

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20540346

研究課題名（和文） 有機ゼロギャップ伝導体とその近傍の磁性

研究課題名（英文） Magnetism of zero-gap and related states in organic conductors

研究代表者

宮川 和也 (MIYAGAWA KAZUYA)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：90302760

研究成果の概要（和文）：

ゼロギャップ伝導体はグラフェンで実現されているが試料が炭素層1層であるため磁気的特性の測定は輸送特性と比べると難しい。そこで、有機導体というバルク結晶内において実現されたゼロギャップ伝導体およびその近傍での磁性を核磁気共鳴法(NMR)を用いて研究した。その結果、磁気的な観点からもゼロギャップ状態の検証に成功するだけでなく、単純なゼロギャップのモデルとは異なる振舞いを見出した。

研究成果の概要（英文）：

A zero-gap state is realized in graphene (single layer of graphite). It is difficult to investigate magnetic properties of it, because a single piece of graphene has a tiny sample volume. A zero-gap conducting state appears in bulk organic conductors. So, we have performed  $^{13}\text{C}$  NMR studies on the organic compounds,  $\theta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  and  $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ . We obtained evidence for realization of zero-gap state from microscopic magnetic point of view. Moreover, we found the behaviors, which cannot be understood by a simple zero-gap nature.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：物性物理

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：ゼロギャップ伝導体、電荷不均化、電荷秩序、有機導体、核磁気共鳴法、磁性

## 1. 研究開始当初の背景

単層グラファイト(グラフェン)において2次元ゼロギャップ伝導体を実現され、FET構造によってキャリア数を制御した環境で電気伝導度、ホール効果などの測定が行われた。その結果、電気伝導度は電荷キャリア濃度がゼロに近づいてもコンダクタンスの量子単位に相当する極小値以下にはならず、整数量

子ホール効果が半整数のフィリングファクターでも起こるなど主に電荷の側面からゼロギャップ状態に起因する特異な物性の報告がなされた。一方でグラフェンは磁化率測定が可能な大きさの単結晶の合成は難しい。このためゼロギャップ状態における磁性に関する情報は皆無であった。ゼロギャップ状態の物理を理解する上で磁気的特性からの

アプローチは必須であり、そのため磁化測定が可能なバルク試料においてゼロギャップという特異な状態が実現されている物質が求められていた。

ゼロギャップ状態が高い構造制御性をもつ有機導体においても実現されているとの指摘がバンド計算からなされた。BEDT-TTF分子を構成要素とする有機導体 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の高圧下がそれである。実験面でも田嶋等により伝導度、ホール係数の温度依存性からそれを支持する結果が報告されている。さらに他の分子性導体 $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の圧力下でも同様の輸送現象が観測されている。これは、バルク試料でのゼロギャップ状態の実現を示唆している。加えてゼロギャップ状態の近くには、印加圧力の値によって金属(超伝導)(常圧下での $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ )や強電子相関によって電荷秩序絶縁体(常圧下での $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ )などグラフェンとは異なり多様な電子相が出現する。

## 2. 研究の目的

これら上述の電子相はゼロギャップ状態とどのようにつながるのだろうか？また、両相はゼロギャップ状態と互いにどのような影響を与えているのだろうか？ゼロギャップ状態、金属(超伝導)、電荷秩序状態はどのように統一的理解できるのか？グラフェンとの共通点、相違点を比較することによってゼロギャップ伝導体を統一的理解できるのではないか。このような背景のもと、核磁気共鳴法および輸送測定を組みあわせることによって有機伝導体におけるゼロギャップ伝導体およびその周辺物性の解明を目的とする。

## 3. 研究の方法

研究対象とした物質は上述のように以下の二つであり、いずれも有機導体である。

$\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$

$\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$

BEDT-TTFは分子名である。最初のギリシャ文字はBEDT-TTF分子の配列様式を表している(図1)。配列様式によって常圧の電子状態も異なり、 $\theta$ -I $_3$ 塩は金属で4 Kで超伝導転移を

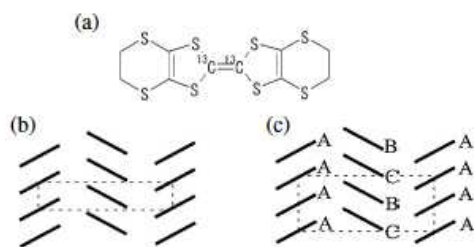


図1 (a)BEDT-TTF分子、(b) $\theta$ 型分子配列、(c) $\alpha$ 型分子配列

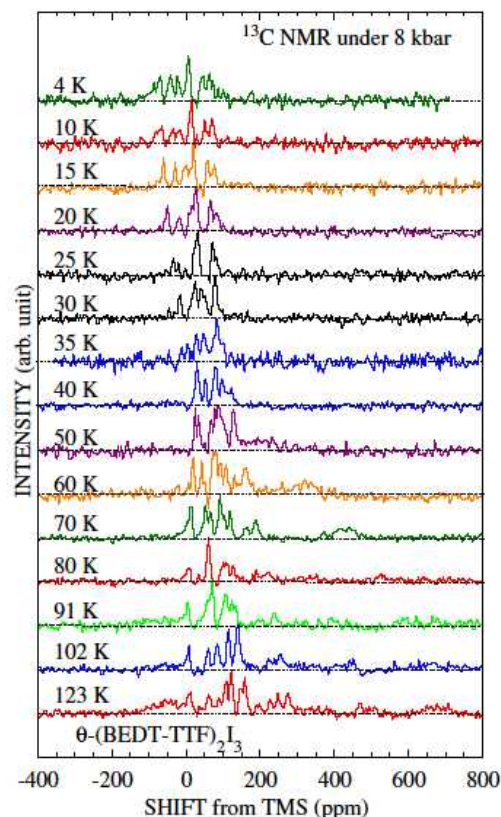


図2  $\theta$ -I $_3$ 塩の加圧状態における $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルの温度依存性

示す。これに対して、 $\alpha$ -I $_3$ 塩ではバンド計算によると半金属的なバンド構造を有し、室温から金属的な挙動を示すが、135Kにおいて電荷秩序状態となり絶縁化する。この二つの塩は必要圧の絶対値こそ異なるものの、加圧によってゼロギャップ状態となることが知られている( $\theta$ -I $_3$ 塩では5 kbar以上、 $\alpha$ -I $_3$ 塩では15 kbar以上)。ゼロギャップ状態およびその周辺の磁気的な性質を解明するため常圧および加圧下において核磁気共鳴(NMR)測定を行った。圧力印加方式は油圧クランプ方式を用い、NMR測定は単結晶試料を用いた。磁気的な性質をより反映させるため電子密度の高いサイトでの測定が必要となる。このため、BEDT-TTF分子の中心が $^{13}\text{C}$ で置換された分子を用いた。 $\theta$ -I $_3$ 塩および $\alpha$ -I $_3$ 塩は東京理科大学 理工学部 田村雅史 教授に合成していただき提供を受けた。 $\alpha$ -I $_3$ 塩では磁場中で試料を回転させNMR測定を行うことにより、単位格子中にある、結晶学的に異なるBEDT-TTFサイトからのNMR信号を分離した。加えて、輸送現象とNMR測定の同時測定という実験手法の開発も行った。

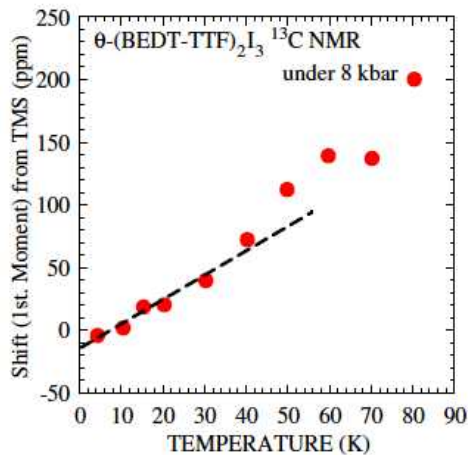


図 3  $\theta$ - $I_3$  塩  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルのシフトの温度依存性

#### 4. 研究成果

本研究での成果として、 $\theta$ - $I_3$  塩の常圧における金属状態の検証、 $\alpha$ - $I_3$  塩の常圧状態における電荷秩序温度以上での精密な測定による電荷密度の不均一性とゼロギャップ状態との関連性、さらに $\theta$ 、 $\alpha$ - $I_3$  両塩の加圧下ゼロギャップ状態における磁気的性質の観測が上げられる。以下にその成果をまとめる。

常圧下における $\theta$ - $I_3$  の  $^{13}\text{C}$  NMR において精密な磁場角度依存性の測定を行い、以下のような結果を得ることができた。 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルは全温度域において結晶構造から説明が可能であり、室温から低温まで顕著な線幅の増大も見られなかった。これは同じ $\theta$ 型の分子配列をとる  $\text{RbZn}(\text{SCN})_4$  塩や $\alpha$ - $I_3$  塩での電荷秩序状態や  $\text{CsZn}(\text{SCN})_4$  塩での電荷ガラスのような状態が起こっておらず均一な電荷分布であることを意味している。低温域ではシフトの温度依存性は弱くこれは静磁化率の振る舞いと一致している。スピン-格子緩和率  $1/T_1$  は温度に比例する振る舞いを示した。すなわち低温域ではシフトと  $1/T_1$  の間には、コリンガの関係が成り立つことを見出した。コリンガの関係は金属状態に期待されるものであることから、 $\theta$ - $I_3$  は低温では金属状態であることを示している。この結果はすでに報告されているドハース効果など量子振動の実験結果および2次元金属となるバンド計算とも一致する。一方でこの結果は加圧下でゼロギャップ状態になるためにはバンド構造の変化が必要であることを意味し、構造相転移が圧力によって誘起される必要があることも分かった。

次に常圧で金属状態である $\theta$ - $I_3$  塩を加圧し 8 kbar という圧力下で  $^{13}\text{C}$  NMR 実験を行った。8 kbar という圧力は輸送現象からゼロギャップ状態が生じるといわれている下限圧 (5kbar) よりも大きな値である。シフトおよ

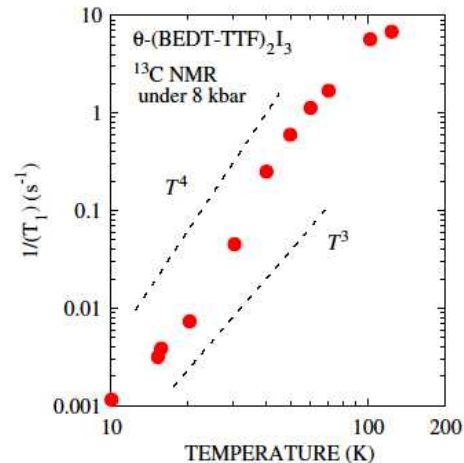


図 4  $\theta$ - $I_3$  塩におけるスピン-格子緩和率 ( $1/T_1$ ) の温度依存性

び  $1/T_1$  の温度依存性は常圧のそれとは異なるものであった。低温ではスペクトルは顕著な温度依存性を示し(図 2)、シフトは温度に比例した(図 3)。 $1/T_1$  は  $T^3$  に比例する振る舞いが観測された(図 4)。シフトが状態密度の温度平均に、 $1/(T_1T)$  が状態密度の温度平均の 2 乗に比例する、すなわち  $K \propto \langle D(\epsilon_f) \rangle_{\text{KT}}$ 、 $1/(T_1T) \propto \langle D(\epsilon_f) \rangle_{\text{KT}}^2$  と考えれば、これらの振る舞いは状態密度がエネルギーに対して線形の依存性をもつこと、すなわちゼロギャップ状態に期待される振る舞いであり、我々は磁気的な側面からゼロギャップ状態を初めて検証することができた。

$\alpha$ - $I_3$  の常圧下での  $^{13}\text{C}$  NMR 測定の外部磁場の印加方向依存性およびその温度依存性の測定を行った。まず、すでに報告されている (T. Kawai and A. Kawamoto, JPSJ, Y. Takano et al., JPSJ) 単位格子中の結晶学的に独立な A, B および C 分子のスピン密度が電荷秩序温度以上にも関わらず差が大きくなることを再現した。さらに角度依存性を詳細に行うことにより、A 分子のシフトはスピン磁化率と同じ温度依存性を示すのに対し、B および C はスケールしないが、A, B および C 分子の平均をとるとスピン磁化率の温度依存性と同様の振る舞いを示すことを見出した。ゼロギャップ状態の実現には電荷分布が不均一になるなどして生じるサイトポテンシャルの必要性がバンド計算より指摘されている。200K 付近からのシフトの有意な差はこれに対応する可能性があること、温度依存性は温度に比例しているようにもみえること、加圧下でのゼロギャップ状態の振る舞いとも似ていることから、常圧下においてもゼロギャップ状態がすでに実現しているか、ゼロギャップ状態への移行が見えている可能性があることを指摘した。

加圧下ゼロギャップ状態の $^{13}\text{C}$  NMRにおいて以下のことを観測した。単位格子内の結晶学的に独立な3つのBEDT-TTF分子(A, BそしてC分子)のスピンの磁化率の大きさは分子サイトによって異なる。200Kくらいからその差は広がり磁化率は温度に比例して小さくなっていくように見える。上述のようにこの振る舞いは常圧で電荷秩序転移温度以上での $\alpha\text{-I}_3$ のそれと類似している。さらに温度を下げると数十K以下での温度依存性が変化する。この変化が見られる温度はB分子が最も高く、A, C分子はほぼ同じ温度である。このような振る舞いはシングルバンドでは説明が難しくディラックコーンが実現し、さらにそれが傾いていることで理解できる。低温域での温度依存性は絶対値が小さくディラックコーンに期待される温度に比例したものかどうかの判別は難しいが、A, B, C分子それぞれのスピンの磁化率の大小関係はバンド計算で期待されるものと一致している。スピン-格子緩和率 $1/T_1$ は $\theta\text{-I}_3$ の時と同様に $T^3$ の温度依存性を示すが3K以下の低温では増大傾向に変わる。この変化は不純物の効果による可能性もあるが、ディラックコーンの低エネルギー領域における構造を反映している可能性もある。

このように本研究課題では目的とした、ゼロギャップ状態におけるNMR測定を行い、磁気的な観点からのゼロギャップ状態の検証にとどまらず、単純なゼロギャップ描像だけでは説明が難しい振る舞いを見出すことに成功した。加えて、常圧下の $\theta\text{-I}_3$ 塩の金属相のNMRからその振る舞いは金属描像で説明が付き、そのためゼロギャップ状態へは構造相転移が必要となることが分かった。常圧下 $\alpha\text{-I}_3$ 塩では加圧下での実験結果と比較することにより、電荷秩序転移温度以上においてゼロギャップ状態がすでに実現しているか、ゼロギャップ状態への移行が見えている可能性があることが分かった。一方でゼロギャップ状態での低温域や高温域での振る舞いに関しては単純なゼロギャップ描像とは異なった振る舞いであり、さらなる実験、議論が必要である。

最後に実験的な技術開発として輸送現象とNMRの同時測定を行った。試料は電荷秩序状態にある $\theta\text{-RbZn(SCN)}_4$ 塩である。輸送特性測定用のパルス電場とNMR信号観測用の高周波パルスを同期させて試料に印加し同時測定ができるように装置開発をした。このシステムを使い、強電場下でのNMR測定の予備実験を行い、スペクトル線幅が印加時間によって振動する現象を見出した。しかし、NMR信号系の近くに輸送現象用のリード線が隣接するためにノイズが増えるなど問題点も生じ、今後さらなるノイズ対策が必要とする課題も浮き彫りにした。

## 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9件)

- ① F. Iwase, K. Miyagawa, K. Kanoda, S. Horiuchi, Y. Tokura, Charge-Lattice-Coupled Quantum Fluctuations in DMTTF-2,6-QBr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Journal of the Physical Society of Japan **79**, 043709-1-4, 2010, 査読有
- ② K. Miyagawa, M. Hirayama, M. Tamura, K. Kanoda,  $^{13}\text{C}$  NMR Study on Zero-Gap State in the Organic Conductor  $\theta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  under Pressure, Journal of the Physical Society of Japan, **79**, 063703-1-3, 2010, 査読有
- ③ Y. Shimizu, H. Kasahara, T. Furuta, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, G. Saito, Pressure-induced superconductivity and Mott transition in spin-liquid  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  probed by  $^{13}\text{C}$  NMR, Physical Review B, **81**, 224508-1-5, 2010, 査読有
- ④ K. Okuma, S. Yamashita, Y. Nakazawa, M. Oguni, K. Miyagawa, K. Kanoda, Spin ordering and enhancement of electronic heat capacity in an organic system of  $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x$ , Journal of Physics-Condensed Matter, **21**, 015602-1-4, 2009, 査読有
- ⑤ H. Oike, K. Miyagawa, K. Kanoda, H. Taniiguchi, K. Murata, Contactless conductivity measurements on the organic conductor,  $\kappa\text{-(ET)}_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ , under pressure, Physica B, **404**, 376-378, 2009, 査読有
- ⑥ Y. Kurosaki, A. Huruta, H. Taniguchi, K. Miyagawa, K. Kanoda, Inhomogeneous spin state in the organic conductor  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{Hg}_{2.78}\text{Cl}_8$ , Physica B, **404**, 3138-3140, 2009, 査読有
- ⑦ F. Kagawa, K. Miyagawa, K. Kanoda, Magnetic Mott criticality in a kappa-type organic salt probed by NMR, Nature Physics, **5**, 880-884, 2009, 査読有
- ⑧ S. Yamashita, Y. Nakazawa, M. Oguni, Y. Oshima, H. Nojiri, Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, Thermodynamic properties of a spin-1/2 spin-liquid state in a kappa-type organic salt, Nature Physics, **4**, 459-462, 2008, 査読有
- ⑨ F. Kagawa, Y. Kurosaki, K. Miyagawa, K. Kanoda, Field-induced staggered magnetic moment in the quasi-two-dimensional organic Mott insulator  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ , Physical Review B, **78**, 184402-1-4, 2008, 査読有

〔学会発表〕(計35件)

- ① 宮川和也, 佐々木孝彦, 米山直樹, 小林典男, 鹿野田一司, X線照射された $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Brの<sup>1</sup>H NMR, 日本物理学会 第66回年次大会, 2011.03.27, 新潟大学(新潟県)
- ② 平田倫啓, 石川恭平, 宮川和也, 鹿野田一司, 田村雅史, 高圧下 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>における面垂直磁場下 massless Dirac fermion 状態の<sup>13</sup>C NMR測定, 日本物理学会 第66回年次大会, 2011.03.25, 新潟大学(新潟県)
- ③ 石川恭平, 平田倫啓, 宮川和也, 田村雅史, 鹿野田一司,  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の高圧・低温下<sup>13</sup>C-NMR研究, 日本物理学会 第66回年次大会, 2011.03.25, 新潟大学(新潟県)
- ④ K. Miyagawa, M. Hirayama, M. Hirata, K. Ishikawa, K. Kadano, M. Tamura, Magnetism in metallic and zero-gap states of a bulk quasi-two-dimensional organic conductor,  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, International Conference on Conducting Materials 2010 (ICoCom2010), 2010.11.4., Sousse (Tunisia)
- ⑤ 宮川和也, 中田智, 鹿野田一司, 開康一, 高橋利宏, (DI-DCNQI)<sub>2</sub>Cuの高圧相<sup>13</sup>C NMR, 日本物理学会 2010年秋季大会, 2010.09.26, 大阪府立大学(大阪府)
- ⑥ K. Miyagawa, K. Kanoda, K. Fukada, H. Nishikawa, <sup>13</sup>C NMR Investigation of  $\kappa$ -(MeDH-TTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>, International Conference on Science and Technology Synthetic Metals 2010 (ICSM2010), 2010.07.05., Kyoto (JAPAN)
- ⑦ 平田倫啓, 石川恭平, 宮川和也, 田村雅史, 鹿野田一司,  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>電荷不均化状態の<sup>13</sup>C-NMR研究, 日本物理学会 第65回年次大会, 2010.3.21, 岡山大学(岡山県)
- ⑧ 宮川和也, 中田智, 鹿野田一司, 開康一, 高橋利宏, (DI-DCNQI)<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>の高圧相における<sup>13</sup>C NMR, 日本物理学会 第65回年次大会, 2010.3.23, 岡山大学(岡山県)
- ⑨ 平田倫啓, 宮川和也, 田村雅史, 鹿野田一司, 擬二次元有機導体 $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の圧力下ゼロギャップ電子状態の<sup>13</sup>C-NMR, 日本物理学会 2009年秋季大会, 2009.9.25, 熊本大学(熊本県)
- ⑩ 宮川和也, 鹿野田一司, 西川浩之, (MeDH-TTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>の<sup>13</sup>C NMR, 日本物理学会 2009年秋季大会, 2009.9.26, 熊本大学(熊本県)
- ⑪ K. Miyagawa, A. Furuta, Y. Kurosaki, H. Hashiba, T. Furukawa, H. Kasahara, Y. Shimizu, H. Oike, K. Kanoda, <sup>13</sup>C NMR Investigation of Superconductivity in Quasi-Two-Dimensional Organic Superconductors,  $\kappa$ -type BEDT-TTF salts, 9th International Conference on Mechanism

of Superconductivity (M2S), 2009.9.8., Tokyo (Japan)

- ⑫ 宮川和也, 吉村仁秀, 鹿野田一司, 周彪, 小林速男, 小林昭子, 単一成分分子性導体[M(tmdt)<sub>2</sub>] (M=Pt, Ni)の<sup>1</sup>H NMR, 日本物理学会 第64回年次大会, 2009.3.27, 立教大学(東京都)
- ⑬ 平田倫啓, 宮川和也, 田村雅史, 鹿野田一司,  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の<sup>13</sup>C-NMR, 日本物理学会 第64回年次大会, 2009.3.30, 立教大学(東京都)
- ⑭ 宮川和也, 武藤勇太, 鹿野田一司,  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MZn(SCN)<sub>4</sub>の強電場下 NMR, 日本物理学会 2008年秋季大会, 2008.9.22, 岩手大学(岩手県)
- ⑮ K. Miyagawa, H. Ooike, H. Taniguchi, K. Kanoda, NMR Study on Superconducting State of Doped Mott Insulator with Triangular Lattice,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>Hg<sub>2.89</sub>Br<sub>8</sub>, 25th International Conference on Low Temperature Physics (LT25), 2008.8.8., Amsterdam (Holland)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮川 和也 (MIYAGAWA KAZUYA)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号: 90302760

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3)連携研究者  
( )

研究者番号：