



Title	強相関有機分子性結晶の超高速偏光分光 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	中川, 紘一
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第13987号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/78099
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Koichi_Nakagawa_abstract.pdf (論文内容の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士(工学) 氏名 中川 紘一

学位論文題名

強相関有機分子性結晶の超高速偏光分光

(Polarized ultrafast spectroscopy of strongly correlated organic molecular crystals)

電子相関はキャリア密度の小さい電子系で顕在化する、電子間の Coulomb エネルギーにもとづく物性パラメータである。典型的な強相関物質である銅酸化物高温超伝導体では電子相関が超伝導の発現に本質的な役割を果たすと考えられている。しかし高温超伝導体のキャリアドーピングによる物性制御はキャリア密度変化を通じた電子相関の制御であり、真に電子相関の効果を知らることが難しい。そこで本研究では化学圧力による電子相関制御が可能な有機分子性結晶 (BEDT-TTF)₂X に着目し、電子系の秩序構造に対する高感度検出が可能な超短パルス励起の偏光分光測定を実施した。

(BEDT-TTF)₂X は超伝導や電荷秩序を始め、電子相関がもたらす多様な電子物性の宝庫である。この物質系は BEDT-TTF 分子から構成される擬二次元伝導面と X で表される絶縁層の交互積層構造を有する。X に依存して BEDT-TTF 分子の配列パターンが変化し、ギリシャ文字を使って区別される。配列は電子バンド構造 (フィリング) を決定するため、電子相関を起源とする多様な電子物性が現れる。本研究では次の 2 つの配列に注目した。第一に着目したのは κ -(BEDT-TTF)₂X である。化学圧力による電子相関の変化が Mott 絶縁体-超伝導体転移を引き起こす点で高温超伝導体のキャリアドーピング特性と類似し、超伝導発現機構の関連性が示唆されてきた。しかし発現機構に直結する超伝導揺らぎや擬ギャップ電子状態の統一的理解は得られてない。第二に着目したのは θ -(BEDT-TTF)₂X である。化学圧力により電子相関と擬二次元伝導面内の分子が作る三角格子の正三角形対称性が変化し、長距離電荷秩序 (LRCO) 絶縁体-金属転移を引き起こす。これまでに LRCO の抑制に関して後者の正三角形対称性変化がもたらす電荷フラストレーションとの関連性が指摘されている。実際、いくつかの報告では複数の短距離電荷秩序 (SRCO) が共存する「電荷ガラス」が指摘されているが、測定が限定的であるため、新たな視点をもつ物性測定の適用が必要である。

可視光領域の超短パルス対を使った時間分解分光は外場耐性の低い有機分子性結晶に対し非破壊であり、バルク特性の観測が可能な物性測定である。また電子の非平衡状態がもたらす秩序変化を通して、他の測定とは異なる新たな視点から物性探索を可能にする。本研究では、ポンプ光励起により高エネルギー状態へ遷移した非平衡キャリアの緩和ダイナミクスをプローブ光の反射率変化として検出するポンププローブ分光を利用した。非平衡キャリア緩和はキャリア-フォノン間相互作用などにもとづくエネルギー散逸過程を反映し、電子秩序形成などに伴う Fermi エネルギー近傍のエネルギーギャップを高感度に検出可能である。また可視光領域での高い偏光制御性は、電子系の秩序や対称性の変化を反映する反射率変化として偏光応答の解析を可能にする。従来の高温超伝導体に対する研究から、キャリア緩和モデルや偏光応答解析の枠組みが確立されつつあるが、有機分子性結晶の超高速偏光分光は従来行われておらず、構造自由度がもたらす電子物性の多様性と非平衡偏光ダイナミクスの結びつきは未知の領域である。本研究では κ 型及び θ 型配列の (BEDT-TTF)₂X に超高速偏光分光を適用し、各配列の電子物性と化学圧力効果の検証を行った。

本論文は全五章で構成され、各章の概要は以下の通りである。

第一章の「序論」では、始めに電子相関の重要性と上記 2 種類の (BEDT-TTF)₂X の化学圧力による電子物性の変化を特徴づける典型的な電子相関を示す。また電子物性探索に対する超短パルス

光を用いた超高速偏光分光の意義を踏まえ、本研究の目的を明らかにする。

第二章の「超高速偏光分光」では測定原理を説明する。第三章、第四章で記す (BEDT-TTF)₂X の測定結果の評価に利用する理論モデルを合わせて記す。

第三章の「 κ -(BEDT-TTF)₂X の偏光ダイナミクス」では、化学圧力による電子相関の変化が Mott 絶縁体-超伝導転移を起こす κ 型結晶についてまとめる。始めに化学圧力について説明し、4 つの化合物の測定結果を示す。試料は (1) 超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂(κ -NCS)、(2) 超伝導体 κ -Br、(3) Mott 絶縁体 κ -d_{0.5}-Br、(4) Mott 絶縁体 κ -Cl である。電子相関は (1) から (4) の順に大きくなり、(3) の κ -d_{0.5}-Br は Mott 絶縁体-超伝導転移のほぼ直上に位置する。これらの偏光応答の温度特性から、(1) の κ -NCS 及び (2) の κ -Br では超伝導転移温度 (T_c) よりも遥かに高温から、擬ギャップ温度特性で特徴づけられる特異的な偏光異方応答の存在が明らかとなった。発現温度から擬ギャップの起源は BEDT-TTF 分子の立体構造秩序転移が関係する非平衡状態に特有な金属-絶縁体相分離にあると結論付けた。また (1) から (3) の試料では遅い緩和ダイナミクスで特徴づけられる超伝導応答が観測され、(1) の κ -NCS では T_c 以下でのみ、(2) の κ -Br はおよそ $2T_c \sim 20$ K 以下で、そして (3) の κ -d_{0.5}-Br では 18 K 以下で発現することを明らかにした。電子相関の強い物質で超伝導揺らぎが発達することは高温超伝導体のドーピング特性と定性的に等しい。(3) の κ -d_{0.5}-Br は重水素化された BEDT-TTF 分子を含む結晶であり、電気抵抗の温度特性からバルク超伝導転移の兆候を示さず Mott 絶縁体-超伝導転移近傍の絶縁体となる。したがって、観測された超伝導応答は絶縁体-超伝導体相分離状態を明確に示す。他方 (4) の κ -Cl では低温で超伝導応答を伴わず、Mott-Hubbard ギャップにもとづく擬ギャップ温度特性が観測され、(1) から (4) への化学置換による電子相関の系統性が検証できた。

第四章の「 θ -(BEDT-TTF)₂X の偏光ダイナミクス」では、化学圧力による BEDT-TTF 分子の正三角形対称性変化を特徴とする θ 型結晶についてまとめる。始めに化学圧力について説明し、2 つの化合物の測定結果を示す。試料は (1) ストライプ型の LRCO 転移を示す θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄(θ -RbZn) と (2) LRCO 抑制下にある短距離電荷秩序物質 θ -CsZn である。(1) の θ -RbZn は c 軸方向の水平ストライプ型 LRCO に関連付けられる偏光応答を示し、その振幅・緩和時間の温度特性は転移温度 $T_{CO} \sim 190$ K をもつ BCS ギャップを仮定したモデルにより再現された。このモデルは無機系の高温超伝導体や電荷密度波物質、スピン密度波物質などの大域的な電子秩序状態の評価に用いられてきたが、有機分子性結晶の電子相転移への適用可能性は本研究で初めて示された。他方 (2) の θ -CsZn では c 軸方向の偏光応答が観測されたが LRCO 転移の兆候は見られず、約 150 K 以下で降温に伴い偏光応答の異方性が減少することを発見した。これは c 軸方向の電荷不均一性 (CD) が全温度領域において支配的であるが、低温では c 軸以外の方向の CD が発達すること、すなわち、水平型や対角型などの SRCO が共存・競合する電荷ガラスの電子秩序構造を反映した結果であると考えられる。

第五章の「まとめ」では、非平衡偏光キャリア応答から明らかとなった κ 型、 θ 型配列の (BEDT-TTF)₂X 試料の電子物性の特徴と、各配列の化学圧力がもたらす電子相関効果についてまとめる。