HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	強相関有機分子性結晶の超高速偏光分光
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k13987
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/80532
Type	doctoral thesis
File Information	Koichi_Nakagawa.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文

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

北海道大学 大学院工学院

応用物理学専攻

中川 紘一

2020 年 2 月

目次

第 1 章　序論 1

1.1　研究背景 1

1.1.1　電子相関 1

1.1.2　強相関有機分子性結晶 3

1.1.3　超高速偏光分光 7

1.2　本論文の目的 8

1.3　本論文の構成 8

第 2 章　超高速偏光分光 9

2.1　本章の目的 9

2.2　非平衡キャリア緩和のモデル 9

2.2.1　非平衡キャリア密度の温度特性 9

2.2.2　非平衡キャリア緩和時間の温度特性 14

2.2.3　非平衡キャリア密度の励起強度特性 15

2.3　非平衡偏光応答 17

2.4　本研究における測定 20

第 3 章　κ-(BEDT-TTF)$_2X$ の非平衡偏光ダイナミクス 25

3.1　本章の目的 25

3.2　基本物性 25

3.3　超伝導体 κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$ 31

3.3.1　擬ギャップ応答の温度特性 31

3.3.2　超伝導応答の温度特性 37

3.3.3　偏光応答のポンプ光強度特性 40

3.3.4　本節のまとめ 40

3.4　超伝導体 κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br 40

3.4.1　擬ギャップ応答の温度特性 41

3.4.2　超伝導応答の温度特性 44

3.4.3　偏光応答のポンプ光強度特性 47

3.4.4 本節のまとめ 49
3.5 Mott 絶縁体 κ-[(d-BEDT-TTF)$_{0.5}$(h-BEDT-TTF)$_{0.5}$]$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br 49
3.5.1 重水素置換効果 50
3.5.2 超伝導応答の温度特性 51
3.5.3 偏光応答のポンプ光強度特性 55
3.5.4 本節のまとめ 55
3.6 Mott 絶縁体 κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl 56
3.6.1 擬ギャップ応答の温度特性 56
3.6.2 偏光応答のポンプ光強度特性 60
3.6.3 本節のまとめ 60
3.7 本章のまとめ 61

第 4 章 θ-(BEDT-TTF)$_2X$ の非平衡偏光ダイナミクス 63
4.1 本章の目的 63
4.2 基本物性 63
4.3 電荷秩序絶縁体 θ-(BEDT-TTF)$_2$RbZn(SCN)$_4$ 69
4.3.1 電荷秩序応答の温度特性 69
4.3.2 偏光応答のポンプ光強度特性 73
4.3.3 本節のまとめ 73
4.4 短距離電荷秩序物質 θ-(BEDT-TTF)$_2$CsZn(SCN)$_4$ 74
4.4.1 電荷秩序応答の温度特性 74
4.4.2 偏光応答のポンプ光強度特性 79
4.4.3 本節のまとめ 79
4.5 本章のまとめ 80

第 5 章 まとめ 83

付録 A κ 結晶のポンプ偏光特性 85

参考文献 87

発表リスト 99

謝辞 103

第 1 章

序論

1.1 研究背景

1.1.1 電子相関

Hubbard モデル

物質中の伝導を担う電子やホールなどのキャリア間には Coulomb 斥力相互作用にもとづく電子相関が働く．一般的な金属の伝導キャリアに関するバンド描像では，電子相関が無視され，キャリアは周期ポテンシャル中の自由粒子として扱われる．これは金属中の無数の伝導キャリアの相関運動によりキャリア間の電子相関が相殺されるためである．この相殺は遮蔽効果と呼ばれる．また，Fermi 液体金属理論では，電子相関の効果を電子の有効質量の増大として扱い，電子相関の弱い場合の標準的なモデルとなっている．しかしキャリア密度の十分小さい電子系では，遮蔽効果がほどんど得られないため電子相関の効果が顕著に現れる．キャリアの運動が電子相関により制限されることは，バンド絶縁体とは異なる描像の絶縁体をもたらす．

キャリアが局在化する程に電子相関が強い場合は Hubbard モデル [1] が有効である．このモデルでは電子相関の効果が最も簡単な形で取り入れられており，単一バンドを考えたときのハミルトニアンは，

$$H = -t \sum_{i,j,\sigma=\uparrow,\downarrow} (c^{\dagger}_{i,\sigma} c_{j,\sigma} + c^{\dagger}_{j,\sigma} c_{i,\sigma}) + U \sum_{i} n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \tag{1.1}$$

で表される．ここで，t は隣接サイト i, j 間の移動積分，U はオンサイト Coulomb エネルギーを表し，$c_{i,\sigma}$ と $n_{i,\sigma}(= c^{\dagger}_{i,\sigma} c_{i,\sigma})$ はそれぞれサイト i 上のスピンの向きが $\sigma(=\uparrow,\downarrow)$ のキャリアの消滅演算子と数演算子である．同一サイトに二つキャリアがくる場合のエネルギー上昇を表す第二項が，隣接サイト間のキャリアの運動エネルギーを表す第一項と同程度かそれより大きい場合，キャリアの運動は大きく制限される．図 1.1 は，原子サイトとキャリアの数が等しい 1/2 フィリング金属が，非常に大きい U により絶縁化した場合の模式図であり，このように各サイト上で電子軌道が局在化すると Mott 絶縁体（MI）となる．

Hubbard モデルは非常に単純化されたモデルではあるが，t と U の比，すなわち実効的な電子相関である U/t が電子物性を支配していることを明確に示す．キャリアの波動関数の局在状態な

ど研究した P. Anderson は 1972 年に論文”More is different” [2] を発表した．原子や分子の凝集体である結晶で発現する，電子相関が引き金となって現れる電子物性は非常に多様であり，興味深く，強相関電子系は物性物理学における重要な分野となった．本研究では Coulomb 斥力相互作用にもとづく電子相関について，オンサイトなどの相関距離を区別する必要がない場合に，単に電子相関と記すことがある．

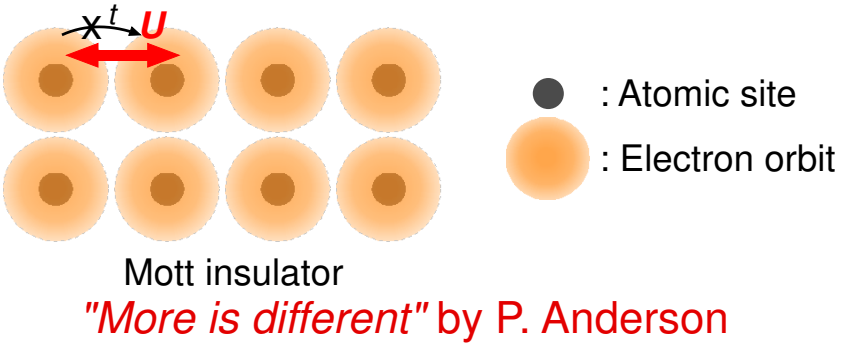


図 1.1　強い電子相関により格子サイトとキャリア数が等しい 1/2 フィリング金属が Mott 絶縁化した場合の模式図．

高温超伝導体

電子相関の研究の中でも，その重要性が最も広く認識されるようになったのは，1986 年の YBCO 系銅酸化物高温超伝導体の発見 [3] にある．超伝導（SC）は，電子間に働く引力相互作用が引き金で生じる電子対凝縮が，巨視的な量子状態として顕在化する電子相転移現象である．現在でも，高温超伝導体を始めとした非従来型超伝導の統一的な発現（引力）機構の解明は物性物理学上の未解決課題のひとつであり，また室温超伝導の実現は応用上極めて重要と考えられてきた．高温超伝導発現における電子相関の本質的な重要性は，銅酸化物超伝導体が本来，非常に強い電子相関によりキャリアが局在化した絶縁体であり，キャリアドーピングにより SC が発現することから理解できる．

図 1.2(a) は典型的な高温超伝導体 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$（Bi2212）[4] の温度－ドーピング特性を表す電子相図である．ノンドープの母物質は強い電子相関によりキャリアが局在した反強磁性秩序絶縁体（AFI）であるが，ドープ量の増大に伴い SC が発現し，超伝導転移温度（T_c）がドーム型の特性を示す．また，Fermi エネルギー準位近傍の電子状態密度の減少で特徴づけられる擬ギャップ（PG）やバルクコヒーレンスを伴わず，有限の超伝導電子対密度で特徴づけられる超伝導揺らぎ（FSC）の温度領域がドープ量に大きく依存することが注目されてきた [5–7]．

しかし，キャリアドーピングはキャリア密度の変化を通じた電子相関の制御である．図 1.2(b), (c) は銅酸化物超伝導体のキャリアドーピングの模式図を示す．典型的に銅酸化物超伝導体では，擬二次元伝導を担う CuO 面とブロック層の交互積層構造を有し，CuO 面で SC が発現する．

図 1.2(b) のように母物質は Fermi エネルギー準位近傍に数 eV 程度の比較的大きな Hubbard ギャップが開く AFI である．図 1.2(c) に示すように，キャリアドーピングは CuO 面のキャリア供給数を減少させるため，電子相関が小さくなりキャリアが運動量を獲得する．よって，銅酸化物超伝導体のキャリアドーピングはキャリア密度の変化を通じた電子相関の制御であり，電子相関の独立制御を目指した，より理想的な電子系が必要となる．

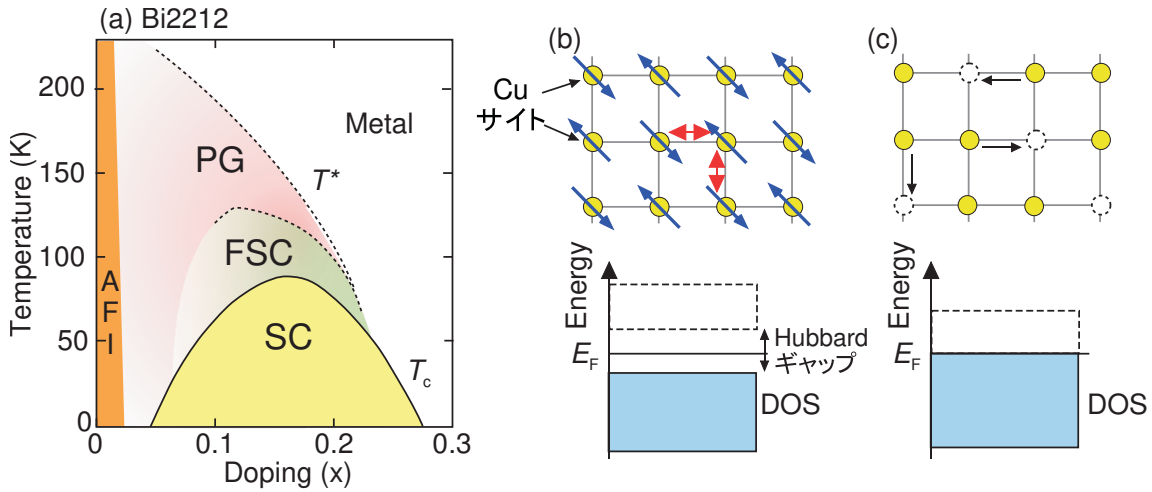


図 1.2　(a) 典型的な銅酸化物超伝導体 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$（Bi2212）の温度－ドーピング特性を表す電子相図．PG，FSC，SC，及び AFI はそれぞれ擬ギャップ，超伝導揺らぎ，超伝導，反強磁性秩序絶縁体の領域を示す．ここでは各電子状態の発現温度領域のドーピング特性を示しており，低温での共存や競合状態は考慮していない．(b) 反強磁性秩序絶縁体，(c) 金属状態における高温超伝導体の伝導層キャリアとバンドの模式図．

1.1.2　強相関有機分子性結晶

有機分子性導体

そこで本研究では構造の柔軟性から電子相関を制御可能である有機分子性結晶に注目した．当該分野は 1954 年の高い伝導性を示すペリレン－臭素電荷移動錯体 [8] の発見に起源をもつと考えられている．この物質は非常に不安定だが，1960 年及び 1970 年には安定なアクセプター TCNQ（テトラシアノキノジメタン）[9] 及びドナー TTF（テトラチアフルバレン）[10] を含む擬二次元有機導体 TTF-TCNQ が 50 K 程度で高い伝導性を示すことが報告された [11]．これらの研究では，1964 年に Little が提案した分子分極誘起の電子間引力相互作用が室温超伝導を実現するモデル [12] の実現を目指したと考えられる．今でもなお，このモデルは実際の物質で実現されていないが，その原因は 1955 年に Peierls が指摘した [13]，低次元電子系の Fermi 面の不安定性に起因する電荷密度波（CDW）転移による金属–絶縁体転移が避けられないためだと考えられていた．

ところが 1980 年に，最初の有機超伝導体が発見された．高圧 (12 kbar) 下の $(TMTSF)_2PF_6$

（ドナー TMTSF:テトラメチルテトラセレナフルバレン（図 1.3(a)））[14] で，その T_c は約 0.9 K だった．$(TMTSF)_2X$ 系は本来，擬一次元導体であるが，SC 発現には二次元から三次元的な伝導性が重要であることが指摘された．その後，ドナー BEDT-TTF（ビス (エチレンジチオ) テトラチアフルバレン（図 1.3(b)））[15] を含む擬二次元導体の研究が盛んに行われ，常圧下で SC を示す $T_c = 1.5$ の β-$(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$ が発見された [16].「β」などのギリシャ文字は、$(BEDT\text{-}TTF)_2X$ の擬二次元伝導面を構成する BEDT-TTF 分子の配列を区別する．現在までに α や θ，κ などの他の配列でも SC が発現することが分かっている．

$(BEDT\text{-}TTF)_2X$

$(BEDT\text{-}TTF)_2X$ では，分子配列の多様性や化学圧力による電子相関の制御性から電子相関に起因する多様な電子物性が発現する．BEDT-TTF 分子は本来閉殻であり，単に凝集しても伝導性は生じないが，電子供給性の高いドナー分子であることから，電子受容性のあるアニオン X と組み合わせることで伝導性が発現する．図 1.3(c) は $(BEDT\text{-}TTF)_2X$ の構造の模式図を示し，BEDT-TTF 分子から成る擬二次元伝導層とアニオン X から成る絶縁層の交互積層構造である．BEDT-TTF 分子がアニオンに -1 価の電子を供給することで，最外殻分子軌道に分子当たり $+0.5$ 価のホールが導入されるホール伝導系である．面内伝導性は BEDT-TTF 分子間のパイ軌道が担う．図 1.3(d) は代表的な κ 型の分子配列の模式図である．κ 型配列では二分子で一つのサイトと見なせるダイマー（二量体）が形成される．ダイマー間の移動積分（t_{inter}）とオンサイト Coulomb エネルギー（U）から，実効的な電子相関を U/t_{inter} と考えることができる．

ファンデルワールス結合により凝集する有機分子性結晶は構造に柔軟性があり，一連の $(BEDT\text{-}TTF)_2X$ では静水圧力あるいは元素置換にもとづく化学圧力により電子相関の独立制御が実現できる．例えば κ-$(BEDT\text{-}TTF)_2X$ では圧力が，ダイマー間の相関である t_{inter} を増大する一方で，局所的な相関の U の変化は小さいと考えることができ，その結果，電子相関をキャリア密度の変化を伴わずに制御できる．したがって，有機分子性結晶では圧力により強相関電子系の最も中心的な役割を果たす電子相関を独立制御できる．

κ-$(BEDT\text{-}TTF)_2X$

本研究では多様な電子物性が発現する $(BEDT\text{-}TTF)_2X$ の中でも，特徴的な化学圧力特性を示す二種類の分子配列の結晶に注目した．一つ目は，先に代表的な配列として挙げた，BEDT-TTF 分子に強いダイマー化が見られる κ-$(BEDT\text{-}TTF)_2X$ [17] である．その電子相図を図 1.4(a) に示す．横軸は圧力であり，$X = Cu[N(CN)_2]Cl$ の静水圧力による電子相関の変化と，アニオン X の $Cu[N(CN)_2]Br$，$Cu(NCS)_2$ への元素置換による化学圧力がもたらす電子相関の変化が同等であることを示している．第 3 章で説明するように，ダイマーを形成する κ 型配列結晶の電子バンドは 1/2 フィリングで，最も電子相関の強い領域では高温で MI 相，低温では AFI 相が現

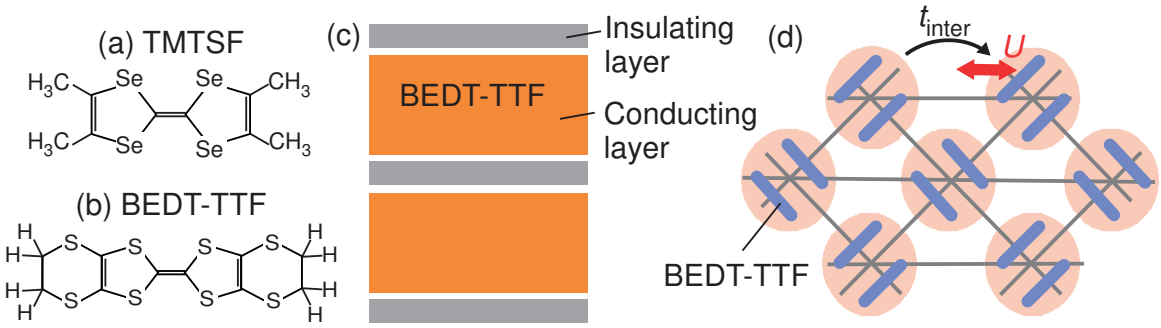


図 1.3 (a), (b) TMTSF，BEDT-TTF 分子の構造．(c) 擬二次元導体 $(BEDT\text{-}TTF)_2X$ の積層構造の模式図．(d) $(BEDT\text{-}TTF)_2X$ の代表的な分子配列をもつ κ 型結晶の模式図．t_{inter} 及び U はダイマー間の移動積分およびオンサイト Coulomb エネルギーを表す．

れる．圧力は電子相関を減少させ，一次の MI-SC 転移が起きる．κ 型有機超伝導体の T_c は比較的高い 10 K 程度であり通常の液体ヘリウムにより SC を観測できる．これまで Bi2212 のドーピング特性と似ていることから超伝導発現機構の関連性が指摘されてきたが [18]，PG の有無や FSC についての統一的な見解は得られていない．更にこの配列の結晶では，電子物性と有機分子性結晶に特有な隠れた構造自由度との関係性が考えられる．その自由度は，図 1.4(b) に模式的に示すような BEDT-TTF 分子の対称軸回りの角度振動である秤動運動に起因する．一連の κ 型結晶では相図の点線で示したガラス的構造転移温度（$T_g = 70 - 100$ K）以下で秤動運動の熱揺らぎが小さくなると考えられている [19–22]．各分子の立体構造は電子－格子相互作用を通じて分子軌道あるいはパイ軌道に影響を与えると考えられるため，有機分子性結晶特有の自由度と電子物性の関連性の調査は電子物性に新たな視点をもたらし得る．

θ-$(BEDT\text{-}TTF)_2X$

二つ目は，近年その電子物性が注目を集めている θ 型配列をもつ結晶である [23]．図 1.4(c) は θ-$(BEDT\text{-}TTF)_2MZn(SCN)_4$（$M$ = Rb, Cs）の電子相図を示す．第 4 章で説明するように，θ 型配列ではモノマー（単量体）の BEDT-TTF 分子がサイトとして振る舞うため，1/4 フィリングとなる．この相図の横軸はモノマー間の移動積分（電子相関）及び伝導面の BEDT-TTF 分子がなす三角格子の正三角形対称性に対応させられる．ここで，正三角形対称性は三角格子を辺 c と二辺 p から成る二等辺三角形で近似的に考えた場合の c/p である [23, 24]．c/p が 1 に近いほど正三角形対称性が高い．圧力は電子相関と正三角形対称性を変化をさせ，長距離電荷秩序（LRCO）絶縁体–金属転移が起きる．相図の左側に位置する M =Rb 塩では転移温度 T_{CO} ∼190 K で格子変調を伴うストライプ型の LRCO 転移が起きる．一方，右側の Cs 塩では LRCO 転移が抑制され，LRCO の一次転移の性質から低温で短距離電荷秩序（SRCO）状態を考えることができる．しかし近年，この LRCO の抑制下において高い正三角形対称性により生じる幾何学的な電荷フラストレーションの効果が指摘されるようになった [25–27]．図 1.4(d) のように反強磁

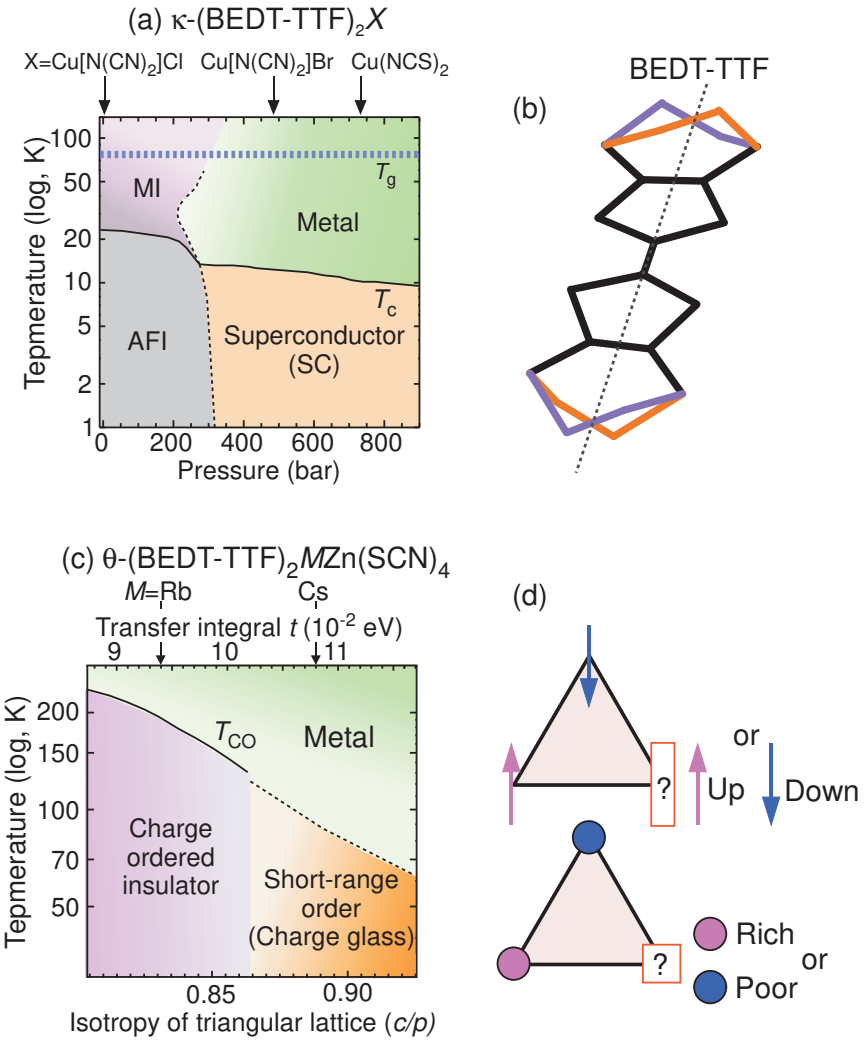


図 1.4 (a) κ-(BEDT-TTF)$_2X$（X = Cu[N(CN)$_2$]Cl，Cu[N(CN)$_2$]Br，Cu(NCS)$_2$）の温度－圧力特性．MI, AFI はそれぞれ Mott 絶縁体，反強磁性秩序絶縁体を表す．T_c 及び T_g はそれぞれ超伝導転移温度及びガラス的構造転移温度である．(b) κ 型配列の結晶中における BEDT-TTF 分子の構造自由度の模式図．(c) θ-(BEDT-TTF)$_2M$Zn(SCN)$_4$（M = Rb, Cs）の温度－圧力特性．T_{CO} は長距離電荷秩序転移温度である．(d) 三角格子系におけるフラストレーションの概念図．

性相関をもつ二次元スピン三角格子系ではスピンフラストレーションが長距離スピン秩序を抑制し，量子スピン液体や短距離秩序をもつスピンガラスなどが発現する [28,29]．したがって，類推から，電荷自由度のある三角格子系では，電荷フラストレーションにより LRCO が抑制されると，量子電荷液体や低温で短距離秩序が凍結した電荷ガラスなどの特異的な電子状態を考えることができる．しかし，従来の θ 型結晶の電荷秩序状態は事実上，電気抵抗ノイズ測定及び X 線散乱測定 [25–27] などの限定的な物性測定から議論されており，新たな視点から調査する必要がある．

1.1.3　超高速偏光分光

そこで本研究では上記の 2 種の配列を有する $(BEDT\text{-}TTF)_2X$ に対し超高速偏光分光を実施した．有機分子性結晶は外場耐性が低く，従来の角度分解型光電子分光 (ARPES) の適用困難性などから，電子秩序に関連する電子物性測定は限られていた．一方で，可視光領域の超短パルス対を利用した時間分解ポンププローブ分光では，有機分子性結晶の非破壊測定が実現でき，また数 μm 程度の光学侵入長により，バルク電子物性を反映した電子応答検出が期待できる．

本研究では図 1.5 の概念図に示すような波長の異なるポンプ光とプローブ光を利用した二色同軸ポンププローブ分光を実施した．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がプローブ光の過渡反射率変化として検出される．非平衡キャリアのキャリア–キャリア間やキャリア–フォノン間などの非弾性散乱過程を伴う緩和過程の観測により，電子秩序形成などに伴う Fermi エネルギー準位近傍のエネルギーギャップを高感度に検出できる．特に過渡反射率変化の振幅や緩和時間の温度特性はギャップ形成を伴う電子状態変化を特徴づけることができる．

更に本研究では，可視領域での高い偏光制御性にもとづき，プローブ偏光応答解析を実施した．図 1.5 中に示されるように，プローブ偏光は半波長板により制御され，各プローブ偏光角度ごとに測定された過渡反射率変化がプローブ偏光応答をなす．Bi2212 の従来研究 [30] では，プローブ偏光応答が PG や SC の対称性をそれぞれ反映し，局所的や大域的な電子秩序状態における光学遷移の異方性に起因する応答検出の可能性が指摘された．

高温超伝導体などに対する従来研究から，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 [30–33]，有機分子性結晶への超高速偏光分光の適用は本研究で初めて行われた．したがって，$(BEDT\text{-}TTF)_2X$ の各分子配列や圧力特性，分子の立体構造の自由度がもたらす電子物性の多様性と非平衡偏光キャリアとの結びつきは未知の領域である．

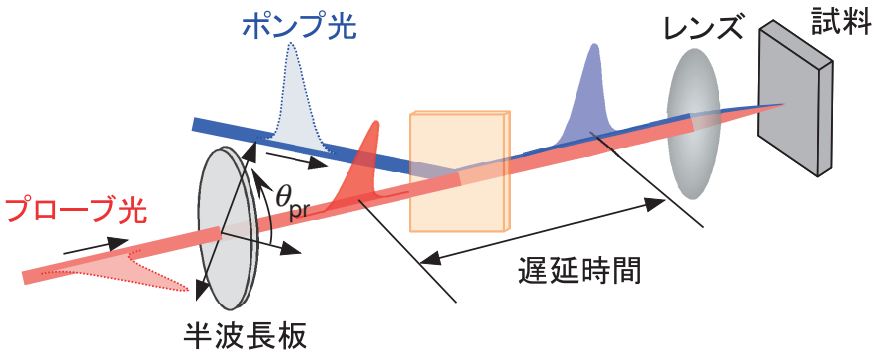


図 1.5　本研究で実施した二色同軸ポンププローブ分光の概念図．

1.2　本論文の目的

本研究では κ 型及び θ 型の分子配列の (BEDT-TTF)$_2X$ に対し超高速偏光分光を実施し，非平衡偏光キャリア緩和応答から電子物性を特徴づけることを目的とした．上述の通り，有機分子性結晶では構造の柔軟性から圧力による電子相関の独立制御が可能である．第一に着目した κ 型結晶では化学圧力による電子相関の変化が特徴的な MI-SC 転移をもたらす．本研究では PG の有無，及び FSC を特徴づけることを目指した．第二の θ 型結晶では化学圧力が LRCO–金属転移をもたらし，正三角形対称性による電荷フラストレーションの効果が指摘されてきた．そこで LRCO とその抑制下における非平衡偏光応答を調査した．(BEDT-TTF)$_2X$ の構造の多様性がもたらす電子物性と非平衡偏光応答の結びつきは未知の領域であり，電子相関に関わる電子物性物理学に新たな知見をもたらすことが期待できる．

1.3　本論文の構成

本論文は全 5 章で構成される．

第 2 章では，超高速偏光分光の測定原理を説明する．第 3 章，第 4 章で測定結果の評価に利用した現象論的モデルを合わせて記す．

第 3 章では，κ 型結晶の基本物性と測定結果についてまとめる．試料は SC を示す (1) κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$ (κ-NCS), (2) κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br (κ-Br), そして MI である (3) κ-[(d-BEDT-TTF)$_{0.5}$(h-BEDT-TTF)$_{0.5}$]$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br (κ-d$_{0.5}$-Br)，(4) κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl (κ-Cl) である．電子相関は (1) から (4) の順に大きくなる．(3) の κ-d$_{0.5}$-Br が MI-SC 転移のほぼ直上に位置する．

第 4 章では，θ 型結晶の基本物性と測定結果についてまとめる．試料は (1) LRCO 絶縁体 θ-(BEDT-TTF)$_2$RbZn(SCN)$_4$(θ-RbZn) と，(2) SRCO 物質 θ-(BEDT-TTF)$_2$CsZn(SCN)$_4$(θ-CsZn) である．

第 5 章では，本研究で明らかとなった事項をまとめる．

第 2 章

超高速偏光分光

2.1　本章の目的

本章では超高速偏光分光の原理を説明する．銅酸化物高温超伝導体における従来の SC や PG の理論的・実験的研究で確立されつつある現象論的モデルは，第 3 章，第 4 章で示す有機分子性結晶の非平衡偏光応答を理解する上で重要である．始めに非平衡キャリア密度の温度特性に関する二つのモデル [31] と緩和時間の温度特性に関するモデル [32]，そして非平衡キャリア密度の励起強度特性に関するモデル [33] を紹介する．また近年報告されたプローブ偏光応答解析を紹介し，偏光応答と電子秩序の関係性について説明する．最後に本研究で実施した測定について説明する．

2.2　非平衡キャリア緩和のモデル

2.2.1　非平衡キャリア密度の温度特性

キャリアとフォノンの準熱平衡化

Kabanov らは銅酸化物高温超伝導体 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ における過渡透過率変化が T_c や T^* 近傍以下で特徴的な温度特性を示すことを発見し [31]，次のように説明した．

定常状態の試料にポンプ光パルスが照射されると，高エネルギー状態への遷移にもとづき Fermi エネルギーより遥かに高エネルギーの非平衡キャリアが生成される．非平衡キャリアは，キャリアーキャリア間（e-e）及びキャリアーフォノン間 (e-ph) の非弾性散乱などにより数百フェムト秒程度で Fermi エネルギーより数十 meV だけ高いエネルギー状態へ緩和する [34, 35]．図 2.1 のように，Fermi エネルギー準位近傍に大きさが 2Δ のギャップがあるとき，非平衡キャリアはギャップ上端に溜まる．その後ギャップ上端の非平衡キャリアはギャップ下端へ緩和するが，試料のポンプ光侵入領域内外や試料基盤などを含めたフォノンバスへ放出された $\hbar\omega > 2\Delta$（$\hbar$：Dirac 定数，ω：フォノンの周波数）の高エネルギーフォノン（HEP）はギャップ下端のキャリアを再励起することができる．このとき低エネルギーフォノン（$\hbar\omega < 2\Delta$）はキャリアの再励起

に直接寄与しない．したがってキャリアの再励起は HEP が消滅するまで繰り返される [36]．このような，ギャップ状態における非平衡キャリアの緩和遅延はフォノンボトルネック効果と呼ばれる．この効果によりギャップ上端の非平衡キャリアはキャリア–フォノン間散乱が起き始める 1 ピコ秒程度以上の長い時間スケールに渡り強い影響を受けるため [35]，非平衡キャリアと HEP の準熱平衡状態を仮定することができる [31]．

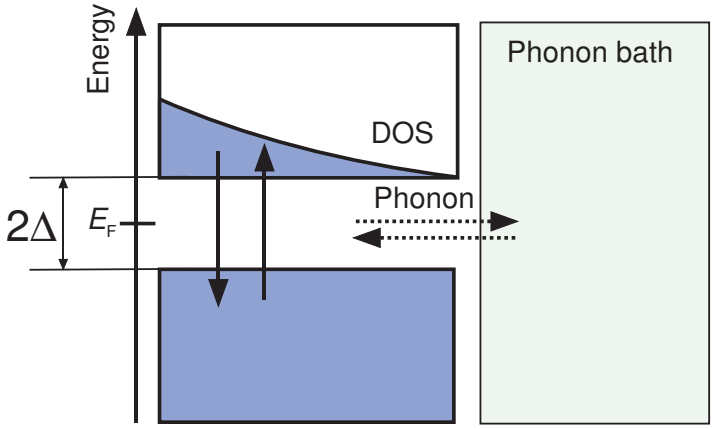


図 2.1　Fermi エネルギー（E_F）準位近傍に大きさが 2Δ のエネルギーギャップがある場合の非平衡キャリア緩和の概念図．

そしてプローブ光の過渡応答変化がギャップ上端の非平衡キャリア密度を反映する過程は次のように計算される [31]．本研究では過渡反射率変化を測定したため，過渡応答変化を $\Delta R/R$ と書く．非平衡キャリア密度，プローブ光の遷移双極子行列，非占有終状態をそれぞれ n_{pe}，M_{ij}，ρ_f とすると，

$$\left|\frac{\Delta R}{R}\right| \propto -n_{pe}\rho_f |M_{ij}|^2 \tag{2.1}$$

の関係がある．非平衡キャリアと HEP は準熱平衡的に考えることできるため，キャリア分布 f_ϵ，フォノン分布 n_{ω_q} は，それぞれ

$$f_\epsilon = \frac{1}{\exp\left(\dfrac{\epsilon}{k_B T'} + 1\right)}, \tag{2.2}$$

$$n_{\omega_q} = \begin{cases} \dfrac{1}{\exp\left(\dfrac{\hbar\omega_q}{k_B T}\right) - 1} & (\hbar\omega_q < 2\Delta), \\ \dfrac{1}{\exp\left(\dfrac{\hbar\omega_q}{k_B T'}\right) - 1} & (\hbar\omega_q > 2\Delta), \end{cases} \tag{2.3}$$

と書くことができる [31]．ここで，T と $T'(> T)$ はそれぞれ，ポンプ光入射前の格子温度と入射後のキャリア温度，もしくは $\hbar\omega_q > 2\Delta$ の HEP の温度である．

ギャップ上端の非平衡キャリア密度である n_{pe} は，キャリアの全エネルギー（E_T）とフォノン

の全エネルギー（$E_T^{\rm ph}$），そしてポンプ光により与えられる単位格子あたりのエネルギー（ε_I）が満たす次のエネルギー保存則

$$(E_{T'} + E_{T'}^{\rm ph}) - (E_T + E_T^{\rm ph}) = \varepsilon_I, \tag{2.4}$$

から求めることができる．以下では，温度に依存しないギャップと依存するギャップを仮定した温度特性の計算を紹介する [37].

温度に依存しないギャップを仮定した場合

一般的に PG は温度特性が小さいと考えることができるので，$n_{\rm pe}$ は温度に依存しないギャップを仮定して計算される．エネルギーギャップの大きさを $\Delta_{\rm PG}$ とすると，単位格子あたりの非平衡キャリア密度（$N(E)$）は

$$N(E) = \begin{cases} N(0) & (E > \Delta_{\rm PG}) \\ 0 & (E < \Delta_{\rm PG}), \end{cases} \tag{2.5}$$

と仮定できる [31]．温度が T のときのキャリア密度（n_T）は低温（$T \ll \Delta_{\rm PG}$）において，

$$\begin{aligned} n_T &= 2\int_0^\infty N(E) f(E) dE \\ &\approx 2N(0) \int_{\Delta_{\rm PG}}^\infty \exp\Big(-\frac{E}{k_B T}\Big) dE \\ &= 2N(0) k_B T \exp\Big(-\frac{\Delta_{\rm PG}}{k_B T}\Big), \end{aligned} \tag{2.6}$$

と計算される．2 はスピン自由度である．キャリアの全エネルギーは，

$$\begin{aligned} E_T &\approx 2\int_{\Delta_{\rm PG}}^\infty E N(E) \exp\Big(-\frac{E}{k_B T}\Big) dE \\ &= 2N(0)\Delta_{\rm PG} k_B T \exp\Big(\frac{\Delta_{\rm PG}}{k_B T}\Big) \\ &= n_T \Delta_{\rm PG}, \end{aligned} \tag{2.7}$$

と計算される．また，フォノンの状態密度（$\rho(\omega)$）を振動数に寄らず，Debye 周波数（Ω_c）とキャリア緩和に寄与する単位格子あたりの実効的なフォノンモード数（ν）から $\rho(\omega) = \nu/\Omega_c$ と仮定すると，HEP の全エネルギーは，

$$\begin{aligned} E_T^{\rm ph} &\approx \int_{2\Delta_{\rm PG}/\hbar}^{\Omega_c} \hbar\omega \rho(\omega) \exp\Big(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\Big) d\omega \\ &= \frac{\nu \Delta k_B T}{\hbar \Omega_c} \exp\Big(\frac{-2\Delta_{\rm PG}}{k_b T}\Big) \\ &= \frac{\nu \Delta_{\rm PG}}{2N(0)^2 \hbar \Omega_c k_B T} n_T^2, \end{aligned} \tag{2.8}$$

と計算される．式 (2.4) に式（2.7）と式（2.8）を代入すると，

$$(n_{T'} - n_T)\Delta + (n_{T'}^2 - n_T^2) \frac{\nu\Delta}{2\hbar\Omega_C N(0)^2 k_B T'} \approx \varepsilon_I, \tag{2.9}$$

が得られる．ここで，$n_{T'}$ は T' におけるキャリア密度である．$n_{\rm pe}$ は，$n_{\rm pe} = n_{T'} - n_T \ll n_T$ と $n_{T'}^2 - n_T^2 \approx 2n_T(n_{T'} - n_T)$ の近似から，

$$n_{\rm pe} \propto \left[1 + \frac{2\nu}{N(0)\hbar\Omega_C} \exp\left(-\frac{\Delta_{\rm PG}}{k_B T}\right)\right]^{-1}, \tag{2.10}$$

と計算される．図 2.2(a) は $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ の PG 応答の振幅（$|\Delta T/T|$）の T/T^* 特性と，このモデルによるフィッティング曲線を示している [31]．曲線は実験結果をよく再現することが分かる．本論文では，式（2.10）の温度に依存しない因数をフィッティング変数 B とおき，

$$n_{\rm pe} \propto \left[1 + B \exp\left(-\frac{\Delta_{\rm PG}}{k_B T}\right)\right]^{-1}, \tag{2.11}$$

の関数を用いて，PG 温度特性から $\Delta_{\rm PG}$ の大きさを見積もる．

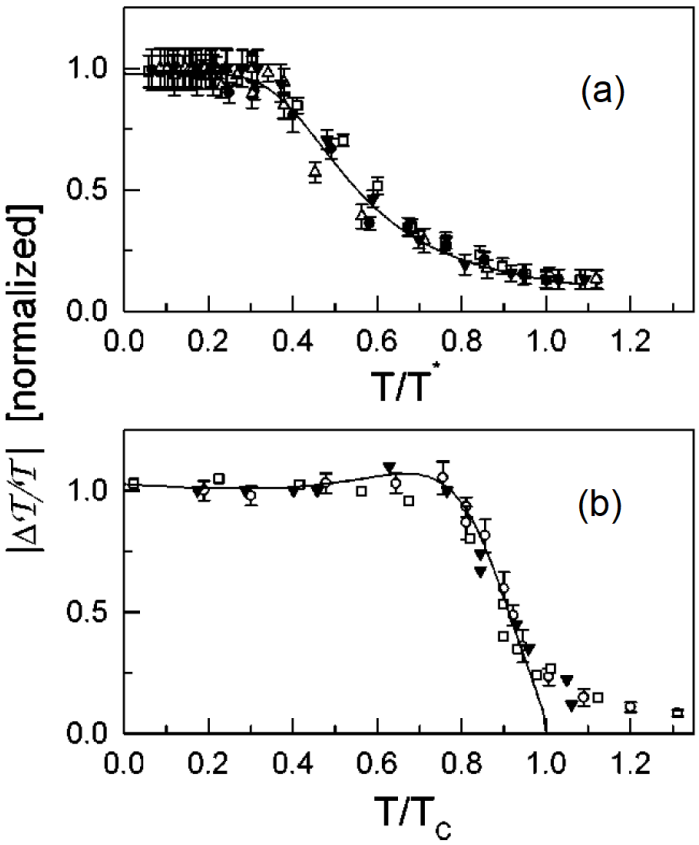


図 2.2　ドープ量（δ）が異なる $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ における過渡透過率変化の振幅（$|\Delta T/T$）の温度特性 [31]．(a) $\delta = 0.18, 0.32, 0.44$ に対する T/T^* 特性．それぞれ黒塗りの三角（▼），白抜きの三角（△），白抜きの四角（□）で示されている．図中の曲線は式（2.10）の Kabanov の PG モデルによるフィッティングを示す．(b) $\delta \sim 0.1$ に対する $T/T_{\rm c}$ 特性．図中の曲線は式（2.18）の Kabanov の SC モデルによるフィッティングを示す．

温度に依存するギャップを仮定した場合

一方，SC 応答の温度特性に対しては温度に依存するギャップ（$\Delta_{\rm SC}$）が仮定される．BCS 型のギャップの場合，非平衡キャリア密度は

$$N(E) = \begin{cases} \dfrac{N(0)E}{\sqrt{E^2 - \Delta_{\rm SC}^2}} & (E > \Delta_{\rm SC}) \\ 0 & (E < \Delta_{\rm SC}) \end{cases} \tag{2.12}$$

と表される [31]．n_T は，

$$\begin{aligned} n_T &= 2\int_0^\infty N(E)f(E)dE \\ &= 2N(0)\int_{\Delta_{\rm SC}}^\infty \frac{N(0)E}{\sqrt{E^2-\Delta^2}}\frac{1}{\exp(-E/k_BT)+1}dE, \end{aligned} \tag{2.13}$$

と計算される．ここで $E/k_BT = x$ とおき，低温極限 ($k_BT \ll \Delta_{\rm SC}$) において，$(e^x+1)^{-1} \approx e^{-x}$ と近似することで

$$\begin{aligned} n_T &= 2N(0)k_BT\int_{\Delta_{\rm SC}/k_BT}^\infty \frac{x}{\sqrt{x^2-\left(\dfrac{\Delta_{\rm SC}}{k_BT}\right)^2}}\frac{1}{e^x+1}dx \\ &\approx 2N(0)k_BT\int_{\Delta_{\rm SC}/k_BT}^\infty \sqrt{x^2-\left(\frac{\Delta_{\rm SC}}{k_BT}\right)^2}e^{-x}dx, \end{aligned} \tag{2.14}$$

が得られる．また，積分区間から $\sqrt{x+\Delta_{\rm SC}/k_BT} \approx \sqrt{2\Delta_{\rm SC}/k_BT}$ と近似することにより，

$$n_T \approx 2N(0)\sqrt{2\pi\Delta_{\rm SC}(T)k_BT}\exp\Big(-\frac{\Delta_{\rm SC}(T)}{T}\Big), \tag{2.15}$$

を得る．よってキャリアの全エネルギーは，

$$\begin{aligned} E_T &\approx 2\int_{\Delta_{\rm SC}}^\infty E\frac{N(0)E}{\sqrt{E^2-{\Delta_{\rm SC}}^2}}\exp\Big(-\frac{E}{k_BT}\Big)dE \\ &= N(0)\sqrt{2\pi\Delta k_BT}\Big(\Delta(T)+\frac{k_BT}{2}\Big)\exp\Big(-\frac{\Delta_{\rm SC}}{k_BT}\Big) \\ &= n_T\Big(\Delta_{\rm SC}(T)+\frac{k_BT}{2}\Big), \end{aligned} \tag{2.16}$$

と計算される．また HEP の全エネルギーは，

$$E_T^{\rm ph} = \frac{\nu n_T^2}{\hbar\Omega_C N(0)^2\pi}, \tag{2.17}$$

と表される．式 (2.4) に式 (2.13) から式 (2.17) を代入すれば，

$$n_{\rm pe} \approx \frac{\varepsilon_I}{\Delta_{\rm SC}(T)+\dfrac{k_BT}{2}}\frac{1}{1+\dfrac{2\nu}{N(0)\hbar\Omega_c}\sqrt{\dfrac{2k_BT}{\pi\Delta_{\rm SC}(T)}}\exp\Big(-\dfrac{\Delta_{\rm SC}(T)}{k_BT}\Big)}, \tag{2.18}$$

と計算される．図 2.2(b) に示すように，このモデルはオプティマルドープの $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$（$\delta \sim 0.1$）の $T/T_c \sim 1$ 以下の SC 応答の温度特性とよく一致する．本論文では温度に依存しない因数を B' とおき，

$$n_{\rm pe} \approx \frac{1}{\Delta_{\rm SC}(T) + \dfrac{k_B T}{2}} \frac{1}{1 + B' \sqrt{\dfrac{k_B T}{\Delta_{\rm SC}(T)}} \exp\left(-\dfrac{\Delta_{\rm SC}(T)}{k_B T}\right)}, \tag{2.19}$$

とすることで，電子相転転移に伴うエネルギーギャップの大きさを見積もる．従来，このモデルは銅酸化物あるいは鉄系超伝導体の研究 [38–41] のみならず，CDW 物質である $K_{0.3}MoO_3$ [42] や $DyTe_3$ [43]，スピン密度波物質の $UNiGa_5$ [44] の転移温度以下での $\Delta R/R$ の振幅の温度特性の評価に適用されており，BCS 型ギャップの温度特性をもつ電子相転移に対し普遍的な適用可能性がある．

2.2.2　非平衡キャリア緩和時間の温度特性

次に，フォノンボトルネックがあるときの緩和時間に関するモデル [32] について説明する．Rothwarf-Taylor(RT) モデル [36] において超伝導体中のキャリアは，2Δ 以上の HEP と相互作用するので，非平衡キャリア密度（n）と HEP 密度（$N_{\rm ph}$）の時間発展は次の連立非線形微分方程式

$$\begin{cases} \dfrac{dn}{dt} = I_0 + \eta N_{\rm ph} - Rn^2 & (2.20) \\ \dfrac{dN_{\rm ph}}{dt} = J_0 - \dfrac{1}{2}\eta N_{\rm ph} + \dfrac{1}{2}Rn^2 - \gamma(N_{\rm ph} - N_{\rm ph,T}) & (2.21) \end{cases}$$

で表される．ここで，$I_0(J_0)$ は外部粒子源によるキャリア（HEP）数の生成確率，$\eta(R)$ は HEP 消滅（生成）によりキャリアが生成（消滅）する確率，$N_{\rm ph,T}$ は温度 T の熱平衡分布における HEP の数，γ は基板への拡散などによる HEP の消滅する確率を表す．この連立方程式は 40 年以上も厳密解が導かれていなかったが，2005 年に Kabanov らは解法を示し，多くの古典的 SC 体や銅酸化物高温超伝導体における非平衡キャリアの緩和時間の温度特性との整合性を確認した [32]．この解法は数学的処理が煩雑であるため結果と重要な点のみを説明する．得られた緩和時間（τ）の関係式は，

$$\frac{1}{\tau} \propto 2(n_{\rm s} + n_{\rm T})\gamma, \tag{2.22}$$

で表される．ここで $n_{\rm s}$ と $n_{\rm T}$ は，それぞれ光励起キャリア密度と熱励起キャリア密度である．この式から，n_s が変化しないと考えると，低温（$kT \ll \Delta$）から昇温に伴い n_T が増加するため τ が減少傾向を示すことが分かる．また γ の温度特性は物質に依存するが [32, 44]，$\gamma \propto \Delta_{\rm SC}$ などのときには，T_c 近傍で τ が劇的に増大することが分かる．このような特性に類似する緩和時間の温度特性は，超伝導体 [31, 32, 40, 45] のみならず，CDW 物質 [42, 46] や SDW 物質 [44] においても観測されてきた．

また励起強度が一定の場合，式（2.22）は

$$\frac{1}{\tau(T)} = \Gamma[(\delta(\beta n_T + 1)^{-1} + 2n_T], \tag{2.23}$$

と書くことができる [44]．ここで δ と β は温度に依存しないフィッティング変数であり，Γ は γ に由来するフォノンの減衰率である．Γ は HEP が二つの低エネルギー（$\hbar\omega < 2\Delta$）フォノンを生成する過程と，ひとつの低エネルギーフォノンを生成する非弾性散乱過程を含み [31, 44]，これらの寄与の大きさにより転移温度近傍の緩和時間の特性が変化する．本研究では温度に依存するギャップの場合に式（2.15）の n_{T} を使い，フィッティングからギャップの大きさを求めた．

PG などの温度特性の小さいギャップ状態では，ボトルネック効果にもとづき T^* 以下で緩和時間の増大が期待されるが，不完全なギャップであるため顕著な温度特性は現れないと考えられる．実際，銅酸化物高温超伝導体の T^* 付近以下では降温に伴う緩慢な緩和時間の増大が報告されている [38–40, 45, 47]．

2.2.3 非平衡キャリア密度の励起強度特性

以上のフォノンボトルネック効果にもとづく温度特性のモデルは，非平衡キャリア密度が小さく，ポンプ光がギャップのある電子系にわずかな摂動を与える場合を考えている．一方で励起強度が大きい場合，光励起キャリアが常伝導キャリア密度と同程度となり，過渡的にギャップが閉じると考えられる．Fermi エネルギー準位近傍でギャップ形成に関わるキャリア密度は限られているため，ギャップがある電子系ではポンプ光励起強度特性が飽和特性を示す．以下では SC 応答の励起強度特性を説明するモデルを紹介する．

Kusar らは銅酸化物超伝導体における SC 凝縮の励起強度特性に見られる相蒸発現象を，試料内のポンプ光とプローブ光の幾何学的な侵入領域の計算からモデル化して説明した [33]．ここでは簡単のため，ポンプ光とプローブ光の試料への侵入長（それぞれ α_{pu} と α_{pr}）は等しく α であり，試料表面上のビーム半径（それぞれ ρ_{pu} と ρ_{pr}）が等しく ρ であると仮定する．

プローブ光は試料で入射し，反射するため，計算上では 2 倍の侵入長を考える必要がある．SC 応答の振幅（$|\Delta R_{\mathrm{SC}}/R|$）と $n_{\mathrm{pe}}(r,z)$ は比例関係にあるので、

$$\left|\frac{\Delta R_{\mathrm{SC}}}{R}\right| \propto \int_0^\infty \int_0^\infty \exp\left(-\frac{2z}{\alpha_{\mathrm{pr}}}\right) \exp\left(-\frac{r^2}{\rho_{\mathrm{pr}}^2}\right) n_{\mathrm{pe}}(r,z) r dr dz \tag{2.24}$$

と表すことができる．図 2.3(a) に示すように，z は試料表面からの深さ，r はビーム中心からの距離である．励起強度が，SC ギャップが閉じる閾値（F_{th}）未満のとき n_{pe} は励起強度に比例し，それより大きいときは SC 電子密度（n_{SC}）に等しいと仮定することができ，

$$n_{\mathrm{pe}} \approx \begin{cases} \dfrac{F(r,z)}{F_{\mathrm{th}}} n_{\mathrm{SC}} & (F(r,z) < F_{\mathrm{th}}) \\ n_{\mathrm{SC}} & (F_{\mathrm{th}} < F(r,z)), \end{cases} \tag{2.25}$$

と書くことができる．ここで $F(r,z)$ は試料内の励起強度である．試料表面におけるポンプ光強度を $F_{\rm pu}$ とすると，$F_0=(1-R)F_{\rm pu}$（R：反射率）をピークにもち，

$$F(r,z)=F_0\exp\left(-\frac{z}{\lambda_{\rm pu}}\right)\exp\left(-\frac{r^2}{\rho_{\rm pu}^2}\right) \tag{2.26}$$

で表される．図 2.3(b) のように，$F_0<F_{\rm th}$ のとき，光励起領域に渡って SC 状態が保持され，F_0 の増大に伴い SC 破壊領域が増大する．

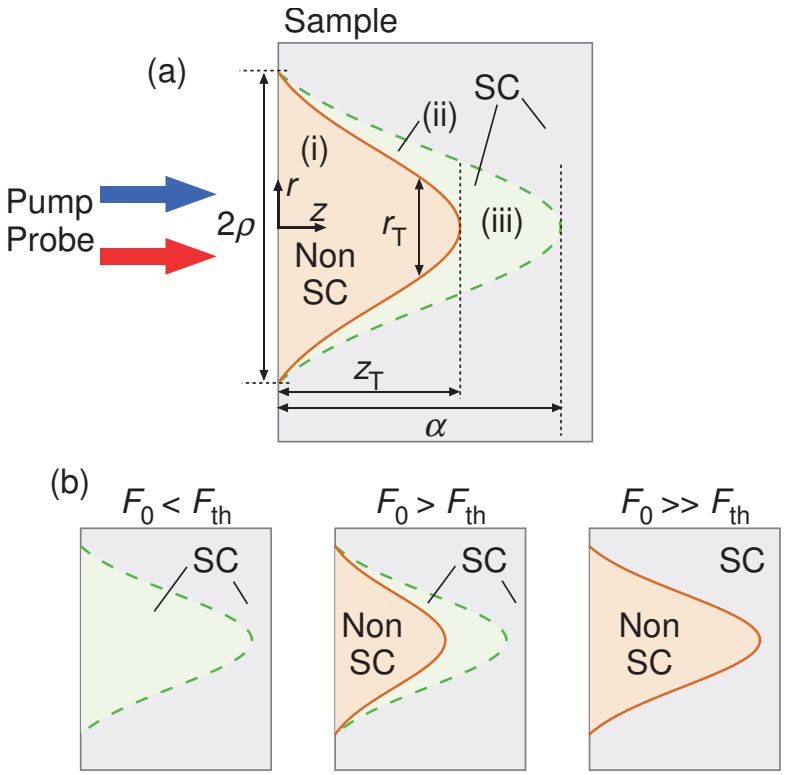


図 2.3　(a) 試料にポンプ光が入射した際に生じる光励起領域の模式図．図中の (i) はポンプ光励起密度が大きく SC が完全に破壊される領域，(ii)，(iii) は励起密度が小さく SC が破壊されない領域を示す．(b) 相蒸発領域の励起強度特性の模式図．

励起強度が小さく，侵入領域全体に渡って $F(r,z)<F_{\rm th}$ のとき，式（2.24）から式（2.26）より，

$$\begin{aligned}\left|\frac{\Delta R_{\rm SC}}{R}\right| &\propto \int_0^\infty\int_0^\infty \exp\left(-\frac{2z}{\alpha_{\rm pr}}-\frac{z}{\alpha_{\rm pu}}\right)\exp\left(-\frac{r^2}{\rho_{\rm pr}^2}-\frac{r^2}{\rho_{\rm pu}^2}\right)n_{\rm SC}(r,z)rdrdz \\ &=\frac{1}{3}\frac{F_0}{F_{\rm th}}\frac{1}{4}n_{\rm SC}\alpha\rho^2,\end{aligned} \tag{2.27}$$

と計算される．

一方で励起強度が大きいときに，$F(r,z)=F_{\rm th}$ を満たす r と z をそれぞれ $r_{\rm th}$ と $z_{\rm th}$ と書

くと，

$$F_{\rm th} = F_0 \exp\left(-\frac{z_{\rm th}}{\lambda_{\rm pu}}\right) \exp\left(-\frac{r_{\rm th}^2}{\rho_{\rm pu}^2}\right), \tag{2.28}$$

で表され，この式から，

$$\begin{aligned} r_{\rm th}(z) &= \rho\sqrt{\log\frac{F_0}{F_{\rm th}} - \frac{z}{\lambda}}, \\ z_{\rm th} &= \alpha \log\frac{F_0}{F_{\rm th}} \end{aligned} \tag{2.29}$$

と表されることが分かる．これらを用い，図 2.3(a) のように (i) から (iii) の三つの領域に分けて計算すると，

$$\begin{aligned} \left|\frac{\Delta R_{\rm SC}}{R}\right| \propto & n_{\rm SC} \int_0^{z_{\rm th}} \int_0^{r_{\rm th}(z)} \exp\left(-\frac{2z}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{r^2}{\rho^2}\right) r dr dz \\ & + n_{\rm SC} \frac{F_0}{F_{\rm th}} \int_0^{z_{\rm th}} \int_{r_{\rm th}(z)}^{\infty} \exp\left(-\frac{3z}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{2r^2}{\rho^2}\right) r dr dz \\ & + n_{\rm SC} \frac{\mathcal{F}_0}{\mathcal{F}_{\rm th}} \int_{z_{\rm th}}^{\infty} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{3z}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{2r^2}{\rho^2}\right) r dr dz \\ = & \left\{ \left[1 - \left(\frac{F_{\rm th}}{F_0}\right)^2\right] + \left[\left(\frac{F_{\rm th}}{F_0}\right)^2 - \frac{F_{\rm th}}{F_0}\right] + \frac{1}{3}\left(\frac{F_{\rm th}}{F_0}\right)^2 \right\} \frac{1}{4} n_{\rm SC} \alpha \rho^2 \\ = & \left[1 - \frac{F_{\rm th}}{F_0} + \frac{1}{3}\left(\frac{F_{\rm th}}{F_0}\right)^2\right] \frac{1}{4} n_{\rm SC} \alpha \rho^2, \end{aligned} \tag{2.30}$$

となる．よって $|\Delta R_{\rm SC}/R|$ は，励起強度が十分大きいときには $1/4 n_{\rm SC} \alpha \rho^2$ へ収束することが分かる．

以上から式（2.27）と式（2.30）は $F_0 = F_{\rm th}$ で交点をもち，このとき $|\Delta R_{\rm SC}/R| = 1/3(1/4 n_{\rm SC} \alpha \rho^2)$ であり，図 2.4 のようにプロットされる．この関係により，$|\Delta R_{\rm SC}/R|$ の励起強度特性から $F_{\rm th}$ をおおよそ見積もることができる．この励起強度特性のモデルは，ギャップ形成に関わる光励起キャリア密度の上限の仮定にもとづくため，SC 相蒸発特性の評価 [40, 48, 49] 以外にも適用することができる．従来，銅酸化物超伝導体の PG 状態 [40, 49] や CDW 物質 [43, 50, 51] などにおいて飽和特性が報告されており，上記のモデルが適用されてきた．これに対して，ギャップ形成に直接関与しない金属緩和は原則的に，励起強度に対し線形特性を示すと考えられる．

2.3 非平衡偏光応答

銅酸化物超伝導体の偏光応答

以上では，主に銅酸化物超伝導体の研究において構築されてきた，ギャップ形成を特徴づける光励起非平衡キャリアの現象論モデルについて説明した．加えて銅酸化物超伝導体の非平衡キャ

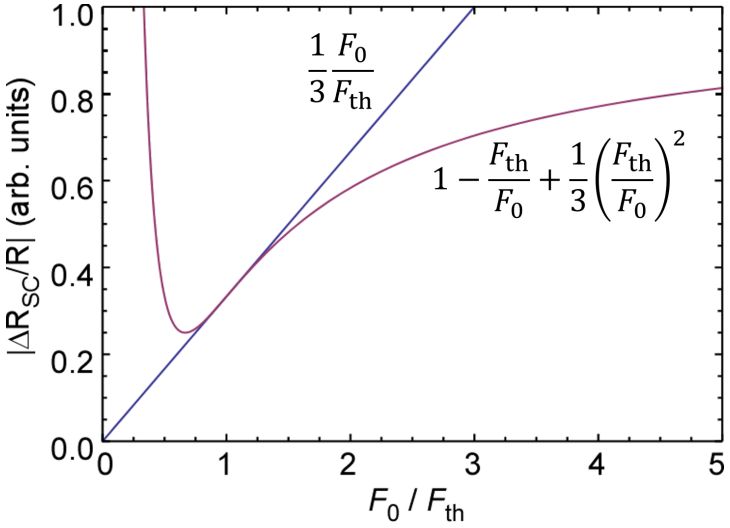


図 2.4　SC 相蒸発を仮定した場合に計算される SC 応答の振幅（$|\Delta R_{\mathrm{SC}}/R|$）の F_0/F_{th} 特性．$F_0/F_{\mathrm{th}} \sim 1$ 未満では直線（$1/3(F_0/F_{\mathrm{th}})$），それ以上では曲線（$1-F_{\mathrm{th}}/F_0+(1/3)(F_{\mathrm{th}}/F_0)^2$）で近似される．

リア応答はプローブ偏光特性を示すことが指摘されており [52, 53]，近年 Toda らにより Bi2212 の偏光対称性解析が行われた [30]．そこで本節では偏光応答について説明する．

一般的にキャリアの光学遷移過程は，仮想準位を利用したコヒーレントな誘導 Raman 励起と実励起を伴うインコヒーレントな散逸性励起に分けることができる [54]．前者では物質系に光波の位相や偏光などの情報が Raman テンソルなどを介して保持されるが，後者では保持されない．

ポンププローブ分光におけるポンプ光励起は，SC や PG のギャップエネルギーより遥かに高エネルギー状態へのキャリアの実励起にもとづくため，光波の情報が保持されない散逸性励起が支配的であると考えられる．これは Bi2212 で正方晶系を考えると，CuO_2 面において A_{1g}，A_{2g} そして B_{1g}，B_{2g} 対称性が偏光に対してコヒーレントに励起され得るが，実際にはポンプ偏光がプローブ偏光特性に対し実験誤差以上の影響を与えないこと [30] から確認できる．したがって，ポンプ光は A_{1g} 以外の対称モードを励起しない散逸的な等方励起過程として扱うことができる．本論文では付録 A で κ 型結晶のポンプ偏光依存性を示し，Bi2212 と同様のポンプ光励起過程を考えてよいことを追記した．

一方で Bi2212 における $\Delta R/R$ のプローブ偏光特性は顕著な温度依存性を示す [30]．図 2.5 は $T_{\mathrm{c}} \sim 82$ K 及び $T^* \sim 140$ K のオーバードープ Bi2212 で測定された $T = 10$ K，90 K，270 K における過渡反射率変化のプローブ偏光応答（$\Delta R(\theta_{\mathrm{pr}})/R$）である．図 2.5(a)–(c) のカラープロットはそれぞれ縦軸にプローブ偏光角度，横軸に遅延時間をとった各温度における $\Delta R(\theta_{\mathrm{pr}})/R$ を示し，すぐ下のラインプロットは $\Delta R(0°)/R$ である．また図 2.5(d)–(f) は各温度における $\Delta R(\theta_{\mathrm{pr}})/R$ の振幅のプローブ偏光特性を表す極座標プロットである．θ_{pr} は Cu-O 結合方向からの相対角度として定義されている．T^* より高温の 270 K では顕著な偏光異方性が見られないが，低温でプローブ偏光異方性が増大し，90 K と 10 K では異方性の傾きや信号強度に顕著な違いを見出すことができる．したがって偏光情報が失われるポンプ光の散逸性励起過程であっても，電

子系に SC や PG 対称性破れを始めとした何らかの秩序構造が存在する場合，秩序変化に起因する偏光応答の検出が期待される．

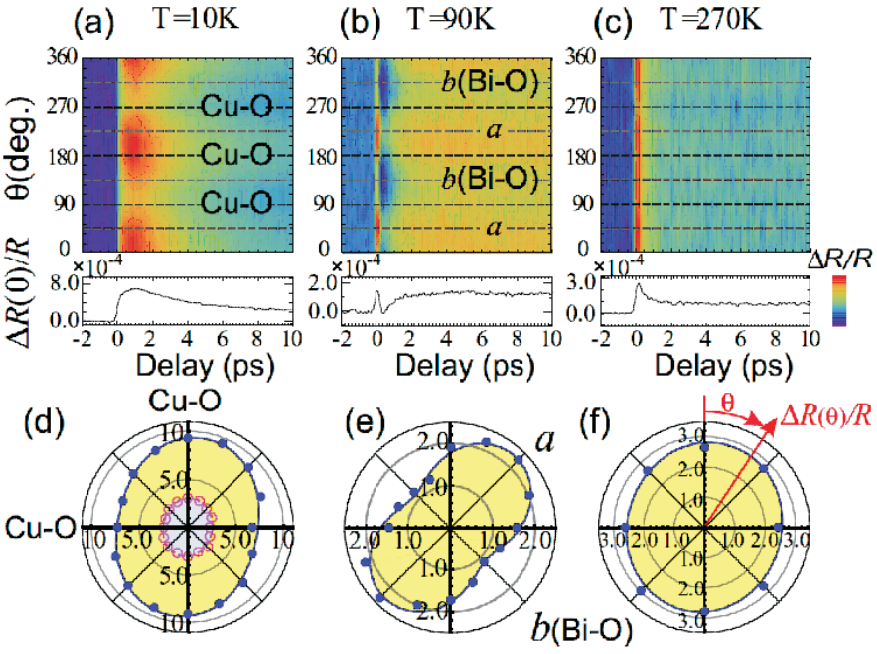


図 2.5　$T_c \sim 82$ K 及び $T^* \sim 140$ K のアンダードープ Bi2212 のプローブ偏光応答 [30]. (a) $T = 10$ K，(b) 90 K，(c) 270 K における $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ のプローブ偏光特性．(d)–(f) (a)–(c) に対応する $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ の振幅の極座標プロット．(d) の白丸（○）は 10 ps における信号強度の偏光特性を表す．

PG・SC 対称性を反映するプローブ光励起過程は Raman 過程的に説明することができる．正方晶構造 (D_{4h}) を仮定すると，互いに直交する三成分の和で表される偏光応答の表式 $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R \propto \Delta R_{A1g} + \Delta R_{B1g}\cos(2\theta_{\rm pr}) + \Delta R_{B2g}\cos(2\theta_{\rm pr})$ が得られる [30]．A_{2g} 対称性は面内異方性として観測されないために省略される．この式にもとづき $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ を偏光解析すると，B_{2g} 対称性をもつ PG 応答（ΔR_{B2g}）と B_{1g} 対称性をもつ SC 応答（ΔR_{B1g}）の選択的な応答解析が可能となる．その結果，PG 及び SC 応答の温度特性は上述の現象論モデルで特徴づけられることが示された [30].

しかし，d 波型の SC 秩序変数は B_{1g} 対称性に対応するが，この秩序変数は複素数であるから直接 ΔR_{B1g} 応答として検出されるとは考えにくい．むしろ秩序変数に関する誘電率の変化は $|\Delta_{\rm SC}|^2$ として取り込まれ得るため，全対称な ΔR_{A1g} において検出されると考えられる [30]．実際，SC 応答は ΔR_{A1g} において支配的に観測される．したがって，ΔR_{B1g} における SC 応答は，走査型トンネル顕微鏡による研究で指摘されている [55–58]，Cu-O 結合方向のうちの一方向のストライプ型の電子秩序に関連付けることができ，ストライプ秩序形成の不安定性と SC 形成の密接な関係性が示唆される [30].

また，B_{2g} 対称性で特徴づけられる PG は ARPES の結果と矛盾しないが，Bi2212 のポンププローブ分光では数百ナノメートルの侵入長が見積もられるため，試料内部に渡る PG 状態が示唆される．PG の起源として局所的な CDW や電子ネマチック秩序の形成，あるいは異なる大きさや構造をもつストライプなどの，電子秩序の空間平均がゼロではない電子状態に起因すると考えられている．また近年報告された Bi2212 の 3 パルスポンププローブ分光にもとづく秩序復帰ダイナミクスの観測から，PG が局所的な秩序で特徴づけられることが示された [59].

多様な電子秩序の偏光応答

したがってプローブ偏光応答は，電子系の大域的あるいは局所的な，そして隠れた秩序を反映し得る．また SC や PG 以外にも，プローブ偏光応答は多様な秩序と結びつく．

鉄系超伝導体 FeSe では，$T_{\mathrm{s}} = 90$ K 以下の電子ネマチック秩序と $T_{\mathrm{c}} \sim 8.5$ K 以下の SC 状態の関連性が重要と考えられている．従来，ネマチック秩序と秩序揺らぎに対応づけられる，それぞれ直交した偏光応答が報告され [41]，ネマチック揺らぎが少なくとも 200 K 以上まで続くことが発見された．

また希土類トリテルライドを含む 2 次元層状化合物 $\mathrm{DeTy_3}$ は，Peierls 不安定性から $T_{\mathrm{c1}} \sim 305$ K において c 軸方向の不整合 CDW 転移を示すが，実際，$T_{\mathrm{c1}} < T$ では等方的な偏光応答，$T < T_{\mathrm{c1}}$ では顕著な偏光異方応答が報告された [43]．T_{c1} での結晶構造転移は報告されていないため，CDW を直接反映した偏光異方応答の検出が期待されていた．また 130 K $< T < T_{\mathrm{c1}}$ における等方・異方応答の振幅の温度特性は式（2.18）で表される，温度に依存するギャップを仮定した Kabanov のモデルでよく再現された．

更に擬 1 次元化合物 $\mathrm{K_{0.3}MoO_3}$ は，$\mathrm{MoO_6}$ の八面体が b 軸方向に 1 次元なチェーンをなし，$a + 2c$ 方向に弱いネットワークをもつ CDW 物質である．偏光応答の詳細は報告されていないが，三次元的な CDW 転移を示す $T_c^{\mathrm{3D}} = 183$ K 以下での ab 面内の異方応答の増大が指摘されている [42].

2.4　本研究における測定

測定概要

本研究では図 2.6 に示す測定系により，有機分子性結晶 $(\mathrm{BEDT\text{-}TTF})_2X$ の超高速偏光分光を実施した．光源には安定性の高いモード同期チタンサファイアレーザーを用いた．出射光はキャビティダンパーにより，パルスの繰り返し周波数を低減し，κ 型，θ 型結晶の測定においてそれぞれ 54 kHz，11 kHz とした．繰り返し周波数の低減は，パルス列の照射によるヒーティング効果を抑制するため，精度の良い試料の温度制御を実現する．次にビームスプリッタ（BS）によりポンプ光とプローブ光に分けた．ポンプ光の中心波長は，LBO 結晶の第二高調波発生を利用し，プローブ光の 1/2 とした．ここで κ 型，θ 型結晶の温度特性及び励起強度特性の測定では，

プローブ光の中心周波数をそれぞれ $\lambda_{\rm pu} = 800$ nm，820 nm とした．パルス幅は ~ 120 fs であり，本研究で着目したピコ秒スケールのダイナミクスに対して十分な時間分解能がある．各ビーム軸にそれぞれ半波長板（HWP）と ND フィルターを設置し，偏光と強度を独立に制御可能とした．ポンプ光パルスとプローブ光パルスの相対遅延時間は光学遅延ステージにより制御した．両ビームをダイクロイックミラー（DM）あるいは BS により同軸にアライメントし，対物レンズにより試料の伝導面に垂直入射するように集光した．試料表面におけるポンプ光及びプローブ光のビーム半径はそれぞれ $\rho_{\rm pu} \sim 6$ μm 及び $\rho_{\rm pr} \sim 5$ μm と見積もられた．試料の反射光を色ガラスフィルター等によりプローブ光のみ選択的に透過させフォトダイオードに入力した．フォトダイオードの増幅信号をデジタルロックイン増幅器に入力し，ポンプ光に強度変調を与える光学チョッパーの変調周波数との位相同期検出により $\Delta R/R$ を測定した．

また試料は，光学窓付きの液体ヘリウムフロー型のクライオスタット内において銅平板のホルダー上にエポキシ系接着剤またはシリコングリースを用いて熱的に接着し，温度コントローラによる温度制御を行った．(BEDT-TTF)$_2X$ の電子状態は冷却速度の影響を受けやすいため，冷却の際には試料を常に -1 K/min 以下の速度で冷却することに注意した．

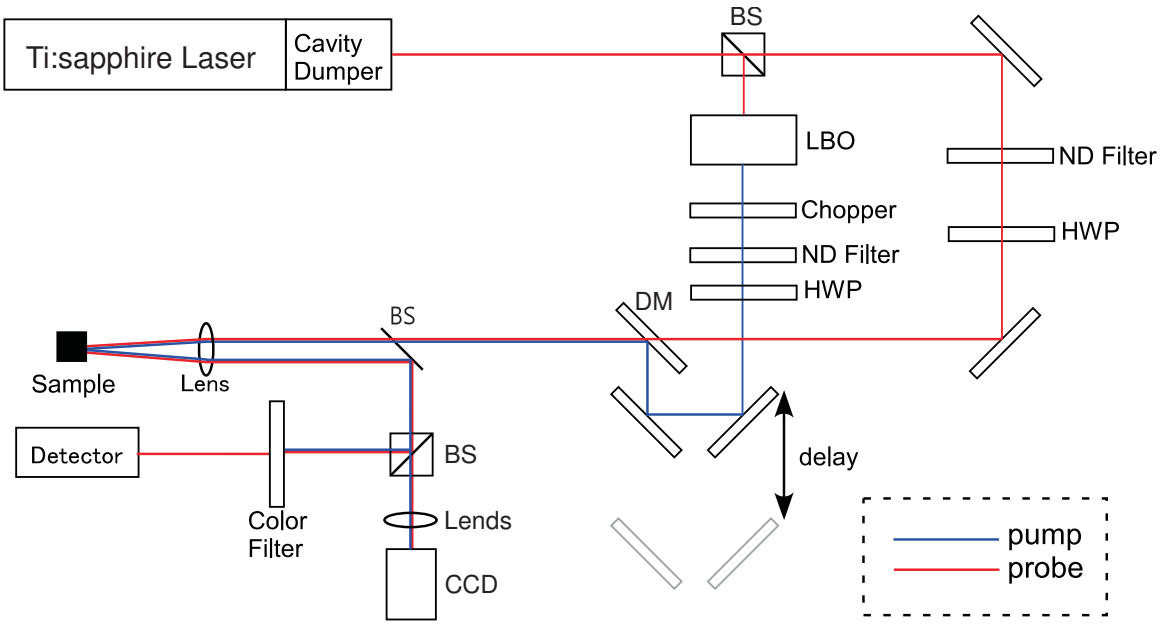


図 2.6　超高速偏光分光の実験系．

κ-NCS の光学侵入長

ここでは典型的な (BEDT-TTF)$_2X$ 結晶である κ-NCS の反射スペクトル測定の報告 [60] から光学侵入長（$\alpha_{\rm pu}$ と $\alpha_{\rm pr}$）を見積もる．図 2.7(a)，(b) は κ-NCS の b 軸，c 軸方向の反射スペクトルの温度特性である [60]．特徴的な 2000–3000 cm^{-1} におけるブロードピークは，BEDT-TTF 分子の二量体化により発現するバンド間遷移に対応し，κ 型の配列では二量体がジグザグに配列

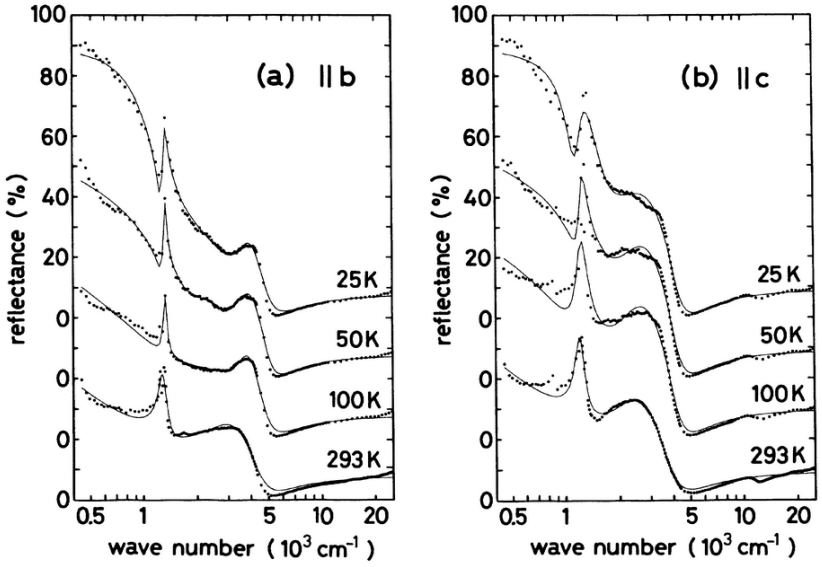


図 2.7　(a), (b) κ-NCS の b 軸，c 軸方向の反射スペクトルの温度特性．曲線は式（2.31）の複素誘電率のモデルによるフィッテイング結果を表す．

するため b 軸，c 軸方向の両方のスペクトルに発現すると理解できる（第 3.2 節）．降温に伴い 3000 cm^{-1} 以下のスペクトル強度が増大し続け，金属的性質が顕著となる．図中の曲線は複素誘電率

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_c - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} - \Sigma_j \frac{\Omega_{pj}^2}{(\omega^2 - \omega_j^2) + i\Gamma_{j\omega}} \tag{2.31}$$

を仮定した反射スペクトルのフィッティング結果を表しており，ϵ_c は周波数に依存しない誘電率定数，ω_p と γ はプラズマ周波数及びキャリア緩和率，そして ω_j，Γ_j，Ω_{pj} はバンド間遷移と振動ピークに対応する Lorentz 振動子のパラメータである．フィッティングから $T = 25$ K のとき，b 軸方向に対して $\epsilon_c \sim 3.2$，$\omega_p \sim 0.55$，$\gamma \sim 0.033$，そして $\omega_j \sim 0.093, 0.70, 0.44$，$\Gamma_j \sim 0.0048, 0.45, 0.17$，$\Omega_{pj} \sim 0.16, 0.28, 0.47$，また c 軸方向に対して $\epsilon_c \sim 3.5$，$\omega_p \sim 0.64$，$\gamma \sim 0.039$，そして $\omega_j \sim 0.19, 0.67$，$\Gamma_j \sim 0.021, 0.26$，$\Omega_{pj} \sim 0.15, 0.30$ が得られている [60]．

図 2.8 の挿入図はこれらのパラメータから再現した，κ-NCS の 25 K における b 軸，c 軸方向の反射スペクトルであり，実験結果とよく一致する．図 2.8 は $\epsilon(\omega)$ から求めた κ-NCS の 25 K における光学侵入長のエネルギースペクトルである．これらから数百 meV の低エネルギー領域では反射率が高く，侵入長が非常に小さいが，$\lambda_{\mathrm{pu}} = 400$ nm（E_{pu} =3.10 eV），$\lambda_{\mathrm{pr}} = 800$ nm（E_{pu} =1.55 eV）で測定したときには，b 軸に対してそれぞれ $\alpha_{\mathrm{pu}} \sim 13$ μm，$\alpha_{\mathrm{pr}} \sim 3.0$ μm，c 軸に対してそれぞれ $\alpha_{\mathrm{pu}} \sim 26$ μm，$\alpha_{\mathrm{pr}} \sim 6.0$ μm が得られ，$\Delta R/R$ がバルク特性を反映し得ることが分かる．

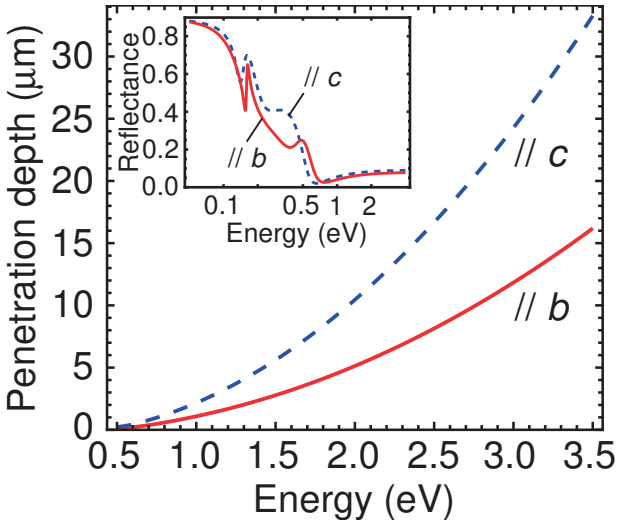


図 2.8　κ-NCS の 25 K における光学侵入長のエネルギー特性．挿入図は式（2.31）及び先行研究のパラメータ [60] を用いて再現した反射率スペクトルである．

第 3 章

κ-(BEDT-TTF)$_2X$ の非平衡偏光ダイナミクス

3.1 本章の目的

前章では超高速偏光分光の原理と本研究での測定を説明した．本章では κ-(BEDT-TTF)$_2X$ の非平衡偏光応答について説明する．κ 型配列の特徴は伝導層を構成する BEDT-TTF 分子のダイマー化にあり，電子相関の強い結晶は Mott 絶縁体であるが，化学圧力による電子相関の減少に伴い SC が発現する．まず第 3.2 節では κ-(BEDT-TTF)$_2X$ の基本物性について説明する．次の第 3.3 節から第 3.6 節ではそれぞれ電子相関の異なる（1）超伝導体 κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$ (κ-NCS)，（2）超伝導体 κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br (κ-Br)，（3）Mott 絶縁体 κ-[(d-BEDT-TTF)$_{0.5}$(h-BEDT-TTF)$_{0.5}$]$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br (κ-d$_{0.5}$-Br)，及び（4）Mott 絶縁体 κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl (κ-Cl) の非平衡偏光応答を説明し，各試料の特性を明らかにしつつ，電子相関の系統的変化について考察する．電子相関は（1）から（4）の順に強くなり，（3）を除く試料の電子相関の関係性は図 1.4(a) の通りである．（3）は絶縁体と金属の境界領域にあるが，電気抵抗測定から絶縁体であることを合わせて示す．最後の第 3.7 節では明らかとなった κ-(BEDT-TTF)$_2X$ の電子物性を総括する．

3.2 基本物性

結晶構造

図 3.1(a) は，有機超伝導体として初めて常圧下で T_c が 10 K を超え、最も研究が盛んに行われてきた κ-NCS の結晶構造である [61]．BEDT-TTF 分子層と Cu(NCS)$_2$ 層が bc 面方向に形成され，a 軸方向に交互積層する．κ 型の BEDT-TTF 分子配列では，図 3.1(b) のように，層内で強い二分子間の相互作用によりダイマーが形成され，これらがジグザグに配列する [61]．図中の点線が示すように，ダイマー内やダイマー間の S–S 原子のパイ電子ネットワークによりおおよそ等方的な擬二次元伝導が実現する．室温における直流伝導度は bc 面内では 14–20 Scm^{-1} 程度

で面内異方性が小さく，積層方向の a^* 方向では 1/600 程度である [62].

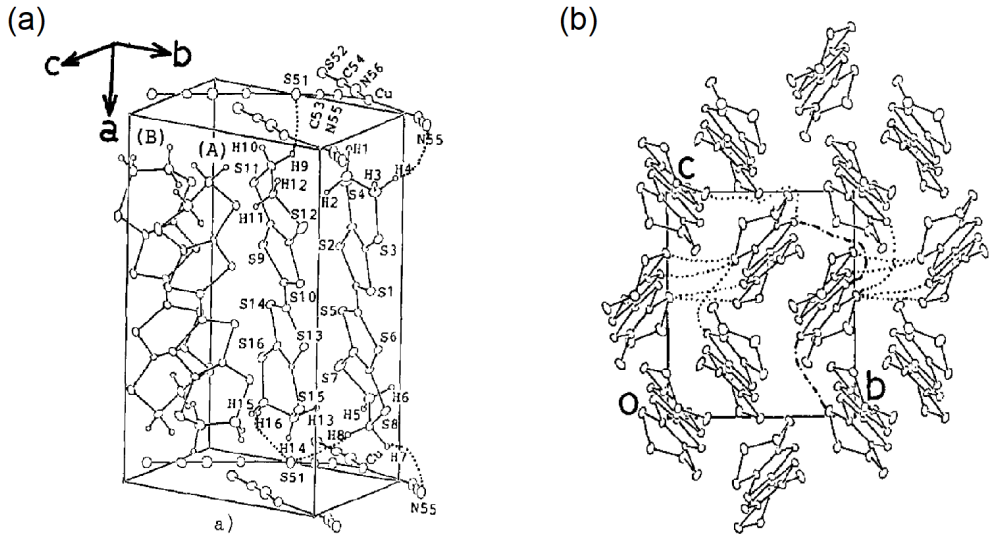


図 3.1 κ-NCS の（a）結晶構造と (b) BEDT-TTF 分子配列 [61].

表 3.1 は κ 型結晶の代表的な化合物である κ-NCS，κ-Br，κ-Cl の結晶構造と格子定数である [61,63–66] ．κ-NCS は単斜晶系，κ-Br，κ-Cl は直方晶系であり，後者の面方向と積層方向はそれぞれ ac 面，b 軸方向に対応する[*1].

	κ-NCS	κ-Br	κ-Cl
結晶構造	単斜晶	直方晶	直方晶
a (Å)	16.248	12.942	12.977
b (Å)	8.440	30.016	29.979
c (Å)	13.124	8.539	8.480
$U_{\rm eff}/W_{\rm U}$	0.81	0.89	0.91
$T_{\rm c}$ (K)	9.3	11.5	12.5 (300 kbar)

表 3.1 κ-(BEDT-TTF)$_2X$ の代表的な塩 κ-NCS，κ-Br，κ-Cl の結晶構造，格子定数，実効的な電子相関 $U_{\rm eff}/W_{\rm U}$，及び $T_{\rm c}$ [61,63–66,68] .

[*1] κ-NCS と κ-Br の比較のため，κ-Br の結晶軸の取り方を基準に，κ-NCS の格子定数を $a = 13.136, b = 30.460, c = 8.448$ とする研究 [67] もある.

バンド構造

本来 (BEDT-TTF)$_2X$ のバンド構造は，BEDT-TTF 分子が -1 価のアニオンに電子供給し，最外殻分子軌道 (HOMO) に分子当たり $+0.5$ 価のホールが入るため 1/4 フィリングのホール伝導系であるが，κ-(BEDT-TTF)$_2X$ ではダイマー化により 1/2 フィリングと見なすことができる．これは図 3.2(a) に示すように，ダイマー化に際し BEDT-TTF 分子の HOMO が分子間の移動積分（t_{intra}）の 2 倍の幅で結合性軌道と反結合性軌道に分裂し，更にこれらの軌道がダイマー間の移動積分（t_{inter}）によりバンド幅 W_{U} と W_{L} の上部，下部バンドを形成するためである [69]．

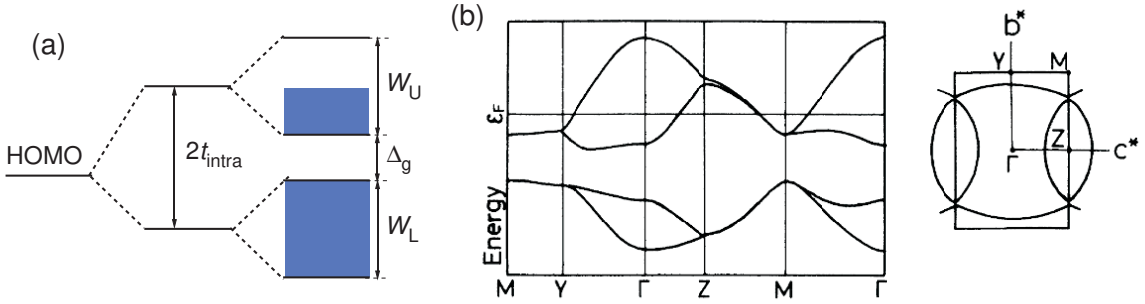


図 3.2　(a) BEDT-TTF 分子のダイマー化に伴う結合，反結合軌道の上部，下部バンド形成の模式図．(b) κ-NCS の BEDT-TTF 分子間の移動積分を用いたバンド計算と Fermi 面 [70]．

κ-(BEDT-TTF)$_2X$ のバンド構造はダイマーモデル [17,65] で記述される．独立したダイマーサイトにおけるハミルトニアンを記述する Hubbard モデルにおいて，隣接する 2 サイトの片方に 2 ホールが偏るときのエネルギー上昇から，実効的なオンサイトクーロンエネルギー U_{eff} を計算でき，

$$U_{\mathrm{eff}} = 2t_{\mathrm{intra}} + \frac{U}{2}\left[1 - \sqrt{1 + 4\left(\frac{2t_{\mathrm{intra}}}{U}\right)^2}\right], \tag{3.1}$$

が得られる [17,65]．ここでオンサイト Coulomb エネルギーである U は 1 eV 程度である．一方で，t_{intra} は $0.2 - 0.3$ meV であり，$U \gg t_{\mathrm{intra}}$ と近似すると $U_{\mathrm{eff}} \approx 2t_{\mathrm{intra}}$ が導かれる．よってダイマー化の程度（t_{intra}）が大きいときには実効的なオンサイト Coulomb エネルギーも大きくなり，1/2 フィリングバンドが形成される．実際，κ-NCS における BEDT-TTF 分子間の移動積分を用いた分子軌道計算により図 3.2（b）のように上下に分裂したバンド構造が報告された [70]．

圧力特性

W_{U} や W_{L} はダイマー間の移動積分である t_{inter} により変化し，あるダイマーに隣接する周囲のダイマーの数におよそ比例すると考えることができる [17]．よって $t_{\mathrm{inter}} \sim 0.1$ eV から，

$W_{\rm U} \sim 0.6$ eV，$U_{\rm eff}/W_{\rm U} \sim 1$ となることが分かり，κ-(BEDT-TTF)$_2X$ の電子系が電子相関とバンド幅（キャリアの運動量）が拮抗した，金属と絶縁体の境界領域付近にあると理解できる．

アニオン（X）の化学置換は BEDT-TTF 分子層への化学圧力を制御するため，$U_{\rm eff}/W_{\rm U}$ が変化する．表 3.1 に分子軌道計算により求められた各試料の $U_{\rm eff}/W_{\rm U}$ の値を示した [65, 68]．バンドパラメータは計算により多少異なるため，原則的には相対比較に限られる．この変化においては局所的な相関である $U_{\rm eff}$ よりも，バンド $W_{\rm U}$（すなわち $t_{\rm inter}$）の影響が大きいと考えることができる．よって化学置換による化学圧力は $t_{\rm inter}$ を通じた電子相関制御と理解できる．

$U_{\rm eff}/W$ の違いは電気抵抗の温度特性に表れる．図 3.3(a) は異なる X をもつ κ 型試料の電気抵抗の温度特性である [65]．相対的に $U_{\rm eff}/W_{\rm U}$ の小さい κ-NCS や κ-Br の電気抵抗は $T \sim 80$ K 以下で金属的特性を示し，約 10 K で超伝導転移する．他方，Br 元素がよりイオン半径の小さい Cl 元素で置換された κ-Cl では $U_{\rm eff}/W_{\rm U}$ が大きく，温度特性は全温度領域において非金属的である．これは $U_{\rm eff}/W_{\rm U}$ の増大により反結合軌道の上部バンドが更に上部，下部 Hubbard バンドに分裂した Mott（–Hubbard）絶縁体であること [71] と対応づけられる．これが κ-(BEDT-TTF)$_2X$ の電子相関の化学圧力効果である．

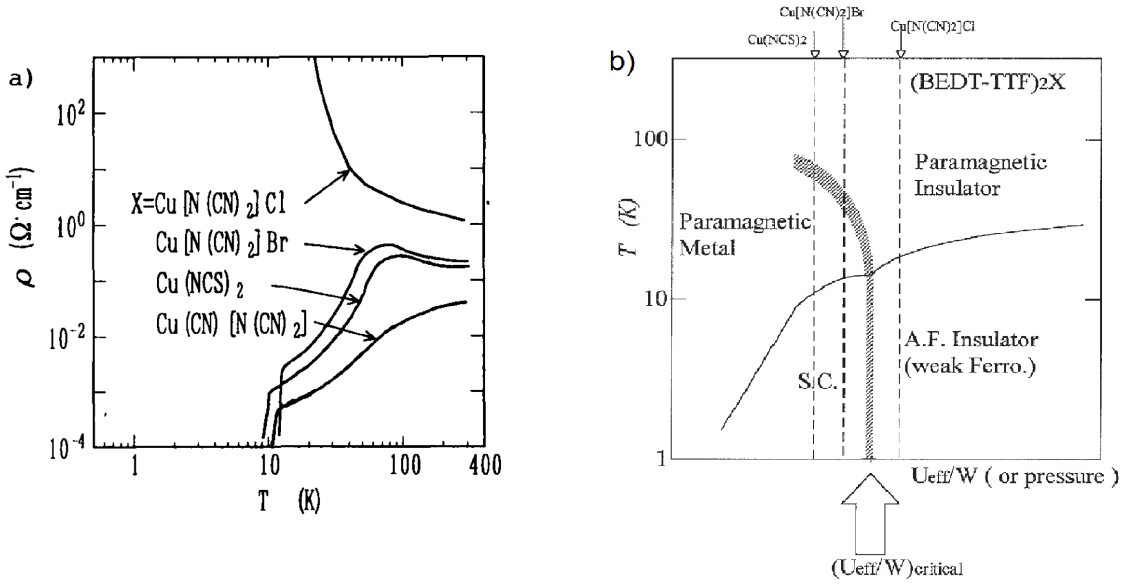


図 3.3 (a) κ-(BEDT-TTF)$_2X$（X = Cu(CN)[N(CN)$_2$]，Cu(NCS)$_2$，Cu[N(CN)$_2$Br，CU[N(CN)$_2$]Cl）の電気抵抗の温度特性 [65]．(b) κ-(BEDT-TTF)$_2X$ の概念的な電子相図 [17]．S. C. 及び A. F. inslator はそれぞれ超伝導体と反強磁性絶縁体を表す．

尚，電子相関は静水圧力の印加によっても制御できる．κ-Cl では約 300 bar 程度の圧力下で金属相が安定し，$T_{\rm c} = 12.5$ K で SC 転移を示すようになる [64]．よって静水圧力の印加と Cl 元素から Br 元素への化学置換の化学圧力はいずれも $U_{\rm eff}/W_{\rm U}$ の制御をもたらす．

図 3.3(b) は Kanoda が提案した一連の κ-(BEDT-TTF)$_2X$ の温度–($U_{\rm eff}/W_{\rm U}$) 相図であり

[17]，κ-(BEDT-TTF)$_2X$ の研究において最も広く知られている．比較的電子相関が小さい左側では常磁性金属相と SC 相が，大きい右側では常磁性絶縁体相（Mott 絶縁体相）と AFI が主要な電子状態として示されている．

定常反射スペクトル

本節の最後に，先行研究で報告された代表的な κ-(BEDT-TTF)$_2X$ の定常反射スペクトルを示し，電子相関の違いが系統的に表れることを説明する．

図 3.4(a), (b) は κ-NCS の $T = 295$ K 及び 12 K における b 軸，c 軸に平行な偏光方向の $20 - 8000$ cm^{-1} の範囲の反射スペクトルである [72]．いずれの偏光方向でも 295 K では反射率が低く，典型的な金属が示す Drude 型のスペクトルとは異なる [60]．また両温度において中赤外領域にはプラズマ端的なスペクトル形状が見られるが，3000 cm^{-1} 付近には BEDT-TTF 分子ダイマーの結合・反結合軌道によるバンドのバンド間遷移に関連付けられるブロードピークがあり [73]，κ 型の分子配列では偏光方向でも観測される．低温では 3000 cm^{-1} 以下のバンド内遷移が増大し，金属的であることが分かる．また複数の鋭いフォノンピークはキャリアと BEDT-TTF 分子振動のカップリングによるモードである．他のグループによる反射スペクトルの報告では，強束縛近似のモデルが用いられ，295 K においてバンド幅が b 軸方向に対し 0.73 eV，c 軸方向に対し 0.40 eV と見積もられた [74]．また図 2.7 に示したスペクトルに対する式 (2.31) を用いたフィッティングにより得られるプラズマ周波数から，25 K における各軸方向のキャリアの有効質量の比（m_b^*/m_c^*）が 1.3 と見積もられており [60]，面内の光学的な異方性が極めて小さいことが分かる．

そして図 3.4(c), (d) は κ-Br の $T = 295$ K，50 K，及び 10 K における a 軸，c 軸方向の $200 - 5500$ cm^{-1} の範囲の反射スペクトルである [75]．スペクトル形状は κ-NCS と非常によく似ている．κ-NCS と同様に，特徴的な点として低温で Drude ピークが現れる点，中赤外領域にブロードピークがある点，BEDT-TTF 分子の振動モードによる鋭いピークが複数観測される点が挙げられる [77]．一方で，詳細に比較すると，κ-Br の方が中赤外領域の遷移ピークの幅が小さく，低エネルギー側にシフトすることが分かり，κ-NCS よりもバンド幅が狭いことに対応する [75]．

また図 3.4(e), (f) は κ-Cl の $T = 50$ K，及び 10 K における a 軸，c 軸方向の $200 - 5500$ cm^{-1} の範囲の反射スペクトルである [76]．挿入図は 100 – 300 K の反射スペクトルを示す．各軸方向のスペクトルは非常によく似ており，面内の光学異方性が小さいことが分かる．300 K からの降温に伴い中赤外から遠赤外領域の反射率が増大するが， 50 K 以下では 1000 cm^{-1} 以下の反射率が劇的に低下し，電気抵抗の低温における劇的な増大と対応する．光学伝導度スペクトルから [76]，10 K では約 1000 cm^{-1} 以下の光学伝導度がほぼゼロであり，温度に依存して増大する半導体的なギャップの存在が確認できる．また 1300 cm $^{-1}$ 付近で観測される強い振動ピークは，BEDT-TTF 分子の中心にある C 原子同士の二重結合が関連する全対称な伸縮 ν_3 モードであり，ダイマー内分子間のキャリアの振動モードに対応する．比較すると κ-Cl の ν_3 モード

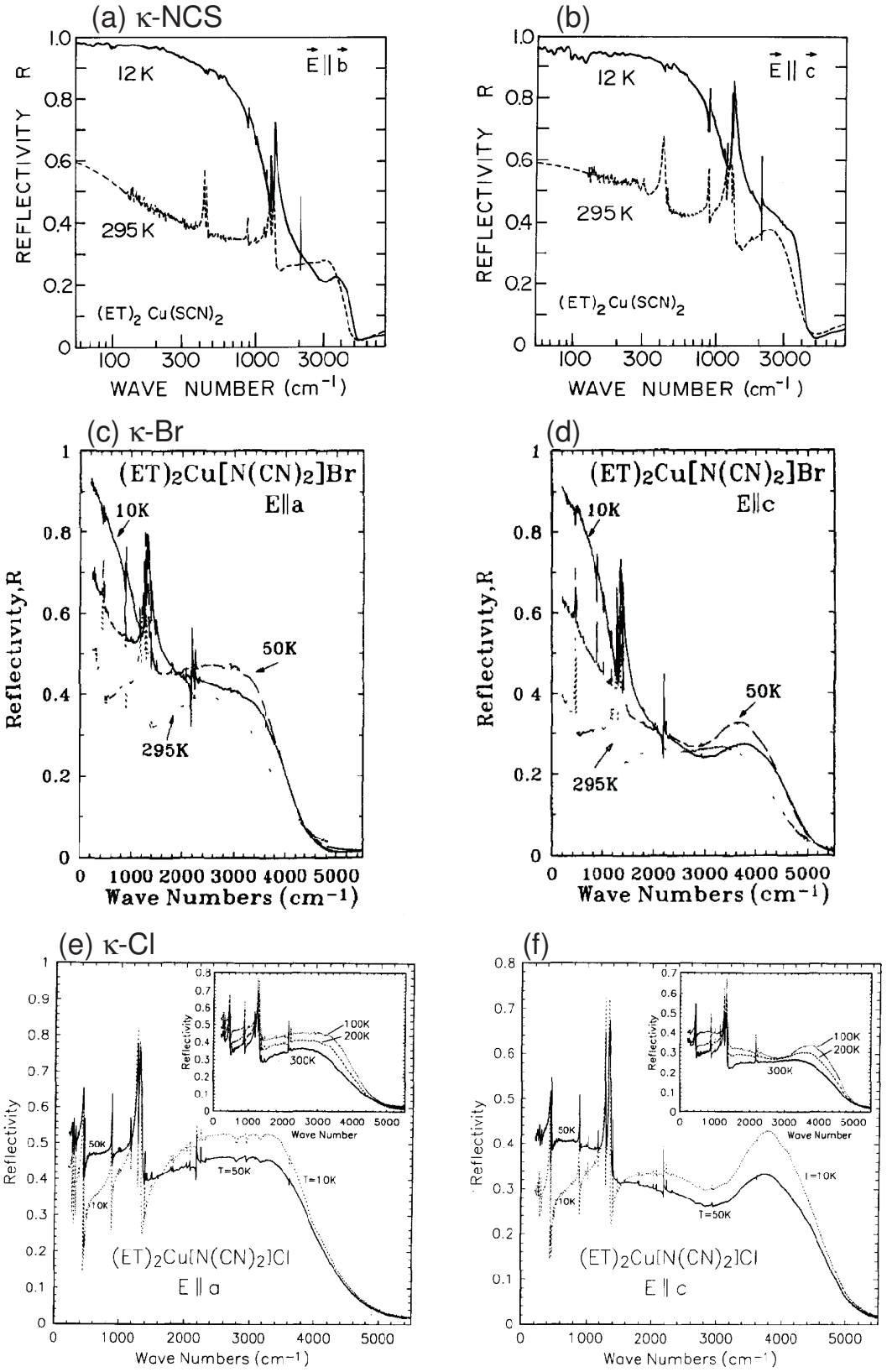


図 3.4 (a), (b) κ-NCS の $T = 295$ K 及び 12 K における b 軸，c 軸方向の，(c), (d) κ-Br の $T = 295$ K，50 K，及び 10 K における a 軸，c 軸方向の，(e), (f) κ-Cl の $T = 50$ K，及び 10 K における a 軸，c 軸方向の反射スペクトル [72, 75, 76]．(e) と (f) の挿入図は 100 – 300 K の反射スペクトルを示す．

ピークは κ-Br よりも非常に強い [76]．このモードはキャリアの局在化，あるいは電荷不均一性などの電子状態と強い関連性があると考えられ [77]，キャリアの局在化によりキャリアと分子振動モードの結合が増大することを示唆する．

3.3 超伝導体 κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$

前節では κ-(BEDT-TTF)$_2X$ の基本物性について説明した．本節では κ-NCS ($T_c \sim 9$ K [66]) の非平衡偏光偏光応答を説明する．κ-NCS は，本論文で扱う κ 型の有機結晶で最も電子相関が小さく，電子相図上において Mott 絶縁体相から非常に遠い．電子相関が小さいことに由来して，伝導面に垂直方向の Nernst 効果測定 [78] や面内・垂直方向の ^{13}C-NMR 分光測定 [79] では SC 揺らぎが観測されないと考えられている．

以下の第 3.3.1 項では，$T = 5$ – 100 K の温度特性を説明する．この測定から T_c よりも遥かに高温で特異的偏光異方応答が発現することが明らかとなり，その温度特性が PG モデルにより特徴づけられた．そして，発現温度から PG 応答の起源を考察した．また PG 応答の特性を更に探るため，偏光応答のスペクトル分解測定の結果を説明する．続く第 3.3.2 項では，T_c 以下で期待される SC 応答の特徴を明らかにする．この SC 応答は他の κ 型有機超伝導体でも普遍的に観測される．また第 3.3.3 項ではポンプ光励起強度特性を示し，PG・SC の飽和特性を確認する．最後の第 3.3.4 項において κ-NCS の結果をまとめる．

3.3.1 擬ギャップ応答の温度特性

$T = 5 - 100$ K の偏光応答

始めに強励起条件である $F = 134$ μJ/cm^2 で測定した $T = 5 - 100$ K の温度特性を説明する．ここで F は試料表面におけるポンプ光の励起強度である．また第 3.3.3 項で示すように SC 応答に対して $F_{\rm th} = 20 - 30$ μJ/cm^2 である．

図 3.5 は $T = 5$ K, 45 K, 78 K, 99 K の $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ を示す．図 3.5(a)–(d) の上図は各温度の $\Delta R(\theta_{\rm pr} = 0°)/R$，$\Delta R(\theta_{\rm pr} = 45°)/R$ のラインプロット，そして下図は縦軸に $\theta_{\rm pr}$ をとった $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ の時間発展をカラープロットで表す．また図 3.5(e)–(h) は $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ の振幅のプローブ偏光特性の極座標プロットであり，それぞれ図 3.5(a)–(d) に対応する．ここで $\theta_{\rm pr} = 45°$ の方向が結晶の b 軸方向におおよそ一致する．これらの図から，高温の 99 K や 78 K の $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ は等方的であり，図 2.5(c) に示した Bi2212 の T^* 以上の金属温度領域での偏光特性 [30] に類似する．一方，低温の 45 K や 5 K では顕著な偏光異方性を示すことが分かる．偏光異方性は T_c よりも遥かに高温で発現し，c 軸方向の応答減少に起因する．偏光異方応答の増大は Bi2212 の T^* 以下での PG 偏光応答に類似するが，$T < T_c$ 以下で対称性変化が確認されず，この点では Bi2212 と対照的である．

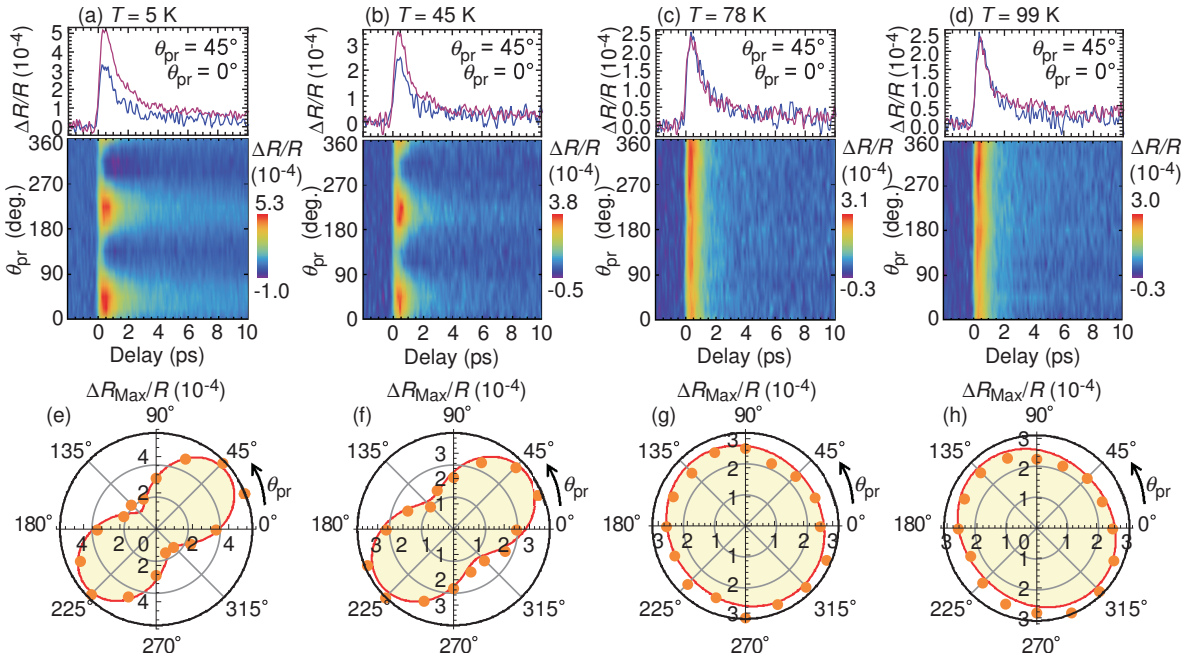


図 3.5 F=134 μJ/cm^2 における κ-NCS の各温度の偏光応答.

異方・等方応答の温度特性

次に異方・等方成分へ分離して解析を進めるため，測定した $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ を次の式，

$$\frac{\Delta R(\theta_{\rm pr})}{R} = \frac{\Delta R_{\rm ani}}{R}\cos[2(\theta_{\rm pr}-\phi_{\rm c})] + \frac{\Delta R_{\rm iso}}{R} \tag{3.2}$$

を用いたフィッティングにより異方応答（$\Delta R_{\rm ani}/R$）と等方応答（$\Delta R_{\rm iso}/R$）へ分離した．ここで $\phi_{\rm c}$ は偏光異方応答の位相に対応し，低温では約 45° でほぼ一定値を示した．$\Delta R_{\rm ani}/R$, $\Delta R_{\rm iso}/R$ の温度特性をそれぞれ図 3.6(a), (b) に示した．$\Delta R_{\rm ani}/R$ は降温に伴う偏光異方性の発現に近して低温で増大する．一方，$\Delta R_{\rm iso}/R$ の温度変化は小さいことが分かる．そこで図 3.6(c) に，$\Delta R_{\rm ani}/R$ の振幅（$A_{\rm ani}$）と 2 ps までのデータから指数関数的減衰を仮定して見積もられる緩和時間（$\tau_{\rm ani}$）の温度依存性を示す．驚くことに，$A_{\rm ani}$ は高温の約 70 K から増大し始めることが明らかとなった．図中の曲線は式（2.11）の PG モデル [31] によるフィッティング曲線を示し，$\Delta_{\rm PG}$ ∼46 meV と見積もられた．但し，このモデルでは弱励起条件が仮定される．加えて $\tau_{\rm ani}$ は降温に伴い徐々に増大する点で先行研究の PG 特性に類似する [38–40, 45, 47]．したがって本論文では κ-NCS の約 70 K 以下で増大する $A_{\rm ani}$ を PG 応答と呼び，その発現温度を T^* とする．また $T_{\rm c}$ 以下では $A_{\rm ani}$ や τ の増大が見られ，SC 形成を示唆する．よって，κ-NCS では PG と SC が共存すると考えられる．一方，挿入図に示した $\Delta R_{\rm iso}/R$ の振幅（$A_{\rm iso}$）の温度変化は小さい．これは等方応答において温度に大きく依存しない金属緩和成分が支配的であるためと考えられる．

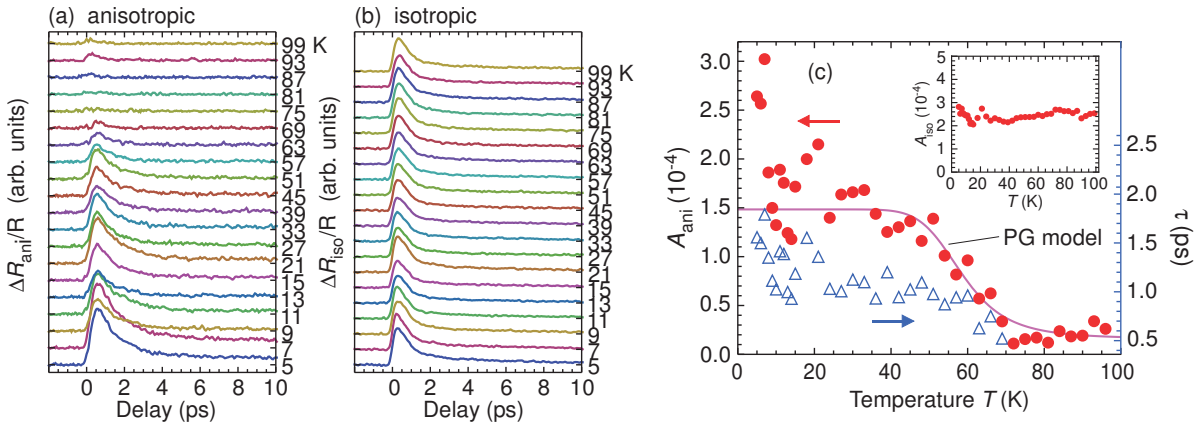


図 3.6　(a), (b) κ-NCS の $\Delta R_{\rm ani}/R$，$\Delta R_{\rm iso}/R$ の温度特性．昇温に対し一定のオフセットを付した．(c) $A_{\rm ani}$ 及び $\tau_{\rm ani}$ の温度特性．図中の曲線は式（2.11）の PG モデル [31] によるフィッティング曲線を表し，挿入図は $A_{\rm iso}$ の温度特性である．

PG 応答の起源の考察

ここで発現温度（$T^* \sim 70$ K）から κ-NCS の PG 起源を考える．κ-NCS の $T_{\rm c}$ よりも遥かに高温で発現する偏光異方応答は，Bi2212 の T^* 以下で観測される PG 対称性を反映した偏光応答 [30] の発現に似ている．κ-NCS の走査トンネル分光 [80] では $T_{\rm c} < T < 45$ K の温度領域で PG の存在を示唆する $dI/dV - V$ 曲線のブロードなくぼみ形状が報告されている．しかし本論文の T^* とは明らかに温度領域が異なり，従来この温度領域での PG や CDW などによるギャップは報告されてこなかった．特に図 2.7 や図 3.4(a)，(b) に示した定常分光スペクトル [60, 72] では室温から $T_{\rm c}$ までの温度領域で如何なるギャップも指摘されていない．これは電子相関の強い Mott 絶縁体 κ-Cl の光学伝導度スペクトルにおいて Mott-Hubbard ギャップが観測されること [76, 81, 82] と対照的である．

したがって κ-NCS の T^* で発現する PG の起源は高エネルギー遷移の非平衡状態でのみ発現する隠れた PG にあると考察される．実際，κ-Br の c 軸方向の過渡反射率変化を報告した先行研究 [83] では，$T_{\rm c}$ よりも遥かに高温の $T^* \sim 100$ K 以下で増大する PG 応答の起源を光誘起金属–絶縁体相分離に関連付けている．そこで本論文では PG 応答の起源を，T^* 近傍で指摘されている特異的な構造転移にもとづき，次のように説明する．

Kund や Müller らは [19, 84]，図 3.7 に示す一連の κ-(BEDT-TTF)$_2X$ における格子定数の線熱膨張率に表れる 70 K 付近の特異的な温度履歴特性を伝導層の BEDT-TTF 分子の立体配座の秩序–無秩序転移に由来すると指摘した．この特異な構造転移はガラス的構造転移と呼ばれており，その発現温度は T_g で示される．

図 3.8(a) に示すように，κ 型結晶中の BEDT-TTF 分子はアニオン層との相互作用により両末端エチレン基（-CH$_2$-CH$_2$-）の相対結合方向の違いに起因する 2 種類の立体配座をとり得る．両末端エチレン基の結合が平行の「重なり型」と平行でない「ねじれ型」である．高温では熱揺らぎにより重なり型とねじれ型の間を遷移する秤動運動により立体配座は無秩序状態となる．T_g

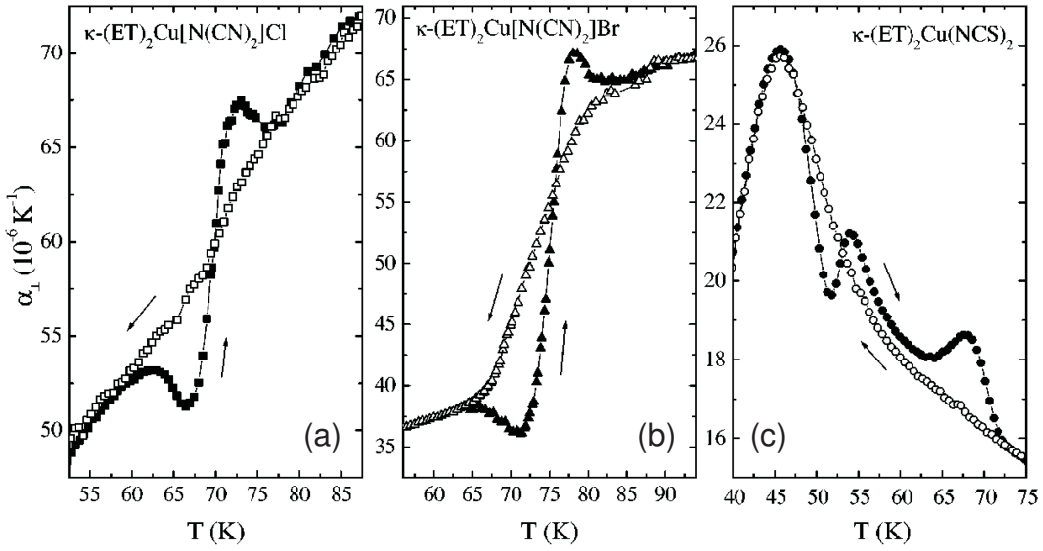


図 3.7 (a) κ-Cl, (b) κ-Br, (c) κ-NCS の面積層方向の線熱膨張率の温度特性 [19] .

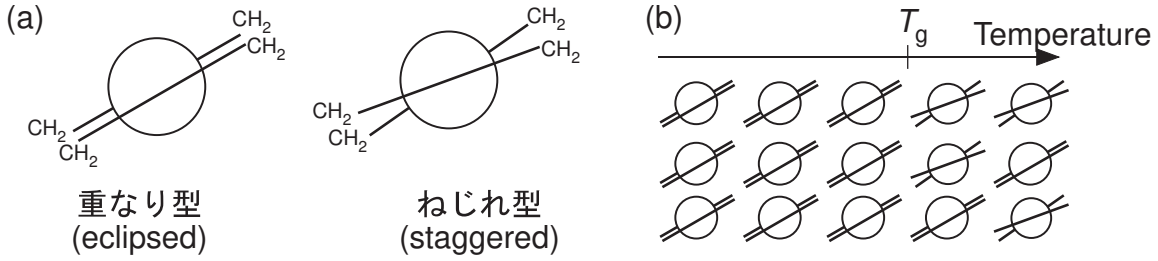


図 3.8 （a）κ 型結晶中の BEDT-TTF 分子の 2 つの立体配座.（b）立体配座の秩序-無秩序転移の概念図.

以下まで温度が下がると，自由エネルギーの低い配座に安定化しやすくなり秤動運動が抑制される．その結果，立体配座の秩序状態が形成される（図 3.8(b)）．κ-NCS では $T_g \sim 70$ K 以下でねじれ型の立体配座が安定化する [85].

実際には，ガラス的構造転移と BEDT-TTF 分子の立体配座の直接的な関係性には議論の余地がある [86]．しかし (BEDT-TTF)$_2X$ 結晶の伝導性が BEDT-TTF 分子のパイ軌道によることを考えると，立体配座の秩序状態が電子輸送特性に直接的に影響を与えると考えることができ，多くの実験結果を理解することができる．例えば図 3.3（a）に示した κ-NCS や κ-Br の電気抵抗率は $T_{\rm g}$ 近傍以下で金属的な温度性質を示す [21].

ガラス的転移と呼ばれるように，高温から T_g 以下まで急冷した場合に，秤動運動していた BEDT-TTF 分子の一部が準安定な立体配座に留まり凍結することで，BEDT-TTF 分子層に秩序の乱れが導入されると考えられている．特に κ-Br では，急冷による $T_g \sim 80$ K 以下の電気抵抗の高抵抗化や空間不均一性をもつ金属–絶縁体相分離が数多く報告されてきた [87–91]. 図 3.9(a) は κ-Br の電気抵抗率の温度特性における冷却速度依存性である [87]．冷却速度が 0.5

K/min から 60 K/min まで増大するにつれて，T_g 以下の電気抵抗が上昇する．これは急冷により導入される BEDT-TTF 分子の立体配座の乱れによる電子輸送特性の低下と解釈できる．また，中赤外領域の ν_3 モードをプローブとした走査型中赤外スペクトル分光の実空間マッピング [88, 90, 92] では，図 3.9(b) 左図に示すような急冷による金属–絶縁体分離に起因する電子状態の空間不均一性が報告された．図 3.9(b) の右側の図は ν_3 ピーク付近の反射スペクトルの場所依存性と走査領域に渡るピーク周波数のヒストグラムを表す．更に，電流パルスによるジュール熱を使った急冷実験では [91]，κ-Br における 1000 K/min 程度の冷却条件が実現されるとされ，電気抵抗の温度特性から金属–Mott 絶縁体転移を確認できる．また，一連の κ 型結晶における BEDT-TTF 分子の立体配座に関する第一原理計算及び強束縛モデル解析により，立体配座の秩序は基底電子状態と密接に関係しており，バンドパラメータに著しく影響することが報告された [93]．したがって，T_g におけるガラス的構造転移は BEDT-TTF 分子の立体配座の秩序–無秩序転移に起源をもつと考えられ，この転移の性質から冷却速度による電子状態の変化が生じると考えることができる．

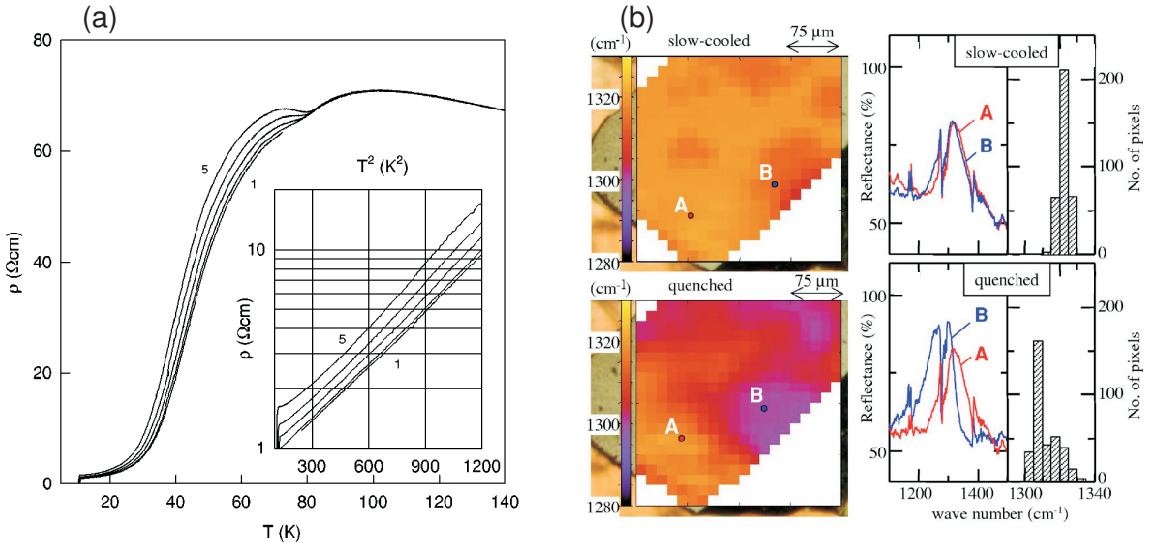


図 3.9　(a) κ-Br の電気抵抗率の温度特性における冷却速度依存性 [87]．1 から 5 の曲線はそれぞれ冷却速度が，1 は 0.5 K/min 以下，2 は 1 K/min, 3 は 5 K/min，4 は 20 K/min，5: は 60 K/min における結果を示す．(b) κ-Br の $T = 4$ K における赤外反射スペクトル（右図）と ν_3 モードピーク周波数の空間分布（左図）[92]．上下段はそれぞれ徐冷（0.2 K/min），急冷（$\sim$ 100 K/min）の場合．

では，ガラス的構造転移と PG 応答にはどのような関係があるのか．本研究の測定では試料を 1 K/min 以下で徐冷したため，基底状態は最も電子輸送特性の良い金属状態にあるはずである．しかし，ポンプ光のエネルギーは分子内やダイマー励起，あるいは BEDT-TTF 分子の立体配座の活性化エネルギー [85] よりも遥かに高いため，ポンプ光の照射は T_g 以下で立体配座の秩序性

に影響を与えると考えられる．

第 2 章で説明したように，高エネルギー状態へ遷移した非平衡キャリアはキャリア–キャリア間，キャリア–フォノン間の非弾性散乱を通じて，数百フェムト秒のうちにキャリアとフォノンの準熱平衡状態を形成する [31,35]．また，系は準熱平衡からフォノンバスへエネルギーを散逸しながら熱平衡状態へ緩和する．したがって，光励起された系であっても，緩和過程において熱的な急冷と同様の状況が生じ，その結果，T_g 以下において BEDT-TTF 分子の立体配座の乱れが導入され，光誘起金属–絶縁体相分離が実現すると考えることができる．また T^* 前後の bc 面内の格子定数の温度特性に特徴的な変化がないことから [94]，PG 応答の偏光異方性はポンプ光による BEDT-TTF 分子の立体配座の秩序破壊に起因すると考えることができる．

擬ギャップ応答のエネルギー分解特性

次に，前項で明らかとなった PG 応答の特性を調べるため，$\lambda_{\rm pr} = 800$ nm（$E_{\rm pr} = 1.55$ eV）付近のプローブ光エネルギー分解特性を調べた．PG などの Fermi エネルギー準位近傍のギャップは，ポンプ光による数 eV に渡る電子スペクトル変化を引き起こす可能性があり [95]，スペクトル変化の情報から Fermi エネルギー準位近傍のギャップ状態について考えることができる．この測定では光源の波長を変化させたため，ポンプ光とプローブ光の両方の波長が変化するが，ポンプ光の散逸的励起過程を考慮し，プローブ光の波長変化のみを考える．またポンプ光とプローブ光を同軸に重ねる光学素子として，波長の変化に対し直線偏光性の変化が小さいビームスプリッターを用いた．加えて，常に $F \sim 20$ μJ/cm^2 となるよう調節した．

図 3.10(a)–(f) は $T = 5$ K で測定した $E_{\rm pr} = 1.44$ eV，1.51 eV，1.59 eV における $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ を表す．(b) $E_{\rm pr} = 1.51$ eV のとき，(a) 1.44 eV，(c) 1.59 eV のときよりも偏光異方性が著しく大きい．図 3.10(g) は $T = 5$ K, 50 K, 100 K における異方性（$A_{\rm ani}/(A_{\rm ani} + A_{\rm iso})$）のプローブ光エネルギー分解特性を示す．昇温に伴い異方性が劇的に低下し光源波長によらず $\Delta R_{\rm ani}/R$ の温度特性が定性的に変化しないことが示唆される．図中の曲線のように 5 K 及び 50 K における特性は振動子共鳴を表す Lorentz モデル

$$I_{\rm ani} \propto \frac{\gamma_{\rm Lorentz}}{(E_{\rm pr} - E_0)^2 + \gamma_{\rm Lorentz}^2} \tag{3.3}$$

でよく再現される．ここで，$\gamma_{\rm Lorentz}$，$E_{\rm pr}$ 及び E_0 はそれぞれ半値幅，プローブ中心エネルギー，共鳴中心エネルギーである．$T = 5$ K では $\gamma_{\rm Lorentz} = 70$ meV，$\lambda_0 = 1.51$ eV，$T = 50$ K では $\gamma_{\rm Lorentz} = 63$ meV，$\lambda_0 = 1.51$ eV が得られ，半値幅に対して共鳴中心の変化は小さい．

共鳴分布の起源の考察

このようなプローブ光エネルギースペクトルの共鳴構造は CDW を示す $NbSe_3$ でも観測され，特にそのシフトが CDW ギャップの温度特性と関連づけられている [46]．CDW 転移温度（$T_{\rm c2}$）直下で発現する緩和時間のプローブ光エネルギースペクトルの共鳴構造と $T_{\rm c2}$ より十分低温にお

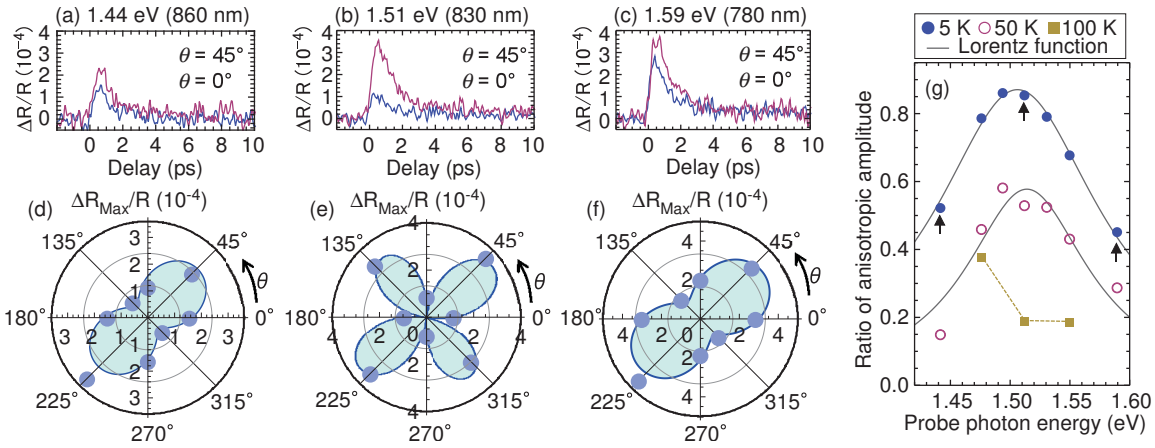


図 3.10　κ-NCS の $T = 5$ K における (a), (d) $E_{\rm pr} = 1.44$ eV，(b), (e) 1.51 eV，(c), (f) 1.59 eV で測定した $\Delta R(0°)/R$ と $\Delta R(45°)/R$ のラインプロット，$\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ の振幅の極座標プロット．(g) $T = 5$ K，50 K，100 K における $A_{\rm ani}/(A_{\rm ani} + A_{\rm iso})$ のプローブ光エネルギー分解特性．図中の曲線は式（3.3）によるフィッティングを示す．

ける CDW のコヒーレント振動強度の共鳴構造を比較することで，降温に伴う共鳴分布の低エネルギー側へのシフトが分かる．共鳴分布は，定常分光スペクトルに観測されるプラズマ端より高エネルギーのバンドへのバンド間遷移により発現すると考えられ，低エネルギー側へのシフトは CDW ギャップ上端からのバンド間遷移が CDW ギャップの温度特性を反映するためと考えられた．

κ-NCS の場合，$T = 5$ K と 50 K の間で共鳴構造が観測された．κ-NCS の T =295 K における定常分光スペクトル [74,96] では，1 eV 以上の高エネルギー領域には分子内電子励起に起因すると考えられる面内異方的のあるバンド間遷移が三か所で見られる．最も共鳴ピークが顕著な中心が 1.42 eV 付近のバンド間遷移は，E_0 よりも 90 meV 程度だけ小さい．したがって図 3.11 の概念図のように，T^* 以下で観測される PG 応答の共鳴構造は PG ギャップ下端からのバンド間遷移により発現する可能性がある．5 K と 50 K では E_0 に変化が見られなかったことは PG 温度特性と矛盾しない．

3.3.2　超伝導応答の温度特性

$T_{\rm c} \sim 9$ K 付近の偏光応答

前項では κ-NCS の T^* で現れる PG 応答について議論した．通常，SC の $F_{\rm th}$ は PG と比較して小さいため [40]，SC 応答の観測ではできる限りの弱励起条件が好ましい．そこで本項では，κ-NCS の信号強度は非常に小さいが，$F = 19$ μJ/cm^2, 80 μJ/cm^2 で測定した $T_{\rm c}$ 付近の SC 応答を説明する．

図 3.12(a)–(d) は F=19 μJ/cm^2 で観測した $T = 5$ K，21 K の $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ を示す．図

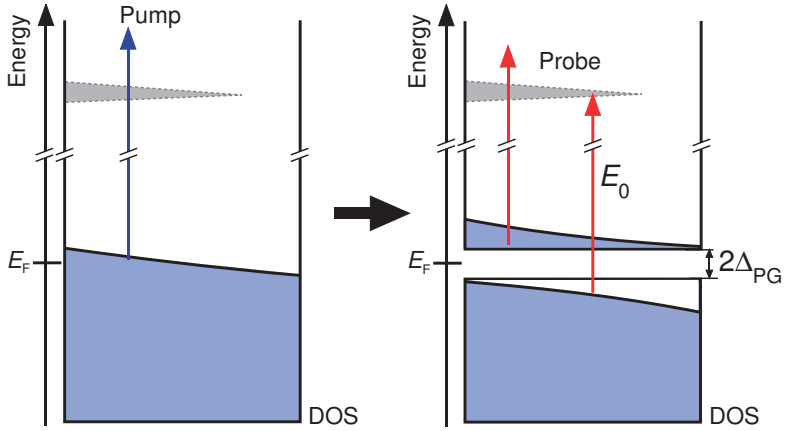


図 3.11 光誘起の PG ギャップ下端からのバンド間遷移の概念図.

3.12(a), (b) の両温度のラインプロットを比較すると，5 K では長い緩和成分がわずかに増大することが分かる．図 3.12(e) とその挿入図は $\Delta R_{\rm ani}/R$ と $\Delta R_{\rm iso}/R$ の温度特性のカラープロットである．いずれも $T_{\rm c} < T < 30$ K の範囲では変化が緩慢であるが，$T_{\rm c}$ 以下での増大が見られる．図 3.12(f) は $\Delta R_{\rm ani}/R$ の 5 K，13 K，27 K における片対数プロットである．5 K では測定範囲の 10 ps を超えるほど遅い緩和成分が見られ，SC ギャップ形成による強いボトルネック効果が示唆される．

この SC 応答を分離するため $\Delta R_{\rm ani}/R$ に対し指数関数的減衰と定数項の和，すなわち $A_{\rm fast}\exp(-t/\tau) + A_{\rm slow}$ の関数を仮定したフィッティングを行った．ここで $A_{\rm fast}$，$A_{\rm slow}$ はそれぞれ PG の速い緩和成分と SC の遅い緩和成分の振幅に対応する．フィッティング結果は図 3.12(f) 中の曲線であり，よく一致する．図 3.12(g) の丸（●）は F=19 μJ/cm^2 における $A_{\rm slow}$ の温度特性である．$T_{\rm c}$ 直下で急峻に増大することが分かる．

SC 応答の信号強度が小さく，弱励起条件では発現温度が不明瞭であるため，図 3.12(g) に中励起強度の $F = 80$ μJ/cm^2 における $A_{\rm slow}$ を四角（■）で示した．この場合，$T_{\rm c}$ より低温の 6 K で急峻に増大することが分かる．両条件下で，$T_{\rm c}$ 以下の SC 応答は同程度だが，弱励起条件における $A_{\rm slow}$ の方がこの温度領域に渡り大きい．この成分は温度に対しわずかに線形増大を示す成分に起因し，中励起条件では見られないことから強度に依存しない．よって試料の熱伝導性の小さい部分におけるヒーティング効果に起因する成分と考えられる．図中の実線，点線はそれぞれ弱励起条件において有効な式（2.19）の Kabanov モデルと，強励起条件において有効な Mattis-Bardeen（MB）モデル [33, 97] によるフィッティング曲線である．測定点数が限られており正確さに欠けるが，Kabanov モデルから $\Delta_{\rm SC}(0) \sim 3$ meV，MB モデルから $\Delta_{\rm SC}(0) \sim 1$ meV と見積もられた．これらの値は ^{13}C-NMR 分光 [79] やミリ–マイクロ波共振器を用いた表面インピーダンス測定 [98] から見積もられる値よりも非常に小さい．

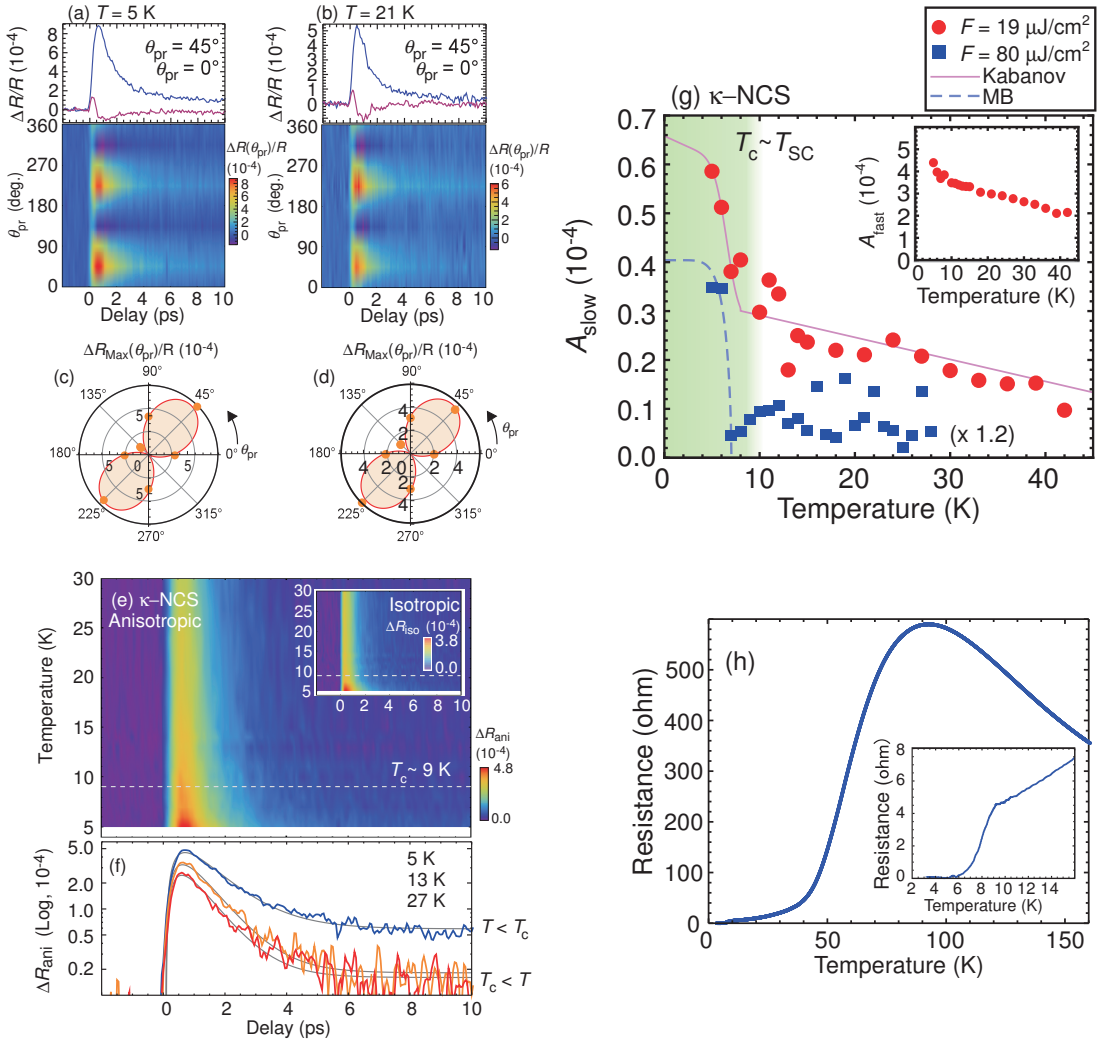


図 3.12 (a)-(d) $F = 19\ \mu\mathrm{J/cm^2}$ における κ-NCS の偏光応答．(e), (f) $\Delta R_{\mathrm{ani}}/R$ の温度特性．挿入図は $\Delta R_{\mathrm{iso}}/R$ の温度特性を示す． (g) $F = 19$, 及び 80 $\mu\mathrm{J/cm^2}$ の励起条件から見積もられた A_{slow} の温度特性．実線と曲線はそれぞれ Kabanov モデル [31] と MB モデル [33, 97] によるフィッティング曲線．挿入図は A_{fast} の温度特性を示す．(h) 同バッチ試料の四端子法による面内電気抵抗の温度特性．

SC 転移の電気抵抗特性

以上から κ-NCS の SC 応答は A_{slow} に反映されることが分かった．しかし，図 3.12(g) に示した通り，弱励起強度では $T_{\mathrm{c}} \sim 9$ K から SC 応答が増大する一方で，中励起強度では低温の 6 – 7 K で劇的な増大を示した．そこで，この理由を同バッチ試料の電気抵抗の温度特性から考える．図 3.12 は四端子法で測定した面内電気抵抗の温度特性である．$T \sim 90$ K 付近にピークにもち，低温では金属的性質を示すことは図 3.3(a) の特性と一致する．挿入図に示した低温領域の特性から電気抵抗は 9 K から減少し始め，およそ 6 K 以下でゼロ抵抗となることがわかる．よってこ

れらの試料では 9 K から 6 K までは何等かの影響でバルク SC 転移せず，6 K 以下で完全な SC 体となることを示唆する．以上から，弱励起条件の過渡反射率変化はボトルネック効果にもとづき，9 K から 6 K までの SC 成分を高感度に検出したと考えることができる．

3.3.3 偏光応答のポンプ光強度特性

最後の測定結果としてポンプ光励起強度特性を示す．図 3.13(a)，(b) は $T = 5$ K，(c)，(d) は 90 K における $A_{\rm ani}$，$\tau_{\rm ani}$ と $A_{\rm iso}$，$\tau_{\rm iso}$ のポンプ光強度特性である．5 K のとき，$A_{\rm ani}$ は飽和特性を示し PG・SC に起因するギャップの存在に矛盾しない．図中の曲線は式（2.27）及び式（2.30）のモデルによる再現を表す．一方，$A_{\rm iso}$ は線形特性で特徴づけられ，$A_{\rm iso}$ の温度特性が小さいことに矛盾しない．また約 20 μJ/cm^2 以下では信号強度がかなり小さいものの $\tau_{\rm ani}$，$\tau_{\rm iso}$ のわずかな増大が見られ，緩和時間の長い SC ダイナミクスに起因すると考えることができる．T^* 以上の 90 K ではいずれの成分も線形特性で特徴づけられ，温度特性と矛盾しない．尚，図 3.13(e) は 5 K における $A_{\rm fast}$，$A_{\rm slow}$ のポンプ光強度特性であり，いずれも $F_{\rm th} = 20 - 30$ μJ/cm^2 の飽和特性で特徴づけられた．

3.3.4 本節のまとめ

本節では，最も電子相関の小さい κ-NCS の非平衡偏光応答を説明した．特異的偏光応答が $T_{\rm c}$ よりも遥かに高温の T^* で発現することを見出し，発現温度から BEDT-TTF 分子の立体配座の秩序–無秩序転移が関係する光誘起金属–絶縁体相分離を起源にもつ PG 応答と結論付けた．また $T_{\rm c}$ 付近での SC 応答の探索を行い，非常に長い緩和時間で特徴づけられることを示した．最後に PG・SC 応答のポンプ光強度特性における飽和特性が低温でのみ観測されること確認し，温度特性の結果と一致することを示した．

3.4 超伝導体 κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br

本節では κ-Br（$T_{\rm c} \sim 12$ K [66]）の非平衡偏光応答を説明する．κ-Br は κ-NCS よりも電子相関が強く，電子相図上で AFI 相に近い SC 体である．κ-NCS とは対照的に，SC 揺らぎが Nernst 効果測定 [78] や磁化率測定 [99]，^{13}C-NMR 分光測定 [79]，磁気トルク測定 [100] などの多様な手法により報告されている．しかし，その発現温度（$T_{\rm FSC}$）はそれぞれ ~ 18 K，~ 19 K，$\sim 13 - 14$ K，~ 15 K とされており，一貫していない．

まず第 3.4.1 項では偏光応答の $5 - 100$ K における温度特性を説明する．κ-NCS と同様，κ-Br でも $T_{\rm c}$ より遥かに高温で特異的偏光異方応答が発現することが見出され，PG の存在が示唆された．PG 応答は同様に光誘起金属–絶縁体相分離に起源をもつと結論付けられた．また PG 応答

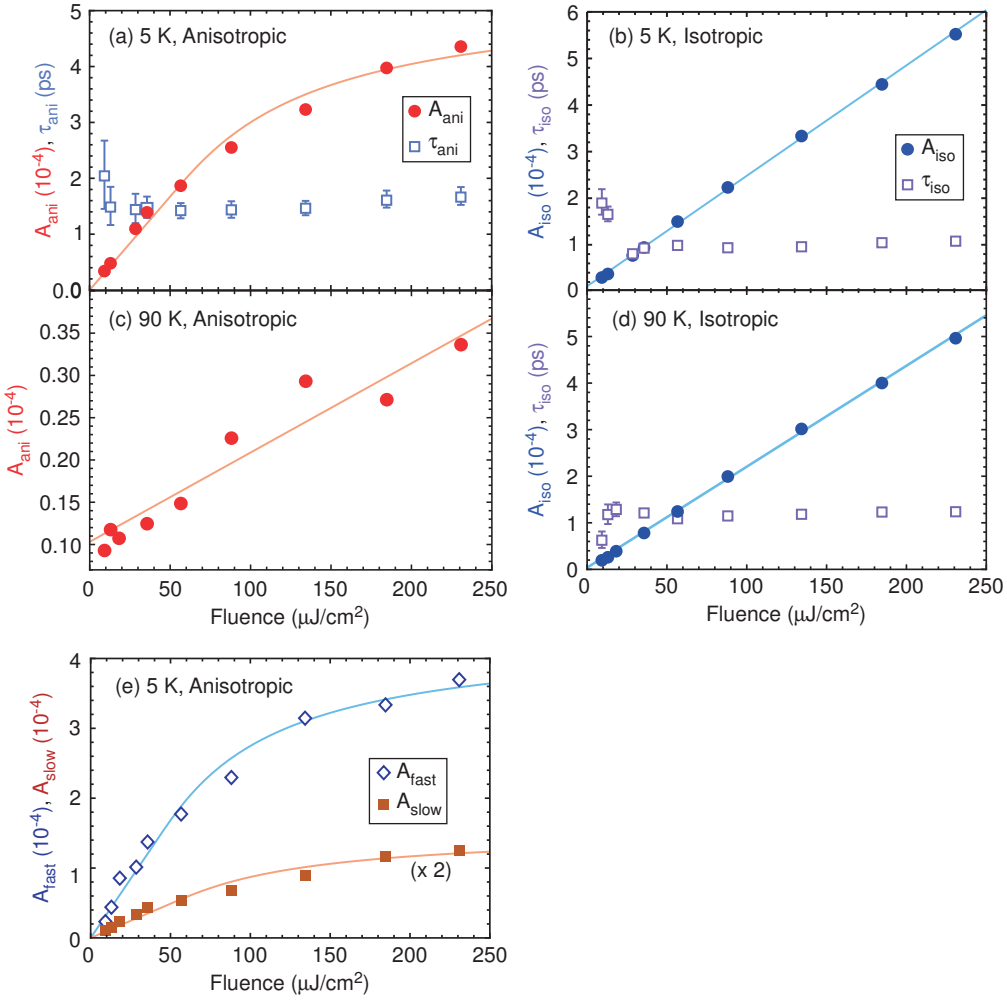


図 3.13　κ-NCS の (a), (b) 5 K 及び (c), (d) 90 K における $A_{\rm ani}$ と $\tau_{\rm ani}$，$A_{\rm iso}$ と $\tau_{\rm iso}$ のポンプ光強度特性．(e) 5 K における $A_{\rm fast}$，$A_{\rm slow}$ のポンプ光強度特性．(a)，(e) の線は式（2.27）及び式（2.30）のモデル，(b)–(d) の線は直線によるフィッティング結果を表す．

のプローブ光エネルギー分解特性を示し，κ-NCS とは対照的に特徴的なスペクトルが観測されなかったことを示す．第 3.4.2 項では，遅い緩和ダイナミクスの SC 応答が κ-Br でも観測された上，SC 応答の発現温度が $T_{\rm FSC} \sim 20$ K と見積もられることを示し，SC 揺らぎの先行研究との比較を行う．第 3.4.3 項では PG・SC のポンプ光強度特性を示す．最後の第 3.4.4 項で κ-Br の測定結果をまとめる．

3.4.1　擬ギャップ応答の温度特性

$T = 5 - 100$ K の偏光応答

ここでは κ-Br の $F = 63$ μJ/cm^2 で測定した $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ を示す．第 3.4.3 項に示すように SC に対し $F_{\rm th} = 30 - 40$ μJ/cm^2 と見積もられる．

図 3.14 に $T = 5$ K，44 K，86 K，101 K の $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ を示す．図 3.14(a)–(d) の上図は各温度における $\Delta R(45°)/R$，$\Delta R(135°)/R$ のラインプロット，下図は縦軸を $\theta_{\rm pr}$ とした $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ のカラープロットである．また図 3.14(e)–(h) は各温度における $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ の振幅の極座標プロットである．$\lambda_{\rm pr}/\lambda_{\rm pu} = 800/1300$ nm に対する偏光特性 [83] から，$\theta_{\rm pr} = 45°$ の方向と c 軸方向がおよそ一致すると考えられる．高温の 101 K や 86 K では $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ の偏光特性が小さいが，44 K や 5 K では偏光異方性の増大が明らかである．異方性の増大は，主に c 軸方向の負の応答の増大に起因する．このような $T_{\rm c}$ よりも高温から発現する特異的偏光応答は，κ-NCS の PG 応答と類似する．また $T_{\rm c}$ 以下の 5 K では非常に長い緩和応答が顕著に現れており，SC 応答の発現を示唆する．

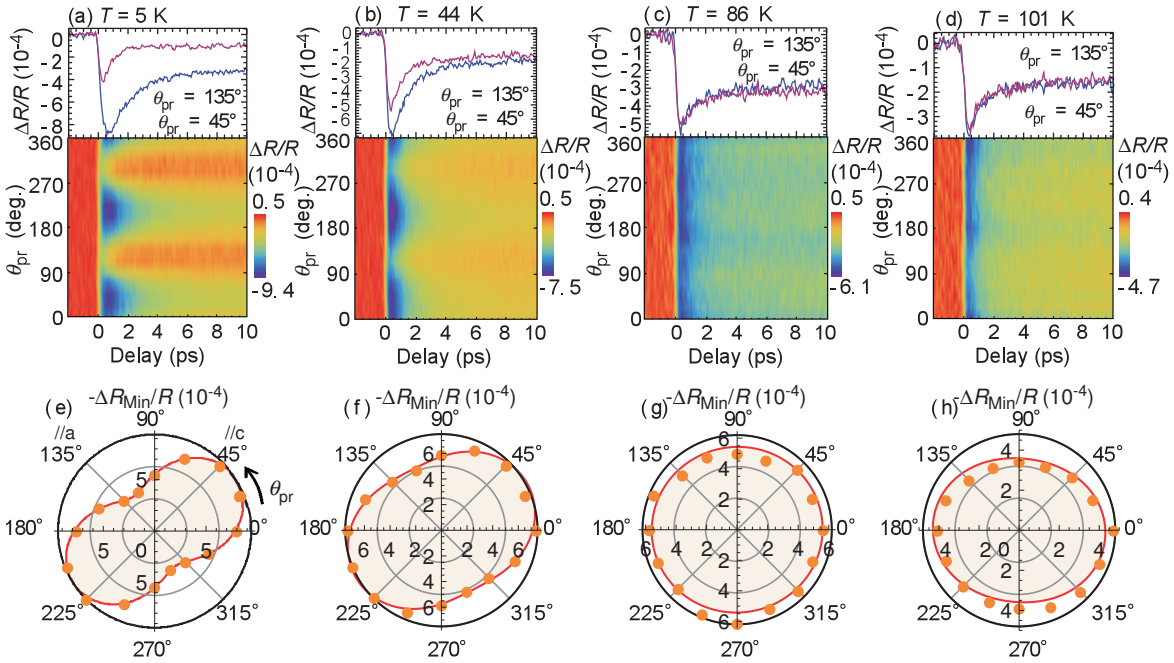


図 3.14　$F = 63$ μJ/cm^2 における κ-Br の各温度の偏光応答．

異方・等方応答の温度特性

次に式 (3.2) を用いて $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ を $\Delta R_{\rm ani}/R$ と $\Delta R_{\rm iso}/R$ へ分離した．図 3.15(a) と (b) はそれぞれ $\Delta R_{\rm ani}/R$ と $\Delta R_{\rm iso}/R$ の温度特性を示す．偏光異方応答の発現を反映し $\Delta R_{\rm ani}/R$ は降温に伴い増大するが，$\Delta R_{\rm iso}/R$ の温度変化は小さい．この特徴は κ-NCS と共通する．図 3.15(c) は $A_{\rm ani}$，$\tau_{\rm ani}$ の温度特性を表す．κ-Br の $A_{\rm ani}$ は $T^* \sim 100$ K 以下で緩慢に増大することが明らかとなった．図中の曲線は式（2.11）の Kabanov の PG モデルによるフィッティング曲線を表し、$\Delta_{\rm PG} \sim 7$ meV と見積もられた．また $\tau_{\rm ani}$ が降温に伴い徐々に増大する特性も κ-NCS と共通する．そこで κ-Br の $T^* \sim 100$ K で発現する偏光異方応答を PG 応答と呼ぶ．PG 応答の緩慢な増大は，c 軸方向の過渡反射率変化の温度特性の報告 [83] と矛盾しない．しかし，PG 応答

の発現特性は緩慢であり，κ-NCS の場合と定性的に異なる．T_c 以下では，A_{ani} の PG 温度特性を逸脱した更なる増大が明らかであり，SC 応答を示唆する．一方，挿入図に示した A_{iso} の温度特性は小さく，等方応答において金属緩和成分が支配的と言える．

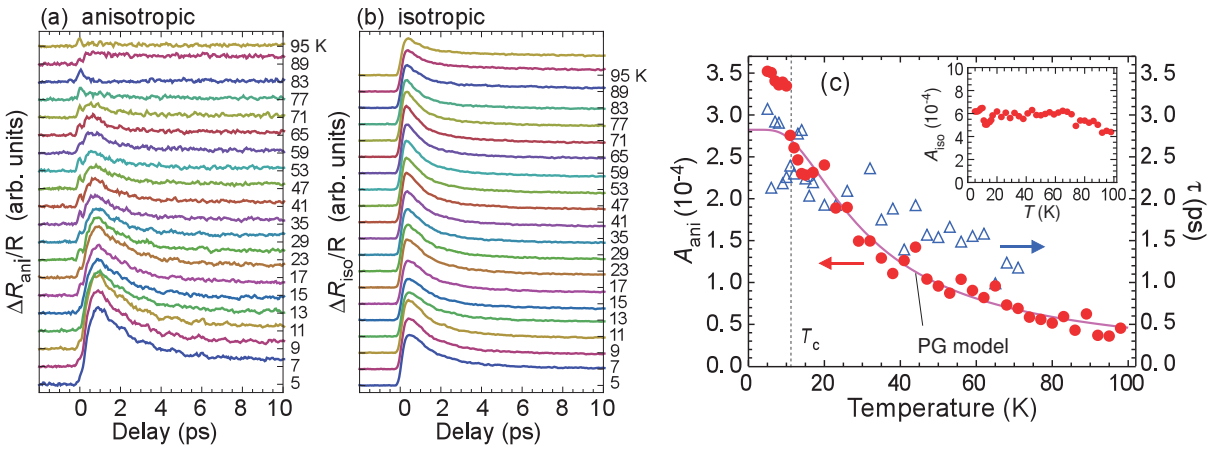


図 3.15　(a), (b) κ-Br における $\Delta R_{ani}/R$，$\Delta R_{iso}/R$ の温度特性．昇温に対し一定のオフセットを付した．(c) A_{ani}，τ_{ani} の温度特性．図中の曲線は式（2.11）の PG モデル [31] によるフィッティング曲線を表し，挿入図は A_{iso} の温度特性である．

PG 応答の起源の考察

κ-Br の PG 応答の起源は κ-NCS の場合と同様，光誘起金属–絶縁体にあると考えられる．STS 測定では κ-Br に対しても，約 50 K で $dI/dV - V$ 特性におけるブロードなスペクトルが指摘されているが [101]，T^* とは温度領域が異なる．また定常反射スペクトルでは T_c 以上のエネルギーギャップとの関連づけはなされてない [81,82]．

一方この温度領域では，$T_g \sim 80$ K において重なり型の立体配座が安定化するガラス的構造転移が指摘されている [19,85]．第 3.3.1 項で説明したように，κ-Br では急冷による金属–絶縁体相分離が様々な実験により報告されてきた．したがって，PG 応答の起源は光誘起金属–絶縁体相分離に起源をもつと結論付けられる．

しかし，κ-Br の PG 応答の温度特性は κ-NCS とは定量・定性的に異なり，κ-Br の方が T^* が高く，緩慢な発現特性を示すことが分かった．この違いは何に起因するのだろうか．κ-Br の光誘起相分離は，κ-Br が電子相図上で Mott 絶縁体相に近いことや，PG 温度特性が Mott 絶縁体である κ-Cl の Hubbard ギャップに起因する過渡応答の緩慢な発現特性 [83] と似ていることから，強い電子相関による Mott 絶縁体に関連付けることができる．

従来より，ガラス的構造転移の温度領域における電子物性を理解するには，バンドパラメータや面内格子定数などの単一のパラメータ変化のみではなく，温度変化を含む電子相関や電子–格子格子相互作用，面間相互作用，そして格子の乱れなどを組合せて考える必要が指摘されてきた [19,93]．κ-Br の電子相関との違いから，κ-NCS の光誘起相分離はガラス的構造転移とより直

接的に関係していると考えることができる．

擬ギャップ応答のエネルギー分解特性

次に PG 応答のプローブ光エネルギー分解特性を示す．図 3.16 は $T = 5$ K の (a)，(d)$E_{\rm pr} = 1.44$ eV，(b)，(e)1.51 eV，(c)，(f)1.59 eV における $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ である．プローブ光エネルギーの増大に伴い，信号振幅が劇的に小さくなることが分かった．一方で，振幅の極座標プロットから，κ-NCS と比べて異方性のエネルギー特性が小さいことが分かる．実際，図 3.16(g) に示すように，いずれの温度においても $A_{\rm ani}/(A_{\rm ani} + A_{\rm iso})$ のスペクトルには共鳴構造が確認されない．κ-Br の面内における高エネルギー領域の定常光学スペクトル測定は報告されていないが，$E_{\rm pr} \pm \Delta_{\rm PG}$ 付近の分子内電子励起の異方的共鳴が小さいか，観測されないと考えられる．

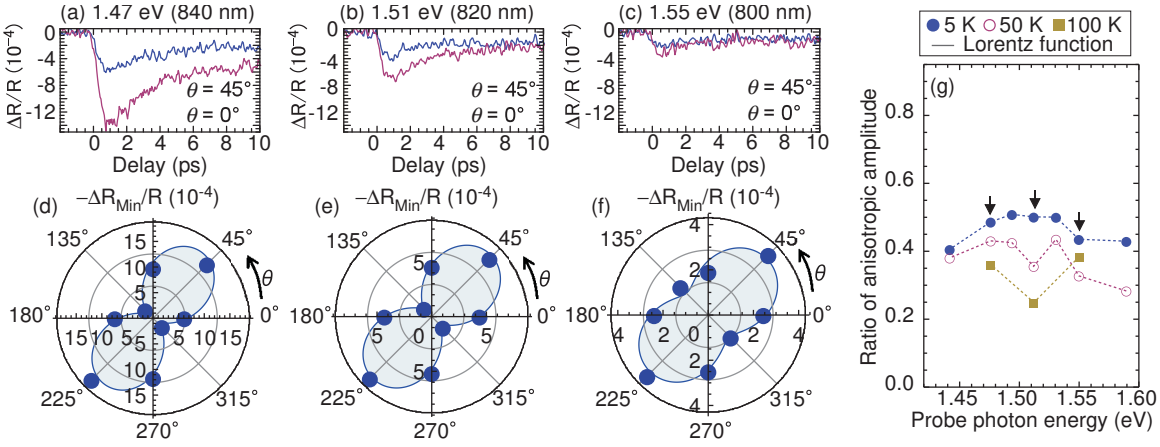


図 3.16 κ-Br の $T = 5$ K における (a), (d) $E_{\rm pr} = 1.47$ eV，(b), (e) 1.51 eV，(c), (f) 1.55 eV で測定した $\Delta R(0°)/R$ と $\Delta R(45°)/R$ のラインプロット，$\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ の振幅の極座標プロット．(g) $T = 5$ K，50 K，100 K における $A_{\rm ani}/(A_{\rm ani} + A_{\rm iso})$ のプローブ光エネルギー分解特性．

3.4.2 超伝導応答の温度特性

$T_{\rm c} \sim 12$ K 付近の偏光応答

次に，$T_{\rm c} \sim 12$ K 付近の SC 応答を説明する．図 3.17(a)–(d) は κ-Br の弱励起強度である F=13 μJ/cm^2 で観測された $T = 5$ K，20 K における $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ を示す．$T_{\rm c}$ 以下での対称性変化は観測されないが，長い緩和応答が支配的となることが分かる．図 3.17(e) とその挿入図は $\Delta R_{\rm ani}/R$ と $\Delta R_{\rm iso}/R$ の温度特性のカラープロットを表す．いずれも降温に伴い信号強度と緩和時間が顕著に増大する．図 3.17(f) は $T = 6$ K，16 K，21 K の $\Delta R_{\rm ani}/R$ の片対数プロットを表す．6 K 及び 16 K では，測定範囲を超えるほど遅い緩和ダイナミクスが観測されたことから，$T_{\rm c}$ 以上から SC 応答が発現すること示唆される．

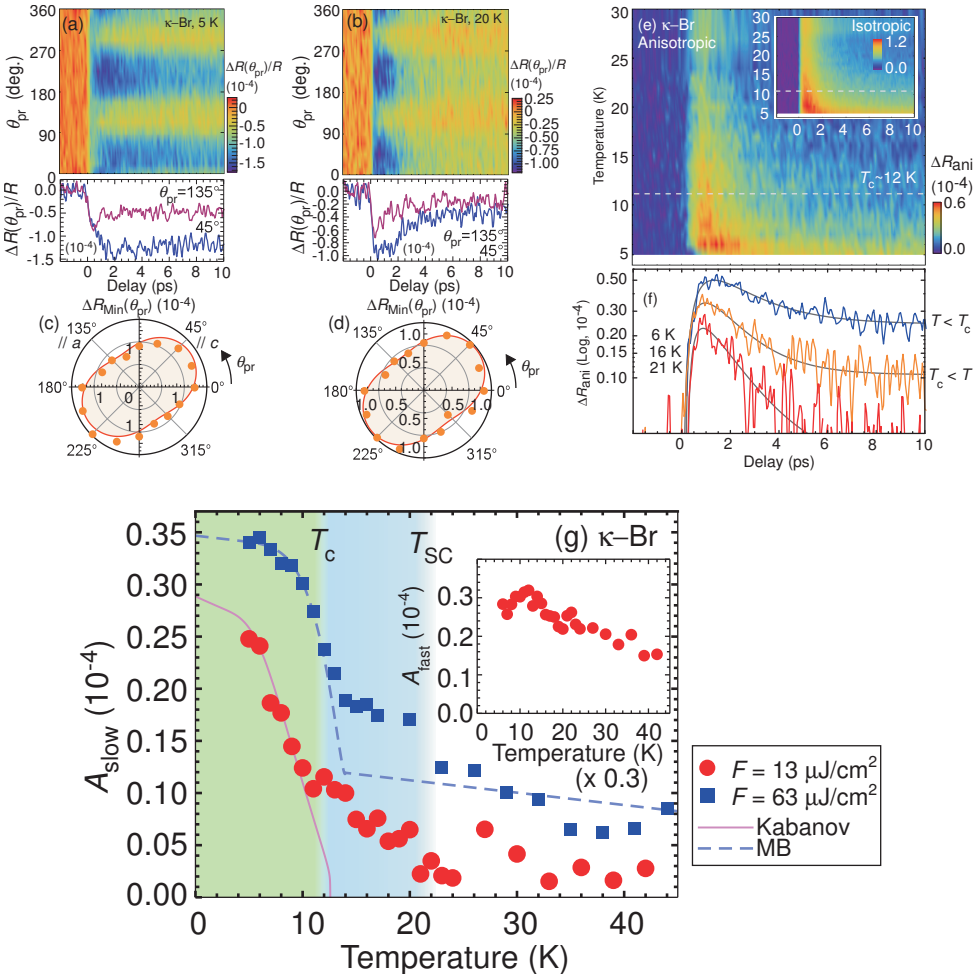


図 3.17 (a)-(d) $F = 13\ \mu\mathrm{J/cm^2}$ における κ-Br の各温度の偏光応答．(e), (f) $\Delta R_{\mathrm{ani}}/R$ の温度特性．挿入図は $\Delta R_{\mathrm{iso}}/R$ の温度特性を示す．(g) $F = 13$，及び 63 $\mu\mathrm{J/cm^2}$ の励起条件から見積もられた A_{slow} の温度特性．図中の実線と点線はそれぞれ式（2.11）の Kabanov モデル [31] と MB モデル [33, 97] によるフィッティング曲線．挿入図は A_{fast} の温度特性を示す．

κ-NCS のときと同様に，$A_{\mathrm{fast}} \exp(-t/\tau) + A_{\mathrm{slow}}$ を仮定したフィッティングから SC 応答に対応づけられる A_{slow} を見積もった．図 3.17(g) の丸（●）は弱励起条件における A_{slow} の温度特性を示す．SC 応答は，T_c のおよそ 2 倍の $T_{\mathrm{FSC}} \sim 20$ K から発現することが分かり，SC 揺らぎを示唆する．また T_c 以下では急峻な増大を示し，バルク SC 転移を示唆する．ここで T_{FSC} を確認するため，図中に $F = 63\ \mu\mathrm{J/cm^2}$ の測定で得られた異方応答の A_{slow} を四角（■）で示した．T_{FSC} 以下で，温度に対する線形的な変化から逸脱して増大することから，弱励起条件のときと同様に，SC 揺らぎの発達を示唆する結果を得た．また A_{slow} は T_c 以下で急峻に増大する．ここで温度領域全体に渡り存在する線形変化成分は，図 3.12(g) に示した κ-NCS の弱励起条件でも観測されており，ヒーティングに起因すると考えられる．図中の実線，及び点線はそれぞれ弱

励起条件において有効な式（2.19）の Kabanov によるモデル，及び強励起条件において有効な Mattis-Bardeen（MB）モデル [33,97] を用いたフィッティング曲線であり，これらは T_c 以下の温度特性の違いを再現しているように見える．Kabanov モデルでは $\Delta_{SC}(0) \sim 3$ meV，MB モデルでは $\Delta_{SC}(0) \sim 7$ meV が見積もられた．

SC 揺らぎの測定

本研究ではボトルネック効果にもとづく SC ギャップ応答を偏光選択性から検出し，SC 揺らぎを明らかにできた．従来から，κ-Br の SC 揺らぎは，κ-NCS の測定結果との違いから議論されてきた．

Nernst 効果測定は図 3.18 に示すように，伝導面に垂直な磁場，平行な温度勾配を印加し，これらに直交方向の電圧測定にもとづき，温度勾配による SC 量子化磁束の流れを渦 Nernst 信号として検出する方法である．この方法ではバルク SC 状態や SC 揺らぎ状態に限らず有限の SC 電子密度の検出が期待できる．系統的な Nernst 測定 [78] では，κ-NCS では $\sim T_c$ 以下でのみ Nernst 信号の増大と磁場依存性が確認され，κ-Br では同等の特性が約 18 K 以下で観測され，T_c から 18 K において SC 揺らぎが指摘された．これらの結果は，A_{slow} から見積もられる T_{FSC} によく一致する．しかし原理的に Nernst 測定は常伝導状態のあらゆる準粒子に感度をもつため，渦 Nernst 信号であると断定できないという難点がある．

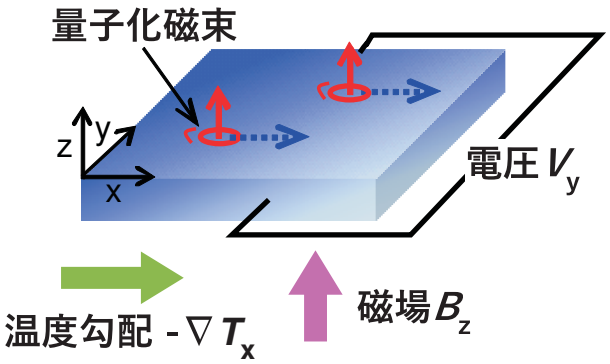


図 3.18 Nernst 効果測定の概念図．

また SC 量子干渉計（SQUID）を用いた κ-Br の磁化率測定では [99]，伝導面に平行・垂直方向の磁化率が調べられ，金属状態と反磁性を示す SC 揺らぎ状態が区別された．その結果，反磁性応答は約 19 K で発現すると報告され，本研究の T_{FSC} と非常に近い．

一方磁気トルク測定では，κ-NCS，κ-Br とも SC 揺らぎが約 15 K で発現すると報告された [100, 102]．磁気トルク測定では反磁性応答を，面方向からわずかに傾いた外部磁場により生じるトルクを通じて検出することができる．κ-NCS でも SC 揺らぎが観測されることについて，垂直磁場を印加する Nernst 効果測定 [78] の結果を踏まえ，面方向の強い磁場による SC 揺らぎの増大効果が指摘された．面方向の磁場が SC 電子の面間トンネリングを抑制し，SC 粒子数

($n_{\rm SC}$) の不確定性が減少した結果，粒子数と位相 ($\phi_{\rm SC}$) の不確定性関係 ($\Delta n_{\rm SC}\Delta\phi_{\rm SC} > 1$) により SC 揺らぎの発達を招くと解釈されている．したがって，κ-NCS の SC 揺らぎは磁気トルク測定に特有であり，他測定では観測が困難である．

また ^{13}C-NMR 分光による系統測定では [79]，κ-NCS では SC 揺らぎが確認できず，κ-Br では $T = 13 - 14$ K で発現が確認された．この傾向は Nernst 測定や本研究の結果と一致するが，発現温度は異なる．NMR 測定では SC 揺らぎ状態でも，金属状態に由来する核スピン緩和率 ($1/T_1$) の温度に対する比例関係 (Korringa 則) があり，発現温度の決定が難しいためと考えられる．

SC 揺らぎの電子相関効果

これらの SC 揺らぎの起源は何か．SC 秩序変数は $\Phi = |\Phi|\exp(i\phi_{\rm SC})$ ($|\Phi|^2 = n_{\rm SC}$) で表され [103]，SC 揺らぎは振幅の揺らぎ ($\Delta|\Phi|$) か位相の揺らぎ ($\Delta\phi_{\rm SC}$)，あるいは両方に起因し得る．原理的に本分光では SC 揺らぎの起源を区別することはできないが，Nernst 効果測定や磁化率測定で報告された κ-Br の SC 揺らぎの温度領域が $T_{\rm FSC}$ と非常に近いことから，同一起源と考えられる．

従来，κ-Br の SC 揺らぎは電子相関の観点から議論された [78]．κ-Br の電子相関は κ-NCS よりも強いためキャリアの遍歴性が小さく，$\Delta n_{\rm SC}$ が制限され得る．しかがって，不確定性関係から $\Delta\phi$ が増大する位相揺らぎの SC 揺らぎを考えることができる．Nernst 効果測定は SC 量子渦の動きに敏感であるから，効果的に位相揺らぎを観測し得る．また磁化率の温度特性において，振幅揺らぎに対して低磁場極限での関係式，$T(T - T_{\rm c})^{\beta}$，$\beta = -1$ が導かれるが，κ-Br の結果からは $\beta = -2.1$ と見積もられ [99]，温度変化に対する揺らぎの急成長は位相揺らぎに関連付けられた．したがって，κ-Br の SC 揺らぎは，電子相関がもたらす位相揺らぎに起因すると考えることができる．

一方近年，時間分解分光により SC 揺らぎの起源を区別する手法として，光波の大域的な秩序変数である軌道角運動量をもつ光渦と SC 秩序変数の位相コヒーレンスの相互作用から区別する方法が提案された [104].

3.4.3 偏光応答のポンプ光強度特性

前項までの温度特性から PG・SC を特徴づけることができた．本項ではポンプ光強度特性を示す．図 3.19(a)，(b) は $T = 5$ K，(c)，(d) は 90 K における $A_{\rm ani}$，$\tau_{\rm ani}$ と $A_{\rm iso}$，$\tau_{\rm iso}$ のポンプ光強度特性である．5 K のとき，$A_{\rm ani}$ と $A_{\rm iso}$ はいずれも飽和特性を示し，$\tau_{\rm ani}$ と $\tau_{\rm iso}$ はいずれも低強度領域で増大することが分かる．$F = 10$ μJ/cm^2 における緩和時間については後述する．飽和特性はギャップ状態を示すものであり，また緩和時間の低強度における増大は SC 相蒸発特性に起因する．一方，90 K では $A_{\rm ani}$ と $A_{\rm iso}$ がいずれも線形特性でありギャップが閉じたことに対応づけられる．

図 3.19(e)，(f) はそれぞれ $T = 5$ K における異方，等方応答の $A_{\rm fast}$ と $A_{\rm slow}$ のポンプ光強度特性である．異方応答では $A_{\rm fast}$ と $A_{\rm slow}$ がいずれも飽和特性を示し，PG と SC のギャップ状態に矛盾しない．ここで曲線は式（2.27）及び式（2.30）のモデルによるフィッティング結果であり，PG，SC に対してそれぞれ $F_{\rm th} \sim 65$ μJ/cm^2， 45 μJ/cm^2 と見積もられた．また等方応答では $A_{\rm fast}$ は線形特性，$A_{\rm slow}$ は飽和特性を示し，温度特性の結果と矛盾しない．ここで，SC に対し $F_{\rm th} \sim 30$ μJ/cm^2 と見積もられた．

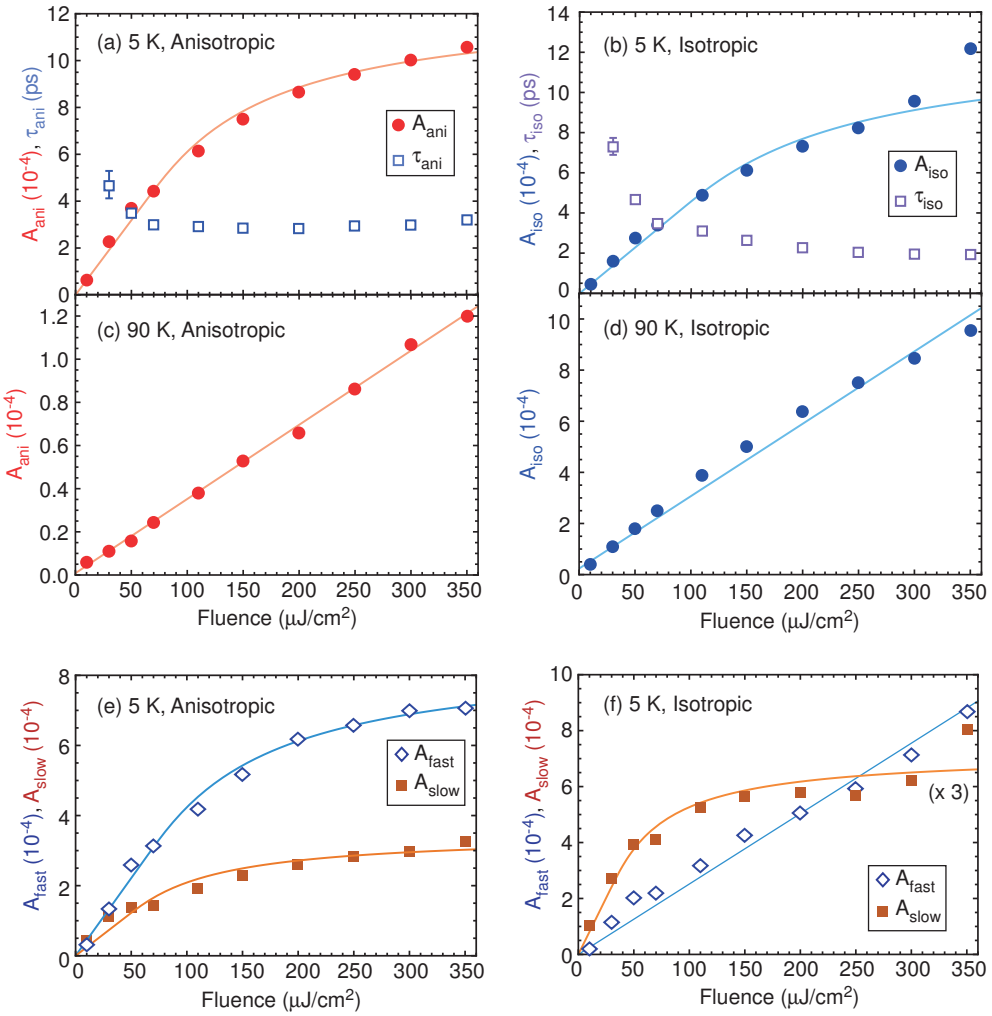


図 3.19　κ-Br の $T = 5$ K, 90 K における $A_{\rm ani}$ と $\tau_{\rm ani}$，$A_{\rm iso}$ と $\tau_{\rm ani}$ のポンプ光強度特性．(e)，(f) 5 K における異方，等方応答の $A_{\rm fast}$ と $A_{\rm slow}$ のポンプ光強度特性．

先述の通り，低強度領域では SC 応答の寄与が大きく緩和時間が非常に長くなるため，初期緩和から緩和時間を見積もることが困難である．そこで図 3.20 に $T = 5$ K の $F = 10$ μJ/cm^2，110 μJ/cm^2 における $\Delta R_{\rm ani}/R$（上図）と $\Delta R_{\rm iso}/R$（下図）の片対数プロットを示す．110 μJ/cm^2 では少なくとも 2 種類の緩和成分が確認できるが，10 μJ/cm^2 では緩和時間の非常に長い SC ダイナミクスが支配的であることが分かる．図中の曲線のように，10 ps までのデータに対して単

一の指数関数を仮定すると，$\Delta R_{\rm ani}/R$ に対し 23 ± 3 ps，$\Delta R_{\rm iso}/R$ に対し 40 ± 5 ps の緩和時間が得られた．このように SC 応答の緩和時間が非常に長いことは $T_{\rm c}$ が 10 K 程度と低いことに起因する．

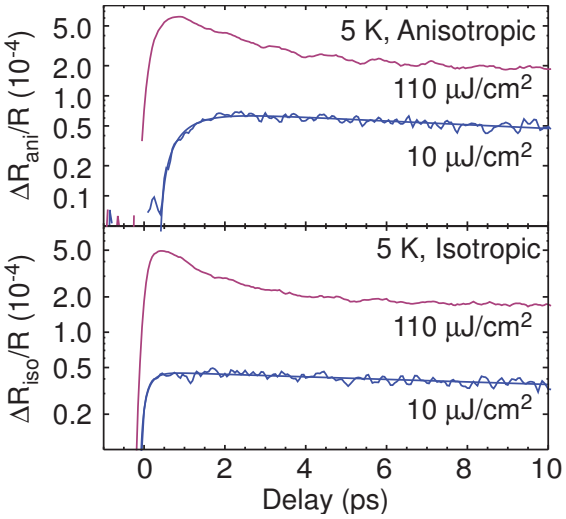


図 3.20　κ-Br の $T = 5$ K の $F = 10$ μJ/cm^2，110 μJ/cm^2 における $\Delta R_{\rm ani}/R$（上図）と $\Delta R_{\rm iso}/R$（下図）の片対数プロット．

3.4.4　本節のまとめ

本節では電子相関が比較的強く Mott 絶縁体相近傍の SC 体である κ-Br の非平衡偏光応答を説明した．κ-NCS と同様に，κ-Br でも特異的偏光異方応答が発現することを示した．κ-Br においてもこの温度領域におけるギャップ形成の報告は見当たらず，PG 応答は分子立体配座が関係する光誘起金属–絶縁体相分離に起因すると考えられた．ただ，κ-Br の PG 応答の発現特性は κ-NCS に比べて緩慢であり，また絶縁体の κ-Cl の特性と似ていることから，絶縁体領域は Mott 絶縁体と関連付けられた．また SC 応答の温度特性から SC 揺らぎを観測することができた．先行研究の議論から κ-Br の超伝導揺らぎは，電子相関による位相揺らぎの効果と考えることができる．最後に PG・SC 応答の飽和特性を確認し，温度特性の結果と矛盾しないことが示された．

3.5　Mott 絶縁体 κ-[(d-BEDT-TTF)$_{0.5}$(h-BEDT-TTF)$_{0.5}$]$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br

前節では電子相関の強い超伝導体 κ-Br の測定結果を，電子相関の弱い超伝導体 κ-NCS と比較しながら説明した．これらの試料の電子相関はアニオン層の化学構造が異なることによる化学圧力効果に起因する．他方，化学圧力は BEDT-TTF 分子の両側に 4 つずつある末端エチレン基内

の水素（軽水素）を重水素へ置換する化学装飾でも制御可能である [105]．この方法はアニオン層の元素置換に比べて，制御可能な電子相関の幅は小さいものの，アニオン層の混晶を作製する方法に比べ，置換に伴う化学的不均一性の影響が小さいため，より理想的な電子相関制御と言える．本節ではより電子相関の強い試料について系統的に理解するため，BEDT-TTF 分子の両末端エチレン基のすべての水素が軽水素の BEDT-TTF 分子（h-BEDT-TTF）と重水素の分子（d-BEDT-TTF）の質量比が 1:1 である κ-[(d-BEDT-TTF)$_{0.5}$(h-BEDT-TTF)$_{0.5}$]$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br（κ-d$_{0.5}$-Br）の非平衡偏光応答を説明する．

まず第 3.5.1 節では κ-d$_{0.5}$-Br の電気抵抗の温度特性から，Mott 境界付近の Mott 絶縁体であることを説明する．第 3.5.2 節では偏光応答の温度特性を説明する．電気抵抗測定とは対照的に，低温で SC 応答が観測され，超伝導–Mott 絶縁体相分離が明らかとなった．第 3.5.3 節では $T = 5$ K におけるポンプ光強度特性を示す．

3.5.1 重水素置換効果

重水素置換による負圧力効果

一般的に有機導体の重水素置換による電子状態の変化は非常に小さいと考えられるが，κ-Br では BEDT-TTF 分子の両末端エチレン基の水素を重水素へ置換すると，置換個数の増大に伴い電気抵抗が系統的に上昇し，すべての水素が重水素に置換された κ-Br は Mott 絶縁体となる [105]．この重水素置換による電子状態の変化は電子相図上で電子相関の強い方向へのシフト，すなわち負の化学圧力効果と考えることができる．また分子内の置換個数を変えるのではなく，図 3.21(a) に右に示すような完全重水素化された d-BEDT-TTF 分子を x の質量比で含む κ-[(d-BEDT-TTF)$_x$(h-BEDT-TTF)$_{1-x}$]$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br（κ-d$_x$-Br）においても，x に関して負圧力効果がある [106–108]．例えば，$x = 0.4$ の試料は Mott 絶縁体と金属の相境界領域にあり，中赤外領域の ν_3 モードの観測から低温で空間不均一性のある金属–絶縁体相分離が報告された [107]．これらの負圧力効果は，d-BEDT-TTF 分子の炭素原子–重水素原子結合の長さが h-BEDT-TTF 分子の炭素–水素結合よりもわずかに短いために生じると考えられている [106]．

κ-d$_{0.5}$-Br の電気抵抗

ここで κ-d$_{0.5}$-Br の電子相図上の位置を把握するため，電気抵抗の温度特性を示す．図 3.21(b) は電気抵抗の温度特性である．$T = 70$ K において，BEDT-TTF 分子の立体配座の乱れを抑制するため 12 時間かけてアニーリングされている．電気抵抗は降温に伴い約 35 K まで連続的に上昇し絶縁体的な振る舞いを示すが，それ以下で一度低下し，約 20 K 以下で再び上昇する．また SC 転移の兆候は見られず，5 K では Mott 絶縁化していると考えられる．このような非単調な特性は図 1.4(a) に示した電子相図の Mott 転移近傍で期待されることから，κ-d$_{0.5}$-Br が Mott 転移領域の絶縁体であることを示す．

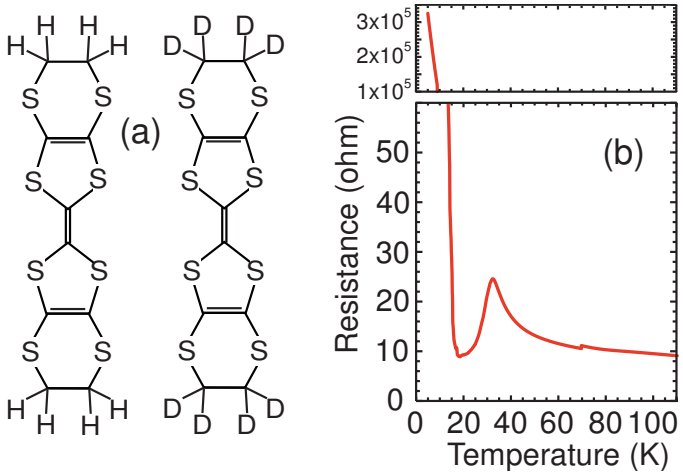


図 3.21 (a) 両末端エチレン基の水素がすべて軽水素（H），重水素（D）の h-BEDT-TTF, d-BEDT-TTF 分子．(b) κ-d$_{0.5}$-Br の電気抵抗の温度特性．70 K で 12 時間アニーリングされている．

3.5.2 超伝導応答の温度特性

$T = 5 - 100$ K の偏光応答

次に非平衡偏光応答の温度特性を示す．図 3.22(a)，(c)，(e)，(g) は $F = 24$ μJ/cm^2 で測定した $T = 5$ K, 21 K，60 K，99 K における $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ のカラープロット，$\Delta R(45°)/R$, $\Delta R(135°)/R$ のラインプロットを示す．また図 3.22(b)，(d)，(f)，(h) は各温度における信号振幅の $\theta_{\rm pr}$ 特性を表す極座標プロットであり，図中の曲線は式 (3.2) によるフィッティグ曲線である．すべての温度において偏光異方性が観測された．高温における偏光異方性は T^* 以上における κ-NCS や κ-Br の偏光応答と対照的であり，強い電子相関によるキャリアの局在化を反映したと考えられる．5–99 K の領域において $\phi_{\rm c}$ の変化は 6° 以下と小さい．

異方・等方応答の温度特性

次に $\Delta R_{\rm ani}/R$ と $\Delta R_{\rm iso}/R$ へ分離した．図 3.23(a), (b) は $T = 5$ K，30 K，及び 60 K における $\Delta R_{\rm ani}/R$ と $\Delta R_{\rm iso}/R$ の片対数プロットを示す．60 K では速い緩和応答が支配的であるが，30 K や 5 K では長い緩和時間の応答の増大が見られる．

図 3.23(c) は $A_{\rm ani}$ 及び $A_{\rm iso}$ の温度特性を示す．降温に伴い $A_{\rm ani}$ は $A_{\rm iso}$ に比べて大きく増大し，図 3.15(c) に示した κ-Br の温度特性と矛盾しない．ところが，F の違いを考慮すべきではあるものの，$T = 5$ K における $A_{\rm ani}/(A_{\rm iso} + A_{\rm ani})$ は κ-Br の約 2 倍程度であり，同等の結晶構造から，低温における強いキャリアの局在性を反映する偏光応答と考えることができる．

注目すべきは図 3.23(d) に示した $\tau_{\rm ani}$ と $\tau_{\rm iso}$ であり，低温で 4 ps 程度まで連続的に増大することが分かる．第 3.4 節で説明したように，κ-Br のバルク SC 状態では $T_{\rm c}$ 以下で緩和時間が劇

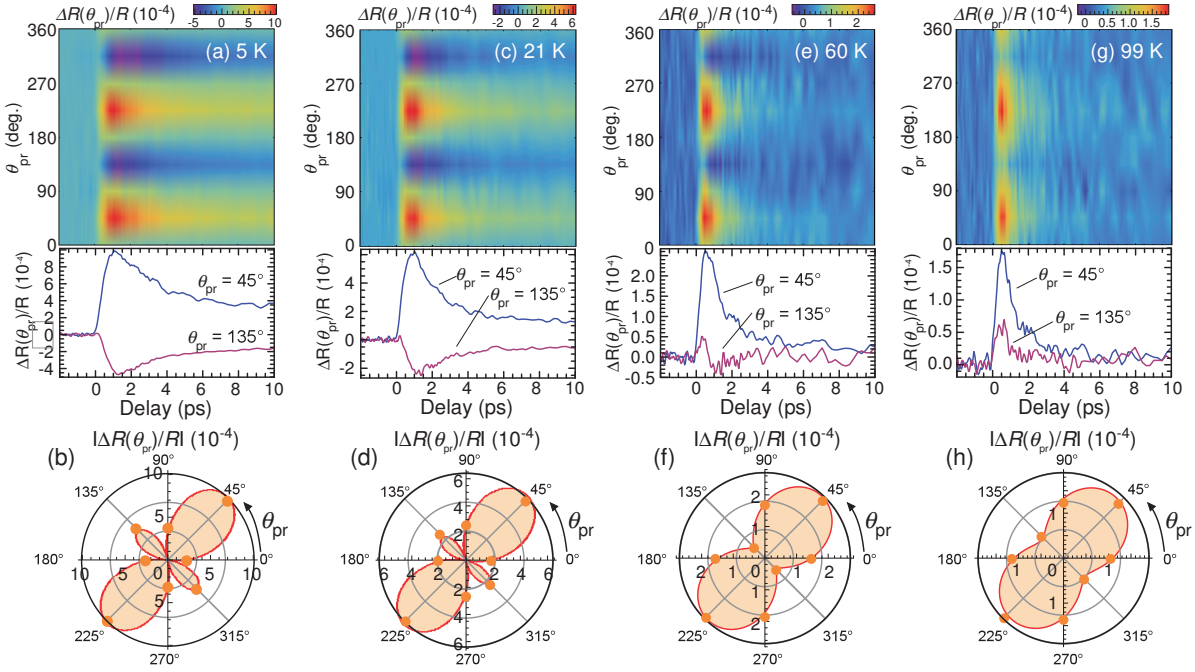


図 3.22 $F = 24\ \mu\mathrm{J/cm^2}$ における κ-d$_{0.5}$-Br の各温度の偏光応答.

的に増大する．また先行研究では [83]，κ-Br の低温における緩和時間の連続的な増大は SC に起因し，対照的に Mott 絶縁体の κ-Cl では低温の緩和時間が温度に対してプラトーを示すことが指摘された．後に示すように κ-Cl のこの特性は本研究でも観測された．したがって，κ-d$_{0.5}$-Br の低温における緩和時間の増大は SC 応答に起因し，電気抵抗の絶縁体特性を考慮すると，絶縁体に SC ドメインの混在する超伝導–絶縁体相分離を示す結果である．

次に $\Delta R_{\mathrm{ani}}/R$ と $\Delta R_{\mathrm{iso}}/R$ をそれぞれ A_{fast} と A_{slow} へ分離した．図 3.23(a)，(b) の曲線は分離の際のフィッティング結果を示し，よく一致することが分かる．図 3.23(e)，(f) の四角（◇）は $\Delta R_{\mathrm{ani}}/R$，$\Delta R_{\mathrm{iso}}/R$ における A_{fast} の温度特性を示す．異方応答の A_{fast} は $T \sim 100$ K 以下で緩慢に増大し，等方応答の A_{fast} は変化が小さい．前節の κ-Br では T^* 以下の偏光異方性をもつ 2 ps 以下の緩和成分（A_{ani}）は光誘起金属–絶縁体相分離に起因する PG 応答に関連付けられた．しかし，既に述べたように κ-d$_{0.5}$-Br は相分離状態にあると考えられ，A_{fast} の起源は，光誘起金属–絶縁体相分離による PG 応答と，次節で述べる Mott 絶縁体の Mott-Hubbard ギャップに関連づけられる PG 応答 [83] の両方を含むと考えられる．

A_{slow} の温度特性

一方で，κ-NCS や κ-Br で SC 応答に関連付けられた A_{slow} の温度特性は特異的である．図 3.23(e)，(f) にそれぞれ異方，等方応答における A_{slow} を丸（●）で示した．いずれにおいても A_{slow} は少なくとも 50 K より高温から緩慢に発現し，低温で急峻に増大する．この特性は図中

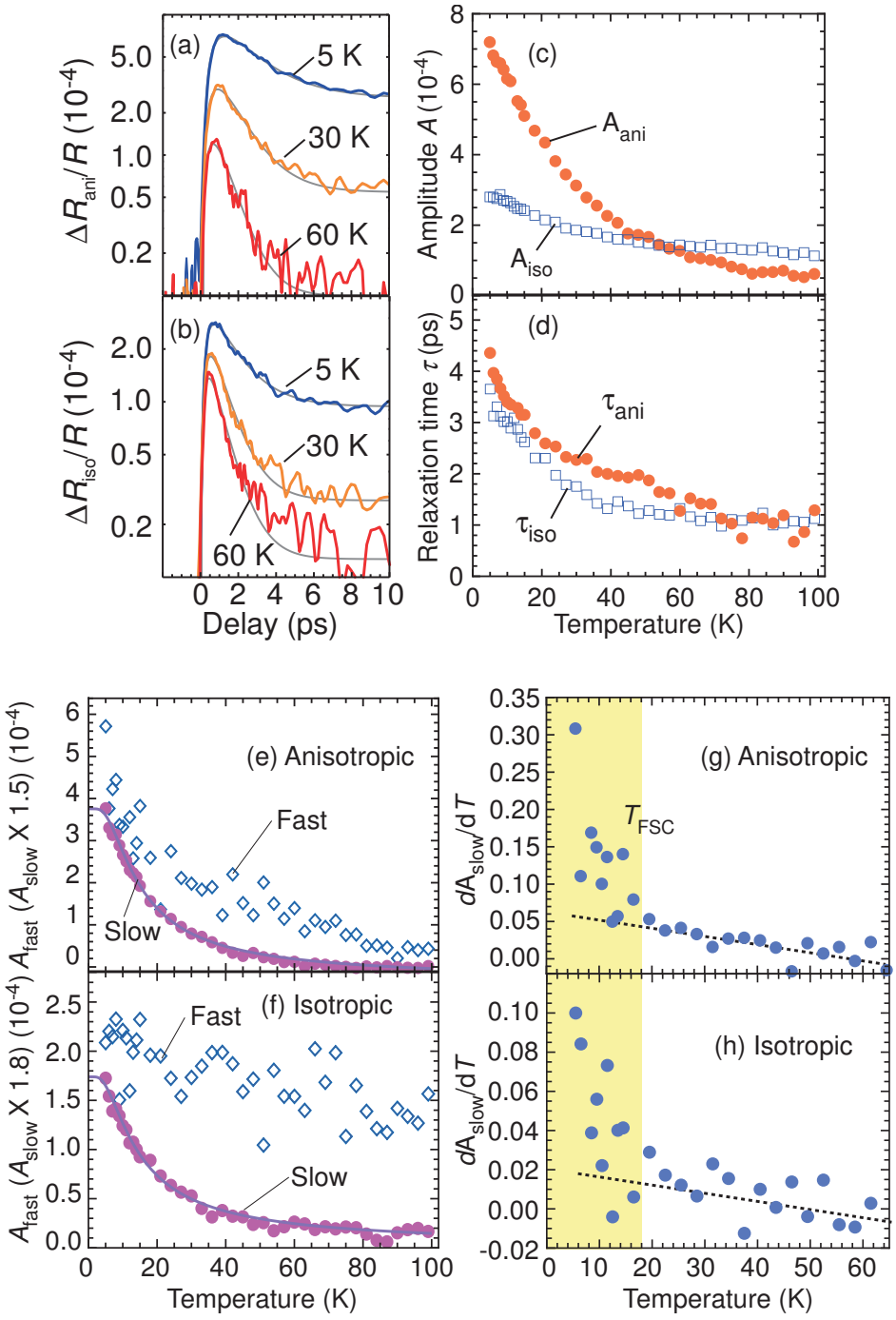


図 3.23　(a), (b) κ-d$_{0.5}$-Br の $T = 5$ K, 30 K, 60 K における $\Delta R_{\rm ani}/R$ と $\Delta R_{\rm iso}/R$ の温度特性．(c) $A_{\rm ani}$ 及び $A_{\rm iso}$，(d) $\tau_{\rm ani}$ 及び $\tau_{\rm iso}$ の温度特性．(e), (f) $\Delta R_{\rm ani}/R$ と $\Delta R_{\rm iso}/R$ における速い緩和応答の振幅 $A_{\rm fast}$ と遅い緩和応答の振幅 $A_{\rm slow}$ の温度特性．(g), (h) $\Delta R_{\rm ani}/R$ と $\Delta R_{\rm iso}/R$ における $A_{\rm slow}$ の降温に対する変化量 $dA_{\rm slow}/dT$.

の曲線のように Kabanov の PG モデル（式（2.11））で再現される．ここでは $\Delta_{\rm PG}$ ∼20 meV と得られた．

図 3.23(g) 及び (h) は $A_{\rm slow}$ の温度に対する増加量（$dA_{\rm slow}/dT$）を，$-(A^n_{\rm slow}-A^{n+1}_{\rm slow})/(T_n-T_{n+1})(n=1,2,3,...,40)$ のように求めた結果である．ここで $A^n_{\rm slow}$ 及び T_n は $A_{\rm slow}$ と T の n 番目のデータを意味する．いずれも $dA_{\rm slow}/dT$ は 18 K から 100 K の範囲では比較的小さく線形特性である．ところが，$T_{\rm FSC}\sim 18$ K 以下で，線形特性から外れ増大を示す．この温度は κ-Br の $T_{\rm FSC}\sim 20$ K に近く，また Nernst 測定や磁化率測定による κ-Br の SC 揺らぎの発現温度とおおよそ一致する．

$A_{\rm slow}$ の起源

ここでは $A_{\rm slow}$ の起源を考える．先に述べたように，図 3.22(c) の電気抵抗の絶縁体特性と図 3.23(d) の $\tau_{\rm ani}$，$\tau_{\rm iso}$ の低温増大から超伝導–絶縁体相分離が分かった．実際，赤外分光による κ-d$_{0.5}$-Br と κ-d$_{0.8}$-Br の ν_3 モードの実空間マッピング [88] では，徐冷条件下で巨視的な空間不均一性をもつ金属–絶縁体相分が指摘されている．κ-d$_{0.5}$-Br，κ-d$_{0.8}$-Br のマップから 300×300 μm^2 のうち，絶縁部分はそれぞれ 1/40，9/10 程度の面積と見積もられた．これは本研究の κ-d$_{0.5}$-Br の電気抵抗の結果に矛盾するように思える．しかし，$x=0.5$ は仕込み質量比であり，わずかな d-BEDT-TTF 分子の割合の違いに起因すると考えられる．また本研究でのプローブ領域は断面積が 100 μm^2 程度以下，侵入長が数 μm 程度であり，試料内部ではより相分離のドメインサイズが小さい可能性がある．

κ-Br と κ-Cl の電子相関の間で制御が可能な混晶 κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl$_{1-y}$Br$_y$（κ-Cl$_{1-y}$Br$_y$）では，$y=0.73$ から 0.53 にかけて，バルク SC 転移を特徴づける電気抵抗の消失が見られなくなるが，0.53 の試料においても磁気抵抗が約 8 K 以下で強い磁場依存性を示す [109]．したがって，κ-d$_{0.5}$-Br の $T_{\rm FSC}$ 以下での $A_{\rm slow}$ の急激な増大は，相分離の金属ドメイン中の SC 揺らぎによるボトルネック効果に起因すると結論付けられる．

しかし，$A_{\rm slow}$ は少なくとも 50 K より高温から発現し始めた．ひとつの解釈として，この温度領域の SC 揺らぎが挙げられる．確かに κ-Cl$_{1-y}$Br$_y$ の Nernst 測定では，バルク SC 転移を示す試料において，Mott 転移近傍で SC 揺らぎの温度領域の拡大が指摘された [109]（表 3.2）．特に磁気抵抗において $T_{\rm c}\sim 10.9$ K での SC 転移が確認できる κ-Cl$_{0.27}$Br$_{0.73}$ では，Nernst 係数の磁場依存性が $T_{\rm Nernst}\sim 55\pm5$ K から発現し，電子相関による SC 揺らぎの発達と解釈された．しかし同時に，磁場励起される SC 以外の準粒子に起因する可能性が排除できないことも述べられている．現状では Nernst 係数や $A_{\rm slow}$ の異常の起源が SC 揺らぎにあると断定的に結論付けることは難しい．

Br content, y	T_c (K)	T_{Nernst} (K)	Effective pressure (bar)
1.0	11.6	18 ± 1	490 ± 1
0.8	11.8	20 ± 2	435 ± 1
0.73	10.9	55 ± 5	297 ± 4
0.53	7.5 ± 0.5		225 ± 3
0.48	7.0 ± 0.5		210 ± 10

表 3.2 混晶 κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl$_{1-y}$Br$_y$ における電気抵抗及び Nernst 効果測定に導かれた T_c，T_{Nernst} と実効的な圧力 [109]．$y = 0.53, 0.48$ の T_c は磁気抵抗から見積もられる SC オンセットであり，バルク SC 転移を示さない．

3.5.3 偏光応答のポンプ光強度特性

最後にポンプ光強度特性を示す．図 3.24(a)，(b) は $T = 5$ K における A_{ani} 及び τ_{ani}，A_{iso} 及び τ_{iso} のポンプ光強度特性を示す．A_{ani} は飽和特性が明確に観測されるが，A_{iso} の飽和特性は小さく，温度特性の結果と矛盾しない．また κ-Br と対照的に，低強度領域における緩和時間の変化が小さく，相分離による SC 特性の抑制に起因すると考えられる．

図 3.24(c)，(d) は異方，等方応答における A_{fast} と A_{slow} のポンプ光強度特性である．異方成分ではいずれも $F_{th} = 10 - 20$ μJ/cm^2 程度の飽和特性が観測され，特に κ-Br よりも SC 相蒸発が低強度領域で生じることは，相分離状態に矛盾しない．一方で，等方成分の A_{fast} は線形特性であり，A_{iso} の緩慢な飽和特性が SC 応答に対応づけられる A_{slow} に起因することが分かる．

3.5.4 本節のまとめ

本節では d-BEDT-TTF 分子を半分含む κ-d$_{0.5}$-Br の非平衡偏光応答について説明した．始めに電気抵抗の温度特性を示し，この試料が Mott 転移に極めて近い Mott 絶縁体であることを説明した．一方で，SC 応答に対応づけられる遅い緩和成分が低温まで連続的に増大することを示した．これらの結果は超伝導–絶縁体相分離を示唆し，先行研究との比較から，試料内部における相分離のドメインが小さいと考えることができた．SC 応答が急峻に増大し始める $T_{FSC} \sim 18$ K は，超伝導体である κ-Br の SC 揺らぎの発現温度に近く，金属ドメイン中の SC 揺らぎの可能性が示唆された．ポンプ光強度特性では，A_{slow} の F_{th} が κ-Br よりも明らかに小さく，相分離状態における SC 特性と考えられた．

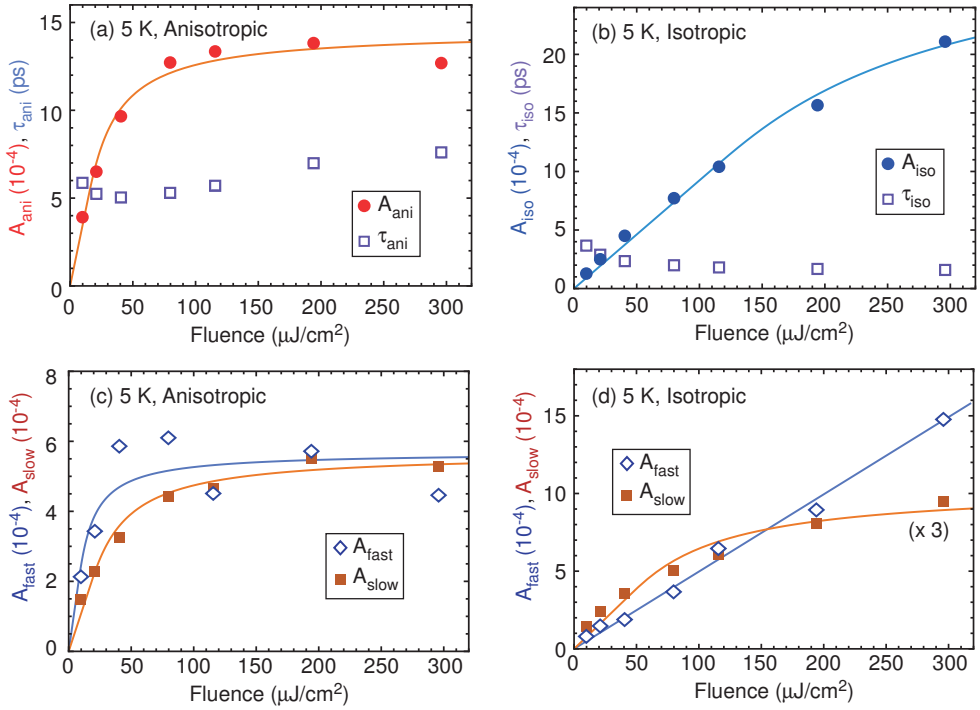


図 3.24 (a), (b) κ-d$_{0.5}$-Br の $T = 5$ K における $A_{\rm ani}$ と $\tau_{\rm ani}$，$A_{\rm iso}$ と $\tau_{\rm iso}$ のポンプ光強度特性．(c), (d) 異方，等方応答における $A_{\rm fast}$ と $A_{\rm slow}$ のポンプ光強度特性

3.6 Mott 絶縁体 κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl

前節では Mott 転移近傍の κ-d$_{0.5}$-Br の超伝導–絶縁体相分離に起因する偏光応答ついて説明した．本節では最も電子相関が強い Mott 絶縁体 κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl（κ-Cl）の測定結果を説明する．

第 3.6.1 項では偏光応答の温度特性を示し，Mott-Hubbard ギャップに起因する PG 温度特性を説明する．また，これまでの κ 型試料とは対照的に低温で緩和時間が増大せず，SC 応答が完全に抑圧された絶縁体であることを示す．また第 3.6.2 項では，$T = 5$ K におけるポンプ光強度特性を示す．

3.6.1 擬ギャップ応答の温度特性

$T = 5 - 110$ K の偏光応答

図 3.25 は $F = 20$ μJ/cm^2 で測定した $T = 5$ K，40 K，103 K における $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ である．上図のラインプロットは $\Delta R(0°)/R$ 及び $\Delta R(45°)/R$，下図のカラープロットは $\theta_{\rm pr} = 0°$ から 360° までの $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ を示す．この温度領域に渡って異方応答が観測されたことは，κ-NCS や κ-Br とは対照的であり，κ-d$_{0.5}$-Br と共通する．よって，電子相関によるキャリアの局在化に

起因すると考えられる．

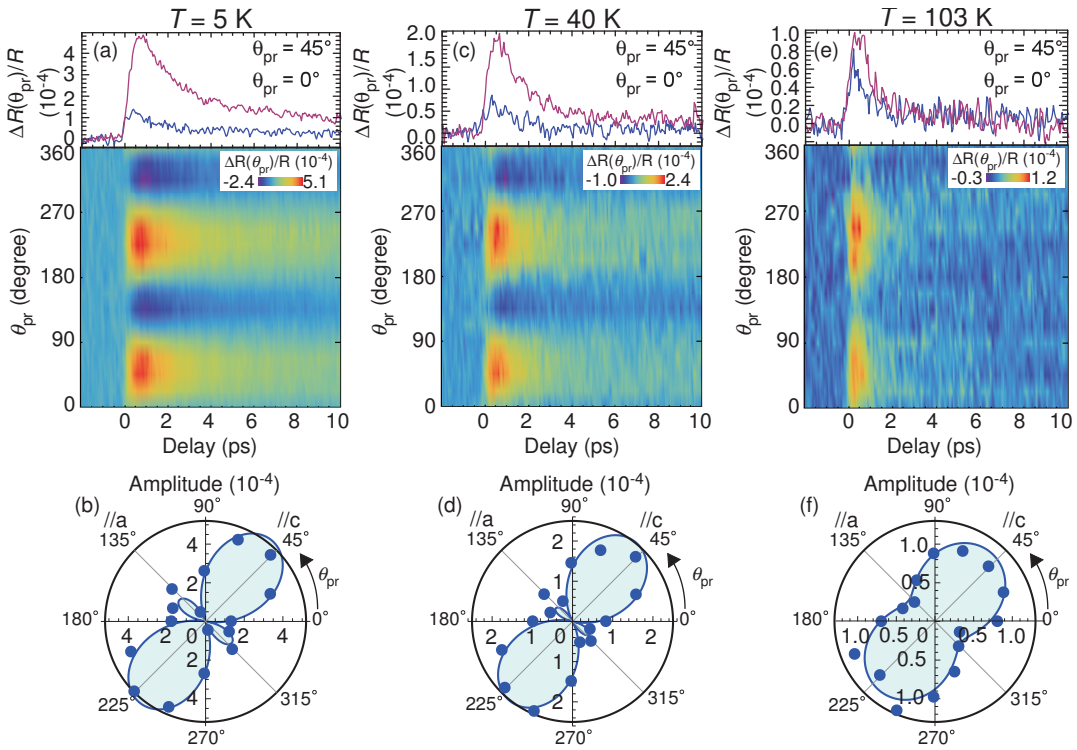


図 3.25　F=20 μJ/cm^2 における κ-Cl の各温度の偏光応答．

異方・等方応答の温度特性

図 3.26(a)，(b) はそれぞれ $\Delta R_{\rm ani}/R$，$\Delta R_{\rm iso}/R$ の温度特性を示す．下のラインプロットは 5 K と 28 K の規格化された $\Delta R_{\rm ani}/R$，$\Delta R_{\rm iso}/R$ を表す．カラープロットから両応答とも降温に伴い単調に増大することが分かる．一方で，規格化されたラインプロットから，低温における緩和時間の変化が小さいことが分かる．比較のため，図 3.26(c)，(d) に κ-d$_{0.5}$-Br の 5 K，30 K の $\Delta R_{\rm ani}/R$，$\Delta R_{\rm iso}/R$ を示した．低温における，SC ギャップに起因する長い緩和応答の有無が対照的である．

図 3.27(a) は $A_{\rm ani}$，$A_{\rm iso}$ の温度特性を白丸（○），黒丸（●）でそれぞれ示す．$A_{\rm ani}$ は $T^* \sim 100$ K 以下で緩慢に増大し，約 10 K 以下で急峻に増大することが分かる．$A_{\rm iso}$ も同様の温度特性を示すが，変化量は小さい．図中の曲線は式（2.11）の PG モデルによるフィッティング結果を示し，緩慢な増大をよく再現する．ここでは $\Delta_{\rm PG} \sim 7$ meV と見積もられた．PG 温度特性は，$\lambda_{\rm pr}/\lambda_{\rm pu} = 800/1300$ nm で測定された先行研究 [83] と矛盾しないが，低温での急峻な増大は本研究に特有であり，プローブ波長の違いにより観測された応答と考えられる．

一方，図 3.27(b) は $\tau_{\rm ani}$ 及び $\tau_{\rm iso}$ の温度特性である．いずれも降温に伴い約 50 K までは緩慢

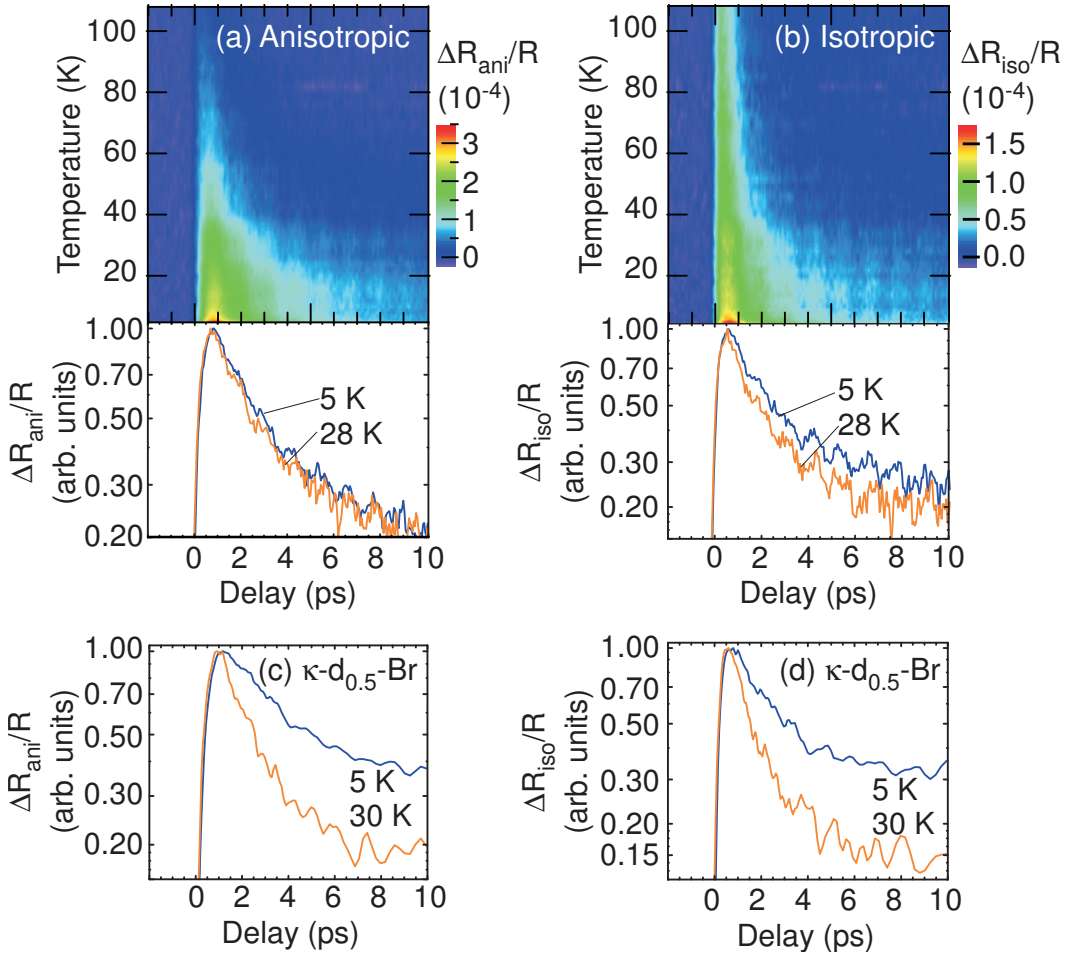


図 3.26 (a), (b) κ-Cl の $\Delta R_{\rm ani}/R$ と $\Delta R_{\rm iso}/R$ の温度特性を示すカラープロット及び $T = 5$ K，28 K に対するラインプロット．(c), (d) κ-d$_{0.5}$-Br の $T = 5$ K，30 K における規格化された $\Delta R_{\rm ani}/R$，$\Delta R_{\rm iso}/R$ のラインプロット．

に増大し，それ以下の 20 K まではやや急峻な増大を示すものの，低温ではほぼ一定値となることが分かる．緩和時間が低温で一定となることは，これまでの κ 型試料とは対照的であり，電子相関により SC が完全に抑圧されたことに対応する．

κ-Cl では低温でのコヒーレントフォノン振動が特徴的である．図 3.27(c) の挿入図は，$\Delta R_{\rm ani}/R$ からキャリア緩和応答を差分して得られる振動成分を示す．Mott 絶縁体でコヒーレントフォノン振動が顕著となることは，キャリアの局在化がキャリア–フォノン間相互作用を強くすると解釈できる．図 3.27(c) は $T = 5$ K，103 K における振動成分の Fourier 変換スペクトルを表す．約 0.9 Thz で強いピークが見られる．また図 3.27(d) は Fourier 変換スペクトルの温度特性を示し，0.9 Thz の振動成分が約 80 K 以下で増大し始めることが分かる．

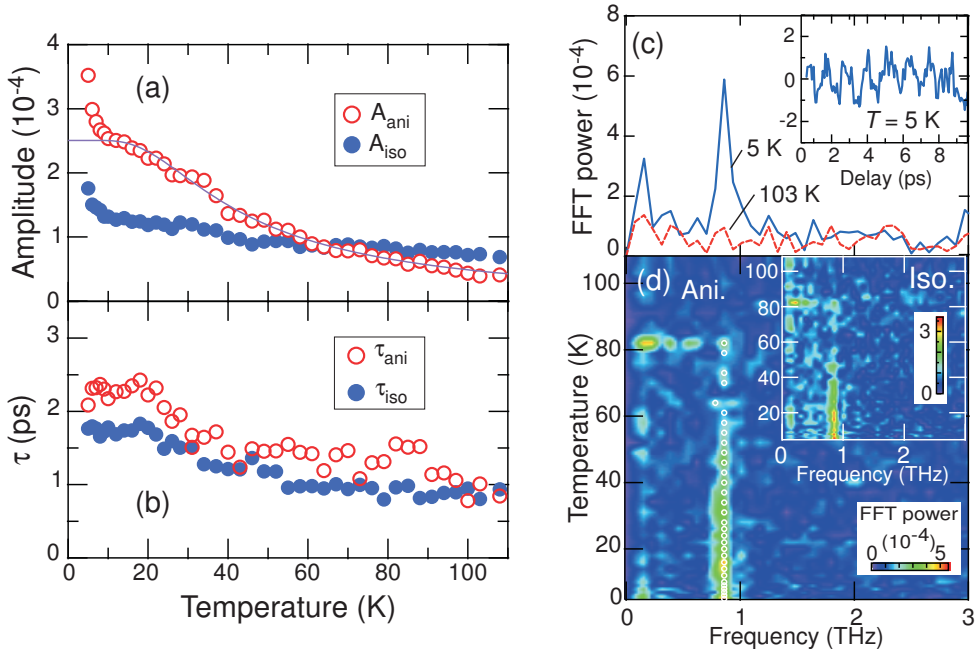


図 3.27 (a) κ-Cl の $A_{\rm ani}$ と $A_{\rm iso}$ の温度特性．(b) $\tau_{\rm ani}$ と $\tau_{\rm iso}$ の温度特性．(c) $T = 5$ K, 103 K における異方応答の振動成分の Fourier 変換スペクトル．挿入図は振動成分の時間発展を示す．(d) Fourier 変換スペクトルの温度特性を示すカラープロット．丸（○）はピーク位置を示す．挿入図は等方応答における振動成分のスペクトルの温度特性を示す．

PG 応答の起源

κ-Cl は電子相関が強く，Mott-Hubbard ギャップで特徴づけられる絶縁体である．電気抵抗測定では [64]，50 K 以下で劇的に抵抗が上昇し ～ 104 meV の活性化エネルギーが見積もられた．また定常反射スペクトル測定により [81, 82]，室温では反射率の波数特性が小さく半導体的な特徴を示し，$T = 50$ K 以下では Hubbard バンド間の光学遷移による中赤外領域のブロードなピークが顕著となる．ギャップの大きさは絶対零度において約 1000cm^{-1}（~100 meV）と見積もられている．したがって，約 100 K 以下の振幅の緩慢な増大や 50–20 K における緩和時間の増大は Mott-Hubbard ギャップの温度依存性に起因すると考えられる．

また偏光異方性について高温における偏光異方性はキャリアの局在化に対応づけられた．一方，κ-NCS や κ-Br の T^* 以下で発現する偏光応答は，T_g で指摘されてきた立体配座の秩序–無秩序転移 [19, 85, 86] との関係性が考えられた．κ-Cl でも熱膨張率測定から $T_g \sim 80$ K で重なり型が安定化するガラス的構造転移が指摘されている [84, 85]．したがって，緩慢に増大する $A_{\rm ani}$ は分子立体配座の秩序破壊による応答も含まれると考えられる．またコヒーレントフォノン振動が T_g 以下で発現したことは，立体配座の秩序とコヒーレントフォノン振動の関係性を示唆する．

低温の特異的性質の考察

図 3.27(a), (b) で示しように，約 10 K 以下で振幅が急激に増大し，緩和時間はおよお一定値を示した．この特性は $T_{\mathrm{Neel}} = 22.8$ K の AFI 転移 [110, 111] と関係性があると考えられる．従来，比較的ギャップの大きい AFI の時間分解分光はあまり行われていないが，1 次元 AFI の Ni[(chxn)$_2$Br]Br$_2$(chsn:シクロヘキサンジアミン) では，$E_{\mathrm{pu}} = 1.55$ eV の光誘起金属のダイナミクスが速い緩和時間で特徴づけられることが報告された [112]．速い緩和時間はギャップレスなスピン励起やスピノンの放出を伴うキャリア緩和過程 [113] に起因すると考えられており，κ-Cl の低温における特性と矛盾しない．

3.6.2 偏光応答のポンプ光強度特性

図 3.28(a), (b) は $T = 5$ K における A_{ani} と τ_{ani}，A_{iso} と τ_{iso} のポンプ光強度特性である．A_{ani} はギャップ状態における飽和特性を示すが，A_{iso} の飽和特性は小さい．また τ_{ani} と τ_{iso} は特徴的な変化がなく，これらの結果は温度特性の結果と矛盾しない．

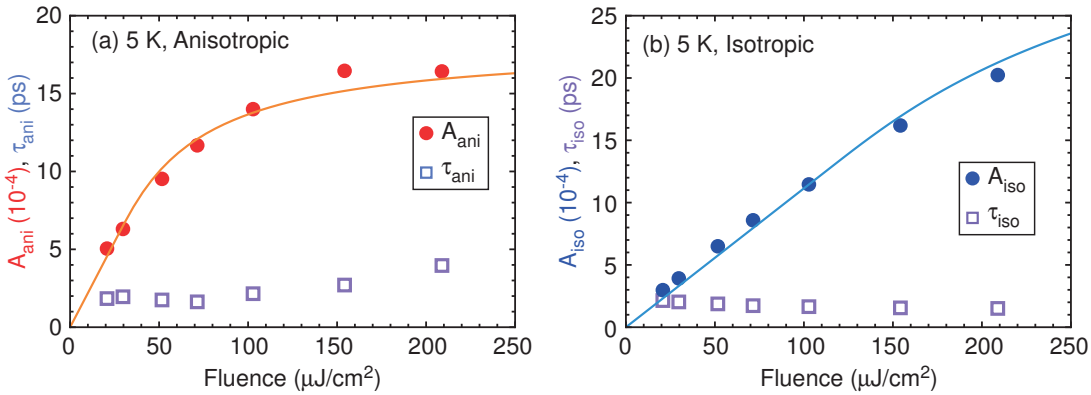


図 3.28 (a), (b) κ-Cl の $T = 5$ K における A_{ani} と τ_{ani}，A_{iso} と τ_{iso} のポンプ光強度特性．

3.6.3 本節のまとめ

本節では最も電子相関が強く Mott 絶縁体の κ-Cl の非平衡偏光応答を説明した．κ-d$_{0.5}$-Br と同様に偏光異方性が 100 K 程度でも顕著に観測され，キャリアの局在性を反映すると考えた．また偏光異方応答は $T^* \sim 100$ K 以下で緩慢な増大を示し，PG 温度特性で特徴づけられた．これは定常分光測定などでも観測される Mott-Hubbard ギャップに起因すると考えられる．T_g 以下では約 0.9 THz のコヒーレントフォノン振動が発現した．これは立体配座の秩序により振動が観測されやすくなったと考えることができる．一方で，これまでの塩とは対照的に，緩和時間が低

温で増大せず，おおよそ一定値を示した．これは強い電子相関により完全に SC が抑圧されたことに対応づけられる．また，ポンプ光強度特性において低強度の緩和時間に変化が小さいことは SC 応答が抑制されたことに矛盾しない．

3.7　本章のまとめ

本章では電子相関の異なる四つの κ-(BEDT-TTF)$_2X$ における非平衡偏光応答を説明した．測定結果は図 3.29 の相図にまとめられる．

最も電子相関の小さい超伝導体 κ-NCS では，$T^*\sim 70$ K において特異的偏光応答が比較的急峻に現れ，その温度特性が PG モデルで特徴づけられた．分子立体配座の秩序–無秩序転移に起源をもつと考えられている，ガラス的構造転移温度と T^* が近いことから，光誘起の非平衡状態に特有な光誘起金属–絶縁体分離に起因すると結論付けた．偏光応答は分子の立体配座の秩序破壊に対応づけられ，急冷に類似する光励起キャリア緩和が示唆された．また T_c 以下では SC に関連付けられる長い緩和応答が発現した．

次に電子相関が強い κ-Br では，$T^*\sim 100$ K 以下で PG 温度特性で特徴づけられる特異的偏光応答が発現した．κ-NCS と同様に光誘起金属–絶縁体相分離に起因すると結論付けた．κ-Br では従来より多くの測定で急冷による金属–絶縁体相分離が報告されてきた．また κ-Br では SC 応答が $T_{\rm FSC}\sim 20$ K から発現し，Nernst 効果測定 [78] や磁化率測定 [99] の報告とおおよそ一致した．電子相関の強い κ-Br で SC 揺らぎが発現することは，有機超伝導発現における電子相関の重要性を示唆する．

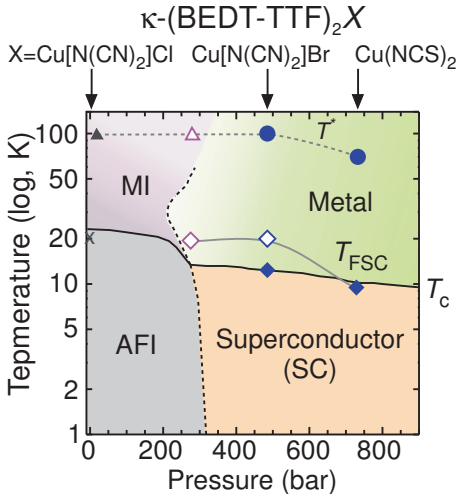


図 3.29　本研究の結果から作成した κ-(BEDT-TTF)$_2X$ の電子相図．

更に電子相関が強く，低温の電気抵抗が絶縁体特性を示す κ-d$_{0.5}$-Br では，約 100 K 付近の高温でも偏光異方性が観測された．これはキャリアの局在性に起因すると考えられた．一方で，

$T_{\mathrm{FSC}} \sim 18$ K 以下で SC に関連付けられる応答増大が明らかとなり，超伝導–絶縁体相分離が明確に示唆された．

最も電子相関が強い Mott 絶縁体の κ-Cl でも高温における偏光異方性が確認された．また Mott-Hubbard ギャップに関連づけられる PG 温度特性が観測されたが，これまでの試料で観測された SC 応答は，強い電子相関により完全に抑制され，四つの試料の電子相関の違いを特徴づけることができた．

第 4 章

θ-(BEDT-TTF)$_2X$ の非平衡偏光ダイナミクス

4.1　本章の目的

本章では電荷秩序物質の θ-(BEDT-TTF)$_2M$Zn(SCN)$_4$ の非平衡偏光応答について説明する．θ 型結晶では化学圧力により，電子相関と BEDT-TTF 分子の三角格子における正三角形対称性が変化する．特に格子の正三角格子性が高い場合，サイト間の電子相関による電荷フラストレーションの効果を考えることができる．図 1.4(b) に示したように M = Rb の θ-RbZn では電子相関による電荷秩序不安定性と低い正三角形対称性に起因して長距離電荷秩序（LRCO）絶縁体転移を示す．他方，θ-RbZn よりも電子相関が小さく，正三角形対称性が高い θ-CsZn では LRCO が観測されない．近年，正三角形性による電荷フラストレーションが LRCO を抑制すると指摘されるようになった．抑制下では電荷フラストレーションにより，複雑な短距離電荷秩序（SRCO）状態で特徴づけられる電荷ガラスを考えることができる．しかし従来，電荷ガラスの構造を特徴づける物性測定は限られていた．そこで本研究では θ-RbZn 及び θ-CsZn に対する超高速偏光分光を実施した．以下の第 4.2 節では，θ 型結晶の基本物性を説明する．続いて第 4.3 節，第 4.4 節ではそれぞれ θ-RbZn と θ-CsZn の測定結果を説明する．第 4.5 節では本研究で明らかとなった θ 型結晶の電子物性をまとめる．

4.2　基本物性

結晶構造

図 4.1（a）は θ-RbZn の結晶構造を示す [23]．κ-(BEDT-TTF)$_2X$ と同様，アニオン層と BEDT-TTF 分子層の交互積層構造をなす．各層は ac 面方向に形成され，b 軸方向に積層する．また図 4.1（b）はアニオン層の構造を表す．Zn^{2+} が 4 つの SCN^- 結合の N 原子に囲まれ，Rb 原子が 8 つの SCN^- 結合の S 原子に囲まれるようにイオン的に配置される．図 4.1（d）のように，θ 型配列では単量体（モノマー）が c 軸方向にカラム状に積層し，隣り合ったカラム間で分

子面が反転するため二面角（θ_d）をなす．表 4.1 に θ-RbZn と θ-CsZn の格子定数，θ_d をそれぞれ示した [23].

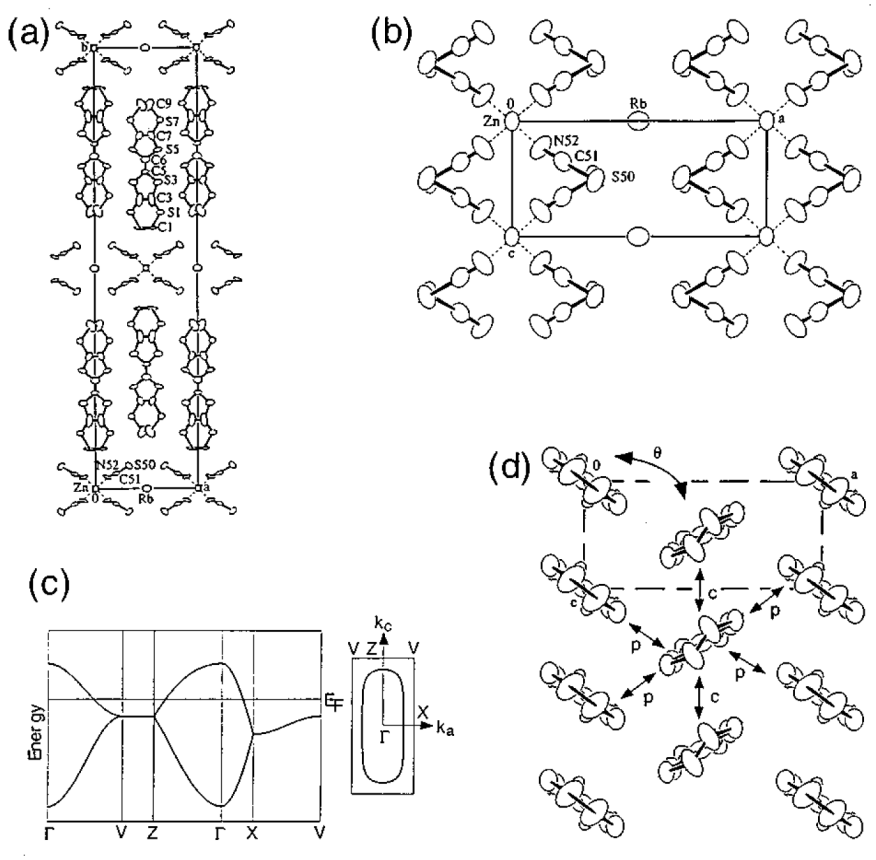


図 4.1 θ-(BEDT-TTF)$_2$RbZn(SCN)$_4$ の (a) 結晶構造，(b) アニオン構造，(c) バンド構造，(d) BEDT-TTF 分子配列 [23].

	θ-RbZn	θ-CsZn
a [Å]	10.175	9.816
b [Å]	43.301	43.443
c [Å]	4.65	4.87
θ_d [deg]	111	105
V_p/V_c	0.87	0.92

表 4.1 θ-RbZn 及び θ-CsZn の格子定数，θ_d，V_p/V_c [23, 114, 115].

バンド構造

BEDT-TTF 分子の単量体がサイトとして振る舞うため 1/4 フィリングとなる．c 軸方向の移動積分（t_c）とカラム間の $(\vec{a}+\vec{c})/2$ 方向の移動積分（t_p）が有限と考えることができる．ダイマー化により上下にバンド分裂した κ 型配列とは異なり，図 4.1(c) のバンド図のように単一の電子バンドが構成される．

圧力特性

Mori らは一連の θ-(BEDT-TTF)$_2MM'$(SCN)$_4$（M = Tl, Rb, Cs, M' = Co, Zn）を合成し，これらの電気抵抗の温度特性や結晶構造の比較から M' よりも M の置換効果が大きいことを発見した [23]．特に本研究で注目した M' = Zn のとき，表 4.1 のように M 元素を Rb 元素から Cs 元素へ置換すると a 軸方向の格子定数は小さく，c 軸方向には大きくなることが分かる．計算により求められた t_p は 94 meV（θ-RbZn），108 meV（θ-CsZn）と置換により大きくなる傾向があり，移動積分の大きい a 軸方向の格子定数や $\theta_{\rm d}$ が小さくなることに対応づけられる．置換によるオンサイト Coulomb エネルギーの変化がないと仮定すると，t_c が小さいことから，バンド幅は t_p に大きく依存し，0.78 eV（θ-RbZn），0.88 eV（θ-CsZn）と導かれた．

図 4.2（a）は各試料の電気抵抗の温度特性である [23]．これらの物質はいずれも金属–絶縁体転移を示すが，転移温度は M に大きく依存し，θ-CsM'（M' = Co，Zn）では $T_{\rm MI}$ ∼20 K，θ-RbM'（M' = Co，Zn）では $T_{\rm CO}\sim 190$ K，θ-TlCo では $T_{\rm CO}\sim 250$ K とバンド幅の減少に伴い上昇する．また θ-RbCo，θ-RbZn，θ-CsCo，θ-CsZn で電気抵抗の静水圧力特性が系統的に調べられた．特に θ-RbZn では 10 kbar の圧力下において $T_{\rm CO}$ が 290 K 程度まで上昇することが明らかとなり，静水圧力と化学圧力の圧力効果が同等であることが確かめられた．以上から，広範囲に渡る θ 型結晶の電子相図として図 4.2(b) が提案された [23]．この電子相図では $\theta_{\rm d}$ や t（t_p）の関数で表されている．

金属–絶縁体転移の起源

従来，θ-RbZn の金属–絶縁体転移の起源は ^{13}C 核磁気共鳴分光（NMR）測定 [116]，光学伝導度測定 [117]，X 線構造解析 [118]，そして走査型トンネル顕微鏡 [119] などから水平ストライプ型の LRCO 転移であることが報告された．図 4.3(a) は θ-RbZn の LRCO 転移に伴う電荷不均一性（CD）の模式図であり，BEDT-TTF 分子上の電荷分布が 0.2 : 0.8 と見積もられている．厳密に言えば，LRCO 転移に伴い $2c$ 周期の格子変調を伴うため，$T_{\rm CO}$ 以下では θ 型配列ではなくなる．図中の $V_{\rm c}$，$V_{\rm p}$ はそれぞれ c 軸，$(\vec{a}+\vec{c})/2$ 方向の最近接サイト間の電子相関を表す．1/4 フィリングの θ 型結晶の電荷秩序状態においては最近接・第二隣接サイト間などの長距離の電子相関が重要であり，静的な電荷秩序のパターンを考えるときには移動積分が無視され

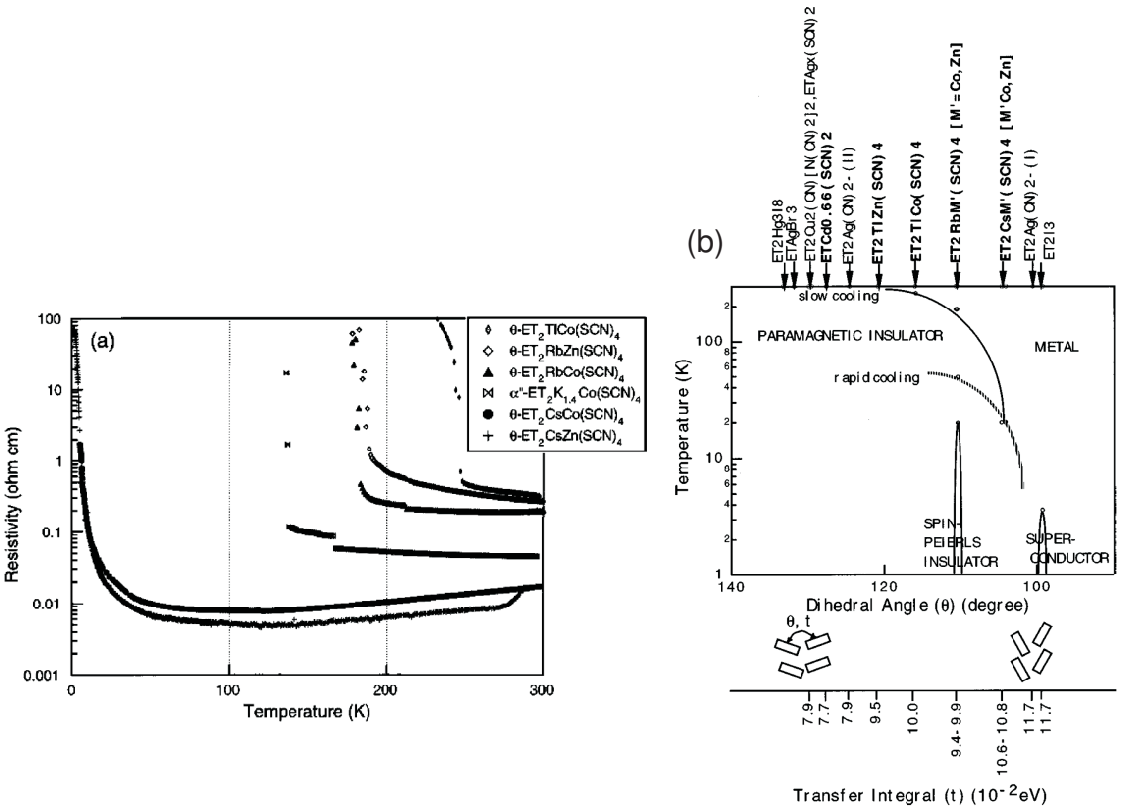


図 4.2 θ-(BEDT-TTF)$_2X$ の (a) 電気抵抗の温度特性と (b) 電子相図 [23].

る [114, 120, 121]．ここでは簡単のため V_c と V_p のみを考慮すると，θ-RbZn では $V_p/V_c \sim 0.87$ であり [114, 115, 120]，c 軸方向のストライプ型 LRCO が安定すると理解できる（図 4.3(b)）．

一方で，θ-CsZn では LRCO 転移が確認されていない．初期の光学伝導度測定 [117] では室温から 20 K まで明確なギャップが観測されなかった．また ^{13}C-NMR 測定 [122] では，LRCO に起因する鋭いスペクトルピークが現れないが，角度分解スペクトル解析から約 140 K 以下での CD をもつ SRCO の発達が指摘された．したがって，移動積分や V_p/V_c の増大に伴い LRCO が抑制される．一方，T_{MI} における絶縁体転移の起源は明らかではない [123]．LRCO に起因しないことは，Mori らが指摘したように [23]，θ-TlM' から θ-RbM'，θ-CsM' の置換に対し，単位胞体積が約 30 $Å^3$ ずつ減少するにも関わらず，転移温度が 250 K，190 K，20 K と急激に低下することからも示唆される．本研究では，θ-RbZn の LRCO 抑制に関係する 200 K 付近の高温領域に注目する．

定常反射スペクトル

先行研究で報告された θ-RbZn と θ-CsZn の定常分光スペクトルを示す．

図 4.4(a), (b) は θ-RbZn の $T = 300$ K から 10 K の各温度おける b 軸，c 軸方向の $50 - 9500$

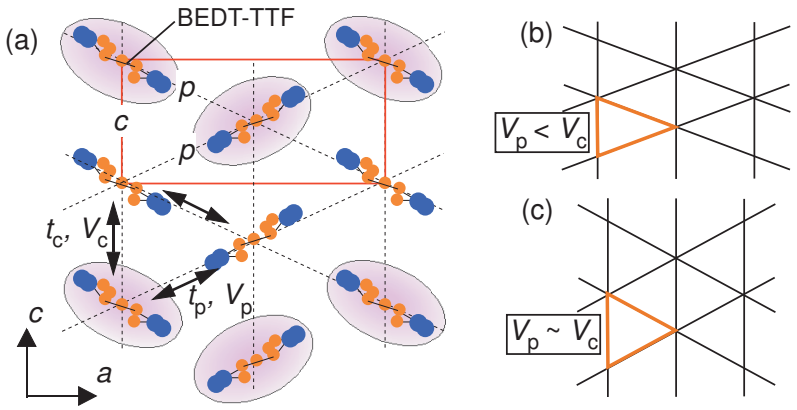


図 4.3　(a) θ-RbZn の水平ストライプ型 LRCO の概念図．(b), (c) 圧力による BEDT-TTF 分子の正三角形対称性変化の概念図．

cm^{-1} の範囲の反射スペクトルと， Kramers–Kronig 変換された光学伝導度スペクトルを示す [124]．300 K では両軸方向とも反射率が低く，典型的な金属が示す Drude 型のスペクトルとは異なる．しかし光学伝導度が $\omega \to 0$ においても有限であることから，ギャップのない”bad metal” であることを示唆する．また，a 軸方向の反射率がより高いことは，t_c より t_p が大きいことに関連付けられる．光学伝導度の約 2000 cm^{-1} を中心とした幅広いピークは電子バンドに対応する．2100 cm^{-1} 付近の鋭いピークはアニオン層の C–N 原子の伸縮モードであり，その他の鋭いピークは BEDT-TTF 分子とキャリアの結合による振動モードに起因する．両軸方向とも，$T_{\mathrm{CO}} \sim 190$ K 以上での変化は小さいが，それ以下では低エネルギー領域の反射率が劇的に減少し，光学伝導度がほぼゼロの領域が生じる．光学伝導度が増大し始める波数領域は a 軸方向よりも c 軸方向の方が高く，LRCO の異方性に対応づけられる．

図 4.5(a), (b) は θ-CsZn の $T = 300$ K から 4 K におけるそれぞれ a 軸, c 軸方向の $100-6000$ cm^{-1} の範囲の反射スペクトルである [125]．300 K における反射スペクトルは θ-RbZn と似ている．しかし降温に伴い，低エネルギー領域に渡り反射率が増大することは対照的である．図 4.5(c), (d) は変換された光学伝導度スペクトルである．低温では 1500 cm^{-1} 以下の光学伝導度の増大が顕著である．また特徴的に両軸方向で約 500 cm^{-1} 以下の低エネルギー領域の伝導度が大きく増大する．このようなピークは Drude 応答のように見えるが，図 4.5(d) の挿入図に示された直流伝導度測定の結果から $\omega = 0$ にプロットされているように，100–300 cm^{-1} 付近を中心としたピーク構造の存在が指摘されている．このピークは短距離電荷秩序の集団励起に起因すると結論付けられた．

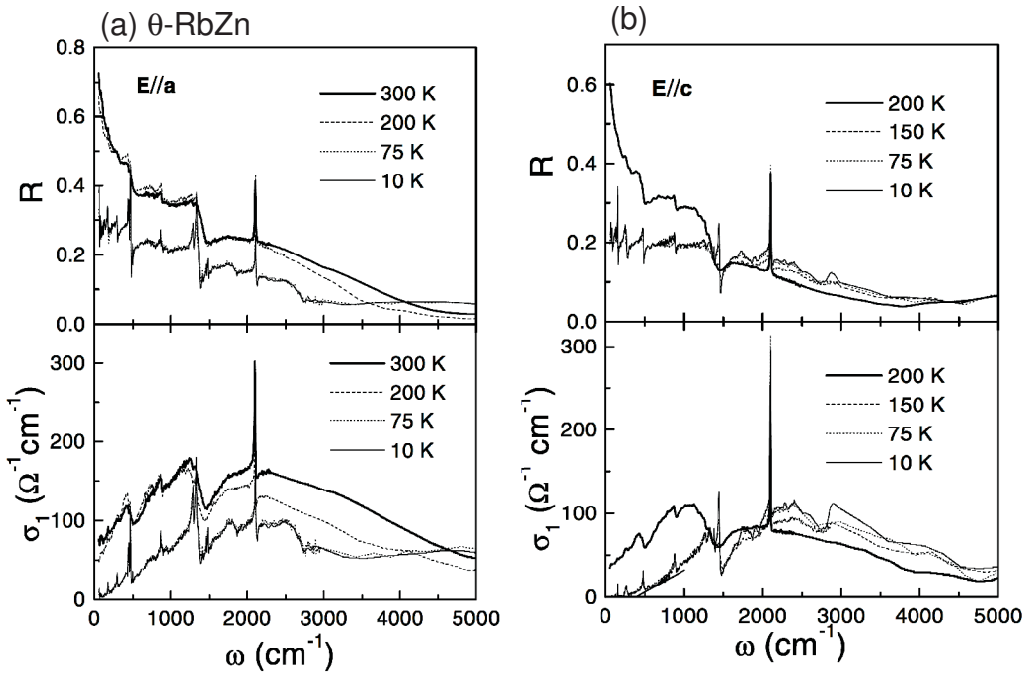


図 4.4 (a), (b) θ-RbZn の $T = 300$ K から 10 K における a 軸，c 軸方向の反射スペクトル，及び Kramers–Kronig 変換された光学伝導度スペクトル [124].

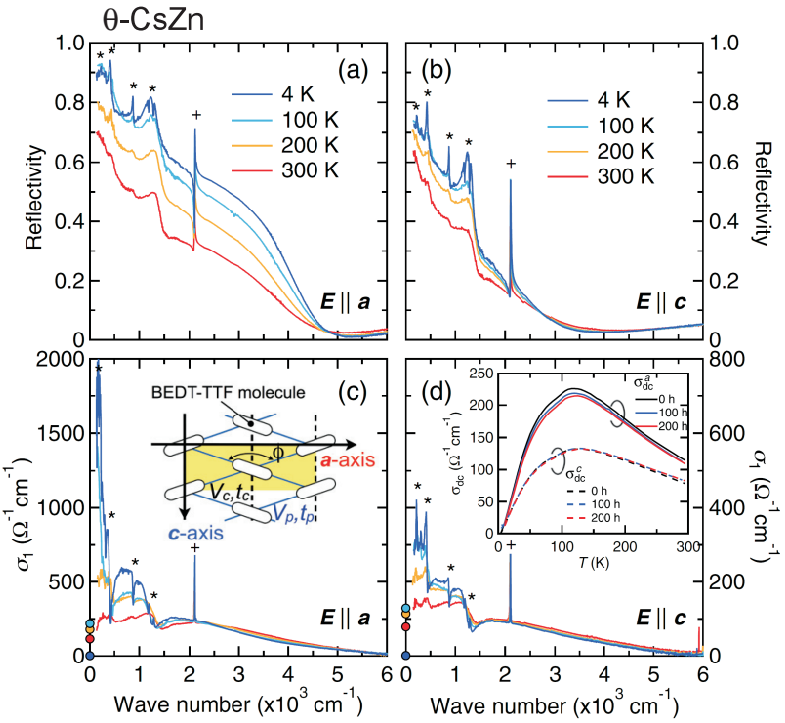


図 4.5 θ-CsZn の $T = 300$ K から 4 K における (a) a 軸，(b) c 軸方向の反射スペクトル，及び (c) a 軸，(d) c 軸方向の光学伝導度スペクトル [125]．図 (d) の挿入図は直流伝導度の温度特性を示す.

4.3 電荷秩序絶縁体 θ-(BEDT-TTF)$_2$RbZn(SCN)$_4$

本節では $T_{\rm CO} \sim 190$ K で LRCO 転移を示す θ-RbZn の非平衡偏光応答を説明する．c 軸方向に 2 倍周期をもつ水平ストライプ型の LRCO は超高速偏光分光による明確な特徴づけが期待される．

以下の第 4.3.1 項では，$T = 50 - 300$ K における偏光応答の温度特性を説明する．偏光応答は c 軸方向の異方性をもち，$T_{\rm CO}$ 以下で比較的急峻に増大することが明らかとなった．また偏光応答の緩和時間は $T_{\rm CO}$ 近傍で発散的増大を示し，強いフォノンボトルネック効果が観測された．第 4.3.2 項ではポンプ光強度特性における飽和特性を示す．最後の第 4.3.3 節で θ-RbZn の測定結果をまとめる．

4.3.1 電荷秩序応答の温度特性

$T = 50 - 300$ K の偏光応答

図 4.6(a)–(c) は θ-RbZn の $F = 110$ μJ/cm^2 で測定された $T = 60$ K，190 K，240 K における $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ を示す．上段は各温度における $\Delta R(13°)/R$，$\Delta R(103°)/R$ のラインプロットを，中段は縦軸を $\theta_{\rm pr}$ とした $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ のカラープロットを表す．図 4.6(d) から (f) は各温度における $\Delta R(\theta_{\rm pr})/R$ の振幅の極座標プロットである．$\theta_{\rm pr} = 0°(180°)$，$90°(270°)$ の方向がそれぞれ a，c 軸方向に一致する．この温度領域では c 軸方向に異方性をもつ偏光応答が得られ，低温ほど異方性が大きいことが分かる．また 190 K から 60 K にかけての信号強度の増大が大きく，LRCO 転移に関連付けられる．異方性の方向変化が確認されないことから，前章の κ 型結晶と同様に，式（3.2）を用いて $\Delta R_{\rm iso}/R$ と $\Delta R_{\rm ani}/R$ へ分離した．

等方・異方応答の温度特性

図 4.7(a)，(b) は $\Delta R_{\rm iso}/R$，$\Delta R_{\rm ani}/R$ の温度特性を示すカラープロットと，60 K，180 K における各応答のラインプロットである．カラープロットから，各応答が $T_{\rm CO}$ 以下で大きく増大することが分かる．またラインプロットから，$T_{\rm CO}$ 近傍の 180 K では緩和時間の長い応答が得られることが分かる．

そこで図 4.7(c) に $A_{\rm iso}$，及び $A_{\rm ani}$ の温度特性をそれぞれ丸（○），四角（□）で示す．いずれも室温から $T_{\rm CO} \sim 190$ K 付近までは緩やかに増大し，それ以下で急峻に増大するため，LRCO 転移を特徴づけることができる．図中の曲線は式（2.19）で表される，BCS 型のギャップ温度特性を仮定したモデルによるフィッティング結果を示し，いずれの応答に対しても再現性がある．ここではギャップの大きさは $\Delta(0) = 15 - 18$ meV と見積もられた．

また図 4.7(d) は $\tau_{\rm iso}$，及び $\tau_{\rm ani}$ の温度特性である．ここで緩和時間は図 4.7(a) 及び (b) の下

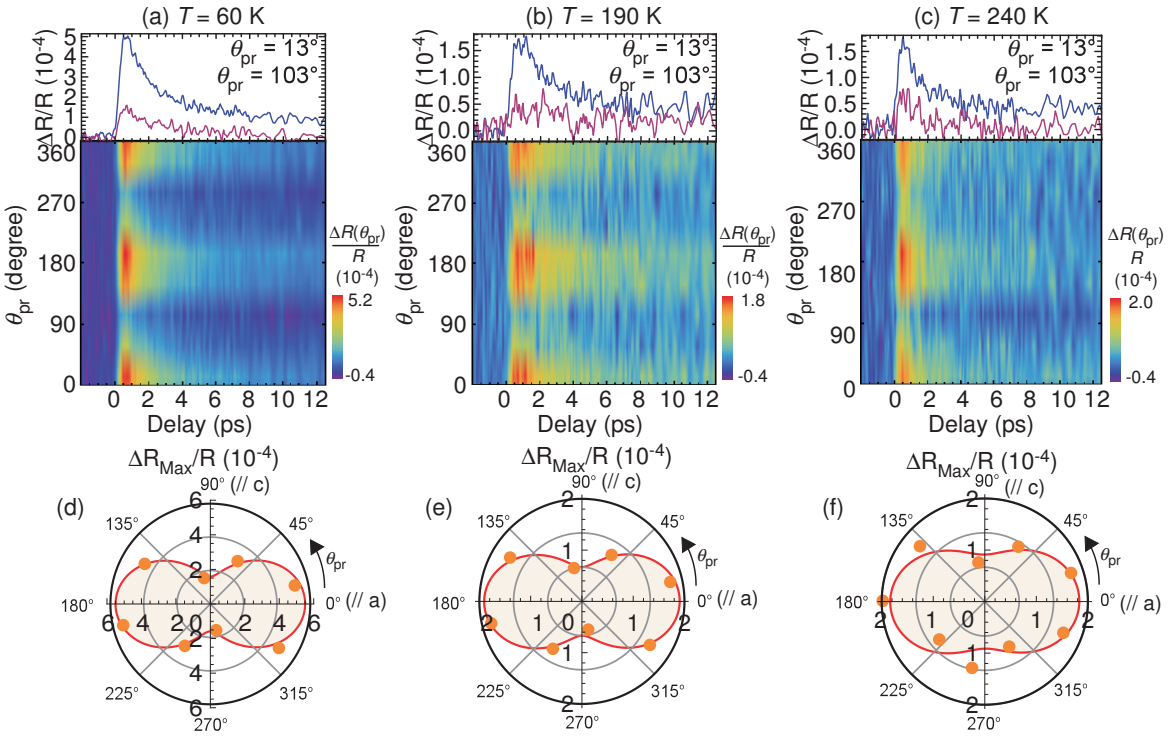


図 4.6 θ-RbZn の $F = 110\ \mu\mathrm{J/cm}^2$ で測定された各温度における偏光応答

図中の点線で表されるように，指数関数減衰を仮定したフィッティングから見積もられた．驚くことに，いずれの緩和時間も T_{CO} 付近で発散的増大を示し，低温では緩やかに増大することが分かった．このような特性は式（2.23）のフォノンボトルネック効果を過程した緩和時間のモデルによる特性とよく一致する．ここでは $\gamma(T) \propto \Delta_{\mathrm{CO}}(T)$ [44] を仮定することで再現することができ，ギャップの大きさは $\Delta(0) = 15 - 16$ meV と見積もられた．この結果は振幅から見積もられる値と一致する．したがって，θ-RbZn の LRCO の温度特性はフォノンボトルネック効果と温度に依存するギャップを仮定した現象論的キャリア緩和モデルに従うことが明らかとなった．

異方性の温度特性

ここで，光学特性の異なる θ-RbZn と θ-CsZn の温度特性を比較するため，異方性を導入して評価を進める．異方性は $A_{\mathrm{ani}}/(A_{\mathrm{iso}} + A_{\mathrm{ani}})$ により計算される．図 4.7(e) は異方性の温度特性を示す．T_{CO} 前後で特性の変化が明らかであり，異方性は降温に伴い徐々に増大するが，T_{CO} 以下ではおよそ 0.36 の一定値を示す．c 軸方向の異方性が T_{CO} 以下でおよそ一定値を示すことは，水平ストライプ型の LRCO 形成に対応づけられる．

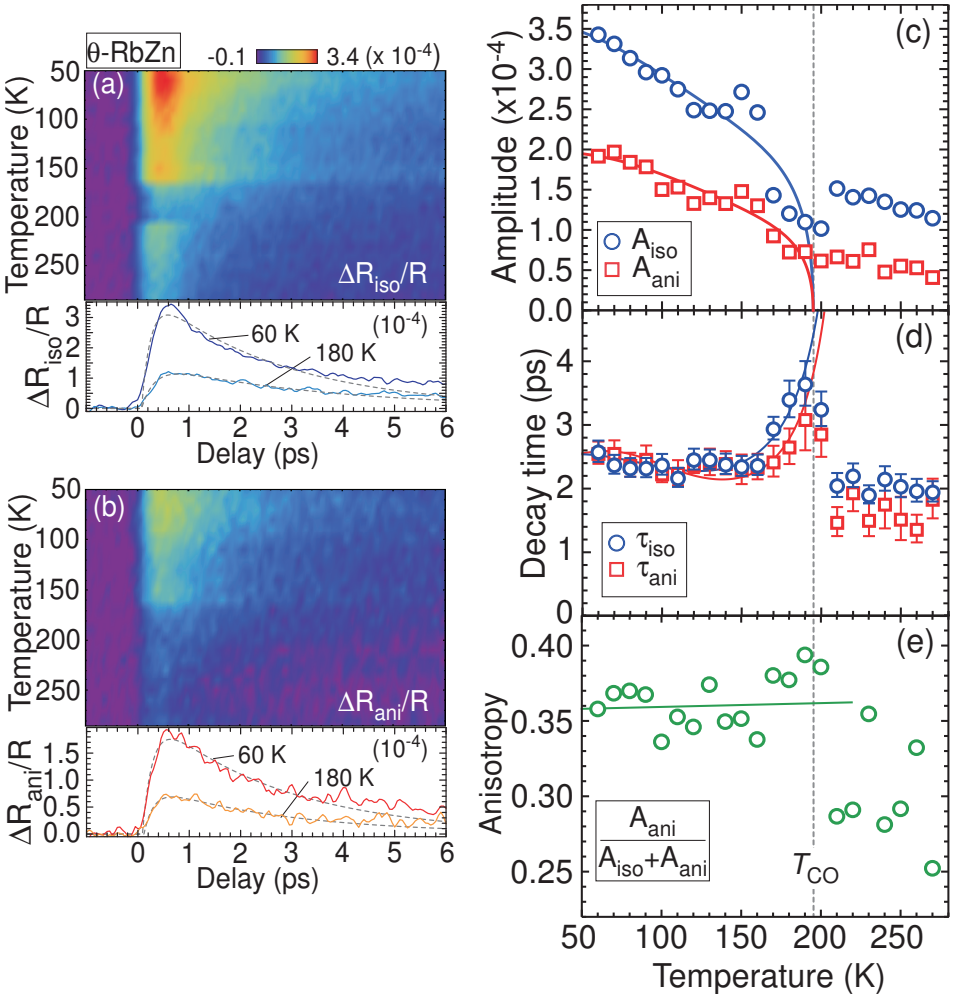


図 4.7　(a), (b) θ-RbZn の $\Delta R_{\rm iso}/R$, $\Delta R_{\rm ani}/R$ の温度特性を示すカラープロットと，$T = 60$ K，180 K における各応答のラインプロット．図中の点線は指数関数減衰を仮定したフィッティング曲線を示す．(c) $A_{\rm iso}$ 及び $A_{\rm ani}$，(d) $\tau_{\rm iso}$ 及び $\tau_{\rm ani}$ の温度特性．図中の曲線はそれぞれ式（2.19），式（2.23）を用いたフィッティング結果を表す．(e) $A_{\rm ani}/(A_{\rm iso} + A_{\rm ani})$ の温度特性．直線は補助線である．

θ-RbZn におけるボトルネック効果

これまでに θ-RbZn の温度特性の測定結果を説明した．以下では結果を考察する．θ-RbZn では $T_{\rm CO}$ 以下の温度特性からフォノンボトルネック効果が示唆された．従来，エネルギーギャップ形成に起因するフォノンボトルネック効果は，高温超伝導体の YBCO や Bi2212，CDW 物質の $K_{0.3}MoO_3$，SDW 物質の $UNiGa_5$ などで幅広く観測されてきた [31, 42, 44, 45]．この効果は電子秩序の大域性やギャップの温度依存性があるときなどに顕著に観測され，LRCO 転移の性質を特徴づける．しかし従来，これらのモデルの有機分子性結晶への適用はなされておらず，初めて適用可能性が示された．また LRCO 転移のメカニズムは，ここで挙げた無機系物質の電子相転移とは異なる．したがって，ボトルネック効果を仮定した現象論モデルに従う新しい物質系，

そして電子相転移を発見したと言える．

他の測定における温度特性との比較

次に他の測定における温度特性の報告と比較する．図 4.6(c) から，偏光異方性は $T_{\rm CO}$ より高温の 240 K でも観測されることが分かる．また図 4.7(e) からは異方性は室温から $T_{\rm CO}$ にかけておよそ 0.25 から 0.36 まで増大する傾向が分かる．この温度領域では，コンダクタンスが降温に伴い減少を示し [126]，^{13}C-NMR の角度依存性解析から +0.3 から +0.7 程度の比較的大きな CD が指摘されている [127]．したがって，高温領域における異方性は CD の発達を反映した特性であると考えられる．一方で，図 4.8(a) は θ-RbZn の 220 K における X 線散乱測定 [118] を示し，$(a^*, c^*) \simeq (1/4, 1/3)$ の散漫散乱スポットが観測された．これは図 4.8(b) に示す $T_{\rm CO}$ 以下の LRCO 形成に伴う $2c$ の格子変調に起因する衛生反射とスポット位置が異なる．このことから LRCO の秩序とは異なる周期構造の SRCO の成長が指摘されている．

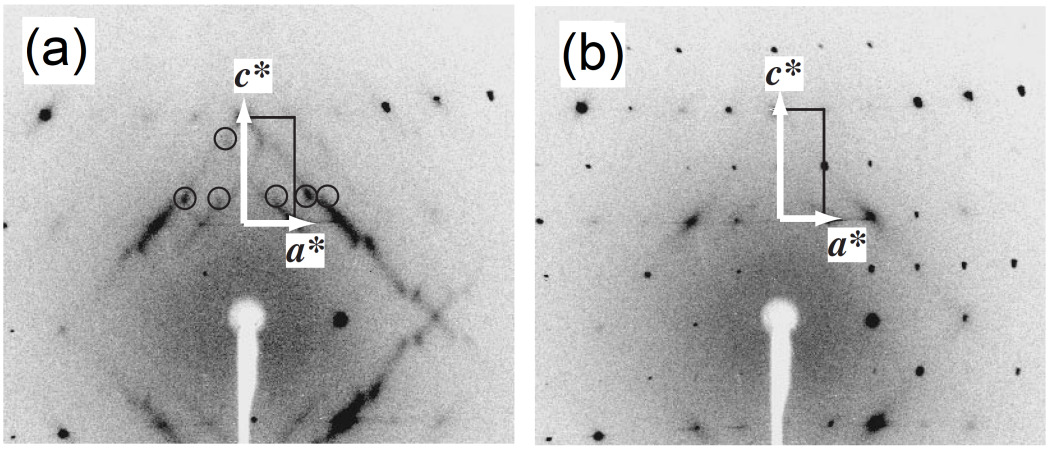


図 4.8 θ-RbZn の (a)$T = 220$ K， (b) 190 K における X 線振動写真 [118] .

一方, $T_{\rm CO}$ 以下の c 軸方向に異方的な偏光応答の増大は水平ストライプ型 LRCO [116,117,119] に対応づけられた．図 4.4 に示した c 軸方向の光学伝導度スペクトル [124] では，$T_{\rm CO}$ 以下でギャップエネルギーが増大し，低温で 300 cm^{-1}（$\sim$ 37 meV）と見積もられた．この値は $\Delta(0)$ よりも小さい．これは時間分解分光における間接遷移の影響 [83] や k 空間の等方的なギャップが仮定されてモデルを用いたことに起因すると考えられる．また特に，従来の a 軸方向の光学伝導度スペクトルでは明確なギャップが観測されていない．

4.3.2　偏光応答のポンプ光強度特性

次に図 4.9 に $T_{\rm CO}$ より十分低温の $T = 60$ K におけるポンプ高強度特性を示す．図 4.9(a) 及び (b) は $F = 68$ μJ/cm^2，369 μJ/cm^2 の $\Delta R_{\rm iso}/R$ 及び $\Delta R_{\rm ani}/R$ を示し，各応答を規格化し片対数プロットした．温度特性とは対照的に，緩和時間の変化はほとんど見られない．また図 4.9(c) は $A_{\rm iso}$，$A_{\rm ani}$ のポンプ光強度特性を示す．いずれにおいても飽和特性が見られ，ギャップ状態が示唆される．図中の曲線は式（2.27）と式（2.30）の飽和特性のモデル [33] によるフィッティングを示し，$A_{\rm iso}$，$A_{\rm ani}$ に対しそれぞれ $F_{\rm th} = 247$ μJ/cm^2, 180 μJ/cm^2 と比較的大きい値が見積もられた．前節で示した温度特性の測定では弱励起条件であると言えるが，緩和時間の温度と強度特性が異なることから，ギャップが閉じるときの効果が両者では異なると考えられる．

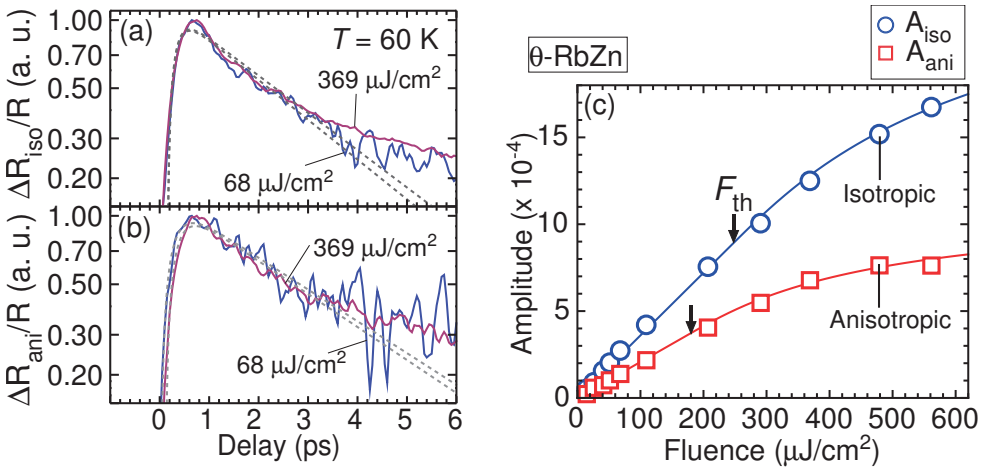


図 4.9　(a), (b) θ-RbZn の $T = 60$ K における $F = 68$ μJ/cm^2，及び 369 μJ/cm^2 の $\Delta R_{\rm iso}/R$，$\Delta R_{\rm ani}/R$．それぞれ規格化し対数プロットした．図中の点線は単一指数関数減衰を仮定したときのフィッティング曲線を示す．(c) $T = 60$ K における $A_{\rm iso}$ 及び $A_{\rm ani}$ のポンプ光強度特性．図中の曲線は式（2.27）と式（2.30）の飽和特性のモデル [33] によるフィッティング曲線である．

4.3.3　本節のまとめ

本節では格子の正三角形性が小さく，電子相関による電荷秩序不安定性から $T_{\rm CO}$ で LRCO 転移を示す θ-RbZn の非平衡偏光応答についてまとめた．θ-RbZn では c 軸方向の偏光異方性が室温でも観測され，$T_{\rm CO}$ 以上における CD と対応づけた．また $T_{\rm CO}$ 以下では，ストライプ型の LRCO の秩序構造に対応づけられる c 軸方向の偏光応答の振幅や緩和時間が，典型的なフォノンボトルネック効果を仮定した現象論モデルにより再現された．有機分性結晶はこのモデルに従う新たな物質系であり，LRCO は従来からモデルが適用されてきた電子相転移のメカニズムとは

異なるため，本研究で初めて明らかとなった性質である．また最後にポンプ光強度特性を示し，LRCO の相蒸発に起因すると考えられる飽和特性を示した．

4.4 短距離電荷秩序物質 θ-(BEDT-TTF)$_2$CsZn(SCN)$_4$

本節では，BEDT-TTF 分子がなす格子の正三角形性が高く，$V_\mathrm{p}/V_\mathrm{c}$ が 1 に近い θ-CsZn の非平衡偏光応答を説明する．従来より θ-CsZn では LRCO 転移が確認されていない．

以下の第 4.4.1 項では偏光応答の温度特性を説明する．θ-RbZn と同様に高温領域で c 軸方向の偏光異方性が観測された．しかし，異方性が約 150 K 以下で特徴的な減少を示すことが明らかとなった．本研究では，この異方性の減少と電荷ガラス状態の等方性との関連性を結論付けた．第 4.4.2 項では低温の 60 K におけるポンプ光強度特性を示し，飽和特性が小さいことを説明する．これらの結果を第 4.4.3 節でまとめる．

4.4.1 電荷秩序応答の温度特性

各温度における偏光応答

図 4.10 は $F = 107\ \mu\mathrm{J/cm^2}$ で測定した θ-CsZn の $T = 60$ K，180 K，240 K における $\Delta R(\theta_\mathrm{pr})/R$ を示す．ここでも $\theta_\mathrm{pr} = 0°(180°)$ 及び $90°(270°)$ 方向が結晶の a 軸及び c 軸方向にそれぞれ一致する．偏光応答は c 軸方向の異方性を示す点で θ-RbZn と類似する．しかし 60 K における振幅の極座標プロットから，降温に伴い異方性が小さくなることが分かる．対称性変化は確認できず，これまでと同様に $\Delta R_\mathrm{iso}/R$ と $\Delta R_\mathrm{ani}/R$ へ分離した．

異方・等方応答の温度特性

図 4.11(a)，(b) は $\Delta R_\mathrm{iso}/R$，$\Delta R_\mathrm{ani}/R$ の温度特性を表すカラープロットと，$T = 60$ K，180 K における各応答のラインプロットである．θ-RbZn とは対照的に，これらの応答は異なる温度特性で特徴づけらる．$\Delta R_\mathrm{iso}/R$ は降温に伴い大きさが単調に増大するものの，ラインプロットからは緩和時間の大きな変化は読み取れない．他方，図 4.11(b) から $\Delta R_\mathrm{ani}/R$ は全温度領域でかなり小さく，その最大値は $\Delta R_\mathrm{iso}/R$ の 1/4 程度であることが分かる．温度変化が小さいことはラインプロットからも読み取れる．

図 4.11(c) は A_iso と A_ani の温度特性であり，それぞれ丸（○）と四角（□）でプロットした．A_iso は降温に伴い約 150 K まで緩慢に増大し，電子相図における高温領域の金属状態を特徴づける．一方，低温では降温に伴う増大速度がやや大きくなり，ギャップ成分の発現に対応づけることができる．A_ani は，A_iso とは対照的に，約 150 K まで緩やかに増大するものの，低温では抑制的におおよそ一定値を示すことが分かる．

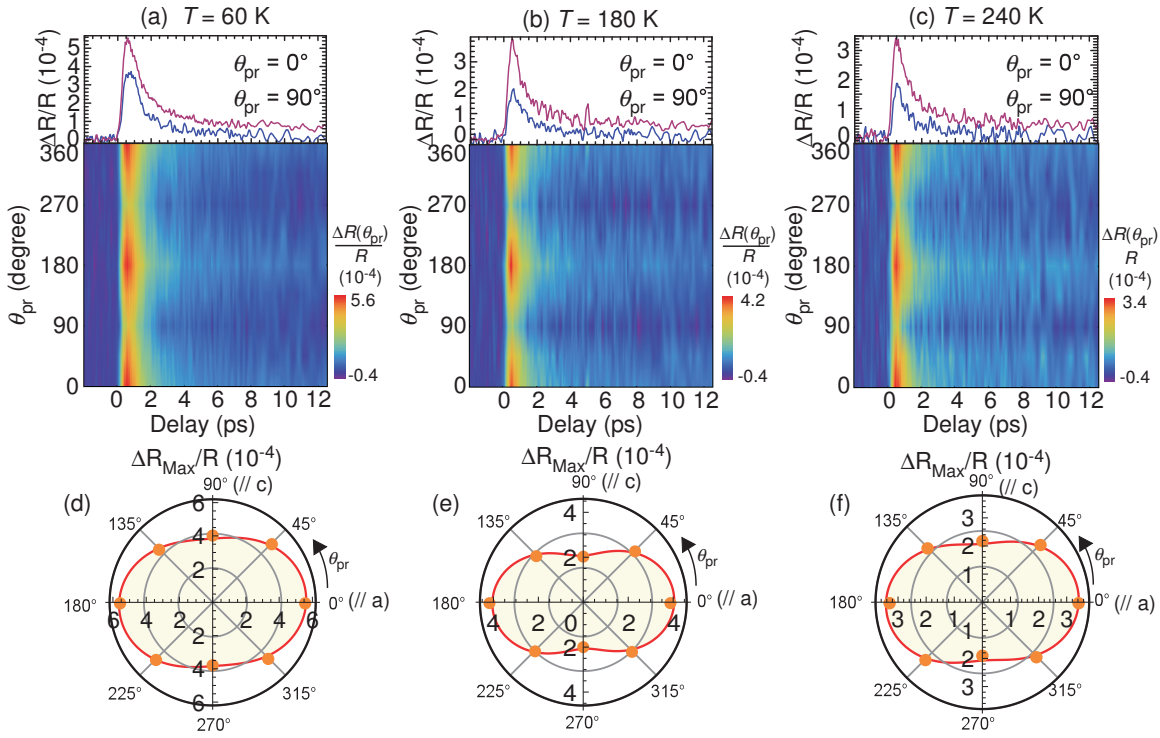


図 4.10　θ-CsZn の $F = 107\ \mu\mathrm{J/cm^2}$ で測定した各温度における偏光応答

また図 4.11(d) は τ_{iso} と τ_{ani} の温度特性を示す．丸で示した τ_{iso} はこの温度領域でほぼ一定であり，金属的緩和成分が支配的であると言える．一方 τ_{ani} は，A_{ani} が抑制的となる約 150 K まではほぼ一定であるが，それ以下では連続的な増大を示す．このような，あまり特徴のない緩和時間の連続的な増大は，高温超伝導などの擬ギャップの温度特性 [40] と似ており，部分的なギャップの成長を示唆する．

また図 4.11(e) は，θ-RbZn と θ-CsZn の結果を比較をするために導入した，$A_{\mathrm{ani}}/(A_{\mathrm{iso}}+A_{\mathrm{ani}})$ の温度特性である．驚くべきことに，先の A_{iso} 及び A_{ani} 温度特性を反映し，異方性は降温に伴い約 150 K までは緩慢に増大するが，それ以下では急激な減少する．特徴的な変化を示すこの温度は，^{13}C-NMR 測定から指摘された [122] 電荷揺らぎが静的となる約 140 K に非常に近く，近年の研究で指摘されてきた低温の電荷ガラスの温度特性を特徴づける特性と考えられる．特に異方性の低温特性は θ-RbZn と θ-CsZn で大きく異なり，本研究では異方性を導入することで両者を比較可能であることが分かった．

特異的な SRCO の温度特性

以上より明らかとなった温度特性にもとづき，θ-CsZn の電子状態を考察する．図 4.10 に示したように θ-CsZn でも全温度領域において c 軸方向の偏光異方性が観測された．しかし，θ-RbZn の LRCO 転移に対応づけられるような振幅や緩和時間の大きな変化は観測されず，低温では

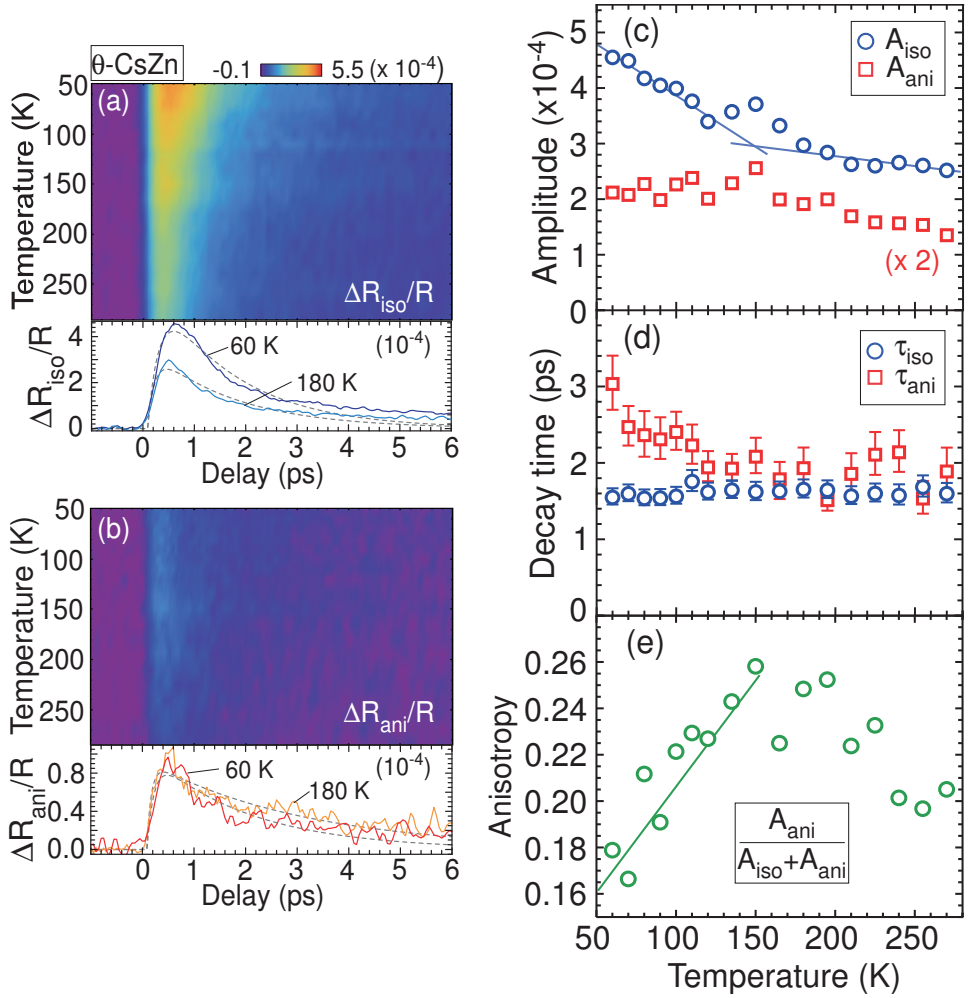


図 4.11 (a), (b) θ-CsZn の $\Delta R_{\rm iso}/R$, $\Delta R_{\rm ani}/R$ の温度特性を示すカラープロットと，T = 60 K，180 K における各応答のラインプロット．図中の点線は指数関数減衰を仮定したフィッティング曲線を示す．(c) $A_{\rm iso}$ 及び $A_{\rm ani}$， (d) $\tau_{\rm iso}$ 及び $\tau_{\rm ani}$ の温度特性．(e) $A_{\rm ani}/(A_{\rm iso}+A_{\rm ani})$ の温度特性．図 (c) 及び (e) の直線は補助線である．

SRCO 状態にある考えることができる．

約 150 K 以下では等方，異方応答のそれぞれ異なる温度特性が明らかとなった．等方応答では $\tau_{\rm iso}$ がほぼ一定であり金属的緩和成分が支配的であることが示唆されたが，$A_{\rm iso}$ の約 150 K 以下での増大速度の上昇はギャップの発達に対応づけられた．θ-RbZn で c 軸方向の CD に関連付けられた異方応答において，θ-CsZn では $A_{\rm ani}$ が約 150 K 以下の温度領域でプラトーを示した．しかし $\tau_{\rm ani}$ の低温増大はギャップの存在を示唆し，静的な SRCO 状態におけるフォノンボトルネックに起因すると考えることができる．

以上のことから，約 150 K 以下では複雑な SRCO 状態が発現すると考えられる．一方，異方性は $A_{\rm iso}$ と $A_{\rm ani}$ の異なる温度特性を反映し，約 150 K 以下で減少した．最も単純に，異方性の減少は c 軸方向の CD の減少と解釈することができるが，この解釈は特に $\tau_{\rm ani}$ の低温における増大と矛盾する．したがって，本研究では異方性の減少を c 軸方向以外の CD の発達による，プ

ローブ領域内の平均的な異方性の減少と解釈する．したがって，θ-CsZn の低温領域では異なる対称性の SRCO が共存する電荷ガラス状態の描像を描くことができる．

他の測定における温度特性との比較

従来より，θ-CsZn の曖昧な電子物性が指摘されてきた．コンダクタンスは室温から約 130 K にかけて増大することが示され [123]，θ-RbZn とは対照的に，高温領域では金属的特性と言える．この結果は $\tau_{\rm iso}$ の温度変化が小さく，金属的緩和成分が支配的であることと矛盾しない．しかし電気抵抗の温度特性を報告した研究では [26]，降温に伴う緩慢な抵抗増大においてわずかなヒステリシスが確認されている．10 K/min の急冷条件下では約 105 K 付近でヒステリシスがあり，少なくともこの温度以上で準安定的な SRCO 状態が発現する可能性を考えることができる．

また初期の光学伝導度スペクトル [117] から，室温から 20 K まで Drude 的な特徴が報告された．しかし図 4.5 に示したような，直流電導度を考慮した，後の光学伝導度スペクトルにおいて [125, 128, 129]，約 100 K 以下では伝導度スペクトルに 600 cm^{-1} 以下の低エネルギー領域に中心を持つピーク構造の発現が指摘された．このピークは SRCO の集団励起に関連づけられている．

θ-CsZn の ^{13}C-NMR 測定では [122]，θ-RbZn の $T_{\rm CO}$ 以下で見られる NMR スペクトルの鋭いピークが観測されず，5 K まで LRCO 転移を示さないことが報告された．一方で，角度分解 NMR スペクトルの解析から，約 180 K 以下で CD に関連付けられる線幅の増大が確認され，また約 140 K 以下で CD が静的となることが指摘された．論文の著者らは，次に説明する X 線散乱測定で 2 種類の短距離格子変調が示唆されたこと [130, 131] を挙げ，異なる SRCO が競合するために LRCO が形成されない可能性を指摘した．

従来, θ-CsZn の SRCO の秩序構造を特徴づける物性測定は, 事実上, X 線散乱測定 [26,130,132] のみであった．先に説明したように，θ-RbZn では LRCO 形成に伴う $2c$ の格子変調を特徴づける鋭い衛星反射スポットが観測されていた．しかし，図 4.12(a) に示すように θ-CsZn では 30 K 程度の低温でも，衛星反射は確認されず，一方で $\vec{q_1} \simeq (2/3, 1/3)$ と $\vec{q_2} \simeq (0, 1/2)$ における散漫散乱スポットが報告された．これらのスポットは，少なくとも 2 種類の周期構造をもつ SRCO の共存を示唆する．また図 4.12(b) はスポットプロファイルを示し，この半値全幅は実空間の SRCO ドメイン領域と相関があると考えることができる．図 4.12(c) は 2 種類のスポットの半値全幅の逆数の温度特性を示し，いずれも約 160 K 以下で異なる SRCO が発達すると解釈できる．これは θ-CsZn の約 150 K 以下での偏光異方性の減少の解釈と矛盾しない．また，θ-RbZn と同様に，室温でも散漫散乱スポットが観測されており [130]，異方性が室温から約 150 K にかけて増大することも説明できる．

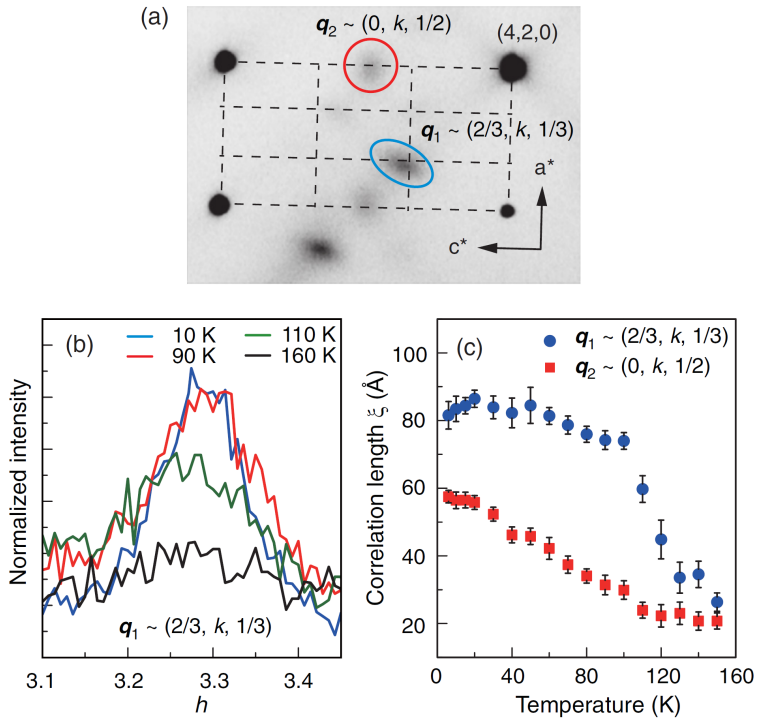


図 4.12 (a) θ-CsZn の $T = 33$ K における X 線振動写真 [26]. (b) $\vec{q_1}$ の散漫散乱スポットの a^* 方向のプロファイルの温度特性. (c) $\vec{q_1}$, $\vec{q_2}$ の散漫散乱スポットプロファイルの半値全幅の逆数の温度特性.

電荷ガラスの描像

θ 型結晶の三角格子系における電荷秩序パターンの理論研究では，第二近接やより長距離の Coulomb エネルギーが重要と考えられており，特に格子の正三角形性が高いほど，より長距離相関が重要とされてきた [114, 121, 133]. このような状況では，わずかなバンドパラメータの変化が電荷秩序パターンを左右する電荷フラストレーションが顕在化すると考えられる.

Sasaki らは [27]，単斜晶系の θ_m-TlZn の電気抵抗ノイズや光学伝導度スペクトル，X 線散乱などの多角的な測定結果にもとづき，この物質における LRCO の抑制の結果として現れる電荷ガラス状態を理論研究を引用しながら次のように説明した. スピン自由度がない場合の $t-V$ モデルでは，分子軌道計算の一つである拡張 Hückel 法により，二等辺三角格子系における古典的な基底状態が盛んに研究がされている. ここで，図 4.13A に示すように三角格子の鉛直方向，対角方向のサイト間の電子相関をそれぞれ V_1, V_2 とする. $t = 0$ の古典極限では，$V_1 < V_2$ のときは鉛直ストライプ型の電荷配列となる. また $V_2 < V_1$ のとき，図 4.13B や C に示された水平型や対角型の電荷配列をとり得る. 更に有限の t を導入すると図 4.13D のような 3 倍周期の副格子をもつ配列も許される [134]. ここで $V_2 \sim V_1$ に近づくと，電荷フラストレーションが各配列のエネルギー縮退させるため，古典的な基底状態の巨視的な重ね合わせ状態である電荷液体となる. しかし，有限の t，あるいは V よりも長距離の電子相関 (V') を導入することで [121, 134],

エネルギー縮退に t や V' 程度のシフトが生じ，複数のポテンシャル極小をもつエネルギーランドスケープが形成される．このエネルギーランドスケープにより，量子力学的なホッピングが局所的な秩序構造を決定するような，準安定でアモルファスな電荷ガラス状態が発現するというものである．

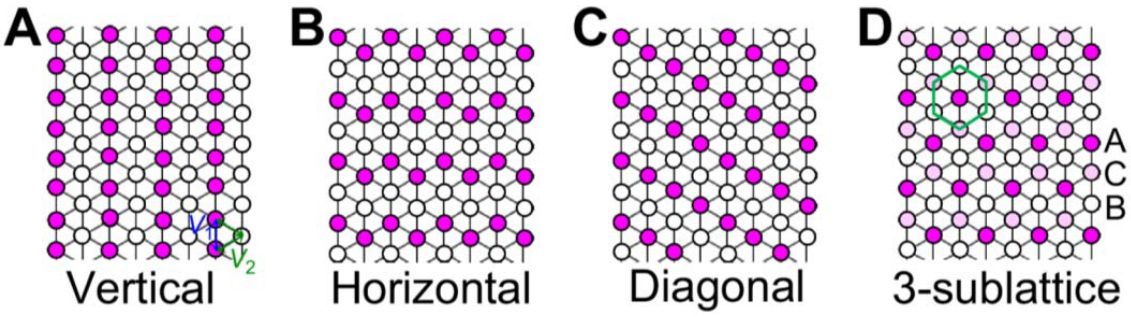


図 4.13　二等辺三角形格子における電荷配列 [27]．A から D はそれぞれ垂直，水平，対角，3 倍周期の副格子型の電荷配列を表す．

以上より，$V_p \leq V_c$ の θ-CsZn の電荷ガラス状態では，鉛直型ストライプが形成されにくく，少なくとも c 軸方向に異方性をもつ電荷秩序ドメインが競合・共存する電荷ガラス状態が実現すると考えることができる．このことは，約 150 K 以下で異方性が比較的急峻に減少したにも関わらず，図 4.10 に示したように，c 軸方向に異方性をもつ偏光異方応答が低温の 60 K まで観測されることに対応づけられる．したがって本研究により，電荷ガラスの秩序構造と偏光応答の密接な関係性を明らかにできたと言える．

4.4.2　偏光応答のポンプ光強度特性

最後に低温におけるポンプ光励起強度特性を示す．図 4.14(a)，(b) は $T = 60$ K における $F = 62$ μJ/cm^2 と 366 μJ/cm^2 で測定した $\Delta R_{\rm iso}/R$，$\Delta R_{\rm ani}/R$ である．最大値で規格化し，片対数プロットした．いずれの応答も緩和時間の変化はほとんど見られない．

図 4.14(c) はこの温度における $A_{\rm iso}$，$A_{\rm ani}$ のポンプ光強度特性である．いずれの応答においても，θ-RbZn とは対照的に，飽和特性がほとんど確認できず，従来より明確なギャップが観測されてこなかったことに矛盾しない．

4.4.3　本節のまとめ

本節では電子相関が比較的小さく，格子の正三角形対称性が高い電荷秩序物質の θ-CsZn の非平衡偏光応答を説明した．θ-CsZn においても c 軸方向の偏光応答が全温度領域で観測された．

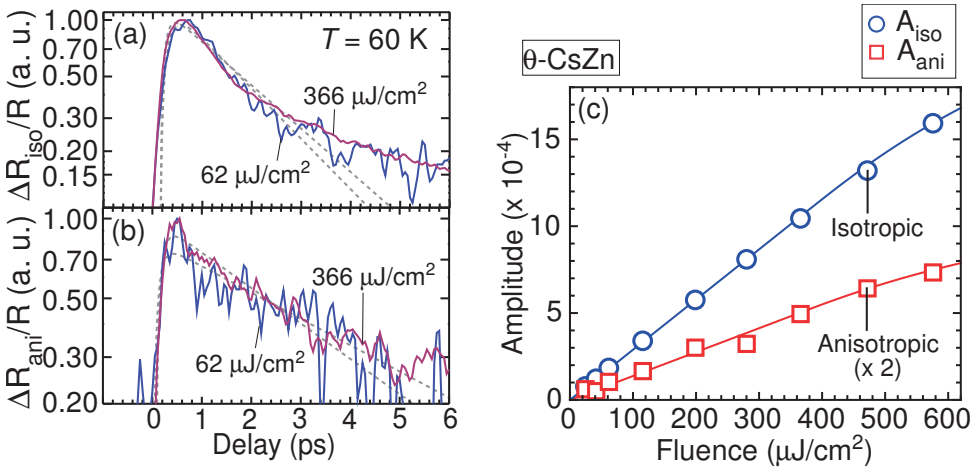


図 4.14 (a), (b) θ-CsZn の $T = 60$ K における $F = 62$ μJ/cm^2, 366 μJ/cm^2 の $\Delta R_{\rm iso}/R$, $\Delta R_{\rm ani}/R$. それぞれ規格化し対数プロットした．図中の点線は単一指数関数減衰を仮定したときのフィッティング曲線を示す．(c) $T = 60$ K における $A_{\rm iso}$，$A_{\rm ani}$ のポンプ光強度特性．図中の直線は式（2.27）と式（2.30）の飽和特性のモデル [33] によるフィッティング曲線であるが，飽和特性は確認できない．

しかし，θ-RbZn の LRCO 転移を特徴づけるような偏光応答の大きさや緩和時間の大きな変化は確認されなかった．CD が静的となると考えられる低温領域では，異方・等方応答が異なる温度特性で特徴づけられた．等方応答では約 150 K 以下での振幅の増大がギャップ成分の増大を示唆するが，金属的緩和が支配的であるため緩和時間の変化はほとんどないと考えられた．また異方応答の振幅は同じ温度領域でほぼ一定となり c 軸方向の CD の成長が抑制されると示唆された．一方で異方応答の緩和時間の増大はボトルネック効果に起因し，c 軸方向の静的な SRCO によるギャップを特徴づけると考えられる．これらの振幅の温度特性を反映し，低温での異方性の減少特性が明らかとなった．よって，c 軸方向とそれ以外の方向にも CD をもつドメイン状の SRCO との競合により SRCO が共存し，その結果，偏光異方性が減少したと考えることができる．これは従来指摘された，電荷フラストレーションによる LRCO の抑制や電荷ガラスの描像と一致し，電荷ガラスの等方性と偏光異方性の関係性を明らかにできたと言える．また，ポンプ光強度特性では顕著なギャップの特性が観測されず，明確なギャップが観測されない θ-CsZn の特性に対応づけられた．

4.5 本章のまとめ

本章では化学圧力により電子相関やその三角形対称性が変化する θ-(BEDT-TTF)$_2X$ の非平衡偏光応答を説明した．特に本研究では，近年着目される電荷フラストレーションの効果を調査するため，サイト間の電子相関の異方性を表す V_p/V_c が 1 よりも小さい θ-RbZn と，1 に近い θ-CsZn の測定を実施した．

V_p/V_c が 1 より小さく，電荷秩序の不安定性が顕在化しやすい θ-RbZn では，室温から $T_{\mathrm{CO}} \sim 190$ K までは c 軸方向の偏光異方応答が緩慢に増大し，また T_{CO} 以下では偏光応答の増大や緩和時間の発散的増大の特性が観測された．T_{CO} 以下の特性はフォノンボトルネック効果を仮定した現象論的モデルで再現され，θ-RbZn の LRCO 転移における大域的な電子秩序を特徴づけた．本研究で導入した異方性は，T_{CO} 以下でおおよそ一定値となり，水平ストライプ型 LRCO 転移に対応づけられた．

一方，V_p/V_c が 1 に近い θ-CsZn では，従来の現象論モデルでは説明困難であるが，電荷ガラスの秩序構造の理解につながる温度特性を得た．特に等方応答では金属的緩和応答が支配的であると考えられるが，異方応答は低温で増大が抑制されるものの，緩和時間の増大が顕著であった．このことは，c 軸方向の CD が低温で成長しなくなるが，静的な SRCO によるボトルネック効果と考えられた．θ-CsZn では特に，異方性の低温における減少が特徴的であった．これは低温の異方性が比較的高い値でほぼ一定値となる θ-RbZn と対照的である．これらの温度特性から，本研究では θ-CsZn の電荷ガラス状態は，秩序構造の異なるドメイン状の SRCO の競合・共存により巨視的な等方性をもつ秩序構造であると結論付けた．

以上より，化学圧力が異なる両試料の低温領域の電子物性の違いを明確にできた．また，偏光応答が LRCO などの長距離電子秩序状態に対応づけられる上，複雑な電子秩序構造とも結びつくことを明らかにできたと言える．

第 5 章

まとめ

本研究では，事実上初めてとなる非平衡偏光応答をプローブとした強相関有機分子性結晶の電子物性探索を行った．特に特徴的な電子物性の発現が期待される κ-(BEDT-TTF)$_2X$ 及び θ-(BEDT-TTF)$_2X$ の非平衡偏光応答から，ギャップや秩序に関連する電子物性に着目した．

κ-(BEDT-TTF)$_2X$ では (1) 超伝導体 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 の測定結果を説明した．化学圧力によりこの順に電子相関が増大し，重水素化された BEDT-TTF 分子を含む (3) の κ-d$_{0.5}$-Br では電気抵抗の温度特性から Mott 絶縁体-超伝導転移直上の Mott 絶縁体であることが分かった．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 T_c よりも遥かに高温から PG 温度特性で特徴づけられる特異的な偏光異方応答が明らかとなった．考察により，この PG 状態は 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–絶縁体相分離に起因すると結論付けた．また (1) から (3) の試料では緩和時間の遅い応答で特徴づけられる SC 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．ここで，(3) の κ-d$_{0.5}$-Br は電気抵抗の温度特性からバルク SC 転移の兆候が全くないため，SC 応答は絶縁体–SC 体相分離状態を明確に示す．他方，(4) の κ-Cl では 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たが，低温で超伝導応答が見られず (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．

θ-(BEDT-TTF)$_2X$ では (1)LRCO 絶縁体 θ-RbZn と (2) 短距離電荷秩序物質 θ-CsZn の測定結果を説明した．(1) から (2) にかけて化学圧力により電子相関が小さくなり，BEDT-TTF 分子がなす三角格子の正三角形性が増大する．θ-RbZn の偏光応答は c 軸方向の水平ストライプ型 LRCO に関連付けられる偏光異方性を示し，$T_{CO} \sim 190$ K 以下の信号振幅・緩和時間の温度特性が BCS 型超伝導と同様のギャップの温度特性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秩序を有する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応可能性は本研究で初めて示された．他方 (2) の θ-CsZn では c 軸方向の異方応答が観測されたが、LRCO 転移の兆候は確認されなかった．むしろ，約 150 K 以下で異方応答が抑制的となる代わりに等方応答が増

大した結果，異方性が比較的急峻に減少した．これは c 軸方向の CD が全温度領域において支配的であるが，低温ではこれ以外の方向の 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．したがって，化学圧力は LRCO に対する正三角形性の増大による電荷フラストレーションの効果をもたらすと結論付けられる．

したがって本研究では，非平衡偏光応答は (BEDT-TTF)$_2X$ のギャップや秩序に関連する特徴的な電子物性の知見を与えることが分かり，また電子相関が引き金となって現れる電子状態の電子相関特性の検証ができた．

付録 A

κ 結晶のポンプ偏光特性

プローブ偏光応答のポンプ偏光角度（θ_{pu}）依存性を確認した．一般的に，光パルス励起過程は (i) コヒーレントな誘導ラマン過程，及び (ii) インコヒーレントな散逸性過程を分けることができる [30]．(i) では，ポンプ偏光と結晶の対称性などの関係性に起因して，対称モードが励起される．一方，(ii) では，散逸的過程においてポンプ光の偏光情報を失うため，非対称モードが励起される．プローブ偏光応答の異方性が，ポンプ光誘起による電子系の秩序破壊に起因すると考えるためには，ポンプ光励起過程において (ii) が支配的であることを確認する必要がある．

図 A.1(a)，(b)，(c) はそれぞれ κ-NCS，κ-Br，κ-Cl の各ポンプ偏光におけるプローブ偏光特性を表す極座標プロットである．κ-NCS，κ-Br では $\theta_{\mathrm{pu}} = 0°, 45°, 90°$，$\kappa$-Cl では $\theta_{\mathrm{pu}} = 0°, 90°$ で測定した．図中の線は式（3.2）によるフィッティング曲線である．これらから，θ_{pu} が変化してもプローブ偏光応答の対称性が変化しないことが分かる．また θ_{pu} を 0° から 90° へ回転させると振幅が増大する．θ_{pu} 特性の定量的評価のため，図 A.1(d)–(f) に示すように，異方応答の大きさ（ΔR_{ani}），等方成分の大きさ（ΔR_{iso}），及び位相 ϕ_{c} をフィッティングから求めた．エラーバーは 95% 信頼区間を示すが，フィッティング誤差が小さく，プロット点に収まる場合は省略した．いずれの試料でも ΔR_{ani} 及び ΔR_{iso} は θ_{pu} が大きくなると増大する．この特性は光学侵入長の異方性に起因すると考えられる．また ϕ_{c} が θ_{pu} によらず誤差の範囲内で一定であることから，$\Delta R(\theta_{\mathrm{pr}})/R$ の対称性が θ_{pu} に依存しないと言える．したがってポンプ光励起過程として，(ii) が支配的と考えてよい．

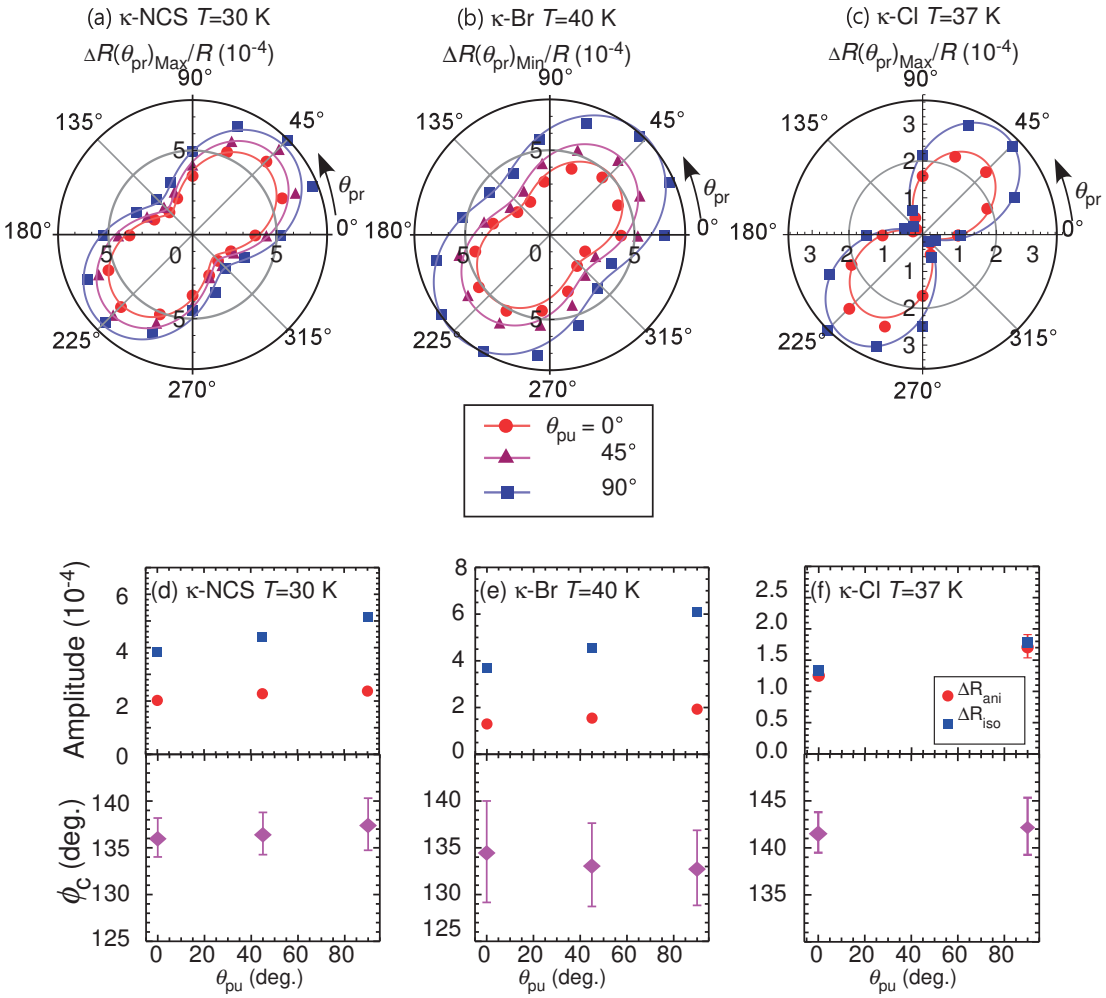


図 A.1　(a), (d) κ-NCS，(b), (e) κ-Br，(c), (f) κ-Cl の各ポンプ偏光におけるプローブ偏光特性を表す極座標プロットと ΔR_{ani}，ΔR_{iso}，ϕ_{c} のポンプ偏光特性．

参考文献

[1] J. Hubbard and B. H. Flowers. "Electron correlations in narrow energy bands". *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 276, No. 1365, pp. 238, 1963.

[2] P. W. Anderson. "More is different". *Science*, Vol. 177, No. 4047, pp. 393, 1972.

[3] J. G. Bednorz and K. A. Muller. "Possible high-T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system". *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, Vol. 64, No. 2, pp. 189, 1986.

[4] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano. "A new high-T_c oxide superconductor without a rare earth element". *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 27, No. Part 2, No. 2, pp. L209, 1988.

[5] C. Renner, B. Revaz, J.-Y. Genoud, K. Kadowaki, and O. Fischer. "Pseudogap precursor of the superconducting gap in under- and overdoped $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$". *Physical Review Letter*, Vol. 80, pp. 149, 1998.

[6] Y. Wang, Z. A. Xu, T. Kakeshita, S. Uchida, S. Ono, Y. Ando, and N. P. Ong. "Onset of the vortexlike Nernst signal above T_c in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ and $Bi_2Sr_{2-y}La_yCuO_6$". *Physical Review B*, Vol. 64, pp. 224519, 2001.

[7] Y. Wang, L. Li, and N. P. Ong. "Nernst effect in high-T_c superconductors". *Physical Review B*, Vol. 73, pp. 024510, 2006.

[8] H. Akamatu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga. "Electrical conductivity of the perylene-bromine complex". *Nature*, Vol. 173, No. 4395, pp. 168, 1954.

[9] D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson, and W. E. Mochel. "7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane and its electrically conducting anion-radical derivatives". *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 82, No. 24, pp. 6408, 1960.

[10] F. Wudl, G. M. Smith, and E. J. Hufnagel. "Bis-1, 3-dithiolium chloride: an unusually stable organic radical cation". *J. Chem. Soc. D*, pp. 1453, 1970.

[11] J. Ferraris. "Electron-transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex". *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 95, No. 3, pp. 948, 1973.

[12] W. A. Little. "Possibility of synthesizing an organic superconductor". *Physical Review*,

Vol. 134, pp. A1416, 1964.

[13] R. Peierls. *Quantum theory of solids*. Clarendon Press, 1955.

[14] D. Jérome, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard. "Superconductivity in a synthetic organic conductor $(TMTSF)_2PF_6$". *Journal de Physique Lettres*, Vol. 41, No. 4, pp. 95, 1980.

[15] G. Saito, T. Enoki, K. Toriumi, and H. Inokuchi. "Two-dimensionality and suppression of metal-semiconductor transition in a new organic metal with alkylthio substituted TTF and perchlorate". *Solid State Communications*, Vol. 42, No. 8, pp. 557, 1982.

[16] E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, P. Kononovich, M. W. Karatsovnik, Z. A. V., and L. I. Buravov. "Superconductivity at atmospheric pressure in the organic metal bis(ethylenedithiolo)tetrathiofulvalene triiodide $((BEDT\text{-}TTF)_2I_3)$". *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, Vol. 39, No. 12, pp. 12, 1984.

[17] K. Kanoda. "Recent progress in NMR studies on organic conductors". *Hyperfine Interactions*, Vol. 104, No. 1, pp. 235, 1997.

[18] R. H. McKenzie. "Similarities between organic and cuprate superconductors". *Science*, Vol. 278, No. 5339, pp. 820, 1997.

[19] J. Müller, M. Lang, F. Steglich, J. A. Schlueter, A. M. Kini, and T. Sasaki. "Evidence for structural and electronic instabilities at intermediate temperatures in κ-$(BEDT\text{-}TTF)_2X$ for X =Cu[N(CN)$_2$]Cl, Cu[N(CN)$_2$]Br and Cu(NCS)$_2$: Implications for the phase diagram of these quasi-two-dimensional organic superconductors". *Physical Review B*, Vol. 65, pp. 144521, 2002.

[20] B. J. Powell and R. H. McKenzie. "Half-filled layered organic superconductors and the resonating-valence-bond theory of the Hubbard-Heisenberg model". *Physical Review Letter*, Vol. 94, pp. 047004, 2005.

[21] J. Müller and T. Thomas. "Low-frequency dynamics of strongly correlated electrons in $(BEDT\text{-}TTF)_2X$ studied by fluctuation spectroscopy". *Crystals*, Vol. 8, No. 4, 2018.

[22] J.-P. Pouget, P. Alemany, and E. Canadell. "Donor-anion interactions in quarter-filled low-dimensional organic conductors". *Material Horizons*, Vol. 5, pp. 590, 2018.

[23] H. Mori, S. Tanaka, and T. Mori. "Systematic study of the electronic state in θ-type BEDT-TTF organic conductors by changing the electronic correlation". *Physical Review B*, Vol. 57, pp. 12023, 1998.

[24] F. Kagawa and H. Oike. "Quenching of charge and spin degrees of freedom in condensed matter". *Advanced Materials*, Vol. 29, No. 25, pp. 1601979, 2017.

[25] F. Kagawa, T. Sato, K. Miyagawa, K. Kanoda, Y. Tokura, K. Kobayashi, R. Kumai, and Y. Murakami. "Charge-cluster glass in an organic conductor". *Nature Physics*, Vol. 9, pp. 419, 2013.

[26] T. Sato, F. Kagawa, K. Kobayashi, K. Miyagawa, K. Kanoda, R. Kumai, Y. Murakami,

and Y. Tokura. "Emergence of nonequilibrium charge dynamics in a charge-cluster glass". *Physical Review B*, Vol. 89, pp. 121102, 2014.

[27] S. Sasaki, K. Hashimoto, R. Kobayashi, K. Itoh, S. Iguchi, Y. Nishio, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, N. Yoneyama, M. Watanabe, A. Ueda, H. Mori, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, J. Müller, and T. Sasaki. "Crystallization and vitrification of electrons in a glass-forming charge liquid". *Science*, Vol. 357, No. 6358, pp. 1381, 2017.

[28] P. Anderson. "Resonating valence bonds: A new kind of insulator?". *Materials Research Bulletin*, Vol. 8, No. 2, pp. 153, 1973.

[29] L. Balents. "Spin liquids in frustrated magnets". *Nature*, Vol. 464, No. 7286, pp. 199, 2010.

[30] Y. Toda, F. Kawanokami, T. Kurosawa, M. Oda, I. Madan, T. Mertelj, V. V. Kabanov, and D. Mihailovic. "Rotational symmetry breaking in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ probed by polarized femtosecond spectroscopy". *Physical Review B*, Vol. 90, pp. 094513, 2014.

[31] V. V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik, and D. Mihailovic. "Quasiparticle relaxation dynamics in superconductors with different gap structures: Theory and experiments on $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$". *Physical Review B*, Vol. 59, pp. 1497, 1999.

[32] V. V. Kabanov, J. Demsar, and D. Mihailovic. "Kinetics of a superconductor excited with a femtosecond optical pulse". *Physical Review Letter*, Vol. 95, pp. 147002, 2005.

[33] P. Kusar, V. V. Kabanov, J. Demsar, T. Mertelj, S. Sugai, and D. Mihailovic. "Controlled vaporization of the superconducting condensate in cuprate superconductors by femtosecond photoexcitation". *Physical Review Letter*, Vol. 101, pp. 227001, 2008.

[34] P. B. Allen. "Theory of thermal relaxation of electrons in metals". *Physical Review Letter*, Vol. 59, pp. 1460, 1987.

[35] S. K. Sundaram and E. Mazur. "Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses". *Nature Materials*, Vol. 1, No. 4, pp. 217, 2002.

[36] A. Rothwarf and B. N. Taylor. "Measurement of recombination lifetimes in superconductors". *Physical Review Letter*, Vol. 19, pp. 27, 1967.

[37] S. Ono. "A unified interpretation of the band-gap effect on the photo-induced carrier relaxation". *Doctoral thesis*, 2012.

[38] J. Demsar, R. Hudej, J. Karpinski, V. V. Kabanov, and D. Mihailovic. "Quasiparticle dynamics and gap structure in $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ investigated with femtosecond spectroscopy". *Physical Review B*, Vol. 63, pp. 054519, 2001.

[39] P. Kusar, J. Demsar, D. Mihailovic, and S. Sugai. "A systematic study of femtosecond quasiparticle relaxation processes in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$". *Physical Review B*, Vol. 72, pp. 014544, 2005.

[40] Y. Toda, T. Mertelj, P. Kusar, T. Kurosawa, M. Oda, M. Ido, and D. Mihailovic.

"Quasiparticle relaxation dynamics in underdoped $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ by two-color pump-probe spectroscopy". *Physical Review B*, Vol. 84, pp. 174516, 2011.

[41] C.-W. Luo, P. Chung Cheng, S.-H. Wang, J.-C. Chiang, J.-Y. Lin, K.-H. Wu, J.-Y. Juang, D. A. Chareev, O. S. Volkova, and A. N. Vasiliev. "Unveiling the hidden nematicity and spin subsystem in FeSe". *npj Quantum Materials*, Vol. 2, No. 1, pp. 32, 2017.

[42] J. Demsar, K. Biljakovic, and D. Mihailovic. "Single particle and collective excitations in the one-dimensional charge density wave solid $K_0.3MoO_3$ probed in real time by femtosecond spectroscopy". *Physical Review Letters*, Vol. 83, No. 4, pp. 800, 1999.

[43] S. Tsuchiya, Y. Sugawara, S. Tanda, and Y. Toda. "Symmetry-dependent carrier relaxation dynamics and charge-density-wave transition in $DyTe_3$ probed by polarized femtosecond spectroscopy". *Journal of Optics*, Vol. 17, No. 8, pp. 085501, 2015.

[44] E. E. M. Chia, J. X. Zhu, H. J. Lee, N. Hur, N. O. Moreno, E. D. Bauer, T. Durakiewicz, R. D. Averitt, J. L. Sarrao, and A. J. Taylor. "Quasiparticle relaxation across the spin-density-wave gap in the itinerant antiferromagnet $UNiGa_5$". *Physical Review B*, Vol. 74, pp. 140409, 2006.

[45] Y. H. Liu, Y. Toda, K. Shimatake, N. Momono, M. Oda, and M. Ido. "Direct Observation of the Coexistence of the Pseudogap and Superconducting Quasiparticles in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ by Time-Resolved Optical Spectroscopy". *Physical Review Letter*, Vol. 101, pp. 137003, 2008.

[46] K. Shimatake, Y. Toda, and S. Tanda. "Selective optical probing of the charge-density-wave phases in $NbSe_3$". *Physical Review B*, Vol. 75, pp. 115120, 2007.

[47] J. Demsar, B. Podobnik, V. V. Kabanov, T. Wolf, and D. Mihailovic. "Superconducting gap Δ_c, the pseudogap Δ_{cp}, and pair fluctuations above T_c in overdoped $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ from femtosecond time-domain spectroscopy". *Physical Review Letter*, Vol. 82, pp. 4918, 1999.

[48] G. Coslovich, C. Giannetti, F. Cilento, S. Dal Conte, G. Ferrini, P. Galinetto, M. Greven, H. Eisaki, M. Raichle, R. Liang, A. Damascelli, and F. Parmigiani. "Evidence for a photoinduced nonthermal superconducting-to-normal-state phase transition in overdoped $Bi_2Sr_2Ca_{0.92}Y_{0.88}Cu_2O_{8+\delta}$". *Physical Review B*, Vol. 83, pp. 064519, 2011.

[49] G. Coslovich, C. Giannetti, F. Cilento, S. Dal Conte, T. Abebaw, D. Bossini, G. Ferrini, H. Eisaki, M. Greven, A. Damascelli, and F. Parmigiani. "Competition between the pseudogap and superconducting states of $Bi_2Sr_2Ca_{0.92}Y_{0.08}Cu_2O_{8+\delta}$ single crystals revealed by ultrafast broadband optical reflectivity". *Physical Review Letter*, Vol. 110, pp. 107003, 2013.

[50] L. Stojchevska, P. Kusar, T. Mertelj, V. V. Kabanov, Y. Toda, X. Yao, and D. Mi-

hailovic. "Mechanisms of nonthermal destruction of the superconducting state and melting of the charge-density-wave state by femtosecond laser pulses". *Physical Review B*, Vol. 84, pp. 180507, 2011.

[51] A. Tomeljak, H. Schäfer, D. Städter, M. Beyer, K. Biljakovic, and J. Demsar. "Dynamics of photoinduced charge-density-wave to metal phase transition in $K_{0.3}MoO_3$". *Physical Review Letter*, Vol. 102, pp. 066404, 2009.

[52] D. Dvorsek, V. V. Kabanov, J. Demsar, S. M. Kazakov, J. Karpinski, and D. Mihailovic. "Femtosecond quasiparticle relaxation dynamics and probe polarization anisotropy in $YSr_xBa_{2-x}Cu_4O_8$ $(x = 0, 0.4)$". *Physical Review B*, Vol. 66, pp. 020510, 2002.

[53] C. W. Luo, C. C. Hsieh, Y.-J. Chen, P. T. Shih, M. H. Chen, K. H. Wu, J. Y. Juang, J.-Y. Lin, T. M. Uen, and Y. S. Gou. "Spatial dichotomy of quasiparticle dynamics in underdoped thin-film $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors". *Physical Review B*, Vol. 74, pp. 184525, 2006.

[54] T. E. Stevens, J. Kuhl, and R. Merlin. "Coherent phonon generation and the two stimulated Raman tensors". *Physical Review B*, Vol. 65, pp. 144304, 2002.

[55] K. M. Lang, V. Madhavan, J. E. Hoffman, E. W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis. "Imaging the granular structure of high-T_c superconductivity in underdoped $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$". *Nature*, Vol. 415, No. 6870, pp. 412, 2002.

[56] C. Howald, H. Eisaki, N. Kaneko, M. Greven, and A. Kapitulnik. "Periodic density-of-states modulations in superconducting $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$". *Physical Review B*, Vol. 67, pp. 014533, 2003.

[57] M. Vershinin, S. Misra, S. Ono, Y. Abe, Y. Ando, and A. Yazdani. "Local ordering in the pseudogap state of the high-T_c superconductor $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$". *Science*, Vol. 303, No. 5666, pp. 1995, 2004.

[58] Y. Kohsaka, C. Taylor, K. Fujita, A. Schmidt, C. Lupien, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida, and J. C. Davis. "An intrinsic bond-centered electronic glass with unidirectional domains in underdoped cuprates". *Science*, Vol. 315, No. 5817, pp. 1380, 2007.

[59] I. Madan, T. Kurosawa, Y. Toda, M. Oda, T. Mertelj, and D. Mihailovic. "Evidence for carrier localization in the pseudogap state of cuprate superconductors from coherent quench experiments". *Nature Communications*, Vol. 6, pp. 6958, 2015.

[60] A. Ugawa, G. Ojima, K. Yakushi, and H. Kuroda. "Optical and electrical properties of an organic superconductor di[bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalenium dithiocuanocuprate (I), $(BEDT\text{-}TTF)_2[Cu(SCN)_2]$". *Physical Review B*, Vol. 38, pp. 5122, 1988.

[61] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato,

K. Oshima, A. Kawamoto, and J. Tanaka. "A new ambient pressure organic superconductor based on BEDT-TTF with T_c higher than 10 K ($T_c = 10.4$ K)". *Chemistry Letters*, Vol. 17, No. 1, pp. 55, 1988.

[62] K. Oshima, H. Urayama, H. Yamochi, and G. Saito. "Peculiar critical field behaviour in the recectly discovered ambient pressure organic superconductor (BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$(T_c = 10.4 K)". *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 57, No. 3, pp. 730, 1988.

[63] A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, and D. L. Stupka. "A new ambient-pressure organic superconductor, κ-(ET)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br, with the highest transition temperature yet observed (inductive onset $T_c = 11.6$ K, resistive onset = 12.5 K)". *Inorganic Chemistry*, Vol. 29, No. 14, pp. 2555, 1990.

[64] J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. J. Pyrka, D. M. Watkins, and J. M. Kommers. "From semiconductor-semiconductor transition (42 K) to the highest-T_c organic superconductor, κ-(ET)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl ($T_c = 12.5$ K)". *Inorganic Chemistry*, Vol. 29, No. 18, pp. 3272, 1990.

[65] G. Saito, A. Otsuka, and A. A. Zakhidov. "Overview of 10 K class organic superconductors κ-(BEDT-TTF)$_2X$ (X = Cu(NCS)$_2$, Cu(CN)[N(CN)$_2$], Cu[N(CN)$_2$]X' (X' =Cl, Br) and a search for superconductivity in alkali doped C_60 complexes". *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 284, No. 1, pp. 3, 1996.

[66] J. Wosnitza, S. Wanka, J. Hagel, M. Reibelt, D. Schweitzer, and J. Schlueter. "Thermodynamic properties of quasi-two-dimensional organic superconductors". *Synthetic Metals*, Vol. 133, pp. 201, 2003.

[67] Y. Watanabe, H. Sato, T. Sasaki, and N. Toyota. "Lattice parameters of κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br". *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 60, No. 11, pp. 3608, 1991.

[68] T. Ishiguro, K. Yamaji, and G. Saito. *Organic superconductors (second edition)*. Springer Berlin Heidelberg, 1998.

[69] H. Kino and H. Fukuyama. "Electronic states of conducting organic κ-(BEDT-TTF)$_2X$". *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 64, No. 8, pp. 2726, 1995.

[70] K. Oshima, T. Mori, H. Inokuchi, H. Urayama, H. Yamochi, and G. Saito. "Shubnikov-de Haas effect and the fermi surface in an ambient-pressure organic superconductor [bis(ethylenedithiolo)tetrathiafulvalene]$_2$Cu(NCS)$_2$". *Physical Review B*, Vol. 38, pp. 938, 1988.

[71] H. Kino and H. Fukuyama. "Interrelationship among electronic states of α-(ET)$_2$I$_3$, (ET)$_2$MHg(SCN)$_4$ and κ-(ET)$_2X$". *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 64,

No. 12, pp. 4523, 1995.

[72] K. Kornelsen, J. Eldridge, C. Homes, H. H. Wang, and J. Williams. "Optical properties of the 10 K organic superconductor (BEDT-TTF)$_2$[Cu(SCN)$_2$]". *Solid State Communications*, Vol. 72, No. 5, pp. 475, 1989.

[73] H. Tajima, K. Yakushi, H. Kuroda, and G. Saito. "Polarized reflectance spectrum of θ-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ single crystal". *Solid State Communications*, Vol. 56, No. 2, pp. 159, 1985.

[74] T. Sugano, H. Hayashi, H. Takenouchi, K. Nishikida, H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, and M. Kinoshita. "In-plane quasi-isotropic organic superconductor di[bis(ethylenedithiolo) tetrathiafulvalene] bis(isothiocyanato) cuprate (I), (BEDT-TTF)$_2$[Cu(NCS)$_2$]: Polarized reflectance spectra". *Physical Review B*, Vol. 37, pp. 9100, 1988.

[75] J. Eldridge, K. Kornelsen, H. Wang, J. M. Williams, A. S. Crouch, and D. Watkins. "Infrared optical properties of the 12 K organic superconductor κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br". *Solid State Communications*, Vol. 79, No. 7, pp. 583, 1991.

[76] K. Kornelsen, J. Eldridge, H. H. Wang, H. A. Charlier, and J. M. Williams. "Infrared study of the metal-insulator transition in the organic conductor κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl". *Solid State Communications*, Vol. 81, No. 4, pp. 343, 1992.

[77] T. Sasaki, I. Ito, N. Yoneyama, N. Kobayashi, N. Hanasaki, H. Tajima, T. Ito, and Y. Iwasa. "Electronic correlation in the infrared optical properties of the quasi-two-dimensional κ-type BEDT-TTF dimer system". *Physical Review B*, Vol. 69, pp. 064508, 2004.

[78] M. S. Nam, A. Ardavan, S. J. Blundell, and J. A. Schlueter. "Fluctuating superconductivity in organic molecular metals close to the Mott transition". *Nature*, Vol. 449, No. 7162, pp. 584, 2007.

[79] T. Kobayashi, Y. Ihara, Y. Saito, and A. Kawamoto. "Microscopic observation of superconducting fluctuations in κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br by ^{13}C NMR spectroscopy". *Physical Review B*, Vol. 89, pp. 165141, 2014.

[80] T. Arai, K. Ichimura, K. Nomura, S. Takasaki, J. Yamada, S. Nakatsuji, and H. Anzai. "Superconducting and normal-state gaps in κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$ studied by STM spectroscopy". *Solid State Communications*, Vol. 116, No. 12, pp. 679, 2000.

[81] D. Faltermeier, J. Barz, M. Dumm, M. Dressel, N. Drichko, B. Petrov, V. Semkin, R. Vlasova, C. Mézière, and P. Batail. "Bandwidth-controlled Mott transition in κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br$_x$Cl$_{1-x}$: Optical studies of localized charge excitations". *Physical Review B*, Vol. 76, pp. 165113, 2007.

[82] M. Dumm, D. Faltermeier, N. Drichko, M. Dressel, C. Mézière, and P. Batail. "Bandwidth-controlled Mott transition in κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br$_x$Cl$_{1-x}$: Op-

tical studies of correlated carriers". *Physical Review B*, Vol. 79, pp. 195106, 2009.

[83] Y. Toda, T. Mertelj, T. Naito, and D. Mihailovic. "Femtosecond carrier relaxation dynamics and photoinduced phase separation in κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]X (X =Br, Cl)". *Physical Review Letters*, Vol. 107, pp. 227002, 2011.

[84] M. Kund, K. Andres, H. Müller, and G. Saito. "A study of the thermal expansion of the organic superconductors κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br$_{1-x}$Cl$_x$". *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 203, No. 1, pp. 129, 1994.

[85] J. Müller, B. Hartmann, R. Rommel, J. Brandenburg, S. M. Winter, and J. A. Schlueter. "Origin of the glass-like dynamics in molecular metals κ-(BEDT-TTF)$_2X$: implications from fluctuation spectroscopy andab initiocalculations". *New Journal of Physics*, Vol. 17, No. 8, pp. 083057, 2015.

[86] A. U. B. Wolter, R. Feyerherm, E. Dudzik, S. Süllow, C. Strack, M. Lang, and D. Schweitzer. "Determining ethylene group disorder levels in κ-(BEDT-TTF)$_2$CU[N(CN)$_2$]Br". *Physical Review B*, Vol. 75, pp. 104512, 2007.

[87] X. Su, F. Zuo, J. A. Schlueter, M. E. Kelly, and J. M. Williams. "Structural disorder and its effect on the superconducting transition temperature in the organic superconductor κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br". *Physical Review B*, Vol. 57, pp. R14056, 1998.

[88] T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Ikemoto, and H. Kimura. "Imaging phase separation near the Mott boundary in the correlated organic superconductors κ-(BEDT-TTF)$_2X$". *Physical Review Letters*, Vol. 92, pp. 227001, 2004.

[89] O. J. Taylor, A. Carrington, and J. A. Schlueter. "Superconductor-insulator phase separation induced by rapid cooling of κ-(BEDT-TTF$_2$)Cu[N(CN)$_2$]Br". *Physical Review B*, Vol. 77, pp. 060503, 2008.

[90] T. Sasaki and N. Yoneyama. "Spatial mapping of electronic states in κ-(BEDT-TTF)$_2X$ using infrared reflectivity". *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 10, No. 2, pp. 024306, 2009.

[91] B. Hartmann, J. Müller, and T. Sasaki. "Mott metal-insulator transition induced by utilizing a glasslike structural ordering in low-dimensional molecular conductors". *Physical Review B*, Vol. 90, pp. 195150, 2014.

[92] N. Yoneyama, T. Sasaki, N. Kobayashi, Y. Ikemoto, and H. Kimura. "Phase separation in the vicinity of the surface of κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]br by fast cooling". *Physical Review B*, Vol. 72, pp. 214519, 2005.

[93] D. Guterding, R. Valentí, and H. O. Jeschke. "Influence of molecular conformations on the electronic structure of organic charge transfer salts". *Physical Review B*, Vol. 92, pp. 081109, 2015.

[94] N. Toyota, Y. Watanabe, and T. Sasaki. "Lattice anomalies and Grueneisen parameters

in high T_c κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$ and κ-(BEDT-TTF)$_2$CuN(CN)$_2$Br". *Synthetic Metals*, Vol. 56, No. 1, pp. 2536, 1993.

[95] C. Giannetti, F. Cilento, S. Dal Conte, G. Coslovich, G. Ferrini, H. Molegraaf, M. Raichle, R. Liang, H. Eisaki, M. Greven, A. Damascelli, D. v. d. Marel, and F. Parmigiani. "Revealing the high-energy electronic excitations underlying the onset of high-temperature superconductivity in cuprates". *Nature Communications*, Vol. 2, pp. 353, 2011.

[96] R. Zamboni, D. Schweitzer, and H. Keller. "Resonant Raman scattering on single crystals of (BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$". *Solid State Communications*, Vol. 73, No. 1, pp. 41, 1990.

[97] D. C. Mattis and J. Bardeen. "Theory of the anomalous skin effect in normal and superconducting metals". *Physical Review*, Vol. 111, pp. 412, 1958.

[98] M. Dressel, O. Klein, G. Grüner, K. D. Carlson, H. H. Wang, and J. M. Williams. "Electrodynamics of the organic superconductor κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$ and κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br". *Physical Review B*, Vol. 50, pp. 13603, 1994.

[99] T. Uehara, M. Ito, H. Taniguchi, and K. Satoh. "Superconducting fluctuation of the layered organic superconductor κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br in Magnetic Susceptibility". *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 82, No. 7, pp. 073706, 2013.

[100] S. Tsuchiya, J. Yamada, T. Terashima, N. Kurita, K. Kodama, K. Sugii, and S. Uji. "Fluctuating superconductivity in the strongly correlated organic superconductor κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br". *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 82, No. 6, pp. 064711, 2013.

[101] K. Ichimura, K. Suzuki, K. Nomura, and A. Kawamoto. "Tunneling spectroscopy on κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br using STM". *Synthetic Metals*, Vol. 133-134, pp. 213, 2003.

[102] S. Tsuchiya, J. Yamada, S. Tanda, K. Ichimura, T. Terashima, N. Kurita, K. Kodama, and S. Uji. "Fluctuating superconductivity in the strongly correlated two-dimensional organic superconductor κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$ in an in-plane magnetic field". *Physical Review B*, Vol. 85, pp. 220506, 2012.

[103] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity.* Dover Publications, 2004.

[104] Y. Toda, H. Mochizuki, S. Tsuchiya, T. Kurosawa, M. Oda, T. Mertelj, and D. Mihailovic. "Nonequilibrium quasiparticle dynamics in Bi-based superconductors neasured by modulation photoexcitation spectroscopy". *Journal of superconductivity and novel magnetism*, Vol. 31, No. 3, pp. 753, 2018.

[105] H. Taniguchi, K. Kanoda, and A. Kawamoto. "Field switching of superconductor-insulator bistability in artificially tuned organics". *Physical Review B*, Vol. 67, pp. 014510, 2003.

[106] N. Yoneyama, T. Sasaki, and N. Kobayashi. “Substitution effect by deuterated donors on superconductivity in κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br”. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 73, No. 6, pp. 1434, 2004.

[107] T. Sasaki, N. Yoneyama, A. Suzuki, N. Kobayashi, Y. Ikemoto, and H. Kimura. “Real space imaging of the metal-insulator phase separation in the band width controlled organic Mott system κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br”. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 74, No. 8, pp. 2351, 2005.

[108] T. Uehara, M. Ito, J. Angel, J. Shimada, N. Komakine, T. Tsuchiya, H. Taniguchi, K. Satoh, K. Triyana, Y. Ishii, and I. Watanabe. “Studies on magnetism of the layered organic antiferromagnet bordered on a superconducting phase by muon spin rotation and nagnetization neasurements”. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 85, No. 2, pp. 024710, 2016.

[109] M.-S. Nam, C. Méziere, P. Batail, L. Zorina, S. Simonov, and A. Ardavan. “Superconducting fluctuations in organic molecular metals enhanced by Mott criticality”. *Scientific Reports*, Vol. 3, pp. 3390, 2013.

[110] K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa, and K. Kanoda. “Antiferromagnetic ordering and spin structure in the organic conductor, κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl”. *Physical Review Letters*, Vol. 75, pp. 1174, 1995.

[111] M. Ito, T. Uehara, H. Taniguchi, K. Satoh, Y. Ishii, and I. Watanabe. “Zero-field magnetism of a two-dimensional antiferromagnet, κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl, determined by muon spin rotation and magnetization measurements”. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 84, No. 5, pp. 053703, 2015.

[112] S. Iwai, M. Ono, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura. “Ultrafast optical switching to a metallic state by photoinduced Mott transition in a halogen-bridged nickel-chain compound”. *Physical Review Letter*, Vol. 91, pp. 057401, 2003.

[113] M. Ashida, T. Ogasawara, Y. Tokura, S. Uchida, S. Mazumdar, and M. Kuwata-Gonokami. “One-dimensional cuprate as a nonlinear optical material for ultrafast all-optical switching”. *Applied Physics Letters*, Vol. 78, No. 19, pp. 2831, 2001.

[114] T. Mori. “Non-stripe charge order in the θ-phase organic conductors”. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 72, No. 6, pp. 1469, 2003.

[115] T. Sato, K. Miyagawa, and K. Kanoda. “Fluctuation spectroscopy analysis based on the Dutta-Dimon-Horn model for the charge-glass system θ-(BEDT-TTF)$_2$CsZn(SCN)$_4$”. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 85, No. 12, pp. 123702, 2016.

[116] K. Miyagawa, A. Kawamoto, and K. Kanoda. “Charge ordering in a quasi-two-dimensional organic conductor”. *Physical Review B*, Vol. 62, pp. R7679, 2000.

[117] H. Tajima, S. Kyoden, H. Mori, and S. Tanaka. "Estimation of charge-ordering patterns in θ-$ET_2MM'(SCN)_4$ (MM' = RbCo, RbZn, CsZn) by reflection spectroscopy". *Physical Review B*, Vol. 62, pp. 9378, 2000.

[118] M. Watanabe, Y. Noda, Y. Nogami, and H. Mori. "Transfer integrals and the spatial pattern of charge ordering in θ-(BEDT-TTF)$_2$RbZn(SCN)$_4$ at 90 K". *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 73, No. 1, pp. 116, 2004.

[119] K. Ichimura, S. Ikeda, M. Kawai, K. Nomura, J. Ishioka, and S. Tanda. "STM study on the charge order phase of θ-(BEDT-TTF)$_2$RbZn(SCN)$_4$". *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 404, No. 3, pp. 570, 2009.

[120] T. Mori. "Estimation of off-site Coulomb integrals and phase diagrams of charge ordered states in the θ-phase organic conductors". *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 73, No. 10, pp. 2243, 2000.

[121] S. Mahmoudian, L. Rademaker, A. Ralko, S. Fratini, and V. Dobrosavljevic. "Glassy dynamics in geometrically frustrated Coulomb liquids without disorder". *Physical Review Letter*, Vol. 115, pp. 025701, 2015.

[122] R. Chiba, K. Hiraki, T. Takahashi, H. M. Yamamoto, and T. Nakamura. "Charge disproportionation and dynamics in θ-(BEDT-TTF)$_2$CsZn(SCN)$_4$". *Physical Review B*, Vol. 77, pp. 115113, 2008.

[123] F. Nad, P. Monceau, and H. M. Yamamoto. "A possible glass-like state in θ-(BEDT-TTF)$_2$CsZn(SCN)$_4$ at low temperature". *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 20, No. 48, pp. 485211, 2008.

[124] N. L. Wang, H. Mori, S. Tanaka, J. Dong, and B. P. Clayman. "Far-infrared study of the insulator-metal transition in θ-(BEDT-TTF)$_2$RbZn(SCN)$_4$ (BEDT-TTF:bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)". *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 13, No. 23, pp. 5463, 2001.

[125] K. Hashimoto, S. C. Zhan, R. Kobayashi, S. Iguchi, N. Yoneyama, T. Moriwaki, Y. Ikemoto, and T. Sasaki. "Collective excitation of a short-range charge ordering in θ-(BEDT-TTF)$_2$CsZn(SCN)$_4$". *Physical Review B*, Vol. 89, pp. 085107, 2014.

[126] F. Nad, P. Monceau, and H. M. Yamamoto. "Effect of cooling rate on charge ordering in θ-(BEDT-TTF)$_2$RbZn(SCN)$_4$". *Physical Review B*, Vol. 76, pp. 205101, 2007.

[127] T. Takahashi, R. Chiba, K. Hiraki, H. Yamamoto, and T. Nakamura. "Dynamical charge disproportionation in metallic state in θ-(BEDT-TTF)$_2$RbZn(SCN)$_4$". In *Journal de Physique IV (Proceedings)*, volume 114, pp. 269, 2004.

[128] N. Wang, T. Feng, Z. Chen, and H. Mori. "Infrared properties of θ-type ET charge-transfer salts: θ-ET_2RbZn(SCN)$_4$ vs θ-ET_2CsZn(SCN)$_4$". *Synthetic Metals*, Vol. 135, pp. 701, 2003.

[129] K. Suzuki, K. Yamamoto, K. Yakushi, and A. Kawamoto. "Infrared and Raman

studies of θ-(BEDT-TTF)$_2$CsZn(SCN)$_4$: comparison with the frozen state of θ-(BEDT-TTF)$_2$RbZn(SCN)$_4$". *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 74, No. 9, pp. 2631, 2005.

[130] Y. Nogami, J.-P. Pouget, M. Watanabe, K. Oshima, H. Mori, S. Tanaka, and T. Mori. "Structural modulation in θ-(BEDT-TTF)$_2$CsM'(SCN)$_4$[M' = Co, Zn]". *Synthetic Metals*, Vol. 103, No. 1, pp. 1911, 1999.

[131] M. Watanabe, Y. Nogami, K. Oshima, H. Mori, and S. Tanaka. "Novel pressure-induced $2k_F$ CDW state in organic low-dimensional compound θ-(BEDT-TTF)$_2$CsCo(SCN)$_4$". *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 68, No. 8, pp. 2654, 1999.

[132] Y. Nogami, N. Hanasaki, M. Watanabe, K. Yamamoto, T. Ito, N. Ikeda, H. Ohsumi, H. Toyokawa, Y. Noda, I. Terasaki, H. Mori, and T. Mori. "Charge order competition leading to nonlinearity in organic thyristor family". *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 79, No. 4, pp. 044606, 2010.

[133] K. Kuroki. "The Origin of the charge ordering and its relevance to superconductivity in θ-(BEDT-TTF)$_2X$: The effect of the Fermi surface nesting and the distant electron-electron interactions". *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 75, No. 11, pp. 114716, 2006.

[134] C. Hotta and N. Furukawa. "Strong coupling theory of the spinless charges on triangular lattices: Possible formation of a gapless charge-ordered liquid". *Physical Review B*, Vol. 74, pp. 193107, 2006.

発表リスト

- 学術論文
  1. K. Nakagawa, S. Tsuchiya, H. Taniguchi, and Y. Toda. “Polarized time-resolved spectroscopy of electronic phase separation in a dimer-Mott organic insulator”, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, Accepted (2019).
  2. S. Tsuchiya, K. Nakagawa, H. Taniguchi, and Y. Toda. “Polarization-resolved ultrafast spectroscopy in an organic Mott insulator κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl”, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 88, No. 7, pp. 074706 (2019).
  3. K. Nakagawa, S. Tsuchiya, J. Yamada, and Y. Toda. “Fluctuating superconductivity in κ-type organic compounds probed by polarized time-resolved spectroscopy”, Europhysics Letters, Vol. 122, No. 6, pp. 67003 (2018).
  4. S. Tsuchiya, K. Nakagawa, J. Yamada, H. Taniguchi, and Y. Toda. “Photoinduced phase separation with local structural ordering in organic molecular conductors”, Physical Review B, Vol. 96, Issue 13, pp. 134311 (2017).
  5. K. Nakagawa, S. Tsuchiya, J. Yamada, and Y. Toda. “Pump- and probe-polarization analyses of ultrafast carrier dynamics in organic superconductors”, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, Vol. 29, No. 12, pp. 3065 (2016).
  6. S. Tsuchiya, K. Nakagawa, J. Yamada, and Y. Toda. “Carrier relaxation dynamics in the organic superconductor κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$ under pressure”, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, Vol. 29, Issue 12, pp. 3071 (2016).
  7. S. Tsuchiya, Y. Kino, K. Nakagawa, D. Nakagawa, J. Yamada, and Y. Toda. “Development of an optical time-resolved measurement system under high-pressure and low-temperature with a piston-cylinder pressure cell”, Review of Scientific Instruments, Vol. 87, No. 4, pp. 043104 (2016).

- 講演
  1. 中川 紘一，土屋 聡，谷口 弘三，戸田 泰則．「θ-(ET)$_2M$Zn(SCN)$_4$(M=Rb、Cs) に

おける光励起キャリアダイナミクスの温度特性」，日本物理学会 2019 年秋季大会，岐阜，2019 年.

2. 中川 紘一，佐藤 貴裕，土屋 聡，山田 順一，戸田 泰則．「κ 型有機超伝導体の T_c 以上で現れる特異的偏光応答のスペクトル分解特性」，日本物理学会 2019 年秋季大会，岐阜，2019 年.
3. K. Nakagawa, S. Tsuchiya, H. Taniguchi, and Y. Toda. “Photo-induced carrier relaxation dynamics in glassy electronic state of geometrically frustrated organic conductor”, Superstripes 2019, Ischia, Italy (2019) .
4. K. Nakagawa, S. Tsuchiya, H. Taniguchi, J. Yamada, and Y. Toda. “Polarized pump-probe measurements in organic superconductors near Mott boundary”, Department seminar, Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia (2018).
5. 中川 紘一，土屋 聡，山田 順一，戸田 泰則．「重水素化ドナーを含んだ有機超伝導体 κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ における光励起キャリアダイナミクスの温度特性」，日本物理学会 2018 年次大会，千葉，2018 年.
6. 中川 紘一, 土屋 聡, 谷口 弘三, 戸田 泰則． 「偏光時間分解分光測定を用いたモット臨界近傍の有機超伝導体における超伝導ゆらぎの探索」，第 53 回応用物理学会北海道支部会，札幌，2018 年.
7. K. Nakagawa, S. Tsuchiya, H. Taniguchi, and Y. Toda. “Fluctuating Superconductivity in Partially Deuterated κ-$(ET)_2[N(CN)_2]Br$ Studied by Polarized Time-Resolved Spectroscopy”, 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets, Zao, Japan (2017).
8. K. Nakagawa, S. Tsuchiya, H. Taniguchi, and Y. Toda. “Characterization of Photo-induced Carrier Dynamics in Mott Insulator κ-$(BEDT\text{-}TTF)_2Cu[N(CN)_2]Cl$”, 6th International Conferences on Photoinduced Phase Transitions, Sendai, Japan (2017).
9. K. Nakagawa, S. Tsuchiya, J. Yamada, and Y. Toda. “Electron Correlation Effect on Non-equilibrium Phase Separation Studied by Polarized Femtosecond Spectroscopy”, Emallia Conference 2016 Winter, Sapporo, Japan (2016).
10. S. Tsuchiya, K. Nakagawa, J. Yamada, and Y. Toda. “Femtosecond relaxation dynamics in strongly correlated organic superconductors κ-$(BEDT\text{-}TTF)_2X$ (X=$Cu[N(CN)_2]Br$ and $Cu(NCS)_2$)”, The EMN meeting on Ultrafast 2016, Melbourne, Australia (2016).
11. 中川 紘一，土屋 聡，山田 順一，戸田 泰則．「偏光時間分解分光を用いた有機超伝導体 κ-$(BEDT\text{-}TTF)_2X$ (X=$Cu[N(CN)_2]Br$, $Cu(NCS)_2$) における超伝導ゆらぎの観測」，日本物理学会 2016 秋季大会，金沢，2016 年.
12. K. Nakagawa, S. Tsuchiya, J. Yamada, and Y. Toda. “Fluctuating Superconductivity in the Strongly Correlated Organic Superconductors κ-$(BEDT\text{-}TTF)_2X$

(X=Cu[N(CN)$_2$]Br, Cu(NCS)$_2$) Studied by Polarized Femtosecond Spectroscopy”, Superstripes 2016, Ischia, Italy (2016) .

13. 中川 紘一, 土屋 聡, 山田 順一, 戸田 泰則. 「有機超伝導体 κ-(BEDT-TTF)$_2X$ (X=Cu[N(CN)$_2$]Br, Cu(NCS)$_2$) における光励起準粒子緩和の温度特性」, 第 51 回応用物理学会北海道支部会, 札幌, 2016 年.
14. 土屋 聡, 木野洋平, 中川 紘一, 山田 順一, 戸田 泰則.「ピストンシリンダー型圧力セルを用いた極低温・高圧下時間分解分光」, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 吹田, 2015 年.
15. S. Tsuchiya, K. Nakagawa, J. Yamada, and Y. Toda. ”Photo-induced phase separation in metallic phase of the organic compound κ-(ET)$_2$Cu(NCS)$_2$”, ISCOM 2015, Bad Gogging, Germany, (2015).
16. 土屋 聡, 中川 紘一, 山田 順一, 戸田 泰則. 「有機超伝導体 κ-(BEDT-TTF)$_2X$ (X=Cu[N(CN)$_2$]Br, Cu(NCS)$_2$) における光励起準粒子緩和の温度特性」, 第 70 回日本物理学会年次大会, 東京都新宿区, 2015 年.

謝辞

本論文は北海道大学大学院工学院応用物理学専攻の博士後期課程で行った研究をまとめたものです．論文指導や審査にあたり，光物性工学研究室の戸田泰則教授，土屋聡助教，光量子物理学研究室の森田隆二教授，トポロジー理工学研究室の丹田聡教授，市村晃一准教授には貴重なお時間を割いて頂き，重要なご指摘を多数頂きました．

またこの場を借りて，これまで論文執筆にあたりお世話になった方々への謝意を申し上げます．

光物性工学研究室にて約 6 年に渡り研究指導を行って頂いた戸田先生は，光物性の多岐に渡る領域で独創的な研究を手がけており，ご指導頂く度に研究の特徴や独創性を中心に研究を進める重要性を気づかされました．研究という未知なる世界で，独創的な研究意義を見出す姿を拝見し，研究者としての本質を学びました．研究にとどまらず，先生から全人的教育を受けられたことは私の人生の宝物です．本当にありがとうございました．

長年，有機超伝導の研究に携わってこられた土屋先生には，この 6 年間いつでも話を聞いて頂きました．臆病な私ですが，研究内容だけでなく，何事に対しても前向きな助言を頂くことができ，研究を進める原動力となりました．

本研究で測定した有機結晶は，兵庫県立大学の山田順一先生，そして埼玉大学の谷口弘三先生にご提供頂きました．山田先生にはメールにて論文投稿に関する相談をさせて頂きました．谷口先生には，東京理科大学での物理学会のときに個人的に時間を頂戴した上，メールにて超伝導揺らぎや電荷ガラスについて大変ご丁寧に教えて頂きました．

私の進捗報告に多くの時間を割き，丁寧な助言を頂いた光量子物理学研究室の森田隆二先生，山根啓作先生，覚間誠一先生，諸手続きや就職活動の相談に乗って頂いた支援室の鈴木静枝さん・田口知嘉子さん，海外出張でお世話になった理学研究院の小田研先生，そして最も長い時間を過ごした研究室で活力を与えて下さった先輩・後輩の皆さんの多くの方々のおかげで本論文をまとめることができました．

最後となりますが，これまで私のわがままを許してくれた両親には頭が上がりません．日々の些細な事を家に帰って話せたことは精神的な支えとなりました．今後は人の支えとなれるよう，社会に出て活躍していきたいと考えています．