

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14414

研究課題名（和文）励起子絶縁体における不純物効果の研究

研究課題名（英文）Impurity effect in excitonic insulator

研究代表者

広瀬 雄介（Hirose, Yusuke）

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号：00647125

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、励起子絶縁体候補物質 $Ta_2NiSe_5$ の元素置換物質の単結晶育成および物性測定を行った。励起子絶縁体転移温度 $T_c$ と $T_c$ 直上のギャップ $E_g$ は置換によって抑制されるが、置換量に対する抑制率は元素ごとに異なることがわかった。さらに、抑制の起源も元素ごとに異なると考えられる。一方、 $T_c$ と $E_g$ の関係は置換元素によらず普遍的な関係を示し、 $E_g \sim 750K$ においてBCS-BECクロスオーバーが実現している可能性を示した。

また、ある元素による置換では、元々の半導体的な電気伝導が金属的なものへと変わることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで励起子絶縁体の研究は光電子分光などによるバンドの直接観測をメインとしてきた。本研究では、元素置換によるバルク物性測定によるアプローチという点で意義がある。励起子絶縁体を証拠づける一つとして超音波吸収のコヒーレンスピークが挙げられるが、試料の薄さが原因で実験が不可能であった。本研究で作製した元素置換物質では超音波実験が可能な従来の10倍以上の大きさのものが得られ、今後、励起子絶縁体かどうかの検証が期待される。また、 $Ta_2NiSe_5$ は光誘起の絶縁体-金属転移を示し、オプトエレクトロニクスの観点からも注目されている。元素置換による金属化の起源を調べることで、応用への発展が期待される。

研究成果の概要（英文）：In the present study, I investigated the effect of elemental substitution on an excitonic insulator (EI) candidate  $Ta_2NiSe_5$ , by measuring the electrical resistivity and magnetic susceptibility using single crystalline samples of elemental substituted  $Ta_2NiSe_5$ . These elemental substitutions destabilize the EI state. The reduction rates of the EI transition temperature  $T_c$  and energy gap  $E_g$ , which characterizes the preformed exciton state, depend on substituting elements. In contrast to  $T_c$  and  $E_g$  reduction rates, the  $T_c$  vs.  $E_g$  plot follows one universal curve regardless of substitution elements. The  $T_c$  -  $E_g$  curve indicates two distinct regions, which suggest that BEC-BCS crossover occurs at  $E_g \sim 750$  K.

研究分野：固体物理

キーワード：励起子絶縁体 元素置換効果 キャリドープ効果 新物質探索

1. 研究開始当初の背景

バンドギャップ  $E_g$  の小さな半導体 ( $E_g > 0$ ) やバンドの重なりが小さな半金属 ( $E_g < 0$ ) では、伝導バンドの電子と価電子バンドの正孔がクーロン引力によって対(励起子)を形成する。この系が励起子の凝縮エネルギーに対応したギャップを持つ励起子絶縁体(EI)へ転移しうることを、半世紀以上前に Mott が提案した。しかし、実験的に EI の候補物質はわずかしかなく、これまでに EI だと示された物質はない。Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> という層状化合物が EI の候補物質として注目されている。

Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> は T<sub>c</sub>-328K より低温で直方晶から単斜晶への構造相転移を示す。構造相転移と同時に電子状態は高温で  $E_g$  の小さな半導体から T<sub>c</sub> 以下で  $E_g$  の大きな半導体へ変わる。角度分解光電子分光実験により、T<sub>c</sub> での電子状態の変化は EI 転移に対応することが示唆され、EI の候補物質として認められている。一方、超音波吸収係数のコヒーレンスピークが EI 転移の決定的な証拠となるが、試料が薄いために実験ができず、Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> も EI の候補物質にとどまっている。EI 転移は超伝導と類似の現象として理解でき、超伝導では不純物への応答から超伝導機構について議論されることがあるが、EI では候補物質が少なく全く行われていない状況であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> における元素置換した単結晶育成とバルク物性測定から構造相転移と EI 転移の関係を解明し、新奇な電子状態を探索することである。また、励起子形成の可能性のある結晶構造を持つ物質や新規物質探索も目指した。

3. 研究の方法

本研究では、置換量と構造相転移温度 T<sub>c</sub> の関係や T<sub>c</sub> 直上の  $E_g$ 、置換元素の不純物としての役割を調べるために Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> の Ta と Ni サイトを元素置換した大型の単結晶育成を行い、電気抵抗・磁化率・などのバルク物性測定を行った。また、元素置換物質ではあるが、従来の試料に比べて 10 倍程度の厚みのある単結晶の合成に成功し、超音波実験も行った。また、新物質探索として、フラックス法やブリッジマン法などによる化合物の合成にも取り組んだ。

4. 研究成果

Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> の Ta サイトおよび Ni サイトをいくつかの元素で置換した単結晶の合成に成功した。得られた単結晶は図 1 に示すように、0.01mm 程度の厚みの薄く細長い形状をしている。V 置換試料では 0.3mm 程度の分厚い大型の結晶が得られることがわかった。

電気抵抗および磁化率のバルク物性測定の結果、元素置換により T<sub>c</sub> および T<sub>c</sub> 直上の  $E_g$  が抑制されることがわかった。図 2(a) と (b) に示すように置換量に対する T<sub>c</sub> と  $E_g$  の減少率には元素依存性があり、Ta サイトの V 置換と Ni サイトの Co 置換で特に顕著な減少が見られた。これら二つについては、格子定数の結果から元素置換による化学圧力効果では説明できないことがわかった。Co 置換では、電気抵抗、磁化率、圧力下電気抵抗測定からキャリアドープ効果が効いていると予想された。一方、V 置換については電子格子相互作用の変化や不純物による励起子対破壊効果によるものと考えられる。T<sub>c</sub> と  $E_g$  それぞれは置換元素に依存するが、T<sub>c</sub> と  $E_g$  の間には図(b)の内挿図に示すように、ある普遍的な関係があることがわかった。

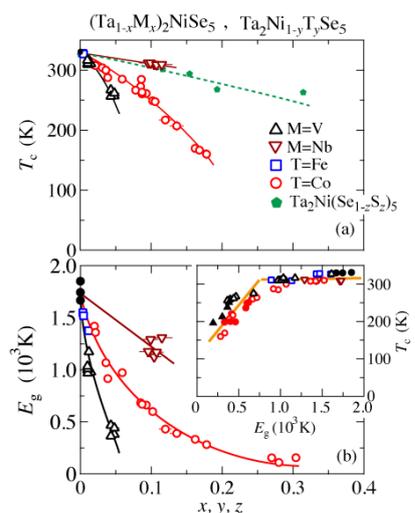


図 2: (a) T<sub>c</sub> と  $E_g$  の置換量依存性。(b)内挿図は T<sub>c</sub> と  $E_g$  の関係を示す。

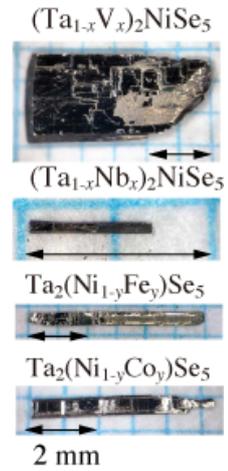


図 1: 単結晶の写真

Co 置換では、電気抵抗、磁化率、圧力下電気抵抗測定からキャリアドープ効果が効いていると予想された。一方、V 置換については電子格子相互作用の変化や不純物による励起子対破壊効果によるものと考えられる。T<sub>c</sub> と  $E_g$  それぞれは置換元素に依存するが、T<sub>c</sub> と  $E_g$  の間には図(b)の内挿図に示すように、ある普遍的な関係があることがわかった。  $E_g > 750K$  の領域では、T<sub>c</sub> は  $E_g$  によらずほとんど一定であるが、  $E_g < 750K$  では T<sub>c</sub> と  $E_g$  が比例関係にあることがわかった。このような振る舞いは、EI 転移の BEC-BCS クロスオーバーが  $E_g \sim 750K$  で起きている可能性を示唆するものである。

元素置換物質において、従来よりも 10 倍程度大きな結晶を得たことで、超音波実験に成功した。超音波実験により、C55 の弾性モードに巨大なソフト化を観測し、EI 転移には電子相関だけでなく電子格子相互作用も重要であることが示された。一方で、超音波吸収が大き過ぎ、T<sub>c</sub> 近傍での超音波吸収係数の見積りが困難であった。

上記の元素置換により T<sub>c</sub> は抑制されるが、電子状態は半

導体的なままであった。近年、 $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  への光照射によって半導体的な電子状態から半金属状態へ変化することが見出されており、オプトエレクトロニクスの観点から注目されている。本研究では、Ta を Ti 置換した物質の合成にも成功し、電気抵抗が低温に向かって減少する金属的な振る舞いを観測した。低温で比較すると電気抵抗は 5 桁程度も劇的に抑制された。わずか数%の置換でのこのような電子状態の大きな変化を説明するために、今後、結晶構造の詳細やバンド計算による電子状態の研究が求められる。

新物質探索については、いくつかの新物質の育成に成功したが、励起子絶縁体的な挙動は見られなかった。しかしながら、磁気的な側面において非常に興味深い性質を示すことがわかった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hirose Yusuke, Arakawa Kyoma, Kato Yuta, Uwatoko Yoshiya, Ma Hanming, Gouchi Jun, Honda Fuminori, Settai Rikio	4. 巻 556
2. 論文標題 Antiferromagnetic order in Yb4Ru7As6 with the cubic U4Re7Si6-type structure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 169327 ~ 169327
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jmmm.2022.169327	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hirose Yusuke, Ikeda Yu, Aketa Yuya, Honda Fuminori, Settai Rikio	4. 巻 38
2. 論文標題 Pressure Effect on Superconducting and Structural Transition of LaPd2Al2	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 011029-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSCP.38.011029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Tsuchida Shun, Hirose Yusuke, Settai Rikio	4. 巻 38
2. 論文標題 Carrier Doping Effect on Excitonic Transition in (Ta <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> NiSe <sub>5</sub>	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 011132-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSCP.38.011132	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Kurihara Ryosuke, Hirose Yusuke, Sano Sumika, Mitsumoto Keisuke, Miyake Atsushi, Tokunaga Masashi, Settai Rikio	4. 巻 91
2. 論文標題 Elastic Soft Mode and Electric Quadrupole Response in Excitonic Insulator Candidate (Ta <sub>0.952</sub> V <sub>0.048</sub> ) <sub>2</sub> NiSe <sub>5</sub> : Contribution of Electron-Phonon Interaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 24601
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.91.024601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hirose Yusuke, Sano Sumika, Hirahara Takuya, Uwatoko Yoshiya, Gouchi Jun, Takeuchi Tetsuya, Settai Rikio	4. 巻 -
2. 論文標題 Destabilization of Excitonic Phase by Elemental Substitution in $(\text{Ta}_{1-x}\text{M}_x)\text{NiSe}_5$ (M=V, Nb) and $\text{Ta}_2(\text{Ni}_{1-y}\text{Ty})\text{Se}_5$ (T=Fe, Co)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 広瀬雄介, 加藤佑汰, 津久井拓樹, 摂待力生, 本多史憲, 青木大
2. 発表標題 新規三元化合物 $\text{RRu}_6\text{As}_4$ (R: 希土類)の磁性
3. 学会等名 希土類討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tsuchida Shun, Hirose Yusuke, Settai Rikio
2. 発表標題 Carrier Doping Effect on Excitonic Transition in $(\text{Ta}_{1-x}\text{Tix})\text{NiSe}_5$
3. 学会等名 Low Temperature 29 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hirose Yusuke, Ikeda Yu, Aketa Yuya, Honda Fuminori, Settai Rikio
2. 発表標題 Pressure Effect and Anisotropy of Superconducting and Structural Transitions in $\text{LaPd}_2\text{X}_2$ (X=Al and Ga)
3. 学会等名 Low Temperature 29 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 励起子絶縁体候補物質Ta <sub>2</sub> NiSe <sub>5</sub> のキャリアドープ効果の研究II
2. 発表標題 土田駿, 広瀬雄介, 摂待力生
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Vドープされた励起子絶縁体候補物質Ta <sub>2</sub> NiSe <sub>5</sub> の弾性ソフトモードと電子格子相互作用II
2. 発表標題 栗原綾佑, 広瀬雄介, 佐野純佳, 三本啓輔, 矢口宏, 三宅厚志, 徳永将史, 摂待力生
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 広瀬雄介, 池田悠, 明田祐哉, 本多史憲, 摂待力生
2. 発表標題 LaPd <sub>2</sub> X <sub>2</sub> (X=Al and Ga)の超伝導と構造相転移の圧力効果
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 励起子絶縁体候補物質Ta <sub>2</sub> NiSe <sub>5</sub> のキャリアドープ効果の研究III
2. 発表標題 土田駿, 広瀬雄介, 関川卓也, 大野義章, 摂待力生
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 栗原綾佑, 広瀬雄介, 佐野純佳, 三本啓輔, 矢口宏, 三宅厚志, 徳永将史, 摂待力生
2. 発表標題 励起子絶縁体候補物質Ta <sub>2</sub> NiSe <sub>5</sub> および元素置換系の超音波測定
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 広瀬雄介, 加藤佑汰, 津久井拓樹, 本多史憲, 青木大, 摂待力生
2. 発表標題 反転対称性の破れた構造を持つRRh <sub>6</sub> Ge <sub>4</sub> (R: 希土類元素)の電子状態の研究
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 広瀬雄介, 佐野純佳, 平原琢也, 郷地順, 上床美也, 摂待力生
2. 発表標題 励起子絶縁体候補物質Ta <sub>2</sub> NiSe <sub>5</sub> の元素置換効果の研究
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 栗原綾佑, 広瀬雄介, 佐野純佳, 三本啓輔, 三宅厚志, 徳永将史, 摂待力生
2. 発表標題 Vドープされた励起子絶縁体候補物質Ta <sub>2</sub> NiSe <sub>5</sub> の弾性ソフトモードと電子格子相互作用
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土田駿, 広瀬雄介, 摺待力生
2. 発表標題 励起子絶縁体候補物質Ta <sub>2</sub> NiSe <sub>5</sub> のキャリアドープ効果の研究
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 広瀬雄介, 荒川馨磨, 郷地順, 上床美也, 本多史憲, 摺待力生
2. 発表標題 新物質Yb <sub>4</sub> Ru <sub>7</sub> As <sub>6</sub> の電子状態の研究
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐野純佳, 広瀬雄介, 平原琢也, 上床美也, 郷地順, 本多史憲, 摺待力生
2. 発表標題 Ta <sub>2</sub> NiSe <sub>5</sub> のTaサイトとNiサイトの置換効果の研究II
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青木一弘, 小林義明, 伊藤正行, 佐野純佳, 広瀬雄介, 摺待力生
2. 発表標題 励起子絶縁体候補物質Ta <sub>2</sub> NiSe <sub>5</sub> の元素置換効果- <sup>77</sup> Se-NMR研究
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------