

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2015

課題番号：24654101

研究課題名(和文)核磁気共鳴と電気抵抗同時測定によるマッシブディラック状態の検出

研究課題名(英文)Search for massive Dirac state by NMR and transport measurements

研究代表者

宮川 和也 (Miyagawa, Kazuya)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90302760

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ディラック電子系は線形分散を持つバンドのため電子の質量はゼロである。しかし条件が整った時に質量を獲得するということが理論的に示唆された。そこで本課題では有機ディラック電子系物質a,q-(BEDT-TTF)213に対して輸送現象と核磁気共鳴測定を用いて、電荷自由度、スピン自由度の観点からマッシブ相の可能性を探った。

その結果、ディラック電子相では圧力によって電子相関の程度を変えていくと両測定において、温度依存性に違いが見られることを見出した。

これが理論的に示唆されているマッシブ相かどうかはさらなる検証が必要となるが従来、同一と考えられてきたディラック電子相に違いがあるというあたらな見識を得た。

研究成果の概要(英文)：Due to linear dispersion in band structure, a mass of carrier in Dirac Fermion state is expected to be zero. However, theoretical studies predict carrier get mass in some special cases. We investigate the electronic state of organic bulk massless Dirac Fermion system, a,q-(BEDT-TTF)213 by transport and NMR measurements.

We found the different temperature dependence between lower pressure and higher pressure Dirac states in transport and NMR properties of a-(BEDT-TTF)213.

We obtained the new information of Dirac state where it is believed that there is no pressure dependence of character of carrier.

研究分野：物性物理

キーワード：ディラック電子系 有機導体 核磁気共鳴 輸送現象測定

### 1. 研究開始当初の背景

グラフェンで見出されたゼロギャップ伝導体が有機伝導体というバルク試料においても実現されている。擬二次元有機伝導体  $\alpha, \theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  (以下  $\alpha, \theta$ -I $_3$  と表記) の高圧下がそれである。  $\alpha$ -I $_3$  は常圧では 135K 付近でクーロン斥力による電荷秩序転移を起こし絶縁体となる ( $\theta$ -I $_3$  は常圧では金属、低温で超伝導を示す)。加圧により  $\alpha$ -I $_3$  の電荷秩序転移は抑制される。この時、電気伝導度やホール係数など輸送現象の温度や磁場に対する振舞いからゼロギャップ状態が実験的に示された。バンド計算からはゼロギャップ状態が支持されること、加えて実現のためには大きな電荷の不均化が必要と指摘された。実際、我々を含めた幾つかのグループの NMR 実験などによって電荷不均化の存在が示されている。加えて我々は  $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  塩の NMR で初めてゼロギャップ状態を微視的に示した。このように有機伝導体  $\alpha$ -I $_3$  でのゼロギャップ状態の存在は確立されたものと考えられている。

近年、理論計算からブリルアンゾーン内の 2 つのコンタクトポイント(ディラックポイント)が加圧とともにブリルアンゾーン内を移動し、やがて 1 点で交わることによってギャップが開く、いわゆるマッシブディラック(massive Dirac)状態の存在が指摘された。この状態はゼロギャップ伝導体を起源としていることから通常のバンド絶縁体のギャップとは本質的に異なるものである。そのため実現されれば分数量子ホール効果を始めた新奇量子現象の探索の場を提供することになる。トポロジカル絶縁体への磁性不純物ドーピングによる実現の報告はあるが、多くの物性測定が可能となるバルク試料ではいまだにない状況である。

$\alpha$ -I $_3$  という一つの物質で加圧量に応じて電荷秩序絶縁体、ゼロギャップ伝導体、さらにはマッシブディラック状態を自在に変化させることが可能となる。特に、ゼロギャップ伝導体とマッシブディラック状態への変化は非自明であるため特異な量子現象が発現する可能性が高い。

このように大きな可能性を秘めたマッシブディラック状態を検証するためには、圧力下という環境下において電荷不均一の状態(ディラック状態の条件)を検出可能な NMR 測定と電荷ギャップの存在(マッシブ状態の条件)を検出できる電気伝導度を測定する必要がある。しかし、上述の通り圧力によって 3 つの電子相が存在する。理論計算ではどの圧力領域でマッシブディラック相が出現するかまでは示されていない。同じ圧力を印加したつもりでも絶対値は測定ごとに多少異なる。これに加えて試料依存性まで考慮すると、別々の測定では外的な要因を排除しきれない。これを避けマッシブディラック相を見出すには NMR 測定と電気伝導度を同時に測定することが必須となる。しかし、これまで、

このような測定例はない。

### 2. 研究の目的

本研究の目的はマッシブディラック状態を有機伝導体というバルク試料において探索することにある。このために必要となる圧力下における核磁気共鳴(NMR)と電気抵抗の同時測定システムの開発を行うことも目的としている。加圧下の擬二次元有機伝導体  $\alpha$  および  $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  ではバルク試料ながらグラフェンのようなゼロギャップ伝導体が圧力下で実現されている。理論計算から圧力領域によって 2 つのディラックポイントが重なりギャップが開くマッシブディラック状態の存在が指摘された。実際に実現されているかどうかを確認するには電荷ギャップの存在(電気抵抗測定)に加えディラック状態に必要な電荷不均化(NMR 測定)の存在を示す必要がある。しかし個別の測定では圧力の絶対値の違いや試料依存性など外的要因を排除しきれない。このため同時測定を可能とし新奇量子現象の場としてのマッシブディラック状態を探索する。

### 3. 研究の方法

まずマッシブディラック状態を探索するために圧力セル中での核磁気共鳴(NMR)と電気抵抗測定のシステムの構築を中心に行う。単純に NMR 用と電気抵抗用の線を増やすだけでは NMR 信号強度の低下やノイズの増加が容易に見込まれる。そのため、NMR 用コイルの様式の開発、アンプを検出系近く、すなわち 4K という低温でも動作可能なものを開発、製作する。

システム構築後、マッシブディラック状態の探索に移行する。実現する圧力領域は確定していないため印加圧力を系統的に変化させ測定する。NMR スペクトルの磁場の角度依存性を詳細に測定し電荷不均化の有無を、電気抵抗の温度依存性からギャップの有無を調べ、マッシブディラック状態(電荷不均化がありかつ電荷ギャップの開いている状態)を精力的に探索する。

### 4. 研究成果

$\alpha$ -I $_3$  塩の電気抵抗と核磁気共鳴(NMR)をおもに低温で電荷秩序相が基底状態の低圧から電荷秩序相とディラック電子相の境界領域、すなわちディラック電子相でも電子相関が強く働くことが期待される領域を中心に測定した。

その結果、低圧の電荷秩序が基底状態の領域の電気抵抗から電荷秩序転移温度が加圧とともに低下し電荷ギャップも小さくなっていくことを観測した。ただし、そのギャップは電荷秩序が消失するよりも低い圧力でゼロになるように見える。一方で NMR 測定では電荷秩序形成時に格子の二量体化によってスピン一重項状態を形成するが、加圧による転移温度の低下にも関わらずそのスピン

ギャップの大きさそのものは圧力によらないことを見出した。

ディラック電子相においてもスピン-格子緩和率  $1/T_1$  は高圧のディラック電子相が安定な領域では基本的には  $T^3$  に比例するという線形のバンド分散に期待されるものに対して、電荷秩序相との境界領域でのディラック電子相では  $T^4$  に比例するといった予想外の結果が得られた。このような振舞いは電荷秩序相から加圧によって出現するディラック電子相への電子相関の程度によって生じていると考えることができる。

これらの結果は質量ゼロのディラック電子相からの変化を捉えたものだと考えられる。理論的に示唆されたディラック点の融合によるマッシュ状態(質料のある状態)か否かはさらに検討を要するが相転移するディラック電子系の特徴を得られたと考えられる。実験手法的にはリード線増加によるノイズの増加、プリアンプの低温動作などさらに改良を必要とする点も見出すことができた。

このほかに高圧のディラック電子相でのシフトと緩和率の温度依存性の詳細な解析を行い電子相関効果とバンド構造の変化に関する議論を行い、 $\theta$ - $I_3$  塩が常圧では金属であったものが、加圧下では $\alpha$ 型の分子配列(ディラック電子状態)へと変化していることをNMR測定によって見出した。

## 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 14 件)

Kazuya Miyagawa, Yhota Sata, Tomotaka Taniguchi, Michihiro Hirata, Dong Liu, Masafumi Tamura and Kazushi Kanoda, Transition from a Metal to a Massless-Dirac-Fermion Phase in an Organic Conductor Investigated by  $^{13}\text{C}$  NMR, Journal of Physical Society of Japan, 掲載決定, (2016), 査読有

Dong Liu, Kyohei Ishikawa, Ryouke Takehara, Kazuya Miyagawa, Masafumi Tamura and Kazushi Kanoda, Insulating Nature of Strongly Correlated Massless Dirac Fermions in an Organic Crystal, Physical Review Letters, 掲載決定, (2016), 査読有

Rina Takagi, Kazuya Miyagawa, Masahide Yoshimura, Hiro Gangi, Kazushi Kanoda, Biao Zhou, Yuki Idobata, and Akiko Kobayashi, Electronic states and molecular dynamics of single-component molecular conductors  $[\text{M}(\text{tmdt})_2]$  (M=Ni, Pt) studied by  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  NMR, Physical Review B, **93**, 024403-1-8, (2016), DOI:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.

93.024403, 査読有

Ryosuke Takehara, Kazuya Miyagawa, Tatsuya Miyamoto, Hiroshi Okamoto, Hiromi Taniguchi, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, and Kazushi Kanoda, Electrical Transport in the Quasi-Two-Dimensional Ionic Mott Insulator M2P-TCNQF4 under High Pressures, Journal of Physical Society of Japan, **84**, 104702-1-5, (2015), DOI: http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.84.104702, 査読有

T. Furukawa, K. Miyagawa, T. Itou, M. Ito, H. Taniguchi, M. Saito, S. Iguchi, T. Sasaki, and K. Kanoda, Quantum Spin Liquid Emerging from Antiferromagnetic Order by Introducing Disorder, Physical Review Letters, **115**, 077001-1-5, (2015), DOI:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.077001, 査読有

Ryosuke Takehara, Kazuya Miyagawa, Kazushi Kanoda, Tatsuya Miyamoto, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Hiromi Taniguchi, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, Electron transport in TTF-CA under High pressures, Physica B, **460**, 83-87 (2015), DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2014.11.045, 査読有

Tetsuya Furukawa, Kazuya Miyagawa, Hiromi Taniguchi, Reizo Kato and Kazushi Kanoda, Quantum criticality of Mott transition in organic materials, Nature Physics, **11**, 221-224, (2015), doi:http://dx.doi.org/10.1038/nphys3235, 査読有

H. Oike, K. Miyagawa, H. Taniguchi, and K. Kanoda, Pressure-Induced Mott Transition in an Organic Superconductor with a Finite Doping Level, Physical Review Letters, **114**, 067002-15, (2015), DOI:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.067002, 査読有

H. Mayaffre, S. Kramer, M. Horvatic, C. Berthier, K. Miyagawa, K. Kanoda and V. F. Mitrovic, Evidence of Andreev bound states as a hallmark of the FFLO phase in  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ , Nature Physics, **10**, 928-932, (2014), doi:http://dx.doi.org/10.1038/nphys3121, 査読有

Mario Poirier, Mathieu de Lafontaine, Kazuya Miyagawa, Kazushi Kanoda, and

Yasuhiro Shimizu, Ultrasonic investigation of the transition at 6 K in the spin-liquid candidate  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>, Physical Review B, **89**, 045138-1-5, (2014), DOI:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.045138, 査読有

T. Sato, F. Kagawa, K. Kobayashi, K. Miyagawa, K. Kanoda, R. Kumai, Y. Murakami, and Y. Tokura, Emergence of nonequilibrium charge dynamics in a charge-cluster glass, Physical Review B, **89**, 121102-1-5, (2014), DOI:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.121102, 査読有

Takuro Sato, Fumitaka Kagawa, Kensuke Kobayashi, Akira Ueda, Hatsumi Mori, Kazuya Miyagawa, Kazushi Kanoda, Reiji Kumai, Youichi Murakami, and Yoshinori Tokura, Systematic Variations in the Charge-Glass-Forming Ability of Geometrically Frustrated  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X Organic Conductors, Journal of Physical Society of Japan, **83**, 083602-1-4, (2014), http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.083602, 査読有

M. Pinteric, M. Culo, O. Milat, M. Basletic, B. Korin-Hamzic, E. Tafra, A. Hamzic, T. Ivek, T. Peterseim, K. Miyagawa, K. Kanoda, J. A. Schlueter, M. Dressel, and S. Tomic, Anisotropic charge dynamics in the quantum spin-liquid candidate  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>, Physical Review B, **90**, 195139-1-13, (2014), DOI:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.195139, 査読有

T. Ito, K. Miyagawa, J. Nakamura, K. Kanoda, K. Hiraki, and T. Takahashi, Pressure-temperature phase diagram of a charge-ordered organic conductor studied by <sup>13</sup>C NMR, Physical Review B, **90**, 045126 (2014), DOI:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.045126, 査読有

[学会発表](計 13 件)

平田倫啓, 谷口智隆, Hadrien Mayaffre, 宮川和也, 田村雅史, Steffen Krmer, Mladen Horvati, Claude Berthier, 鹿野田一司, 有機ディラック電子系における量子ホールスピンの強磁性状態のNMR研究, 日本物理学会第71回年次大会, 2016年3月21日, 東北学院大学(仙台市・宮城県)

Dong Liu, Kazuya Miyagawa, Masafumi Tamura, Kazushi Kanoda, Pressure

dependence of the in-plane magnetoresistance in the Dirac fermion phase of  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, 日本物理学会第71回年次大会, 2016年3月20日, 東北学院大学(仙台市・宮城県)

松野学, 宮川和也, 田村雅史, 鹿野田一司, 有機 Dirac 電子系  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の高磁場下 <sup>13</sup>C-NMR, 日本物理学会第71回年次大会, 2016年3月20日, 東北学院大学(仙台市・宮城県)

Kazuya Miyagawa, "NMR Studies on the Superconducting State of an Organic Doped Mott Insulator with a Isotropic Triangular Lattice,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>Hg<sub>2.89</sub>Br<sub>8</sub>", The 11th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S2015), August 23-28, 2015 (Geneva, Swiss)

Kazuya Miyagawa, "Magnetic field dependence of 6 K anomaly in spin liquid state of  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> investigated by <sup>13</sup>C NMR", 20th International Conference on Magnetism (ICM2015), July 5-10, 2015, (Barcelona, Spain)

Dong Liu, Kazuya Miyagawa, Masafumi Tamura and Kazushi Kanoda, "13C NMR study of  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> under pressure", 日本物理学会第70回年次大会, 2015年3月21日-24日, 早稲田大学(新宿区・東京都)

K. Miyagawa, A. Inoue, K. Kanoda, T. Isono, A. Ueda and H. Mori, "Anomalous Charge Fluctuations in the Organic Conductor  $\beta$ -(DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>", The 27<sup>th</sup> International Conference on Low Temperature Physics (LT27), August 6-13, 2014, (Buenos Aires, Republica Argentina)

K. Miyagawa, S. Nakayama, K. Hiraki, T. Takahashi and K. Kanoda, "Site-Selective NMR study on an Organic-Inorganic Hybrid Compound, (DI-DCNQI)<sub>2</sub>Cu with  $\pi$ -d mixing controlled by pressure", International Conference on Strongly Electron Correlated System (SCES2014), July 7-11, 2014, (Grenoble, France)

Dong Liu, Kazuya Miyagawa, Masafumi Tamura and Kazushi Kanoda, "13C NMR study on the interplay between charge-ordered and Dirac Fermion phases in  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> under the critical pressure range", 日本物理学会第69回年次大会, 2014年3月27日-30日, 東海大学(平塚市・神奈川県)

K. Miyagawa, "NMR study of phase transition from a metallic state to a Dirac-electron state in the organic system,  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>", APS March Meeting 2014, March 3-7, 2014, (Denver, America)

Dong Liu, Kazuya Miyagawa, Masafumi Tamura and Kazushi Kanoda, " Transport investigation of  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> under intermediated pressures", 日本物理学会第2013年秋季大会, 2013年9月25日-28日, 徳島大学(徳島市・徳島県)

Kazuya Miyagawa, "<sup>13</sup>C NMR Studies on the Organic Masless Dirac Fermion Materials", The 10<sup>th</sup> International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2013), July 14-19, 2013, (Montreal, Canada)

宮川和也, "有機ディラック電子系における NMR 測定", 固体中におけるディラック電子系物理の新展開, 2013年6月19日-21日, 京都大学(京都府)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0件)

〔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：