

別紙 4

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

主 論 文 の 要 旨

論文題目 励起子絶縁体 Ta_2NiSe_5 および擬ギャップ系 $\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x\text{P}$ における新奇電子物性の研究

氏 名 李 尚

論 文 内 容 の 要 旨

強い電子間相互作用を持つ強相関電子系の物質やその関連物質は、電子が持つスピン、軌道、電荷の自由度や格子の自由度が競合あるいは協奏して、新奇で多彩な電子相が発現する舞台として多くの研究者を引き付けてきた。その中で、近年、電子とホール間の強いクーロン相互作用により形成される励起子絶縁体や、Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS)理論で説明できない非従来型超伝導体などが注目を集めている。本研究では、そのような系として、新規励起子絶縁体の候補物質である Ta_2NiSe_5 および擬ギャップ金属相と超伝導相が隣接する $\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x\text{P}$ について、それらの新奇物性を解明することを目指し、核磁気共鳴法(NMR)を用いて調べた結果を報告する。

励起子絶縁体は、半導体や半金属で伝導帯の電子と価電子帯のホールがクーロン引力により励起子を形成し、この励起子がボースアインシュタイ(BEC)凝縮やBCS的な凝縮を起こすことによって発現する絶縁体である。この状態は、バンド絶縁体や、強い電子間相互作用によるモット絶縁体とは全く異なる絶縁機構を起源とし、さらに、BEC-BCSクロソオーバーの研究舞台としても興味を持たれている。しかし、励起子絶縁体の概念が提案されて半世紀たつが、候補物質が少なく、実験的研究はさほど進んでいなかった。そのような状況下で、最近、小さな半導体ギャップを持つ Ta_2NiSe_5 が、 $T_c = 328\text{K}$ 以下で励起子絶縁体に転移する可能性が指摘され、興味を集めている。今まで精力的な実験研究と理論計算により、バンド形状などについて調べられて来たが、この物質は、 T_c 以下では弱い反磁性を示すのみであり、また、ニッケルの不純物が混合しやすいことから、詳細な磁性はほとんど報告されていない。本研究では、局所磁性とミクロな電子状態を明らかにするために、 Ta_2NiSe_5 の単結晶と多結晶に対して、 ^{77}Se 核の NMR 測定を行った。単結晶試料におけるナイトシフトの角度回転により、高温斜方晶相および低温単斜晶相において、3つの Se サイトのナイトシフトテンソルを決めた。このナイトシフトテンソルの対称性は、Se サイトのサイト対称性と一致し、また、この結果は、粉末試料の NMR スペクトルの結果と整合した。さらに、ナイトシフトの温度依存性とス

ピン帯磁率の理論計算との比較を行った結果、ナイトシフトの温度変化は、スピン帯磁率のみでは説明できず、軌道反磁性が現れている可能性があることを指摘した。核スピン格子緩和率 $1/T_1$ の測定から、 $1/T_1$ は T_c 直下においてコヒーレンスピークを示さず、エネルギーギャップ $E_g=1770\text{K}$ の熱活性型の温度変化を示すことが分かった。この結果は、3本鎖モデルに対して計算された理論結果と整合しており、励起子絶縁体転移の検証手段の一つとして、 $1/T_1$ の測定が有効であることを示している。

近年、銅酸化物超伝導体や鉄系超伝導体をはじめとする非従来型超伝導体は、高い超伝導転移温度 T_c を示すことから、多くの研究がなされてきた。その中で、鉄系超伝導体では、銅酸化物超伝導体の発現機構とされている磁気揺らぎに加え、軌道揺らぎの重要性が指摘されている。鉄系超伝導体の関連物質として近年報告された $\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x\text{P}$ では、母物質の RuP は、金属相、擬ギャップ金属相、非磁性絶縁体相を持つ。この母物質に Rh をドーピングすると非磁性絶縁体相はすぐに消失するが、擬ギャップ金属相は $x\sim 0.45$ まで存在し、さらに、擬ギャップ金属相が抑えられたところで超伝導相が出現する。特に、擬ギャップ金属相が消失する組成で T_c が最大となることから、擬ギャップ状態の臨界性と超伝導の関連が指摘された。本研究では、 $\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x\text{P}$ で出現する各相の電子状態、および、擬ギャップ金属相と超伝導相の関係を明らかにすることを目的に、 ^{31}P 核の NMR 測定を行った。その結果、 RuP の高温金属相では、ナイトシフトと核スピン格子緩和率 $1/T_1$ の両方が、パウリ常磁性の振る舞いを示し、擬ギャップ金属相では、 $1/T_1$ に擬ギャップ的な振る舞いが観測された。さらに、 $T_{\text{MI}} = 270\text{K}$ 以下では、 $E_g = 1250\text{K}$ のスピンギャップを持つ非磁性絶縁体相に転移することが分かった。一方、 Rh をドーピングした $\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x\text{P}$ では、擬ギャップ金属相のナイトシフトと $1/T_1$ に対して、弱相関電子系に適応できる修正されたコリンハ関係式を用いた解析を行い、磁気相関について調べた。その結果、低 Rh ドープ領域の低温域で、反強磁性揺らぎが増大すること、および、擬ギャップ金属相と金属相の相境界に向かって、反強磁性相関が消失することを明らかにした。また、超伝導相においては、 $1/T_1$ が T_c 直下で、コヒーレンスピークを示すことを見出した。これらの結果は、 $\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x\text{P}$ では、磁気揺らぎは超伝導発現機構とは関係せず、格子振動を媒介とした BCS 超伝導であることを示している。また、 RuP の単結晶試料と多結晶試料では、電気抵抗と帯磁率は異なる振る舞いを示し、その起源が未解明であった。この問題を解明することを目的に、単結晶試料に対して、 ^{31}P 核の NMR 測定を行い、スペクトルとナイトシフトの温度変化を測定した。低温金属相で、 $1/T_1$ は、各サイトで大きく異なり、スピンギャップ的な振る舞いを示す P サイトとパウリ常磁性を示す P サイトが低温まで残っていることが分かった。その起源として、単結晶試料では P が欠損している可能性があることを指摘した。