

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 相関電子コヒーレンス制御

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

永長 直人 (東京大学大学院工学系研究科 教授)

主たる共同研究者

鹿野田 一司 (東京大学大学院工学系研究科 教授(平成14年11月～20年3月))

高木 英典 (東京大学大学院新領域創成研究科 教授(平成14年11月～20年3月))

3. 研究内容及び成果

### 3-1. 研究実施および成果の概要

本研究課題はトポロジカル相制御(ボトムアップ)とクリティカル相制御(トップダウン)の双方向からこれらの自由度顕在化の学理を確立することを目的とし、量子ベリー位相と多相臨界現象の概念に基づき、第一原理電子状態計算による物性予測と有機・無機およびそのハイブリッド系をターゲットとした物質設計・物性実験で、電場・電流による磁化制御などの全く新しい多体の電子機能を開拓することをねらいとしている。

得られた成果は、スピンという内部自由度の量子力学的状態 スピン金属やスピン超流動体、量子スピンホール効果 というものが存在すること、そしてそれぞれが示す物理的性質を理論的、実験的に明らかにしたこと、と大きくまとめられる。主要な成果6件を挙げる。

1) 量子ベリー位相の概念に基づく異常ホール効果・スピンホール効果の理論構築(永長グループ)

ベリー位相に伴う散逸を伴わないトポロジカルカレントが固体中に存在することを理論的に示し、強磁性金属における異常ホール効果と半導体におけるスピンホール効果がまさにその実現であることを、実際の物質に対する詳細な第一原理計算と種々のモデル計算を組み合わせることで実験との比較検討を通じて確立した。具体的には、スピン軌道相互作用の存在下でバンド構造に現れるベリー位相の運動量空間での構造を明らかにし、純粋な系の内因性ホール効果、スピンホール効果を計算した。異常ホール効果に関しては、不純物散乱の強さに応じて、外因性機構が主要なスーパークリーン領域から内因性機構が主要な通常の金属領域、そして新しいスケールリング則に従う乱れの強い領域という3つの領域の間でクロスオーバーが起こることを明らかにし、混乱の続いていたその理論を統一することに成功した。この理論は多くの実験を系統的に説明することがその後明らかとなった。

2) スピнкаレントによる電気磁気効果の理論の提唱(永長グループ)

モット絶縁体においては、電荷の自由度は低エネルギーでは凍結され、スピン自由度による磁性のみが興味の対象とされてきた。この常識に挑戦し、スピンの自由度によって、誘電性が現れることが可能であることを理論的に示した。具体的には、スピン成分間の交換関係からスピンの非平行配置で生じる超流動スピнкаレントが、スピン軌道相互作用によって電気分極をもたらすという機構である。このシナリオが実際に働くことを、遷移金属イオンと酸素イオンからなるクラスターモデルで示し、それからヘリカルスピン構造で強誘電性が発現することを予言した。この予言は、いわゆるマルチフェロイック物質の代表例である  $\text{TbMnO}_3$  をはじめとする多数の物質で実現されていることが実証されるに至り、この分野の指導原理を与える基本的な仕事となった。このアイデアに基づき、スピンの揺らぎを取り込んだ動的電気磁気結合の理論、新しい集団励起モードエレクトロマグノンの理論などを発展させた。

3) 有機三角格子系におけるスピン液体の発見(鹿野田グループ)

ほぼ等方的な三角格子構造を持つモット絶縁体  $-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  において量子スピン液体状態が実現し

ていることを  $^1\text{H}$  NMR 実験と静磁化率の測定によって発見した。これは、磁性秩序を持たない量子スピン系の開拓という強相関物理学の長年の懸案を世界で初めて達成したものである。また、この物質の加圧研究により、スピン液体からフェルミ液体へのモット転移を実証し、転移直前で電荷ギャップが激減する新しい電子状態が現れている証拠を得た。さらに、スピン液体に隣接する超伝導が特異であることも発見した。

#### 4) 新奇なモット転移の臨界性の発見 (鹿野田グループ)

電子相関  $U$  とバンドエネルギー  $W$  の拮抗で起こるモット金属-絶縁体転移は、物性科学の重要課題のひとつである。我々は、圧力で容易に  $U/W$  が制御できる有機伝導体の輸送特性を調べることにより、未だ明らかになっていない擬2次元系におけるモット転移の臨界性を明らかにすることを目指した。ヘリウムガス圧下で  $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  の電気抵抗を測定したところ、まず、低温でモット転移が1次であることを示す急峻な抵抗の飛びを観測し、この1次転移が約 40K に臨界終点をもつことが明らかになった。さらに、臨界終点周りの電気抵抗がスケリング則に従うこと、そこから得られる臨界指数が、これまでに知られているいかなる相転移の臨界指数にも当てはまらないことが明らかになった。この特徴は、異なる臨界温度 (28K) を持つ重水素化類縁物質  $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  でも再現された。すなわち、2次元モット転移は、新しいユニバーサルティークラスに属する相転移であることが示された。また、磁場誘起モット転移の実証にも成功した。

#### 5) 3次元スピン液体 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の発見 (高木グループ)

一般には磁性秩序が安定化すると考えられていた3次元系でもフラストレーションが十分に強いとやはりスピン液体状態が実現することを、ハイパーカゴメ格子を持つ  $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$  において発見した。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初めての3次元  $S=1/2$  スピン液体状態であることを示している。さらに、磁気比熱が低温で2次元系に期待される  $T^2$  の依存性を持つ、ハイパーカゴメ構造は異なったカイ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を次々と明らかにした。また鹿野田グループにより NMR の測定が行われ、スピンのフェルミ面を示唆する結果も得られた。

#### 6) $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ におけるチェッカーボード電子結晶の発見 (高木グループ)

強相関 (モット) 絶縁体である二次元銅酸化物にドーピングを行うと、擬ギャップ相とよばれる特異な中間相を経て高温超伝導が発現する。超伝導発現一歩手前に出現する擬ギャップ相に存在するとされる「隠れた秩序」は、超伝導発現機構解明の鍵と考えられている。本研究では、「隠れた秩序」を直接観察するため、モデル物質として開発を進めてきた  $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  単結晶について、高分解能走査型トンネル顕微鏡法 / 分光法 (STM/STS) によって電子状態がナノスケールで不均一になっていることを明らかにするとともに、隠れたキャリアの空間秩序 (電荷秩序) が存在することを見出した。さらに進んで、準粒子干渉効果の運動量依存性をも明らかにすることに成功した。

### 3 - 2 . グループの実施項目

#### 3 - 2 - 1 . 相関電子コヒーレンス制御の理論 (永長グループ)

- ベリー位相の概念に基づく異常ホール効果・スピンホール効果の理論を構築
- 誘電体のベリー位相と電気磁気効果の理論を発展
- 強相関電子系における電子格子相互作用の理論的研究を開拓
- 遷移金属酸化物における軌道物理の開拓
- 幾何光学におけるベリー位相効果の研究と新奇な光学現象の理論的発見

#### 3 - 2 - 2 . 電子多体系のコヒーレンス制御 (鹿野田グループ)

- 擬2次元電子系における異常なモット臨界性
- スピン液体の発見
- 擬1次元伝導体における電荷秩序の崩壊
- 中性-イオン性転移の圧力誘起臨界現象

- e) 有効質量ゼロの分散を持つ系のNMR実験
  - f) 磁場誘起超伝導の発現機構の解明
  - g) 単一成分分子性導体[Au(tm<sub>2</sub>d<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]における110K磁気転移のNMR証拠
- 3 - 2 - 3. d電子多体系のコヒーレンス制御(高木グループ)
- a) Na<sub>4</sub>Ir<sub>3</sub>O<sub>8</sub>におけるスピン液体状態の発見
  - b) CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のスピンヤンテラー転移
  - c) 混合原子価スピネルLiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の重い準粒子形成メカニズム
  - d) 新規混合原子価スピネルLiRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の発見
  - e) 新規パイロクロア酸化物の発見
  - f) 初の内包フラーレン超伝導体の発見
  - g) 巨大負熱膨張材料の開発
  - h) 磁気相変化メモリの開発
  - i) 新規熱電変換材料の開発
  - j) 高温超伝導体中の相関電子の自己組織化と超伝導ギャップ
  - k) 相関電子のメタ磁性に伴う局所電子状態変化の観測

#### 4. 事後評価結果

##### 4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

原著論文(国内誌 0 件、国際誌 163件)、招待講演(国内会議 15件、国際会議 80件)、特許出願(国内 7 件、海外 2件)と、量的にも多くの発表を行っている。原著論文が発表された雑誌も、Nature, Science, Phys. Rev. Lett., Appl. Phys. Lett. などの国外の著名な雑誌に多数の発表があると同時に、日本物理学会のJ. Phys. Soc. Jpn. にも優れた論文を発表している。

以下に主な成果について要約する。

##### 1) スピン液体の発見

磁性絶縁体において、磁気モーメント間に反強磁性的な相互作用があり、磁気モーメントが三角格子やカゴメ格子のようなフラストレーションがある幾何学的配置をしている場合には、低温まで長距離の磁気秩序が存在しないことが予想される。1973年にP. W. Anderson が、三角格子においてスピン液体の予言をしたが、それを現実に見出すことにはこれまで成功してこなかった。その理由は、実際の多くの物質では、格子の歪などが生じて、フラストレーションが抑えられてしまうからである。30年以上にわたる関連物質探索の後に、本プロジェクトにおいては、2つの異なる系においてスピン液体状態が基底状態として存在することを強く示唆する実験結果が得られた。

一つは2次元系有機固体  $-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  であり、Phys. Rev. Lett. 91, 107001 (2003) に最初に発表された。この系では、隣接スピン間の反強磁性相互作用の強さは250 K ほどもあるが、30 mK まで長距離秩序が存在しない。この系については、その後、温度 - 圧力相図が調べられ、4 K 以上では加圧によりスピン液体状態がフェルミ液体に転移すること、4 K 以下では超伝導相に転移することが分かった。

もう一つは、3次元のNa<sub>4</sub>Ir<sub>3</sub>O<sub>8</sub>において、S=1/2 反強磁性ハイパーカゴメ格子が形成され、反強磁性ワイス温度が650 K もあるが、1.8 K まで長距離の磁気秩序が存在しないことが見出された。最初の論文は、ごく最近 Phys. Rev. Lett. 99, 137207 (2007) に発表された。

これらのスピン液体の基本的性質の解明は、今後の理論・実験研究の重要な課題となる。

##### 2) トポロジカルカレントの理論提案

これに関連して以下の2つの課題に分けて記述する。

## ・ベリー位相に基づく異常ホール効果とスピンホール効果の理論

通常の電流は散逸を伴うものであり、デバイスの微細化、高集積化にともなう発熱が深刻な問題になっている。一方、非対角の応答としての流れ(磁場による電流など)には散逸がないため、将来のデバイスにおける重要な寄与が期待される。

強磁性金属における異常ホール効果については、いくつかの理論があるが、これをベリー位相を用いて定式化し、実際の物質でそれを実証することはSrRuO<sub>3</sub>に関して最初に行われ、Science 302, 92 (2003) に発表された。この仕事は他プロジェクトで以前から行われていたが、本プロジェクトになって、異常ホール効果に関しては多くの実験、理論の研究が進められた。本プロジェクト期間に行われた重要な成果は、異常ホール効果に関する次のような統一的描像を提案したことである (Phys. Rev. Lett. 97, 126602 (2006))。物質における乱れの程度に応じて

外因性機構が主要なスーパークリーン領域

内因性機構が主要な通常の金属領域

新しいスケール則に従う乱れの強い領域

これにより、論争の多かった異常ホール効果に関して、明確な理論的裏づけを与えることとなった。

スピンホール効果の最初の提案は、Science 301, 1348 (2003) によってGaAs についてなされた。その後のいくつかの重要な発展は、以下のような事柄である。まず、Spin current は保存量でないので、それを保存量の形に書き換えることが必要であり、それが Phys. Rev. B 73, 113305 (2006) によってなされた。また、GaAs でのスピントラントは電荷の流れと共存するため、真に散逸のないカレントとは言えない。そこで、絶縁体における量子スピンホール効果の提案が Phys. Rev. Lett. 93, 156804 (2004) でなされた。これらの理論は多くの実験的、理論的研究を刺激し、半導体でのスピントラントの実験的検証がなされた。その後、金属における巨大なスピントラントも見出されている。また、量子spin Hall effect については、Kane-Mele-Fu らによる、理論の発展がなされている。

## ・スピントラントによる電気磁気効果の理論

原子の配列は中心対称性を保つ磁性絶縁体において、スピンの自由度によって誘電性が誘起される機構を提案した(Phys. Rev. Lett. 95, 57205 (2005))。特に、ヘリカルな磁気構造の場合には、巨視的に電気分極が現れることになる。現実の系に対する第一原理計算による検証はまだ完全ではないが、この理論は、TbMnO<sub>3</sub> など、多くのマルチフェロイック物質の電気磁気効果の機構として注目を浴びている。

この課題に関する研究は、欧米においても盛んになりつつあるが、本プロジェクトの永長グループの活動は世界的に最先端にあり、この分野の研究を牽引する役割を果たしている。

## 3) 強相関物質における電子のナノ構造形成

本プロジェクトで導入したSTM装置を改良し、試料の分光を高い空間分解能で行えるようにした(Spectroscopic Imaging STM: SI-STM)。これにより、強相関物質における電子のナノ構造の情報を得ることができるようになった。具体的には、高温超伝導体であるCa<sub>2-x</sub>Na<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>単結晶についての、SI-STM によるコンダクタンスマップから、4x4aの変調構造を見出した(Nature 430, 1001 (2004))。その後、実験技術と実験手法の改良により、この変調構造は2次元長距離秩序を持たず、本質的には幅4aの1次元的な短距離相関をもつナノストラップが電子のナノ構造として実現されていることが分かった(Science 315, 1380 (2007))。また、この電子のナノ構造による、ガラス的な構造が超伝導と実空間で共存するという興味深い観測結果を得ている。

## 4) 巨大負熱膨張材料の開発

負の熱膨張材料は、熱膨張のない材料を複合的に作製する際の、重要な構成材料となる。本プロジェクトで見出された材料は、逆ペロフスカイト型のマンガン窒化物 Mn<sub>3</sub>XN (X: Zn, Gaなど)である。この物質が低温の反

強磁性相から高温の常磁性相に転移するところで顕著な負の熱膨張を示すことは1960年代に知られていたが、負の熱膨張を示す温度幅を広くして緩やかな温度変化にすることによって、実用的な材料にする、という指針のもとに研究が進められた。具体的には、Xサイトの一部をGeやSnなどに置換することで、体積収縮が100 程度の温度幅で起こるようにすることが可能となった。この研究は、企業との共同研究に発展しており、いくつかの特許出願に繋がっている。これに関連の論文は、例えば Appl. Phys. Lett. 87, 261902 (2005).

#### 4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

前項の1. スピン液体の発見は、短期的には本プロジェクトの戦略目標とはやや離れているが、学術的に大変重要である。2. トポロジカルカレントの理論は、異常ホール効果のように、長年に亘る論争に終止符を打つものとしての学術的価値の高さと共に、散逸のないカレントという将来のデバイスでの重要な視点を与えてくれる。また、電気磁気効果についても、スピントロニクスにおける重要な視点である。3. 強相関物質における電子のナノ構造は、高温超伝導の機構にも関わる現象として学術的、技術的意義が大きい。4. 巨大負熱膨張材料は、その現象の解明が学術的に興味深い、それ以上に現実の応用に役立つものと期待されている。

#### 4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

本プロジェクトの成果は高く評価されるものである。その原因は、プロジェクトを構成する3つのグループのそれぞれのリーダーがそれぞれに優れた能力を持っていることが基本的なことであるが、同時に又、全体のリーダーとしての永長氏の、物性科学全般にわたる広い視野に基づいた物理に対する洞察力が全体をまとめることに果たした役割が大きい。かなり頻繁に研究の打ち合わせを行い、研究の方向を整理してきたということである。

国際会議も2度にわたって行い、世界的に顕著な業績を挙げている研究者を招き、レベルの高い会議となった。また、この国際会議は、プロジェクトの成果発信にも大いに貢献した。

重要な受賞としては、以下のものがある。

##### 1. 受賞者: 永長直人

賞の名称: 第11回日産科学賞

授賞者: (財)日産科学振興財団

受賞理由: 強相関電子系における量子位相効果の研究

受賞日: 平成16年3月12日

##### 2. 受賞者: 永長直人

賞の名称: 第51回仁科記念賞

授賞者: 仁科記念財団

受賞理由: 異常ホール効果の理論的研究

##### 3. 受賞者: 高木英典

賞の名称: Kamerling Onnes賞

授賞者: Elsevier Science, publisher of PHYSICA C Superconductivity and Applications. The prize committee of the M2S-HTSC VII (8<sup>th</sup> International Conference on Materials and Mechanism of Superconductivity and High Temperature Superconductors (M2S), Dresden)

受賞理由: pioneering and seminal transport experiments which illuminated the unconventional nature of high temperature superconducting cuprates

受賞日: 平成18年7月10日

##### 4. 受賞者: 村上修一

賞の名称: 第1回凝縮系科学賞(理論部門)

授賞者: 秋光純、福山秀敏

受賞日:平成19年1月5日

5.受賞者:村上修一

賞の名称:第1回(2007年)日本物理学会若手奨励賞 領域4(半導体、メゾスコピック系・局在分野)

授賞者:日本物理学会

受賞理由:スピンホール効果の理論

受賞日:平成19年7月