

「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 16 年度採択研究代表者

前川 禎通

(東北大学金属材料研究所 教授)

「電子内部自由度制御型ナノデバイス創製原理の構築」

1. 研究実施の概要

遷移金属酸化物、有機化合物では電子間に働くクーロン相互作用が強いため、電子の内部自由度であるスピン（磁性）や軌道（電子の空間的広がり）の小さな変化が電荷（電気伝導）の巨大な変化に跳ね返ってくる。また逆に電荷の小さな変化が磁性の巨大な変化を引き起こす。さらに、ナノスケールの大きさに微細加工された物質・材料では、電子の微小領域への閉じ込め効果のために電子間のクーロン相互作用が強調され、上記の効果がより顕著になる。これらの系では、電子間の相互作用が局所的多体効果であることから、局所密度近似に基づく第一原理計算や平均場などの近似計算ではその本質が捉えられない。一方、系を記述する微視的モデルに対する近似を挟まない数値シミュレーションがその物性の本質解明に威力を発揮する。

本プロジェクトでは、電子の内部自由度の交互作用によりもたらされる新しい量子現象を開拓する。さらに、磁性と伝導の相関により得られるスピンエレクトロニクスや量子キュービット素子の可能性を探る。今年度は特に、電子スピン及び軌道の自由度を用いた新しい熱伝材料の開発に成功した。

2. 研究実施内容

当研究チームでは、電子内部自由度（スピン・電荷・軌道）を制御し、新しい機能及び新しいデバイス創製のための原理を構築し、実験的に実証することを目指している。我々は遷移金属酸化物のスピン及び軌道を用いた熱起電力の一般式を導き、熱電変換材料の開発を行ってきた。

熱起電力は電流の輸送エントロピーであり、電流は電子の流れである。強いクーロン相互作用に起因する、軌道やスピンといった電子の内部自由度は電子の流れにより運ばれ、大きな輸送エントロピー、すなわち巨大な熱電応答を引き起こす。我々は、遷移金属酸化物に代表される電子間のクーロン斥力が強い系の熱起電力(Q)が、高温の極限で次の公式に従うことを明らかにしてきた：

$$Q = \frac{1}{e} \left[- (k_B/e) \ln(g_e/g_h) - (k_B/e) \ln[x/(1-x)] \right]$$

ここで、 x は電荷（正孔）濃度、 g_h および g_e は電気伝導に関するイオンのうち正孔を含むものと含まないものの縮退度である。この式が示すように、熱起電力は、電荷濃度と電荷を担う各サイトの縮退度が決めている。その縮退は、スピンと軌道自由度により決まる。

表 1 は、代表的な 3d 遷移金属を含む化合物において、スピンと軌道が導く熱起電力をまとめたものである。最近では 3d 遷移金属を含む化合物に限らず、Rh などの遷移金属を含む酸化物の熱電応答にも広く、我々の公式が成り立つことが実験的に明らかにされている。

我々は、p 型でコバルトの次に大きな熱起電力が期待できる Cr を含む化合物に着目し、新しい熱電材料の探索を行い、CuCrO $\cdot$ へのキャリアードープが有効であることを突き止めた。この酸化物は、軽いアルカリ金属を含まないため、NaCo $_2$ O $_4$ に比べて高温で安定あり、応用上、特に熱電発電への応用が期待される。

表 1. いくつかの遷移金属化合物に期待されるスピンと軌道が導く熱起電力の例。

	g_e/g_h	$\cdot \cdot (k_B/e) \ln(g_e/g_h)$
Co $^{3+}(d^6)$, Co $^{4+}(d^5)$	1/6	154 $\cdot$ V/K
Ti $^{3+}(d^2)$, Ti $^{4+}(d^0)$	6/1	$\cdot$ 154 $\cdot$ V/K
V $^{3+}(d^2)$, V $^{4+}(d^1)$	9/6	$\cdot$ 35 $\cdot$ V/K
Cr $^{3+}(d^3)$, Cr $^{4+}(d^2)$	4/9	70 $\cdot$ V/K

熱電発電は、大気中に放出される廃熱を有効に利用できる発電方式である。発電に際して排出物や騒音がなく、可動部分がないために故障も少ないことが特徴である。熱源が高温なので、大気中での発電には酸化物材料が適している。十分な発電効率を得るために、熱電材料には高い無次元性能指数 $ZT=Q^2 \sigma / \kappa$ が要求される (σ : 電気伝導率, κ : 熱伝導率)。デラフォッサイト型酸化物 CuCrO $_2$ と CuFeO $_2$ は、数百 μ VK $^{-1}$ の高いゼーベック係数と比較的高い電気伝導率を示す。本研究では、これらの化合物の電気伝導率 σ を元素置換によって改善し、無次元性能指数 $ZT=Q^2 \sigma / \kappa$ の増加を図った。

CuCr $_{1-x}$ Mg $_x$ O $_2$ 多結晶試料は、通常の固相反応法（大気中、1200 $^{\circ}$ C, 12h）で作製された。一方、CuFe $_{1-x}$ Ni $_x$ O $_2$ 多結晶試料は、Ar ガス気流中、1050 $^{\circ}$ C で 12h 加熱することによって得られた。Mg, Ni の固溶限界が、それぞれ $x=0.03$, $x=0.01$ と低いものの、元素置換による電気伝導率の増加が観測された。今回初めて測定された熱伝導率は、これらの材料が層状の結晶構造をもつにもかかわらず、比較的高い値を示している (6~10 Wm $^{-1}$ K $^{-1}$, 300K)。図 1 に CuCr $_{1-x}$ Mg $_x$ O $_2$ と CuFe $_{1-x}$ Ni $_x$ O $_2$ の無次元性能指数 ZT の温度依存性を示す。電気伝導率が改善された結果、CuCr $_{0.97}$ Mg $_{0.03}$ O $_2$ は 950K で $ZT=0.04$ を示した。CuFe $_{0.99}$ Mg $_{0.01}$ O $_2$ の無次元性能指数は、電気伝導率の改善および高温域におけるゼーベック係数の急激な増加により、1150K で $ZT=0.14$ に達している。

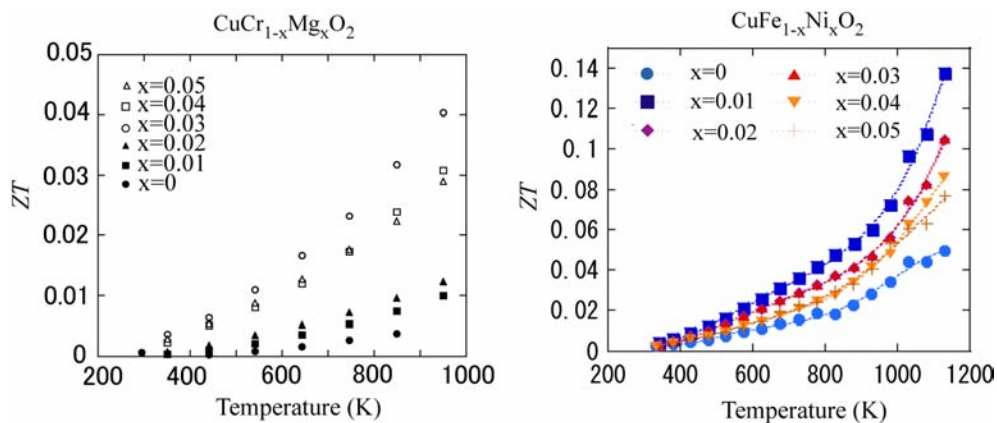


図1 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ と $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ の無次元性能指数 ZT の温度依存性.

3. 研究実施体制

「量子デバイス開発」グループ

①研究分担グループ長：前川 禎通（東北大学金属材料研究所、教授）

②研究項目：

- ・ナノデバイス理論および実験の統括および新規量子デバイスの基盤開発
- ・多体電子系新規計算プログラムの整備

「多体電子系シミュレーション」グループ

①研究分担グループ長：遠山 貴巳（東北大学金属材料研究所、助教授）

②研究項目：

- ・シミュレーション用計算プログラムの開発・整備
- ・モット絶縁体の光励起状態における電子内部自由度の相互作用の解明
- ・軌道の自由度に関わる新しい現象の解明

「デバイス理論構築」グループ

①研究分担グループ長：今村 裕志（東北大学工学研究科応用物理、助教授）

②研究項目：

- ・ナノメートルサイズ微小強磁性二重トンネル接合におけるクーロンブロッケイドと巨大 TMR
- ・超伝導・強磁性接合デバイスの試作とスピン注入効果の実証
- ・n 型伝導を示す低次元バナジウム酸化物の探索
- ・巨大熱起電力をもつ低次元遷移金属酸化物の探索と単結晶育成
- ・巨大熱伝導を持つ低次元遷移金属酸化物の試料作製と巨大熱伝導の実証
- ・新しい高温超伝導体の開発

「実証実験」グループ

①研究分担グループ長：小池 洋二（東北大学大学院工学研究科、教授）

②研究項目：

- ・ ナノメートルサイズ微小強磁性二重トンネル接合におけるクーロンブロッケイドと巨大 TMR
- ・ 超伝導・強磁性接合デバイスの試作とスピン注入効果の実証
- ・ n 型伝導を示す低次元バナジウム酸化物の探索
- ・ 巨大熱起電力をもつ低次元遷移金属酸化物の探索と単結晶育成
- ・ 巨大熱伝導を持つ低次元遷移金属酸化物の試料作製と巨大熱伝導の実証
- ・ 新しい高温超伝導体の開発

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

- 論文著者 M. Mori, S. Maekawa
論文題目 Effect of Antiferromagnetic Planes on the Superconducting Properties of Multilayered High-Tc Cuprates
書誌事項 Phys. Rev. Lett. 94, 137003(1-4) (2005)
発刊年月日 20050406
- 論文著者 H. Matsueda, T. Tohyama, S. Maekawa
論文題目 Excitonic effect on the optical response in the one-dimensional two-band Hubbard model
書誌事項 Phys. Rev. B 71, 153106(1-4) (2005)
発刊年月日 20050427
- 論文著者 K. Ishii, K. Tsutsui, Y. Endoh, T. Tohyama, K. Kuzushita, T. Inami, K. Ohwada, S. Maekawa, T. Masui, S. Tajima, Y. Murakami, J. Mizuki
論文題目 Mott Gap Excitations in Twin-Free YBa₂Cu₃O_{7-d} (T_c=93 K) Studied by Resonant Inelastic X-Ray Scattering
書誌事項 Phys. Rev. Lett. 94, 187002 (1-4)
発刊年月日 20050512
- 論文著者 Y. Utsumi, J. Martinek, G. Schön, H. Imamura, S. Maekawa
論文題目 Nonequilibrium Kondo effect in a quantum dot coupled to ferromagnetic leads
書誌事項 Phys. Rev. B 71, 245116 (1-13) (2005)
発刊年月日 20050628
- 論文著者 T. Yamashita, K. Tanikawa, S. Takahashi, S. Maekawa
論文題目 Superconducting pi Qubit with a Ferromagnetic Josephson Junction

- 書誌事項 Phys. Rev. Lett. 95, 097001(1-4) (2005)
 発刊年月日 20050822
- 論文著者 S. E. Barnes, S. Maekawa
 論文題目 Current-Spin Coupling for Ferromagnetic Domain Walls in Fine Wires
 書誌事項 Phys. Rev. Lett. 95, 107204(1-4)
 発刊年月日 20050902
- 論文著者 J. Martinek, M. Sindel, L. Borda, J. Barna, R. Bulla, J. König, G. Schön, S. Maekawa, J. von Delft
 論文題目 Gate-controlled spin splitting in quantum dots with ferromagnetic leads in the Kondo regime
 書誌事項 Phys. Rev. B 72, 121302 (1-4) (2005)
 発刊年月日 20050914
- 論文著者 K. Ishii, T. Inami, K. Ohwada, K. Kuzushita, J. Mizuki, Y. Murakami, S. Ishihara, Y. Endoh, S. Maekawa, K. Hirota, Y. Moritomo
 論文題目 Electronic excitations in hole-doped $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ studied by resonant inelastic X-ray scattering
 書誌事項 J. Phys. Chem. Solids 66, 2157-2162 (2005)
 発刊年月日 20051117
- 論文著者 D. Qian, Yinwan Li, M.Z. Hasan, D.M. Casa, T. Gog, Y.-D. Chuang, K. Tsutsui, T. Tohyama, S. Maekawa, H. Eisaki, S. Uchida
 論文題目 Dispersion relation of charge gap excitations in quasi-1D Mott insulators studied by resonant X-ray scattering
 書誌事項 J. Phys. Chem. Solids 66, 2212-2215
 発刊年月日 20051117
- 論文著者 S. Kaji, G. Oomi, M. Hedo, Y. Uwatoko, S. Mitani, K. Takanashi, S. Takahashi, S. Maekawa
 論文題目 Electrical Transport and Magnetoresistance in Co-Al-O Granular Films under High Pressure
 書誌事項 J. Phys. Soc. Jpn. 74, 2783-2790
 発刊年月日 20050505
- 論文著者 H. Matsueda, N. Bulut, T. Tohyama, S. Maekawa
 論文題目 Temperature dependence of spinon and holon excitations in one-dimensional Mott insulators
 書誌事項 Phys. Rev. B 72, 075136 (1-7) (2005)
 発刊年月日 20050824
- 論文著者 Sumio Ishihara

- 論文題目 Hole dynamics in spin and orbital ordered vanadium perovskites
 書誌事項 Physical Review Letters, Vol. 94, 156408-1-4, (2005)
 発刊年月日 20050422
- 論文著者 Takayoshi Tanaka, Munehisa Matsumoto, Sumio Ishihara
 論文題目 Randomly diluted eg orbital-ordered systems
 書誌事項 Physical Review Letters, Vol. 95, 267204-1-4 (2005)
 発刊年月日 20060315
- 論文著者 Takuya Satoh, Kenjiro Miyano, Yasushi Ogimoto, Hiroharu Tamaru, S. Ishihara
 論文題目 Interfacial charge transfer excitation with large optical nonlinearity in manganites heterostructure
 書誌事項 Physical Review B, Vol. 72, 224403-1-4, (2005)
 発刊年月日 20060315
- 論文著者 S. Ishihara, Y. Murakami*, T. Inami, K. Ishii, J. Mizuki, K. Hirota, S. Maekawa, Y. Endoh
 論文題目 Theory and Experiment of Orbital Excitations in Correlated Oxides
 書誌事項 New Journal of Physics, Vol. 7, 119, (2005)
 発刊年月日 20060315
- 論文著者 K. Ishii, K. Tsutsui, Y. Endoh, T. Tohyama, S. Maekawa, M. Hoesch, K. Kuzushita, M. Tsubota, T. Inami, J. Mizuki, Y. Murakami, K. Yamada
 論文題目 Momentum Dependence of Charge Excitations in the Electron-Doped Superconductor Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄: A Resonant Inelastic X-Ray Scattering Study
 書誌事項 Physical Review Letters, Vol.94, 207003 (2005)
 発刊年月日 20050526
- 論文著者 Hiroaki Onodera, Kenji Tsutsui, Takami Tohyama, Sadamichi Maekawa
 論文題目 Theoretical study of angle-resolved two-photon photoemission in two-dimensional insulating cuprates
 書誌事項 Physical Review B, Vol.72, 012508 (2005)
 発刊年月日 20050718
- 論文著者 Takami Tohyama, Yuki Inoue, Kenji Tsutsui, Sadamichi Maekawa
 論文題目 Exact diagonalization study of optical conductivity in the two-dimensional Hubbard model
 書誌事項 Physical Review B, Vol.72, 045113 (2005)
 発刊年月日 20050711
- 論文著者 Takami Tohyama, Kenji Tsutsui, Sadamichi Maekawa

- 論文題目 Theory of RIXS in strongly correlated electron systems: Mott gap excitations in cuprates
書誌事項 Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol.66, No. 12, 2139 (2005)
発刊年月日 20051201
- 論文著者 Takami Tohyama
論文題目 Symmetry of Photoexcited States and Large-Shift Raman Scattering in Two-Dimensional Mott Insulators
書誌事項 Journal of the Physical Society of Japan, Vol.75, No. 3, 034713 (2006)
発刊年月日 20060310
- 論文著者 Michiyasu Mori, Takami Tohyama and Sadamichi Maekawa
論文題目 Charge Imbalance Effects on Interlayer Hopping and Fermi Surfaces in Multilayered High-T_c Cuprates
書誌事項 Journal of the Physical Society of Japan Vol. 75, 034708_1-7 (2006)
発刊年月日 20060227
- 論文著者 S. Maekawa, W. Koshibae
論文題目 Electronic state in Co-oxide – Similar to cuprates?
書誌事項 “Symmetry and Heterogeneity in High Temperature Superconductors”, ed. A. Bianconi, (Springer, 2006)
発刊年月日 20060210
- 論文著者 N. Bulut, W. Koshibae, S. Maekawa
論文題目 Magnetic Correlations in the Hubbard Model on Triangular and Kagomé Lattices
書誌事項 Phys. Rev. Lett. 95, 037001 (1-4) (2005)
発刊年月日 20050713
- 論文著者 S. Kaji, G. Oomi, M. Hedo, Y. Uwatoko, S. Mitani, K. Takanashi, S. Takahashi, S. Maekawa
論文題目 Electrical transport and magnetoresistance in Co-Al-O granular films
書誌事項 JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN 74 (10): 2783-2790 OCT 2005
発刊年月日 20051015
- 論文著者 S. Takahashi¹, T. Yamashita, S. Maekawa
論文題目 Quantum interference due to crossed Andreev reflection in a d-wave superconductor with two nano-contacts
書誌事項 J. Phys. Chem. Solids, 67, 325 (2006)
発刊年月日 20060323

- 論文著者 T. Yamashita, S. Takahashi, S. Maekawa
論文題目 Superconducting pi qubit with three Josephson junctions
書誌事項 Appl. Phys. Lett. 88, 132501(1-3) (2006)
発刊年月日 20060327
- 論文著者 Hiroshi Imamura, Patrick Bruno, Yasuhiro Utsumi
論文題目 Twisted exchange interaction between localized spins in presence of Rashba spin-orbit coupling
書誌事項 AIP Conference Proceedings -- June 30, 2005 -- Volume 772, Issue 1, pp. 1409-1410
発刊年月日 20050630
- 論文著者 Yoshiaki Rikitake, Hiroshi Imamura
論文題目 Decoherence of localized spins interacting via RKKY interaction
書誌事項 Phys. Rev. B 72, 033308 (2005)
発刊年月日 20050714
- 論文著者 Yasuhiro Utsumi, Jan Martinek, Gerd Schön, Hiroshi Imamura, Sadamichi Maekawa
論文題目 Nonequilibrium Kondo effect in a quantum dot coupled to ferromagnetic leads
書誌事項 Phys. Rev. B 71, 245116 (2005) (13 pages)
発刊年月日 20050628
- 論文著者 Yoshinori Imai, Masatsune Kato, Takashi Noji, Yoji Koike, Masato Hedo, Yoshiya Uwatoko, and Nobuo Mori
論文題目 Electrical resistivity of the perovskite $\text{Ba}_{1-x}\text{KxBiO}_3$ ($x = 0.15$) under high pressure
書誌事項 Physica C, 426-431, P.497-499 (2005)
発刊年月日 20050714
- 論文著者 T. Kajita, M. Kato, T. Suzuki, T. Itoh, T. Noji, and Y. Koike
論文題目 Synthesis of new electron-doped cuprates $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$)
書誌事項 Physica C, Vol.426-431, P.500-504 (2005)
発刊年月日 20050718

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 3 件 (CREST 研究期間累積件数 : 3 件)