

「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。18 年度は電氣的現象と磁氣的現象の結合・絡み合いに関する理論を構築することに注力した。特にトポロジーが波動関数にもたらす影響を、ナノスケールの空間構造（たとえば界面や超構造）を意識して調べた。具体的には、(i) スピン・軌道相互作用によって実現する新しい量子状態である量子スピンホール系での電子波局在現象、(ii) ナノスケールの誘電分極の量子論、(iii) 磁性絶縁体における電気磁気効果の微視的理論の構築とスピン揺らぎによる新しいカイラルスピン状態の理論的提案、を行った。また、三角格子スピン系  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  における量子スピン液体状態がモット転移近傍で起こることから、スピン自由度と電荷自由度との新しい絡み合いが期待される。この点に注目し、量子スピン液体と反強磁性体のモット転移に至るまでの電荷ギャップを詳細に調べた結果、両者の振る舞いに質的な違いを見出した。さらに、三角格子上の電荷フラストレーションにより起こる電子ガラスの強電場応答を核磁気共鳴実験で観測することに着手した。有機物で発見したスピン液体状態の遷移金属酸化物版として、ハイパーカゴメ格子化合物  $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$  のスピン液体状態を見出した。また、幾何学的フラストレーションのもとでの金属絶縁体転移の系として物質としてスピネル型  $\text{LiRh}_2\text{O}_4$  とパイロクロア型  $\text{Hg}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  を発見した。移動積分のネットワークが特異なトポロジーを持つとき、バンド電子が有効質量ゼロのディラック電子となり、特異な電氣的磁氣的現象が期待されている。この問題に関連してグラフェンと並んで格好の舞台と指摘されている有機物質の NMR 実験に着手し、有効質量ゼロのディラック電子と矛盾しない結果を得ている。

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（クリティカルティ）から生じる。この臨界性を制御すること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。この課題に関連して、擬 2 次元有機導体  $\kappa$ -(ET) $2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  のモット臨界性を調べ、これまでに臨界揺らぎの量子性を示唆する臨界指数を得ている。今回、この特異な臨界性がこの物質の類縁体においても観測され、

臨界性のユニバーサリティーを確認した。また、中性-イオン性転移に伴う電子移動と格子変調の臨界現象を核四重極共鳴によって捉えることに成功した。高温超伝導酸化物  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  の原子解像分光イメージングにより、 $d$  波準粒子干渉を発見し、超伝導ギャップの分散、フェルミ面の再構築に成功した。超伝導が電荷の自己組織化状態と共存することが確認された。反転対称性を有さず、スピン軌道相互作用の顕著な  $\text{Ir}$  や  $\text{Rh}$  を含む新超伝導体  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  と  $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  を発見した。

## 2. 研究実施内容

1. スピン・量子スピンホール系での電子波局在現象: 乱れによる電子局在ではスピン・軌道相互作用や磁場がそれに本質的な影響を与え、系が3つの普遍的クラスに属することが良く知られている。新しいトポロジカル数によって特徴づけられる量子スピンホール系で、転送行列法によるグリーン関数の数値的シミュレーションを用いてその電子波の局在問題を調べた。その結果、この新しいトポロジカル数が電子の非局在状態を保護し、さらには新しい普遍クラスをもたらすことが見出された。
2. ナノスケールの誘電分極の量子論と乱れによる増強: ナノスケールになると波動関数が試料全体でコヒーレントになるため、位相干渉効果が顕著に物性に現れる。本研究ではこの干渉パターンが、乱れによりどのように変化してゆくかを数値的に調べ、波動関数が局在した場合には、ゲージ場の分布は共鳴トンネルによって支配されていること、そして系をうまく設計すれば乱れによって電気分極を数十倍にも増強できることを見出した。
3. 磁性絶縁体における電気磁気効果の微視的理論の構築: 磁性絶縁体の電気磁気効果を金属イオンの一般の電子配置に対して調べた。その結果、電気分極をもたらす機構として3種類が存在すること、電子配置に応じてそれぞれの強度が変化すること、 $\text{TbMnO}_3$  に関しては、半定量的に実験と合う値が得られること、などがわかった。さらに、スピンの揺らぎを考慮すると、磁気転移点の上の温度で、スピンの長距離秩序が存在しないにも関わらず、スピнкаイラリティおよびそれに伴う強誘電性が発生することを示した。
4. 三角格子スピン液体におけるスピン自由度と電荷自由度の絡み合い: 三角格子を持つ有機モット絶縁体  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  のスピン液体状態につき、電荷状態を電気伝導度と光学伝導度測定で調べた。電荷ギャップが強く抑えられており、加圧による金属への1次転移直前にはほぼギャップが消失することを示唆する結果を得た。
5. フラストレーション誘起電荷ガラスの強電場応答: 2次元三角格子は、電子のウィグナー結晶形成に対してもフラストレーションをもたらす。擬2次元有機伝導体

$\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ MZn(SCN) $_4$  (M=Cs, Rb)の不均一な低温電子状態は、この機構により生じる電荷ガラスであると考えている。これを調べるために、強電場パルス印加中の電子状態を核磁気共鳴スペクトルで観測する実験装置の立ち上げを行い、電場パルスと NMR 信号の同期測定に成功した。

6.有効質量ゼロの分散を持つ系のNMR実験：有機伝導体 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 塩は加圧下で特異な輸送特性を示すが、その起源が有効質量ゼロのバンド分散にあることが指摘されている。我々は、伝導面に平行な磁場のもと、8 kbar に加圧した $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の $^{13}\text{C}$  NMR測定を行った。常圧下ではナイトシフトは温度依存性が弱く、 $1/T_1$ が温度に比例する(Korringa の関係)のに対して、圧力下では4 Kまでシフトは減少しつづけ、 $T_1$ は急激に減少していく。この振舞いは、この物質が質量ゼロの線形分散を持つことと矛盾していない。

7.中性-イオン性転移の圧力誘起臨界現象：DMTTF-QBr $_4$ は、加圧あるいは温度変化により中性相(N)からイオン性相(I)へ転移(NI 転移)する。圧力下極低温域での量子揺らぎを調べるために、ヘリウムを圧力媒体とする加圧装置を用いて、この物質のNI転移のNQR測定を行った。転移温度が5 K程度まで下がっても、この転移は圧力に対して連続転移(あるいは弱い1次転移)であることを見出し、緩和率 $1/T_1$ に明確な臨界揺らぎを観測した。

8. 3次元スピン液体 Na $_4$ Ir $_3$ O $_8$ の発見：Na $_4$ Ir $_3$ O $_8$ がハイパーカゴメ格子と呼ばれるユニークな結晶構造を有する新物質であることを発見した。磁化率や比熱、中性子回折の結果は、この物質の基底状態がスピン液体状態であることを強く示唆する。1. 磁気比熱が低温で二次元系に期待される $T^2$ の依存性をしめす2. ハイパーカゴメ構造は異なったキラリティを有する二つの等価な構造が存在する、などのユニークな特徴が次々と明らかになりつつある。

9. 新物質 LiRh $_2$ O $_4$ および Hg $_2$ Ru $_2$ O $_7$ の発見：スピネル型構造の LiRh $_2$ O $_4$ およびパイロクロア型構造の Hg $_2$ Ru $_2$ O $_7$ を新物質として発見した。強い幾何学的フラストレーションのもとで金属-絶縁体転移のモデルケースとして極めてユニークな系であることが明らかとなった。Rhが3.5価の混合原子価をとる LiRh $_2$ O $_4$ は、230 Kと170 Kで逐次相転移を起こす。230 Kの相転移は金属から金属へのヤーンテラー的な相転移である。エントロピーの解析から熱起電力が軌道自由度に起因している可能性を示唆した。170 Kの相転移では resonant valence solid が形成されることを見出した。Hg $_2$ Ru $_2$ O $_7$ は超高压下で合成され、107 Kで構造相転移を伴った金属絶縁体転移を示す。低温絶縁体相では強いフラストレーションの効果により S=3/2 スピンの複雑な磁気秩序が形成されている。

10. 4d,5d 遷移元素を含む反転対称性のない超伝導体の発見：Rh $_2$ Ga $_9$  および Ir $_2$ Ga $_9$ を

Tc~2K の親超伝導体として発見した。これらの物質はスピン三重項状態の混成が期待されるユニークな系である。Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub>は化合物超伝導体としては極めて稀な第一種超伝導体であることを見出した。

11. 高温超伝導体の準粒子干渉 : Ca<sub>2-x</sub>Na<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> に対して STM/STS を行い, 超伝導の直接の証拠となる準粒子干渉効果の探索を試みた。占有状態と非占有状態の微分コンダクタンスの比に, 位相コントラストによる明瞭な干渉パターンが現れ, 超伝導とチェッカーボード状態が共存することが明確になった。超伝導ギャップは, 波数空間の限られた領域でしか観測されず, 転移温度はギャップの大きさのみで決まっているのではなく, いわゆるフェルミアークの有効長と関連していることを示唆している。

### 3. 研究実施体制

#### (1) 研究グループ名 : 理論グループ

##### ①研究者名

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

#### (2) 研究グループ名 : π電子相制御グループ

##### ①研究者名

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

#### (3) 研究グループ名 : d 電子相制御グループ

##### ①研究者名

高木 英典 (東京大学大学院新領域創成科学研究科・理化学研究所 教授・主任研究員)

##### ②研究項目

・ d 電子多体系のコヒーレンス制御

### 4. 研究成果の発表等

#### (1) 論文発表(原著論文)

Nagaosa Team Published paper

- Nagaosa N; Anomalous Hall effect - A new perspective; JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN 75 (4): Art. No. 042001 APR 2006 ;(2006);200604;16503117

- K. Sawada, S. Murakami, and N. Nagaosa; Dynamical diffraction theory for wave packet propagation in deformed crystals ; Physical Review Letters, Vol.96, No.15, Art. No. 154802 (2006); 20060421; 160503118
- W. Meevasana, N.J.C. Ingle, D.H. Lu, J.R. Shi, F. Baumberger, K.M. Shen, W.S. Lee, T. Cuk, H. Eisaki, T.P. Devereaux, N. Nagaosa, J. Zaanen, and Z.X. Shen; Doping dependence of the coupling of electrons to bosonic modes in the single-layer high-temperature Bi2Sr2CuO6 superconductor ; Physical Review Letters, Vol.96, No.15, Art. No. 157003 (2006); 20060421; 160503119
- D. Bensimon, and N. Nagaosa; Antiferromagnetism and singlet formation in underdoped high-T-c cuprates: Implications for superconducting pairing ; Physical Review B, Vol.73, No.18, Art. No. 184517 (2006); 20060500; 160503116
- T. Baba, T. Yokoya, S. Tsuda, T. Kiss, T. Shimojima, S. Shina, T. Togashi, C.T. Chen, C.Q. Zhang, S. Watanabe, T. Watanabe, M. Nohara and H. Takagi; Laser-excited ultrahigh-resolution photoemission study of anisotropic s-wave superconductor YNi2B2C; PHYSICA B-CONDENSED MATTER, Vol.378-80. P.469-470 (2006); 20060501; 160502168
- K. Kumagai, K. Kakuyanagi, M. Saitoh, S. Takashima, M. Nohara, H. Takagi, and Y. Matsuda; Microscopic evidence of the FFLO state in CeCoIn5 proved by NMR ; Physica B Condensed Matter, Vol.378-380, P.347-350 (2006); 20060501; 160502170
- N. Katayama, M. Nohara, and H. Takagi; Watery superconductivity in misfit-layer sulfides; Physica C, 445-448,P. 35-38 (2006); 20060504; 160502164
- 竹中康司; 逆ペロフスカイト型マンガンを窒化物の巨大負膨張; 固体物理, Vol.41, No.5, 361-368 (2006) (2006); 20060515; 160502147
- F. Ishii, N. Nagaosa, Y. Tokura, and K. Terakura; Covalent ferroelectricity in hydrogen-bonded organic molecular systems ; Physical Review B, Vol.73, No.21, Art. No. 212105 (2006); 20060600; 160503114
- H. Katsura, A.V. Balatsky, Z. Nussinov, and N. Nagaosa; Voltage dependence of Landau-Lifshitz-Gilbert damping of spin in a current-driven tunnel junction ; Physical Review B, Vol.73, No.21, Art. No. 212501 (2006); 20060600; 160503115
- S. Fujiyama, M. Takigawa, J. Kikuchi, H.B. Cui, H. Fujiwara, and H. Kobayashi; Compensation of effective field in the field-induced superconductor kappa-(BETS)(2)FeBr4 observed by Se-77 NMR ; Physical Review Letters , Vol.96 , No.21, Art. 217001 (2006); 20060602; 160501100
- S. Onoda, N. Sugimoto, and N. Nagaosa; Theory of non-equilibrium states driven by constant electromagnetic fields - Non-commutative quantum mechanics in the Keldysh formalism; Progress of Theoretical Physics , Vol.116, No.1, P.61-86 (2006); 20060700; 160503112
- Y. Uozu, Y. Wakabayashi, Y. Ogimoto, N. Takubo, H. Tamaru, N. Nagaosa, and K. Miyano;

- Intrinsic colossal magnetoresistance effect in thin-film  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  through dimensionality switching ; Physical Review Letters, Vol.97, No.3, Art. No. 037202 (2006); 20060721; 160503113
- Y.S. Lee, S. Onoda, T. Arima, Y. Tokunaga, J.P. He, Y. Kaneko, N. Nagaosa, and Y. Tokura; In-plane anisotropy of the electronic structure for the charge- and orbital-ordered state in half-doped manganite with layered structure ; Physical Review Letters, Vol.97, No.7, Art.. 077203 (2006); 20060818; 160503111
  - S. Tanaka, H. Katsura, and N. Nagaosa; Electron localization or delocalization in incommensurate helical magnets ; Physical Review Letters, Vol.97, No.(11, Art.116404 (2006); 20060915; 160503109
  - S. Onoda, N. Sugimoto, and N. Nagaosa; Intrinsic versus extrinsic anomalous hall effect in ferromagnets ; Physical Review Letters , Vol.97 , No.12, Art. 126602 (2006); 20060922; 160503110
  - Masaru Onoda, and Naoto Nagaosa; Disorder-induced delocalization in an incommensurate potential; PHYSICAL REVIEW B, Vol. 74 . P.121101(1-4) (2006); 20060922; 160503132
  - H. Nakamura, H. Takagi, I. H. Inoue, Y. Takahashi, T. Hasegawa, and Y. Tokura; Low temperature metallic state induced by electrostatic carrier doping of  $\text{SrTiO}_3$  ; APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol.89 (13): Art. No. 133504 (2006); 20060926; 160502167
  - Masaru Onoda, Shuichi Murakami, and Naoto Nagaosa; Geometrical aspects in optical wave-packet dynamics; PHYSICAL REVIEW E, Vol. 74 . P.066610 (2006); 20061022; 160503129
  - Chenglong Jia, Shigeki Onoda, Naoto Nagaosa, and Jung Hoon Han; Bond electronic polarization induced by spin; PHYSICAL REVIEW B, Vol. 74 . P.224444 (2006); 20061029; 160503130
  - W. Meevasana, T. P. Devereaux, Naoto Nagaosa, Z.-X. Shen, and J. Zaanen; Calculation of overdamped c-axis charge dynamics and the coupling to polar phonons in cuprate superconductors; PHYSICAL REVIEW B, Vol. 74 . P.174524 (2006); 20061130; 160503131
  - Takashi Ohnishi, and Naoto agaosa; Adiabatic approximation for path integrals and geometrical potentials; JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN 76,Art. No. 015003 (2007), Vol. 76 No. 1, 015003 (2006); 20061225; 160503127
  - Shigeki Onoda, Chyh-Hong Chern, Shuichi Murakami, Yasushi Ogimoto, and Naoto Nagaosa; Disorder-enhanced dielectric response of nanoscale and mesoscopic insulators; PHYSICAL REVIEW LETTERS, Vol. 97 . P.266807 (2006); 20061229; 160503128
  - Hosho Katsura, Alexander V. Balatsky, and Naoto Nagaosa; Dynamical magnetoelectric coupling in helical magnets; PHYSICAL REVIEW LETTERS, Vol. 98 . P.027203 (2007); 20070111; 160503126

- Y. Machida, S. Nakatsuji, Y. Maeno, T. Tayama, T. Sakakibara, and S. Onoda; “Unconventional anomalous Hall effect enhanced by a non-coplanar spin texture in the frustrated Kondo lattice Pr<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>”; Physical Review Letters, Vol. 98, p. 057203 (2007); 20070130; 160503125
- H. Takagi; Coppers in the right place ; Nature Materials, Vol.6, 179–180 (2007); 20070301; 160502176
- S. Niitaka, K. Nishikawa, S. Kimura, Y. Narumi, K. Kindo, M. Hagiwara, and H. Takagi; High-field magnetization study of the heavy fermion oxide LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.310. P.e258 (2007); 20070302; 160502178

**(2) 特許出願**

平成 18年度特許出願:1 件(CREST 研究期間累積件数: 5 件)