

電子複雑系科学研究推進グループ

Complex Electron Systems Research Group

代表研究者 高木 英典

TAKAGI, Hidenori

(高木磁性研究室)

(Magnetic Materials Laboratory)

従来型デバイスの限界が叫ばれる中、革新的デバイス機能の開拓が社会的に強く要請されている。これに応えるべく、物質科学研究における電子機能開拓のフロンティアは、絡み合う電子(相関電子)が一次元・二次元空間への閉じ込め、結晶構造の幾何学的特異性などと協奏して織り成す「電子複雑系」へと急速にその舞台を移している。たとえば、高温超伝導や超巨大磁気抵抗といった現象がこのような物質系の中に発見されたことは記憶に新しい。中央研究所・播磨研究所などの連携のもとに、有機・無機・表面といった従来の枠組みに捉われない異分野融合的な物質科学研究拠点を形成し、電子複雑系をキーワードとする機能・物性開拓を強力に推進するとともに背景の基礎学理を解明する。

1. 先端計測技術の開発

(1) 新奇軟X線回折法の開発(田中[設], 竹内[設], 高田[設], Chainani[設], 辛[設])

我々は、SPring-8 BL17SUにおいて完成させた軟X線回折実験装置を利用し、さまざまな物質の軟X線回折実験を行うのと同時に新奇な軟X線回折法の開発を行ってきた。軟X線領域における共鳴X線回折は、直接3d電子や4f電子などの直接、その物質の物性を担う電子状態の秩序を直接観察するのに適している。特に強相関系物質では電荷、スピン、軌道といった電子の持つ自由度が複雑に絡み合い特異な物性を発現していると考えられており、そのような電子状態の秩序を調べるのに有効である。本年度は、カイラル構造をもつ水晶とペルリナイト(AlPO_4)について実験を行った。両者ともに結晶構造に鏡像異性体(右結晶, 左結晶)がある。通常のX線回折実験では、両者(右, 左)の区別ができないが、Si(Al)(1s)内殻励起による円偏光X線を用いた共鳴X線回折実験を行うことで水晶(ペルリナイト)の構造カイラリティを判別できることを確認した。また、このX線回折はいままで知られていなかった新奇な回折原理の理論を必要とすることが判明した。

2. スペクトロスコーピーによる電子状態考究

(1) 磁性と超伝導の相関(馬場[設], 辛[設], Chainani[設])

反強磁性超伝導体 $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ において、反強磁性と超伝導の相関を反映した電子状態変化を調べるため、レーザー光電子分光による温度変化測定を行った。観測されたスペクトルは非常にブロードであり、これは主に磁気対破壊効果によるものと考えられる。また、超伝導ギャップの温度依存性においては、Néel点直下においてBCS理論曲線からの逸脱を観測した。この振る舞いは過去に町田らによって提唱された理論モデルと良い一致を示した。これらにより、観測された超伝導ギャップの温度依存性におけるくぼみは、反強磁性分子場の急速な発達と温度が下がることによる超伝導凝集エネルギーの増加の競合によるものであることがわかった。

(2) $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ における不純物効果の研究(佐藤[設]^{*5}, 坪井[設]^{*4}, 花栗[設], 高木[d])

$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ は、強磁性に非常に近い常磁性金属であり、 $H_c \parallel 8 \text{ T}$ で磁化が突然大きくなる(メタ転移)。しかし、このメタ転移も数パーセントのTi、Mn等の不純物の存在により消失してしまう。また、Mnドーピングではドーピング量が約2.5%を超えると常磁性金属から反強磁性絶縁体へと系の性質が変化する。本年度は、不純物が電子相変化を引き起こすメカニズムを理解するために、MnまたはTiをドーピングした試料の局所的な電子状態の観察を試みた。状態密度スペクトルより、不純物の上ではメタ転移に関わるフェルミエネルギー付近の電子状態が変化していることが判った。また、不純物上の状態密度スペクトルは、Mn、Tiで異なる形状を示すものの、その影響はともに不純物の周囲約4格子に限られていた。これは、不純物の電子状態の広がりが不純物の種類に寄らないことを示唆する。

(3) 強磁場中STM/STSによる超伝導コヒーレンス因子の観測(花栗[設], 幸坂[設]^{*4}, 小野[設]^{*4}, 高木[d])

高温超伝導体における超伝導ギャップ構造の解明から超伝導発現機構のヒントを得るべく、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ に対してSTM/STSによる電子状態マッピングを行っている。昨年度、超伝導状態における準粒子干渉パターンの観測に成功し、データのフーリエ解析から波数空間における d 波超伝導ギャップ分散を決定した。しかし、超伝導状態における準粒子散乱に特徴的なコヒーレンス因子の効果が観測されず、観測された干渉パターンと超伝導の関連は完全には明らかでなかった。コヒーレンス因子は時間反転対称性と密接な関係があるため、時間反転対称を破る摂動である強磁場を印加することによってコヒーレンス因子の抽出を試みた。磁場中での準粒子干渉パターンをフーリエ解析した結果、散乱ベクトルが波数空間において超伝導秩序因子の符号が同じ領域を結んでいる場合は、準粒子干渉パターンが磁場によって強調されるのに対し、符合が異なる領域を繋いでいる場合、干渉パターンは抑制されることがわかった。この特徴的な磁場効果は、磁束による準粒子散乱に関連した d 波超伝導のコヒーレンス因子から期待される振る舞いと一致する。したがって、観測された準粒子干渉パターンは d 波超伝導と関連していることが確実になった。また、本研究で用いた磁場中での準粒子干渉パターンのフーリエ解析は、波数空間における磁場中での電子状態を研究する現在のところ唯一の手法であり、今後様々な量子凝縮相の研究に応用できると考えている。

(4) 高温超伝導体における短距離秩序の可視化(幸坂[設]^{*4}, 花栗[設], 高木[d])

高温超伝導の発現機構を解明する上で、アンダードーピング領域での電子状態の理解は非常に重要であると考えられている。そのため、超伝導転移温度異常でギャップが生じる擬ギャップ現象や、電荷とスピンの一次元的な配列であるストライプ秩序が大きな注

目を集めてきた。こうした対象には分光学的手法が有効であるが、とりわけアンダードープ領域では、キャリアドープのために不可避的に導入された乱れが顕著に現れるため、精密実空間分光が強く望まれてきた。そこで我々はアンダードープ領域にある $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ を試料としてSTM/STS測定を行い、電子励起スペクトルの空間分布に一軸性の電子的ドメイン構造が存在することを発見した。この「ナノストライプ」状のドメイン構造は、幅が $4a_0$ (a_0 は最近接銅-銅距離) であり、軸方向の長さは数nm程度、 CuO_2 面内の酸素位置に軸中心を持つ。さらに、全体としては長距離秩序を構成せず、結晶軸に沿ってランダムに分布していることを見いだした。また、全く同様の構造を $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca},\text{Dy})\text{Cu}_2\text{O}_7$ においても発見した。これらの結果は、「ナノストライプ」状のドメイン構造が物質によらず存在し、かつ、超伝導を担う CuO_2 面に本質的なものであることを原子分解能で明快に示したものである。

3. フラストレーションの生み出す新奇物性

(1) Na_xCoO_2 と LiRh_2O_4 の大きな熱起電力 (有田[設])

Na_xCoO_2 における大きな熱起電力と高い電気伝導度の共存の起源を、ボルツマン方程式を解析することによって調べた。その結果、状態密度や有効質量、あるいはバンド幅ではなく、この系の a_{1g} band の特徴的なバンド分散が重要な役割を果たしている可能性があることがわかった。高木グループによって最近合成された LiRh_2O_4 の 230 K 以上の金属相で観測される、(金属としては) 大きな熱起電力の起源について、LDA+DMFT の方法によってゼーベック係数を計算することで調べた。その結果、LDA+DMFT は実験結果を非常によく再現することがわかった。また、この系の場合、ボルツマン方程式も LDA+DMFT の結果とよく一致する結果を与えることもわかった。そこでボルツマン方程式を仔細に検討し、この系の大きな熱起電力の起源として、 Na_xCoO_2 と似た機構が働いている可能性を指摘した。さらに、同物質において、doping によって power factor をより大きくする可能性について検討した。

(2) フラストレートした電子系におけるモット転移 (桃井[設]、大橋[設]¹)

フラストレーションを持つ系においては、金属-絶縁体転移の振る舞いも通常とは定性的に異なる振る舞いを示すことを明らかにした。異方的三角格子上の遍歴電子系におけるモット転移をセル型動的平均場理論により解析し、温度低下とともに状態が絶縁体-金属-絶縁体と変化する、リエントラント的モット転移が現れることを数値計算により示した。この振る舞いは、三角格子構造を持つ有機導体 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ の相図と定性的に一致する。

(3) ジグザグ梯子上のハイゼンベルグ模型の磁場中での相図 (桃井[設]、古崎[設])

最近接交換相互作用 J_1 が強磁性的で、次近接交換相互作用 J_2 が反強磁性的な $S=1/2$ のハイゼンベルグ模型の磁場中での基底状態の相図を、主に数値計算を用いて決定した。この模型は、 LiCuVO_4 や $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ などの物質の磁性との関連で興味もたれている。我々は、強磁場中で完全にスピン偏極した強磁性状態から出発して磁場を弱くしていったとき、複数のマグノン励起の束縛状態がボーズ凝縮することにより、スピン・ネマティック状態や高次の多重極秩序状態が基底状態として実現することを明らかにし、それらの状態の占めるパラメータ領域を J_1/J_2 - 磁場相図中に同定した。さらに低磁場側では、隣接する 2 スピンの外積の磁場方向成分であるベクトル・カイラリティーが長距離秩序する相が現れることも示した。

(4) フラストレートした 1 次元的スピン-1/2 磁性体におけるカイラリティーの量子ダイナミクス (小野田[設]、古川[設]⁴、佐藤[設]¹)

フラストレートしたスピン-1/2 磁性体におけるベクトル・スピン・カイラリティーの秩序と量子揺らぎを理論的に研究した。特に、螺旋磁性とそれに付随した強誘電性を示す LiCuVO_4 , LiCu_2O_2 , NaCu_2O_2 に対する最も簡単な模型を考えた。ボゾン化と厳密対角化法により、最近接交換相互作用が、反強磁性的次近接交換相互作用よりも十分に小さい場合、弱い容易面スピン異方性によって、カイラル相、したがって、マルチフェロイック相が出現することを導いた。この相では、インコメンシュレイトなギャップレス・スピン励起をもつ。しかし、スピンの $\text{SU}(2)$ 対称性の破れが小さいことを反映して、カイラリティーの秩序変数は極めて抑制される。横光学 (TO) フォノンによって媒介された双 2 次 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用がカイラル秩序を一層安定化することも見出した。さらに、カイラル相でのカイラリティーのダイナミクスが、(i) カイラリティーの符号を変えずに伝播する、ギャップレスなソリトンの励起と、(ii) カイラル秩序変数のオーダーのギャップを持ったスピノン対の連続的励起スペクトルを含むことが判明した。これは、電気磁気結合を通じて、モット絶縁体におけるギャップレス誘電応答に寄与するもので、実験的に観測できる可能性がある。

(5) 三角格子に近い分子性導体、金属-dmit塩の電荷-格子相互作用 (山本(貴)[⁶]、田村[⁷]、加藤[⁸])

単斜晶系 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ は、三角格子から僅かにずれた構造的特性を有する。常圧下の 25 K 以下では、反強磁性絶縁体ではなく、非磁性絶縁体になり、加圧下では超伝導に転移する。非磁性相と超伝導相が隣接していることも示されている。一方、 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ は有機固体の中でも、最も三角格子に近い特徴を低温まで維持する。ところで、単斜晶系 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ と $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の両者ともに、積層構造を有する。従って、両者の違いは、三角格子の等方性のみならず、四量化の度合いにも見いだされるはずである。このような現象の観測には、分子内振動は強力な手法である。測定の結果、両者ともに、四量化モードが観測されるものの、低温まで時間平均電荷量の差は僅かである。単斜晶系 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ と $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ との違いは、低温で特定の四量化構造が優勢になるか、ならないかである。前者の方が、局在した四量体構造が伝導面内に成長しており、後者では時間的揺らぎが顕著である。このような乱れは、可能な四量体構造が複数種あることに起因する。従って、前者は、格子の僅かな乱れが残されているものの、静的な四量化の成長によりスピンはフラストレーションを解消して非磁性になる。後者は、等方的三角格子を組み、四量化が凍結できないので、フラストレーションを低温まで持続させることができるのである。(dmit = 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)

(6) 幾何学的フラストレーション系物質の開拓 (香取[d], 山本[d]^{*1}, 星[d]^{*2}, 高木[d])

フラストレーションが内在する系では、スピン・電荷・格子・軌道の自由度の複雑な絡み合いによって、フラストレーションによる縮重が解ける。我々はこの多自由度結合により発現する新奇な物性・機能の開拓を目指している。3次元フラストレーション系の典型物質であるパイロクロア型構造物質、特に、ルテニウムとしては異常原子価である 5 価を有する $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (A = Hg, Cd, Ca) を 4 GPa という超高压下で合成することにより、一連の高品質試料を得ることに成功した。 $\text{Hg}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ が 107 K で構造相転移を伴った金属絶縁体転移を示す一方、 $\text{Cd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ と $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ では明瞭な金属絶縁体転移を示さなかった。Cd や Ca は合成条件により数パーセント程度以下の不定比性を有し、不定比量に対応して抵抗率や磁化率が系統的に変化することが明らかとなった。 $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (A = Hg, Cd) の静水圧下での電気抵抗率の温度依存性を測定したところ、いずれも圧力をかけることにより、より金属な

挙動を示す傾向が見られた。Hg₂Ru₂O₇では金属絶縁体転移温度が低下し、6 GPaで絶縁相が消失、8 GPa以上ではインコヒーレントな金属からフェルミ流体金属へのクロスオーバー的転移が観察された。Cd₂Ru₂O₇では、常圧付近での非常にブロードな抵抗率変化が金属絶縁体転移へと連続的に変化することが10 GPa以上で確認された。スピンフラストレーションを有するスピネル化合物GeCo₂O₄では、強いスピン - 格子結合により、反強磁性転移と同時に立方晶から正方晶への構造相転移が起こる。この構造相転移により磁気秩序相では結晶ドメインが存在するが、磁気秩序形成の詳細を明らかにするためには結晶ドメインを制御する必要がある。我々は一軸圧力によって結晶ドメインを制御する簡便な方法を見出し、それを用いることにより基底状態での磁気秩序の予想に成功した。

(7) 重い電子系酸化物LiV₂O₄の圧力誘起金属絶縁体転移 (新高[d]^{*4}, 高木[d])

正スピネル型構造をとるLiV₂O₄はd電子に基づくユニークな重い電子系である。その起源として、近藤格子系と等価なモデルやフラストレーションの重要性等が提案されているが、未だ明らかにされていない。圧力を印加すると8.5 GPa, 150 Kにおいて金属絶縁体転移を示すことが知られているが、この挙動はKondo機構によって出現する典型的な重い電子系と対照的である。ここにLiV₂O₄の示すユニークな重い電子状態の起源を解く鍵が隠されていると考え、純良な単結晶試料を用いて17 GPaまでの圧力下電気抵抗測定を行い、LiV₂O₄の圧力-温度相図を詳細に調べた。9 GPa以上において明確な金属絶縁体転移が観測され、金属絶縁体転移温度は加圧につれて増加を示す。圧力誘起絶縁体状態の電気抵抗が単調に増加し異常を示さないことから、金属絶縁体転移と同時に電荷秩序が形成されていると思われる。また圧力を印加することで絶縁体状態が安定化されることから絶縁体相におけるVのクラスター形成が示唆される。これは最近我々が行ったEXAFSの結果と合致する。作成された温度-圧力相図よりLiV₂O₄の重い電子状態は圧力下で生じる電荷秩序の融解によって出現していることが明らかになった。そこでは幾何学的フラストレーションが重要な役割を果たしていることが示唆された。

(8) 希釈双極子イジング磁性体における特異な基底状態の研究 (東中[d]^{*4}, 高木[d])

各磁性サイトにランダムな磁場が存在し、その総和がゼロとなる、ランダム磁場モデルが通常の磁性体とは異なる新奇な磁性を示すことが理論的に予想され注目を集めているが、そのモデルを実現する候補物質である希釈双極子イジング磁性体は今までLiHo_xY_{1-x}F₄(LHYF)の一つだけしか知られておらず、またこの物質は大きな超微細相互作用により低エネルギー励起が重要になる領域でモデルからずれるため、より理想的な物質による研究が待ち望まれていた。本研究では新たな希釈双極子イジング磁性体であるR_xY_{1-x}(OH)₃ (R=Dy, Ho)の単結晶育成を行い、低温磁化、比熱測定および、横磁場中低温磁化率測定により、その新奇な磁気基底状態の検証を行った。試料育成に関しては、Dy, Hoの両物質に対して、磁性イオン濃度をより細かく振り、またより希薄な濃度の単結晶も含めた試料育成(x=0.025-1)に成功した。それらの物質の低温物性測定から、横磁場を印加することにより基底状態の強磁性状態が、常磁性に量子相転移することを観測した。量子相転移自体はLHYFにおいても観測されていたが、超交換相互作用が小さいDyの系において、低エネルギー励起が重要になる領域においても、より顕著に観測され、本物質がより理想的なモデルであることが明らかにした。また、LHYFと同様に、磁性イオン濃度が減少するに従って、強磁性転移温度が低温に移行し、基底状態が強磁性からスピングラスに変化するところを観測したが、スピングラス相の下にさらに低温に磁気相が存在することを発見した。LHYFにおいて観測される新奇なグラス相であるアンチグラス状態との関連性は今後の研究課題である。

4. 新機能材料・デバイス

(1) 単一物質ゼロ膨張セラミックスの開発 (竹中[d]^{*3}, 松野[d], 高木[d])

当研究室の開発した負熱膨張性マンガ窒化物を用いて、マンガ窒化物単独で構成されるゼロ膨張セラミックスを開発した。構成元素の種類や比率の調整に加えて作製時の温度や雰囲気も再検討し、焼成温度を従来の800 °Cより高温にすることや焼成時の窒素分圧を下げることなど、「脱窒化」の熱処理により、室温を含む70 °C以上わたる温度域で測定限界以下である±0.5 μm/m以内の線膨張係数を達成した。単一物質でできたこのゼロ膨張材料は、マイナスの熱膨張を持つ物質とプラスの熱膨張を持つ物質とで作られる従来のゼロ膨張複合材料に比べ、1)歪みや欠陥が入りにくく機能が安定する、2)作製プロセスが簡素で製造コストが低く抑えられる、という点で理想的である。とりわけ、単一物質であるがゆえに窒化物特有の硬さが最大限に発揮され、従来の材料では対応できなかった大きな力のかかる精密プロセス分野でも利用できる点で画期的である。半導体デバイス製造や液晶製造、超精密・微細加工、精密光学機器など様々な分野で熱膨張抑制に対する強い要請があり、各種産業機器の構造部材・部品として、今後の幅広い利用が期待される。

(2) [超伝導体 / 非磁性常伝導体 / 強磁性体]接合における新規な近接効果 (山崎[d], 高木[d])

Nb/Au/Fe, Nb/Au/Co, Nb/Au/Ni, Nb/Ag/Fe 及び Nb/Pt/Feの一連の三層膜をMBE装置によって作製し構造・物性の評価を行ってきた。これらの試料のうち界面状態と各層の結晶構造の極めて良好なNb/Au/FeとNb/Au/Coだけが超伝導転移温度 (T_c) の非磁性常伝導体層厚 (t_N) 依存性において明確な振動を示した。この新奇な量子干渉効果の発現には高品質な試料が必要であると考えられる。この T_c 振動の機構は未だ解明されておらず、単一の長さスケール ξ_N しか含まない従来のウサデル形式の理論ではこの振動の解釈は不可能である。しかしながらNb/Au/FeとNb/Au/Coの結果を比較することにより、S/N/F系に関する重要な示唆が得られた。第一に、2.1 nmの長周期振動は t_{Au} の大きい領域 ($t_{Au} > 2$ nm) において、0.76 nmの短周期振動は t_{Au} の小さい領域 ($0 < t_{Au} < 4$ nm) において観測されている。第二に、長周期振動は強磁性体の種類によらずに出現している。そして第三に、強磁性体をCoからFeに替えた時に振動の位相が反転する結果が得られた。この位相反転で興味深いのは膜厚 t_{Au} が2.1 nmの整数倍を取る場合はCoとFeの両者に対して T_c は完全に一致していることである。Nb/Au/Feにおいて短周期振動が消失している点も理論的解釈が将来的に必要である。

(3) 有機導体における Massless Dirac Fermions (田嶋[尚][], 田村[], 加藤[])

高圧下にある有機導体 α -(BEDT-TTF)₂I₃ の電子状態は、ゼロギャップシステム (Dirac電子系) の描像から実験・解析を進めていくことで急速に進展した。1つは温度に依存しない電気伝導性である。どのような抵抗値を持つのかを知るために1層あたりの電気抵抗 (シート抵抗) を見積ると、驚くべきことに広い温度範囲で量子抵抗 $h/e^2 = 25.8$ k Ω 近傍に量子化していることが判明した。これがゼロギャップ状態の電気伝導性の特徴である。最も重要なのはこれが不純物濃度にあまりよらないという事実である。キャリア濃度の温度変化が $n \propto T^2$ に従うのもこの系の特徴である。さらに興味深いのは、面垂直に磁場が加わるとDirac coneはLandau準位に量子化されるが、contact pointを周回する軌道がBerry位相 π を持つため、必ずcontact pointの位置にゼロモー

ドと呼ばれる $N=0$ のLandau準位が現れることである。Landau準位の縮重度は磁場に比例して増大するので、contact pointにおける状態密度はゼロから磁場に比例して増大する。本研究では、低磁場でもゼロモードLandau準位が支配的となる十分低温で層間磁気抵抗を調べた。以下がその実験結果である。(1) 垂直磁場下では、ゼロモードLandau準位の縮重度の増大を反映して、層間抵抗は磁場に反比例して減少する負の磁気抵抗を示す。(2) 磁場方位を傾けると、層間抵抗は単調に増大し二次元面に平行な磁場方位で鋭いピークを示す。この結果は、量子極限における層間伝導度をトンネル描像で計算した長田の結果と定量的によく一致している。従って、この層間磁気抵抗の振る舞いは α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ においてDirac電子系が実現したことを強く示唆するものである。さらに、ゼロモードを考慮すると今まで未解決であった面内の磁気抵抗やホール抵抗の振る舞いを良く理解できる。ゼロモードLandau準位の縮重度の増大を反映して磁場依存性は小さく、ホール角が広い磁場・温度域において $\sim 45^\circ$ であること、キャリア易動度は磁場に逆比例して減少すること等、ゼロモードLandau準位上にあるキャリアの高磁場下特徴として説明できる。さらに、低温では低磁場でもゼロモードLandau準位が支配的となるために、ホール抵抗が低磁場からプラトーになる。

(BEDT-TTF= bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

(4) 強相関電子系の電気伝導性 (田嶋(尚) [], 田嶋(陽) []⁷, 加藤 [])

モット絶縁体と隣接する超伝導性を理解するには、モット絶縁体におけるキャリアの性質を明らかにすることが1つの重要な手がかりになる。本研究では有機導体の中で最も典型的なモット絶縁体である β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の電気抵抗とホール効果を2 GPa以内の圧力下で調べた。この物質は常圧下ではモット絶縁体であるが、約8 GPaの超高圧力を印加すると有機導体の中では最も高い転移温度 $T_c \sim 14$ Kで超伝導転移を示す。以下が本研究の成果である。(1) 圧力下輸送測定解析から有効オンサイトクーロン斥力を得ることができた。オンサイトクーロン斥力は強相関電子系にとって非常に重要な物理量である。それにもかかわらず、オンサイトクーロン斥力はX線構造解析のデータから理論的に予想されるのが一般的で、直接実験から得られた例は殆どない。我々が知る限り、有効オンサイトクーロン斥力の値を輸送測定解析から得た例はこれが最初である。(2) モット絶縁体と隣接する超伝導性を理解するには、モット絶縁体におけるキャリアの散乱機構を明らかにすることが大変重要である。この物質の散乱機構には主にキャリア-キャリア散乱が寄与していることを実証することができた。

(BEDT-TTF= bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

(5) アルキニルシリル基を有するジルコナシクロペンタジエニル錯体の単離と有機合成への応用 (侯 [], 張(文) []^{*1})

低原子価のジルコセン錯体を用いて2当量のビスアルキニルシランをホモカップリングさせることにより、アルキニル側鎖を有するジルコナシクロペンタジエニル錯体(1)の単離および構造解析に成功した。この錯体を90℃に加熱すると骨格変換反応が起こり、ジルコナシクロヘキサジエン-シラシクロブタン骨格を有する双環性の化合物になることが明らかとなった。錯体1にジメチルアセチレンカルボキシレート塩化銅(I)存在下で反応させるとビスアルキニルシリルベンゼン誘導体が得られた。さらに錯体1にS $_2$ Cl $_2$ を反応させるとビスアルキニルシリルチオフェン誘導体得られ、これまでにない新規電子化合物の合成に成功した。

(6) カーボンナノチューブ人工原子のテラヘルツ応答 (石橋[界]、河野[界])

1本のカーボンナノチューブの両端に電極を形成すると、電極間のカーボンナノチューブが単一量子ドットを形成することができる。この量子ドットは、カーボンナノチューブの直径が数ナノメートル、長さが2~300ナノメートル程度であることを考えると、円周方向の量子状態は基底状態になっており、1次元的な箱形ポテンシャルに閉じこめられた人工原子的な振る舞いをする。人工原子としてのエネルギースケールは、1電子帯電エネルギーが数十meV、量子化準位間隔が数meV、程度であり、これらのエネルギーを周波数に換算するとサブミリ波からテラヘルツ波の領域にある。このことから、カーボンナノチューブ人工原子とテラヘルツ波の相互作用は、電磁波を光子として放出・吸収する量子応答を示すことが期待される。このことを実際に確かめるために、液体ヘリウム温度に冷却したカーボンナノチューブ量子ドットに、外部から周波数の異なるテラヘルツ波を照射し、単電子輸送特性がどのように変化するかを調べた。テラヘルツ波を照射しないときは、単電子輸送を示すクーロン振動が観測されるが、この状態でテラヘルツ波を照射すると、クーロンピーク(メインピーク)の横に(本来クーロンブロッケード状態の領域)新たなサイドピークが現れる。このサイドピークの位置は、照射するテラヘルツ波の周波数を変えるとメインピークからの距離が離れてゆくように移動する。メインピークとサイドピークの間隔をエネルギーに換算し、照射周波数の関数としてプロットすると、すべてのサイドピークは傾きが1の直線上にのる。このことから、テラヘルツ波照射により新たに現れたサイドピークは、量子ドット内の電子がテラヘルツ波光子を吸収してドレイン電極へトンネルするテラヘルツ光アシストトンネルに起因したものであることが明らかとなった。また、テラヘルツ波の強度を変えてサイドピークの高さを調べたところ、メインピークはテラヘルツ波強度の増大とともに減少したのに対し、サイドピークの高さは増加することが観測された。このことは、定性的にはTien-Gordonモデルに現れる光サイドバンドの形成によるベッセル関数的な振るまいを示唆していると思われる。このことから、カーボンナノチューブ量子ドットはテラヘルツ波に対して量子的に応答をしたことが明らかになった。量子ドットでテラヘルツ領域での量子応答の観測は世界で最初である。

(7) 超伝導電極を持つカーボンナノチューブの電気伝導特性 (石橋[界]、山口[界])

カーボンナノチューブは1次元的な性質を持つため、これに超伝導電極をつけたときに超伝導電流がどのように流れるかには興味がある。このことを調べるために、1本の単層カーボンナノチューブにPdを介してAl電極を形成し、その電気伝導特性を調べた。PdをナノチューブとAlの間に蒸着する理由は、Alはカーボンナノチューブとのぬれ性が悪く、良いコンタクトが得られないためである。Pdを介したコンタクトの抵抗は低く、低温で量子抵抗程度の値となり、カーボンナノチューブ中を電子がバリスティックに伝導する。また、接触部分の抵抗が小さいためにクーロンブロッケードは生じない。このことを反映して、電流のソースドレイン電圧とゲート電圧依存性を測定すると、電子波の干渉によるファブリーペロー干渉パターンが得られる。注目すべきは、ソースドレイン電圧がゼロの時に、あるゲート電圧領域で超伝導電流が観測されることである。これは、近接効果によるものと思われる。特徴的なことは、超伝導電流がゲート電圧に依存することである。このことは以下のように説明できる。カーボンナノチューブは共振器を形成しているために、電子波に対して特定のモードしか許容しない。このことは、量子状態(共振器モード)が弱い閉じこめにより、エネルギー的に広がっており、ゲート電圧を変化させるとソースドレイン電圧付近を横切る共振器モードが緩やかな変調を受けることを反映している。エネルギー準位の存在確率が低いゲート領域では、超伝導電流はあまり流れず、共鳴した状態では大きな超伝導電流が流れるとして、実験結果を定性的に説明することができる。また、微分コンダクタンスの電圧依

存性を調べたところ、超伝導ギャップ内(サブギャップ領域)の電圧状態で多重アンドレーエフ反射によるコンダクタンスの増大が観測された。その位置は、多重アンドレーエフ反射から予想される、 $V_n=2\Delta/ne$ (Δ は超伝導ギャップの大きさ、 n は次数)に一致し、実験では $n=2$ のピークまで観測された。バリスティックかつ1次元的な接合を介した超伝導特性のユニークさがどのように現れているかを明らかにするためには、さらに実験および理論的解析を進める必要がある。

(8) 核スピンを持つカーボンからなるカーボンナノチューブ量子ドットの作製(石橋[界]、山口[界])

天然に存在するカーボン原子は核スピンを持たないのがほとんどである。これまで、電子デバイスで核スピンを情報媒体として利用しようとする考えはなかったが、最近の量子情報処理デバイスの研究に関連して、長いコヒーレンス時間を持つ核スピンを量子情報媒体(量子ビット)として利用しようとする考えがある。カーボンは核スピン1/2を持つために2準位系である量子ビットとして適している。そこで、核スピンを持つカーボンナノチューブ量子ドットを実現し、核スピンと電子スピンの相互作用を調べる目的で、量子ドット作製技術の開発を行った。核スピン1/2を持つ ^{13}C 原子からなるカーボン13ナノチューブを成長し、ラマン分光による評価と輸送現象の測定を行った。カーボン13ナノチューブの成長は ^{13}C 原子からなるエタノールを原料とするCVD法で行っている。 ^{13}C 原子の割合を変化させたカーボン13ナノチューブのラマン分光を行ったところ、カーボン13ナノチューブ中の ^{13}C 原子の割合は原料エタノール中の割合で完全に制御できること、また、スペクトルの半値幅は ^{13}C 原子の割合が50%付近で最も大きくなることが明らかになった。後者は ^{12}C 原子と ^{13}C 原子の混合によるランダムネスの影響であると考えられる。カーボン13ナノチューブに電極を取り付け、量子ドットデバイスを作製する技術を確認し、低温で明瞭なクーロンダイヤモンドを観測することに成功した。現在、カーボン13ナノチューブ量子ドット中での核スピンと電子スピンの相互作用の効果を明らかにするため、クーロンピークの外部磁場依存性、ラジオ波に対する応答を測定し、解析を行っている。

*1 協力研究員, *2 研修生, *3 客員研究員, *4 基礎科学特別研究員, *5 ジュニア・リサーチ・アソシエイト, *6 訪問研究員, *7 協力技術員

[設]電子複雑系設計・理論チーム, [d]d電子相制御チーム, [] 電子相制御チーム, [界]界面電子相制御チーム

"Complex electron systems" are emerging as a new paradigm in materials physics and chemistry. In such systems, strongly correlated electrons in solids are combined with low dimensionality and/or geometrical frustrations, and produce a rich variety of electronic phases and functions. We will explore the novel properties and functions of complex electron systems, together with basic physics behind them. The playgrounds should be free from the existing boundary of materials, covering transition metal compounds, organic molecular solids, surfaces and interfaces.

1. Devolvement of advanced characterization probe for complex electron systems

(1) Research and development of soft x-ray diffraction

We have established a new soft x-ray diffractometer at RIKEN beamline 17SU in SPring-8 and researched a variety of compounds with this machine. One of the main targets is to develop a new scientific method of x-ray diffraction in this field. Here resonant x-ray diffraction completely matches up to a research for ordered phases of the 3d or 4f electron system which directly controls the novel electronic properties. Recent studies on strongly correlated electron systems have shown the importance of soft x-ray resonant scattering in probing such charge, spin and/or orbital order. Soft x-ray diffraction is one of the unique tools for a research of such systems. We have performed experiments on quartz (SiO_2) and berlinite (AlPO_4) both of which have enantiomers (handedness) in their atomic structure. Conventional x-ray diffraction cannot differentiate the handedness in structure. We found that resonant x-ray diffraction at resonance of Si (Al) (1s) with the circularly polarized x-rays is able to measure the chiral structure of quartz (berlinite) and that we need to develop a new diffraction theory which includes E1-E2 or E1-M1 resonant process.

2. Spectroscopic study on the electronic states of complex electron systems

(1) Correlation between magnetism and superconductivity

We have performed temperature-dependent laser-photoemission spectroscopy of the antiferromagnetic superconductor $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ to study the electronic-structure evolution reflecting the interplay between antiferromagnetism and superconductivity. Observed spectrum shows a very broad spectral shape. This is mainly due to magnetic pair breaking effects. A temperature-dependent superconducting gap shows a sudden deviation from the BCS prediction just below T_c . This behavior can be explained well by the theoretical model suggested by Machida *et al.* From these results, the origin of the observed anomaly in temperature dependence of superconducting gap is a result of competition between the rapid evolution of antiferromagnetic molecular field and the increase of superconducting condensation energy with decreasing temperature.

(2) Impurity effects in strongly-correlated metal $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$

$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ is a paramagnetic metal with strong ferromagnetic fluctuations and a metamagnetic transition at $H_c // 8 \text{ T}$. Furthermore, the metamagnetic transition is smeared out by a few percent of Ti or Mn impurities and 2.5 % of Mn doping induces a metal-insulator transition. In order to understand the mechanism of the impurity effects in $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, we performed STM/STS measurement on Mn or Ti doped $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. The local-density-of-states spectra on impurities show that there are changes in characteristics of electronic states near the Fermi energy, which relate to the metamagnetic transition. Although these spectra have different characteristics between Ti and Mn, the electronic states of both impurities extend over four lattice constants. This indicates that the effective area of impurity does not depend on a variety of impurities.

(3) Observation of superconducting coherence factor by STM/STS under high-magnetic field

We have been investigating the superconducting gap of $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ using STM/STS in order to search for new clues to understand the mechanism of high- T_c superconductivity. We succeeded in observing the quasi-particle interference pattern in this material and determined the dispersion relation of the d -wave superconducting gap in momentum space by using Fourier analysis. However, effects of superconducting coherence factors, which are unique to the quasi-particle scattering processes in the d -wave superconducting state, have not yet been detected; the exact relation between the observed interference pattern and d -wave superconductivity has remained to be clarified. Since superconducting coherence factors are associated with time-reversal symmetry, we examined the effect of high magnetic field, which breaks the time-reversal symmetry, on the quasi-particle interference. By taking Fourier transformations from spectroscopic maps under magnetic fields, we have found that quasi-particle interference patterns are enhanced if scattering vectors connect the momentum-space locations with the same sign of the superconducting order parameter. On the contrary, quasi-particle interference patterns are suppressed by the field if the sign is reversed between initial and final states. This characteristic magnetic-field effect is naturally explained by the model in which d -wave superconducting coherence factors and vortices are taken into account. Thus, relation between d -wave superconductivity and observed interference pattern is now established. Our technique, Fourier-transform STM/STS under magnetic field is the only method to explore the magnetic-field effects on the momentum-space electronic state and can be applied to studies of various quantum condensates.

(4) Visualization of the short-range ordering in high- T_c cuprates

Understanding various electronic states in the underdoped region is believed to be of great importance to elucidate mechanism of high-temperature superconductivity in cuprates. For example, the pseudogap, which is an energy gap opening above the transition temperature, and the stripe order, which is one-dimensional array of spin and charge, have attracted considerable attentions. Spectroscopic probes are powerful to tackle these issues. In particular, precise real-space spectroscopy is highly desirable because randomness concomitantly introduced with carrier doping achieved by chemical substitution becomes pronounced in the underdoped region. Therefore, we have carried out STM/STS measurements on underdoped $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ crystals. We discovered unidirectional electronic domains ('nano-stripes') in spatial arrangements of excitation spectra. These 'nano-stripes' are characteristic in their dimensions and arrangements. Width and length are $4a_0$ and

a few nanometers, respectively (a_0 : nearest-neighbor Cu-Cu distance). The center axis of the 'nano-stripes' is located on in-plane oxygen atoms. Moreover, these 'nano-stripes' are turned out to be arranged along the Cu-O bonds while they disperse randomly without long-range order. Most significantly, we found the 'nano-stripes' in indistinguishable form in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca},\text{Dy})\text{Cu}_2\text{O}_y$ as well. These results evidently show with atomic resolution that the 'nano-stripes' exist ubiquitously in cuprates and inherent to the CuO_2 planes responsible for superconductivity.

3. Novel properties and functions originating from frustrations

(1) Large thermopower in Na_xCoO_2 and LiRh_2O_4

By the Boltzmann equation approach, we studied the origin of the coexistence of the large thermopower and the large conductivity in Na_xCoO_2 . It is revealed that not just the density of states, the effective mass, nor the band width, but the peculiar *shape* of the a_{1g} band is playing an important role in this phenomenon. Motivated by the newly synthesized mixed-valent spinel LiRh_2O_4 for which a large thermopower is observed in the metallic cubic phase above 230K, we calculated the Seebeck coefficient by the combination of local density approximation and dynamical mean field theory (LDA+DMFT). We found that the experimental values were well reproduced not only by LDA+DMFT but also by the Boltzmann equation approach. A careful analysis of the latter shows that the origin of the large thermopower shares a common root with Na_xCoO_2 . We also discussed how to increase the powerfactor of LiRh_2O_4 .

(2) Phase diagram of the Heisenberg model on the zigzag ladder in magnetic field (Momoi, Furusaki)

We have determined the ground-state phase diagram of the $S=1/2$ Heisenberg model with ferromagnetic nearest-neighbor exchange coupling J_1 and antiferromagnetic next-nearest-neighbor exchange coupling J_2 in a magnetic field. Below a saturation field, bound states of magnons Bose-condense to form a state with spin nematic order or other multi-polar order. When the field is further reduced, there appears another state which has a long-range order of vector chirality.

(3) Mott transition in frustrated electron systems

We investigated the Hubbard model on the anisotropic triangular lattice by means of the cellular dynamical mean field theory. The phase diagram determined in the Hubbard interaction versus temperature plane shows novel reentrant behavior in the Mott transition due to the competition between Fermi-liquid formation and magnetic correlations under geometrical frustration. We demonstrated that the reentrant behavior is characteristic of the Mott transition with intermediate geometrical frustration and indeed consistent with recent experimental results of organic materials.

(4) Quantum dynamics of chirality in frustrated spin-1/2 magnets

The chiral spin ordering and the associated quantum fluctuations in a frustrated spin-1/2 chain are studied in terms of the simplest model for one-dimensional multiferroic cuprates like LiCuVO_4 , LiCu_2O_2 , and NaCu_2O_2 , showing the spiral magnetic order and the associated ferroelectric order. Our bosonization study combined with the exact diagonalization suggests that when the nearest-neighbor exchange coupling is much weaker than the antiferromagnetic second-neighbor one, only weak easy-plane anisotropy drives the system into a chiral and thus multiferroic phase with gapless incommensurate spin excitations. It possesses a tiny chiral ordering amplitude, reflecting a proximity to the $\text{SU}(2)$ symmetry. The TO-phonon mediated biquadratic Dzyaloshinskii-Moriya interaction is found to further stabilize the chiral order. We also reveal that the dynamics of the chirality include (i) gapless solitonic excitations which propagate without changing the sign of the chirality and (ii) a spinon particle-hole continuum having a small gap of the order of the chiral ordering amplitude. Then, a gapless dielectric response emerges through a magnetoelectric coupling, even though the system is a Mott insulator. These excitations may be verified by careful experiments.

(5) The electron-lattice interaction on the pseudo-triangular lattice of $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ salts

The molecular dimers in monoclinic- $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ form a pseudo-triangular lattice. This material is not an anti-ferromagnetic insulator but a non-magnetic insulator due to the tetramerization below 25 K. In the pressure-temperature phase diagram, it has been revealed that the superconductor phase is neighbored with non-magnetic insulator phase. On the other hand, $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ is thought to be most close to the triangular lattice, which is confirmed by temperature dependence of the magnetic susceptibility and ^{13}C -NMR. The $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ molecules form two dimensional conducting layer and the conducting layer contains the columnar structure. Therefore, the difference in the magnetic behavior between these two salts should be ascribed not only to the deviation from ideal triangular lattice but also to the degree of tetramerization. We have studied degree of tetramerization for both materials using vibrational spectroscopy. The tetramerization mode is detected for both materials, and the time-averaged molecular charges are almost uniform. The tetramerized structure is well developed for monoclinic- $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ as compared with $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$. Since the $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ dimers form almost uniform columnar structure, at least two kinds of tetramerized structure are allowed. The development of one of the tetramer structures inhibits a spin frustration for monoclinic- $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$. Therefore, the spin frustration for the β' -type $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ salts requires the reduction of the tetramerization along with the spatial isotropic structure.

($\text{dmit} = 1,3$ -dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)

(6) Study on geometrical-frustration compounds

Ruthenium pyrochlores with a novel valence of Ru^{5+} , $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Hg}, \text{Cd}, \text{and Ca}$), were synthesized under a high pressure of 4 GPa. Their structure includes three-dimensional geometrical frustrated lattice. $\text{Hg}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ showed a first order MIT (metal-to-insulator transition) with a structural phase transition at 107 K, while $\text{Cd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ and $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ showed no clear transition in resistivity. There exists non-stoichiometry in the Cd and Ca sites less than a few percent which depends on the synthetic condition. The non-stoichiometry led to systematic change in resistivity and susceptibility. The effect of high pressure on the resistivity in $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Hg}$ and Cd) was studied. In $\text{Hg}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, MIT temperature decreased by applying a pressure

and the transition disappeared at 6 GPa. A crossover from incoherent metal to coherent metal was observed for the pressures more than 8 GPa. Metal-insulator transition in $\text{Cd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ appeared and became sharper with increasing pressure. Spinel oxide GeCo_2O_4 showed the antiferromagnetic transition accompanied with a structural phase transition from cubic to tetragonal symmetry. We found a simple and easy way to control its crystallographical domains by using a weak uniaxial pressure. From the result of the magnetization process measured for a domain-controlled single crystal, we succeeded in obtaining the magnetic structure of the ground state.

(7) Pressure-induced metal-insulator transition in the heavy fermion oxide LiV_2O_4

LiV_2O_4 spinel oxide is a unique heavy fermion system made of $3d$ electrons. The origin of the quasiparticles still remains open to question. It has been known that this oxide shows a metal-insulator transition at 150 K under 8.5 GPa. This is strikingly contrast with conventional heavy fermion systems due to Kondo mechanism, which could be an important key to clarify the origin. We therefore performed resistivity measurements on LiV_2O_4 under pressure up to 17 GPa using single crystal with high quality in order to investigate T-P phase diagram of LiV_2O_4 in detail. We observed well-defined metal-insulator transition above 9 GPa and increasing transition temperature with increasing applied pressure. No anomaly in the resistivity of the insulating state indicated that a charge ordering occurred together with the metal-insulator transition. Stabilization of the insulating state by pressure suggests a clusterization of V in the insulating phase, which agrees with EXAFS study under high pressure done by our group. T-P phase diagram of LiV_2O_4 indicates that the heavy fermion state of LiV_2O_4 is realized in the presence of an instability against the charge ordering due to geometrical frustration.

(8) Anomalous ground state of diluted dipolar Ising magnet

Random field Ising model is determined by the random fields existing at each magnetic moment site, which in turn sum up to give net zero internal field. Theory predicts anomalous magnetic ground states for this model, motivating the study of its experimental realization. So far, however, $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ (LHYF) has been the only known example of the awaited material. Besides, LHYF has its weakness in the low energy region, where its large hyperfine interaction disturbs the system from being in the ideal random field Ising state. In this study, we have grown single crystals of a new candidate of the model, $R_x\text{Y}_{1-x}(\text{OH})_3$ ($R=\text{Dy}, \text{Ho}$), and investigated the peculiar magnetic ground state by measuring low temperature physical properties (magnetization, specific heat and ac susceptibility in transverse field). We succeeded in growing single crystals of $R_x\text{Y}_{1-x}(\text{OH})_3$ (for both $R=\text{Dy}$ and Ho) with fine increments of x down to a very diluted magnetic concentration ($x = 0.025$). When a magnetic field was applied perpendicular to the Ising axis in the low T regime, $T \rightarrow 0$, the ground state of these materials showed features of FM-PM quantum transition. Although this transition was also previously reported in LHYF, a clearer transition was shown for $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}(\text{OH})_3$ in the low energy region due to the small hyperfine interaction in Dy. It is thus evident that $R_x\text{Y}_{1-x}(\text{OH})_3$ overwhelms LHYF in terms of suitability to approximate the theory. With decreasing magnetic concentration, x , FM transition temperature shifts to a lower T end and the ground state of $R_x\text{Y}_{1-x}(\text{OH})_3$ changes from FM to a spin glass state, similarly to LHYF. In addition, we discovered another magnetic phase below the spin glass phase. We will proceed to more detailed measurements and investigate the relevance between this new phase and the anomalous glass state, the 'anti-glass state' observed in LHYF.

4. New materials and devices of complex electron systems

(1) Fabrication of zero thermal expansion ceramics

We have successfully fabricated zero thermal expansion ceramics consisting only of a pure form antiperovskite manganese nitride. We found that thermal treatment at a temperature more than 800°C or at lower atmosphere of nitrogen less than 1 atm dramatically reduces thermal expansion of the antiperovskite manganese nitrides: such a denitrogenating procedure can reduce the coefficient of linear thermal expansion α within $\pm 0.5 \mu\text{m}^\circ\text{C}$ over a wide temperature range (over 70°C) around room temperature. Contrary to zero thermal expansion composites now commercially available, the present zero thermal expansion material in a pure form has great advantages, reliable performance because of stable grain boundaries, low cost due to a simple process of fabrication, and hardness inherent in nitrides. We expect a wide range of applications, in particular, ultra-precision machining and process technology such as high-density integrated semiconductor devices.

(2) Novel proximity effects in S/N/F junctions

A series of Nb/Au/Fe, Nb/Au/Co, Nb/Au/Ni, Nb/Ag/Fe, and Nb/Pt/Fe trilayers have been prepared using an MBE machine. A marked oscillation in the superconducting transition temperature (T_c) as a function of the N-layer thickness (t_N) was observed only for the Nb/Au/Fe and Nb/Au/Co trilayers, which are of fairly high quality in interface profile and layer crystallinity compared with the others. For the moment, we cannot rule out a possibility that the new form of quantum interference we have observed requires the trilayer systems of high quality. The mechanism of the T_c oscillation as a function of t_N has not been understood yet. It seems difficult to explain this oscillation within the theoretical framework based on the Usadel formalism, since there is only one length scale of ξ_N in the theory. By making a comparison between the Nb/Au/Co and the Nb/Au/Fe trilayers, however, a deeper understanding of the S/N/F systems was acquired. The future theory should explain the results: (1) the long-period (2.1 nm) oscillation in T_c is dominant at large thicknesses of t_{Au} ($t_{\text{Au}} > 2$ nm), while the short-period (0.76 nm) one is dominant at small thicknesses ($0 < t_{\text{Au}} < 4$ nm), (2) the long-period oscillation is robust against the substitution of a different F, and (3) the substitution of Co for Fe causes a phase inversion of the oscillation, but with the fixed points of T_c at $t_{\text{Au}} = n \times 2.1$ nm (n : integers). The absence of the short-period oscillation from the Nb/Au/Fe trilayers also needs to be accounted for.

(3) Transport property of massless Dirac fermions in organic conductors

A zero-gap state with the Dirac cone type energy dispersion has been found in an organic conductor α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ under high hydrostatic pressures. This is the first two-dimensional zero-gap state discovered in bulk crystals with layered structure.

In this work, out-of-plane magnetoresistance of this system was investigated at low temperatures. The purpose is to clarify a characteristic feature of the bulk zero-gap system. When magnetic field (B) was applied along the normal of the 2D plane, the magnetoresistance (M) decreased as a function of $M \propto B^{-1}$. This result strongly suggests that this material is a truly zero-gap conductor with the Dirac cone type energy dispersion. In the zero-gap system, $N=0$ Landau level called zero-mode appears at $E=0$ under the magnetic field. The negative out-of-plane magnetoresistance is associated with increase in the density of states which is proportional to the strength of magnetic field on the zero-mode Landau level.

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

(4) Magnetoresistance effect and Hall effect in strongly correlated electron systems

We have investigated temperature dependence of the Hall coefficient and the resistivity of an organic Mott insulator, β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ under ambient and hydrostatic pressures up to 2 GPa. The charge gap, the effective mass and the scattering lifetime of carriers on the Mott Hubbard bands were evaluated by analyzing these transport properties. We found that the effective mass, m^* , and the charge gap, Δ , can be written approximately as $1/m^* \propto (1-\Delta/U_{\text{eff}})$ in low pressure region and have evaluated the value of the effective on-site Coulomb energy U_{eff} as ~ 445 meV. Moreover, we revealed that the effective scattering lifetime is proportional to the averaged distance between carriers in the two dimensional plane, which suggests an existence of the scattering process attributable to carrier-carrier umklapp scattering in the Mott insulating state.

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

(5) Isolation and Synthetic Applications of 2,5-Bis(alkynylsilyl) Zirconacyclopentadienes

2,5-Bis(alkynylsilyl)-1-zirconacyclopentadienes **1** were formed highly regio- and chemoselectively in excellent yield by the homocoupling reaction of 2 equiv of bis(alkynyl)silanes mediated by a lowvalent zirconocene species (Negishi reagent) generated in situ from Cp_2ZrBu_2 . Single-crystal X-ray structural analysis of 2,5-bis(phenylalkynyl)dimethylsilyl-1-zirconacyclopentadiene **1** revealed a sandwich-type conformation. Hydrolysis or halogenation of these zirconacyclopentadienes **1** afforded multisubstituted stereodefined Si-bridged conjugated systems. Skeletal rearrangement of these 2,5-bis(alkynylsilyl)-1-zirconacyclopentadienes with aromatic substituents afforded zirconacyclohexadienesilacyclobutene fused ring compounds. Using these zirconacyclopentadienes **1** as starting reactive organometallic reagents, interesting cyclic compounds such as bis(alkynylsilyl)benzene derivatives and bis(alkynylsilyl)thiophene derivatives could be prepared in high yield.

(6) Terahertz response of carbon nanotube quantum dots

Single quantum dots can be formed in an individual single-wall carbon nanotube (SWNT) simply by depositing metallic contacts on top of it. The SWNT in between the contacts behaves as a single quantum dot where electrons are confined in a one-dimensional confinement potential. The important energy scales associated with the dot, the single electron charging energy and the level spacing of confined single particle states, exist in a frequency range from submillimeter to terahertz (THz). This fact makes us to expect quantum response of the SWNT quantum dot to the TH wave. To test the idea, we have measured single electron transport at 1.5K under the THz laser irradiation with different frequencies and powers. Without irradiation, standard Coulomb oscillations were observed. When the THz wave was irradiated, new peaks appeared beside the main Coulomb peak, and their positions moved linearly as the applied frequencies were changed. This suggests that the side peaks originate from the THz photon absorption of an electron in the dot to tunnel into the drain, a THz photon assisted tunneling. The power dependence of the main peak and the side peak was also studied. As the power was increased, the height of the main peak decreased, while the height of the side peak increased. These observations suggest the Bessel-type behavior based on the Tien-Gordon model that is popular in superconducting tunnel junctions. Our observation of the THz photon assisted tunneling is the first in quantum dots.

(7) Single-wall carbon nanotube with superconducting contacts

Superconductor with a one-dimensional normal constriction is possible with a single wall carbon nanotube (SWNT). We have studied the electron transport in a SWNT with superconducting contacts of Al. A low contact resistance as small as a quantum resistance can be realized with Pd sandwiched between the Al and SWNT. This indicates that the ballistic transport is realized in the SWNT. The current was measured as functions of the source drain voltage (V_{sd}) and the gate voltage (V_{g}). The measurement showed the Fabry-Perot interference pattern, suggesting that the SWNT is working as a resonator for electrons. The important notice was that the supercurrent flowed at $V_{\text{sd}}=0$ that was modulated by the gate voltage. This observation could be explained by the resonant levels that were broadened by the weak confinement and the position of the resonant states was modulated by the gate voltage. Another important observation is dips the differential resistance due to the multi-Andreev reflection, which was observed in a subgap of the voltage state. The position of the dips appeared in the predicted positions by $V_n=2\Delta/ne$, where Δ is a superconducting gap and n , the order of the Andreev reflection. In the experiment, the dips up to $n=2$ were observed.

(8) Fabrication of carbon nanotube with nuclear spins

A nuclear spin could be important for the quantum bit since it has a long coherence time. To explore the feasibility of the use of nuclear spin in carbon nanotube quantum dot, we have grown carbon nanotubes made of ^{13}C atoms which have 1/2 nuclear spins and characterized by Raman spectroscopy and transport measurements. Carbon 13 nanotubes are obtained by the CVD growth with ethanol with ^{13}C . By Raman spectroscopy of samples with various content of ^{13}C , we have found that the ^{13}C content of carbon 13 nanotubes can be controlled by that of ethanol, and that ^{13}C content dependence of the FWHM shows peak around 50 % probably due to randomness. We have established the fabrication process of quantum-dot devices using the carbon 13 nanotubes and succeeded to observe clear Coulomb diamonds at low temperature. To clarify the interaction between nuclear spins and electron spins in the carbon 13 nanotube quantum dots, measurements and analysis of the magnetic field

dependence and the response to radio wave are under way.