

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13835

研究課題名(和文) 励起子絶縁体の検証と探索

研究課題名(英文) Research for Excitonic Insulators

研究代表者

伊藤 正行 (Itoh, Masayuki)

名古屋大学・理学研究科・教授

研究者番号：90176363

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：励起子絶縁体とは、励起子凝縮による新奇な絶縁体である。本研究では、励起子絶縁体転移に伴う励起子凝縮を検証することを目的に、核磁気共鳴法を用いた実験的研究を行った。その結果、有力な励起子絶縁体候補物質であるTa₂NiSe₅に対して、励起子凝縮に起因すると考えられる特徴的なSe核の核スピン格子緩和率と局所帯磁率の温度変化を観測した。この結果は、核磁気共鳴法が、励起子凝縮を研究する上で有効なプローブであることを示している。

研究成果の概要(英文)：An excitonic insulator is a novel insulator driven by the exciton condensation. We have nuclear magnetic resonance (NMR) measurements to probe the exciton condensation. For a candidate of the excitonic insulator Ta₂NiSe₅, we observed the characteristic temperature dependences of the Se nuclear spin-lattice relaxation rate and the local magnetic susceptibility coming from the exciton condensation. Thus NMR is concluded to be a useful probe to study the excitation condensation in excitonic insulators.

研究分野：強相関電子系物理学

キーワード：励起子絶縁体 励起子凝縮 核磁気共鳴 核スピン格子緩和率 軌道反磁性帯磁率 スピン帯磁率 ニッケル化合物 チタン化合物

1. 研究開始当初の背景

励起子絶縁体(Excitonic insulator)とは、図1に示すように、半導体(semiconductor)や半金属(semimetal)において、伝導帯の電子と価電子帯の正孔が、伝導帯のボトムと価電子帯のトップの間のエネルギー・ギャップ E_G より強いクーロン引力によって励起子が形成され、ボース・アインシュタイン凝縮(BEC凝縮)や超伝導的な凝縮(BCS凝縮)を起こした結果生じる絶縁体である。このような励起子絶縁体の概念は、1960年代に理論的に提唱されたが、現実の物質では、 $Tm(Se,Te)$ や CaB_6 などごくわずかの系でその可能性が議論されてきただけで、実験的研究はあまり進んでいなかった。そのような状況下で、近年、 Ta_2NiSe_5 と $1T-TiSe_2$ の光電子分光実験が行われ、励起子絶縁体転移が起きている可能性が実験的に示され、注目を集めた[1, 2]。しかし、励起子絶縁体であるか否かを、実験的に決めることは難しく、光電子分光以外の実験的手段の開発が望まれていた。また、本研究を開始したとき、特に、 Ta_2NiSe_5 の磁性と電子状態の微視的な実験研究は、あまり進展していない状況であった。

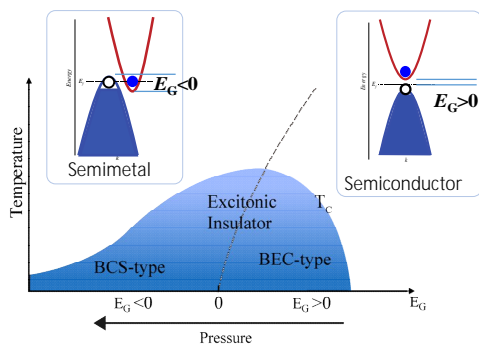


図1 励起子絶縁体における温度 vs エネルギー・ギャップ E_G の概念的な相図

2. 研究の目的

本研究の目的は、励起子候補物質 Ta_2NiSe_5 と $1T-TiSe_2$ で、励起子絶縁体転移が起きているか否かを、核磁気共鳴(NMR)法を用いて検証するとともに、候補物質の局所的な磁性と電子状態を明らかにすることである。特に、 Ta_2NiSe_5 は小さなギャップを持つ半導体であり、励起子凝縮の効果が観測しやすいと考えられ、この系の物性解明を主眼とした研究を行う。

Ta_2NiSe_5 は、図2に示すように、 a 軸方向に伸びた1本のNiSe鎖と2本のTaSe鎖の3本鎖からなる擬一次元構造を持ち、 $T_c=328K$ で構造相転移を伴って、励起子絶縁体相と考えられる低温非磁性相に転移する。この転移に伴って、帯磁率は、減少するが、その変化は小さく、また、内殻の反磁性帯磁率や磁性不純物の寄与が大きいために本質的な帯磁

率をマスクしてしまうなど、バルク測定で、明確な議論を行うことは難しい。本研究では、先ず、ナイトシフトの測定を行い、励起子絶縁体転移に伴う局所帯磁率の温度変化の異常を観測することを目指す。また、核スピン格子緩和率 $1/T_1$ は、励起子凝縮を検証する上で有効であると考えられる。フォノンを媒介とするクーパー対を形成するBCS超伝導体の

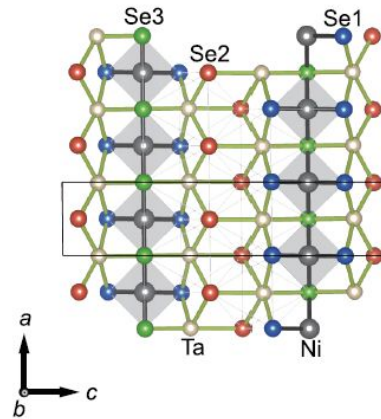


図2. Ta_2NiSe_5 の結晶構造

研究において、 $1/T_1$ の測定は、BCS理論が正しいことを証明した実験の一つとして役立つことがよく知られている。最近、 Ta_2NiSe_5 の $1/T_1$ と超音波吸収係数の理論研究が行われ、 T_c 直下で、 $1/T_1$ には、コヒーレンス・ピークは出現せず、超音波吸収係数に現れることが示された[3]。本研究では、 $1/T_1$ の温度変化がこの理論研究の結果と整合するか否かを明らかにすることを目指す。また、図1に示すように、価電子バンドと伝導バンドのエネルギー・ギャップ E_G が正の半導体では、BEC型、負の半金属の場合にはBCS型の励起子絶縁体となると予想され、BEC-BCSクロスオーバー現象も注目される物理である。 Ta_2NiSe_5 では、圧力を加えると、このクロスオーバー現象が起きる可能性が指摘されており、圧力下のNMR実験を行い、励起子絶縁体転移に関する情報を得ることも目指す。

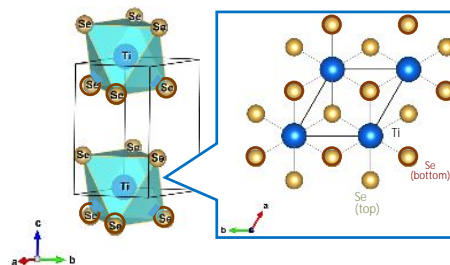


図3. $1T-TiSe_2$ の結晶構造

一方、 $1T-TiSe_2$ は電荷密度波(CDW)転移を起こす物質として古くから知られていたが、このCDW転移が、励起子絶縁体転移と考えられ

る可能性が指摘され、興味を持たれている []。17-TiSe₂は、図3に示す結晶構造を持つ層状化合物である。本物質に関しても、NMR実験を行い、その微視的な磁性と電子状態についての情報を得ることを目的とした研究を行う。

3. 研究の方法

(1) Ta₂NiSe₅ の粉末試料を固相反応法で作成する。一方、単結晶試料は、I₂を輸送剤とした化学輸送法を用いて作成する。4.2K から500 K までの広い温度範囲で、3 個の Se サイトの NMR 実験を行い、Ni の価電子バンドのホールと Ta の伝導バンドの電子による帯磁率を評価する。特に、励起子絶縁体が形成されるときに、軌道間遷移による反磁性軌道帯磁率が消失することがその特徴と考えられ、ナイトシフトの測定から、局所帯磁率の温度変化を調べる。核スピン格子緩和率の温度変化の測定を行い、励起子絶縁体における核スピン格子緩和の理論計算と比較しながら、コヒーレンス・ピークの出現の有無を明らかにする。

(2) 17-TiSe₂ の粉末結晶を固相反応法で作成し、Se 核の NMR 実験を行う。Se 核のナイトシフトと 1/T₁ の測定を行い、微視的な立場から磁性と電子状態について調べる。

4. 研究成果

(1) Ta₂NiSe₅

(a) Ta₂NiSe₅ は、図2に示すよう1本のSeNi鎖と2本のTaSe鎖からなる3本鎖構造を基本構造として持っている。3つのSeサイト(Se1, Se2, Se3)のナイトシフトの角度依存性の詳細な解析から、ナイトシフトは、図4に示すように、各Seサイトの局所対称性と局所構造によって決まることを明らかにした。

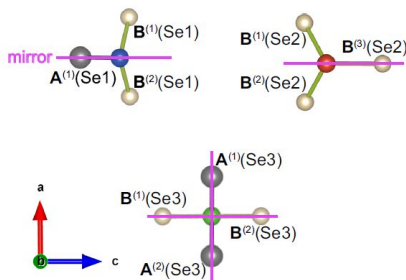


図4. Ta₂NiSe₅におけるSe1, Se2及びSe3サイトの局所構造と局所対称性。ピンクの線は、鏡映面を示す。A⁽ⁱ⁾(Se_j)とB⁽ⁱ⁾(Se_j)は、NiおよびTaからのトランスファー超微細相互作用テンソルをあらわす。

(b) Ta₂NiSe₅のSe1, Se2及びSe3サイトのナイト

シフト K_a, K_b, K_c の温度変化の測定を行った結果を図5に示す。ナイトシフトは、各Seサイトによって大きさは異なっているが、 T_c 付近で減少を示す結果が得られた。このナイトシフトは帯磁率にスケールした温度変化を示した。また、等方的ナイトシフトの温度変化する成分を取り出し、 T_c で規格化した結果を図6に示す。転移温度で、規格化した等方的ナイトシフトの温度変化は変わっており、転移に伴う局所帯磁率の異常が現れている。この温度変化と3本鎖モデルによって計算されたスピン帯磁率の結果[]を比較すると、一致しない。このずれは軌道反磁性からの寄与による可能性があると考えられるが、その有無を明らかにするためには、詳細な理論的研究が望まれる。また、Se核の超微細相互作用定数の解析から、Ni3d軌道とSe4p軌道が強い混成を示すことを見出した。この結果は、第一原理計算の結果や光電子分光の結果と整合している。

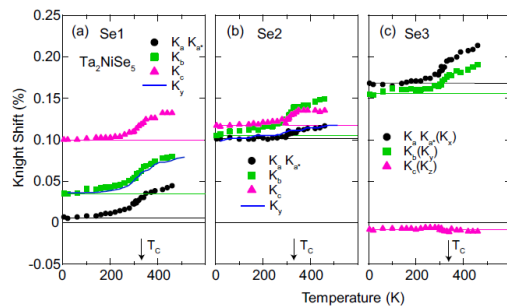


図5. Ta₂NiSe₅におけるSe1, Se2及びSe3サイトのナイトシフトの温度変化

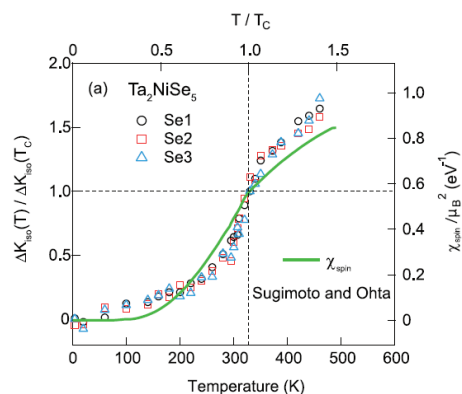


図6. Ta₂NiSe₅における規格化したSe1, Se2及びSe3サイトの等方的ナイトシフトの温度変化。緑色の曲線はスピン帯磁率の計算結果[]である。

(c) Ta₂NiSe₅のSe1とSe2サイトの核スピン格子緩和率 1/T₁の温度変化は、図7に示すように、 T_c 直下でコヒーレンス・ピークを示さず、熱活性型の温度変化を示すことを見出した。この結果は、3本鎖モデルに対して理論

計算された予測[]と整合している。このことは、 $1/T_1$ が、 Ta_2NiSe_5 において励起子凝縮が起きているか否かを検証する上で有効であることを示している。また、この温度変化は T_c 以上の温度まで続いており、励起子凝縮の揺らぎが転移温度以上でも存在していることを示している。超音波吸収係数の測定を行う上では、厚みのある単結晶試料が必要であるが、弱いファンデルワールス力で層間が結合しているために、厚みのある単結晶試料を作成することはできなかった。

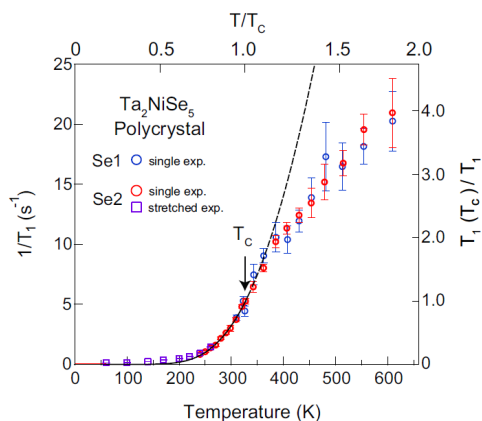


図7. Ta_2NiSe_5 における Se1, Se2 サイトの核スピン格子緩和率 $1/T_1$ の温度変化。丸印は、単一の指数関数を仮定して導出した $1/T_1$ であり、四角印は引き延ばされた指数関数を仮定して得られた $1/T_1$ である。

(d) Ta_2NiSe_5 は、約 3Pa で層間がスライドする構造相転移を起こすことが知られている。高圧下 NMR 実験の結果、この相転移に伴う Se 核の NMR スペクトルの変化を観測した。さらに、 $1/T_1$ は圧力依存を示すことを見出した。

(2) 17-TiSe₂

17-TiSe₂ の粉末結晶に対して、Se 核のナイトシフトの測定を行った。高温相では、Se サイトが1つであることに対応して、一軸対称的な異方性を持つスペクトルが観測された。一方、低温相では、一軸異方性なナイトシフトを示す NMR スペクトルと $K_x \neq K_y \neq K_z$ の異方性を持つ NMR スペクトルの2種類が観測された。これは、転移の結果、3 回対称性を保った Se サイトとその対称性が破れた Se サイトが出現することに対応している。また、低温相で、各 Se サイトは、温度を低下させると局所帯磁率が減少する振る舞いを見せた。また、 $1/T_1$ も低温相で減少する振る舞いを示した。

<引用文献>

Y. Wakisaka, T. Sudayama, K. Takubo, T.

Mizokawa, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, N. Katayama, M. Nohara, and H. Takagi, Phys. Rev. Lett. **103**, 2009, 026402/1-4.

H. Cercellier, C. Monney, F. Clerc, C. Battaglia, L. Despont, M. G. Garnier, H. Beck, P. Aebi, L. Patthey, H. Berger, and L. Forró, Phys. Rev. Lett. **99**, 2007, 146403/1-4.

K. Sugimoto, T. Kaneko, and Y. Ohta, Phys. Rev. B **93**, 2016, 041105(R)/1-5.

K. Sugimoto and Y. Ohta, Phys. Rev. B **94**, 2016, 085111/1-6.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計1件)

S. Li, S. Kawai, Y. Kobayashi, and M. Itoh, Magnetic excitation and local magnetic susceptibility of the excitonic insulator Ta_2NiSe_5 investigated by ^{77}Se NMR, Phys. Rev. B, refereed, **97**, 2018, 165127/1-9.
DOI:10.1103/PhysRevB.97.165127

[学会発表](計3件)

河合俊輔, 李尚, 小林義明, 清水康弘, 伊藤正行, 励起子絶縁体候補物質 Ta_2NiSe_5 の常圧, 高圧の ^{77}Se -NMR による研究, 日本物理学会第 73 回年次大会, 2018 年 3 月

山本裕介, 李尚, 小林義明, 清水康弘, 伊藤正行, ^{77}Se -NMR から見た励起子絶縁体候補物質 $TiSe_2$ の磁性, 局所構造, 日本物理学会第 73 回年次大会, 2018 年 3 月

山本裕介, 小林義明, 清水康弘, 伊藤正行, 励起子絶縁体候補物質 $TiSe_2$ の ^{77}Se -NMR, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月

[その他]

ホームページ等

http://i-ken.phys.nagoya-u.ac.jp/index_j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤正行 (ITO Masayuki)
名古屋大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 9 0 1 7 6 3 6 3

(2) 研究分担者

小林義明 (KOBAYASHI Yoshiaki)
名古屋大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 6 0 2 6 2 8 4 6