

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K13999

研究課題名（和文）超音波を用いた電子-格子相互作用が寄与する励起子絶縁体転移の検証

研究課題名（英文）Ultrasonic investigation of electron-phonon interaction in excitonic insulator transition

研究代表者

栗原 綾佑 (Kurihara, Ryosuke)

東京理科大学・創域理工学部先端物理学科・助教

研究者番号：00795114

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：Ta₂NiSe₅では、328 Kで生じる構造相転移の起源として励起子絶縁体転移が議論されている。通常、励起子絶縁体転移は電子相関が主導となりバンドが再構成されるが、Ta₂NiSe₅においては電子-格子相互作用の寄与も提案されており、その大きさの決定が重要な課題となっている。そこで本研究では、超音波を用いてTa₂NiSe₅およびその元素における置換系構造相転移の弾性ソフトモードを観測し、その解析から電子-格子相互作用の大きさを見積もることを目的とした。その結果、横波弾性定数C₅₅の弾性ソフトモードを決定でき、電子-格子相互作用2500 Kを決定できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

構造相転移は、物質の性質を劇的に変化させる相転移の一種である。例えばBaTiO₃では、構造相転移に伴う強誘電性の獲得が生じ、産業応用上重要な物質となっている。また鉄元素超伝導体では、高い転移温度を示す全く新しい超伝導の発現機構に対し構造相転移の寄与が指摘されるなど、新奇な物性の発見に寄り添った相転移の1つといえる。

本研究では、構造相転移を誘起する新奇な電子系の相転移として励起子絶縁体に着目し、その発現機構の理解を目指した。本研究により、構造相転移を引き起こす電子-格子相互作用の寄与とその大きさを実験的に検証でき、また可能な励起子絶縁体転移の機構についてどの電子系が重要となるかを検証できた。

研究成果の概要（英文）：In Ta₂NiSe₅, an excitonic-insulator (EI) transition has been discussed as the origin of the structural phase transition at 328 K. The EI transition is usually driven by electronic correlations and the band structures are reconstructed. On the other hand, the contribution of electron-phonon interactions has also been proposed in Ta₂NiSe₅. Thus, the estimation of such interaction can play a key role in understanding EI transition. In this study, we investigated the elastic soft modes of the structural phase (SP) transitions in Ta₂NiSe₅ by ultrasonic measurements. As a result, an elastic soft mode in the transverse elastic constant C₅₅ was observed. Due to the elastic softening, we estimated the electron-phonon interaction coefficient to be 2500 K.

研究分野：固体の超音波物理

キーワード：超音波 励起子絶縁体 構造相転移 ソフトモード 電子-格子相互作用 d電子系

1. 研究開始当初の背景

構造相転移およびフォノンの不安定性は、強誘電体転移を始めとして電荷や軌道および多極子の秩序など、電子-格子相互作用を介して電子がもつ自由度の秩序化に伴って発現する。また、最近の鉄系超伝導体の研究では、軌道や多極子の揺らぎに起因する構造の不安定性と超伝導の関係が明らかになってきた。それゆえ、構造相転移やフォノン不安定性の起源探索は新奇エキゾチック現象の発見につながる可能性を秘め、日本物理学会領域 10 のキーワードとしても選ばれるように、物性物理の主要な研究テーマの 1 つとなっている。

このような構造相転移を伴う新奇な相転移の 1 つとして、励起子絶縁体転移が注目を集めていた。この相転移では、エネルギーバンドの伝導帯(c-バンド)の電子と価電子帯(f-バンド)の正孔との間の c-f 混成相互作用により、2 粒子の束縛状態が形成される。このとき、バンドが再構成されバンドギャップが開くため、構造相転移とともに絶縁体化する。近年特に注目を集めていたのは、 $T_s = 328$ K で斜方晶 $Cmcm$ (D_{2h}^{17}) から単斜晶 $C2/c$ (C_{2h}^6) への構造相転移を示し、かつ転移点以下で絶縁体的な振る舞いを示す Ta_2NiSe_5 であった[1]。バンド分散を直接観測できる角度分解光電子分光により、 $Ta-5d$ と $Ni-3d$ 電子が寄与するバンドの再構成が T_s 以下で観測され[2]、励起子絶縁体転移が支持されていた。

また、 Ta_2NiSe_5 では励起子凝縮に対する c-f 混成効果の寄与に加えて電子-格子相互作用が寄与し、これらの協奏効果が励起子絶縁体転移を安定化させ構造相転移を併発すると理論的に提案された[3]。実験的には、X 線散乱[4]や Raman 散乱[5]によって有限波数をもち既約表現 B_{2g} に属するフォノンのソフト化が観測された。一方で、斜方晶 $Cmcm$ から単斜晶 $C2/c$ への構造相転移で期待されるブリルアンゾーン中心の B_{2g} 横波音響フォノンのソフト化は、これら測定手法のエネルギーや波数スケールの違いから直接観測には至っていない。それゆえ、ソフトモードフォノンに由来する電子-格子相互作用の観測は、重要な検証課題となっていた。

また、励起子凝縮に限らずとも、量子系がもつ自由度が秩序した場合には電子-格子相互作用を介してバンドの再構成が期待できる。それゆえ、 Ta_2NiSe_5 における励起子凝縮を確定するためには、その相転移に由来する物理量の異常を捉えることが望ましい。一般的に、 Ta_2NiSe_5 のような半金属における励起子凝縮は超伝導を記述する BCS 型のハミルトニアンによって記述される。他方、超伝導とは異なり、励起子凝縮では電子と正孔が対を形成するためコヒーレンス因子が符号反転することから、コヒーレンスピークがスピン-格子緩和時間ではなく超音波吸収係数に現れる[3, 6]。また、磁性不純物に敏感であった超伝導に対し、励起子凝縮では非磁性不純物に対し敏感となる。したがって、超音波測定によって構造相転移点直下のコヒーレンスピークを観測し、かつ非磁性不純物に由来するコヒーレンスピークの抑制が確認できれば、励起子絶縁体転移の直接的観測の有力な証拠になる。しかしながら、 Ta_2NiSe_5 のみならず、励起子凝縮に伴う超音波吸収係数のコヒーレンスピークはいまだ例がなく、実験的検証が求められていた。

2. 研究の目的

Ta_2NiSe_5 の構造相転移およびフォノン不安定性を引き起こす励起子絶縁体転移の検証では、理論的に提案されたソフトモードフォノンと量子系との間の電子-格子相互作用の実験的な決定が求められる。また、超音波吸収係数におけるコヒーレンスピークの観測が、励起子凝縮の証拠となる。そこで本研究課題では、ゾーン中心の音響フォノンに由来する構造相転移のソフトモードを直接観測でき、かつ超音波吸収係数の精密測定が可能である超音波計測を用いて、 Ta_2NiSe_5 およびその元素置換系における励起子凝縮を検証した。

3. 研究の方法

本研究で主役となった超音波は、計画遂行のため最適な物性測定手法であった。超音波は、結晶中に歪み ϵ を誘起しつつ速度 v [m/s] で伝搬する。この歪みは、量子系がもつ電気四極子 O と結合し、その応答は結晶の固さを表す熱力学量の弾性定数 $C = \rho v^2$ [$J/m^3 = Pa$] に現れる (ρ [kg/m^3] は結晶の質量密度)。特に、超音波の伝搬方向 q と変位方向 ξ をうまく選ぶことで、結晶が属する群の既約表現 Γ_γ に従う歪み ϵ_{Γ_γ} を誘起できる。ゆえに超音波は、量子力学の選択則と群論に基づいて構造相転移の秩序変数となる電気四極子 O_{Γ_γ} とその対称性の破れの活性表現 Γ_γ を決定できる。また、測定に用いる超音波の波長は 10^{-6} - 10^{-4} m 程度、周波数は 10^7 - 10^8 Hz 程度であるため、X 線やラマン散乱などの測定手法と比較してブリルアンゾーン中心かつ低エネルギーの音響フォノンを励起できる。それゆえ本研究課題では、 Ta_2NiSe_5 では未踏であった低エネルギー領域の音響フォノン物性を直接観測できる独自性があった。

また、励起子絶縁体転移に伴う構造相転移の秩序変数は電気四極子として記述できる可能性があった。それゆえ、鉄ヒ素超伝導体で多極子揺らぎに由来する超伝導が発展したように、多極子揺らぎに由来する励起子凝縮物理の創造と発展を促進できる可能性があった。

このような Ta_2NiSe_5 の構造相転移における弾性定数のソフト化と電子-格子相互作用の寄与の可能性を発送するに至った経緯として、Landau 理論がある。この現象論に基づく、2 次の構造相転移は活性表現 Γ_γ に属する秩序変数 O_{Γ_γ} と結晶歪み ϵ_{Γ_γ} に関する自由エネルギーで記述できる。

$$F = \frac{1}{2} \alpha_0 (T - \Theta) O_{\Gamma}^2 + \frac{1}{4} \beta O_{\Gamma}^4 - g_{\Gamma} O_{\Gamma} \varepsilon_{\Gamma} + \frac{1}{2} C_{\Gamma}^0 \varepsilon_{\Gamma}^2 \quad (1)$$

ここで α_0 と β は正の定数、 Θ は歪みが無いときの転移温度、 g_{Γ} は秩序変数と歪みとの結合定数、 C_{Γ}^0 は秩序変数と歪みの結合がないときの弾性定数である。Ta₂NiSe₅ における C_{mcm} から C2/c への構造相転移ではその活性表現が既約表現 B_{2g} であるため、群論的には構造相転移の秩序変数を B_{2g} の基底関数 z_x と同じ関数の電気四極子 O_{zx} と見なすことができる (図 1)。このとき、既約表現 B_{2g} の弾性定数 C₅₅ には以下の式で記述できる低温に向かったソフト化が期待できる。

$$C_{55} = C_{55}^0 \left(1 - \frac{\Delta}{T - \Theta} \right) \quad (2)$$

ここで、 Δ は四極子と歪みの結合エネルギーであり、(1) 式の g_{Γ} を含む。ゆえに、励起子凝縮に寄与する量子系と音響フォノンとの相互作用が、四極子と歪みの結合定数として実験的に決定できると考えた。Ta₂NiSe₅ の構造相転移に伴う C₅₅ のソフト化は、X 線[4]や Raman 散乱[5]の実験結果から予想されていた。また、励起子絶縁体転移への横波音響フォノンの寄与やコヒーレンスピークの存在が理論的に予言されていた[6]。このように、Ta₂NiSe₅ での超音波実験の重要性は各方面から言及されてきたものの、当時は測定例はなかった。それゆえ、本研究計画はこれまでの Ta₂NiSe₅ における励起子絶縁体転移の研究の空白部分を埋める立場にあった。

[1] S. A. Sunshine *et al.*, Inorg. Chem. **24**, 3611 (1985). [2] Y. Wakisaka *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 026402 (2009). [3] K. Sugimoto *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 014405(R) (2016). [4] A. Nakano *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 045139 (2018). [5] M.-J. Kim *et al.*, Phys. Rev. Res. **2**, 042039(R) (2020). [6] K. Maki *et al.*, J. Low Temp. Phys. **5**, 55 (1971).

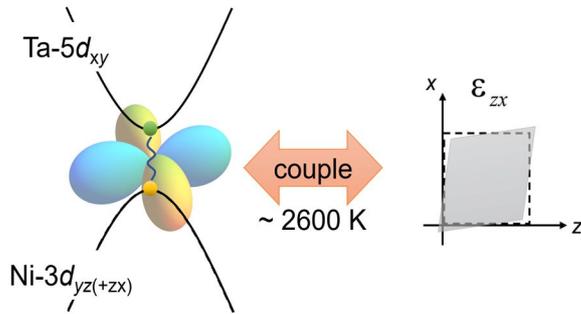


図 1. 既約表現 B_{2g} に属する歪みと電気四極子。応答が弾性定数 C₅₅ のソフト化として現れると期待できる。

4. 研究成果

本研究課題遂行のため、課題申請時点で Ni を V に置換した Ta₂NiSe₅ の超音波測定を推進していた。V 置換試料は純良かつ大型単結晶の育成が実現しており、超音波に適した試料であった。測

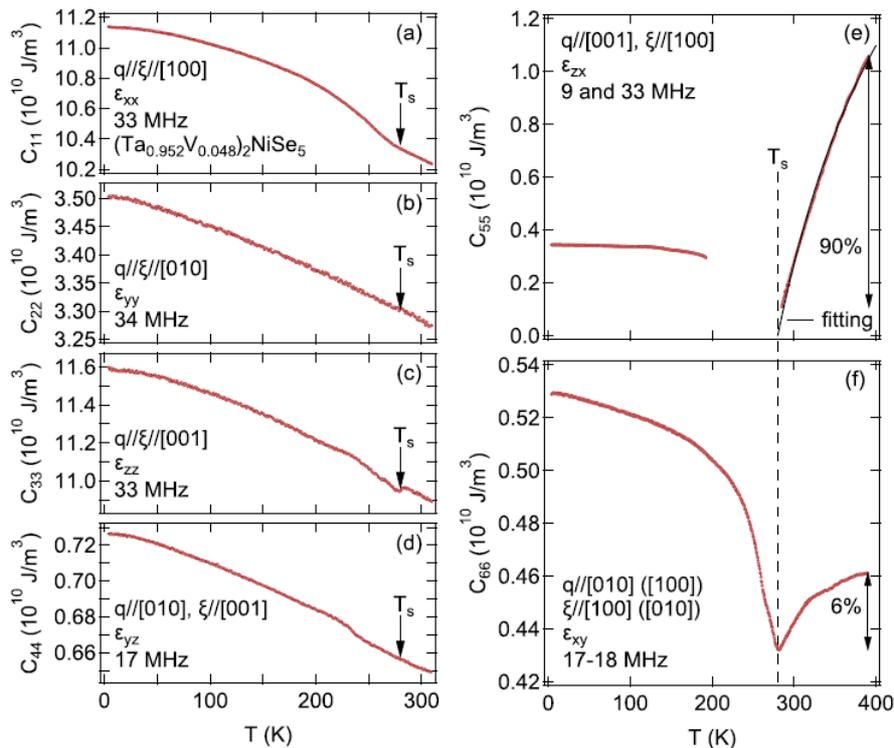


図 2. (Ta_{0.952}V_{0.048})₂NiSe₅ の弾性定数の温度変化[7]。既約表現 B_{2g} の弾性定数 C₅₅ が 310 K から構造相転移温度 T_s = 280 K に向かって 76% の巨大ソフト化を示し、ソフトモードであることを明らかにした。C₆₆ は構造相転移に付随するソフト化を示す。

定の結果、構造相転移温度 280 K に向かって弾性定数 C_{55} が巨大ソフト化を示すことを明らかにした。(図 2) .この C_{55} のソフト化を本研究計画の遂行によって 400 K 以上の高温からのソフト化を観測し、式(2)によるフィットから $\Delta = 183$ K および $g_{zx} = 2500$ K を決定した. 他方、コヒーレンスピークの観測には至っておらず、本研究課題遂行による検証が必要となった. また、 V 置換されていない Ta_2NiSe_5 の結合定数をも検証する必要があった.

そこで本研究課題では、 Ta_2NiSe_5 の超音波測定を試みた. 図 3 に Ta_2NiSe_5 の横波弾性定数 C_{55} の温度変化を示す. 既約表現 B_{2g} の弾性定数 C_{55} が 390 K 以上から構造相転移温度 $T_s \sim 328$ K に向かって巨大ソフト化を観測し、ソフトモードであることを確かめた. この結果から、 V 置換試料のみならず、 Ta_2NiSe_5 においても電気四極子秩序に伴う構造相転移が生じることを明らかにし、励起子絶縁体転移に伴う四極子秩序の可能性を指摘出来た. 他方、 Ta_2NiSe_5 は微小な試料であることに由来し、弾性定数の絶対値を決定するには至っていない. それゆえ、 V 置換試料で明らかにした結合定数に関する知見は得られておらず、今後の課題となっている. また、縦波弾性定数 C_{33} が低温に向かってハード化を示すことを確かめた.

弾性定数 C_{55} のソフト化を確かめた一方で、 C_{55} に対応する超音波吸収係数にピーク構造を観測することはできなかった. また、 C_{33} に対応する超音波吸収係数にもピーク構造を確認することはできなかった. C_{55} および C_{33} 以外の弾性定数および対応する超音波吸収係数を測定することが課題となった.

研究課題の遂行によって、励起子絶縁体転移に伴う四極子秩序と電子-格子相互作用の寄与を支持する実験結果を得た. これらの微視的機構を調べるため、新潟大学(当時)の関川氏および大野教授に協力していただき、バンド感受率の観点から構造相転移の可能性を調べた. その結果、感受率が增大する可能性がわかった. 今後はバンド感受率を発展させ、軌道感受率およびフォノンを取り入れた感受率の計算を遂行し、励起子絶縁体転移に伴う四極子秩序および構造相転移を理論的に実証する.

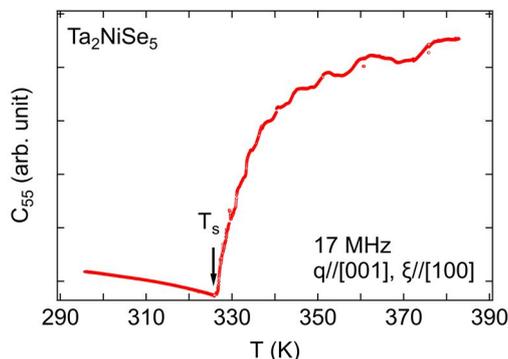


図 3. Ta_2NiSe_5 の横波弾性定数 C_{55} の温度変化.

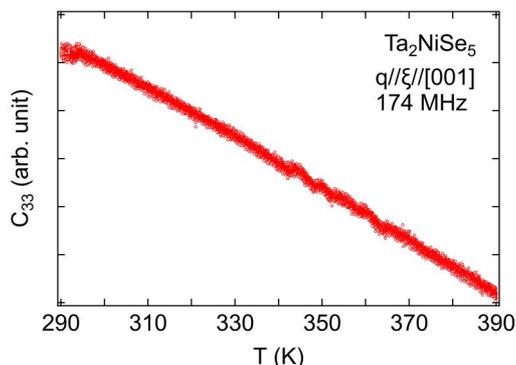


図 4. Ta_2NiSe_5 の縦波弾性定数 C_{33} の温度変化.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 栗原綾佑
2. 発表標題 Vドーピングされた励起子絶縁体候補物質Ta ₂ NiSe ₅ の弾性ソフトモードと電子格子相互作用II
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 栗原綾佑
2. 発表標題 励起子絶縁体候補物質Ta ₂ NiSe ₅ および元素置換系の超音波測定
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 関川卓也, 栗原綾佑, 大野義章
2. 発表標題 3軌道ハバード・ホルスタイン模型に基づくTa ₂ NiSe ₅ の四極子秩序
3. 学会等名 日本物理学会新潟支部 2022年度 第51回新潟支部支部例会
4. 発表年 2022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
---------	---------