

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H01855

研究課題名(和文)分光イメージング走査型顕微鏡によるバンド幅制御Mott転移近傍の電子状態の研究

研究課題名(英文)Electronic states near the band-width control Mott transition investigated by spectroscopic-imaging scanning tunneling microscopy

研究代表者

花栗 哲郎 (Hanaguri, Tetsuo)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・チームリーダー

研究者番号：40251326

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：分光イメージング走査型トンネル顕微鏡を用いた強相関電子系の電子状態の研究は、そのほとんどが銅酸化物超伝導体を対象にしており、その他の系に応用された例は少ない。そこで、バンド幅制御Mott転移を示す、1T-TaS₂とNiS₂を対象に、分光イメージングを行った。その結果、論争となっていた1T-TaS₂の絶縁性の起源に関して、電子相関の重要性を改めて示した他、上部Hubbardバンド直下に形成されるフォノンと結合した新奇束縛状態を発見した。NiS₂に関しては、ステップエッジに金属的状態が形成されることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

強相関電子系は、高温超伝導現象をはじめとする非自明な物性創発の舞台であり、その背景となる電子状態の実験的解明は重要な学術的意義を持つ。本研究で、論争となっていた1T-TaS₂の絶縁性の起源に関する電子相関の役割が明確になったことにより、本物質を舞台とする創発現象発現の期待が高まったといえる。フォノンと結合した新奇束縛状態は、このような強相関系に特徴的なダブロン様の励起と考えられ、今後のより詳しい研究の対象として興味深い。NiS₂における金属的エッジ状態も、トポロジカル物性等、他分野との関連からも重要な発見であると考えている。

研究成果の概要(英文)：Spectroscopic-imaging scanning tunneling microscopy (SI-STM) has been mostly applied to cuprate superconductors, and other strongly correlated systems have remained unexplored. We applied SI-STM to band-width-controlled Mott insulators 1T-TaS₂ and NiS₂. Although the origin of the insulating behavior in 1T-TaS₂ was controversial, we clearly showed that the strong correlation is the driver of the insulating behavior. We also discovered a novel bound state coupled with phonon just below the upper Hubbard band. As for NiS₂, we revealed that the step edges exhibit metallic behavior.

研究分野：低温物性

キーワード：走査型トンネル顕微鏡 分光イメージング Mott絶縁体 バンド幅制御 フォノン

1. 研究開始当初の背景

遷移金属化合物は、銅酸化物における高温超伝導やマンガン酸化物における超巨大磁気抵抗のように特異で有用な物性を示すことから基礎応用の両面から長年にわたって研究されている。これらの物質は、理論的な取り扱いが難しい電子相関によって電子が局在した Mott 絶縁体近傍にあり、第一原理計算による電子状態の解明や物性予測は困難である。そのため、電子状態の解明には実験的手法、特に、物性を司る低エネルギー準粒子励起を調べることができる電子分光が重要な役割を果たす。電子分光、特に分光イメージング走査型トンネル顕微鏡 (SI-STM) の実験技術は近年大きく進歩し、サブ meV のエネルギー分解能と原子レベルの空間分解能で電子状態の詳細な空間分布を描き出すことが可能になっている。SI-STM は特に銅酸化物の電子状態解析に威力を発揮し、超伝導ギャップの理解に貢献した他、高温超伝導機構と密接な関係にあると考えられる擬ギャップ状態の特徴を明らかにしてきた。擬ギャップは、SI-STM を用いるとスペクトルの特徴やナノストライプ構造として明確に検出できるが、電気抵抗等の巨視的物理量に現れる影響は小さく、いわば隠れた電子状態である。一般に Mott 絶縁体が金属化する Mott 転移近傍では、複数の自由度 (電荷、スピン、場合によっては軌道) に付随したエネルギースケールが拮抗するため、このような非自明な電子状態が創発する可能性が高いが、銅酸化物以外の Mott 絶縁体関連物質における SI-STM を用いた新奇電子状態探索は、ほとんど行われていなかった。

2. 研究の目的

銅酸化物では、キャリア数制御によって Mott 絶縁体が金属化するが、バンド幅制御でも Mott 絶縁体を金属化できる。バンド幅制御型の Mott 転移近傍の電子状態を SI-STM によって系統的に調べれば、非自明な電子状態の探索スペースを広げることができるだけでなく、キャリアドーピングに伴う乱れの効果が少ない状況において、Mott 転移近傍の臨界領域でどのような電子状態が実現するのか、という電子相関の物理における基本的な問いに実験的解答を与えることもできる。そこで、本研究は、S の Se 置換によってバンド幅制御型の Mott 転移を示す $1T\text{-TaS}_{2-x}\text{Se}_x$ と $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ の二つの物質を対象に SI-STM を用いて電子状態を系統的に調べ、Mott 転移近傍の非自明な電子状態の探索を行うとともに、Mott 転移の臨界領域における電子状態解明を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

既設の超高真空低温走査型トンネル顕微鏡を用いて、Se を含まない $1T\text{-TaS}_2$ と NiS_2 を対象にした SI-STM 実験から研究を開始した。老朽化していた STM コントローラは、他の科研費との合算により、最新のものに更新した。

$1T\text{-TaS}_2$ に関しては、これまで STM を用いた研究が数多くあるが、データの統計性とエネルギー分解能を向上させた実験を行ったところ、二つの未知の側面が明らかとなった。これらの重要性に鑑み、Se 置換系の実験に移行するのではなく、 $1T\text{-TaS}_2$ の新現象の解明を優先し、成果を得た。

NiS_2 に関しては、SI-STM による電子状態イメージングを行い、本物質で示唆されていた表面金属状態の起源に関して知見を得た。Se 置換系に関しては、現在までに十分な大きさの試料が得られておらず、今後の課題である。

これらの他に、電子相関効果の期待できる $3d$ 電子が質量の無い Dirac 電子バンドを形成する BaNiS_2 の研究、新しい STM 用インサートの製作や、高周波アンプの導入などを行い、測定精度の向上を目指した装置の改良を行った。

4. 研究成果

(1) $1T\text{-TaS}_2$ の絶縁性の起源 [1]

$1T\text{-TaS}_2$ は低温で、13 個の Ta 原子が形成する六芒星型のクラスターを単位とする電荷密度波 (CDW) 状態に転移する。各クラスターには奇数個の電子が存在するために、CDW 状態は金属であることが期待されるが実際は絶縁体であるため、絶縁性の起源は電子相関であり、 $1T\text{-TaS}_2$ は Mott 絶縁体であるという考え方が主流であった。しかし、図 1 左に示すように、 $1T\text{-TaS}_2$ の層状の結晶構造において六芒星クラスターが層間で対を成し、その対が積み重なるために単位胞に含まれる電子数は偶数個となるので、バンド絶縁体としても理解できるとの指摘がなされた [2,3]。このような場合、劈開によってできる最表面は、対を保ったままの場合 (Type 1) と、対が引き裂かれて一層が残る場合 (Type 2) の二種類が考えられる。

これまで、 $1T\text{-TaS}_2$ のトンネルペクトルは一種類と考えられてきたが、24 回の異なる劈開の後にトンネルスペクトルを測定したところ、18 回は、これまでの報告と同様に約 150 meV 程度のギャップを持つスペクトルが得られたが、残りの 6 回では、ギャップの大きさが 50 ~ 60 meV しかない異なるスペクトルが観測された (図 1 右)。この結果は、Type 1 と Type 2

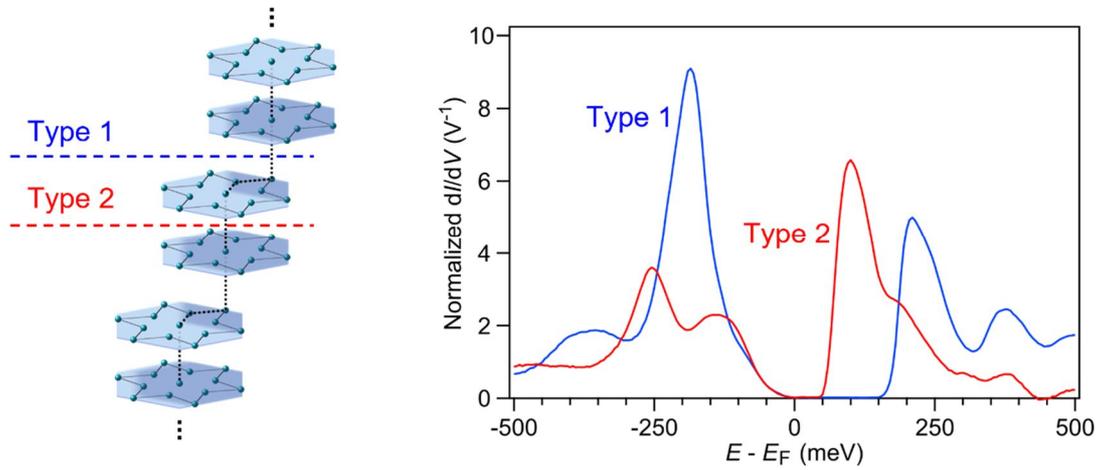


図 1: 1T-TaS₂ の六芒星クラスターのスタッキングパターンと、劈開によって得られる二種類の表面、及び、そのそれぞれで観測されたトンネルスペクトル。

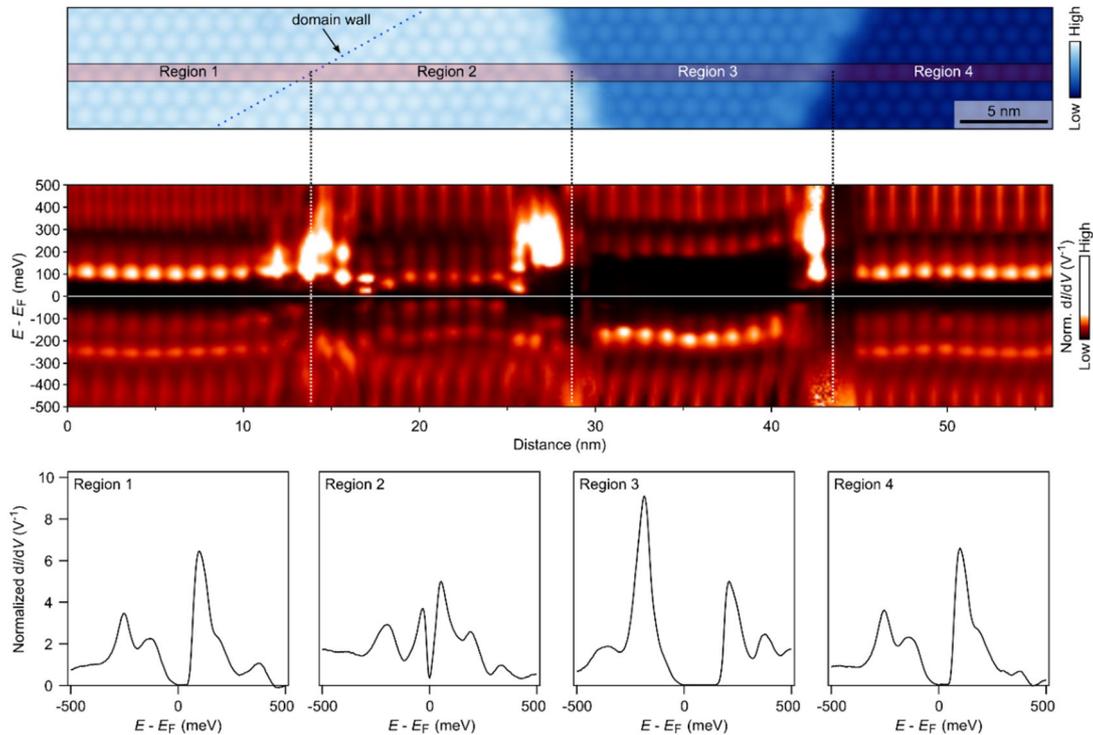


図 2: ステップを横切って測定した 1T-TaS₂ のトンネルスペクトル。Region 2 では、劈開に伴うと思われる CDW のスタッキングパターン変化により、Type 1 でも Type 2 でも無い、金属的表面が現れている [1]。

の違いを反映していることを示唆する。

劈開面に現れる単原子層ステップの上下のテラスにおける CDW の位相と、各テラスにおけるトンネルスペクトルの相関を調べることで、この仮定を検証することが可能になる。図 2 に示すように、ステップを横切る毎にスペクトルが変化し、2 回ステップを横切るとスペクトルは元に戻っている。これは、六芒星クラスターが層間で対を形成するモデルを支持している。CDW の位相解析から、ギャップの大きな表面は Type 1、ギャップの小さな表面は Type 2 であることが分かった。一つのステップエッジに、ギャップの無い金属的な領域が現れているが、これは、バルクでは存在しない CDW のスタッキングパターンが劈開によって外因的に誘起された結果であると考えている。

対を引き裂くように劈開が起こる Type 2 の表面では、単位胞に奇数個の電子を有する孤立した一層が残るが、この場合でもスペクトルにギャップが観測され絶縁体であったということは、このギャップはバンドギャップとしては説明できないので、絶縁性の起源は電子相関であると考えられる。一方、劈開面によってスペクトルが異なるということは、層間のスタッキングが重要であることも意味している。電子相関とバンド絶縁性は排他的ではないので、1T-TaS₂ はこの両者が重要な役割を果たす系であることが示唆される。

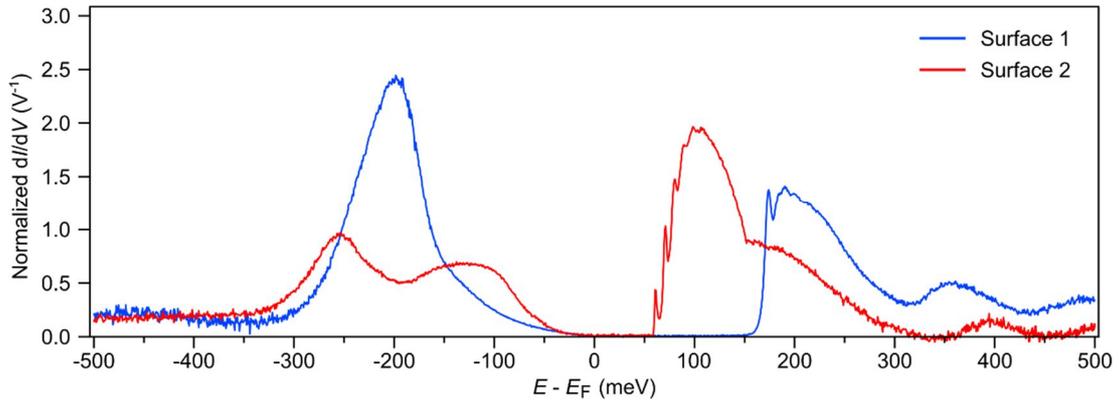


図 3: 高分解能トンネル分光によって見出された、上部 Hubbard バンド直下に現れる鋭いピーク構造と、そのフォノンサイドバンド。

(2) 1T-TaS₂における新しい励起状態 [4]

これまでの 1T-TaS₂ のトンネル分光は、10 meV 程度のエネルギー分解能で行われてきた。電子状態の詳細を調べるために、エネルギー分解能を一桁向上させた実験を行ったところ、上部 Hubbard バンド直下のトンネルスペクトルに、幅が数 meV しかない鋭いピークを見出した (図 3)。このピーク構造は、上記の Type 1 と Type 2 のいずれの表面でも観測され、Mott 絶縁体における新しい励起状態を実験的に見出したものであると考えられる。

Type 2 の表面では、主ピークとともに高エネルギー側に等エネルギー間隔に並ぶ複数のサテライトピークが見出された。ピーク間隔のエネルギーは、電荷密度波の振幅モードのフォノンのエネルギーとほぼ一致しており、この励起状態が、電荷密度波と結合した励起であることが示唆される。実際、ピーク強度のエネルギー依存性は、Franck-Condon 型の振動構造としてよく再現することができた。

このような励起の物理的描像は、次のように考えられる。相関効果で形成された上部 Hubbard バンドに注入された電子は、周囲の Ta 原子を引き付けることによって、電子の二重占有状態であるダブロン様の束縛状態を形成し、CDW の振幅を変化させる。ここで電子格子相互作用が十分に強ければ自己束縛ポラロンが形成されると考えられるが、実際には電子は完全には束縛されず、ある時間の後に他のクラスターに移動する。この寿命は、CDW の振幅モードの周波数の逆数と同程度になっており、そのために電子格子相互作用が顕著になっていると考えられる。このような、電子相関と格子の自由度のいずれもが重要な働きをする束縛状態は新しい発見であり、今後の実験的・理論的研究の展開が期待される。

(3) NiS₂における金属的エッジ状態

NiS₂ は Mott 絶縁体 (正確には電荷移動型絶縁体) と考えられているが、絶縁体であるにもかかわらず低温で電気抵抗の上昇が抑えられることが知られており [5]、表面が何らかの理由で金属化する可能性が指摘されている。そこで、表面敏感な SI-STM によって、NiS₂ 表面の電子状態を調べた。NiS₂ は、Ni と S₂ ダイマーが NaCl 型の格子を形成しており、[100]面で劈開する。表面の STM 像は、S₂ ダイマーを反映したジグザグ構造を示し、77 K で測定したトンネルスペクトルは Fermi エネルギーにギャップを持つ (図 4)。ギャップの大きさは約 0.34 eV で、光学測定から得られた値と矛盾しない。これらの結果は、NiS₂ の表面そのものは、絶縁体であることを意味している。

NiS₂ の劈開面には多数のステップが現れる。このようなステップを含む領域で SI-STM を行ったところ、ステップエッジ近傍で、エネルギーギャップ内に状態が現れていることが分かった (図 5)。この結果は、ステップエッジが金属的な振る舞いの起源であることを示唆する。一方、なぜステップエッジに低エネルギー状態が現れるのか、その起源は明らかになっていない。金属状態は、ステップエッジから数 nm の幅でテラス内に侵入しており、単なるダングリングボンドの影響等とは考えにくい。最近、NaCl のコーナーに分数電荷が現れることが理論的に予言されており [5]、同じ構造を持つ NiS₂ の金属的エッジ状態との関連は興味深いと考えている。

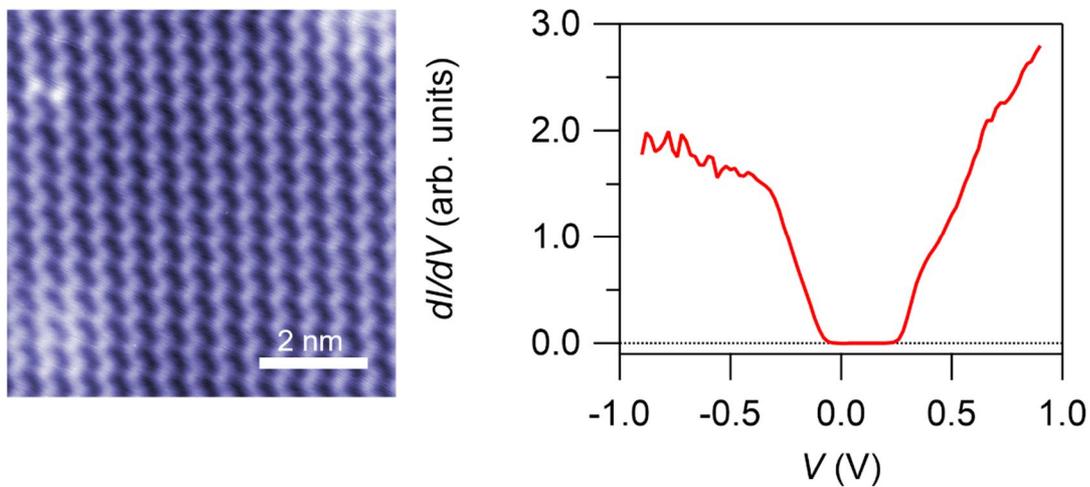


図 4: 77 K で観測した NiS_2 の STM 像と、トンネルスペクトル。

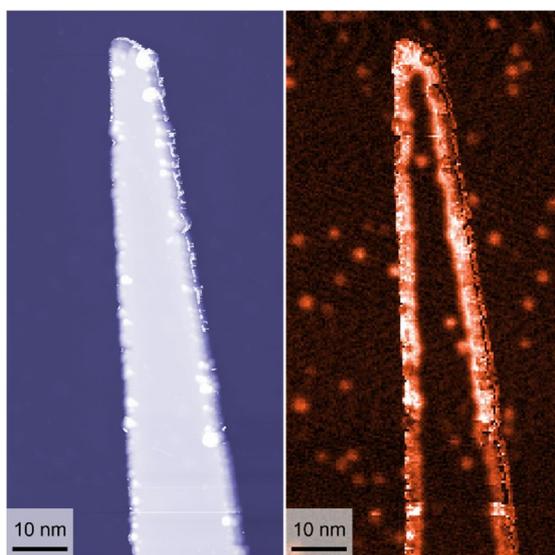


図 5: ステップを含む領域での NiS_2 の STM 像と、バイアス電圧 0.1 V における微分コンダクタンス像。

<引用文献>

- [1] C. J. Butler, *et al.*, Nature Commun. **11**, 2477 (2020).
- [2] T. Ritschel, *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 195134 (2018).
- [3] S. -H. Lee, J. S. Goh, and D. Cho, Phys. Rev. Lett. **122**, 106404 (2019).
- [4] C. J. Butler, *et al.*, Phys. Rev. X **11**, 011059 (2021).
- [5] X. Yao, *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 17469 (1996).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Butler C.J., Yoshida M., Hanaguri T., Iwasa Y.	4. 巻 11
2. 論文標題 Doublonlike Excitations and Their Phononic Coupling in a Mott Charge-Density-Wave System	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review X	6. 最初と最後の頁 11059
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevX.11.011059	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 Butler C. J., Yoshida M., Hanaguri T., Iwasa Y.	4. 巻 11
2. 論文標題 Mottness versus unit-cell doubling as the driver of the insulating state in 1T-TaS2	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 2477
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-020-16132-9	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 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 C. J. Butler, 吉田将郎, 花栗哲郎, 岩佐義宏
2. 発表標題 Exotic Bound States and Dynamics of Electron-Phonon Coupling Observed in 1T-TaS2 Using Scanning Tunneling Microscopy
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安井勇氣, 岡崎尚太, 宮坂茂樹, 花栗哲郎, 笹川崇男, 高木英典
2. 発表標題 バンド幅制御モット絶縁体NiS2-xSexの分光イメージングSTM
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 C. J. Butler, M. Yoshida, T. Hanaguri, Y. Iwasa
2. 発表標題 Tunneling injection of doublon-like excitations and their coupling to the charge density wave in 1T-TaS2
3. 学会等名 American Physical Society March Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 C. J. Butler, 吉田将郎, 花栗哲郎, 岩佐義宏
2. 発表標題 1T-TaS ₂ における絶縁性の起源
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Christopher Butler, Masaro Yoshida, Tetsuo Hanaguri, Yoshihiro Iwasa
2. 発表標題 Mottness versus unit-cell doubling as the driver of the insulating state in 1T-TaS2
3. 学会等名 2020 Annual Meeting of the Physical Society of Taiwan
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Christopher J. Butler
2. 発表標題 Three-dimensional stacking of two-dimensional charge density wave layers in Mott insulating 1T-TaS2
3. 学会等名 IBS-RIKEN Joint Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

「電子の避け合い」が生む絶縁体を実証
https://www.riken.jp/press/2020/20200518_2/index.html
“Tantalizing” clues about why ... (snip)
https://www.riken.jp/en/news_pubs/research_news/pr/2020/20200518_2/index.html

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
研究協力者	バトラー クリストファー (Butler Christopher)		
研究協力者	安井 勇気 (Yasui Yuuki)		

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
---------	---------