

令和 6 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：2021～2023

課題番号：21K03450

研究課題名（和文）NMR測定からアプローチするディラック電子の特異な反磁性と磁場下の電子状態

研究課題名（英文）Novel diamagnetism and electronic states of Dirac fermions under magnetic field revealed by NMR spectroscopy

研究代表者

中井 祐介（Nakai, Yusuke）

兵庫県立大学・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）：質量ゼロの電子とみなすことができるディラック電子の研究は、多様な凝縮系を舞台として近年目覚ましい発展を続けている。本研究では、ディラック半金属の候補物質である黒リンを主な研究対象として、圧力と磁場で電子状態を制御した状態で核磁気共鳴測定を行った。ディラック電子の直接的な証拠となるゼロモードランダウ準位を考慮しないと説明できない特異な磁場応答が観測され、その応答からディラック電子のフェルミ速度も推定できることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、圧力と磁場で容易にバンド構造とキャリア数を制御できる黒リンの特性を活かし、圧力下での黒リンのディラック半金属相に関する理解を大きく進展させた。本研究で実証した核磁気共鳴法によるバンドトポロジー同定法は、圧力・磁場下でトポロジカルなバンド構造を検証する実験的手段が現状では限られていることを考えると、黒リンに限らず、様々な物質のトポロジカルな電子状態を微視的に解明する新たな手法として意義を持つ重要な成果である。

研究成果の概要（英文）：The study of Dirac fermion, which can be regarded as electrons with zero mass, has been making remarkable progress in various condensed matter systems. In this research, we focused on black phosphorus, a candidate material for Dirac semimetals, and performed nuclear magnetic resonance measurements under controlled pressure and magnetic fields. We observed unique magnetic field responses that cannot be explained without considering the zero-mode Landau level, which is direct evidence of Dirac fermions. From these responses, we also found that the Fermi velocity of the Dirac fermions can be estimated.

研究分野：固体物理

キーワード：核磁気共鳴 NMR ディラック電子

1. 研究開始当初の背景

本研究で主な対象とする黒リンは、八ニカム格子をひだ状に折りたたんだ構造を持つ単原子層フォスフォレンが積層した層状物質である。黒リンは、常圧下で 0.3 eV のバンドギャップをもつ半導体であり、圧力によってバンドギャップは減少し、約 1.3 GPa で半導体から半金属へ相転移する。この半金属相は、典型的な半金属であるビスマスやグラファイトに匹敵する少数キャリアと軽い有効質量 ($m^* 0.01m_0$) をもつことが知られている。

最近、この半金属相の黒リンが、グラフェンの 3 次元版とみなせるディラック半金属であると報告され[参考文献 1]、トポロジカル物質としての新たな観点から研究が加速している。静水圧力は、不純物を導入せずにディラック電子の性質やその形成過程を研究するのに好都合であり、黒リンのバンド構造を制御するための理想的な外的制御パラメータである。また、少数キャリアを反映して量子極限磁場が小さいことから、黒リンの半金属相では大きな磁場応答も期待できる。このように、黒リンは圧力誘起によるディラック電子系物質の有力候補であるものの、輸送測定からは互いに相反する結果が得られており、半金属相がディラック半金属相であるかどうか結論が出ていなかった[参考文献 2, 3]。また、より基礎的な問題として、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、この物質の発見から 100 年以上経つ現在に至っても、圧力下における黒リンの電子構造には未解明な点が多く残されてきた。しかし、高圧下の黒リンにおけるディラック電子相の性質や、静水圧力印加に伴うディラック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は重要である。

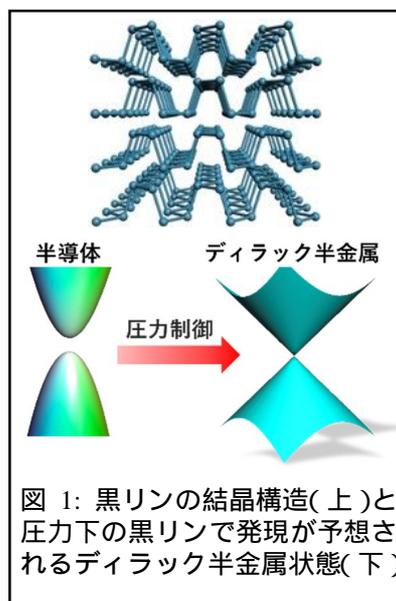


図 1: 黒リンの結晶構造(上)と圧力下の黒リンで発現が予想されるディラック半金属状態(下)

2. 研究の目的

本研究計画では、圧力や磁場で容易にバンド構造とキャリア数を制御できるディラック電子系候補物質である黒リンを主な対象として、圧力および磁場で電子状態を系統的に制御しながら物性の変化を観測することで、未解明な半金属相のバンド構造や固体中のディラック電子が示す線形分散が引き起こす特異な磁場応答などの新奇現象を開拓する。

3. 研究の方法

本研究では、圧力下の黒リンに出現する特異な半金属相に注目し、圧力と磁場という外的制御パラメータでバンド構造とキャリア数を制御できる黒リンの特性を活かして、ディラック電子系特有の性質を主に核磁気共鳴 (NMR) 法を用いて調べる。核磁気共鳴法は、特にフェルミ準位近傍のエネルギーバンド構造を圧力下でも調べることが可能な有効な手法であり、本研究ではこの特徴を利用する。さらに、ディラック電子系では比較的小さな磁場でも顕著な磁場応答が期待されるため、磁場による電子状態の制御を試み、その応答からディラック電子系物質に関する新たな知見を得ることを試みた。

4. 研究成果

(1) 黒リン半金属相におけるゼロモードランダウ準位の存在を示す顕著な磁場依存性の観測

臨界圧力以上では、黒リンは理論的には 3 次元ディラック半金属であると予測されている[参考文献 1, 4]。一方、実験的には、上述のように半金属相の黒リンにおいてディラック分散の存在に関しては結論が出ていない状況であった。

そこで、研究代表者らは、実験的に到達可能な比較的小さな印加磁場に対して、ディラック電子系がゼロモードと呼ばれるユニークなランダウ準位をフェルミエネルギー E_F に形成すること[参考文献 5]に着目した。このゼロモードランダウ準位の観測自体がディラック分散の存在を示す強力な証拠となることから、ゼロモードが示す特徴的な状態密度 (DOS) の磁場依存性を観測することを試みた。具体的には、半金属相に相当する 1.6 GPa 下において、状態密度を反映する核スピン格子緩和率 $1/T_1$ の磁場依存性を 24 T までの強磁場領域まで測定し、黒リン半金属相の電子構造の解明を目指した。一般に、低キャリア密度系、狭ギャップ半導体では $1/T_1 T$ の値は磁場によって抑制されることが知られている。しかし、黒リンの半金属相での低温の $1/T_1 T$ の値は磁場の増加とともに 1 桁以上も顕著に増加するという、従来材料では前例のない現象

が観測された。この $1/T_1T$ の磁場依存性における顕著な増大を説明するためには、固体中の 3 次元ディラック電子によって形成されるゼロモードランダウ準位を考慮する必要がある。ゼロモードランダウ準位の形成により、磁場の二乗に比例して E_F 近傍の状態密度が増大するため[参考文献 6]、磁場下での $1/T_1T$ の増大が予想されることから、実験結果の磁場依存性と矛盾しない振る舞いである。これらの結果は、 $1/T_1T$ の顕著な磁場依存性が、ディラック電子固有の磁場応答であるランダウゼロモードの存在を強く示唆している。[発表論文 Fujii et al., Phys. Rev. Lett 2023]。

静水圧力や外部磁場下では、角度分解高電子分光法などの従来手法では実験が困難なため、トポロジカルなバンド構造を検証する実験的手段は現状では限られている。本研究で実証した NMR 測定を用いたバンドトポロジー同定法は、圧力や外部磁場下における E_F 近傍のトポロジカルな電子状態の研究を可能にする。これは、黒リンに限らず、様々な物質のトポロジカルな電子状態を微視的に解明できる新たな手法として、重要な意義を持つ。

(2) 圧力誘起相転移における黒リンのバンド構造変化：NMR 測定と第一原理計算による解明

黒リンの半導体相から半金属相にいたる広い圧力範囲において、黒リンのバンド構造を解明することを目指した。これまで研究代表者らは、印加静水圧力を系統的に変化させながら、圧力下の核磁気共鳴測定を用いて、特に黒リンの半導体相におけるバンド構造解明に取り組んできた。具体的には、フェルミエネルギー E_F 近傍の状態密度に敏感な緩和率 $1/T_1$ を測定し、DFT 計算で得られた状態密度を用いて $1/T_1$ の温度依存性を再現することに成功した。この結果から、黒リンの半導体相におけるバンド構造を明らかにした[参考文献 7]。この結果は、圧力下における黒リンのバンド構造変化を初めて観測したものであり、NMR 法が圧力下におけるバンド構造検証に有用であることを示している。

一方、ギャップが閉じた 1.2 GPa 以上の半金属相では、 $1/T_1$ の温度依存性と DFT 計算結果の一致は、半導体相での結果に比べるとあまり良くない点が課題であった。しかし、最近、中性子回折測定から高圧下における黒リンの精密な結晶構造データが報告された[参考文献 8]。この結晶構造データを用いて DFT 計算を改めて行くと、DFT 計算の結果は半導体相および半金属相における NMR の結果と非常に良く一致することがわかった。この一致に基づいて、半導体相から半金属相にわたるバンド構造の変化を詳細に推定することが可能となった。現在、この結果を論文に執筆中である。

(3) 圧力下黒リンにおけるディラック電子の微視的特性：NMR 測定によるフェルミ速度の推定

圧力印加に伴って黒リンのディラック半金属相の電子状態がどのように変化するかを微視的観点から調べるために、半導体・半金属転移点のごく近傍の半金属相 (1.4 GPa) においても ^{31}P -NMR 測定を行った。上述の 1.6 GPa での結果と同様に、転移点ごく近傍の半金属相 (1.4 GPa) でもディラック電子系特有の $1/T_1$ の顕著な磁場依存性が見られることを明らかにした。さらに、この $1/T_1$ の磁場依存性の結果から、ディラック電子の電子相関効果が反映されるフェルミ速度についても推定可能であることを明らかにした。これらの結果は、NMR 測定がトポロジカル物質の微視的な特性についての知見を提供しうる有用な測定手法であることを示す重要な成果である。現在この結果を論文に執筆中である。

(4) 高圧下単結晶黒リンにおける NMR シフトの精密測定のための技術開発

固体中のディラック電子が磁場下で示す特徴的な応答の一つに、巨大反磁性がある。理論的には、フェルミエネルギー E_F がディラック点上に位置するとき最も反磁性磁化率が大きくなることや、単一のディラック点よりもディラック点が線状に並んだ場合に反磁性磁化率の絶対値の増大が顕著になるという興味深い予測がなされている[参考文献 9]。

半導体・半金属相転移圧力近傍の黒リンでは、上述のように、 E_F 近傍ではディラック電子からなるバンドだけで構成されていると考えられるため、ディラック電子由来の特徴的な反磁性を観測できる可能性がある。一般に、圧力セル内に存在する試料に対するバルク磁化率測定は困難であるものの、反磁性の影響は ^{31}P 核の NMR シフトを通じて圧力下での測定が可能である。また、 $1/T_1$ と同様に、NMR シフトにも E_F 近傍の状態密度が反映されるため、NMR シフトの磁場応答にもディラック電子固有の特徴が観測されることが期待できる。そこで、ディラック半金属相の異方性も含めて調べることが可能な黒リン単結晶試料を用いた圧力下での NMR 測定を試

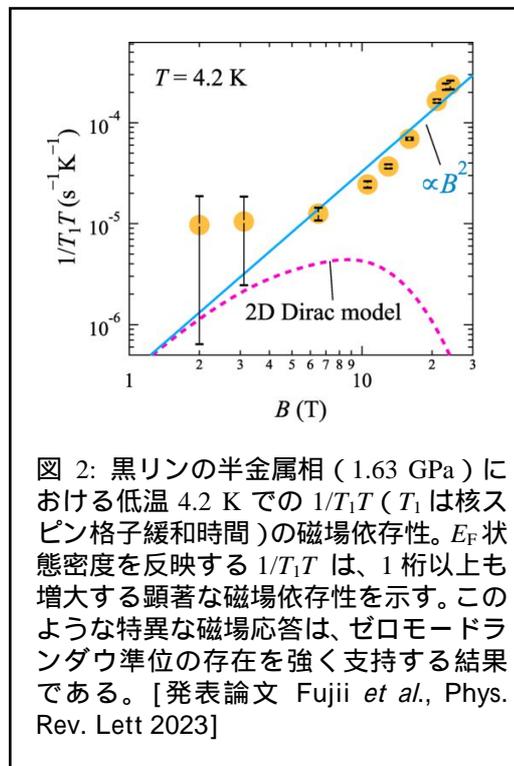


図 2: 黒リンの半金属相 (1.63 GPa) における低温 4.2 K での $1/T_1T$ (T_1 は核スピン格子緩和時間) の磁場依存性。 E_F 状態密度を反映する $1/T_1T$ は、1 桁以上も増大する顕著な磁場依存性を示す。このような特異な磁場応答は、ゼロモードランダウ準位の存在を強く支持する結果である。[発表論文 Fujii et al., Phys. Rev. Lett 2023]

みた。特に、ディラック電子に特徴的な反磁性を検出することを目標として、精密な NMR シフト測定を行うための技術開発に注力して取り組んできた。黒リン試料とともに適切な磁場校正用試料を圧力セル内に適切に配置することで、少数キャリア系であることに対応して絶対値が小さい NMR シフトを示す高圧下の黒リンに対しても精密な NMR シフトの測定が可能となった。これまでに、黒リンの半導体相における NMR シフトの温度依存性測定を完了し、現在、半金属相での NMR シフト測定を進めている。

参考文献

- [1] P. L. Gong *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 195434 (2016).
- [2] Akiba *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 073708 (2015).
- [3] Xiang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **115**, 186403 (2015).
- [4] Zhao *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 195104 (2016).
- [5] T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 777 (2005)
- [6] Ashby and Carbotte, Eur. Phys. J. B **87**, 1 (2014).
- [7] Fujii *et al.*, Phys. Rev. B **101**, 161408(R) (2020).
- [8] Akahama *et al.*, J. Chem. Phys. **153**, 014704 (2020).
- [9] Koshino and Hizbullah, Phys. Rev. B **93**, 045201 (2016).

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 0件）

1. 著者名 Ueda H., Katakami S., Okada M., Yoshida S., Nakai Y., Mito T., Mizumaki M.	4. 巻 357
2. 論文標題 Efficient NMR measurement and data analysis supported by the Bayesian inference: The case of the heavy fermion compound YbCo ₂ Zn ₂₀	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Magnetic Resonance	6. 最初と最後の頁 107585 ~ 107585
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmr.2023.107585	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 Takuto, Nakai Yusuke, Hirata Michihiro, Hasegawa Yasumasa, Akahama Yuichi, Ueda Koichi, Mito Takeshi	4. 巻 130
2. 論文標題 Giant Density of States Enhancement Driven by a Zero-Mode Landau Level in Semimetallic Black Phosphorus under Pressure	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 076401-1, -5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.130.076401	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 Ueda Hajime, Katakami Shun, Yoshida Shogo, Koyama Takehide, Nakai Yusuke, Mito Takeshi, Mizumaki Masaichiro, Okada Masato	4. 巻 92
2. 論文標題 Bayesian Approach to $T_{1\rho}$ Analysis in NMR Spectroscopy with Applications to Solid State Physics	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 054002-1, -7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.92.054002	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30件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 横山駿, 藤井拓斗, 中井祐介, 近藤雅起, 酒井英明, 花咲徳亮, 水戸毅
2. 発表標題 磁性ワイル半金属候補物質 EuMg ₂ Bi ₂ のEu-NMRによる研究
3. 学会等名 日本物理学会 2024年春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 横山駿, 藤井拓斗, 中井祐介, 水戸毅, メイヨーアレックス浩A, 高橋英史B, 石渡晋太郎
2. 発表標題 トポロジカル磁性半金属 -EuP3の角度分解31P-NMR測定
3. 学会等名 日本物理学会 第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yusuke Nakai, Takuto Fujii, Kenta Fujiwara, Michihiro Hirata, Yasumasa Hasegawa, Takuji Nomura, Yuichi Akahama, Takeshi Mito
2. 発表標題 Unraveling the Nature of Dirac Fermions in Black Phosphorus through Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2023 (SCES2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤原健太, 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 水戸毅
2. 発表標題 圧力誘起半導体-半金属転移近傍におけるディラック電子系物質黒リンの31P-NMRによる研究
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上田朔, 片上舜, 吉田章吾, 中井祐介, 水戸毅, 水牧仁一朗, 岡田真人
2. 発表標題 核磁気共鳴法へのデータ駆動科学的手法の開発
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 横山駿, 中井祐介, 水戸毅, メイヨーアレックス浩, 高橋英史, 石渡晋太郎
2. 発表標題 トポロジカル半金属 -EuP3のNMRによる研究
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Nakai, T. Fujii, Y. Koshita, M. Hirata, Y. Hasegawa, Y. Akahama, K. Ueda, T. Mito
2. 発表標題 High-Field NMR Study of Black Phosphorous under Hydrostatic Pressure
3. 学会等名 The 29th International Conference on Low Temperature Physics, LT29 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤原健太, 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 水戸毅
2. 発表標題 圧力誘起半導体-半金属転移近傍におけるディラック電子系物質黒リンの31P-NMRによる研究
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>兵庫県立大学 電磁物性学講座 https://sites.google.com/view/u-hyogo-nmr/home</p>
--

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
研究協力者	水戸 毅 (Mito Takeshi)		
研究協力者	藤井 拓斗 (Fujii Takuto)		
研究協力者	赤浜 裕一 (Akahama Yuichi)		
研究協力者	長谷川 泰正 (Hasegawa Yasumasa)		
研究協力者	平田 倫啓 (Hirata Michihiro)		
研究協力者	上田 光一 (Ueda Koichi)		
研究協力者	岡田 真人 (Okada Masato)		
研究協力者	水牧 仁一朗 (Mizumaki Masaichiro)		

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	片上 舜 (Katakami Shun)		
研究協力者	上田 朔 (Ueda Hajime)		

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