

## 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：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870265

研究課題名(和文) 絶縁体・金属転移近傍に現れるエキシトンボーズ凝縮の研究

研究課題名(英文) Study of exciton condensation in the vicinity of insulator-to-metal transition

研究代表者

井村 敬一郎 (Imura, Keiichiro)

名古屋大学・理学研究科・助教

研究者番号：10444374

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：無限の寿命を持つ励起子(電子・正孔束縛状態)の波数空間における凝縮状態の実験的解明は、チャレンジングな課題である。本研究においては、圧力誘起絶縁体・金属転移を示す典型物質であるSmSに着目し、励起子凝縮の可能性を追求した。

輸送特性、および角度分解光電子分光の実験から、これまで絶縁体相であると考えられてきたSmSの低圧相(Black phase)内において、絶縁体・金属転移を示すことを見い出した。また、その転移近傍において、負性微分抵抗を含む、明確な非線形伝導現象が観測された。これらの結果は、励起子凝縮の研究に重要な知見を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：Experimental elucidation of the Bose-Einstein condensation of an exciton (bound state of an electron and a hole) with infinite lifetime is one of a challenging topic in condensed matter physics. In this study, we focus on SmS which is a prototypical compound that exhibits pressure-induced insulator-to-metal transition in order to elucidate the possibility of the exciton condensation.

Combining with transport and angle-resolved photoemission spectroscopy measurement, we have observed an insulator-to-metal transition in the Black phase which has been thought to be an insulator phase so far. We have also found a clear non-linear conduction phenomenon including negative differential resistance in the vicinity of the transition. These results give important insight into further study of exciton condensation.

研究分野：物性物理学

キーワード：強相関電子系 金属絶縁体転移 励起子絶縁体

## 1. 研究開始当初の背景

負の電荷を持つ電子と、正の電荷を持つホール2種類のフェルミオンが束縛状態を形成したものをエキシトンという。このエキシトンを複合ボーズ粒子と見なした場合、ある密度と温度の条件を満たした時、ヘリウムの超流動と同様に、エキシトンのボーズ・アインシュタイン凝縮(BEC)が発現する。こうしたエキシトンのBECは、小さなバンドギャップを持つ半導体、もしくは少量の自由電子を持つ金属(半金属)中において実現されることが予言されている。特に半導体においては、バンドギャップ  $E_g$  と、エキシトンの束縛エネルギー  $\Delta$  が、 $\Delta > E_g$  という関係を満たすことが、十分な数のエキシトンを基底状態として存在させ、エキシトンのボーズ凝縮を発現させる条件であることが理論的に導かれている。しかしながら、適切な候補物質や確たる証拠を掴める実験手法が明らかになっておらず、未だ現実の固体中においては発見されていない。一般に、半導体中における通常のエキシトンは、光励起によって生成され、短い寿命の後に再び電子とホールに分解し消失してしまう為、熱平衡状態にはならない。しかしながら、近年、亜酸化銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) において、エキシトンガスを熱平衡に近い状態で溜め込むことに成功し、極低温においてそれらのBECの観測に成功したという、極めてインパクトのある報告がなされた。これにより、固体中でエキシトンは凝縮しうることが実験的に明らかになったものの、基底状態とし長時間存在している訳では無いため、実験手法が極めて制限されている。また、相転移に伴う熱力学的特性や、絶縁体・金属転移との関連性についても明らかになっていない。

これまでに我々は候補物質の一つとして、半導体である硫化サマリウム ( $\text{SmS}$ ) に着目して研究を進めてきた。下記にこれまでに知られてきた性質をまとめる。①  $\text{SmS}$  は圧力の印加によりおよそ 6 kbar において、絶縁体・金属転移(その色の変化から Black-Golden 転移と呼ばれている。)を引き起こし、高压相 (Golden phase) は  $\text{Sm}$  イオンが価数揺動状態にある。② 低压相 (Black phase) において、エネルギーギャップ ( $E_g$ ) 程度の束縛エネルギー ( $\Delta$ ) を持つエキシトンが存在する。③ Black phase におけるエネルギーギャップは圧力と共に減少する。これらの結果は、 $\text{SmS}$  における絶縁体・金属転移の近傍において、エキシトンが自発的に存在しうる条件 (Excitonic instability  $E_g < \Delta$ ) を満たしうることを示唆している。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、圧力誘起絶縁体・金属転移を示す典型物質である  $\text{SmS}$  に着目し、絶縁体・金属転移近傍において発現が期待されているエキシトン凝縮の可能性を実験的に追

求することである。

## 3. 研究の方法

本研究に用いた手法は、(1) 物質・材料研究機構との共同研究による、 $\text{SmS}$  及び元素置換系  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  の純良単結晶の育成と試料評価、(2) 圧力下・磁場中における輸送特性の研究、(3) 光電子分光・発光分光による電子状態の研究、の3点に分けられる。以下、詳細に方法を述べる。

(1)  $\text{SmS}$  (及び置換系  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ ) の単結晶育成は以下の通りを進める。① 高純度 (99.99%) の  $\text{Sm}$  (及び  $\text{Y}$ ) 元素を、アルゴン雰囲気下において旋盤を用いてチップ化する。②  $\text{S}$  (99.9999%) と共に秤量し、石英管内に真空封入する。③ 温度勾配を発生させた管状炉、およびマッフル炉を用いて3日間程度予備反応を進める。④ 自作のタングステン坩堝に予備反応生成物を詰め、真空中で電子ビーム溶接をする。⑤ 高周波加熱炉を用いて、温度ブリッジマン法により単結晶を育成する。育成された試料は、X線粉末回折、ラウエ法により単相性、単結晶性を確認した後、誘導結合プラズマ発光分光測定により、組成分析を行う。

(2) 育成された単結晶試料に対し、圧力下における輸送現象測定を行う。必要に応じて  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  の単結晶に対しても同様の測定を行う。① 低压絶縁体相 (Black phase) における、圧力下電気抵抗・磁気抵抗・ホール抵抗の測定を行い、絶縁体・金属転移近傍における輸送特性を明らかにする。② 圧力・磁場以外の外部パラメータとして、電場をチューニングしながら輸送特性を測定し、その特性を明らかにする。特にエキシトンの凝縮 (もしくはエキシトンガスの存在) があれば、電場により束縛が解かれ、非線形伝導現象が観測されると期待される。

(3) UVSOR や SPring-8 等の放射光施設を利用した光学測定に取り組み、元素置換系  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  および  $\text{SmS}$  の圧力下における電子状態の解明を進める。① 常圧の  $\text{SmS}$  における電子状態を明らかにする。② 同じく  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  における光電子分光測定を行い、絶縁体・金属転移に伴う電子状態の変化を調べる。③  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  及び圧力下の  $\text{SmS}$  に対して、共鳴発光分光測定を行い、 $\text{Sm}$  の価数の圧力・温度・組成依存性を直接観測し、エキシトン凝縮、絶縁体・金属転移等の諸物性に対して、 $\text{Sm}$  の価数がどのような役割を果たしているかを明らかにする。

## 4. 研究成果

本研究により得られた成果は以下の通り

である。

① 図1(左)に、Black phaseにおける電気抵抗の温度依存性を示す。常圧及び2 kbar以下程度の圧力下においては、電気抵抗が絶対零度に向かって発散的傾向を示すのに対し、2.6 kbar以上の圧力においては、絶対零度で有限の電気抵抗の値を持ち、金属的な伝導を示すことを見出した。この結果は、従来の「金属絶縁体転移はBlack-Golden相転移と同時に起こる」という従来の考えとは異なり、Black phase内において絶縁体・金属転移が存在することを示すものである。図1(右)は、3.1 kbarにおける磁場中電気抵抗の温度依存性であり、15 Tの磁場中においては、完全に金属的な伝導になっていることが分かる。

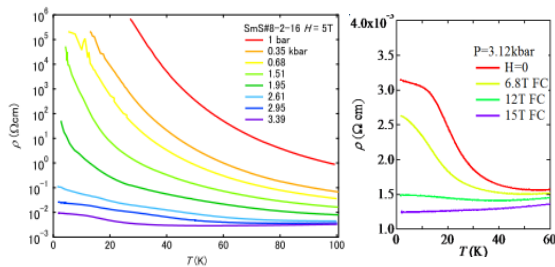


図1. Black phaseにおける(左)圧力下・(右)磁場中電気抵抗の温度依存性。

② Black phase内の絶縁体・金属転移の臨界圧力近傍においては、正の磁気抵抗や、電気抵抗の温度依存性における磁場履歴、及び電気抵抗の緩和現象が現れることを見出した(図2参照)。これらの異常な伝導機構の起源は明らかになっていないが、通常の常磁性とは異なる磁性が発現していることは明らかである。

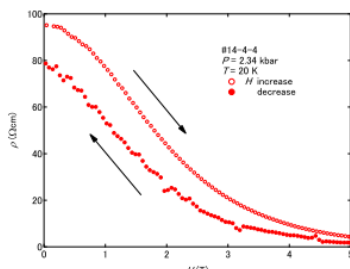


図2. 電気抵抗の増磁および減磁過程における履歴。

③ 図3(上)に、常圧における赤外反射分光、および圧力下における直流磁化率の温度依存性から評価したエキシトンの束縛エネルギー $\Delta$ の圧力依存性(青、赤)、および電気抵抗から評価したバンドギャップ $E_g$ の圧力依存性(緑)を示す。およそ2 kbarにおいて、 $E_g$ と $\Delta$ が一致することを見いだした。即ち、SmSのBlack phaseにおいて、Excitonic instabilityが生じていることを示唆する。図

3(下)に、Excitonic instabilityの生ずる臨界圧力前後におけるエネルギーバンドの概念図を示す。低圧領域(左)においては $E_g > \Delta$ であるが、臨界圧力を超えると両者のエネルギーの大小関係が変わり、自発的にエキシトンが生ずる条件が整うことになる。得られた相図は、本研究における重要な成果である。

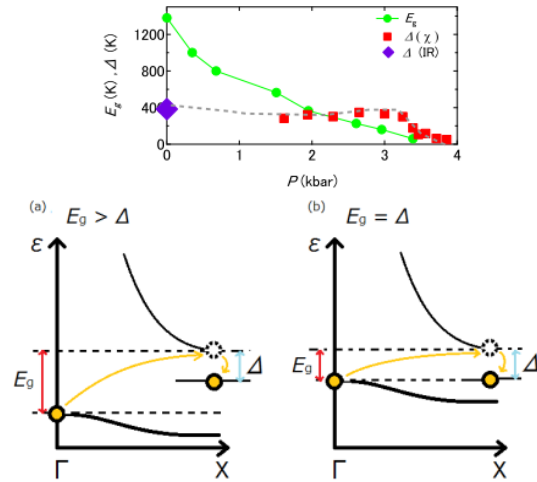


図3. (上) Black phaseにおけるバンドギャップとエキシトン束縛エネルギーの圧力依存性。(下) Excitonic instabilityの発生前後のエネルギーバンドの概念図。

⑤ 上述したExcitonic instabilityの条件は、エキシトンが自発生成する領域を探る指標の一つである。しかしながら、実際にこの圧力領域においてエキシトンが存在しているか否かについては不明である。この問いに対するヒントになり得る実験手法の一つに、非線形伝導現象の測定が挙げられる。図4に、1.77 kbarおよび2.28 kbarにおける、定電流4端子法によって測定されたI-V特性を示す。1.77 kbarの低温においては、負性微分抵抗を含む顕著な非線形伝導現象が観測された。この非線形性は、昇温や圧力印加に伴い、弱まることを見いだした。特に低温では著しい負性微分抵抗が観測された。

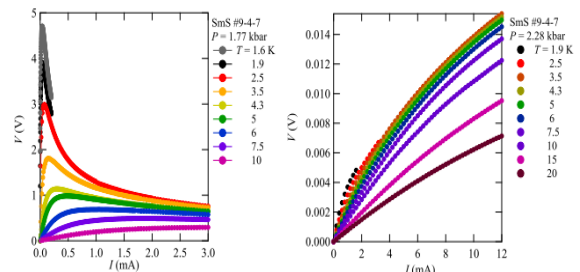


図4. (左) 1.77 kbar および (右) 2.28 kbar における電流・電圧特性。

⑥ 図5に、1.77 kbarにおける、磁場中非線形伝導の結果を示す。磁場中での測定においては、磁場の履歴(ZFCかFCか)の違いに

伴い、非線形性に大きな違いが見られた。

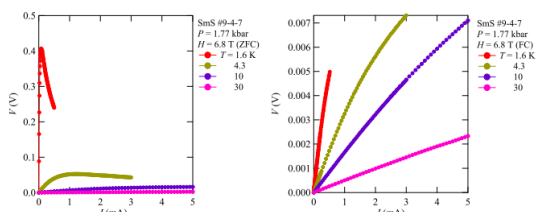


図5. 1.77 kbar における (左) 零磁場冷却過程および (右) 磁場中冷却過程における電流・電圧特性。

⑦ 電圧駆動測定においては、電流の不連続なジャンプが見られた。これは、電流駆動測定で見られた電流・電圧特性における電圧のピーク (図4左参照) と同じ起源を持つものと考えられる。こうした非線形伝導現象は、強電場によりエキシトンの束縛が解かれ、キャリアが生成したことによるものであると解釈可能である。

⑧ 物理圧力の代わりに、原子半径の異なる元素で置換した系  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  に対して角度分解光電子分光を行った。図6は、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  の Black phase において、角度分解光電子分光により得られたフェルミ面マッピングを示す。置換量を増加させると、X点近傍に電子ポケットが生ずることが明らかとなった。これは、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  においても Black phase 内において絶縁体・金属転移が存在することを示す結果である。しかしながら、ドーピングしたキャリア (Y 元素) がこの電子バンドを形成している可能性は否定できず、現在のところ、圧力下の Black phase における絶縁体・金属転移との関連性は不明である。

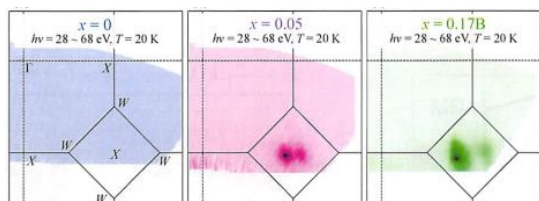


図6.  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  ( $x = 0, 0.05, 0.17$ ) における、X点を中心としたフェルミ面マッピング。

⑨ Sm イオンの価数状態と物性の関係を明らかにするため、X線発光分光実験を行った。図7に、SmS における部分蛍光収量法によって得られた吸収スペクトル (PFY-XAS) を示す。常圧においては  $\text{Sm}^{2+}$  に由来する共鳴成分しか見られないが、加圧に伴い Golden phase に相転移をすると、 $\text{Sm}^{3+}$  に由来する成分も現れ、2価と3価の中間価数状態になることが観測された。これは、従来の考え通り、Black-Golden 相転移に伴う価数転移であると理解できる。一方、Black phase 内の絶縁体・金属転移に対応する圧力においては、明確な価

数の異常は観測されなかった。

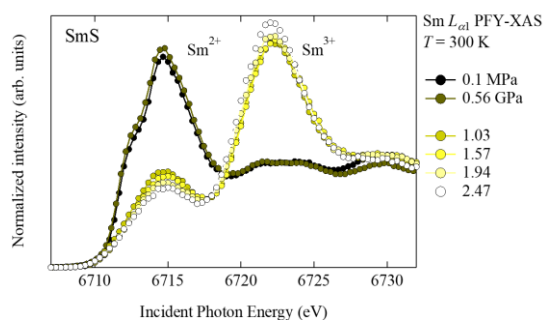


図7. SmS の室温における高圧下吸収スペクトル (PFY-XAS) の圧力依存性。

## 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3件)

1. K. Imura, M. Saito, M. Kaneko, T. Ito, T. Hajiri, M. Matsunami, S. Kimura, K. Deguchi, H. S. Suzuki and N. K. Sato, "Origin of the black-golden transition in  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ ", J. Phys: Conf. Series, **592**, 012028 (2015). 査読あり
2. M. Kaneko, M. Saito, T. Ito, K. Imura, T. Hajiri, M. Matsunami, S. Kimura, H. S. Suzuki, N. K. Sato, "Angle-Resolved Photoemission Study on Insulator-to-Metal Transition of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ ", JPS Conf. Prof. 3 (2014) 011080. 査読あり
3. H. Takahashi, R. Okazaki, H. Taniguchi, I. Terasaki, M. Saito, K. Imura, K. Deguchi, N. K. Sato, "Electrical oscillation in SmS induced by a constant external voltage", Phys. Rev. B, **89** (2014) 195103. 査読あり

[学会発表] (計23件)

1. 赤津光洋, 瓦井有香, 三本啓輔, 根本祐一, 後藤輝孝, 井村敬一郎, 佐藤憲昭, 鈴木博之, "価数揺動物質 SmS の静水圧下超音波実験", 日本物理学会 第72回年次大会 大阪大学豊中キャンパス 2017年3月17日~20日
2. 竹野祐輔, 根来雄介, 渡邊浩, 井村敬一郎, 鈴木博之, 佐藤憲昭, 木村真一, "SmS の光誘起相転移ダイナミクス II", 日本物理学会 第72回年次大会 大阪大学豊中キャンパス 2017年3月17日~20日
3. 杉原伸太郎, 伊藤孝寛, 井村敬一郎, 羽尻哲也, 松波雅治, 木村真一, 鈴木博之, 佐藤憲昭, "Black-Metallic 相  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  の

- 3次元角度分解光電子分光”、第29回日本放射光学会年会 放射光科学合同シンポジウム 東京大学柏の葉キャンパス駅前サテライト 2016年1月9~11日
4. 井村敬一郎, 野部晃平, 松波雅治, 宮崎秀俊, 保井晃, 池永英司, 鈴木博之, 出口和彦, 佐藤憲昭, “価数揺動系  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  における硬エックス線光電子分光”、日本物理学会 第71回年次大会 東北学院大学泉キャンパス 2016年3月19~22日
  5. 鈴木葉, 河出直哉, 井村敬一郎, 山本義哉, 山岡人志, 平岡望, 石井啓文, 鈴木博之, 水木純一郎, 出口和彦, 佐藤憲昭, “高圧下共鳴発光分光による価数揺動物質 SmS の電子状態の研究”、日本物理学会 第71回年次大会 東北学院大学泉キャンパス 2016年3月19~22日
  6. 根来雄介, 竹野祐輔, 渡邊浩, 井村敬一郎, 鈴木博之, 佐藤憲昭, 木村真一, “SmS の光誘起相転移ダイナミクス”、日本物理学会 第71回年次大会 東北学院大学泉キャンパス 2016年3月19~22日
  7. K. Imura, Y. Suzuki, N. Kawade, Y. Yamamoto, H. Yamaoka, N. Hiraoka, H. Ishii, H. S. Suzuki, J. Mizuki, K. Deguchi and N. K. Sato, “Study on electronic states of the mixed-valence compound SmS by resonance x-ray emission spectroscopy under high pressure”, International Conference on Low Energy Electrodynamics in Solids, May 30 - June 3, 2016, Hotel LAFORET Biwako, Japan
  8. Y. Takeno, Y. Negoro, H. Watanabe, K. Imura, H. Suzuki, N. K. Sato, and S. Kimura, “Photo-induced phase transition of SmS”, International Conference on Low Energy Electrodynamics in Solids, May 30 - June 3, 2016, Hotel LAFORET Biwako, Japan
  9. 横田晋次郎, 鈴木葉, 井村敬一郎, 出口和彦, 鈴木博之, 佐藤憲昭, “価数揺動物質 SmS の高圧下における熱電能測定”、日本物理学会 2016年秋季大会 金沢大学角間キャンパス 2016年9月13~16日
  10. 根来雄介, 竹野祐輔, 渡邊浩, 井村敬一郎, 鈴木博之, 佐藤憲昭, 木村真一, “SmS の光誘起相転移ダイナミクスの研究”、日本物理学会 2016年秋季大会 金沢大学角間キャンパス 2016年9月13~16日
  11. 瓦井有香, 赤津光洋, 三本啓輔, 根本祐一, 後藤輝孝, 井村敬一郎, 佐藤憲昭, 鈴木博之, “静水圧下超音波実験による価数揺動物質 SmS の研究 II”、平成28年度第45回日本物理学会新潟支部例会 新潟大学五十嵐キャンパス 2016年12月10日
  12. 河出直哉, 鈴木葉, 斎藤真衣, 井村敬一郎, 鈴木博之, 佐藤憲昭, “価数揺動物質 SmS の非線形伝導現象に対する圧力効果”、日本物理学会第70回年次大会 早稲田大学 2015年3月21日~24日
  13. 亀井俊, 高尾一, 宮崎秀俊, 井村敬一郎, 佐藤憲昭, 木村真一, “赤外顕微イメージングによる  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  のキャリア密度分布と Black-golden 相転移との関係”、日本物理学会 2015年秋季大会 関西大学 2015年9月16~19日
  14. 杉原伸太郎, 伊藤孝寛, 井村敬一郎, 羽尻哲也, 松波雅治, 木村真一, 鈴木博之, 佐藤憲昭, “3次元角度分解光電子分光による  $\text{Sm}_{0.915}\text{Y}_{0.085}\text{S}$  の電子状態の研究”、日本物理学会 2015年秋季大会 関西大学 2015年9月16~19日
  15. 河出直哉, 鈴木葉, 井村敬一郎, 鈴木博之, 佐藤憲昭, “価数揺動物質 SmS の非線形伝導現象に対する圧力効果”、日本物理学会 2015年秋季大会 関西大学 2015年9月16~19日
  16. N. Kawade, Y. Suzuki, K. Imura, K. Deguchi, H. S. Suzuki, and N. K. Sato, “The pressure effect on the non-linear conduction phenomena of valence fluctuation system SmS”, Toyota RIKEN International Workshop 2015, November 17-19, 2015
  17. S. Kamei, H. Takao, Y. Ohtsubo, H. Miyazaki, K. Imura, N. K. Sato and S. Kimura, “Spatial distribution of carrier density of yttrium-doped SmS”, Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy using Accelerator-based Sources - WIRMS 2015, New York, USA, October 12 - 16, 2015
  18. 瓦井有香, 赤津光洋, 三本啓輔, 根本祐一, 後藤輝孝, 井村敬一郎, 佐藤憲昭, 鈴木博之, “静水圧下超音波実験による

価数揺動物質 SmS の研究”、平成 27 年度第 44 回日本物理学会新潟支部例会新潟大学五十嵐キャンパス 2015 年 12 月 5 日

19. K. Imura, M. Saito, K. Deguchi, H. S. Suzuki and N. K. Sato, “Excitonic instability in the vicinity of insulator-to-metal transition of samarium-sulfide”, The IGER International Symposium on Science of Molecular Assembly and Biomolecular Systems 2014, Nagoya, Japan, Mar. 12 - Mar. 13, 2014
20. M. Saito, M. Kaneko, K. Imura, K. Deguchi, T. Ito, T. Hajiri, M. Matsunami, S. Kimura, H. S. Suzuki and N. K. Sato, “Study on the mechanism of black-golden transition of SmS”, The IGER International Symposium on Science of Molecular Assembly and Biomolecular Systems 2014, Nagoya, Japan, Mar. 12 - Mar. 13, 2014
21. K. Imura, M. Saito, M. Kaneko, T. Ito, T. Hajiri, M. Matsunami, S. Kimura, K. Deguchi, H. S. Suzuki, N. K. Sato, “Origin of the black-golden transition in  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ ”, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2014) Grenoble, France, Jul. 7 - Jul. 11, 2014
22. T. Ito, M. Kaneko, M. Saito., K. Imura, T. Hajiri, M. Matsunami, S. Kimura, H. S. Suzuki, N. K. Sato, “Anomalous change of electronic structure of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  due to black to golden phase transition” The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2014) Grenoble, France, Jul. 7 - Jul. 11, 2014
23. 齊藤真衣, 河出直哉, 井村敬一郎, 出口和彦, 鈴木博之, 佐藤憲昭, “価数揺動物質 SmS の Golden 相の研究” 日本物理学会 2014 年秋季大会 中部大学 2014 年 9 月 7 日～10 日

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

無し

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

井村 敬一郎 (IMURA, Keiichiro)  
名古屋大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号：10444374