

機関番号：32661

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654111

研究課題名(和文)有機導体で実現する相対論的電子系の電子状態と出現機構

研究課題名(英文)Mechanism of zero gap electronic states in organic conductor

研究代表者

西尾 豊(Nishio, Yutaka)

東邦大学・理学部・教授

研究者番号：20172629

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では金属でも半導体でもない新しい伝導体のzero gap 伝導体で最も特徴的な電子構造である価電子帯と伝導体の接点のディラック点近傍で相対論的量子に特徴的な線形分散関係が成り立っているのか直接的に調べるため、圧力下で熱起電力を測定することを試みた。その結果、低圧側では電荷秩序形成に伴って存在するフェルミ準位でのgapによるゼーベック係数の消滅が観測され、高圧のzero gap状態ではgapは消滅し、ディラック点から5meVの範囲ではほぼ線形分散関係を満たすゼーベック係数の温度依存性が観測された。さらに1meV以内のごく近傍では電子間相互作用等による状態密度の減少が初めて観測された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have studied the thermo electric power under hydrostatic pressure up to 1.6 GPa to clarify the electronic state characteristic to the new type zero gap states around the Dirac point, where the conduction band contact with the valence band. We developed the TEP measurements system under hydro static pressure. Under weak pressure region, we observed the rapid reduction of Seebeck coefficient due to the charge ordered gap formation. Above 1.3 GPa, slow reduction of Seebeck coefficient below 50 K represent that reduction of the density of states at the Dirac point caused by the linear dispersion. We have clarified that the density of states (DOS) shows the linear deviates from the linear energy dependence expected in a ZGS system and shows the asymmetry of the electronic structure around the Dirac point. These experimental results provide crucial information on the fundamental nature of the ZGS in this bulk system.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：ゼロギャップ伝導体 線形分散 電子状態 熱起電力 有機伝導体

1. 研究開始当初の背景

半導体でも金属でもない新しい伝導体であるゼロギャップ伝導体は単層グラフェンを中心として研究が始められ、ガイムらが2010年にノーベル賞を獲得して注目された。我々はグラフェンと同様ゼロギャップ伝導体として新しい伝導性を持つ α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の特殊性をグラフェンが発見されるより前に注目し研究を続けてきた。 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ はゼロギャップ伝導体として唯一バルクな物質であるため、その特殊な電子状態の解明に研究上有利な側面を持っている。しかしながら1.5 GPa以上の高圧力下でなければゼロギャップ状態が実現しないため、電気伝導など限られた実験しか行われてこなかった。そのため単層グラフェンでは単層であるがゆえに評価不可能な電子状態の解明が α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の系では可能であるにもかかわらず、研究開始前には試みても来なかった。

2. 研究の目的

α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 系では伝導帯と価電子帯の対称性の違いから、大きな化学ポテンシャルの温度変化があることが分かってきた。この温度変化を利用して化学ポテンシャルをディラック点の上から下へと掃引できることに着目した。化学ポテンシャル近傍の電子状態密度の情報を反映した熱起電力の温度変化を評価し、ボルツマン方程式を用いて電子の状態密度のエネルギー依存性を定量的に見積もり、電子状態を評価することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、初めに圧力下での熱起電力測定を可能とさせるシステムの構築を行った。このシステムを用いて無加圧での測定との比較を行い、圧力中での熱起電力が測定可能なことを確かめた。本研究では圧力中の熱起電力測定は初めての試みであったため、4 Kまで測定可能な熱起電力システムの開発を目指した。測定システムは、加圧システムとしてCuBeクランプ型圧力セル、圧力媒体としてダフニン 7373、温度差検出センサーとしてクロメル コンスタンタン熱電対温度計を、熱起電力検出には金線から構成される。試料の両端の温度差を1 K程度に調節しながら測定を行った。

(2) 加圧により電荷秩序相を抑制させ、その転移温度の圧力依存性から、圧力下での熱起電力測定の評価を行いながら、ゼロギャップ伝導体への移行を確かめた。

4. 研究成果

(1) 圧力媒体中におかれた低圧力領域での試料の熱起電力結果を図1に示す。0.2 GPaの圧力中では約135 Kで電荷秩序に伴う急激な起電力の低下が観測された。これは先に測定されたK.Benderらが無加圧下で報告した熱起電力の結果と定量的に一致する。すなわち本研究において開発した熱起電力システムで測定を行なった結果、電荷秩序に伴う金属絶縁体転移を観測できた。このようなことから常圧下の熱起電力システムの構築に成功したと言える。さらに転移点近傍には熱起電力の小さなピークが観測される。これは同じ結晶方位で測定した電気伝導から見つかった電荷秩序形成に伴う伝導度異方性の変化を検出したものと考えられる。伝導度の測定ではピークの高さが測定方向に大きく依存していることから、電荷秩序相の形成のため絶縁体化が起こる過程で、伝導度の異方性が変わることが伝導度のピークの原因と考えられている。また絶縁体化の過程でゼーベック係数の急激な減少と符号の反転が起こる。この絶縁体化の振る舞いは半導体でみられる活性エネルギー $\Delta E/k_B T$ に依存して観測される熱起電力の急激な増大とは大きく異なり、状態密度の急激な消失による熱起電力の消滅であると考えられる。

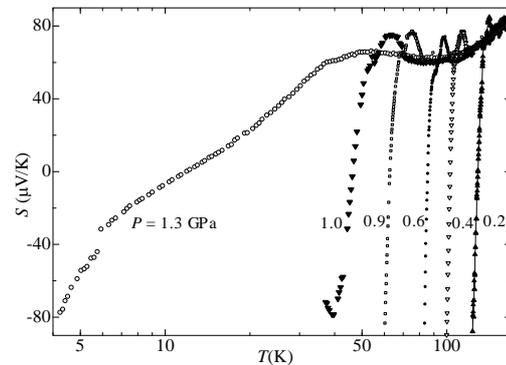


図 1. ゼーベック係数の温度依存性

0.2 GPa から加圧すると、ピーク構造を保ちながら転移温度が低温側にシフトしていることがわかる。すなわち以前、電気抵抗から報告されていた加圧による電荷秩序形成温度の低下が熱起電力測定からも確認できた。1.3 GPa 未満の圧力領域では電荷秩序形成に伴う起電力の低下が減少する。これに対し、1.3~1.6 GPa の高圧力領域では50K 付近に山を持ち、滑らかな熱起電力の減少が観測され、約10 K 付近で符号反転が見られた(図1 参照)。この圧力領域ではゼロギャップ状態が実現していると考えられる。この圧力領域では全温度領域で緩やかな熱起電力変化しか観測されず、高温部からゼロギャップ状態が実現していることを示唆している。これらの実験結果から、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ は加圧に伴い電荷秩序に伴う金属絶縁体転移が抑制され、1.3 GPa 以上の圧力下でゼロギャップ状態が安

定していると考えている。ホール効果により田嶋らが観測したホール電圧の温度依存性を支持する結果となった。

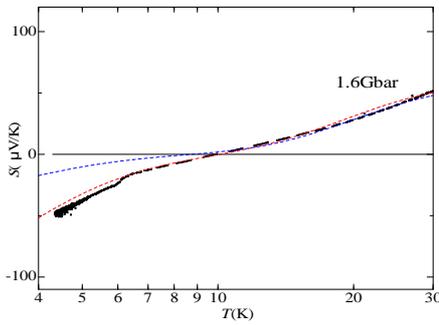


図 2 (a) 有機伝導体 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ のゼロギャップ状態における熱起電力の温度依存性

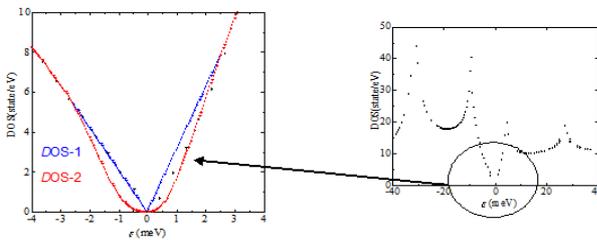


図 2 (b)

図 2 (c)

青線は強束縛近似のバンド計算(図 2(c))を基にディラック点近傍を線形分散で近似した計算結果(図 2(b)の青線)、赤はゼーベック係数に最も良い一致を与える状態密度を表す。

(2) 次に他の実験からゼロギャップ状態への移行が完了しているものと考えられる 1.6 GPa での熱起電力の温度依存性を図 2 に示した。電荷秩序相へ転移する際に状態密度の急激な消失による熱起電力の減少と符号転換がみられるのに対し、ゼロギャップ伝導体相では緩やかな熱起電力の減少と緩やかな符号反転が観測された。

この特徴的な温度依存性を理解するため、強束縛近似を用いた状態密度、化学ポテンシャルの温度依存性、散乱効果が極めて小さいという仮定を基に計算を行なった。通常の金属とは電子構造が大きく異なるため、金属に適用される熱起電力の式は応用できない。このためボルツマンの輸送方程式をもちいてゼーベック係数の再現を試みた。この再現において必要な知見として化学ポテンシャルの温度依存性である。符号反転を引き起こすためには電子の占有、非占有の境となる化学ポテンシャルがゼロギャップ相の最も特徴的な接触ポイントを温度上昇により通り過ぎないことには実現不可能である。またこのような化学ポテンシャルの温度依存性はディラック点を境として上下のバンドが非対称的な状態密度を有しており、電子側の状態密度がホール側の状態密度より大きい必要がある。この仮定の下、まずもっと

も簡単な強束縛近似の状態密度 Density of States (DOS)を用いて再現させてみた。フィッティングしたものが図 2 の青線となる。高温部においてはほぼ再現できるが、符号逆転する温度領域より低温では大きな違いが観測された。これを改善するためディラック点近傍 ($|\epsilon| < 2$ meV) では状態密度を補正すると実験結果をよりよく再現することができる(図 2 参照)。再現に用いた状態密度はディラック点中心としたエネルギーに対し非対称であり、この非対称性が化学ポテンシャルの温度依存性を決めていることがわかる。また状態密度のエネルギー依存性から評価した電子とホールのフェルミ速度 $v_{Fh} = 2.8 \times 10^4$ m/s、 $v_{Fe} = 2.4 \times 10^4$ m/s は、磁気抵抗から得られたものとよく一致した。このようにディラック点近傍でゼロギャップ伝導体に特徴的な線形分散の関係がディラック点から 2 meV 以内で変更を受け通常の電子系よりはさらにゆっくりした状態密度のエネルギー依存性が見られる。これに関しては電子間相互作用による効果であるとする理論的論文が発表されているが、ディラック点近傍に小さなエネルギーギャップができかかっているととも考えられる。

このような、電子状態を定量的に評価するうえで最も重要なパラメーターである電子状態密度の情報は東京大学 鹿野田研究室のグループによる NMR の情報しかない。しかも NMR 測定を実施するうえで必ず磁場印加をしなければならず、このためゼロ磁場での電子状態の測定が不可能である。このため次で述べる軌道効果であるランダウ準位の発生およびスピン効果であるゼーマン分裂が避けられない。この点本研究で行ったゼーベック効果は現時点では唯一コンタクト近傍の電子状態を定量的に評価可能なパラメーターとなることが明らかとなった。

(3) 本研究では、ゼロ磁場の他に磁場中の熱起電力測定を行った。図 3 (a)には 7 T までの磁場の印加の下でのゼーベック係数を示した。

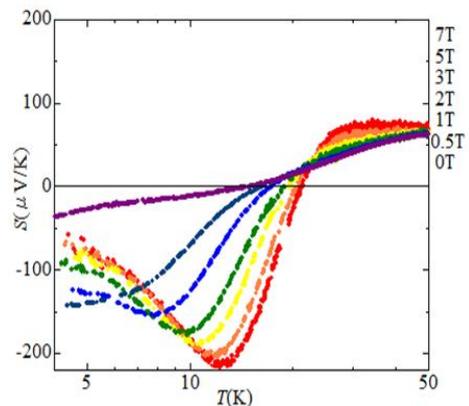


図 3 (a) 有機伝導体 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ のゼロギャップ状態における各磁場中での熱起電力の温度依存性。

ゼロ磁場では 10 K 付近で緩やかな符号反転する熱起電力が観測されていたが、1 T の弱い磁場を印加しただけで、10 K 以下の低温領域で、 $100 \mu\text{V/K}$ を超える大きな熱起電力へ変わっている。磁場の増大と共に、マイナス符号を持つ熱起電力が大きく増大し、7 T では $200 \mu\text{V/K}$ にも上る巨大なゼーベック係数が観測されている。

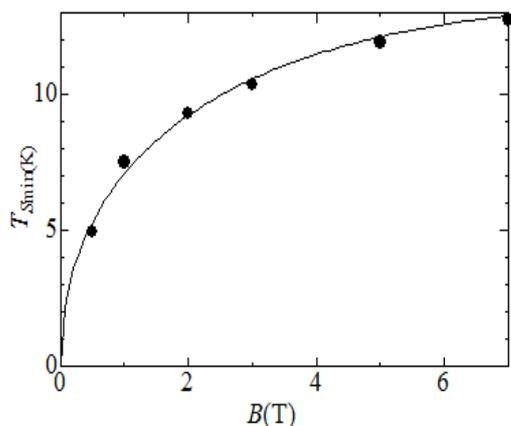


図 3 (b) 図 3 (a) で求めた熱起電力の最小値を示す温度 T_{Smin} を外部磁場に対して示したもの。実線はランダウ準位とゼーマン分裂を用いて量子極限条件を曲線でしめした。用いたパラメーターは g 因子の 2 とフェルミ速度 v_{Fe}, v_{Fh} の 3 つである。

この増大の起源を探るため、得られた熱起電力の最小値(谷)を各磁場に対して温度 T_{min} を黒丸(●)でプロットした。ディラック点近傍にある $N = 0$ と ± 1 のランダウ準位がゼーマン分裂により分裂したエネルギー幅 $\Delta E/k_B$ をこのグラフの中に実線で表した。ここでフィティングを行う際、電子の g 因子を 2 とし、ランダウ準位の量子化のパラメーターとしてフェルミ速度がある。これらのパラメーターは田嶋らの見積もり 20% 以内の範囲で一致しており、定量的にも考えられる範囲内である。このように、強磁場かつ低温では量子極限状態が実現している仮定することで実験結果と分裂幅の一致はよい一致を示した。このことは磁場中で観測される大きな熱起電力が磁場による軌道の量子化が原因で起こっていることが明らかとなった。通常の金属でも 10 T 以上の強磁場、1 K 以下の極低温ではこのような軌道の量子化などの量子効果が見られることがあるが、ゼロギャップ伝導体は通常の金属では等エネルギー間隔でランダウ準位が形成されるのに対し、 B に比例し、弱磁場でも大きなエネルギー分裂となるため、大きな熱起電力として観測されるものと考えられる。

まとめ

現在唯一バルクな物質で実現しているゼロギャップ状態の電子構造を評価するため、本研究では圧力下で熱起電力測定を行った。低圧領域の測定結果と無加圧の測定から報告されているデータを比較し、測定システムの評価を行った後、低圧側で観測される電荷秩序の状態密度の消失を確認した。高圧領域では低圧側でみられる電荷秩序形成による兆候は全くなくなり、10 K 近傍で符号反転するゼロギャップ状態に特徴的な温度変化が観測された。この温度変化をボルツマン方程式に立ち戻るとともに、化学ポテンシャルの温度依存性を積極的に利用し、ディラック点近傍の電子状態を定量的分析可能であることを明らかにした。この結果、今まで不明であったディラック点の電子の分散関係が理論的に期待されてきた線形のものより、ディラック点近傍 ($|\varepsilon| < 2 \text{ meV}$) で少し変更されることを見出した。また磁場印加により、ランダウ準位の形成によりできたゼロモードの準位の起因する大きなゼーベック係数を発見した。この係数を導く際に磁場の反転に対して反転するネルンスト効果がゼーベック係数以上に大きいことを合わせて見つけている。これらの効果は通常の金属の電子状態で期待される現象とは大きく異なっており、ゼロギャップ伝導体に最も特徴的な量子効果であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6 件)

- Koji Kajita, Yutaka Nishio, Naoya Tajima, Yoshikazu Suzumura, Akito Kobayashi, Molecular Dirac Fermion Systems -Theoretical and Experimental Approaches-, JPSJ Invited Review Papers, 査読有, **83** (2014) in press
- Ryuichi Kitamura, Naoya Tajima, Koji Kajita, Reizo Kato, Masafumi Tamura, Toshio Naito, Yutaka Nishio, Thermoelectric Power of Multi-layered Massless Dirac Fermion System α -(BEDT-TTF)₂I₃—Charge Ordering and Zero-Gap States—, JPS Conf. Proc, 査読有, 1 (2014) 012097-1-012097-4
- Naoya Tajima, Yutaka Nishio, Koji Kajita, “Transport Phenomena in Multilayered Massless Dirac Fermion System α -(BEDT-TTF)₂I₃”, Crystals, 査読有, **2** (2012), 643-661

〔学会発表〕(計17件)

山内貴弘, 小澤拓弥, 田嶋尚也, 須田理行, 川相義高, 山本浩史, 加藤礼三, 西尾豊, 梶田晃示: 分子性 Dirac 電子系への正孔注入効果と量子伝導現象. 日本物理学会, 2014/03/29, 東海大湘南キャンパス

山内貴弘, 田嶋尚也, 須田理行, 川相義高, 山本浩史, 加藤礼三, 西尾豊, 梶田晃示: 多層 Dirac 電子系における量子ホール状態と量子ネルンスト効果. 日本物理学会, 2013/09/26, 徳島大学

Ryuichi Kitamura, Naoya Tajima, Koji Kajita, Reizo Kato, Masafumi Tamura, Toshio Naito, and Yutaka Nishio: Thermoelectric Power in Multilayered Massless Dirac Fermion System α -(BEDT-TTF)₂I₃ The 12th Asia Pacific Physics Conference of AAPPS, 2013/07/18, Chiba, Japan

N. Tajima, T. Yamauchi, M. Suda, Y. Kawasugi, H. M. Yamamoto, R. Kato, Y. Nishio and K. Kajita: Quantum Transport Phenomena in Molecular Dirac Fermion Systems, 20th International Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems, 2013/07/04, ヴロツワフ, ポーランド

梶田晃示, 三浦克哉, 遠藤里美, 佐藤光幸, 田嶋尚也, 西尾豊: α -ET₂I₃ のディラック電子とゼロモード電子. 日本物理学会, 2013/03/27, 広島大学

小澤拓弥, 山内貴弘, 田嶋尚也, 加藤礼三, 西尾豊, 梶田晃示: α -(BEDT-TTF)₂I₃ の中間圧力域と高圧力域における Dirac 電子状態. 日本物理学会, 2013/03/27, 広島大学

北村竜一, 西尾豊, 田嶋尚也, 梶田晃示, 加藤礼三, 田村雅史, 内藤俊雄: ゼロギャップ伝導体 α -(BEDT-TTF)₂I₃ の熱起電力 IV. 日本物理学会, 2013/03/27, 広島大学

北村竜一, 加藤礼三, 田村雅史, 内藤俊雄, 西尾豊, 田嶋尚也, 梶田晃示: ゼロギャップ伝導体 α -(BEDT-TTF)₂I₃ の熱起電力 3. 日本物理学会, 2012/09/19, 横浜国大

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西尾 豊 (NISHIO, Yutaka)

東邦大学・理学部・教授

研究者番号: 20172629

(2) 研究分担者

田嶋 尚也 (TAJIMA, Naoya)

東邦大学・理学部・准教授

研究者番号: 40316930

梶田 晃示 (KAJITA, Koji)

東邦大学・理学部・名誉教授

研究者番号: 50011739