

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03545

研究課題名（和文）Dirac電子系の巨大反磁性の制御と新奇秩序相の探索

研究課題名（英文）Investigation of the giant diamagnetism and novel ordered phases of Dirac electron systems

研究代表者

中井 祐介（NAKAI, Yusuke）

兵庫県立大学・物質理学研究科・准教授

研究者番号：90596842

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：固体中における特異な線形バンド分散に起因して現れるDirac電子系の研究が急速に進展している。本研究では、Dirac電子系候補物質を圧力・磁場・元素置換などを通じて外的に制御し、核磁気共鳴（NMR）法を用いたミクロな観点からその応答として現れる物性を調べた。核磁気共鳴測定と第一原理計算を組合わせて電子状態を詳細に検証した結果、PtSn₄と圧力下の黒リンにおいてバルク固体中のDirac分散に起因した振る舞いを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、磁化率および第一原理計算を組み合わせることでDirac電子に起因する反磁性について検証可能なことを明らかにした。また、核磁気共鳴法がフェルミレベル近傍のエネルギーバンド構造に関する情報を得ることができることを利用して、固体中のDirac分散の検出に用いることができることも明らかにした。特に、エネルギーバンド構造の情報が得られる測定手段が限られる高圧下において、Fermi準位近傍のバンド構造に関する豊富な情報を引き出せる手法を構築した点は重要な成果である。本研究で確立された研究手法は、さらに詳細なDirac分散の特定に発展する可能性が高いと考えている。

研究成果の概要（英文）：The study of Dirac fermion systems, which appear due to the peculiar linear band dispersion in solids, has been rapidly progressing. In this study, we externally controlled the Dirac fermion candidates through pressure, magnetic field, and elemental substitution, and investigated their physical properties from a microscopic viewpoint using nuclear magnetic resonance (NMR). By combining nuclear magnetic resonance measurements with first-principles calculations, we have examined the electronic states in detail and found that the behavior of PtSn₄ and black phosphorus under pressure is attributed to the Dirac dispersion in the bulk solid.

研究分野：固体物理

キーワード：Dirac電子系 核磁気共鳴

1. 研究開始当初の背景

固体中において、波数とエネルギーとの関係が線形になる特異なエネルギーバンド分散 (Dirac 分散) に起因して現れる Dirac 電子系は、固体中で質量ゼロの準粒子として振る舞うなど興味深い特性を示し、基礎・応用の両面から急速に研究が進展している。Dirac 電子系の特徴的なエネルギーバンド構造は、磁場下において特異なランダウ準位を示すことが理論的に知られており、その結果、フェルミレベルが Dirac 点近傍に存在するとき、グラファイトで観測されるように大きな軌道反磁性を引き起こすことが期待されている。最近では、Dirac 点が線上に連なるノーダルライン Dirac 電子など多様な Dirac 電子状態の存在が明らかになってきており、包括的に Dirac 電子系の理解を深めていく必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、特異な Dirac 電子状態を持つと期待される PtSn₄ や高圧下の黒リンを対象として、静水圧力・磁場・元素置換等を用いて電子状態を外的に制御しながら、Dirac 電子系で期待される特異なエネルギーバンド構造や巨大な反磁性、秩序相等について、主に核磁気共鳴 (NMR) 法を用いたミクロな観点から調べ、Dirac 電子系に関する知見を深めることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、主に核磁気共鳴法と第一原理計算を用いて、Dirac 電子系候補物質を調べた。核磁気共鳴法は、超伝導体の超伝導ギャップ構造の同定に応用されてきたように、特にフェルミ準位近傍のエネルギーバンド構造を調べる上で有効であることが知られている。本研究ではこの特徴を利用して、Dirac 分散の有無を含めたバンド分散に関する情報を得ることを目的とした。さらに、信頼性の高いエネルギーバンド構造の情報を得るために、核磁気共鳴法に加えて第一原理計算も行う。具体的には、計算によって得られた電子状態密度のエネルギー依存性をもとに核スピン格子緩和率 $1/T_1$ の温度・圧力依存性を検証した。さらに、Dirac 電子系では磁場下で特異な振る舞いが予想されるため、電子状態を磁場によっても制御し、その応答から Dirac 電子系物質に関する新たな知見を得ることを目指した。

4. 研究成果

研究期間中の主な成果として以下が挙げられる。

(1) PtSn₄ とその関連物質における Dirac 電子に起因する緩和と反磁性の観測

角度分解光電子分光により、大きな反磁性を示す PtSn₄ [1] が、そのエネルギーバンド構造に特異な Dirac コーン (Dirac 点が線状につらなった状態、ノーダルライン Dirac) を持つことが報告された [2]。PtSn₄ では、Dirac ノードはフェルミレベルから数十 meV 程度の位置に存在すると報告され、PtSn₄ が大きな反磁性を持つ原因は、その特異な Dirac 分散に起因する可能性がある。

そこで、バルク敏感な測定手法である磁化測定と核磁気共鳴法を用いて、PtSn₄ の大きな反磁性の起源を実験的に理解することを目的に研究を行った。測定は、Sn フラックス法によって合成した単結晶試料を用いて行った。その結果、一般的な金属は NMR で測定される核スピン格子緩和率 $1/T_1$ と NMR ナイトシフトの温度依存性に関して Korringa 則にのっとった振る舞いをするのが期待される。しかし、¹⁹⁵Pt 核においては Korringa 則から予想される振る舞いから顕著に逸脱しており、これは Dirac 分散に起因する緩和の特徴として説明をつけることができた。一方、磁化率の起源解明のために、第一原理計算を行って得られた電子状態密度に基づいて、磁化率および NMR 測定で得られた実験データの解析を行った結果、PtSn₄ の大きな反磁性は Dirac 分散による軌道反磁性の影響を強く受けていることが判明した。この成果を、学会で発表してきた [岡部ら日本物理学会第 74 回年次大会]。

一方、Pt サイトを Pd に元素置換することで結晶対称性を変化させることなく電子相関・スピン軌道相互作用の変更が期待できることから、PdSn₄ 単結晶試料に対しても測定を行った。角度分解光電子分光実験からは、PdSn₄ と PtSn₄ の間には多くの違いが報告されている。これまでに得られた ¹¹⁹Sn-NMR の結果からは両者どちらにおいても Dirac 電子系に特徴的な振る舞いを示すことがわかりつつある。現在、さらに詳細な比較を行うための測定を進めており、結果がまとまり次第、論文を執筆したい。

(2) 静水圧力による黒リンのエネルギーバンド構造の制御と観測

本研究で対象とする黒リンは、常圧下でナローギャップ半導体であり、静水圧力印加により結晶対称性を保ったままバンドギャップの大きさを制御することができる。臨界圧力とされる 1.5 GPa 付近でバンドギャップが消失し半金属相が現れる。この半金属相が、Dirac 電子相であること理論的に予言されている [3,4]。このように黒リンでは、静水圧力は不純物を導入することなく Dirac 電子相の形成に向けたエネルギーバンド構造を制御するための理想的な外部パラメータであると期待できる。このように、黒リンは圧力誘起による Dirac 電子系物質の有力候補であるものの、実験的には高圧下においてバンド構造の情報が得られる測定手段が限られるため、その真偽解明の研究は進んでいなかった。しかし、高圧下の黒リンにおける Dirac 電子相の性質や、静水圧力印加に伴う Dirac 電子状態の形成過程を解明するためには、高圧下でのエネルギーバンド構造の検証が重要な一歩である。

そこで、高圧下で核スピン格子緩和率の測定を通じてフェルミレベル近傍の電子状態密度の情報が得られる核磁気共鳴測定を行った。印加静水圧力を系統的に変化させることで、黒リンの半導体および半金属状態におけるバンド構造を調べた。具体的には、状態密度を反映する物理量である ^{31}P 核の $1/T_1$ の温度・圧力依存性の系統的な測定を行った。さらに、第一原理計算で求めたバンド構造をもとに半導体相である 1 GPa 以下の $1/T_1$ の温度・圧力依存性の数値計算を行った結果、実験結果を再現することに成功した。この結果から、静水圧力により黒リンのバンドギャップの大きさのみが減少し、フェルミエネルギー近傍のバンド形状自体にはほとんど変化がないことを明らかにした [発表論文 Fujii PRB2020, Fujii JPS Conf. Proc.2020]。この結果は、Dirac 電子の形成過程におけるエネルギーバンド構造の変化を、黒リンにおいて初めて観測した結果であり、核磁気共鳴法が圧力下のエネルギーバンド構造の検証に有用であることを示す成果である。

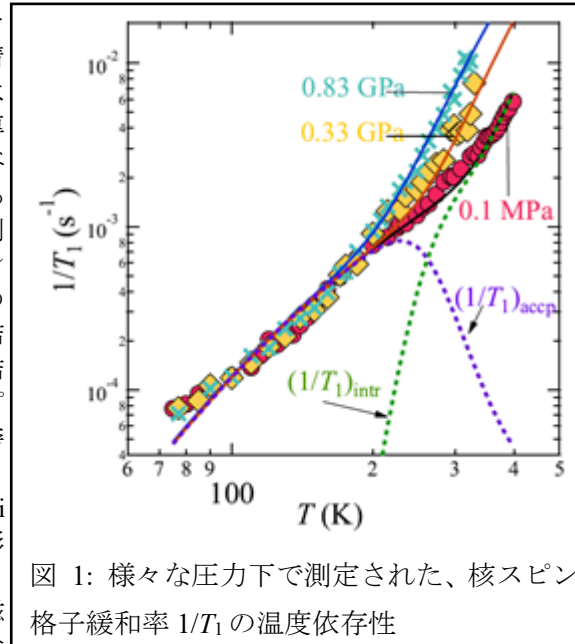


図 1: 様々な圧力下で測定された、核スピン格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性

さらに、半金属相 ($P = 1.63$ GPa)における $1/T_1$ の温度依存性を Dirac 分散を有するエネルギーバンド構造をもとに再現することに成功した [藤井ら日本物理学会 2020 年秋季大会]。現在、半導体相から半金属相における $1/T_1$ の結果を再現するエネルギーバンド構造の詳細な解析を進めており、高圧下の黒リンにおける Dirac 電子形成に至る過程・機構を明らかにしたいと考えている。

(3) 強磁場による Dirac 半金属相黒リンの特異な電子状態の制御

臨界圧力近傍の高圧下黒リンに対する様々な理論計算により、3次元 Dirac 電子 [3]とノーダル Dirac 電子 [4]の形成という、主に2つのシナリオが提案されている。両者は、電子状態密度のエネルギー依存性が類似しているため、輸送実験やこれまで研究代表者らが行ってきた $1/T_1$ の温度依存性から区別することが困難であると予想される。

そこで、強磁場下で顕著になるランダウ量子化による電子状態密度の変化が、3次元 Dirac 電子とノーダル Dirac 電子の場合で異なることに着目し、強磁場下での $1/T_1$ 測定を行うことで、Dirac 電子の性質の解明を試みた。測定には東北大学 金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターの超伝導マグネット 25T-CSM を用いて、臨界圧力近傍 1.6 GPa の黒リン多結晶試料に対して、温度 4.2 K において最大 24 T の磁場下での NMR 測定を行った。3次元 Dirac 電子の場合、磁場増大に伴い $1/T_1$ が単調に増大することが予想される。一方、ノーダル Dirac 電子の場合、ある磁場までは3次元 Dirac 電子と同様に $1/T_1$ が増大するものの、ある磁場において $1/T_1$ が最大値をとることが予測される。実験結果は、前者と同様の振る舞いを示すことから、3次元 Dirac 電子的な線形バンド分散が存在することを支持している。しかし、単純な3次元 Dirac 電子のランダウ準位モデルでは定量的に説明が難しい点があるため、今後、理論的な検討を加えて実験データをより定量的に解析し、高圧下の黒リンにおける Dirac 電子の性質の解明に迫りたい。

この成果は投稿準備中であるが、学会でその内容を発表してきた [藤井ら日本物理学会 2020 年秋季大会]。

参考文献

- [1] E. Mun *et al.*, Phys. Rev B 85, 035135 (2012).
- [2] Y. Wu *et al.*, Nature Phys. 12, 667 (2016).
- [3] P. L. Gong *et al.*, Phys. Rev. B 93, 195434 (2016).
- [4] R. Fei *et al.*, Phys. Rev. B 91, 195319 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Fujii T., Nakai Y., Akahama Y., Ueda K., Mito T.	4. 巻 101
2. 論文標題 Pressure-induced evolution of band structure in black phosphorus studied by P31 NMR	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 161408-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.161408	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujii T., Nakai Y., Akahama Y., Ueda K., Mito T.	4. 巻 30
2. 論文標題 31P-NMR Study of Black Phosphorus under Hydrostatic Pressure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 011015-1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSCP.30.011015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計22件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 水戸毅, 長谷川泰正
2. 発表標題 圧力誘起ディラック半金属物質黒リンのNMR測定による研究II
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Fujii, Y. Nakai, Y. Akahama, K. Ueda and T. Mito
2. 発表標題 31P-NMR study of black phosphorus under hydrostatic pressure
3. 学会等名 SCES2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 水戸毅
2. 発表標題 圧力誘起ディラック半金属物質黒リンのNMR測定による研究
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡部碧, 中井祐介, 東中隆二, 真庭豊
2. 発表標題 XSn ₄ (X = Pd, Pt)のNMR測定
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 平田倫啓, 水戸毅, 長谷川泰正
2. 発表標題 3次元ディラック物質黒リンにおけるランダウ量子化の考察
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 水戸毅, 宮川仁, 谷口尚, 佐野亜沙美, 服部高典, 町田真一
2. 発表標題 圧力誘起ディラック電子物質黒リンの高圧下構造パラメータを用いたバンド構造計算
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

兵庫県立大学 物質理学研究科 電磁物性学講座webサイト
<https://sites.google.com/view/u-hyogo-nmr/home>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------