

# 電子と正孔が結合した絶縁体において実現した光誘起半金属状態

極限コヒーレント光科学研究センター 岡崎 浩三

光を用いて物質の性質を自在に操る、というのが固体物理学における目標の一つとなっている。これによって超高速で環境に優しい光デバイスが実現できると考えられるからである。しかしながら、単に熱平衡状態における高温相に対応する高エントロピー相ではない相への光誘起相転移の実現は一般には難しい。本研究では、励起子絶縁体と呼ばれる相を含む  $\text{Ta}_2\text{Ni}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_5$  において時間・角度分解光電子分光 (time- and angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) という手法を用いて光誘起絶縁体-金属転移の直接観測を実現した[1]。また、この系の動的性質からは、金属相への転移の時間スケールに励起子関連の遮蔽効果が果たす重要な役割を決定することができた。直接ギャップ型の励起子絶縁体において思いがけなく観測された非平衡金属状態は、電子-正孔結合系における光によるバンド制御という技術確立に向けた新たな道を切り拓くものと期待される。

## 研究背景

### 励起子絶縁体

半金属やバンドギャップが小さい半導体では、価電子帯の正孔と伝導帯の電子が、クーロン相互作用の遮蔽が弱いことによる束縛状態、すなわち励起子状態を形成することがある。励起子は電子と正孔の結合の強さが弱いか強いかによって、Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 型、もしくは Bose-Einstein 凝縮 (BEC) 型に凝縮することがある。このような基底状態は、“励起子絶縁体”と理論的に予言されている[2]。図 1a は、理論的に予言されている励起子絶縁体の相図を本研究や最近の研究の進展に従って一部改変したものである。最も典型的な励起子絶縁体の候補物質として、 $1T\text{-TiSe}_2$  という物質が挙げられる[3,4]。この物質は、価電子帯の頂上と伝導帯の底が Brillouin zone 内の異なる場所に位置する間接型のバンド構造を持つ半金属であるが、 $2\times 2\times 2$  の格子歪みを伴う電荷秩序相転移を示すことで、電子と正孔が結合して図 1a における BCS 型の励起子絶縁体になると考えられている。しかしながら、間接型のバンド構造を持つ物質では励起子絶縁体となる際に電荷秩序形成によるバンドの折り畳みが必要になってしまうこ

とから、その基底状態が励起子絶縁体相であるのか電荷秩序相であるのかの判別が本質的に難しい。また、間接型のバンド構造は将来的な応用を見据えた“光による制御”という観点からも不利であると考えられる。

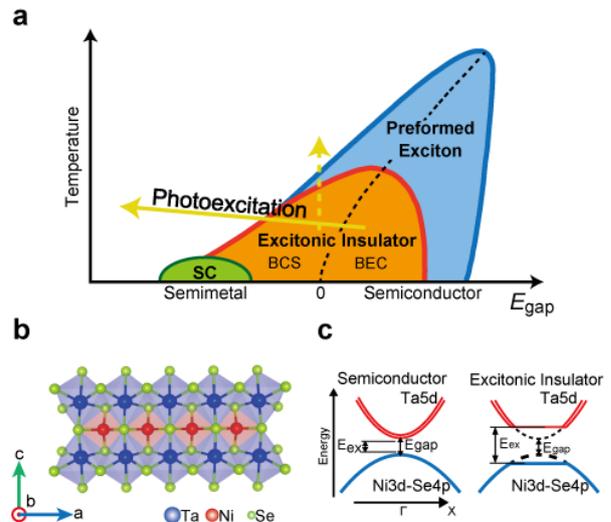


図 1. 励起子絶縁体の相図と  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の結晶構造と電子構造 a. 励起子絶縁体の相図. b.  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の結晶構造. c. バンド構造のポンチ絵.

一方、本研究で対象とした  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  は、唯一の BEC 型励起子絶縁体の候補と考えられており、図 1b に示すように a 軸方向に伸びた Ni の鎖 1 本と Ta の鎖 2 本からなる擬一次元結晶構造を持つ。価電子帯は Ni 3d 軌道と Se 4p 軌道の混成軌道、伝導帯は Ta 5d 軌道から成り、高温では直接ギャップを持つ半導体となる[5-7]。328 K で高温相の斜方晶から低温相の単斜晶へと構造相転移を起こすが、 $1T\text{-TiSe}_2$  のような電荷秩序は示さない。一方、角度分解光電子分光 (ARPES) からは価電子帯のバンドの顕著な平坦化が確認されることから、BEC 型の励起子絶縁体相の証拠と考えられている[8-11]。このような電子構造を模式的に示したのが図 1c である。

### バンドギャップの起源の分類

本研究の当初の目的は、ARPES という手法を用いて  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  が励起子絶縁体である証拠を得ることであった。



ということが強く示唆される。対照的に、通常の半導体と考えられる  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  ではその時間スケールは時間分解能程度に速く、励起強度依存性を示さない。以上の結果から、 $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  が励起子絶縁体であるという証拠が得られたと考えられる。

### 光誘起金属相

さらに我々は、TARPES スペクトルの時間変化を詳細に調べることで励起子絶縁体である  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  がポンプ光を照射することで金属化することを見出した。図 3 は励起密度  $1.56 \text{ mJ/cm}^2$  で励起した際の、励起前後での TARPES スペクトルの時間変化を示している。励起前のスペクトルでは励起子絶縁体特有の平坦バンドが確認できるのに対し、励起後のスペクトルでは、赤と青の放物線で示すようにフェルミ準位を横切る電子バンドと正孔バンドが現れていることがわかる。これは光励起によって金属化したことの紛れも無い証拠と考えられる。さらに、熱平衡状態では  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  には高温においても金属相が存在しない[14]ことから、我々が発見した光誘起金属相は熱平衡状態では存在し得ない、光誘起特有の相であると言える。

この光誘起絶縁体-金属転移のメカニズムと、この光誘起相転移の実現が  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の基本物性にどのように関係しているか等のより詳細な議論については文献[1]を参照して頂きたい。我々の成果は、絶縁体を金属に、金属を超伝導体にするなど、光で物性を自在に制御するという究極の目標実現への確かな礎になると考えている。

### 謝辞

本研究は以下の方々(小川 優、鈴木 剛、山本 貴士、染谷 隆史、道前 翔矢、渡邊 真莉、魯 楊帆、野原 実、高木 英典、片山 尚幸、澤 博、藤澤 正美、金井 輝人、石井 順久、板谷 治郎、溝川 貴司、辛 埴 各氏)との共同研究である。また、文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業「光・量子融合連携研究開発プログラム」、JSPS 科研費基盤研究(JP25220707, JP26610095)の助成のもとに行われた。ここに感謝申し上げます。

### 参考文献

[1] K. Okazaki *et al.*, Nat. Commun. **9**, 4322 (2018).  
[2] M. F. Mott, Philos. Mag. **6**, 287 (1961).  
[3] H. Cercellier, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 146403 (2007).  
[4] C. Monney *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 045116 (2009).

[5] F. J. Di Salvo *et al.* J. Less Common Metals **116**, 51 (1986).  
[6] S. Sunshine and J. Ibers, Inorg. Chem. **24**, 3611 (1985).  
[7] A. Nakano *et al.*, IUCrJ **5**, 158 (2018).  
[8] Y. Wakisaka, *et al.* Phys. Rev. Lett. **103**, 026402 (2009).  
[9] T. Kaneko, T. Toriyama, T. Konishi, and Y. Ohta, Phys. Rev. B **87**, 035121 (2013).  
[10] K. Seki *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 155116 (2014).  
[11] Y. Wakisaka *et al.*, J. Supercond. Nov. Magn. **25**, 1231 (2012).  
[12] T. Rohwer *et al.*, Nature **471**, 490–493 (2011).  
[13] S. Hellmann *et al.*, Nat. Commun. **3**, 1069 (2012).  
[14] Y. F. Lu *et al.*, Nat. Commun. **8**, 14408 (2017).

