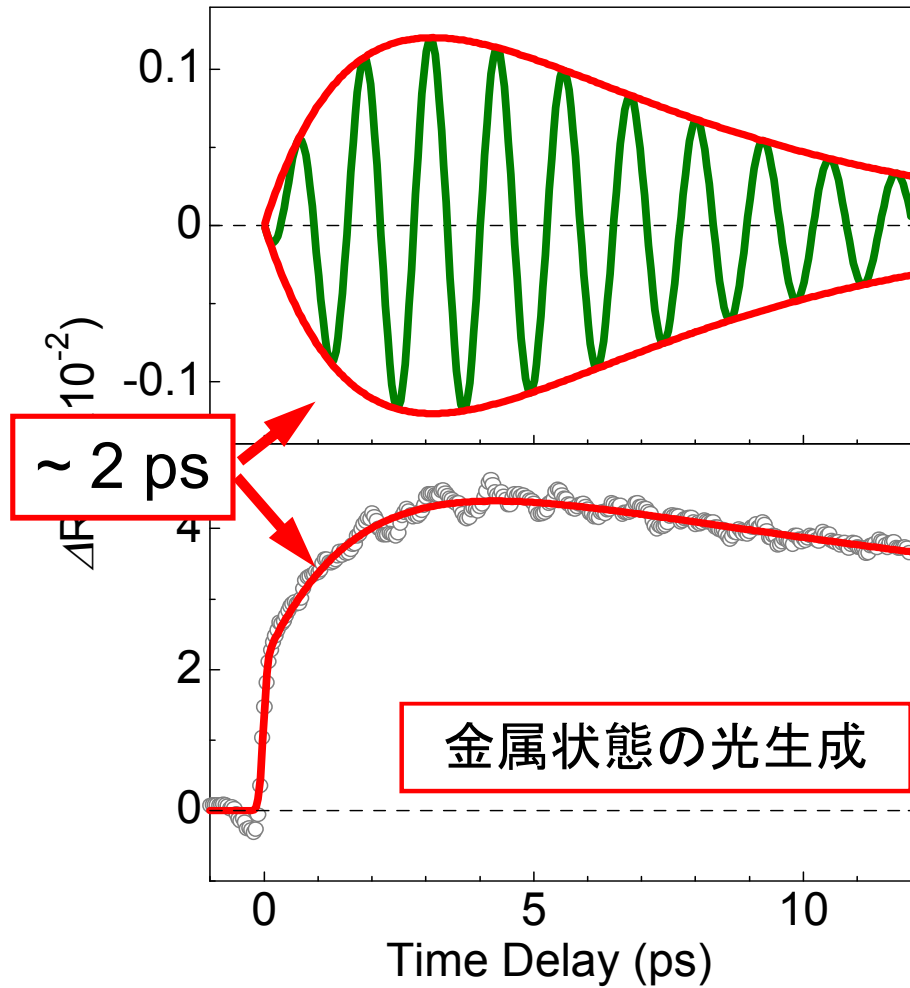
cos-like

16, 27, 45, 59, 80 cm^{-1}

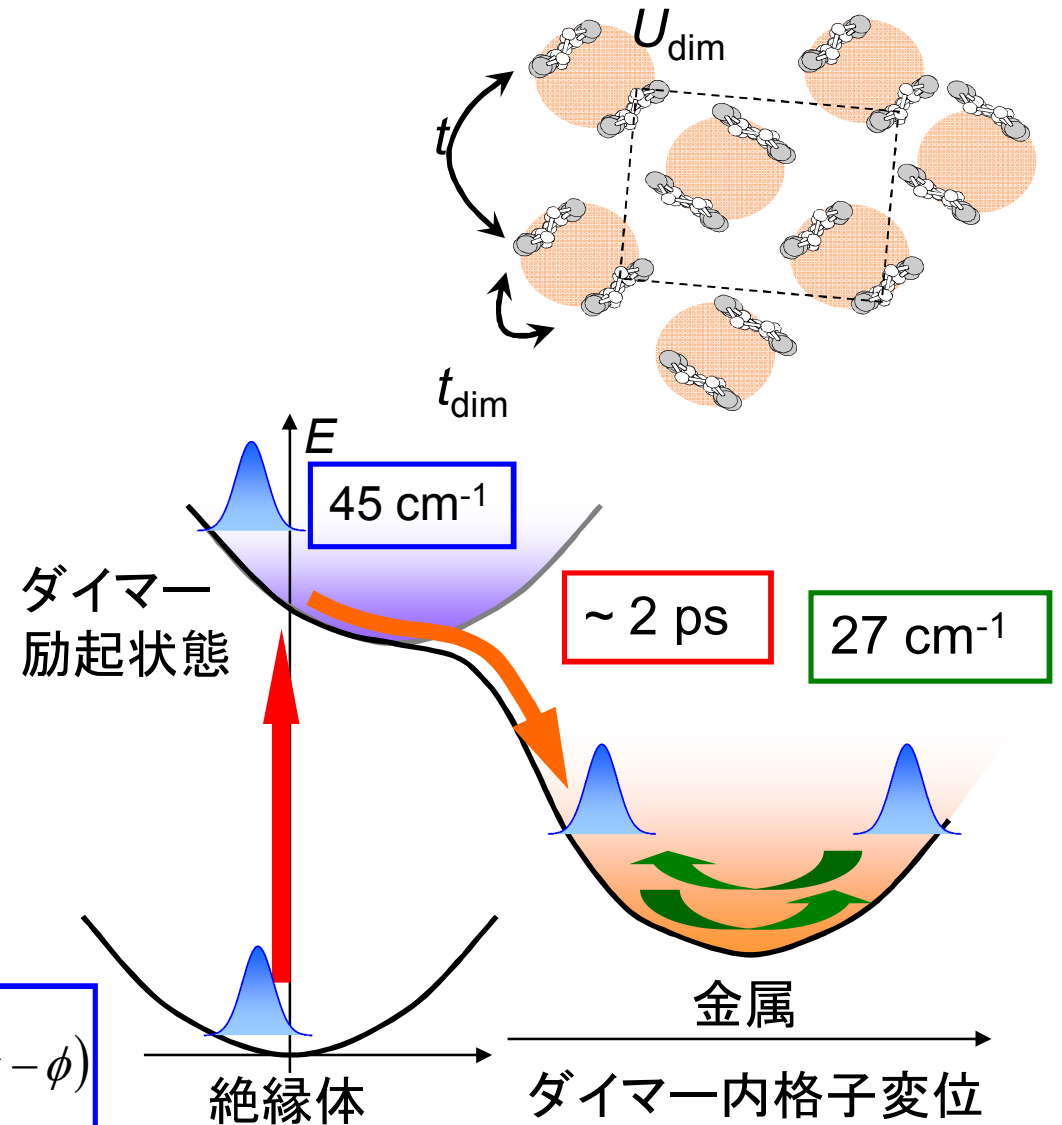
14, 61, 90 cm^{-1}

なし

27cm⁻¹の振動構造の起源

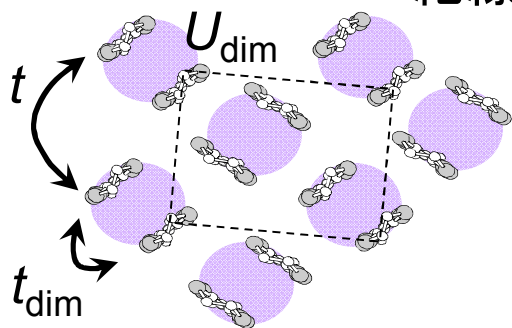
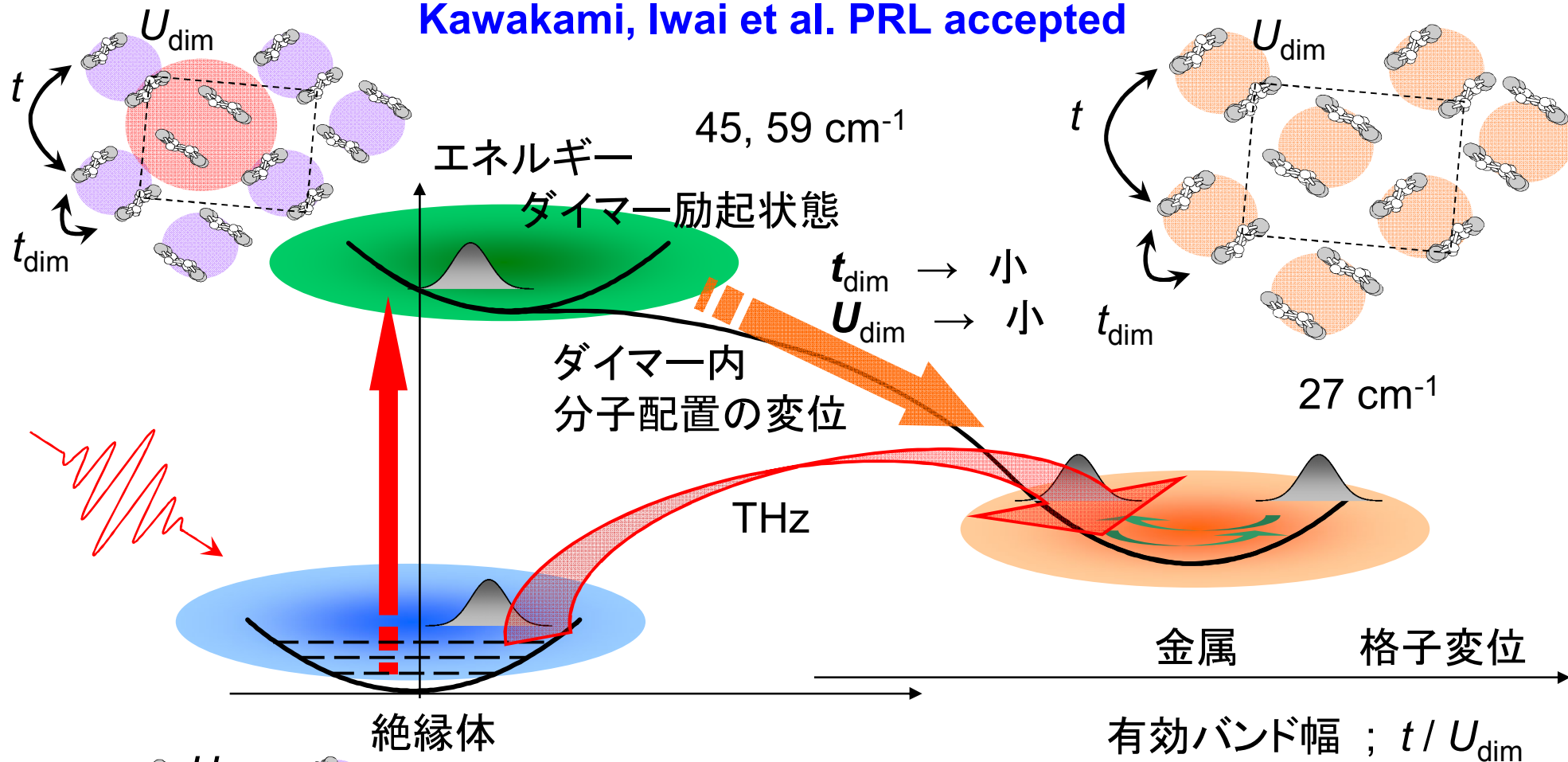


$$\frac{\Delta R}{R}(t) = A \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{rise}}\right) \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{dump}}\right) \cos(\omega t - \phi)$$



κ -(d-ET)₂Cu[N(CN)₂]Brにおける光誘起相転移

Kawakami, Iwai et al. PRL accepted



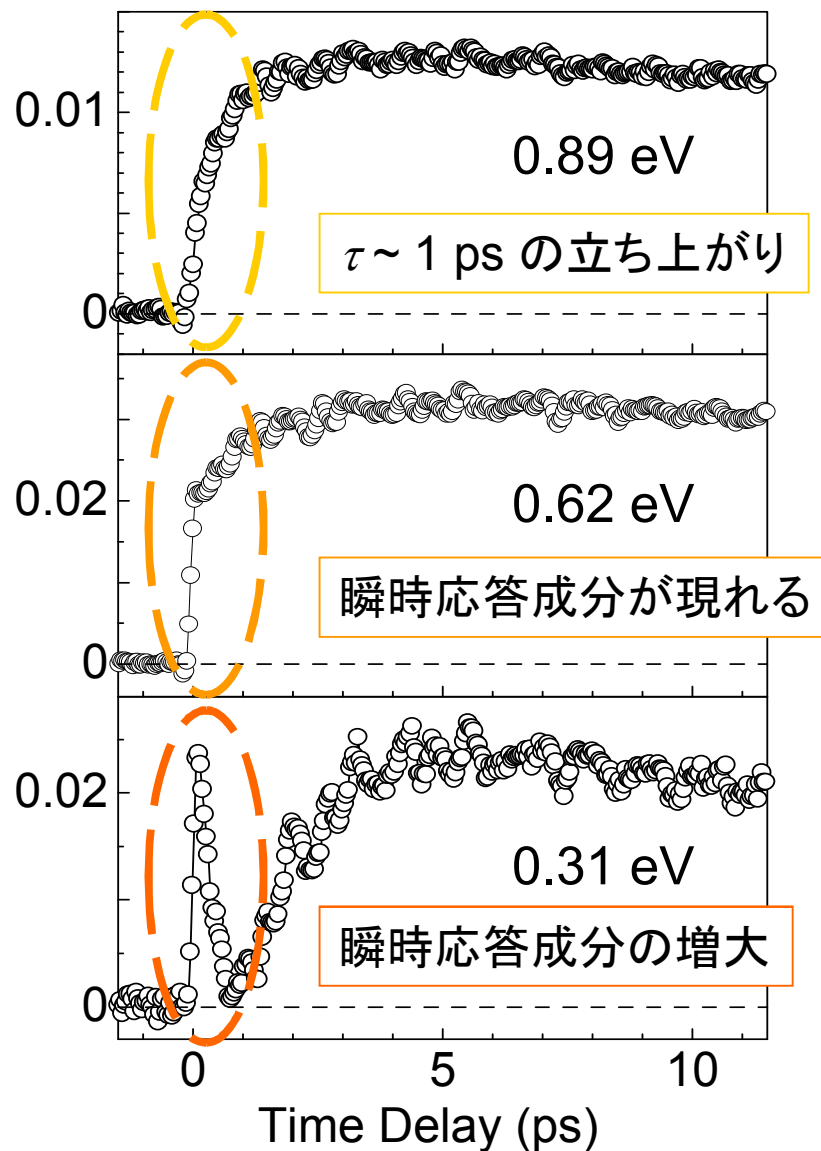
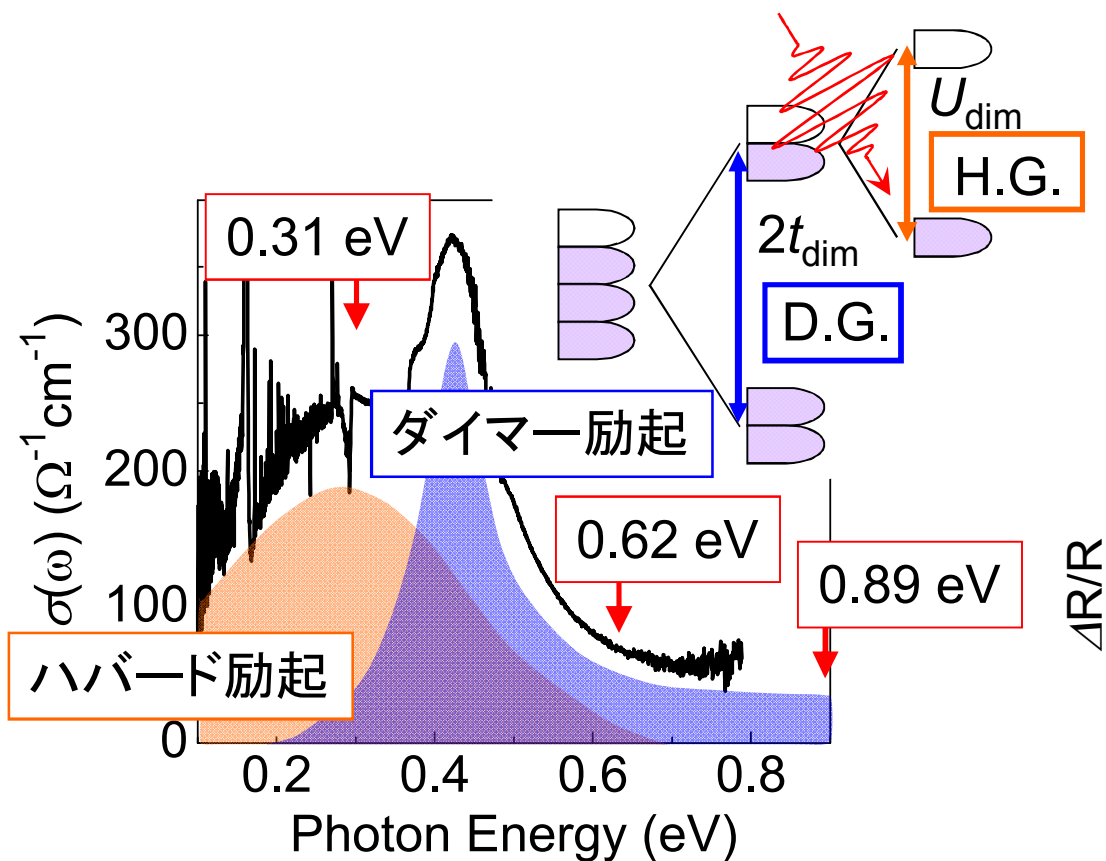
$$U_{dim} \sim 2t_{dim}$$

U_{dim} の光変調による
光誘起絶縁体 - 金属転移

Kawakami Iwai et al, Ultrafast Phenomena XVI (2009)

コヒーレント制御 Iwai et al. PRL96, 057403(2006).

ダイマー内励起とダイマー間(ハバードギャップ)励起



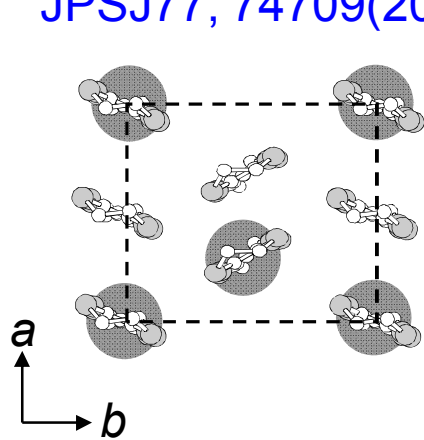
ダイマー内励起
→ 分子変位による U_{dimer} の制御

ダイマー間励起(ハバードギャップ)
→ 価数制御型(電子応答)

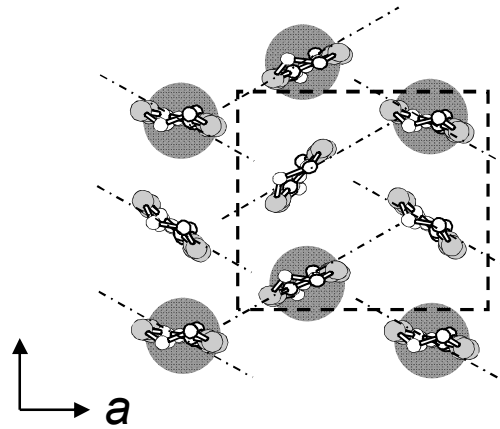
ET₂Xの光誘起絶縁体—金属転移 まとめ

PRL98, 097402(2007), PRB77, 125131(2008),
JPSJ77, 74709(2008)

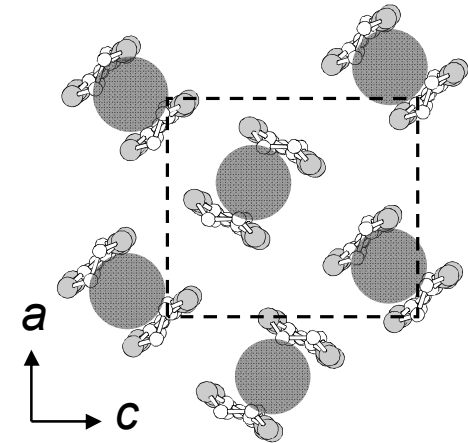
PRL to be published (2009)



(a) α -(ET)₂I₃



(b) θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄



(c) κ -(d-ET)₂Cu[N(CN)₂]Br

光キャリアドープ (動的な価数制御)

微視的ドメイン
→超高速緩和

巨視的ドメインの生成
(電子-格子相互作用)

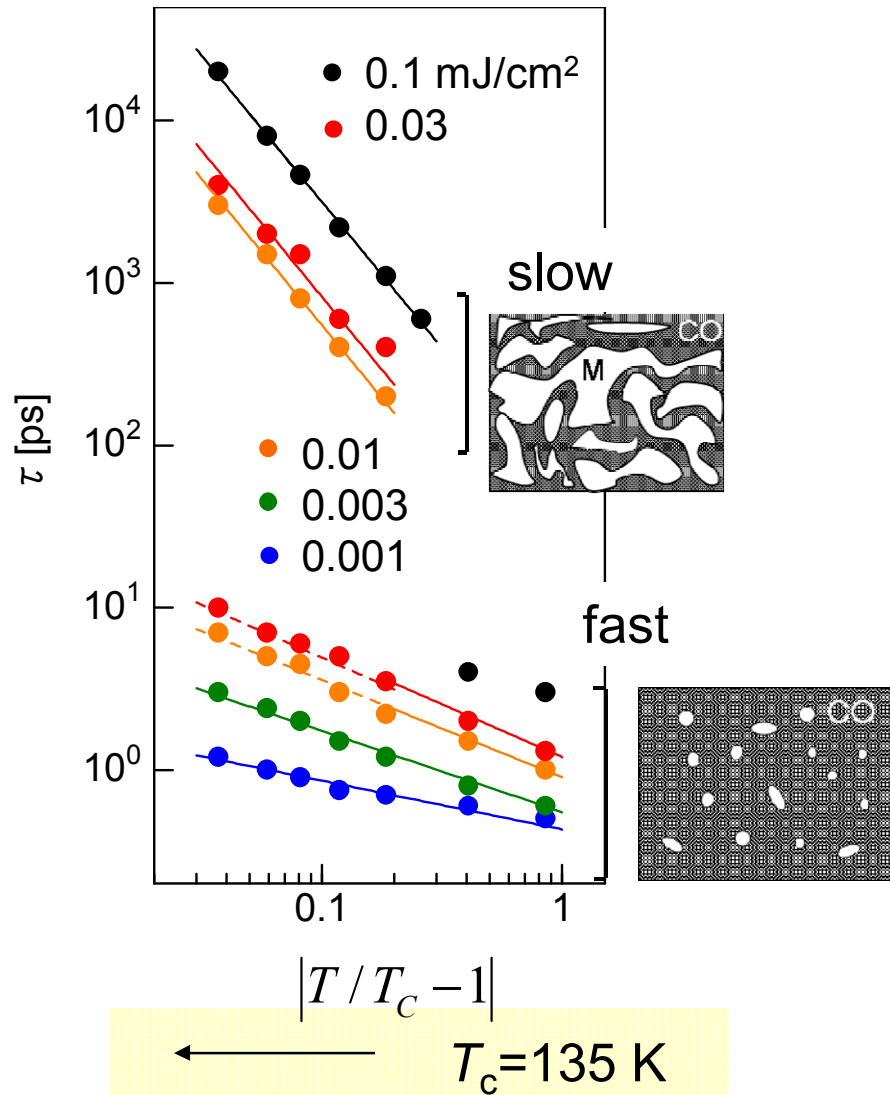
ダイマー内励起;
 U_{dimer} の変調
(バンド幅制御)

ダイマー間励起;
光キャリアドープ
(価数制御)

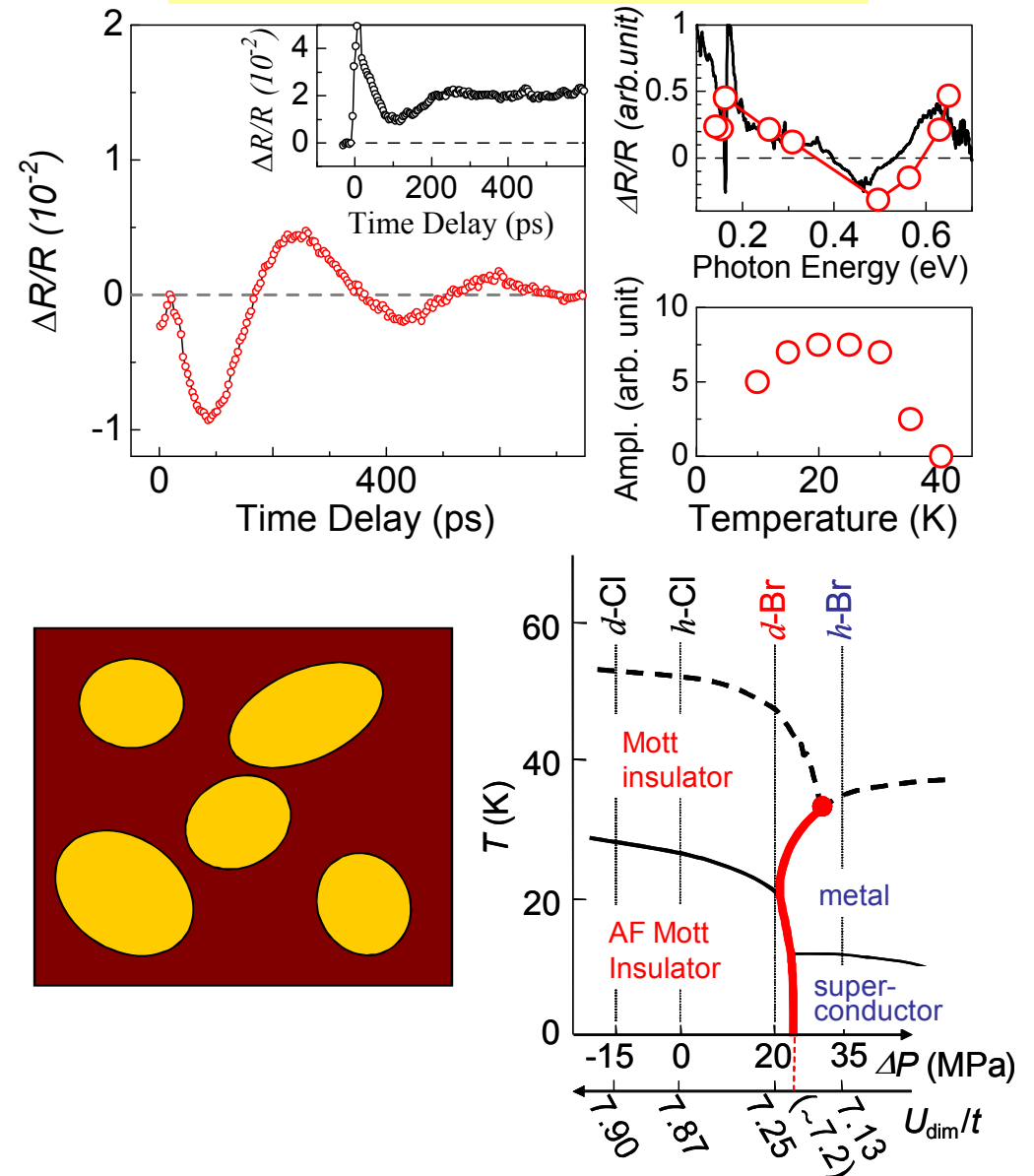
分子配列に応じたメカニズム

Slower dynamics of Photo-induced metallic state

α -I₃; Critical Slowing



κ -(d-Br): DW oscillation



有機伝導体の光誘起相転移

- ・はじまりのはじまりは？

電子分極 → ? → 低周波格子振動
分子内振動？

< 10 fs 分光

- ・なにができてきているのか？

温度転移、元素置換などによる物質相との
類似性、違い？

THz 分光

- ・低波数素励起の共鳴励起による相転移
格子振動、ドメイン壁振動.....

THz 光による共鳴励起

(θ -RbZn)

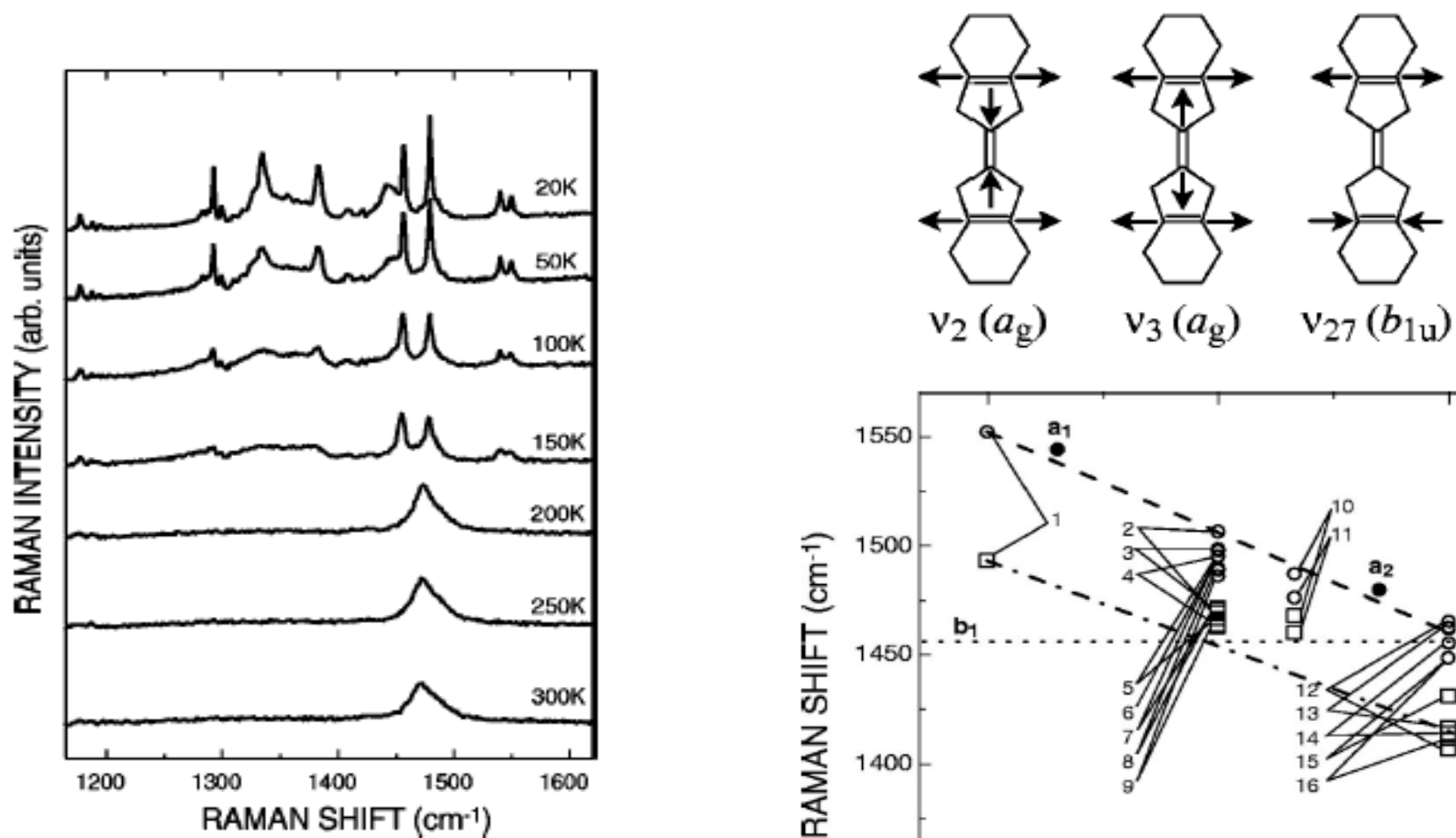
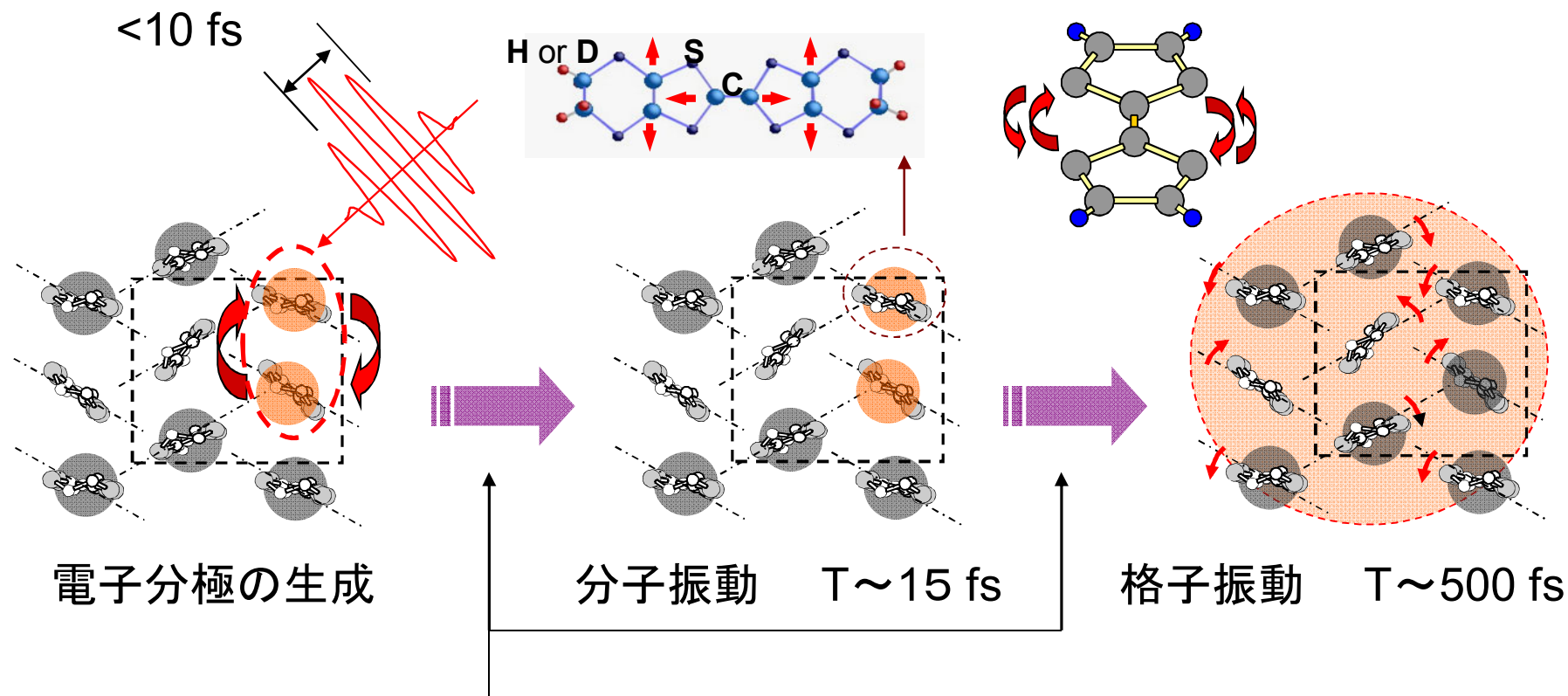


FIG. 2. Temperature dependence of the $(a, a+c)$ -polarized Raman spectrum around the characteristic frequency for C=C stretching.

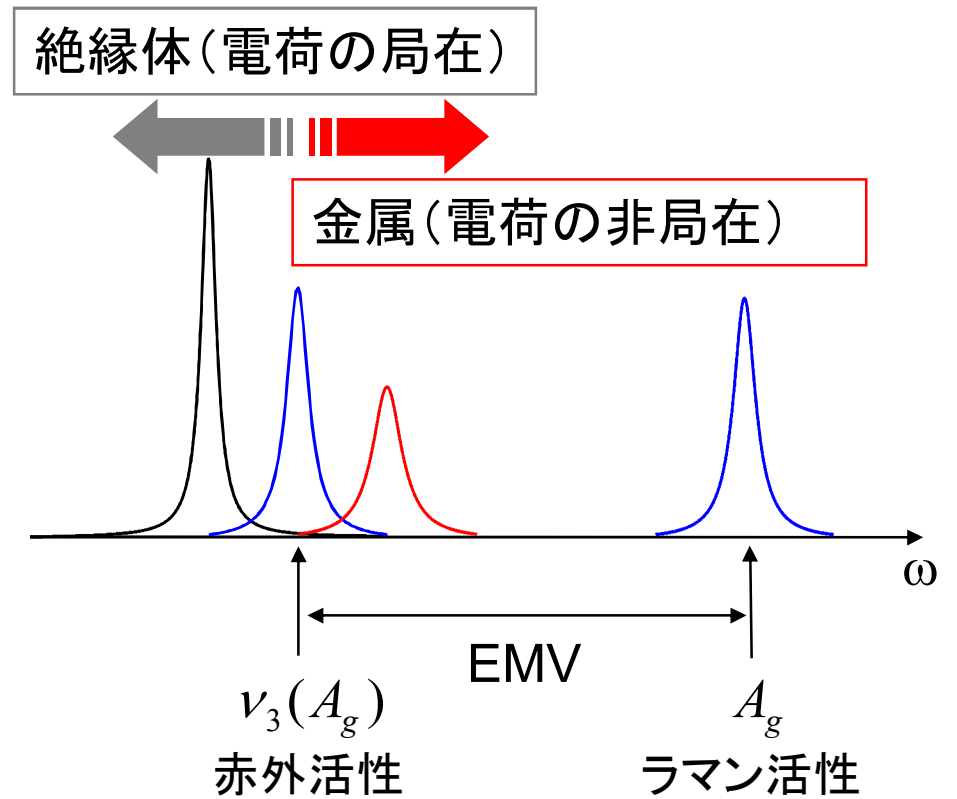
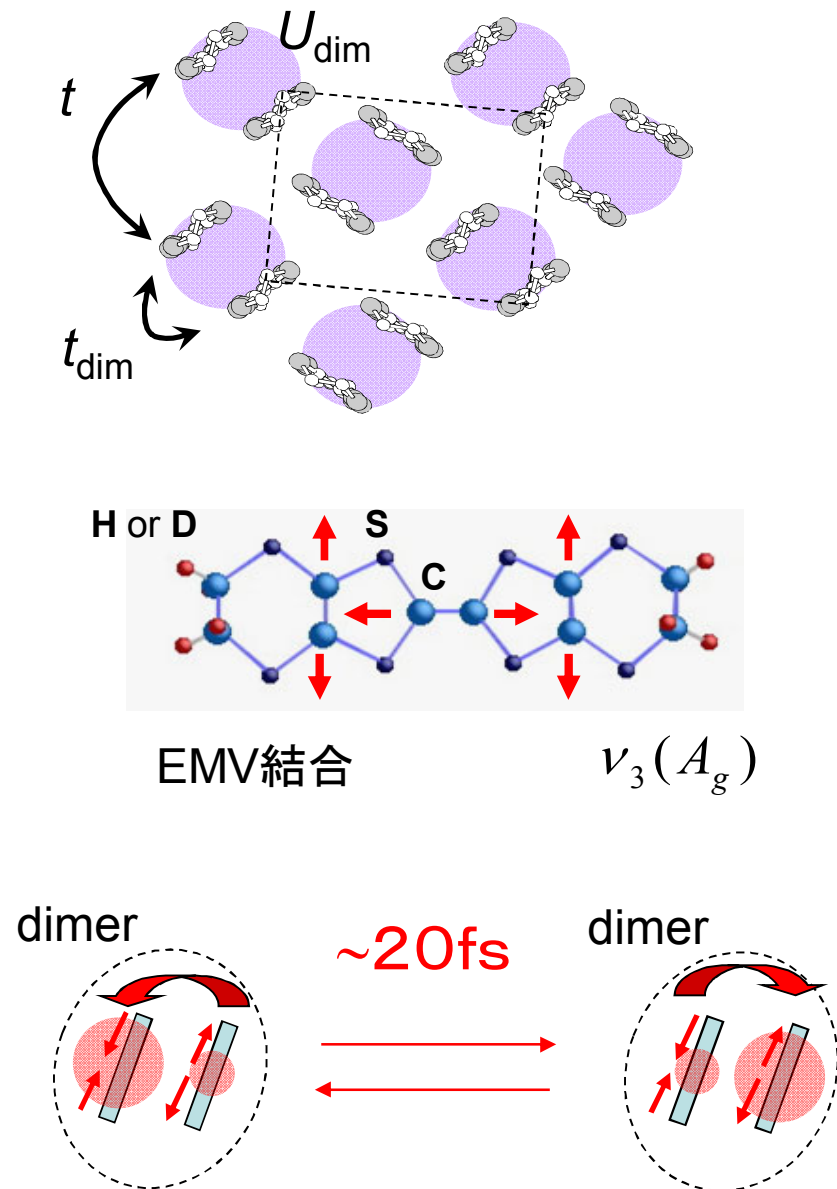
分子内振動； 価数の変化をプローブ



{ 電子間相互作用
電子 - 格子相互作用

光誘起相転移の素過程

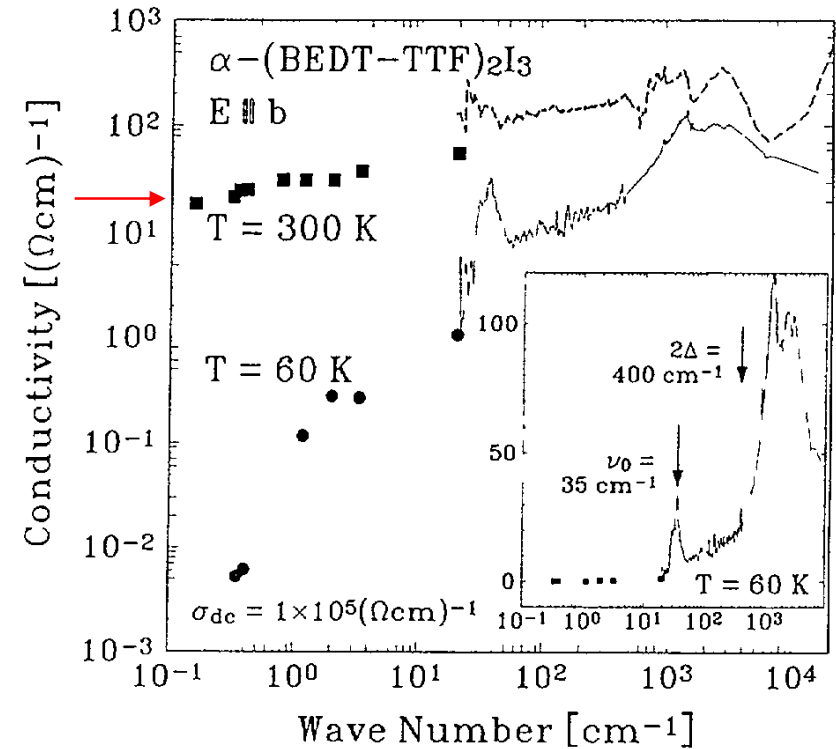
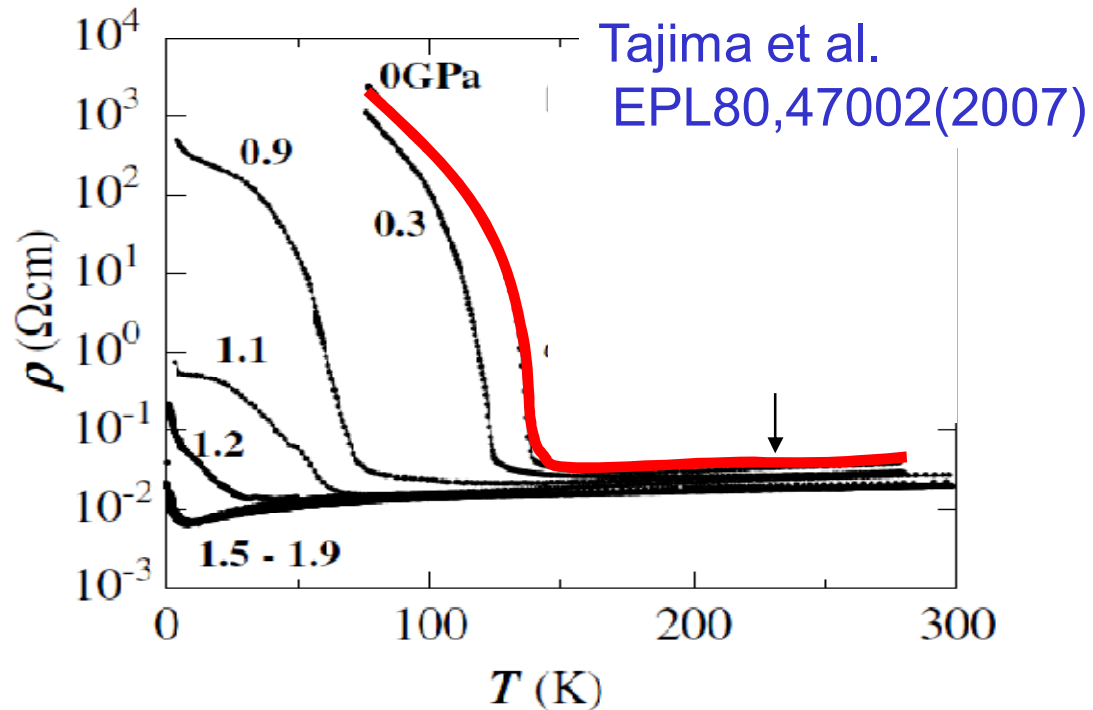
κ -(ET)₂X におけるEMV結合と絶縁体 - 金属転移



ダイマーモット描像の適応限界は？

光誘起"金属"とは、どんな状態なのか？

α -(ET)₂I₃ (電荷秩序系)

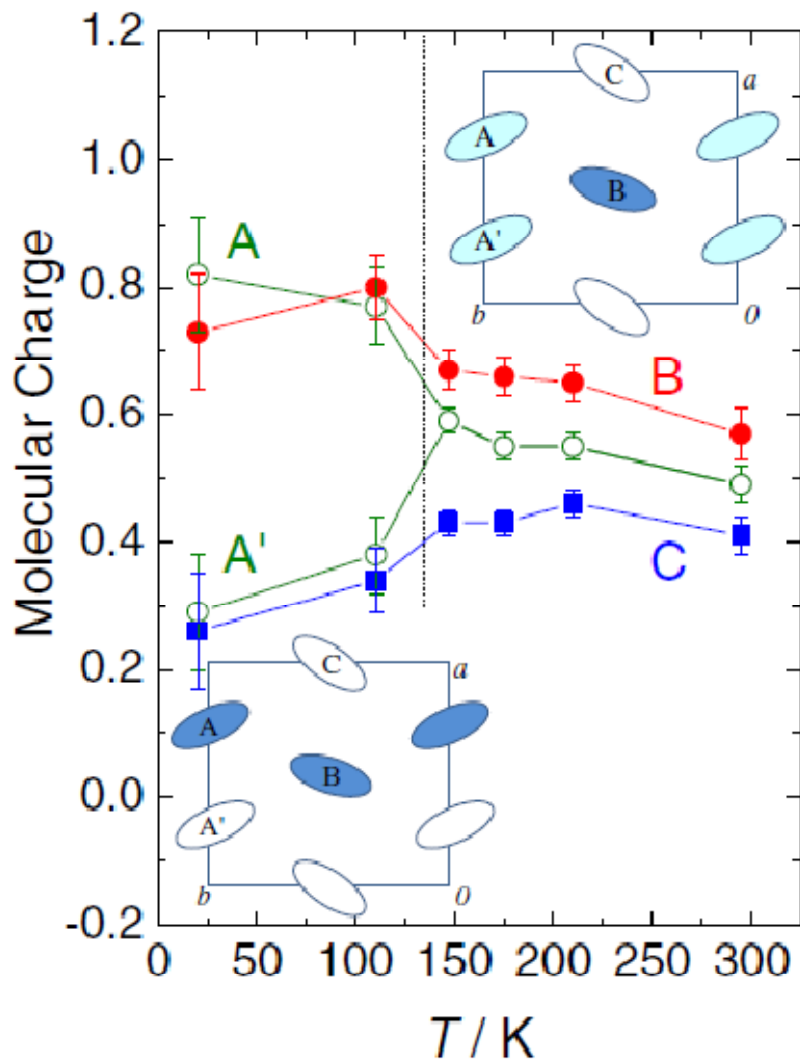


Dressel et al.
J. Phys. I France 4, 579(1994).

DC伝導度 30-50/(Ωcm) \sim 光学伝導度 (1cm^{-1})

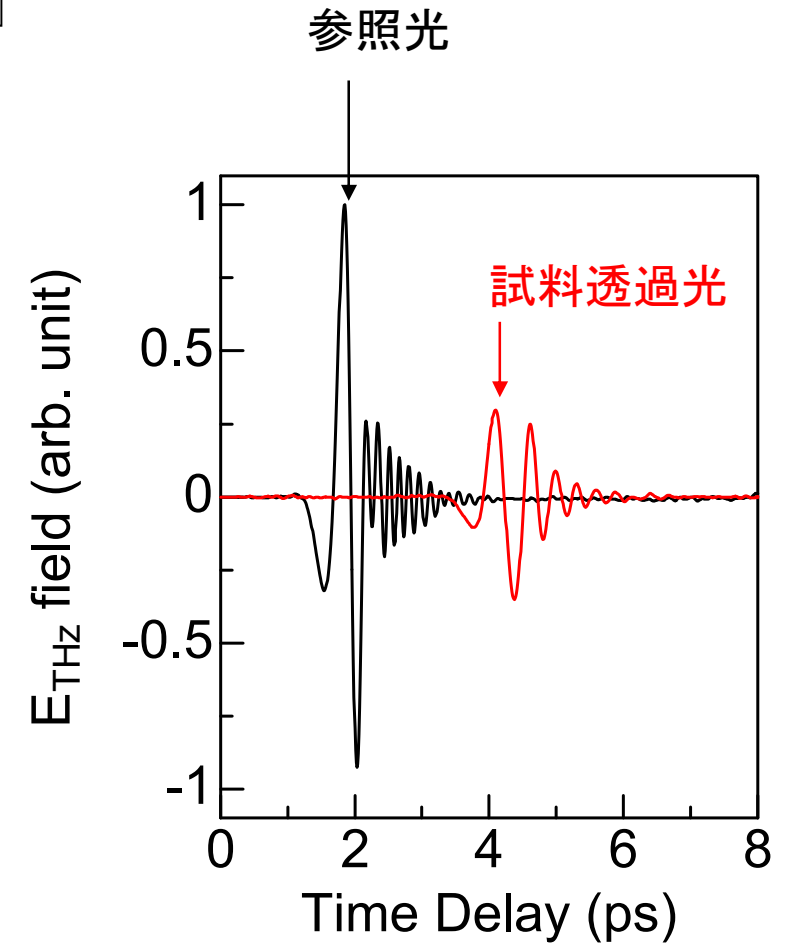
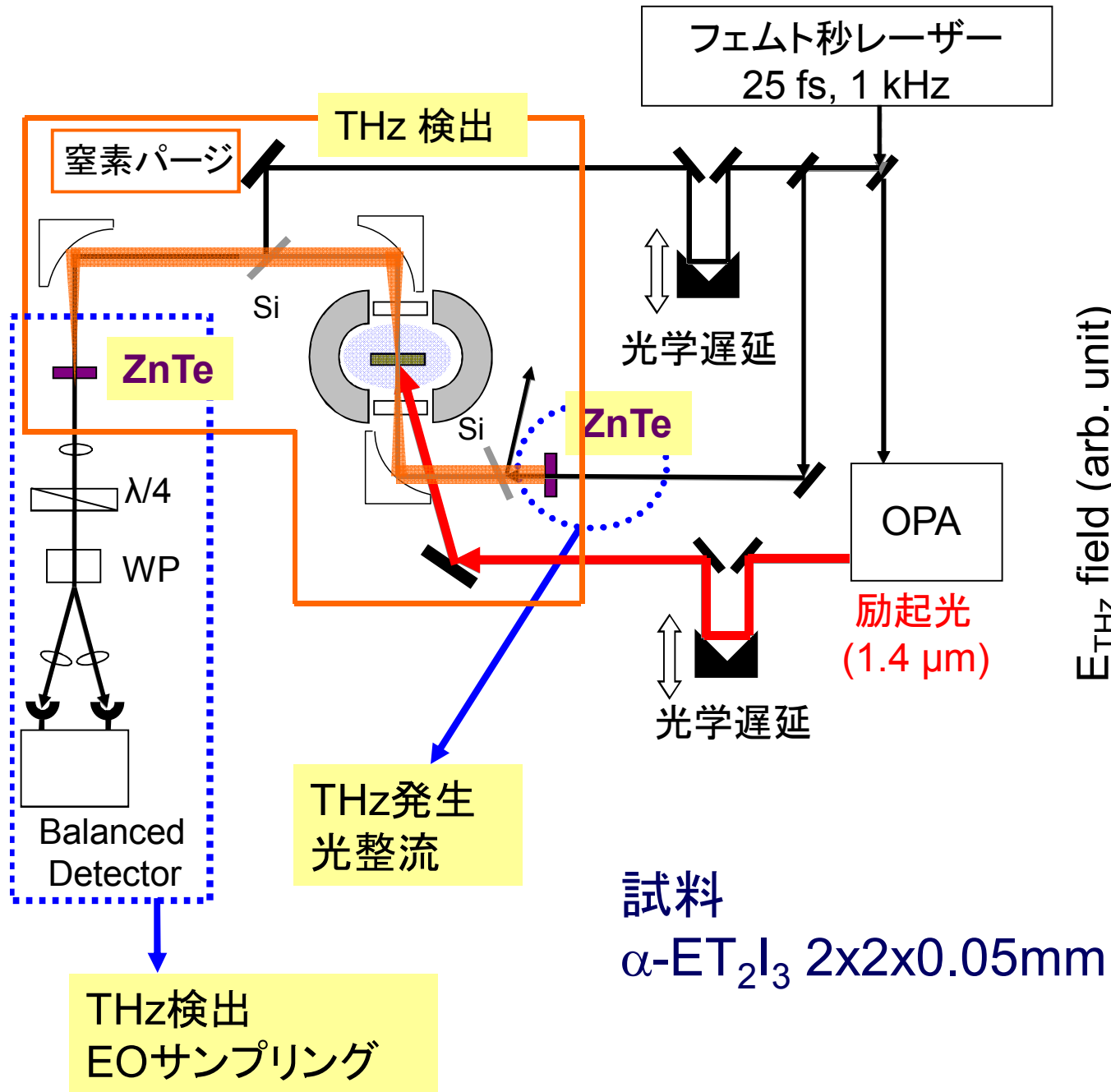
ドルーデ的ではない？

α -(ET)₂I₃の高温(“金属”)相



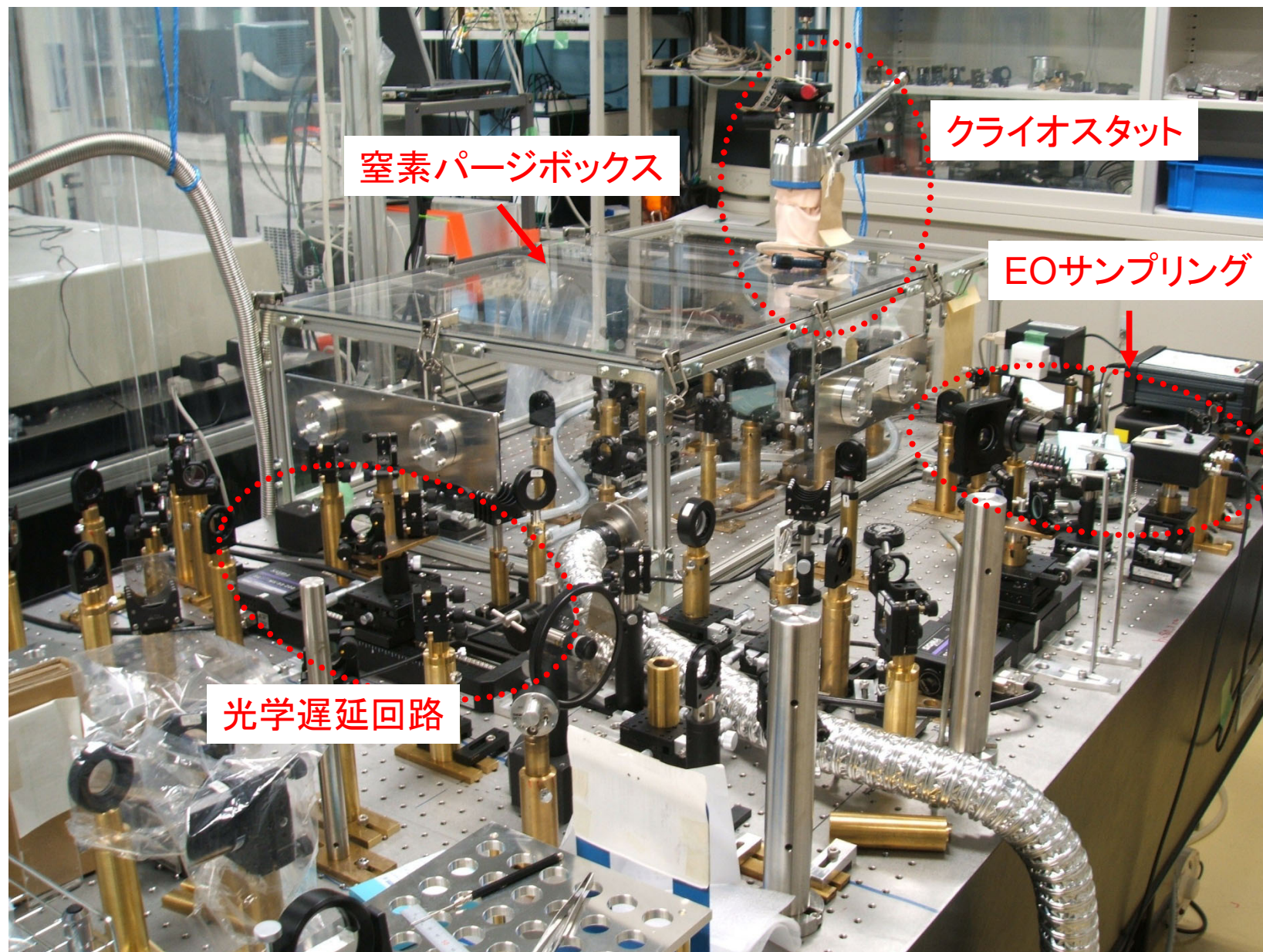
AA'の不均化は融解
BCは、不均化

テラヘルツ過渡吸収分光(近赤外励起-THzプローブ分光)



測定領域: 0.5-8 THz
2-35 meV

テラヘルツ過渡吸収分光装置



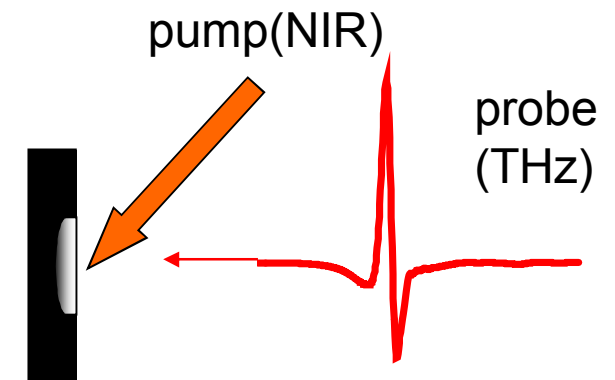
1) 定常測定(温度転移)

- i) TDS(定常分光)による伝導度、誘電率の温度依存性
- ii) 高温相(“金属相”)の電子状態の考察

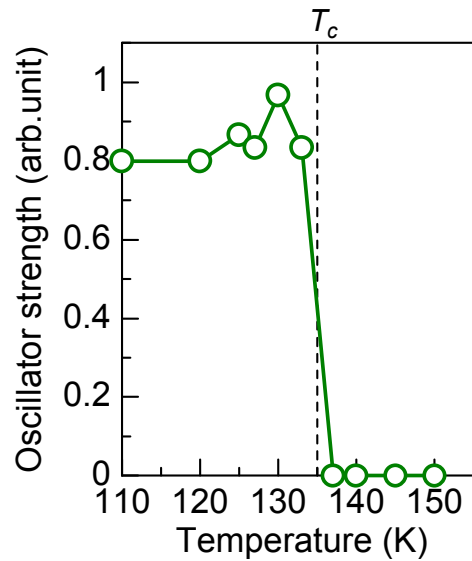
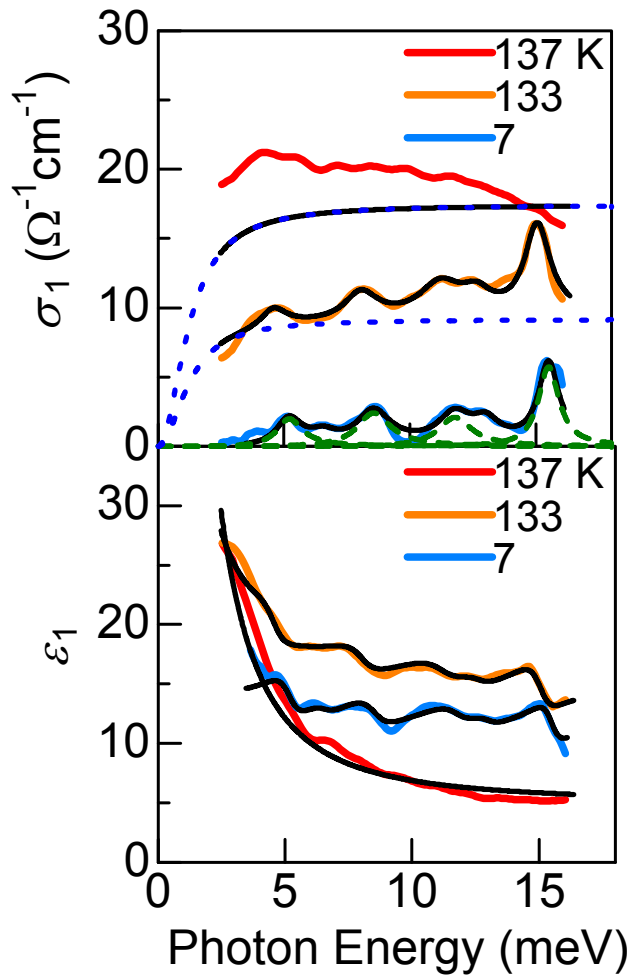


2) 過渡測定(光誘起絶縁体—金属転移)

- i) これまでの結果 (中赤外ポンププローブ分光)
- ii) 近赤外励起—THzプローブ分光(THz過渡吸収分光)
 - ・ 励起強度依存性と温度依存性
 - ・ 多層膜モデルによる過渡スペクトルの解析
 - ・ 光誘起金属状態と高温相の比較



デバイ型緩和モデル(過減衰プラズマ応答)



phonon(8 meV)

金属相の電子状態; デバイモデル

$$\left\{ \begin{aligned} \sigma_1(\omega) &= \frac{Ne^2 F}{m} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \epsilon_1(\omega) &= \epsilon(\infty) + \frac{4\pi Ne^2 F}{m} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{aligned} \right.$$

格子振動; ローレンツ・モデル

$$\left\{ \begin{aligned} \tilde{\sigma}(\omega) &= \frac{Ne^2}{m} \sum_i \frac{f_i \omega}{i(\omega_{i0}^2 - \omega^2) + \omega/\tau_i} \\ \tilde{\epsilon}(\omega) &= 1 + \frac{Ne^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{(\omega_{i0}^2 - \omega^2) - i\omega/\tau_i} \end{aligned} \right.$$

- 130 K < T < T_c: デバイ型緩和
- 高温相: デバイ型緩和 + 低エネルギー-weight
- T_cにおけるフォノン消滅 → 静電遮蔽効果

1) 定常測定(温度転移)

i) TDS(定常分光)による伝導度、誘電率の温度依存性の観測

(・ T_c 近傍での転移の前駆現象、 T_c で格子振動の遮蔽)

ii) 高温相(“金属相”)の電子状態の考察

・デバイ型緩和モデル+低エネルギー一重率

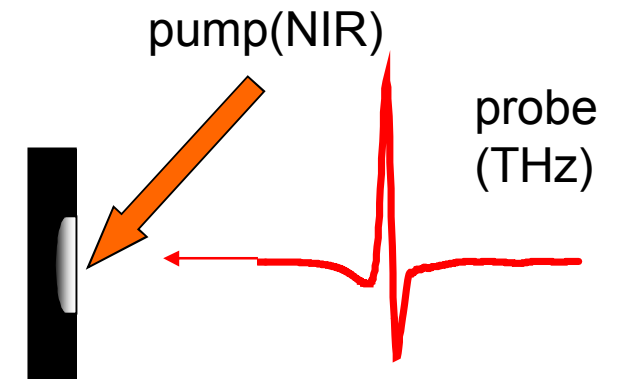


2) 過渡測定(光誘起絶縁体—金属転移)

i) これまでの結果 (中赤外ポンププローブ分光)

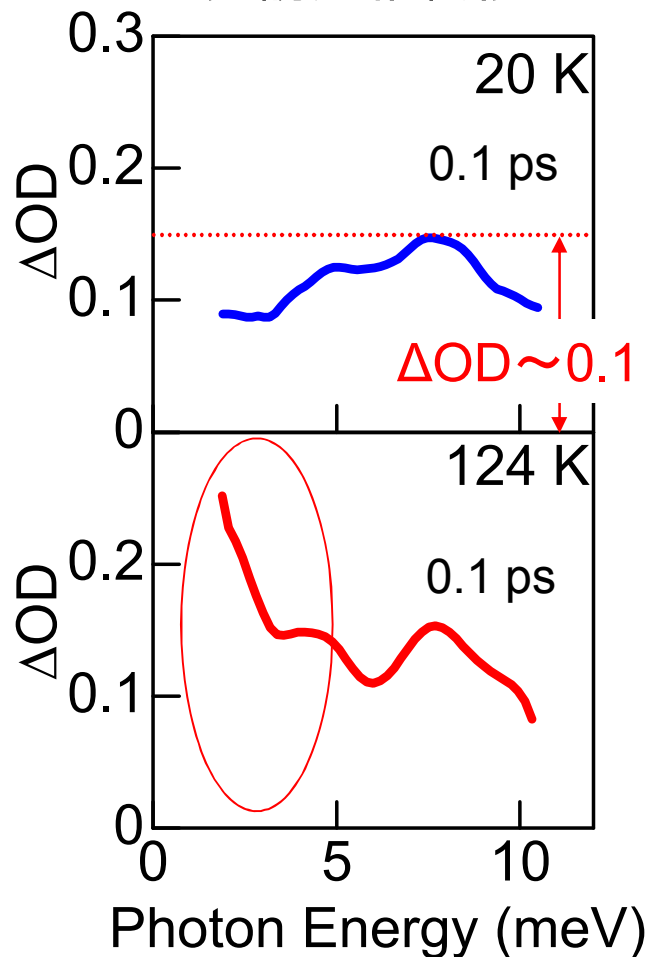
ii) 近赤外励起—THzプローブ分光(THz過渡吸収分光)

- ・ 励起強度依存性と温度依存性
- ・ 多層膜モデルによる過渡スペクトルの解析
- ・ 光誘起金属状態と高温相の比較

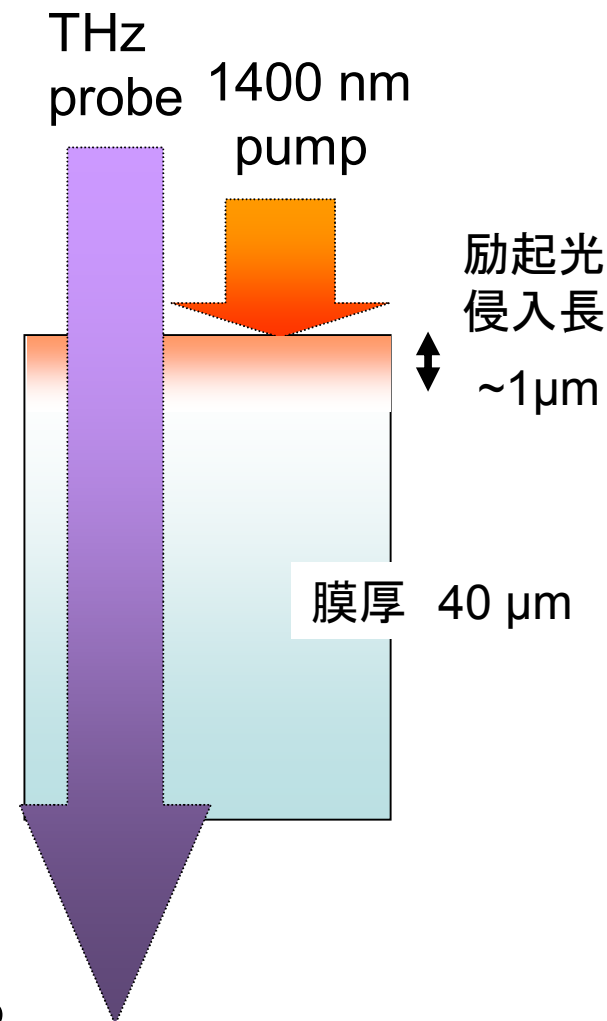
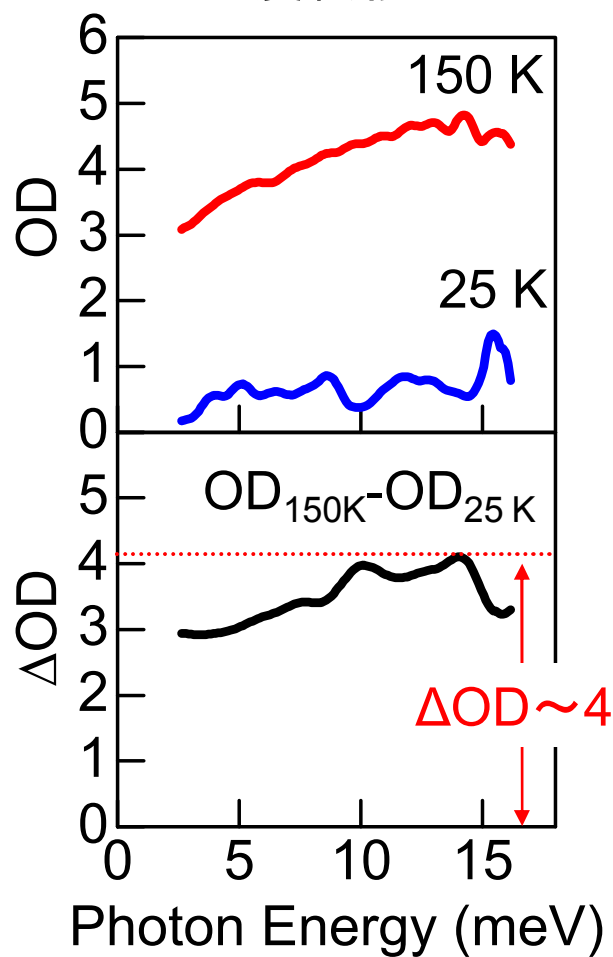


近赤外励起－THzプローブ分光 (THz過渡吸収分光)

光誘起相転移



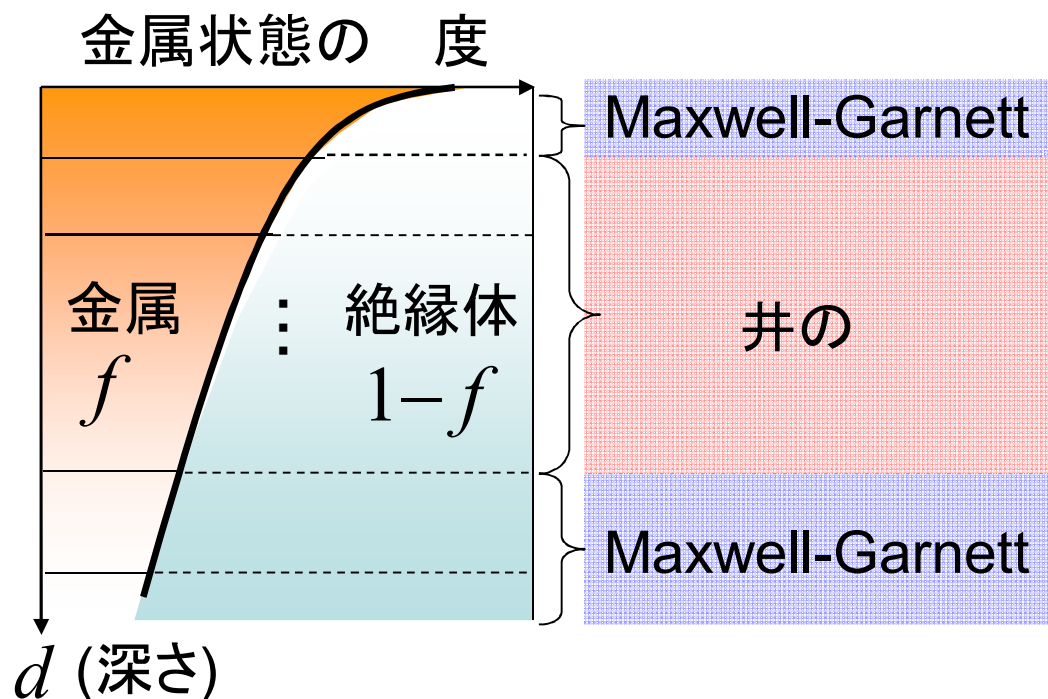
温度転移



光誘起相の過渡スペクトル: 高温相と、大きさ、形状が異なる

→ 励起光(近赤外)とプローブ光(THz)の進入長の違い?

多層膜モデル



・金属相と絶縁相の体比

$$f = \exp\left[-\frac{d}{a}\right]$$

a : 励起光の侵入長
~1 μm

ϵ_M : 高温相 (150 K)

ϵ_I : 絶縁相 (25 K)

有効媒質理論により、各層の誘電率を計算

厚分系

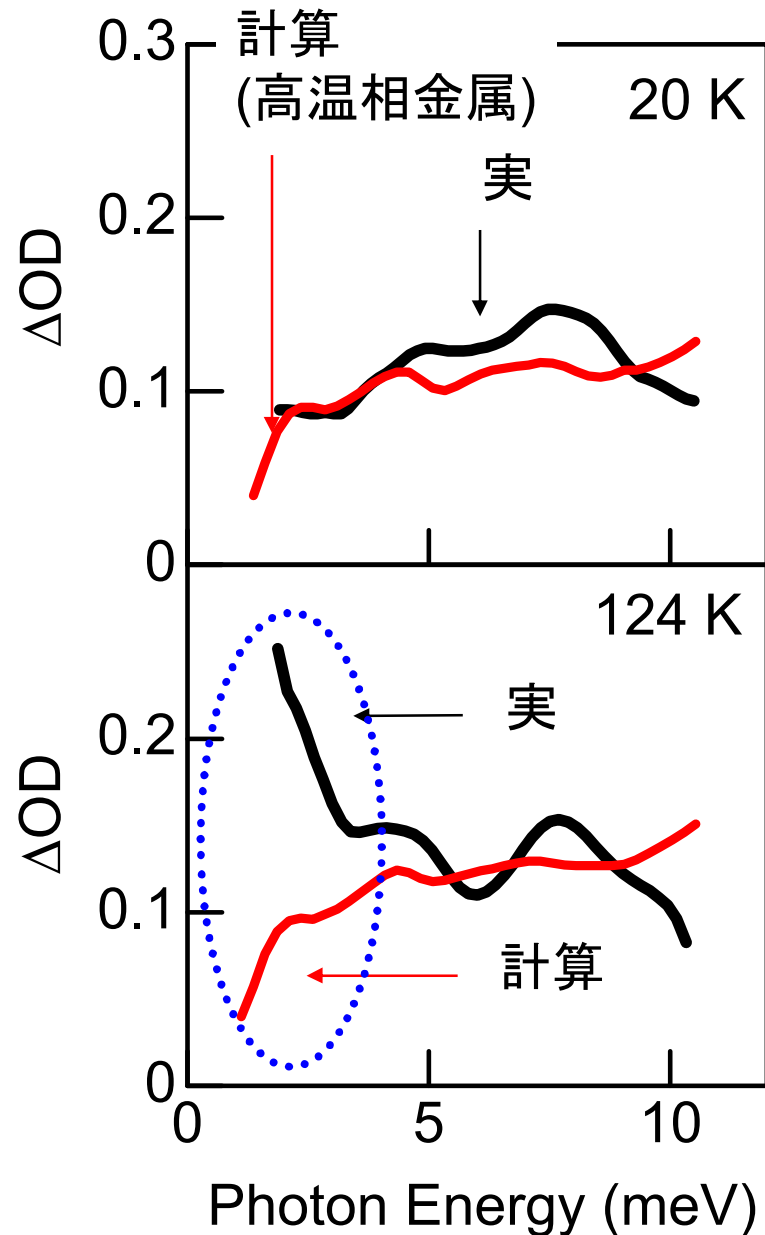
井の

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_I}{\epsilon_M + 2\epsilon_I} \left(\frac{\epsilon_M}{\epsilon_{\text{eff}}} \right)^{1/3} = (1-f) \quad 0.3 < f < 0.7$$

分系 Maxwell-Garnett

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_M}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_M} = f \frac{\epsilon_I - \epsilon_M}{\epsilon_I + 2\epsilon_M} \quad \begin{array}{l} 0 < f < 0.3 \\ 0.7 < f < 1 \end{array}$$

光誘起金属状態



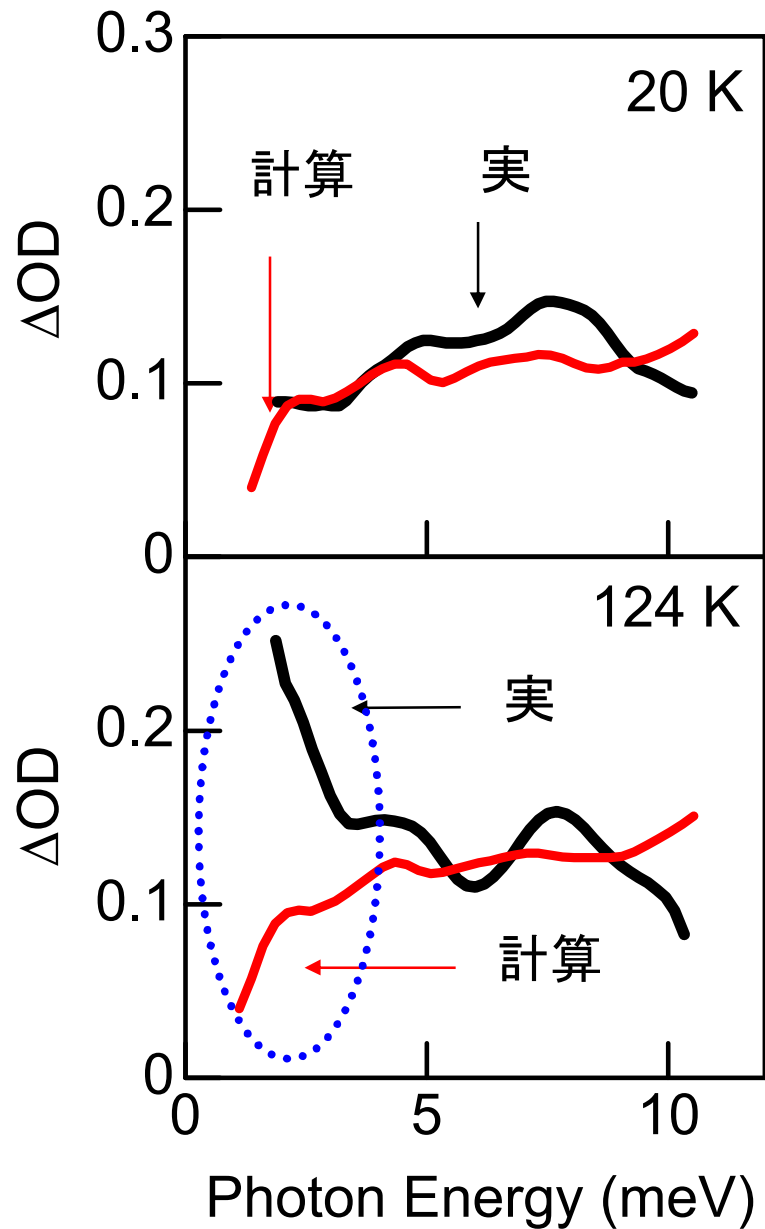
20 K

- ・高温相の金属状態と類似
(過減衰のプラズマ応答)

124 K

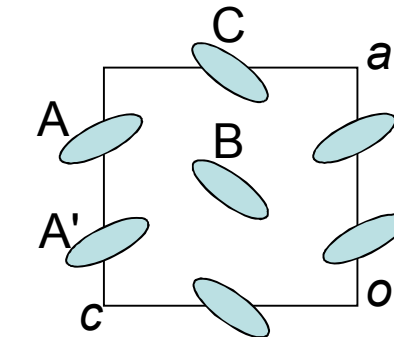
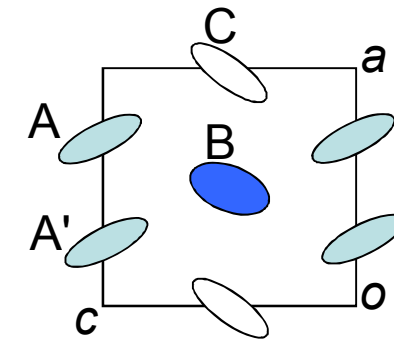
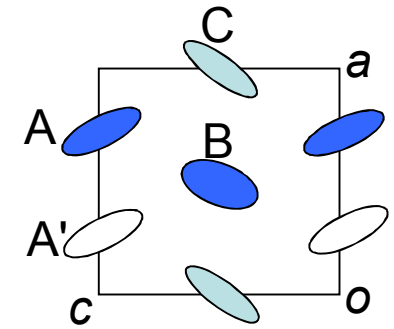
- ・高温相の金属状態と異なる
< 5meVに大きなスペクトル重率
→ よりドルーデに近い金属が生成??

光誘起金属状態

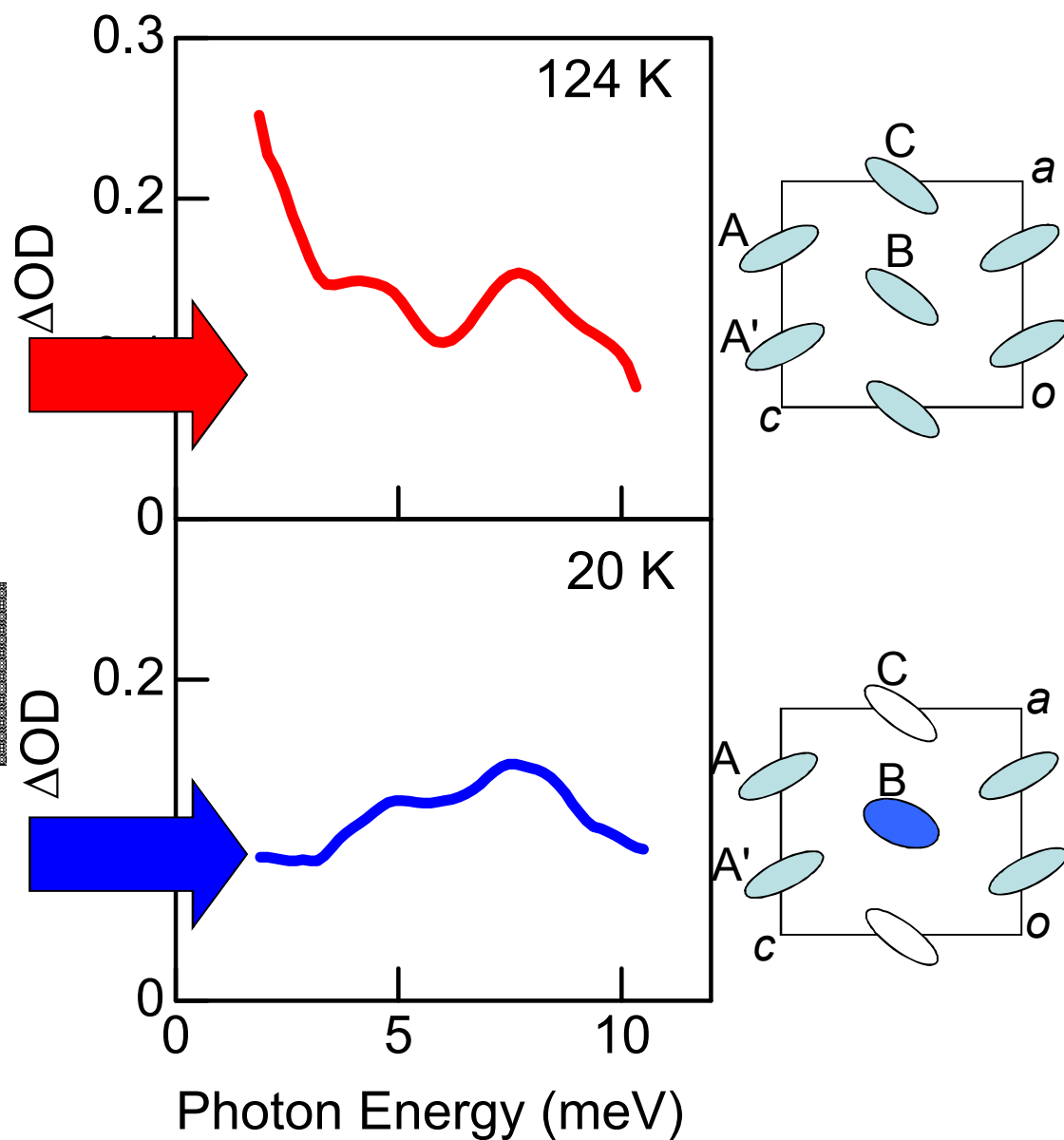
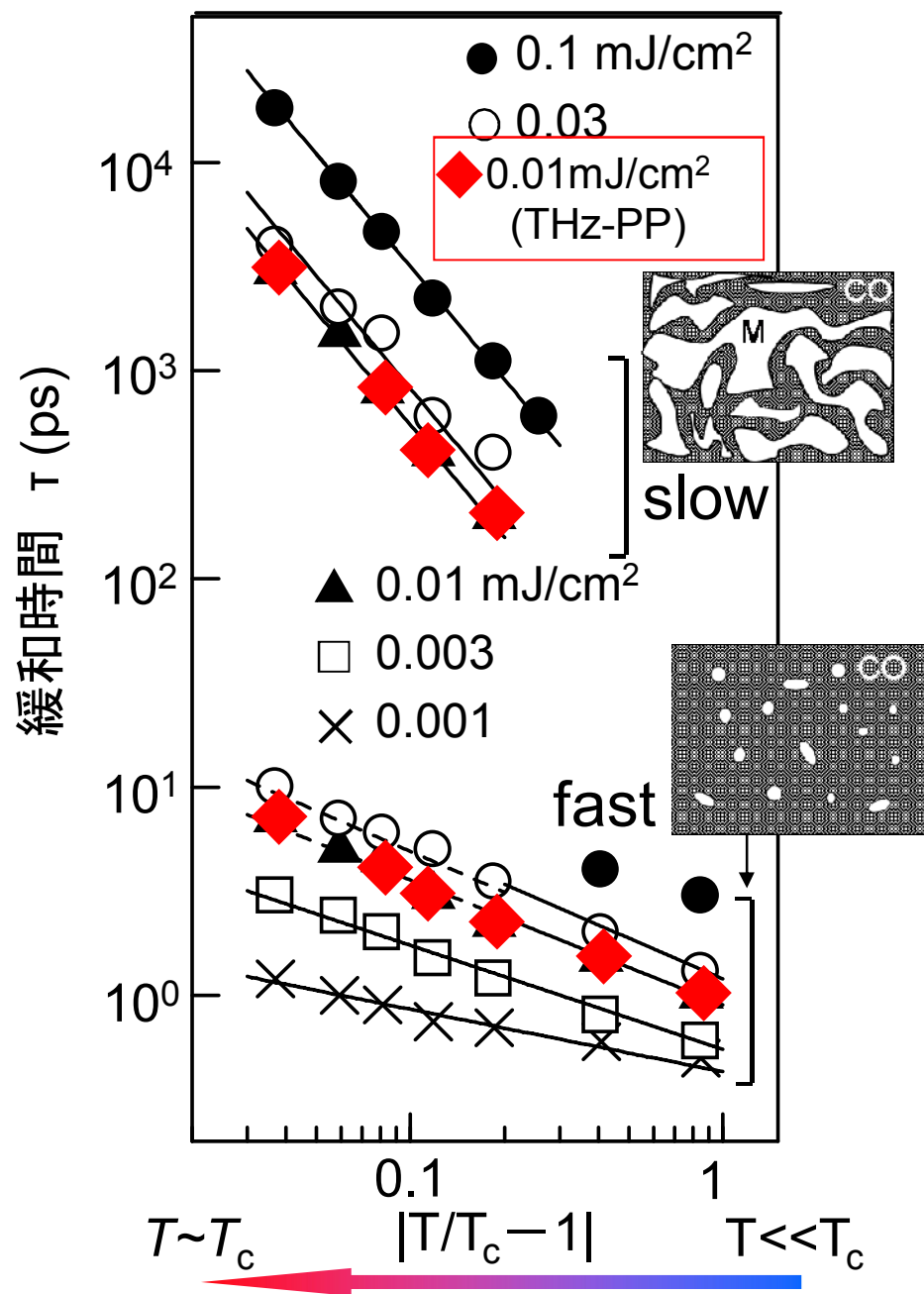


AA'の不均化は融解
BCは、不均化

AA'とBCいれの
不均化 融解



臨界減速



まとめ

近赤外励起-THzプローブ分光による α -(ET)₂I₃の光誘起相転移の

i) 定常測定 (THz時間領域分光)

- ・温度転移(電荷秩序-金属)にともなう THzスペクトルの変化を測定
金属相; デバイ型緩和モデルによつて (過減衰応答)

ii) 過渡測定 (近赤外励起-THzプローブ分光)

- ・光誘起金属状態の過渡吸収を観測
- ・温度、励起強度に依存したスペクトル形状の変化

20 K ($T \ll T_c$) ・ブロードなスペクトル ()

- ・高温相の金属状態()に類似の状態
(AA' は融解、BCは不均化 ?)

124 K ($T \sim T_c$) ・低エネルギー (<5 meV) にスペクトル重率
(長 , 強励起の)

- ・光誘起金属状態は、高温相とは異なる状態
(AA' BC 融解?)

まとめ 二次元有機伝導体(BEDT-TTF)₂Xの光誘起相転移

i) 光誘起絶縁体－金属転移の機構

- ・光による価数制御
- ・光による有効バンド幅 (U or t) 制御
- ・励起エネルギーによつて機構を

ii) 光誘起金属状態のテラヘルツ応答

- ・ 平衡相とは異なる”金属状態”

iii) 絶縁体－金属ドメイン壁の振動

今後の展開

- ・近赤外～中赤外 時間分解 の 上
- ・THzプローブ光の 域化 (> 10 THz)→中赤外と
- ・高強度THzによる相転移 (バンド幅制御→超伝導?)