

赤外分光による励起子絶縁体の高圧下電子状態の研究

徳島大学

大学院社会産業理工学研究部 理工学域応用化学系

岡村 英一

Abstract

赤外放射光の利用研究では、放射光の高輝度性に起因する高い空間分解能や指向性を活用した、赤外顕微分光やマッピング、あるいは高圧発生セルや超伝導磁石など制限された試料環境での実験が行われている。ここでは、数万気圧の高圧力下の試料に対する赤外分光研究の最近の例として、励起子絶縁体候補物質である Ta_2NiSe_5 の研究結果を紹介する。

1. はじめに：赤外放射光の利用研究

赤外分光は、分子振動の研究などに用いられることが多い非常に汎用的な分光分析手法であり、ある程度の大きさをもつ試料の単純な透過・吸収測定であれば、市販の赤外分光装置（フーリエ変換赤外分光計、略称 FTIR）を用いることで、短時間で簡便に行うことができる。しかし、市販装置に内蔵されている赤外光源は、高熱の物体が電磁波を放射する黒体輻射を利用した熱光源であり、輝度は低い。一方、赤外放射光の輝度は熱光源よりも 2~3 桁高いため、試料上の微小領域に光強度を集中させたい測定（顕微測定やマッピング測定など）や、空間的に制限された試料空間（高圧発生セルや超伝導磁石）における測定では、赤外放射光を用いた測定が有利になる^[1]。SPRING-8 の赤外ビームライン BL43IR でも、赤外放射光の高輝度性を活かした様々な実験が行われてきた^[2]。以下では、高圧下の赤外分光研究の例として、励起子絶縁体候補物質である Ta_2NiSe_5 に対する筆者らの最近の研究^[3]を紹介する。

2. 励起子絶縁体とその候補物質 Ta_2NiSe_5

励起子絶縁体 (Excitonic insulator, EI) とは、電子 (e) と正孔 (h) がクーロン引力により多数の e-h 対 (励起子) を自発的に形成し、集団凝縮することによってフェルミ準位 (E_F) にギャップを生じるエキゾチックな絶縁体状態である^[4]。その存在は、まず 1960 年代に理論的に予測されたが、超伝導体において e-e 対 (クーパー対) が集団凝縮して超伝導ギャップを生じることとの類似性もあり、大きな関心を集めた。図

1 に、理論的に予測された EI の相図の概要を示す。EI の母体となる物質は半金属あるいは微小なギャップをもつ半導体であり、e-h 相関が無いときの 1 粒子エネルギーギャップを E_g と定義している。ここで $E_g > 0$ の場合 (相図の右側) は半導体であり、 $E_g < 0$ の場合 (相図の左側) はバンド重なりを持つ半金属である。 $E_g = 0$ 近傍の転移温度 T_c 以下で EI が形成され、図 1 の上部に示すように、バンド端の分散が平坦化することが EI の特徴的振る舞いであるとされた。

上記の理論的進展に対して、実験的に EI である可能性が指摘された物質は、長年にわたってごく少数しかなかった。ところが、2009 年に Wakisaka *et al.*^[5] は、層状物質 Ta_2NiSe_5 の角度分解光電子分光 (ARPES) の結果を報告し、低温で価電子帯の頂上平坦な分散を持つことなどから、この物質が EI である可能性が高いことを示した。なお、 Ta_2NiSe_5 においては、 T_c は

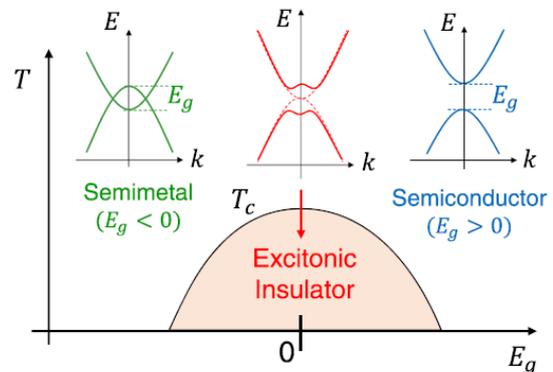


図 1 励起子絶縁体 (EI) の相図とバンド分散の概念図。
 T は温度を、 E_g は e-h 引力が無い場合の 1 粒子バンドギャップを表す。

高温での直方晶から低温での単斜晶へと構造相転移が起きる温度に一致する。つまり、より対称性の低い結晶構造への変化がEI相形成につながっているとされた。その後、Lu *et al.*^[6]はTa₂NiSe₅およびそのS置換系Ta₂Ni(Se, S)₅に対して電気抵抗などの測定を行った。そして彼らは、外部圧力やS置換によって図1のE_gをコントロールすることにより実験的な相図を構築し、図1の理論的相図とconsistentな結果であることから、Ta₂NiSe₅がEIであると結論している。その後、Ta₂NiSe₅の研究は世界的に活発になり、上記の2009年ARPES論文^[9]を引用する論文が2019年以降で約150報も出版されている。これらの研究の多くはTa₂NiSe₅がEIであることを支持しているが、一方で、EIであるとの同定を疑問視する論文も複数報告されている。例えば、e-h相関を仮定しなくても平坦なバンドが生じることや^[7]、結晶構造の対称性より、T_c以下の相でのエネルギーギャップは純粋にEI起源にはなり得ず、必ずバンド混成の効果が混ざること^[8]などが指摘されている。

このように、Ta₂NiSe₅のギャップ形成機構については、EI形成によるものとする考えが有力だが未解決となっている。そこで我々は、Ta₂NiSe₅に外部圧力を加えた上で、赤外分光によって測定した光学伝導度スペクトル[σ(ω)]上に観測されるエネルギーギャップの形状を、圧力(P)と温度(T)の関数として詳しく調べた^[3]。高圧下のTa₂NiSe₅の電気抵抗率や結晶構造についてはMatsubayashi *et al.*^[9]やNakano *et al.*^[10]によって詳しく調べられており、図2のように高圧下のEI相の消長と結晶構造の変化が密接に関連している。我々の実験では、図2の緑の点で表されたような(P, T)の値で赤外分光実験を行い、エネルギーギャップの変化を調べた。

3. 実験方法

実験に用いた試料は単結晶試料であり、光沢を持つ自然成長面(ac面)を機械研磨せずそのまま用いて反射率測定を行った。試料への高圧力の印加はダイヤモンド・アンビル・セル(Diamond anvil cell, DAC)を用いて行った。DACは高圧下の様々な実験で用いられているが、本研究では光反射率の測定を行うため、図3の模式図に示すように、試料面をダイヤモンドの

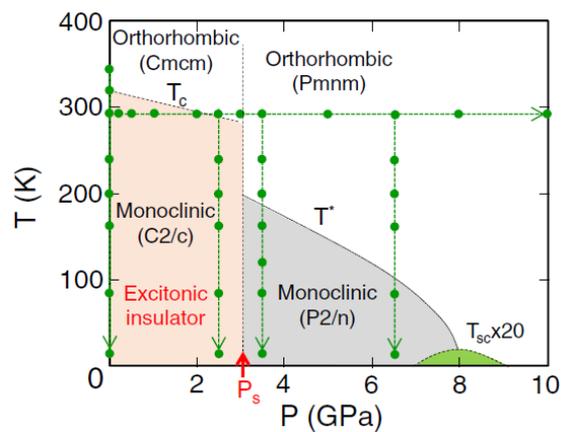


図2 Ta₂NiSe₅の温度(T) - 圧力(P)相図^[3]。この相図はMatsubayashi *et al.*^[9]による電気抵抗の実験と、Nakano *et al.*^[10]による精密構造解析実験により求められた。緑色の点は、我々が光学伝導度の測定を行った(P, T)点を示す。

キュレット面に密着させ、KBr粉末を圧力媒体として封入した。また、金のフィルムを試料と共にDAC内に封入し、試料上で測定したスペクトルを金フィルム上で測定したスペクトルで割り算することによって反射率スペクトルR(ω)を測定した。Ta₂NiSe₅の実験では、先端平坦面(キュレット面)直径が0.8 mmのダイヤモンドを用いることで、10 GPa(ほぼ10万気圧)までの圧力を印加した。得られたR(ω)から、ダイヤモンドの屈折率を考慮したKramers-Kronig解析^[11]を行うことにより、σ(ω)スペクトルを導出した。また、試料の圧力は、試料と共に封入したルビー片を用いてルビー蛍光法で測定した。高圧下の反射分光実験はSPring-8の赤外ビームラインBL43IRにて、遠赤外から中赤外、近赤外領域にかけて(波数200-9000 cm⁻¹、光子エネルギー0.025-1.1 eV)行った。BL43IRにおける高圧赤外分光実験の詳細については、すでに解説

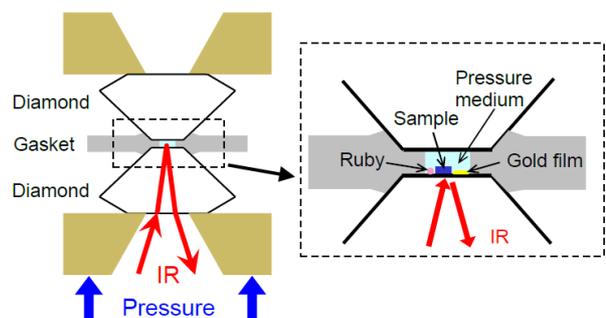


図3 DACを用いた高圧下の反射スペクトル測定の概念図^[12,13]。

が出版されているので、そちらを参照されたい^[12, 13]。

4. 実験結果

図4に、高圧下で測定された Ta_2NiSe_5 の赤外反射スペクトルを示す。2.5 GPa においては、0.3 eV 以下の光子エネルギーでスペクトルが顕著な温度依存性を示しているが、圧力が 3.5 GPa、6.5 GPa と増加するに従い、温度依存性が小さくなっていることがわかる。次に図5に、図4の反射スペクトルの解析から求めた光学伝導度スペクトル $\sigma(\omega)$ を、常圧での結果と合わせて示す。図5 (a) の常圧データでは、冷却に伴い低エネルギー領域の $\sigma(\omega)$ が減少し、明確なエネルギーギャップが形成されている。ギャップの大きさは、赤い矢印で示されている $\sigma(\omega)$ の立ち上がり (Onset) で定義すると、約 0.18 eV である。また、青い矢印で示すように、約 0.38 eV に中心を持つ顕著なピークが観測されている。このピークは EI 状態の形成のためにバンドが平坦化した結果、吸収端の状態密度が増加した結果と考えられ^[14]、エネルギーギャップ越しの電

子励起における励起子効果を強く反映していると考えられる。次に図5 (b) の 2.5 GPa では、冷却に伴い低エネルギー領域の $\sigma(\omega)$ が減少する振る舞いが常圧と同様に見られるが、 $\sigma(\omega)$ の減少するエネルギー範囲が、常圧に比べてずっと狭くなっていることがわかる。赤い矢印で示す $\sigma(\omega)$ の立ち上がりは 0.06 eV であり、常圧の 0.18 eV よりも大幅に小さくなっている。また、常圧に比べて励起子効果を反映したピークが大幅に抑制され、もはやピークの存在自身が不明瞭となっている。すなわち、2.5 GPa ではエネルギーギャップはまだ形成されるものの、励起子効果は弱くなっていることを示唆している。この結果は、2.5 GPa という圧力が図2の相図で EI 相が消失する直前の圧力領域であることと対応していると考えられる。次に図5 (c) の圧力 3.5 GPa になると、冷却に伴い低エネルギー領域での $\sigma(\omega)$ の減少はまだ見られるが、最低測定温度の 8 K になっても $\sigma(\omega)$ がゼロ付近まで落ち込

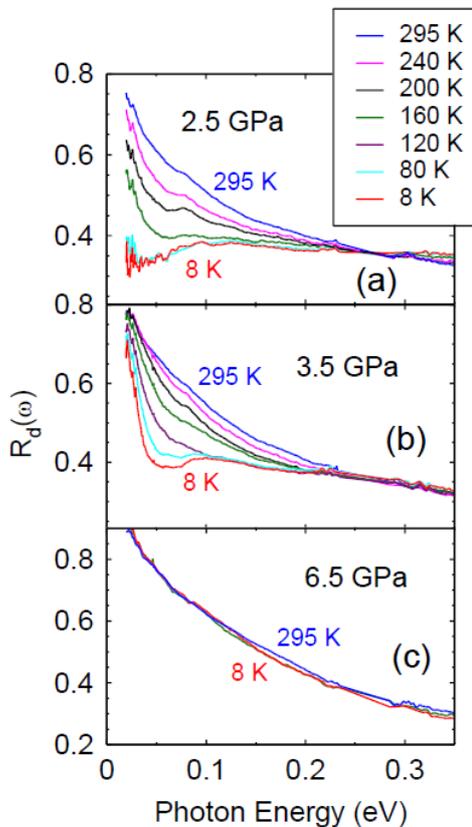


図4 DAC を用いて外部圧力 (a) 2.5 GPa、(b) 3.5 GPa、(c) 6.5 GPa で測定された Ta_2NiSe_5 の赤外反射率スペクトル^[3]。

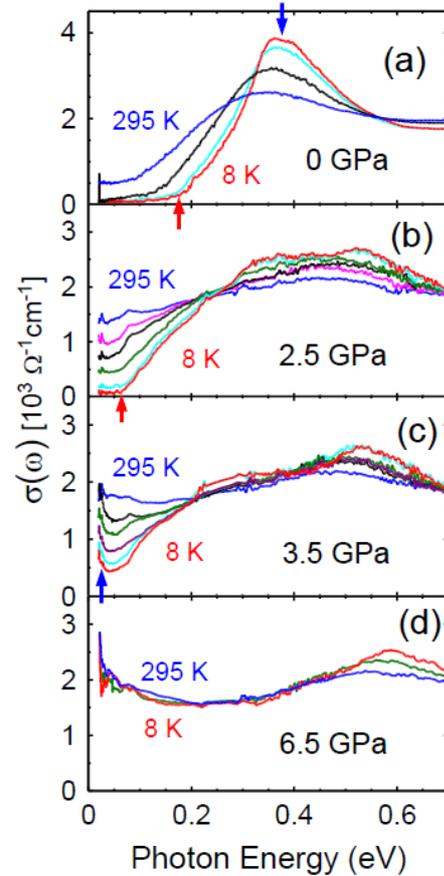


図5 Ta_2NiSe_5 の (a) 常圧 (0 GPa)、(b) 2.5 GPa、(c) 3.5 GPa、(d) 6.5 GPa における光学伝導度 $\sigma(\omega)$ ^[3]。各スペクトルの色と測定温度の対応は、図4のそれと同じである。

まず、有限な値が残っている。また、8 K でもゼロエネルギーに向けて増加する成分 (図中の青い矢印) が見られるが、これは自由キャリアによる応答 (ドルーデ応答) であると考えられる。つまり、3.5 GPa では E_g に有限な状態密度があり、エネルギーギャップはもはや不完全なものになっている。この結果より、3.5 GPa では Ta_2NiSe_5 はもはや絶縁体ではなく、半金属的な電子状態になっていることがわかる。図 2 の相図では、3.5 GPa は EI 相の外に出たすぐの所にあり、まだギャップによる状態密度の落ち込みは残っているが、金属的な電子状態になっているという上述の結果は、この相図とよく対応していると考えられる。最後に図 5 (d) の圧力 6.5 GPa では、室温から 8 K まで $\sigma(\omega)$ の変化はほとんどなく、低温でのエネルギーギャップは完全に消失しており金属的なスペクトルになっている。

さらにエネルギーギャップの振る舞いを詳しく調

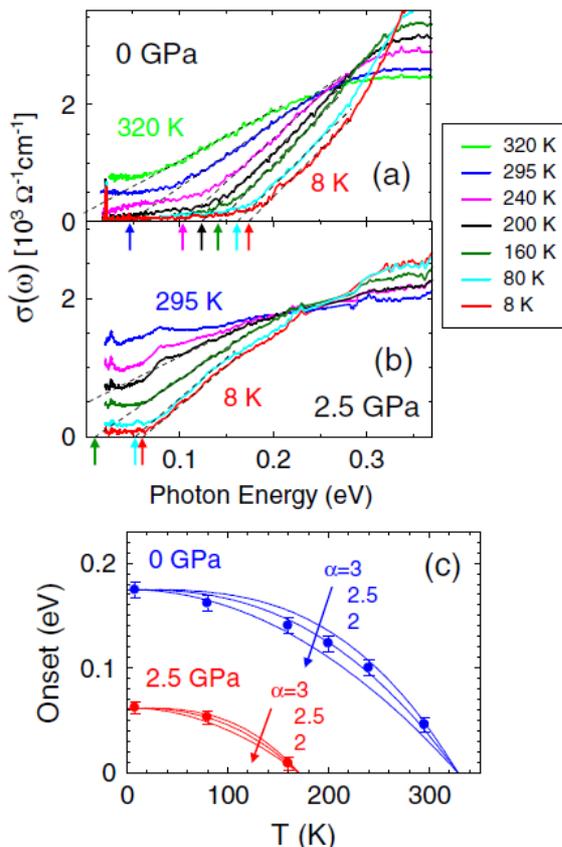


図 6 Ta_2NiSe_5 の $\sigma(\omega)$ におけるエネルギーギャップの詳細な解析^[3]。(a) 常圧 (0 GPa) および (b) 2.5 GPa における $\sigma(\omega)$ の立ち上がりの見積り。矢印は立ち上がりの位置を示す。(c) 立ち上がり (Onset) の温度依存性。 α については本文参照のこと。

べるため、常圧および 2.5 GPa での $\sigma(\omega)$ の温度変化をより詳しく表示したものを、図 6 (a), (b) にそれぞれ示す。これらのグラフに示すように、 $\sigma(\omega)$ においてエネルギーギャップが発達する過程で、スペクトルが直線状に変化している部分の外挿 (図中の破線) と横軸との交点を、 $\sigma(\omega)$ の立ち上がり (Onset) と見なしている (図中の矢印)。そして、図 6 (c) では、この立ち上がりのエネルギーを温度 T に対してプロットしている。この立ち上がりをエネルギーギャップの大きさ Δ と見なすと、 Δ と T の間には

$$\Delta(T) = \Delta(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^\alpha \right] \quad (1)$$

という関係が成り立っているように見える^[14]。そこで、図 6 (c) では実験データに加えて、(1) 式で $\alpha = 2.0$ 、2.5、3.0 の場合のグラフをそれぞれ表示している。常圧 (0 GPa) では、実験データは $\alpha = 2.5$ に近いがどれとも完全に一致せず、単一の α の値では記述できないように見えるが、先行研究^[14]で報告された $\alpha = 2.0$ と近い結果になっている。一方で、圧力 2.5 GPa のデータは $\alpha = 2.5$ に近いが、どの値でもほぼ合っているように見える。また、常圧と 2.5 GPa での振る舞いはよく似ており、常圧と 2.5 GPa で α の値に違いがあるか否かは、今回のデータの精度では判断できず、両者の温度依存性は定性的にはほぼ同じと言える。また、図 6 (c) のデータを (1) 式でフィッティングして得られた T_c の値は、常圧で $T_c = 328$ K、2.5 GPa で $T_c = 170$ K である。このうち、常圧での T_c は EI 転移が起きると考えられている構造相転移の温度に等しく、構造相転移と共に EI ギャップが成長する描像と consistent である。一方、2.5 GPa での $T_c = 170$ K は常圧での 328 K の半分程度である。この結果は、2.5 GPa でのギャップ幅 0.062 eV が常圧の 0.18 eV に比べてずっと小さく、電子の熱励起がより低温にならないと収まらないことに起因すると考えられる。

(ボルツマン定数を k_B とすると、熱エネルギー $k_B T$ は 80 K で 0.0069 eV、160 K で 0.014 eV であり、ギャップ幅 0.062 eV の半分で与えられる活性化エネルギーに対する割合はそれぞれ 0.22、0.44 である。この割合が 0.2 以下で熱励起が急激に減少するため、160 K から 80 K への冷却で $\sigma(\omega)$ のギャップが明確になることと consistent である。)

上述したように、2.5 GPa におけるギャップ幅 0.062 eV は、常圧でのギャップ幅 0.18 eV に比べてずっと小さい。一方、構造相転移がおきる温度は常圧での 328 K から 2.5 GPa での約 290 K まで、1 割程度しか下がっていない。すなわち、加圧によるギャップ幅の抑制は、加圧による構造相転移の抑制と比べてずっと強くなっている。つまり、加圧によるギャップ幅の減少は、構造相転移温度のそれとスケールしておらず、この結果は 2.5 GPa でのギャップが純粋に EI 由来ではないことを示唆するように見える。さらに、EI 相のすぐ外側に出た 3.5 GPa ではギャップが埋まって不完全になる結果 [図 5 (c)] と合わせると、2.5 GPa で生き残っているギャップはバンド混成による寄与で、常圧のギャップ幅 (0.18 eV) から 2.5 GPa のギャップ幅 (0.062 eV) へ減少した分が励起子効果と関係しているとの推測もできる。実際はバンド混成によるギャップも圧力に依存するはずであり、現実の状況は非常に複雑である。今後、より詳しく実験データを理解するためには、励起子相関とバンド混成の両方の圧力効果を取り込んだギャップ形成に対する、ミクロな視点からのモデルが必要と考えられる。

5. おわりに

筆者らが最近 SPring-8 の赤外ビームライン BL43IR を利用して行った、EI 候補物質 Ta_2NiSe_5 に関する研究結果を報告した。特に、10 GPa におよぶ高圧下かつ低温での赤外分光実験から光学伝導度 $\sigma(\omega)$ を導出し、常圧で明確に観測されているエネルギーギャップが、圧力によって抑制されていく様子を詳しく調べた結果について解説した。高圧力の印加は、結晶における原子間隔をクリーンに (化学置換によって結晶を乱すことなく)、かつ連続的に制御できる有用な実験方法であり、高圧下で様々な興味深い物性が見いだされている。物性の起源となるミクロな電子状態は、例えば ARPES や STM (走査トンネル顕微鏡) などを用いて盛んに研究されているが、これらの手法は高圧セルに封入された試料に対して行うのは技術的に困難である。一方、本研究で用いた高圧下の赤外分光手法によれば、高圧下で E_F 近傍の電子状態を 1 meV 程度の高いエネルギー分解能で調べることができる。従って、今後も様々な物質系に対してこの手

法を用いて、高圧下で現れる特異な電子状態の研究が進展することが期待される。

本研究は BL43IR を用いて、課題番号 2013A1085、2015B1698、2016A1166、2017A1163、2017A1164 の下で行われました。ビームラインサイエンティストの池本夕佳氏、森脇太郎氏、早稲田大学の溝川貴司氏を始めとする共同研究者の方々に深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] S. Kimura and H. Okamura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 021004.
- [2] 岡村英一他: 日本赤外線学会誌 **28** (2018) 48.
- [3] H. Okamura *et al.*: *Phys. Rev. B* **107** (2023) 045141.
- [4] 太田幸則他: 固体物理 **52** (2017) 119.
- [5] Y. Wakisaka *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 026402.
- [6] Y. F. Lu *et al.*: *Nat. Commun.* **8** (2017) 14408.
- [7] M. D. Watson *et al.*: *Phys. Rev. Res.* **2** (2020) 013236.
- [8] A. Subedi: *Phys. Rev. Mater* **4** (2020) 083601.
- [9] K. Matsubayashi *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **90** (2021) 074706.
- [10] A. Nakano *et al.*: *IUCrJ* **5** (2018) 158.
- [11] H. Okamura: *J. Phys.: Conf. Ser.* **359** (2012) 012013.
- [12] 岡村英一: 高圧力の科学と技術 **25** (2015) 11.
- [13] H. Okamura *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017) 05FA11.
- [14] Y.-S. Seo *et al.*: *Sci. Rep.* **8** (2018) 11961.

岡村 英一 OKAMURA Hidekazu

徳島大学
大学院社会産業理工学研究部 理工学域応用化学系
〒770-8506 徳島県徳島市南常三島町 2-1
TEL : 088-656-9444
e-mail : ho@tokushima-u.ac.jp