

報告番号	甲 第 12546 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 放射光 X 線散乱を用いた励起子相の構造物性研究
(Structural physics study on the excitonic phase by
synchrotron x-ray scattering experiments)

氏 名 中 埜 彰 俊

論 文 内 容 の 要 旨

1. 序論

電子が持つスピン、軌道、電荷の自由度や格子の自由度に起因した新奇な絶縁体状態の研究は、固体物性物理分野において多くの研究者の注目を集めてきた。例えば、すべてのバンドが電子によって占有されたバンド絶縁体、電子間のクーロン斥力によるモット絶縁体、さらには電荷やスピンの密度が周期的に変調する密度波(CDW、SDW)など、絶縁化の起源は多岐にわたる。近年、これらに次ぐ絶縁体状態として、1961年に Mott によって提唱された、電子とホールの相互作用による励起子絶縁体が注目を集めている。

低キャリア濃度の半導体や半金属では、電子とホール間に働くクーロン引力相互作用が遮蔽されず、束縛エネルギー E_B を持つ励起子を安定して形成することができる。ナローギャップの半導体や半金属においては、この束縛エネルギー E_B がバンドギャップ E_g を上回ることで、系は励起子絶縁体状態へと相転移する。Kohn らによる理論提案によれば、半導体から励起子絶縁体への転移は励起子の Bose-Einstein 凝縮(BEC)として、半金属から励起子絶縁体への転移は Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS)的な凝縮で記述されるため、系のバンドギャップの関数として、両者はクロスオーバーする。すなわち、励起子絶縁体は固体における BEC-BCS クロスオーバーの恰好の舞台となることが期待される。また、BCS 超伝導とのアナロジーや、1970年に Ginzburg や Little によって励起子を媒介とした高温超伝導が予言されるなど、超伝導現象との関係という観点からも興味を持たれている。

しかし、このような大変興味深い系であるにも関わらず、現実の物質において候補物質が見つからず、励起子絶縁体の研究は 1960 年代の精力的な理論研究以後ほとんど進展しな

かった。数少ない候補物質として有名なのが、遷移金属ダイカルコゲナイド $1T'\text{TiSe}_2$ である。 TiSe_2 は、2002 年に Chiang らによりおよそ 200 K で Γ -L の方向のバンドの再構成を伴う相転移が生じることが角度分解光電子分光 (ARPES) によって明らかにされた。第一原理計算では、 Γ 点にホールポケット、L 点に電子ポケットが位置する半金属であることが示されており、このことから 200 K の相転移の起源が電子とホールとのクーロン引力による励起子絶縁体であることが提案され、大きな注目を集めた。しかし、相転移に伴い $2 \times 2 \times 2$ の超格子構造に変化する構造変化を伴うため、電子格子相互作用が支配的な CDW との区別が困難であり、その起源が電子相関であるか否かについては未だ議論が続いている。そのため、直接遷移型のバンド分散を持つ励起子絶縁体の発見が望まれていた。

このような背景の中、Sunshine らによって 1985 年に合成された層状遷移金属カルコゲナイド Ta_2NiSe_5 が、近年励起子絶縁体であることが提案され注目を集めている。 Ta_2NiSe_5 は 2009 年に溝川らの ARPES 実験により、低温になるにつれ価電子帯バンドの上端がフラットに変形する様子が明瞭に観測されたことで励起子絶縁体の可能性が指摘された。注目すべきは、この物質の高温相が直接遷移型のバンド構造を持つ半導体という点で、 TiSe_2 とは電子構造が大きく異なる。それゆえ $T_s = 328$ K にはおける励起子絶縁体転移では、格子体積は保ったまま Orthorhombic から Monoclinic にわずかに歪む $q = 0$ の構造相転移が生じることが 1986 年に Disalvo らにより報告されているものの、 TiSe_2 のような有限の q ベクトルを持つ超格子構造は形成されない。また 2016 年には高木らの比熱測定によって、328 K において電子系のエントロピー変化に由来する異常が生じることが示された。このことから、 Ta_2NiSe_5 はフォノンの寄与が小さい、電子相関を起源とした $q = 0$ の励起子絶縁体であるとされ、現在励起子絶縁体研究の舞台として世界中で研究が行われている。

さらに最近の松林らによる高圧下電気抵抗率測定では、 Ta_2NiSe_5 は圧力によるバンドギャップの制御に対して、BEC-BCS クロスオーバーを連想させるような、半導体から金属まで電子相を変化させることが可能であることが報告された。さらに驚くべきことに、松林らによって高圧下の超伝導が発見された。したがって Ta_2NiSe_5 は励起子絶縁体に期待された物理現象の多くを含んだ大変興味深い舞台である可能性がある。

しかし、 Ta_2NiSe_5 の相転移が電子間相互作用によるものであると結論付けるのは尚早であるように思われる。なぜなら、上述したように Ta_2NiSe_5 の励起子絶縁体転移は超格子構造を形成する TiSe_2 と異なりフォノンの寄与が小さいと考えられているが、実は T_s における構造変化は対称性の報告に留まっており、詳細な内部構造の変化や転移前後でのフォノンダイナミクスは調べられていない。また、 Ta_2NiSe_5 における圧力下で現れる電子相の詳細は、励起子絶縁体の検証や超伝導の起源の解明にとって重要な意味を持つが、高圧下の結晶構造は未解明であり、これを電子状態が議論できる精度で決定する必要がある。そこで、本論文では Ta_2NiSe_5 の励起子絶縁体状態や圧力温度に対する電子相を構造物性に立脚して解明することを目的とし、複数の放射光 X 線散乱手法を用いた研究を行った。

2. Ta₂NiSe₅における構造相転移と電子格子相互作用

本研究では、最初に Ta₂NiSe₅ の励起子絶縁体転移前後の構造変化を決定するため、高温 Orthorhombic 相と低温 Monoclinic 相について放射光単結晶 X 線回折実験による精密な構造解析を行った。解析の結果、層内で一次元配列する TaSe₆ 八面体内において、Ta 原子と Se 原子がミラー対称性を消失させ、Ta 原子が八面体中心からずれることが分かった。この変位で Ta-Se 間の結合長に長短があらわれ、平衡位置にある状態に比べて最大 3% 程度の変化が生じる。すなわち、低温相では Ta と Se の軌道混成が電子状態を考える上で重要となる。また結合長の 3% の変化は決して小さくなく、Ta₂NiSe₅ の相転移においてフォノンの寄与が無視できないことを示唆している。

そこで、X 線非弾性散乱によりフォノン分散を観測した。この結果、相転移前後で Γ 点近傍の特定の音響モードと光学モードに明らかな異常が生じていることを見出した。このうち、特に光学モードは T_g よりもはるかに高温の 400 K から、電子格子相互作用を通じて電子系の揺らぎの影響を強く受けていることが分かった。さらに、第一原理計算によるフォノンモードの帰属を試みたところ、高温から異常の現れる光学モードは、Ta と Se の B_{2g} の対称性を持つ振動モードであることが分かった。単結晶 X 線回折で明らかにした構造の歪みは、この B_{2g} モードの凍結によって表現される。この凍結は価電子帯と伝導体の混成を妨げていた鏡映対称性を破るため、励起子絶縁体の形成をアシストしているように見える。このように、Ta₂NiSe₅ において広く考えられている描像とは異なり、励起子絶縁体転移には電子格子相互作用が重要な役割を担っていることが、単結晶 X 線回折実験、及び X 線非弾性散乱実験によって見出された。

3. Ta₂NiSe₅における圧力下結晶構造

Ta₂NiSe₅ は圧力印可によって半導体から金属、そして超伝導という多彩な電子状態を示す。特に、高圧下で現れる電子相は、励起子絶縁体で理論的に予言されている BEC-BCS クロスオーバーや励起子を媒介とした超伝導との関連が期待され、その電子相の解明には大変興味を持たれる。そこで本研究では、単結晶試料と粉末試料を相補的に用い、高圧極低温という多重極限下の放射光 X 線回折実験を行うことで、Ta₂NiSe₅ の高圧下における結晶構造解析を行った。

粉末 X 線回折実験による高圧高温相の未知構造解析により、3 GPa 前後において、層全体がコヒーレントにスライドすることで C 底心格子から単純格子に変化する構造相転移が生じていることを解明した。さらに、層間の Se に着目することで、層スライド相転移が Se の配置状態の幾何学的な不安定性を起源とする、結晶学的に非常に珍しいものであることを明らかにした。また、層スライド転移後は、層の基本構造は維持されているものの、Ni と Se の結合状態が変化しており、このことが価電子バンド幅を増加させ、高圧下の金属的な電子状態を実現していると考えられる。

この、圧力下の物性の詳細を明らかにするために単結晶 X 線回折を用いることで、電子

状態が議論できる精度で高圧低温相の結晶構造を決定することに成功した。その結果、高圧低温においても Orthorhombic から Monoclinic への相転移が起きており、さらにその内部座標の変化は、常圧と同じように Ta と Se の鏡映対称性を破る原子変位が生じていることが分かった。この結果は、このような格子の歪みを誘起するような電子系の相互作用が高圧下においても生き残っていることを示唆している。更に、超伝導相の直上においても Monoclinic 相への相転移は確認されたことから、高圧低温の構造相転移を伴う励起子相的な電子相と超伝導相は共存していることが示唆される。

4. まとめ

Ta₂NiSe₅ は励起子絶縁体の候補物質として初めての直接型のバンドギャップを持つ物質であり、本論文では、フォノンの寄与が小さいと考えられている系において構造物性的な側面から励起子絶縁体についての検証を行った。常圧の励起子絶縁体転移における構造相転移についてフォノンダイナミクスを調べたところ、電子格子相互作用の寄与は無視できないほど大きいことが分かった。また低温相では Ta と Se の軌道混成が電子状態に大きく影響を与えていることが考えられる。一方で、高圧下の結晶構造解析により、系が金属的になった後にも常圧と同様の構造相転移が生じていることが分かった。これは金属的な領域でも電子・ホールの引力相互作用に起因した電子相が現れていることを示唆している。バンドギャップの開いた半導体領域から半金属領域まで同様の相転移が生じるということは、通常の CDW にはない励起子絶縁体の特徴的な振る舞いであり、本研究で明らかにした圧力温度に対する電子相図はこの系の電子状態を議論する上で非常に重要となると考えられる。更に、Ta₂NiSe₅ において常圧低温相及び高圧低温相で実現している電子相と、もう一つの励起子絶縁体候補物質 TiSe₂ で実現している電子相について、高圧下の物性やフォノンダイナミクスを比較し、両者の電子状態の類似性について議論した。