

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17685

研究課題名(和文) ポンプ-プローブ時間分解分光による有機超伝導体での擬ギャップ研究

研究課題名(英文) Exploration of pseudogap in organic superconductors by pump probe spectroscopy

研究代表者

土屋 聡 (Tsuchiya, Satoshi)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：80597633

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では高温超伝導メカニズムの解明の鍵を握る擬ギャップの起源、超伝導との関連性を電子相関の観点からを調査するため、近赤外レーザーパルスを用いたポンププローブ時間分解分光を電子相関の異なる有機超伝導体に対して行った。その結果、超伝導転移温度よりはるかに高い温度から擬ギャップ形成に関する応答が現れ、その温度依存性が電子相関により異なっていることを明らかにした。また超伝導転移温度以下では超伝導と擬ギャップ応答は分離することができ、共存関係にあることが示唆される。また急冷実験により、擬ギャップ形成有機分子の秩序化が重要な役割を果たしていることもわかった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we carried out the pump probe spectroscopy in organic molecular superconductors, which have different electron correlation, to investigate the pseudogap (PG) and its relationship with superconductivity (SC) in terms of electron correlation. As a result, we find that the PG responses are observed at 70-80 K, which are much higher than the SC transition temperature (T_c) of 10-13 K. Moreover, their temperature dependences are different from each compound, indicating that the electron correlation plays crucial role for emergence of the PG. On the other hand, below T_c , the SC responses are observed in addition to the PG responses. This implies that PG and SC are coexisted below T_c . From the measurements under rapid cooling conditions, we reveal that a structural ordering of molecules affects the PG response.

研究分野：光物性

キーワード：有機分子結晶 擬ギャップ ポンププローブ分光

1. 研究開始当初の背景

高温超伝導発現機構の解明は、長年に渡る物性研究者の夢であり、応用上極めて大きな進展をもたらすことが期待されている。代表的な高温超伝導体である銅酸化物化合物の複雑な電子物性には「電子間の強い相互作用（電子相関）」が本質的役割を果たすことが明らかになってきている。特に近年、角度分解光電子分光（ARPES）により超伝導（SC）相よりも高温から擬ギャップ（PG）と呼ばれる k 依存性を持つギャップ構造が現れることが報告され、この PG の起源、SC との関係性を電子相関の観点から明らかにすることが高温超伝導発現機構の解明につながると考えられている。しかし銅酸化物ではキャリアドーピングによって物性を制御するため、電子相関とキャリア数が同時に変化してしまい、PG の起源に対してどちらの効果が重要であるのかを判別するのは難しい。そこで本研究ではキャリア数を変化させずに電子相関制御できる有機超伝導体に注目する。従来、有機超伝導体の PG に関して、その有無を含め未解明な点が多く残されている。この大きな原因としては、ARPES が有機化合物に適用できないことが挙げられる。これは ARPES で使用される光のエネルギーが高いため試料を破壊してしまうからである。

2. 研究の目的

本研究では高温超伝導発現機構の解明を目指し、擬ギャップの起源、超伝導との関連性を電子相関の観点から明らかにする。この目的に対して、本研究ではキャリア数を変化させずに電子相関を制御できる有機超伝導体を研究対象とし、近赤外域フェムト秒光パルス励起によるポンプ-プローブ分光を用いる点に特色を持つ。電子状態の波数 (k) 空間特性を探索可能な ARPES が適用困難である有機化合物に対し、フェムト秒光パルスで励起された準粒子応答の示す対称性変化（偏光特性）から試料非破壊で電子状態の k 空間特性を探索する。準粒子応答とその偏光特性を温度、励起エネルギー、有効電子相関に対して詳細に調べ、擬ギャップ起源の対称性、および超伝導との関連性を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では近赤外域のフェムト秒光パルスレーザーを用いたポンププローブ時間分解分光を実施する。この測定ではポンプ光で励起された準粒子の応答を遅延時間をつけたプローブ光の反射率変化として検出する。PG、SC などギャップがある場合、その温度特性や対称性の違いを反映した準粒子の緩和特性や偏光特性が表れる。言い換えると、時間と偏光をパラメータとして PG と SC の準粒子ダイナミクスを区別できる。

試料には有機分子結晶 κ -(BEDT-TTF)₂X、(X = Cu[N(CN)₂]Cl, Cu[N(CN)₂]Br, Cu(NCS)₂) (κ -Cl, κ -Br, κ -NCS と省略) を用

いた。 κ -Br, κ -NCS は常圧で超伝導転移を起こし、電子相関は κ -Br の方が強い。また κ -Cl はさらに電子相関が強いモット絶縁体であり超伝導体試料との比較のために測定を行った。

またより系統的な測定を目指し、圧力下時間分解分光を行うための装置開発にも着手し、準粒子ダイナミクスに対する圧力効果を調べた。

4. 研究成果

(1) 超伝導体 κ -Br, κ -NCS における PG 応答

κ -Br, κ -NCS における準粒子ダイナミクスの偏光特性を詳細に調査した。その結果、超伝導転移温度 ($T_c \sim 10$ -13K) よりもはるかに高温の 70-80K 付近で k 空間の対称性変化を示唆する異方的な偏光依存性が両者で現れることがわかった。この異方的応答の温度依存性を測定すると信号強度が温度低下とともに増大しており、これはエネルギーギャップ (PG に対応) が形成していると解釈できるため、有機超伝導体においても PG 応答が観測することを明らかにした (図 1)。また温度特性を詳細に見ると κ -Br では緩やかに信号強度が増大するのに対して、 κ -NCS では急峻に変化していることもわかった。これは電子相関が PG 応答発現に重要な役割を果たしていることを示唆している。

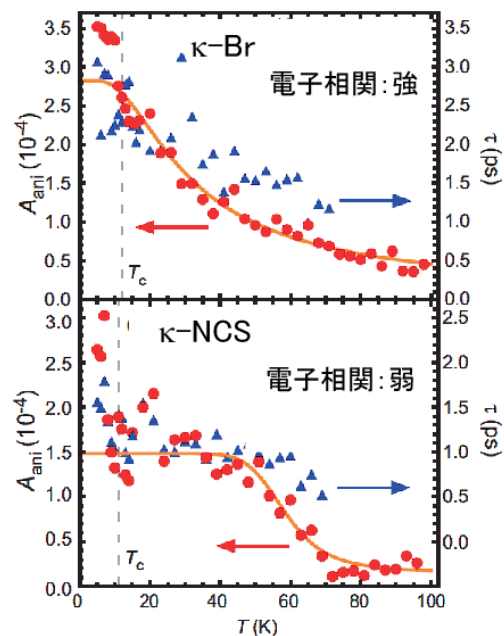


図 1: κ -Br (上) と κ -NCS (下) における過渡反射率変化強度と緩和時間の温度依存性。

(2) 超伝導体 κ -Br, κ -NCS における SC 応答

κ -Br, κ -NCS では PG 応答の他に緩

和時間の長い応答成分があることがわかった。この応答は新たに測定した k-Cl では観測されなかったため、SC 由来の応答であると結論できる。また驚くべきことに SC 応答が現れる温度は、k-NCS では 10K であるが k-Br では 20K 付近であることが判明した。電気抵抗測定などの結果では k-Br の超伝導転移温度 (T_c) は 13K であるので、この振る舞いは SC ゆらぎが関与していることが示唆される。このような大きな違いは電子相関効果が影響していることが強く示唆される。

(3) PG 応答に対する急冷効果

PG 応答が現れる温度に着目すると 70-80 K は結晶を構成する BEDT-TTF 分子のガラス転移温度 T_g と一致していることがわかった。ガラス転移は BEDT-TTF 分子の末端エチレン基の秩序化に対応する構造転移と考えられているため、電子系と格子系の相互作用が PG 発現に重要な役割を果たしている可能性がある。これを明らかにするため急冷条件下 (30K/分) で測定を実施した。通常の徐冷条件下 (1K/分) での測定と異なり、急冷の場合エチレン基は秩序化せずに構造的な不規則な状態 (ガラス状態) が実現される。この測定の結果、k-Br では徐冷条件の場合と同様の PG 応答が観測されたが、k-NCS では PG 応答が観測されなかった。これは格子系の構造的な不規則性により電子系が影響を受け、PG 応答が現れなかったと解釈することができ、PG の発現には強い電子相関効果だけでなく、格子系の秩序化が重要であることを示唆している。

(4) 圧力装置開発と準粒子ダイナミクスに対する圧力効果

申請者は分子性結晶の圧力可変系統的な光学測定を簡便な方法で実現するため、光ファイバー束を組み込んだピストンシリンダー型圧力セルを開発した (図 2 左)。最高圧力は 6kbar に到達しており、分子性結晶に対して圧力効果を観測するのに十分な圧力 (2kbar 程度) が得られていることがわかった。またこの装置を用いて k-NCS の光誘起相分離状態に対して圧力下で測定を行い、光誘起準粒子ダイナミクスの緩和時間 (τ) を調査した (図 2 右)。その結果、0 kbar では $\tau \sim 1.1$ ps であったが 1.3 kbar では $\tau \sim 0.6$ ps となっていることがわかった。一般に緩和時間の逆数 $1/\tau$ は電子-格子相互作用の大きさに比例するため、この結果は圧力によって電子格子相互作用が変化し、それにより準粒子ダイナミクスの緩和時間が変化すると解釈することができる。

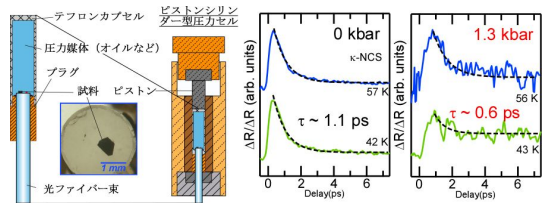


図 2: 圧力セルの概要図 (左) と k-NCS における光誘起相分離状態における過渡反射率変化の圧力依存性 (右)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件) (全て査読あり)

- 1) S. Tsuchiya, K. Nakagawa, J. Yamada, and Y. Toda, "Photoinduced phase separation with a local structural ordering in organic molecular conductors", Phys. Rev. B 96, 134311 (1-6) (2017)
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.134311>
- 2) S. Tsuchiya, K. Nakagawa, J. Yamada, and Y. Toda, "Carrier relaxation dynamics in the organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ under pressure", J. Supercond. Nov. Magn. 29, 3071-4 (2016)
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3751-4>
- 3) K. Nakagawa, S. Tsuchiya, J. Yamada, and Y. Toda, "Pump- and probe-polarization analyses of ultrafast carrier dynamics in organic superconductors", J. Supercond. Nov. Magn. 29, 3065-9 (2016)
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3741-6>
- 4) S. Tsuchiya, Y. Kino, K. Nakagawa, D. Nakagawa, J. Yamada, Y. Toda, "Development of an optical time-resolved measurement system under high-pressure and low-temperature with a piston-cylinder pressure cell", Rev. Sci. Instrum. 87, 043104 (1-6) (2016)
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4945303>

[学会発表] (計 14 件)

国際会議

- 1) K. Nakagawa, S. Tsuchiya, H. Taniguchi, 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, Miyagi, Japan, September 2017
- 2) T. Sato, S. Tsuchiya, J. Yamada, Y. Toda, "Effect of rapid cooling on photo-induced carrier dynamics in κ -(BEDT-TTF)₂X (X = Cu[N(CN)₂]Br and Cu(NCS)₂)", 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets, Miyagi, Japan, September 2017
 - 3) K. Nakagawa, S. Tsuchiya, H. Taniguchi, Y. Toda, "Photo-induced Carrier Relaxation Dynamics in Mott Insulator κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl Probed by Probe Polarization", 6th International Conference on Photoinduced Phase Transitions, Miyagi, Japan, June 2017
 - 4) K. Nakagawa, S. Tsuchiya, J. Yamada, and Y. Toda, "Electron Correlation Effect on Non-equilibrium Phase Separation Studied by Polarized Femtosecond Spectroscopy", The Emallia Conference 2016 Winter, Hokkaido, Japan, December 2016
 - 5) S. Tsuchiya, K. Nakagawa, J. Yamada, and Y. Toda, "Femtosecond relaxation dynamics in strongly correlated organic superconductors κ -(BEDT-TTF)₂X (X = Cu[N(CN)₂]Br, Cu(NCS)₂)", The EMN Meeting on Ultrafast 2016, Melbourne, Australia, October 2016
 - 6) S. Tsuchiya, K. Nakagawa, J. Yamada, and Y. Toda, "Quasiparticle dynamics in the organic superconductors investigated with polarized femtosecond spectroscopy", International Conference of Superstripes 2016, Ischia, Italy, June 2016
 - 7) K. Nakagawa, S. Tsuchiya, J. Yamada, and Y. Toda, "Fluctuating Superconductivity in the Strongly Correlated Organic Superconductors in κ -(BEDT-TTF)₂X (X = Cu[N(CN)₂]Br, Cu(NCS)₂)", International Conference of Superstripes 2016, Ischia, Italy, June 2016.
 - 8) S. Tsuchiya, K. Nakagawa, J. Yamada, Y. Toda, "Photo-induced phase separation in metallic phase of the organic compound κ -(ET)₂Cu(NCS)₂", 11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets, Bad Gogging, Germany, September 2015

国内会議

- 1) 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", 第73回日本物理学会年次大会, 東京理科大学, 千葉, 3月 2018年

- 2) 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 / 第14回日本光学会北海道地区合同学術講演会、札幌、北海道、1月 2018年
- 3) 佐藤貴裕、土屋聡、山田順一、戸田泰則, "急冷した有機超伝導体における光励起準粒子ダイナミクス", 第53回応用物理学会北海道支部 / 第14回日本光学会北海道地区合同学術講演会、札幌、北海道、1月 2018年
- 4) 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 κ -(BEDT-TTF)₂X (X = Cu(NCS)₂ and Cu[N(CN)₂]Br)における超伝導ゆらぎの探索", 日本物理学会秋季大会, 金沢大学, 石川, 9月 2016年
- 5) 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 / 第12回日本光学会北海道地区合同学術講演会、札幌、北海道、1月 2016年
- 6) 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測定", 日本物理学会秋季大会, 関西大学, 大阪, 9月 2015年

〔図書〕該当なし

〔産業財産権〕該当なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/optphys/exp/tutiya.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

土屋 聡 (TSUCHIYA, Satoshi)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：80597633

(2) 研究分担者 該当なし

(3) 連携研究者 該当なし

(4) 研究協力者 該当なし