

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22340100

研究課題名(和文) 圧力下擬2次元有機導体で実現するディラック粒子状態のサイクロトロン共鳴による研究

研究課題名(英文) CR measurement of Dirac-cone state realized in 2D organic conductor under high pressure

研究代表者

太田 仁(Ohta, Hitoshi)

神戸大学・自然科学系先端融合研究環分子フォトサイエンス研究センター・教授

研究者番号：70194173

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円、(間接経費) 4,290,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、1.5GPa以上の高圧下で絶縁体から金属に変わる $\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ という2次元有機導体で理論的に予言された高圧下のディラックコーンという非常に珍しい電子状態を直接実験的に検証し、物性物理の理解を進展するものです。そのために、高圧下/低温かつ強磁場下の多重極限で電磁波の吸収を観測することが必要ですが、それを可能にする新奇な圧力セルと測定システムの開発を行い、1.5GPa、4.2K、10T、400GHz以上の電磁波領域で測定可能となった。ヘリウム液化機の故障などで計画が遅れたが、今後この測定システムを用いて $\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ の特異な電子状態の直接観測を試みる。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to get the direct experimental evidence of Dirac cone state in 2 dimensional conductor under high pressure beyond 1.5 GPa, which is predicted by the theory of Suzumura group. The Dirac cone state, which is expected to realize under high pressure, is the new concept in condensed matter physics. However, in order to make the direct observation of it, we developed the new system including the development of pressure cell, which enables the transmission of electro-magnetic wave in the THz region because the measurement requires the absorption measurement of the electro-magnetic wave under multi-extreme conditions, such as high pressure, low temperature and high magnetic field. We have succeeded in developing the system which enables the measurement under 1.5 GPa, 4.2K, 10T and frequency beyond 400 GHz. Now we are in the position to make the direct measurement, and the result is expected in near future.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：物性実験 高圧 強磁場 有機導体 磁気光学測定

1. 研究開始当初の背景

α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ は、20年ほど前に K. Bender により発見された2次元有機導体で、その後1.5GPaの高圧力下では135Kの金属絶縁体転移が抑制され、室温から4Kまで2分の1程度減少するだけの非常に温度依存性が小さい特異な電気伝導性を示すことが、Kartovnik ら [M.V. Kartovnik *et al.*, *Sov.Phys.JETP* 61 (1985) 866.] や梶田ら [K. Kajita *et al.*, *J.Phys.Soc.Jpn.* 61 (1993) 23.] により示された。さらに田嶋と梶田ら [N. Tajima *et al.*, *J.Phys.Soc.Jpn.* 69 (2000) 543.] は、高圧下(1.5GPa)の α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の磁気抵抗とホール効果から、この系のキャリア濃度は室温から1.5Kまで約6桁減少し、一方、移動度は同程度増大するため電気抵抗の温度依存性が小さく、このふるまいがこの系の本質的な特徴であることを示すことに成功したが、当時その原因の本質はわかっていなかった。しかし最近、鈴村らのグループが理論的に、この原因がこの系におけるフェルミ面近傍の分散関係がディラックコーンになっていることに起因していることを指摘するに至って、非常に注目を集め、鈴村らの論文 [S. Katayama *et al.*, *J.Phys.Soc.Jpn.* 75 (2006) 054705.] は2009年度日本物理学会論文賞を受賞した。そして、高圧下の α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ にディラックコーンが存在することを直接示す実験が求められている。

一方、フェルミ面近傍でディラックコーンを持つバンド構造が計算により1947年より指摘されていたグラフェン(単原子層グラファイト)では、単層の2次元グラフェンシートが安定に存在するとは考えられていなかったため、グラファイト結晶から粘着テープではがすという単純な方法でグラフェンを得て、ディラックコーンの存在を特徴づける量子ホール効果が Geim のグループや Kim のグループで観測されたのは最近のことである [K.S. Novoselov *et al.*, *Nature* 438 (2005) 197; Y. Zhang *et al.*, *Nature* 438 (2005) 201.]。グラフェンにおいては、すでにディラックコーンに特有なサイクロトロン共鳴(CR)の磁場依存性(通常磁場Bに比例するCRと異なり、 $B^{1/2}$ に比例)が観測されている [Z. Jiang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 197403.]。

物質中のディラックコーンのバンド構造が、グラフェンのように2次元的で対称性の高い系に比べ、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ のように3次元的で対称性が低い系で実現している事情を解明することは、物質中のディラックコーンの分散関係を統一的に理解するうえで非常に興味深い。また、CR測定による α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の研究は、高圧下という困難もあるため国内外を含めて、まだ存在しない。このような状況のもと、高圧下の α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ のフェルミ面近傍のバンド構造を実験で直接的に観測することが非常に重要となってきている。

2. 研究の目的

(1) 圧力下 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ において間接的にディラックコーンの存在を示唆する測定はいくつか存在するが、この圧力下 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ で確かにディラックコーンが実現していることを示す直接的な実験はまだ存在しない。そこで、これまで研究代表者太田と研究分担者櫻井で開発してきた圧力下強磁場 THz 電子スピン共鳴(ESR)の実績 [T. Sakurai *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 065107.] を背景に、高圧下磁気光学測定の高圧力化を行うのが第一の目的である。実験的には、電磁波の透過測定を高圧下強磁場下で行うという点に関しては、圧力下強磁場 THz ESR と高圧下磁気光学測定は、観測する物理の違いだけであり、実験装置的には全く同等である。ただ、本研究直前の圧力下強磁場 THz ESR の実績はヘリウム温度の低温で1.1 GPaであった。一方、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ においてディラックコーンが存在する圧力は、様々な間接的な測定から、1.5GPaとされている。そこで、1.5GPa以上の高圧を発生可能かつ電磁波の透過測定を強磁場下で可能にする新しい透過型圧力セルを開発する。

(2) 次に、圧力下ディラックコーンに特有なサイクロトロン共鳴(CR)の磁場依存性(通常磁場Bに比例するCRと異なり、Bの平方根に比例)を、我々が本研究で開発する圧力下の高周波強磁場磁気光学測定装置で観測することにより、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ にディラックコーンが存在することを実験的に検証するとともに、それを特徴づけるフェルミ速度を決定するのが本研究の第二の目的である。

3. 研究の方法

(1) 本研究で開発する圧力セルは、部品がすべて金属合金である通常のピストンシリンダー型圧力セルと異なり、内部のピストン部分を THz 電磁波が透過可能なサファイアやZrO $_2$ で作成するため、強度をもちながら可能な限り電磁波の透過強度をかせぐ必要があり、適切な形状設計および材料選別が必要な新しい試みである。設計等は、高圧の専門家である東大物性研の上床教授の指導をえながら申請者らが行った。また、性能評価等はすべて神戸大学において申請者らが行った。

(2) CR測定や性能評価のためのESR測定に必要な光源(ガン発振器、後進行波管(BWO))、検出器(液体ヘリウム冷却 InSb 検出器)および磁石(55Tパルス強磁場、10T無冷媒超伝導磁石)は、神戸大学太田研究室の既存の装置を用いて行った。2次元有機導体 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の薄膜試料は、理研の加藤礼三研究室から提供を受けた。また、実験に必須だが、希少な液体ヘリウムは、神戸大学研究基盤センターに設置されているヘリウム液化機から供給を受け、発生したヘリウム

ガスは回収してセンターでリサイクルされた。

4. 研究成果

(1) H22 年度：高圧を安定的に発生できるよう新しい透過型圧力セルの設計及び評価をおこなった。これまでの透過型ピストンシリンダー圧力セルは、内径 3mm、外径 8mm の NiCrAl 合金で、電磁波の透過を可能にするため内部のピストン等が電磁波の透過を可能にするジルコニアでできている。既存の加圧システムで加圧後、圧力セルのキャップをネジ止めすることで圧力を保持できる。このタイプの圧力セルの発生圧力は内外径比を大きくすると上がることが知られている。そこで、外径を 10mm に増加した新しい圧力セル（内径 3mm、シリンダー全長 42mm）を設計・制作した。この圧力セルの低温における発生圧力を CsCuCl₃ の反強磁性ギャップの強磁場 ESR による観測で評価した。その結果、1.3GPa の発生に成功した。しかし、内径 3mm の圧力セルを用いた透過電磁波強度の検出による圧力下 CR 共鳴測定では検出感度が十分ではないことが明らかとなった。

(2) H23 年度：前年度、内径 3mm で、外径を 10mm に増加させた圧力セルで 1.3GPa の圧力発生に成功したが、内径 3mm の圧力セルを用いた透過電磁波強度の検出による圧力下 CR 共鳴測定では検出感度が十分ではないことが明らかとなった。そこで、申請書の「研究が当初計画どおりにすすまない時の対応」に記載したように、電気抵抗検出によって CR 共鳴を検出することを平成 23 年度に試みた。テストを行うため、より高い圧力を発生可能とする NiCrAl 合金シリンダーではなく、より製作が容易な CuBe 製シリンダーとした外径 10mm、内径 3mm の圧力セルを準備した。電気抵抗測定の場合、下部のピストン部分から電極を挿入するため、この部分は CuBe 製となり、上部ピストンだけが電磁波透過可能な ZrO₂ となったため、CuBe 製シリンダーにもかかわらず、1GPa 弱の圧力発生に成功した。そして、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ の金属絶縁体転移温度の低下を確認することに成功した。しかし、12 月に発生したヘリウム液化機の故障と、国内のヘリウムガス不足から業者からの液体ヘリウム購入も困難となり（東京ディズニーランドのヘリウムガス風船の販売も停止された。）、この先の実験を次年度に繰り延べた。

(3) H24 年度：液体ヘリウム供給の再開にあわせて実験を継続したが、通常測定の内径 6mm に比べ、圧力セルの内径 3mm は電磁波強度が 1/4 以下となり、また金属シールが高圧領域で広がり電磁波に対する実効的な内径がさらに小さくなり透過光強度の S/N が CR 測定にとって十分でない。また、圧力下の電気抵抗測定方式でも、圧力不足と内径が 3mm に

制限されていることによる計測の S/N 不足が明らかとなってきた。そこで、平成 24 年度はパルス磁石のボア径に収まる外径の単層シリンダーにはこだわらず新たな圧力セルの設計を目指した。新圧力セルの設計に関しては、このような経験が豊富な東大物性研の上床教授の協力を得た。その結果外層を CuBe、内層を NiCrAl とする二層のハイブリッド型圧力セル（外径 28mm、内径 5mm）を開発し、最大で 2.7GPa の圧力発生に成功した。また、高圧で金属シールがはみ出して電磁波の通り道を遮る問題も、テフロンチューブシールの採用によって解決されたことも大きな進展であった。ただ、材料の変更によりピストンを十分透過する電磁波が 400GHz 以下であるという課題が残った。一方、圧力セルの外径が増大したため、パルス磁石で磁場を印加できなくなったので、既存の内径 100mm の無冷媒型超伝導磁石（最大 10T）とクライオスタットを用いた新しい CR 共鳴装置を開発した。そして、CsCuCl₃ という反強磁性体を圧力効果のテスト試料として使い、4.2K における反強磁性共鳴の圧力効果の観測に成功し、400GHz 以下に限られるが、最小スピン検出感度として 10¹³spins/G という感度を達成した。この感度は、これまでのパルス磁石を用いた測定より 2 桁高いものである。

(4) 平成 25 年度：前年度に開発したハイブリッド型圧力セルは、最大で 2.7GPa の圧力発生に成功し、内径も 5mm に拡張したことにより透過光強度も低周波数領域に関しては大幅に向上した。したがって、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ のディラックコーン状態に特有な CR 観測の準備は整ったかに見えたが、新たな課題が明らかとなった。圧力を増大させるためこれまでより強度が強いといわれている ZrO₂ ピストンを採用したところ、以前の ZrO₂ ピストンでは THz 領域まで電磁波の透過が十分であることを確認していたにもかかわらず、新しく採用した ZrO₂ ピストンでは 400GHz 以上の電磁波の透過が 2 桁以上低下することが観測から明らかとなった。この原因は、強度を増すためにまぜられた成分によるものと推察されるが企業秘密の部分もあり、明らかではない。そこで、解決の方策としては強度が十分かつ 400GHz 以上の電磁波の透過も十分な ZrO₂ 材料を探し出すため、販売されている成分比率の異なる ZrO₂ ピストンの透過度と発生圧力の関係を実験でくまなく調べた。その結果、1.5GPa の発生圧力で、電磁波の透過強度が満足できる材料を探し当てた。

(5) 今後の展望：H25 年度に探し当てた ZrO₂ ピストン材料とこれまでに開発したシステムを総合して、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ のディラックコーン状態に特有な CR 観測を行う。H23 年度のヘリウム液化機故障と国内全体のヘリウム不足から研究に遅れを生じたが、今後の研究で最終的な目的を達成したいと考えて

いる。

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 8 件)

1 Development of Hybrid Type Pressure Cell for High Pressure and High field ESR Measurement, K. Fujimoto, T. Sakurai, S. Okubo, H. Ohta, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, K. Kudo, Y. Koike, Appl. Mag. Res. 44 (2013) 893-898, 査読有, DOI 10.1007/s00723-013-0441-2

2 Developments of Multi-extreme High Field ESR in Kobe, H. Ohta, S. Okubo, E. Ohmichi, T. Sakurai, W.-M. Zhang, T. Shimokawa, J. Low Temp Phys 170 (2013) 511-519, 査読有, DOI 10.1007/s10909-012-0683-7

3 Development of High-Field ESR System Using SQUID Magnetometer and its Application to Measurement under High Pressure, T. Sakurai, K. Fujimoto, S. Okubo, H. Ohta and Y. Uwatoko, J. Magnetism 18(2013) 168-172, 査読有, <http://dx.doi.org/10.4283/JMAG.2013.18.2.168>

4 SQUID磁束計を用いたミリ波ESR測定装置の開発, 櫻井敬博, 藤本皓大, 大久保晋, 太田仁, 日本赤外線学会誌 23 (2013) 121-126, 査読有

5 Development of high-pressure and high-field ESR system using SQUID magnetometer, T. Sakurai, K. Fujimoto, R. Goto, S. Okubo, H. Ohta, Y. Uwatoko, J. Magn. Res. 223 (2012) 41-45, 査読有, DOI 10.1016/j.jmr.2012.07.020

6 High-field ESR using SQUID magnetometer, T. Sakurai, R. Goto, N. Takahashi, S. Okubo, H. Ohta, J. Phys.: Conf. Series 334 (2011) 012058/1-4, 査読有, DOI:10.1088/1742-6596/334/1/012058

7 Development of high-pressure, high-field and multi-frequency ESR apparatus and its application to quantum spin system, T. Sakurai, T. Horie, M. Tomoo, K. Kondo, N. Matsumi, S. Okubo, H. Ohta, Y. Uwatoko, K. Kudo, Y. Koike, H. Tanaka, J. Phys.: Conf. Series 215 (2010) 012184/1-4, 査読有, DOI:10.1088/1742-6596/215/1/012184

8 Development of Multi-extreme ESR Measurement System in Kobe, H. Ohta, E.

Ohmichi, S. Okubo, T. Sakurai, M. Fujisawa, J. Low Temp. Phys. 159 (2010) 302-306, 査読有, DOI 10.1007/s10909-009-0127-1

[学会発表] (計 22 件)

1 松井亮輔, 圧力下強磁場高周波数 ESR の高感度化, 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 27 日~3 月 30 日, 東海大学, 平塚

2 太田仁, 圧力下強磁場 ESR 測定のための電磁波透過型圧力セルの開発, 第 5 4 回高圧討論会, 2013 年 11 月 14 日~11 月 16 日, 朱鷺メッセ, 新潟

3 太田仁, 多重極限 THz 電子スピン共鳴の開発と応用, 第 23 回(平成 25 年度)日本赤外線学会研究発表会, 2013 年 10 月 31 日~11 月 1 日, 防衛大学校, 横須賀

4 松井亮輔, 圧力下強磁場 ESR の圧力セルの最適化, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 25 日~9 月 28 日, 徳島大学, 徳島

5 太田仁, Multi-Extreme THz ESR: Its Developments and Applications, Modern Development of Magnetic Resonance 2013, 2013 年 9 月 24 日~9 月 27 日, Kazan, ロシア (招待講演)

6 太田仁, Multi-Extreme THz ESR: Its Development and Application, The 55th Annual Rocky Mountain Conference on Magnetic Resonance, 2013 年 7 月 28 日~8 月 1 日, Denver, 米国

7 櫻井敬博, ハイブリッド型圧力セルを用いた高圧下強磁場 ESR 装置の開発とその応用, 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 26 日~3 月 29 日, 広島大学, 広島

8 櫻井敬博, ハイブリッド型圧力セルを用いた圧力下強磁場 ESR 装置の開発と応用, 第 5 3 回高圧討論会, 2012 年 11 月 1 日~11 月 2 日, 大阪大学, 豊中

9 藤本皓大, ハイブリッド型圧力セルを用いた圧力下強磁場 ESR 装置の開発, 第 22 回(平成 24 年度)日本赤外線学会研究発表会, 2012 年 11 月 1 日~11 月 2 日, 関西大学, 吹田

10 藤本皓大, Development of Hybrid Pressure Cell for High Pressure and High Field ESR Measurement, 8th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (APES 2012), 2012 年 10 月 11 日~10 月 15 日, Tsinghua Science Park, 北京, 中国

11 太田仁, Development of Multi-Extreme THz ESR and Its Applications to Magnetic Systems, 8th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (APES 2012), 2012年10月11日~10月15日, Tsinghua Science Park, 北京, 中国 (招待講演)

12 太田仁, Developments and Applications of Multi-Extreme THz ESR, Modern Development of Magnetic Resonance, 2012年9月25日~9月29日, Kazan, ロシア(招待講演)

13 藤本皓大, 圧力下強磁場 ESR 測定のためのハイブリット型圧力セルの開発, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 18 日~9 月 21 日, 横浜国立大学, 横浜

14 藤本皓大, Development of High Pressure ESR System Using SQUID Magnetometer, 2nd International Symposium on Electron Spin Science (ISESS2012), 2012 年 7 月 23 日~7 月 25 日, 大観荘, 松島

15 櫻井敬博, Development of high-field ESR system using SQUID magnetometer and its application to measurement under high pressure, 19th International Conference on Magnetism, 2012 年 7 月 8 日~7 月 13 日, BEXCO, 釜山, 韓国

16 藤本皓大, 圧力下強磁場 ESR の高感度化, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 24 日~3 月 27 日, 関西学院大学, 西宮

17 後藤亮二, 新しい高圧下磁気光学測定のための圧力セルの開発, 第 52 回高圧討論会, 2011 年 11 月 9 日~11 月 11 日, 沖縄キリスト教学院, 沖縄

18 太田仁, Application of THz High Field EMR to Antiferromagnets with THz Spin Gaps, Spin Physics, Spin Chemistry and Spin Technology, 2011 年 11 月 1 日~11 月 5 日, Kazan, ロシア (招待講演)

19 後藤亮二, 圧力下サイクロトロン共鳴測定技術の開発とその応用 II, 日本物理学会年次大会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 21 日~9 月 24 日, 富山大学, 富山

20 太田仁, Developments of Multi-Extreme Terahertz ESR System at Low Temperature, The 26 th International Conference on Low Temperature Physics, 2011 年 8 月 10 日~8 月 17 日, 北京, 中国

21 櫻井敬博, SQUID 磁束計を用いた圧力下 ESR 測定技術の開発, 第 51 回高圧討論会,

2010 年 10 月 20 日~10 月 22 日, 仙台市戦災復興記念館, 仙台

22 太田仁, Developments and Applications of Multi-Extreme THz ESR System, Joint EUROMAR 2010 and 17th ISMAR Conference, 2010 年 7 月 4 日~7 月 9 日, Florence, イタリア (基調講演)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]
○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]
ホームページ等
http://extreme.phys.sci.kobe-u.ac.jp/extreme/index_j.html
大学院博士前期課程学生藤本皓大が、14 の発表に対して主催者からポスター賞を授与された。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

太田 仁 (OHTA, Hitoshi)
神戸大学・自然科学系先端融合研究環分子
フォトサイエンス研究センター・教授
研究者番号：70194173

(2) 研究分担者

櫻井 敬博 (SAKURAI, Takahiro)
神戸大学・研究基盤センター・助教
研究者番号：60379477

(3) 連携研究者

()

研究者番号：