

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：12501

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06093

研究課題名(和文) 励起子絶縁体の外場応答に関する微視理論の展開

研究課題名(英文) Development of the microscopic theory on external-field responses of excitonic insulators

研究代表者

杉本 高大 (Sugimoto, Koudai)

千葉大学・先進科学センター・特任助教

研究者番号：70756072

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：励起子絶縁体とは、半導体または半金属において、励起子が自発的に形成され量子凝縮を起こした系である。励起子絶縁体の候補物質である遷移金属カルコゲナイドTa₂NiSe₅に注目して、超音波吸収係数と核磁気共鳴緩和率に現れる量子干渉効果、反磁性磁化率、光学伝導度の振る舞いについて励起子凝縮の観点から明らかにした。また、コバルト酸化物Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃の励起子相において磁気多極子秩序が形成されることを示し、そのときの低エネルギー励起構造を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：An excitonic insulator is a system where electrons and holes spontaneously form pairs (excitons) in a semiconductor or a semimetal and the pairs go into quantum condensation. We have focused on transition-metal chalcogenide Ta₂NiSe₅ known as a candidate material of an excitonic insulator, and have clarified the behaviors of the microscopic quantum interferences in the ultrasonic attenuation rate and the NMR relaxation rate, the diamagnetic susceptibility, and the optical conductivity from the perspective of the excitonic condensation in it. We have also shown that in cobalt oxide Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃ the magnetic-multipole order emerges in the excitonic phase, and have studied its low-energy excitation spectra.

研究分野：物性理論

キーワード：励起子絶縁体 遷移金属カルコゲナイド コバルト酸化物

1. 研究開始当初の背景

バンドギャップの小さい半導体、あるいはクーロン相互作用が十分遮蔽されない半金属において、価電子帯の正孔と伝導電子帯の電子が自発的に対を形成して励起子となり巨視的な量子凝縮を起こす系を励起子絶縁体と呼ぶ。通常、励起子はレーザー光をあてるなど励起状態を作ることによって生成するのが一般的であるが、励起子絶縁体では基底状態において励起子が形成されている。このような量子相の予言はBCS理論のクーパー対形成との類似性から半世紀以上前に行われていた。もしこのような相が実現すれば、対を形成する引力はクーロン相互作用という非常に強いものなので、室温でも量子凝縮が実現できることを示唆している。これはフォノンによる弱い引力を媒介とするクーパー対が、極低温でのみ量子凝縮を起こして超伝導になるという事実と対照的である。

しかしながら、今までに現実にこの相にある物質は知られていなかった。励起子は電荷が中性であることから、単に電磁場の応答を調べるだけではその検出が非常に困難だったからである。実験との比較ができなかったために、この分野の研究は次第に途絶えてしまった。

2. 研究の目的

最近になって角度分解光電子分光による一粒子スペクトルの観測精度が飛躍的に向上し、励起子絶縁体の相転移に特徴的なバンド端のフラット化が観測されるようになった。それに伴っていくつかの候補物質が提案されるようになったが、特に遷移金属カルコゲナイドの Ta_2NiSe_5 や $1T-TiSe_2$ がスピンシングレット型の励起子絶縁体の有力候補として注目を集めている。また、励起子絶縁体の再注目に伴って、ある種のコバルト酸化物でもスピントリプレットの励起子相が発現しているのではないかという提案もなされるようになった。

相転移におけるバンド端のフラット化の観測は、励起子絶縁体であるという直接の証拠ではない。また、従来は簡単な模型を用いて励起子絶縁体を議論している場合が多く、現実の物質に基づいた議論はほとんどなされていない。本研究課題では遷移金属カルコゲナイド Ta_2NiSe_5 およびコバルト酸化物 $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ に注目し、励起子絶縁体であることを実証する方法を理論的な側面から取り組んだ。

3. 研究の方法

本研究は、ハバード模型を使った有効模型の解析や第一原理による電子状態計算を組み合わせることで、 Ta_2NiSe_5 の外場応答に関する研究を行った。また、コバルト酸化物 $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ について、第一原理計算によって得られたバンド分散から多軌道ハバード模型を構築し、平均場近似と乱雑位相近似

により低エネルギー励起構造を調べた。なお、本研究の第一原理計算にはWIEN2kパッケージを使用した。

4. 研究成果

(1) Ta_2NiSe_5 における量子干渉効果

励起子絶縁体においては、系の波動関数が様々な数の励起子がある状態の重ね合わせで書くことができるため、それらの波動関数の量子干渉を観測することで系が量子凝縮を起こしているかを見ることができる。かつては超伝導での転移温度直下で現れる核磁気共鳴(NMR)緩和率のヘーベル・スリクターピークと呼ばれる特徴的な構造の出現が、BCS理論の妥当性を示す最初の証拠の一つとなった。

Ta_2NiSe_5 ではTaの5d電子とNiの3d電子がサイト間の相互作用によって励起子対を作って凝縮を起こすと予想されている。本研究では Ta_2NiSe_5 の励起子凝縮を説明可能な有効模型である3本鎖ハバード模型を用いて、励起子相の基底状態を得た。この基底状態を元に、超音波吸収係数とNMR緩和率の温度依存性の計算と解析を行った。その結果、超音波吸収係数では転移温度直下で急激なピーク構造の発達が見られる一方で、NMR緩和率では急激な減衰が現れることがわかった。このことは、励起子相において超音波吸収の横波モードにおいてコンストラクティブな量子干渉が、NMR緩和率ではデストラクティブな量子干渉が現れることが分かった。すなわち、これらの物理量を観測することによって、 Ta_2NiSe_5 が励起子絶縁体であることの証明につながることを示した。また、転移温度における比熱や弾性定数の振る舞いについても明らかにした。

(2) 励起子相における反磁性

励起子絶縁体の候補物質である Ta_2NiSe_5 および $1T-TiSe_2$ において、転移温度以下で反磁性磁化率の増大が実験的に観測されている。励起子凝縮と反磁性の関係を明らかにするため、励起子相転移を示すもっとも簡単な格子模型である2軌道ハバード模型を元に解析を行った。

半導体-励起子絶縁体転移を示す系に関しては、相転移によって軌道間の混成が生じることにより系が反磁性を獲得することが分かった。一方で、半金属-励起子絶縁体転移を示す系ではフェルミ面の状態密度が消失することで反磁性磁化率が減少することが分かった。

ただし、 Ta_2NiSe_5 の有効模型を元にスピン磁化率と軌道磁化率の両方を取り入れた解析を行った結果、スピン磁化率の転移温度における減少が全磁化率の温度依存性の寄与に大きいことが明らかになった。実際に観測されている磁化率は、スピン磁化率の減少と軌道磁化率の獲得、そして内殻電子による(温度依存性のほとんどない)反磁性のよう

なシフトが協力したものであると考えることができる。

(3) Ta₂NiSe₅の光学伝導度

実験で観測されている Ta₂NiSe₅ の光学伝導度を説明するため、第一原理計算を元に得られた通常相の電子状態から光学伝導度の計算を行った。通常密度汎関数理論から得られるバンドギャップは過小評価されることが知られているので、電子状態計算の際には TB-mBJ 交換相関ポテンシャルを使用した。その結果、計算は可視光 紫外のエネルギー領域では実験で観測されているスペクトルをよく再現することがわかった。しかしながら、赤外の低エネルギー領域ではスペクトルの再現性が良くないことがわかった。一方で、Ta₂NiSe₅ と同じ結晶構造を持つ励起子相への転移を示さない Ta₂NiS₅ に対しても光学伝導度の計算を行った。この場合は全エネルギー領域で実験とよく一致するスペクトルを得ることができた。

Ta₂NiSe₅ の低エネルギー域における光学スペクトルを理解するため、励起子凝縮を引き起こすようなサイト間のクーロン相互作用を導入した有効模型に関して、密度行列繰り込み群法により通常相の光学伝導度の計算を行った。その結果、実験で低エネルギー域において見られていたピーク構造を再現することができた。この結果は、励起子凝縮を生み出す相互作用の存在を強く示唆している。

(4) Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃の低エネルギー励起

最初に、第一原理計算で得られたバンド分散を元に、Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃ の有効模型を構築した。コバルト原子の最外殻には 6 つの 3d 電子が存在するが、ホール面を構成する t_{2g} 軌道と電子面を構成する e_g 軌道のネスティングの良さから、これらの軌道間で励起子対が形成されることが予想された。実際に励起子対の相関関数を調べたところ、この系にはスピントリプレットの励起子相への不安定性があることがわかった。平均場近似により得た励起子相の基底状態をもとに、横スピンおよび縦スピンの動的相関関数を計算することで、低エネルギーにおける励起子凝縮の集団励起モードを調べた。その結果、スピンの軌道に対する非対角な成分に励起子相のゴールドストーンモードおよびヒッグスモードが現れることがわかった。また、この系の励起子相に現れる磁気多極子構造を明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

K. Sugimoto, T. Kaneko, and Y. Ohta, “Coherence Factors and Quantum Interferences in Excitonic Condensation of

Ta₂NiSe₅”, J. Phys.: Conf. Ser. **807**, 112001 (2017). 査読有り

太田幸則、金子竜也、杉本高大「相関電子系における励起子凝縮の物理の新展開」固体物理第 52 巻第 3 号, pp.119-137 (2017). 査読有り

T. Yamaguchi, K. Sugimoto, and Y. Ohta, “Low-energy Excitation Spectra in the Excitonic Phase of Cobalt Oxides”, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 043701 (2017). 査読有り

K. Sugimoto and Y. Ohta, “Orbital diamagnetic susceptibility in excitonic condensation phase”, Phys. Rev. B **94**, 085111 (2016). 査読有り

K. Sugimoto, T. Kaneko, and Y. Ohta, “Microscopic quantum interference in excitonic condensation of Ta₂NiSe₅”, Phys. Rev. B **93**, 041105(R) (2016). 査読有り

〔学会発表〕(計 9 件)

杉本高大、西本理、金子竜也、太田幸則「GW 近似による励起子絶縁体 Ta₂NiSe₅ の電子状態計算」日本物理学会第 72 回年次大会、18pS-PS-24、大阪大学豊中キャンパス、2017 年 3 月 18 日

山口伴紀、杉本高大、太田幸則「Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃ の励起子相における低エネルギー磁気励起スペクトル」日本物理学会第 72 回年次大会、18aL22-6、大阪大学豊中キャンパス、2017 年 3 月 18 日

金子竜也、杉本高大、太田幸則、柚木清司「d-p 模型を用いた 1T-TiSe₂ の理論的研究」日本物理学会 2016 年秋季大会、15pPSB-19、金沢大学角間キャンパス、2016 年 9 月 15 日

山口伴紀、杉本高大、宮腰祥平、太田幸則「多軌道 Hubbard 模型の励起子相における低エネルギー励起スペクトル」日本物理学会 2016 年秋季大会、15aJC-7、金沢大学角間キャンパス、2016 年 9 月 15 日

杉本高大、金子竜也、太田幸則「Ta₂NiSe₅ における光学伝導度と磁化率」日本物理学会 2016 年秋季大会、13aJC-5、金沢大学角間キャンパス、2016 年 9 月 13 日

K. Sugimoto, T. Kaneko, and Y. Ohta, “Coherence Factors and Quantum Interferences in Excitonic Condensation of Ta₂NiSe₅”, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2016, Tu-P074, the International Conference Center of Zhejiang University (Zi-Jin-Gang Campus), Hangzhou, China (May 10, 2016)

杉本高大、太田幸則「二軌道ハバード模型の励起子相における軌道磁化率」日本物理学会第 71 回年次大会、21aBN-13、東北学院大学泉キャンパス、2016 年 3 月 21 日

杉本高大「Ta₂NiSe₅ の励起子相における量子干渉効果」東京大学物性研究所短期研究会「低次元電子系におけるエキシトニック相の新展開」、東京大学物性研究所、2015 年 11

月 27 日

杉本高大、金子竜也、太田幸則「励起子絶縁体 Ta_2NiSe_5 におけるコヒーレンスピーク」
日本物理学会 2015 年秋季大会、17aDC-5、
関西大学千里山キャンパス、2015 年 9 月 17 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉本 高大 (SUGIMOTO KOUDAI)

千葉大学・先進科学センター・特任助教

研究者番号：70756072

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者