

「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用」

平成 14 年度採択研究代表者

永長 直人

(東京大学大学院工学系研究科 教授)

「相関電子コヒーレンス制御」

1. 研究実施の概要

トポロジカルコヒーレンス制御のねらいは、強相関電子系における内部自由度の持つ位相自由度の制御であり、特に固体中におけるトポロジカルカレントに着目して研究を行う。17 年度は現実の系で必ず存在する散逸の効果や電極との接触を考慮するために新しい理論的な枠組み (Keldysh 形式を用いたもの) を構築し、これを(i)強磁性体における異常ホール効果における不純物効果とクロスオーバー、(ii) 半導体におけるスピンホール効果における不純物散乱の役割、(iii)スピン絶縁体におけるエッジモードと電極効果、などの問題に適用した。そして散逸を伴わないカレントが現実にはどのような形で現れるかを理論的に明らかにした。スピン流にともなう電気磁気効果の理論をダイナミクスにまで拡張し、動的誘電応答がスピン波によって支配される新しい現象を予言した。この、「磁性により電気分極を制御する」というような“非対角応答”の概念を今後は界面電子系に応用し、種々の新規な物性を開拓してゆく。また三角格子スピン系 κ -(BEDT-TTF) $2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の量子スピン液体状態が圧力印加によるバンド幅制御の下で遍歴性を獲得したときに如何なる電子相が現れるかという問題に対して、低温で出現する超伝導の特性に新規性の端緒を見出した。さらに、三角格子上でサイト間クーロン力のフラストレーションから生ずる電子ガラスのスピン状態を実験的に調べることに着手し、特異な非磁性相が基底状態であることを見出した。

強相関電子に期待されるもうひとつの革新的機能は複雑な電子相の競合とその臨界性から生じると考えられる。つまり、クリティカルコヒーレンス制御によって電場や磁場に対する巨大応答を発現させるのがもう一つの狙いである。この立場から、擬 2 次元有機導体 κ -(ET) $2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ におけるモット臨界性を研究しているが、これまで行ってきた電気抵抗測定による研究に加え、核磁気共鳴実験による磁性チャンネルへの研究へと展開を図った結果、モット臨界揺らぎはスピン自由度に現れにくいことが明らかになった。一方、無機物系では、相競合により生ずるナノスケールでの電子の相分離や自己組織化の直接観察、相競合・臨界領域における格子効果の観測、磁場などによる臨界相制御とそのデバイス機能の開拓などを行った。特筆すべき成果は、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ においてナノスケールでの電子ガラス状態の可視化成功したこと、層状 Ru 酸化物における磁氣的臨界性を電子スペク

トロスコピーで捉えたことである。また強相関電子のナノ制御による機能開拓では、特に1000K以上の高温で $ZT=0.2$ のきわめて高い熱電変換効率指数を有するデラフォサイト型酸化物 $\text{Cu}(\text{Rh}, \text{Mg})\text{O}_2$ の開発、従来材料と比して極めて大きな負熱膨張を有する逆ペロブスカイト Mn 酸化物の開発など、特に顕著な成果を挙げることができた。

2. 研究実施内容

トポロジカルコヒーレンス制御

(1) 強磁性体における異常ホール効果の研究：50年来の懸案である、異常ホール効果の起源を明らかにするために、Kelsysh形式を多バンド系に拡張し、不純物散乱の強さによって外因性機構と内因性機構の間でどのようなクロスオーバーが起こるかを明らかにした。

(2) スピンホール効果：スピンホール効果における不純物散乱や電極の効果を、ドーピングされた半導体とスピンホール絶縁体の両者について調べ、前者についてはGaAsに対して現存する実験が内因的(intrinsic)なトポロジカルスピン流によることを示し、後者についてはHgTe, α -Sn, PbTeなどの物質群で電場誘起のスピン生成が実際に起こることを理論的に示した。

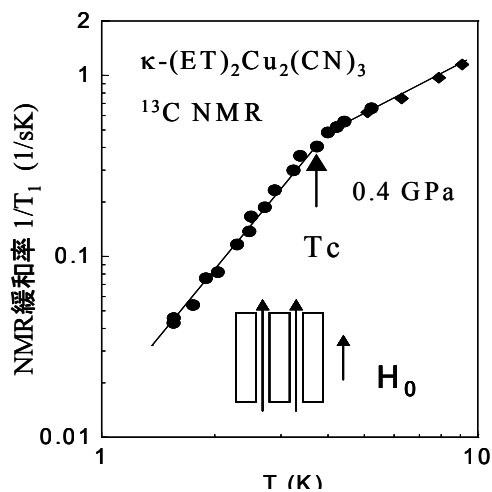
(3) 電気磁気効果の量子論：スパイラル磁性体におけるスピン流と電気分極の結合のダイナミックスを研究し、電場によるスピン波励起や磁場によるテラヘルツ分極波励起などの新しい効果を予言した。

(4) 新しい光学効果の予言：マルチフェロイック物質において光に“ローレンツ力”が働くことを理論的に見出した。また、X線が結晶の歪を敏感に感じ、 10^6 乗倍の拡大率でその経路がずれることを予言した。

(5) スピン液体から生まれる超伝導：従来局在電子の物理学として研究されてきた三角格子スピン液体の問題を遍歴電子の物理学へと展開を図る目的で、スピン液体を加圧することで現れる超伝導の発現機構の解明に取り組んだ。常圧でスピン液体である

$\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の0.4GPa圧下の超伝導相の核磁気緩和率 (図1)の温度依存性から、反強磁性相に隣接する超伝導と同様なギャップに節のある電子対が形成していることが分かったが、ナイトシフトは転移温度以下でわずかな変化しか示さず、特異なスピン対状態にある可能性がある。

(6) 電子ガラスの磁性：三角格子上でサイト間クーロン力のフラストレーションから生ずる電子ガラスのスピン状態を実験的に調べることに着手し、温度低下とともに非均質に進行する非磁性相が基底状態であることを見



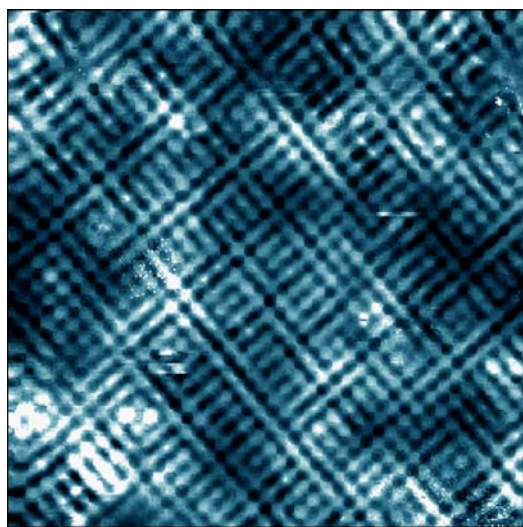
(図1) $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の0.4GPa圧下の超伝導相の核磁気緩和率

出した。バレンスボンドガラスと呼ぶべき新規なスピン状態が実現している可能性がある。

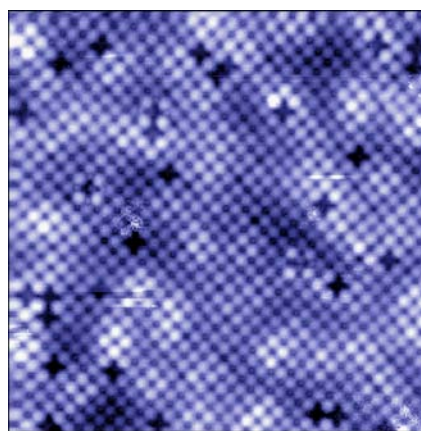
クリティカルコヒーレンス制御

(1) スピンチャンネルで見たモット臨界性；強相関電子系における電子相の競合とその臨界性の学理を実験サイドから確立するために擬 2 次元有機導体 κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl におけるモット臨界性を研究しているが、これまで行ってきた電気抵抗測定による研究に加え、核磁気共鳴実験による磁性チャンネルへの研究へと展開を図った結果、モット臨界揺らぎはスピン自由度に現れにくいこと、すなわち電荷とスピンの結合が極めて小さいことが明らかになった。

(2) STM/STS を用いた実空間電子分光から、ナノスケールでの強相関電子の自己組織化、の考察を進めた。 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ においてこれまでの電子状態密度の変調ではなく、電子分布をマッピングする方法 (asymmetry 解析) を提唱・実践した。その結果、これまで電子結晶と考えてきた電子組織が一次元的な短距離秩序からなる、電子ガラス状態であることが明らかとなった。



(図 2 a)



(図 2 b)

図 2 高温超伝導体。 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ におけるトンネルスペクトルの正負非対称性プロット(図 2 a)と格子像(図 2 b)。非対称性プロットは電子の分布を反映し、ナノスケールで一次元的な短距離相関を有することを示している。

(3) 層状 Ru 酸化物においては、強磁性臨界性 (メタ磁性) に由来する meV スケールの電子状態密度異常とその磁場効果の分光学的検出に成功した。また、表面における強相関電子のナノスケール「電子再構成」を発見した。同時に、意図的に導入した Mn などの不純物周辺の電子状態の原子スケール分光学的イメージングの精密化が進められた。

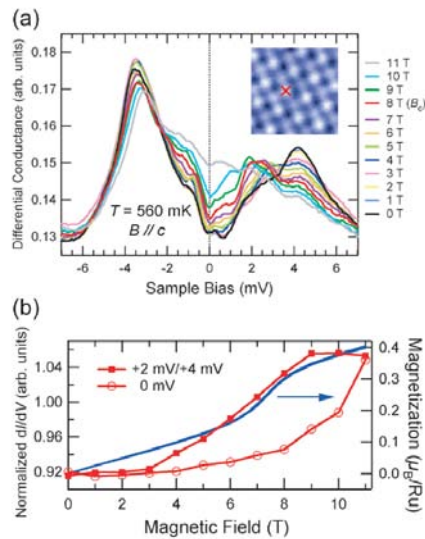


図 3 (a) トンネル状態密度の磁場依存性

図 3 (b) トンネル状態密度の相対強度の磁場依存性

層状酸化物 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ における磁氣的臨界性の分光検出。電子状態密度に meV スケールの鋭い構造が存在し、メタ磁性とともにその姿を大きく変える。

(4) 新規強相関熱電材料：デラフォサイト型酸化物 $\text{Cu}(\text{Rh}, \text{Mg})\text{O}_2$ において、熱電変換効率指数 $ZT=0.2$ を 1000 K において達成した。これまで比較的材料が限られてきた、高温での熱電発電応用での展開が期待される。

(5) 新規超伝導材料：Ca をインターカレートしたグラファイト CaC_6 において、超伝導転移温度が圧力下で 15.1 K まで上昇することを見出した。グラファイトインターカレーション化合物としては、最高転移温度である。さらに圧力をかけると、構造不安定性が生じ、低い転移温度 (3K) の相へと一次転移を示すこともあわせて明らかになった。

(6) 新規負熱膨張材料の開発：負の熱膨張材料は精密光学部品やステッパーなどの広範な応用を有する機能性材料である。強相関電子系のナノ相制御を通じて、等方的かつ超巨大という従来にない特徴を有する負の熱膨張機能を逆ペロブスカイト型マンガン窒化物において開発した。その開発のポイントは磁気転移に伴う磁気体積効果と Ge 不純物添加による一種のリラクサー効果である。特許の出願を行い、実用化研究を進めている。

3. 研究実施体制

理論グループ

①研究分担グループ長：永長 直人（東京大学大学院工学系研究科 産業技術総合研究所、教授）

②研究項目：相関電子コヒーレンス制御の理論

π 電子相制御グループ

- ①研究分担グループ長：鹿野田 一司（東京大学大学院工学系研究科、教授）
- ②研究項目： π 電子多体系のコヒーレンス制御

d 電子相制御グループ

- ①研究分担グループ長：高木 英典（東京大学大学院新領域 理化学研究所、教授）
- ②研究項目：d 電子多体系のコヒーレンス制御

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

（1）論文（原著論文）発表

- 著者氏名: Kei Sawada and Naoto Nagaosa
論文題名: Gigantic enhancement of magnetochiral effect in photonic crystals
書誌事項: Applied Physics Letters, Vol.87, P.042503 (2005)
発表日付: 20050718
- 著者氏名: Kei Sawada and Naoto Nagaosa
論文題名: Optical Magnetoelectric Effect in Multiferroic Materials: Evidence for a Lorentz Force Acting on a Ray of Light
書誌事項: Physical Review Letters, Vol.95, P. 237402 (2005)
発表日付: 20051202
- 著者氏名: Fumitaka Kagawa, Kazuya Miyagawa, and Kazushi Kanoda
論文題名: Unconventional critical behaviour in a quasi-two-dimensional organic conductor
書誌事項: Nature, Vol.436, Issue July 28, P.534-537 (2005)
発表日付: 20050728
- 著者氏名: T.Takayama, and H. Takagi
論文題名: Phase-change magnetic memory effect in cation-deficient iron sulfide Fe_{1-x}S
書誌事項: Applied Physics Letters, Vol.88 01512 (2006)
発表日付: 20060106
- 著者氏名: T.Sasagawa, Suryadijaya, K.Shimatani, and H.Takagi
論文題名: Control of stripes/superconductivity competition in $(\text{La}, \text{Eu}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ crystals using uniaxial pressure
書誌事項: Physica B, Vol.359-361, P.436 (2005)
発表日付: 20050430
- 著者氏名: Y.Kaga, T.Sasagawa, S.Takahashi, K.Unosawa, and H.Takagi
論文題名: Uniaxial Pressure Effect in Electron-doped High Temperature

- 書誌事項:Physica B, Vol.359-361, P.442 (2005)
発表日付:20050430
- 著者氏名:H.Hori, T.Sasagawa, M.Misawa, and H.Takagi
論文題名:Effects of Uniaxial Pressure in Cuprate Ladder Compound
書誌事項:Physica B , Vol.359-361, P.1252 (2005)
発表日付:20050430
- 著者氏名:B. Lake, K. Lefmann, N. B. Christensen, G. Aeppli, D. F. McMorrow, H. M. Ronnow, P. Vorderwisch, P. Smeibidl, N. Mangkorntong, T. Sasagawa, M. Nohara AND H. Takagi
論文題名:Three-dimensionality of field-induced magnetism in a high-temperature superconductor
書誌事項:Nature Materials, Vol.4, P.658-662 (2005)
発表日付:20050814
- 著者氏名:Hosho Katsura, Naoto Nagaosa, Alexander V. Balatsky
論文題名:Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets
書誌事項:Physical Review Letters, 95(5):Art.No.057205
発表日付:20050729
- 著者氏名:Masaru Onoda, Naoto Nagaosa
論文題名:Spin Current and Accumulation Generated by the Spin Hall Insulator
書誌事項:Physical Review Letters, 95(10):Art.No.106601
発表日付: 20050902
- 著者氏名:Takashi Oka, Naoto Nagaosa
論文題名:Interfaces of Correlated Electron Systems: Proposed Mechanism for Colossal Electroresistance
書誌事項:Physical Review Letters, 95(26):art.No.266403
発表日付: 20051231
- 著者氏名:N. Mannella, W. L. Yang, X. J. Zhou, H. Zheng, J. F. Mitchell, J. Zaanen, T. P. Devereaux, N. Nagaosa, Z. Hussain, Z.-X. Shen
論文題名:Nodal quasiparticle in pseudogapped colossal magnetoresistive manganites
書誌事項:Nature 438,474-478
発表日付: 20051124
- 著者氏名:Masaru Onoda, Naoto Nagaosa
論文題名:Dynamics of Localized Spins Coupled to the Conduction Electrons with Charge and Spin Currents
書誌事項:Physical Review Letters,96,Art.No.066603
発表日付: 20060216
- 著者氏名:Patrick A. Lee, Naoto Nagaosa, Xiao-Gang Wen

- 論文題名:Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity
 書誌事項:Reviews of Modern Physics 78,17-85
 発表日付: 20060106
- 著者氏名:Masaru Onoda, Naoto Nagaosa
 論文題名:Role of relaxation in the spin Hall effect
 書誌事項:Physical Review B, 72, 081301(R) (2005)
 発表日付: 20050802
- 著者氏名: A. S. Mishchenko, N. Nagaosa
 論文題名:Numerical study of the isotope effect in underdoped high-temperature
 superconductors: Calculation of the angle-resolved photoemission spectra.
 書誌事項:Phys. Rev. B 73, 092502 (2006)
 発表日付: 20060308
- 著者氏名:R. Mathieu, A. Asamitsu, Y. Kaneko, J. P. He, X. Z. Yu, R. Kumai, Y. Onose,
 N. Takeshita, T. Arima, H. Takagi, Y. Tokura
 論文題名:Impurity-induced transition to a Mott insulator in Sr₃Ru₂O₇
 書誌事項:Physical Review B 72,092404
 発表日付:20050908
- 著者氏名:M. Tamura, K. Takenaka, H. Takagi, S. Sugai, A. Tajima, R. Kato
 論文題名:Spectroscopic evidence for the low-temperature charge-separated state of
 [Pd(dmit)₂] salts
 書誌事項:Chemical Physics Letters, Vol.411, No.1-3, 133-137 (2005)
 発表日付: 20050628
- 著者氏名:K. Takenaka, M. Tamura, N. Tajima, H. Takagi, J. Nohara, S. Sugai
 論文題名:Collapse of Coherent Quasiparticle States in θ -(BEDT-TTF)₂I₃ Observed by
 Optical Spectroscopy
 書誌事項:Physical Review Letters, Vol.95, No.22, P.227801-1~4 (2005)
 発表日付: 20051123
- 著者氏名:K. Takenaka, H. Takagi
 論文題名:Giant negative thermal expansion in Ge-doped antiperovskite manganese
 nitrides
 書誌事項:Applied Physics Letters, Vol.87, No.26, P.261902-1~3 (2005)
 発表日付: 20051220
- 著者氏名:K. Takenaka, H. Takagi
 論文題名:Magnetovolume Effect and Negative Thermal Expansion in Mn₃(Cu_{1-x}Ge_x)N
 書誌事項:Materials Transactions, Vol.47, No.3,
 発表日付: 20060300
- 著者氏名:T. Nishi, S. Kimura, T. Takahashi, T. Ito, H. J. Im, Y. S., Kwon, K.Miyagawa,

H. Taniguchi, A. Kawamoto and K. Kanoda

論文題名: The origin of the phase separation in partially deuterated
k-(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br studied by infrared magneto-optical imaging
spectroscopy

書誌事項: Solid State Commun. 134, pp.189-193 (2005)

発表日付: 20050401

- 著者氏名: T. Itou, K. Kanoda, K. Hiraki, T. Takahashi, K. Murata and T. Matsumoto,

論文題名: Collapse of charge order in (DI-DCNQI)₂Ag by dimensional crossover

書誌事項: Phys. Rev. B 72, 113109 (2005)

発表日付: 20050901

- 著者氏名: Y. Kurosaki, Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda and G. Saito

論文題名: Mott transition from spin liquid to Fermi liquid in the spin-frustrated organic
conductor k-(ET)₂Cu₂(CN)₃

書誌事項: Phys. Rev. Lett. 95, 177001 (2005)

発表日付: 20051021

- 著者氏名: Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato and G. Saito

論文題名: Spin liquid in a spin-frustrated organic Mott insulator

書誌事項: Prog. Theor. Phys. Suppl. 159, pp. 52-60 (2005)

発表日付: 20051101

- 著者氏名: K. Kanoda, K. Ohnouchi, M. Kodama, K. Miyagawa, T. Itou and K. Hiraki,

論文題名: Charge ordering and frustration in organic conductors

書誌事項: J. Phys. IV France 131, pp. 21-26 (2005)

発表日付: 20051201

- 著者氏名: S. Yamashita, A. Naito, Y. Nakazawa, K. Saito, H. Taniguchi, K. Kanoda and
M. Oguni

論文題名: Drastic cooling rate dependence of thermal anomaly associated with the
superconducting transition in k-(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈

書誌事項: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 81, 591-594 (2005)

発表日付: 20050801

- 著者氏名: T. Itou, K. Miyagawa, K. Kanoda, K. Hiraki, T. Takahashi, K. Murata, T.
Matsumoto

論文題名: Melting of charge order in (DI-DCNQI)₂Ag by pressure

書誌事項: SYNTHETIC METALS 154, 273-276 (2005)

発表日付: 2005.09.22

- 著者氏名: F. Kagawa, T. Itou, K. Miyagawa, K. Kanoda

論文題名: Mott transition in the quasi-two-dimensional k-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl;

Transport criticality and field-induced transition

書誌事項:SYNTHETIC METALS 152, 413-416 (2005)

発表日付:20050920

- 著者氏名:Y. Shimizu, Y. Kurosaki, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, G.Saito

論文題名:NMR study of the spin-liquid state and Mott transition in the spin-frustrated
organic system, $k\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$

書誌事項:SYNTHETIC METALS 152, 393-396 (2005)

発表日付:20050920

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 1 件 (CREST 研究期間累積件数 : 4 件)