

科学研究費補助金研究成果報告書

平成24年5月30日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2007～2010

課題番号：19204035

研究課題名（和文） 遷移金属酸化物の電子相制御

研究課題名（英文） Controlled electronic phases of transition metal oxides

研究代表者

前川 禎通 (MAEKAWA SADAMICHI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・センター長

研究者番号：60005973

研究成果の概要（和文）：

強相関電子系では、様々な電子の秩序相（強磁性相、超伝導相など）が競合する。本研究の目的は、多体電子系の数値計算法を用いて、強相関電子系における競合する電子相に特有な量子現象を解明することである。強磁性半導体は、半導体中の電子と磁性イオンが相互作用してユニークな物性を示す。その磁性と伝導の研究には半導体の電子状態と強磁性を引き出す電子相関を同時に考慮する必要がある。そこで、本研究では、半導体の電子状態を求める第一原理計算プログラムと磁性イオンの電子相関を取り扱う量子モンテカルロ計算プログラムを結合させる数値シミュレーションプログラムを完成させ、(Ga,Mn)As の強磁性発現機構を解明した。また、この手法を、遷移金属不純物を含む ZnO にも応用し、p-型半導体では強磁性が出現するが、n-型では出現しないことが明らかになった。また、動的平均場近似法を用いて、強相関電子系の熱電係数の特異な温度依存性についても示した。

研究成果の概要（英文）：

In the strongly correlated electron systems, various electronic phases such as superconductivity and ferromagnetism are competed. This study aims to understand such competing electronic phases in the correlated electron systems by use of numerical techniques. Magnetic semiconductors show some unique properties by a coupling between conduction electrons and magnetic ions. Due to this coupling, one needs to consider simultaneously the electronic states of semiconductors and the electrons correlation inducing the magnetism. In this study, we combine the density functional theory for the electronic states of semiconductors and the quantum Monte Carlo method to include the correlation effects of magnetic ions. Furthermore, the thermoelectric power in the correlated electron systems is clarified by the dynamical mean-field theory.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2007年度 | 7,900,000 | 2,370,000 | 10,270,000 |
| 2008年度 | 7,200,000 | 2,160,000 | 9,360,000 |
| 2009年度 | 7,200,000 | 2,160,000 | 9,360,000 |
| 2010年度 | 7,200,000 | 2,160,000 | 9,360,000 |
| 総計 | 29,500,000 | 8,850,000 | 38,350,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：磁性半導体、強磁性、第一原理計算、量子モンテカルロ法、強相関電子系、遷移

1. 研究開始当初の背景

電子間の相互作用の強い系、いわゆる強相関電子系では、様々な電子の秩序相(強磁性相、超伝導相等)が競合する。多くの遷移金属酸化物では、電子間のクーロン相互作用が強く、強相関電子系に属する。電子はほとんど個々のイオンに局在しており、イオン内に滞在する時間が長い。そのため、電子の内部自由度であるスピンと電荷の振る舞いにイオン間での軌道状態(電子の波動関数の空間対称性)が顕著に反映され、各自由度(電荷・スピン・軌道)の秩序状態がお互いに競合する。そして様々な量子現象が現れる。

銅酸化物における電荷秩序相と高温超伝導相の競合、マンガン酸化物における強磁性金属相と反強磁性軌道秩序相の競合は良く知られた例である。また、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、電子間クーロン相互作用が強調され、スピンと電荷の競合が起こる。

強相関電子系では様々な量子相が競合しているため、外部からの小さな摂動により、秩序相間の移り変わりやそれぞれの相とは全く違った量子現象が現れる。例えば、強磁性金属を2つの超伝導体ではさむことにより、強磁性金属中に両超伝導状態(ゼロ状態)とは違った超伝導状態(π 状態)が誘起される。このような電子の各自由度の示す性質や秩序がお互いに競合し、様々な量子現象が現れる量子競合相の問題では、遷移金属酸化物だけでなく、分子性化合物なども知られている。

2. 研究の目的

当研究の目的は、多体電子系に適した数値計算手法を用いて、強相関電子系における電子相の起源とその物性を解明し、特有の量子現象を引き出すことである。これらの問題は本質的に多体問題であるため、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、その本質は捉えられない。本研究では、長年開発してきた様々な多体電子状態計算手法を駆使して電子相関の効果を取り込む一方、密度汎関数法による所謂第一原理計算を用いて物質の個性を取り込み、遷移金属酸化物における量子競合相制御を行い、新奇な量子現象を理論的に引き出すことを目的とする。

3. 研究の方法

近年遷移酸化物等の強相関電子系のデバイス応用への関心が高まっている。これは、これらの物質及びこれらの物質の作る界面で様々な量子相が競合するため、外部からの小さな摂動(電場、磁場等)により相間の変

化が起こり、それに伴う巨大応答が現れるためである。しかし現象が多体効果に基づくことから、定量的研究は容易ではない。理論的には数値シミュレーション法が有力であり、多くの研究が行われているが、非常に単純化したモデル計算が中心であり、物質の個性を取り込む段階には至っていない。しかし、強相関電子系では様々な量子相が競合することから、物質の個性を取り入れた研究が重要である。例えば、銅酸化物高温超伝導体の親物質は強い電子相関のために絶縁体になっている(モット絶縁体)が、詳しい物性を解明するにはエネルギー・ギャップが、直接ギャップか、間接ギャップかを明らかにする必要がある。また、一次元銅酸化物や一次元ハロゲン架橋ニッケル錯体ではスピン・電荷分離が起こるが、その電子励起を理解するためには、エキシトン効果を解明する必要がある。以上のような物質の個性を取り入れた数値計算が必要である。

電子相関はまさしく多体問題であり、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。本研究では、以下に示すような多体電子論に有用な様々なプログラムを開発した：

- ・ランチョス法に基づく数値的厳密対角化法(絶対温度及び有限温度)(ED),
- ・量子モンテカルロ法(QMC),
- ・密度行列繰り込み群法(動的性質を含む)(DMRG),
- ・動的平均場近似法(DMFT)。

これらの手法に、密度汎関数法による所謂第一原理計算を組み合わせることで、物質の個性と電子相関の両方を取り込むことのできる数値計算プログラムを開発した。

4. 研究成果

半導体の電子状態を求める第一原理計算プログラムと磁性イオンの電子相関を取り扱う量子モンテカルロ計算プログラムを結合させる数値シミュレーションプログラムを完成させたこと自体が一つの成果だと言える。この手法は第一原理計算で求めた電子状態を、アンダーソンの不純物に対するハミルトニアン、いわゆるハルデン・アンダーソンモデルに射影し、このモデルハミルトニアンを量子モンテカルロ法を用いて計算する、というものである。このプログラムを用いて、(Ga, Mn)Asの強磁性発現機構とその物性研究を行った。この強磁性は、エネルギーギャップの中に生じる不純物準位が支配している。当研究により、この不純物準位の特性とその温度依存性を詳細に調べることが可能になった。我々は、この手法を遷移金属不純物を含むZnOにも応用した。特に(Zn, Mn)Oは透明

磁石の可能性が注目されている。しかし、実験的には十分に確証されているとは言えない状況にある。今回開発した数値シミュレーションにより、この物質に対して次のことを明らかにした：(1) ZnO で出現する結晶構造のなかで、Zincblend 型構造が強磁性にとって有利である。(2) p-型半導体では強磁性が出現することが、n-型では出現が困難である。

また、本研究では、強相関電子系の熱電係数の温度依存性についても研究した。ハバード模型に動的平均場理論 (DMFT) を用いた計算を行った。DMFT は電子相関を非摂動的に取り込みながら、電子状態のコヒーレントとインコヒーレントの両部分を扱うことができる手法である。DMFT では、ハバード模型が 1 サイト不純物問題を解くことに帰着される。1 サイト不純物問題については、様々な解析手法が提案されており、我々は弱結合極限からの展開である Iterative Perturbation Theory (IPT) と、強結合極限からの展開である Non-crossing approximation (NCA) を相補的に用いて計算を行った。その結果、バード模型における熱起電力が、温度とともに非単調に振る舞い、2 つの高温極限の式によって与えられる値にそれぞれ漸近することが分かった。高温極限に 2 つの場合、 $Q_1(T \rightarrow \infty, k_B T \ll U)$, $Q_2(T \rightarrow \infty, U \ll k_B T)$ を考慮しなければならない。このことは、取りも直さず電子相関の効果である。高温極限における熱起電力は、電子系のエントロピーの粒子数微分に比例する。電子相関のエネルギースケール(ここでは同じ軌道上における電子間斥力の大きさ U) よりも温度 (T) の方が遥かに大きければ ($U \ll T$)、電子を各状態に配置する場合の数でエントロピーは評価できる。一方、 $T \ll U$ になると、電子の数が軌道の数に等しい近傍では、各軌道が 1 個の電子で占有されるモット絶縁体が、エントロピーの適切な評価を与えるようになる。この違いのために、強相関電子系の特にモット絶縁体近傍では、熱起電力の温度依存性は非単調になる。そして、この結果は、(La, Sr)VO₃ で観測された熱起電力の非単調な温度依存性を見事に説明する。

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 26 件)

1. L. Vidmar, J. Bonca, T. Tohyama, and S. Maekawa, Quantum Dynamics of a Driven Correlated System Coupled to Phonons, Phys. Rev. Lett, 査読有, Vol. 107, 2011, 246404(pp.1-5), DOI:10.1103/PhysRevLett.107.246404
2. M. Matsuo, S. Okamoto, W. Koshibae, M. Mori, and S. Maekawa, Nonmonotonic temperature dependence of thermopower in strongly correlated electron systems, Phys. Rev. B, 査読有, Vol. 84, 2011, 153107(pp.1-4), DOI:10.1103/PhysRevB.84.153107
3. K. Ishii, S. Ishihara, Y. Murakami, K. Ikeuchi, K. Kuzushita, T. Inami, K. Ohwada, M. Yoshida, I. Jarrige, N. Tatami, S. Niioka, D. Bizen, Y. Ando, J. Mizuki, S. Maekawa, Y. Endoh, Polarization-analyzed resonant inelastic x-ray scattering of the orbital excitations in KCuF₃, Phys. Rev. B, 査読有, Vol. 83, 2011, 241101(pp.1-4), DOI:10.1103/PhysRevB.83.241101
4. M. Uchida, K. Oishi, M. Matsuo, W. Koshibae, Y. Onose, M. Mori, J. Fujioka, S. Miyasaka, S. Maekawa, and Y. Tokura, Thermoelectric response in the incoherent transport region near Mott transition: the case study of La_{1-x}Sr_xVO₃, Phys. Rev. B, 査読有, Vol. 83, 2011, 165127(pp.1-5), DOI:10.1103/PhysRevB.83.165127
5. G. Khaliullin, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa, Enhanced pairing correlations near oxygen dopants in cuprate superconductors, Phys. Rev. Lett, 査読有, Vol. 105, 2010, 257005(pp.1-4), DOI:10.1103/PhysRevLett.105.257005
6. S. R. Dunsiger, J. P. Carlo, T. Goko, G. Nieuwenhuys, T. Prokscha, A. Suter, E. Morenzoni, D. Chiba, Y. Nishitani, T. Tanikawa, F. Matsukura, H. Ohno, J. Ohe, S. Maekawa and Y. J. Uemura, Spatially homogeneous ferromagnetism of (Ga, Mn)As, Nature Materials, 査読有, Vol. 9, 2010, 299-303, DOI: 10.1038/nmat2715
7. B. Gu, J.Y. Gan, N. Bulut, T. Ziman, G.Y. Guo, N. Nagaosa, and S. Maekawa, Quantum Renormalization of the Spin Hall Effect, Phys. Rev. Lett, 査読有, Vol.105, 2010, 086401-086404, DOI:10.1103/PhysRevLett.105.086401
8. B. Gu, I. Sugai, T. Ziman, G. Y. Guo, N. Nagaosa, T. Seki, K. Takanashi, and S. Maekawa, Surface-assisted spin Hall effect in Au films with Pt impurities, Phys. Rev. Lett, 査読有, Vol.105, 2010, 216401-216404, DOI:10.1103/PhysRevLett.105.216401

9. L. Vidmar, J. Bonca, S. Maekawa, and T. Tohyama, Bipolaron in the t-J model coupled to longitudinal and transverse quantum lattice vibrations, Phys. Rev. Lett、査読有、Vol. 103、2009、186401(pp.1-4)、
[DOI:10.1103/PhysRevLett.103.186401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.186401)
10. K. Tsutsui, A. Toyama, T. Tohyama, and S. Maekawa、Exact diagonalization calculations of hole binding around Ni impurities in Ni-substituted cuprate superconductors, Phys. Rev. B、査読有、Vol. 80、2009、224519(pp.1-5)、
[DOI:10.1103/PhysRevB.80.224519](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.224519)
11. L. Zhang, T. Fujita, F. Chen, D.L.Feng, and S. Maekawa、Doping and temperature dependence of Raman scattering from NdFeAsO_{1-x}F_x (x=0-0.2) superconductor, Phys. Rev. B、査読有、Vol. 79、2009、052507(pp.1-4)、
[DOI:10.1103/PhysRevB.79.052507](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.052507)
12. B. Gu, N. Bulut, T. Ziman, and S. Maekawa、Possible d(0) ferromagnetism in MgO doped with nitrogen, Phys. Rev. B、査読有、Vol. 79、2009、024407(pp.1-7)、
[DOI:10.1103/PhysRevB.79.024407](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.024407)
13. L. Vidmar, J. Bonca, S. Maekawa、Optical conductivity in the t-J Holstein model, Phys. Rev. B、査読有、Vol. 79、2009、125120(pp.1-6)、
[DOI:10.1103/PhysRevB.79.125120](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.125120)
14. M. Ye. Zhuravlev, Y. Wang, S. Maekawa, and E. Y. Tsymlal、Tunneling electroresistance in ferroelectric tunnel junctions with a composite barrier, Appl. Phys. Lett.、査読付、Vol. 95、2009、052902(pp.1-3)、
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3195075>
15. T. Fujita, H. Okada, K. Koyama, K. Watanabe, S. Maekawa, and M. W. Chen、Unusually Small Electrical Resistance of Three-Dimensional Nanoporous Gold in External Magnetic Fields, Phys. Rev. Lett、査読有、Vol. 101、2008、166601-166604、
[DOI:10.1103/PhysRevLett.101.166601](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.166601)
16. J. Bonca, S. Maekawa, T. Tohyama, and P. Prelovsek、Spectral properties of a hole coupled to optical phonons in the generalized t-J model, Phys. Rev. B、査読有、Vol. 77、2008、054519(pp.1-6)、
[DOI:10.1103/PhysRevB.77.054519](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.054519)
17. H. Matsueda, A. Ando, T. Tohyama, S. Maekawa、Enhancement of phonon effects in photoexcited states of one-dimensional Mott insulators, Phys. Rev. B、査読有、Vol. 77、2008、193112(pp.1-4)、
[DOI:10.1103/PhysRevB.77.193112](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.193112)
18. J. Y. Gan, M. Mori, T. K. Lee, and S. Maekawa、Coexistence of superconductivity and antiferromagnetism in a self-doped bilayer t-t'-J model, Phys. Rev. B、査読有、Vol. 78、2008、094504(pp.1-6)、
[DOI:10.1103/PhysRevB.78.094504](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.094504)
19. M. Mori, G. Khaliullin, T. Tohyama, and S. Maekawa、Origin of spatial variation of pairing gap in Bi-based high-Tc cuprates, Phys. Rev. Lett、査読有、Vol. 101、2008、247003-247006、
[DOI:10.1103/PhysRevLett.101.247003](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.247003)
20. M. Mori, N. A. Shoostary, T. Tohyama, and S. Maekawa、Nuclear quadrupole frequency in multilayered cuprates, J. Phys. Soc. Jpn、査読有、Vol. 78、2008、123704(pp.1-4)、
[DOI: 10.1143/JPSJ.78.123704](https://doi.org/10.1143/JPSJ.78.123704)
21. S. A. Jafari, T. Tohyama and S. Maekawa、Dynamical Mean Field Theory Study of the Linear and Nonlinear Optics of Kondo Systems, J. Phys. Soc. Jpn、査読有、Vol. 76、2007、044706(pp.1-4)、
[DOI: 10.1143/JPSJ.76.044706](https://doi.org/10.1143/JPSJ.76.044706)
22. W. Koshibae, A. Oguri, and S. Maekawa、Hall effect in CoO₂ layers with a hexagonal structure, Phys. Rev. B、査読有、Vol. 75、2007、205115(pp.1-4)、
[DOI:10.1103/PhysRevB.75.205115](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.205115)
23. M. Sindel, L. Borda, J. Martinek, R. Bulla, J. Konig, G. Schon, S. Maekawa, and J. von Delft、Kondo quantum dot coupled to ferromagnetic leads: Numerical renormalization group study, Phys. Rev. B、査読有、Vol. 76、2007、045321(pp.1-17)、
[DOI:10.1103/PhysRevB.76.045321](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.045321)
24. N. Bulut, K. Tanikawa, S. Takahashi, and S. Maekawa、Long-range ferromagnetic correlations between Anderson impurities in a semiconductor host: Quantum Monte Carlo simulations, Phys. Rev. B、査読有、Vol. 76、2007、045220(pp.1-5)、
[DOI:10.1103/PhysRevB.76.045220](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.045220)
25. J. Bonča, S. Maekawa, and T. Tohyama、Numerical approach to the low-doping regime of the t-J model, Phys. Rev. B、査読有、Vol. 76、2007、035121(pp.1-6)、
[DOI:10.1103/PhysRevB.76.035121](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.035121)

26. K. Ishii, K. Tsutsui, T. Tohyama, T. Inami, J. Mizuki, Y. Murakami, Y. Endoh, S. Maekawa, K. Kudo, Y. Koike, and K. Kumaga, Momentum-dependent charge excitations of a two-leg ladder: Resonant inelastic x-ray scattering of $(\text{La,Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, Phys. Rev. B, 査読有, Vol. 76, 2007, 045124(pp.1-7), DOI:10.1103/PhysRevB.76.045124

[学会発表] (計 16 件)

1. S. Maekawa, Seebeck Effect, Spin Seebeck Effect and Spin-Electronics, RIKEN Opening Symposium of QS2C Theory Forum, 2011年9月29日、Wako, Japan
2. M. Mori, Thermopower in correlated electron systems revisited: non-monotonic temperature dependence, ARW Workshop Hvar 2011, 2011年9月18日、Hvar, Croatia
3. S. Maekawa, Materials Design of Magnetic Semiconductors -Quantum Monte Carlo Study-, NASCES 2011, 2011年2月23日、Tokai, Japan
4. S. Maekawa, Spin-Wave Spin Current as a Transmission Tool of Electric Signal and Thermal Energy, International Conference of AUMS (ICAUMS2010), 2010年12月5日、Jeju, Korea
5. S. Maekawa, Spin-Wave Spin Current as a Transmission Tool of Electric Signal and Thermal Energy, CRP Workshop on Oxide Electronics, 2010年11月8日、Singapore, Singapore
6. M. Mori, Quantum transport in nano-structure of superconductor and ferromagnet, APW Workshop Hvar 2010, 2010年10月2日、Hvar, Croatia
7. S. Maekawa, Seebeck Effect, Spin Seebeck Effect and Spin-Electronics, APW Workshop Hvar 2010, 2010年10月2日、Hvar, Croatia
8. S. Maekawa, Seebeck Effect, Spin Seebeck Effect and Spin-Electronics, ICAM2010, 2010年6月2日、Beijing, China
9. S. Maekawa, Seebeck Effect, Spin Seebeck Effect and Spin-Electronics, Workshop on High Performance Ceramic, 2010年5月29日、Hangzhou, China
10. S. Maekawa, Quantum renormalization of the spin Hall effect, 4th International Workshop on Spin Currents and 2nd International Workshop on Spin Caloritronics, IMR, 2010年2月9日、Sendai, Japan
11. S. Maekawa, Spin Current, Charge Current, Heat Current and Spin-Electronics, ICMAT 2009, 2009年7月3日、Singapore, Singapore
12. M. Mori, Local structure and superconductivity in cuprates, The 7-th International Conference on New Theories, Discoveries and Applications of Superconductors and Related Materials, 2009年5月13日、Beijing, China
13. S. Maekawa, Nano-Science and Spin Electronics (plenary talk), The 1st NanoSquare Workshop, 2009年2月28日、Osaka, Japan
14. S. Maekawa, Local Structure and Electronic States in Cuprates and Fe-Pnictides, A3 Foresight Program, 2008年12月8日、Shanghai, China
15. M. Mori, Apical oxygen and paring gap in cuprates, International workshop "Inelastic Neutron and X-Ray Scattering in Strongly Correlated Electron Systems", 2008年10月3日、Sendai, Japan
16. S. Maekawa, Thermal Current, Spin Current and Charge Current in Strongly Correlated Materials, Hvar 2008 Conference on Concepts in Electron Correlation, 2008年9月23日、Hvar, Croatia

[その他]

ホームページ等

<http://asrc.jaea.go.jp/soshiki/gr/mori-gr/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前川 禎通 (MAEKAWA SADAMICHI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・センター長

研究者番号：60005973

(2) 研究分担者

森 道康 (MORI MICHYASU)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・副主任研究員

研究者番号：30396519

家田 淳一 (IEDA JUNICHI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・任期付研究員
研究者番号：20463797

安立 裕人 (ADACHI HIROTO)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・任期付研究員
研究者番号：10397903

大江 純一郎 (OHE JUNICHIRO)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・博士研究員
研究者番号：40510254

久保 勝規 (KUBO KATSUNORI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・研究員
研究者番号：50391272

大西 弘明 (ONISHI HIROAKI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・研究員
研究者番号：10354903

小椎八重 航 (KOSHIBAE WATARU)

理化学研究所・基幹研究所・研究員
研究者番号：20273253