HOKKAIDO UNIVERSITY

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
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13987号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78099
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Koichi_Nakagawa_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称　博士 (工学)　氏名　中川紘一

審査担当者　主　査　教　授　戸田 泰則
副　査　教　授　丹田 聡
副　査　教　授　森田 隆二
副　査　准教授　市村 晃一

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。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 $(BEDT\text{-}TTF)_2X$ 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および解析を実現した。

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、電子相関の重要性と上記 2 種類の $(BEDT\text{-}TTF)_2X$ 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図を概観する。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-$(BEDT\text{-}TTF)_2X$ 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–超伝導転移を誘起する κ 型結晶について測定結果をまとめる。試料は (1) 超伝導体 κ-$(BEDT\text{-}TTF)_2Cu(NCS)_2$($\kappa$-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-超伝導体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る。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する。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する。(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示する。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-$(BEDT\text{-}TTF)_2X$ 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。試料は (1) ストライプ型の長距離電荷

秩序 (LRCO) 転移を示す θ-(BEDT-TTF)$_2$RbZn(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 $T_{\mathrm{CO}} \sim 190$ 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短距離電荷秩序 (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。

これを要するに、著者は κ 型及び θ 型配列の (BEDT-TTF)$_2X$ の電子物性に対し、超短パルス誘起の非平衡キャリアによる偏光応答に着目した測定技術および解析手法を確立し、相分離にもとづく擬ギャップ形成、電子相関と整合する超伝導揺らぎの発達、化学圧力由来の電荷秩序相関を明らかにした。これらは光物性、強相関物理、物理工学に関する重要かつ新しい知見を与えるものであり、応用物理学に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。