

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2016

課題番号：15H05459

研究課題名(和文)幾何学的フラストレーションが誘起する電荷ガラスの研究

研究課題名(英文)Study of charge glass induced by geometrical frustration

研究代表者

賀川 史敬(Kagawa, Fumitaka)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・ユニットリーダー

研究者番号：30598983

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,900,000円

研究成果の概要(和文)：液体を急冷すると結晶化しないまま、原子位置が不規則に凍結したガラスとなる。近年、固体中の電子においても似たような挙動が現れることが分かってきた。徐冷すると、電子は規則正しく結晶格子に配列する(電子の結晶状態が現れる)のに対し、急冷した場合は電子が不規則に凍結した、いわば電子のガラス状態が現れる。このような電子の結晶状態と電子のガラス状態は電気パルスや光パルスを印可することで、不揮発かつ可逆的に切り替えられることが分かった。この基礎原理は磁性体においても有効であることが分かった。急冷を用いた不揮発相メモリ創出の指導原理を確立した。

研究成果の概要(英文)：When rapidly cooled, liquids are frozen into a glass, in which atoms are randomly arranged. Recently, similar phenomena have been discovered for electrons in solids: when slowly cooled, electrons are arranged periodically in the atomic crystalline lattice, whereas, when rapidly cooled, electrons are frozen randomly and electronic glass appears. In this research project, we have found that the electronic crystalline and glassy states can be switched into the other by applying an electronic or optical pulse, in a non-volatile and reversible manner. Furthermore, this guiding principle is turned out to be useful even for magnets, thus establishing a designing principle for novel non-volatile phase change memories.

研究分野：物性物理

キーワード：強相関電子 非平衡 急冷 電荷ガラス 相変化メモリ

## 1. 研究開始当初の背景

強相関電子系における代表的な金属絶縁体転移の1つである電荷秩序現象は、電荷が互いを避けつつ格子点の上に周期的に局在するため、電荷の結晶化という側面を併せ持つ。このため、電荷秩序現象は“電荷格子”の幾何学的自由度を持ち、多彩な電子状態を生む土壌となり得る。中でも電荷格子形成の際に「電荷配列の幾何学的フラストレーション」が働いた場合は、長距離の電荷秩序が妨げられ、代わりに新奇な電子相が発現する可能性が理論から指摘されている [Seo et al., *JPSJ* (2006).]。ここで電荷のフラストレーションとは、電荷 rich サイト同士 (または poor サイト同士) は極力隣り合わないという制約の下、例えば三角格子上に同数の電荷 rich サイトと poor サイトを配置しようとする、電荷配列パターンが一意に定まらない状況を指す。多自由度が競合している強相関電子系においては、静的な乱れの影響によって微視的に不均一な電子状態が発現し、超巨大磁気抵抗効果など、巨視的物性に劇的な帰結をもたらすことについて、これまで多くの研究がなされてきた [有名なレビューとして、Dagotto, *Science* (2005).]。しかし、クリーンと言われる物質系において幾何学的フラストレーションが主な要因となって発現しうる電荷配列の不均一状態に関しては、その存在の有無に関してすら、実験的研究の蓄積が殆ど無かった。

このような状況の中、申請者は二等辺三角格子を有する有機導体  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub>、 $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub> の電子状態に着目・研究を行い、低温に向かって有限サイズの電荷秩序 (相関長が 20~30 サイト) である「電荷クラスター」が発達するものの長距離秩序しないまま不均一に凍結した、いわば「電荷ガラス相」と呼ぶべき状態が両物質において実現していることを立て続けに見出した [Nature Phys. (2013); PRB (2014).]。この実験において、電荷クラスターの成長と電荷揺らぎの凍結過程は密接に関連しているように見え、興味深いことに、このような振舞いは構造ガラス分野において近年提唱された考えと定性的に良い一致を示している [Tanaka et al., *Nat. Mat.* (2010).] (ただし、この考え方がコンセンサスを獲得している状況ではない)。したがって、この電荷ガラス相は強相関電子物理と構造ガラスの両者に跨った学際的な分野に位置するものと考えられる。本研究プロジェクトは、これまでの研究をさらに展開・深化させ、電荷ガラス相の学術基盤を築くことを目指したものである。

## 2. 研究の目的

$\theta$ -(ET)<sub>2</sub>X はアニオン X (X = RbZn(SCN)<sub>4</sub> など) に依存して、二等辺三角格子の頂角の大きさが系統的に異なった格子を形成して

いる。これは、様々な  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>X における電荷ガラス形成を調べることで、フラストレーションとの相関の全体像を掴むことができることを意味している。本研究では幾何学フラストレーションの弱い  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>TiCo(SCN)<sub>4</sub> 塩において、急冷によって電荷ガラスが実現できるかどうかを調べた。

さらに研究を進めていくうちに、通常の構造ガラスは DVD-RW などの不揮発メモリとして応用されていることに気がつき、電荷ガラスについても同様の不揮発メモリ機能が発現できることを示すことが重要と考え、これに着手した。

また、研究が進むにつれ、急冷によって熱平衡相とは異なる電子が発現するという考えは、何も電荷ガラスに限ったものではない可能性も浮上してきた。これを明らかにするために、当初の計画を変更し、無機物の磁性体においても急冷法を適用し、どのような磁気状態が現れるかを調べた。

## 3. 研究の方法

急冷下の電子状態を探索する上で、冷却速度は主要な掃引因子になりうる。そこで本研究ではまず急冷法の開発に着手した。手法としては、伝導性のある試料に対しては電気パルスを印可することで、主に電極の接触抵抗によって、ジュール加熱が起こり、それにより試料温度のみが選択的に上昇し、熱浴と温度差が過渡的に生じる。パルス終了後、試料の温度は直ちに熱浴の温度に戻ろうとし、この過程で急冷が達成される、というものである。典型的な結果を図 1 に示す。この場合は熱浴温度 10K にあった試料がジュール加熱によって 30K 以上に加熱され、パルス終了後、およそ数十 ms のうちに再び 10K に戻った様子を表している。この時間プロファイルから冷却速度はおおよそ 700 K/sec 程度と見積もられる。

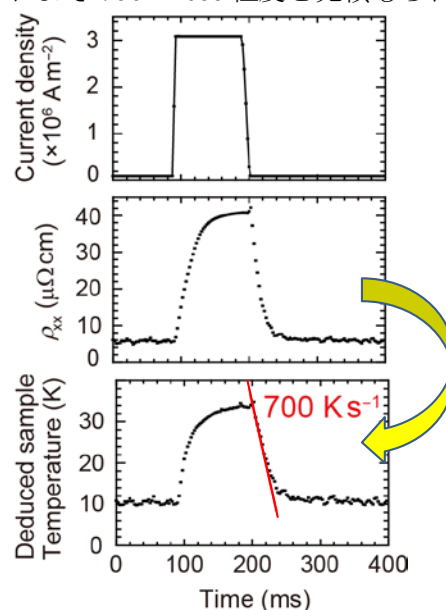


図 1 電気パルスを用いた急冷の例

また、絶縁性の高い試料に対しては、光パルス照射を用いた。上の原理と同様、光パルス照射によって、熱浴もしくは光パルスが照射されていない試料箇所との間に大きな温度差が生じ、パルス照射終了後、急冷が起こる。この場合もやはり 100-1000 K/sec 以上の冷却速度が容易に達成できることが分かった（薄膜試料にナノ秒レーザーを照射した際にはおよそ  $10^8$ - $10^9$  K/sec の冷却速度が達成される）。図 2 に  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>TlCo(SCN)<sub>4</sub> 塩に対し、光照射を行った際の写真を示す。

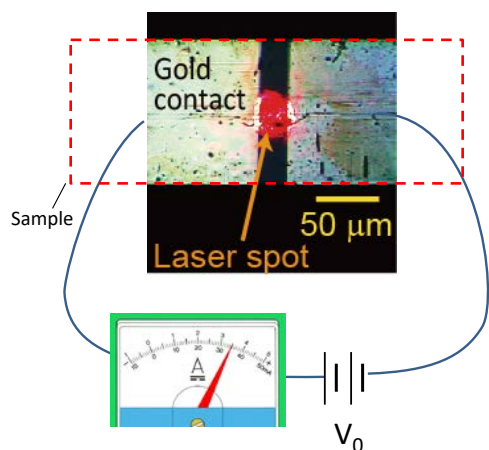


図 2 光パルスを用いた急冷の例

#### 4. 研究成果

開発した急冷法を  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>TlCo(SCN)<sub>4</sub> 塩に適用したところ、電荷ガラスを創出に成功し、その創出に必要な臨界冷却速度は 2 K/sec 以上、2000 K/sec 以下と見積もられた。これは  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>TlCo(SCN)<sub>4</sub> 塩よりも強いフラストレーションを有する  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> 塩（臨界冷却速度は 0.1 K/sec 程度）を明らかに上回る。またさらにフラストレーションが強い  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub> 塩では臨界冷却速度は 0.02K/sec 以下である。これらの結果から、臨界冷却速度と幾何学的フラストレーションの強さ  $c/p$  ( $c$ ,  $p$  はそれぞれある格子間隔を表し、1 に近いほど性三角格子に近い) をプロットしたものが図 3 になる。幾何学フラストレーションが強いほど、電荷ガラス創出に必要な臨界冷却速度が下がるという系統性が浮かび上がってきた。このことから電荷ガラスは幾何学的フラストレーションによって誘起されると言うことができるが、この図が示すもう一つの事実、たとえ幾何学的フラストレーションが十分に強くなくとも、それを補うだけの急冷速度さえあれば、やはり電荷ガラスが創出されるということである。したがって、電荷ガラスの創出には急冷が本質であって、幾何学的フラストレーションはいわば急冷を助ける補助的な役割を果たしていると言えるだろう。

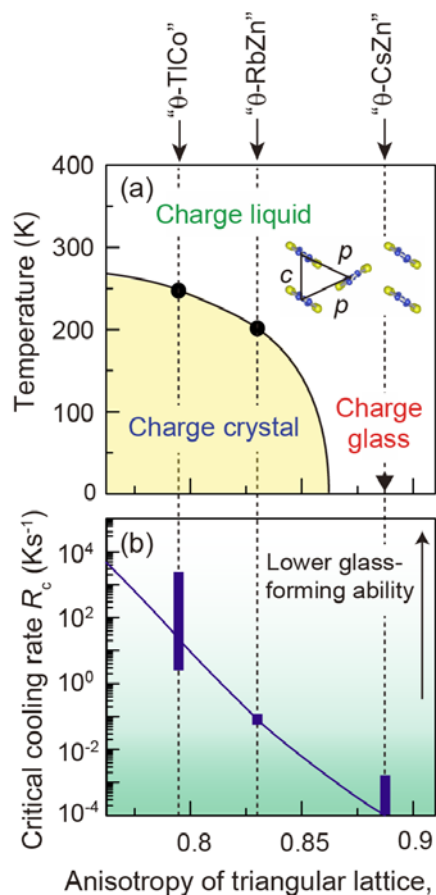


図 3 幾何学的フラストレーションと熱平衡電荷秩序温度、臨界冷却速度の関係

「2. 研究の目的」でも触れたように、通常のガラスは DVD-RW などのいわゆる不揮発相変化メモリにも応用されていることに、研究を進めていく過程で気が付いた。そこで同様の機能性を電荷ガラス系で示すことは重要な意味を持つと考え、急冷とアニールをレーザーパルス制御によって行うことで、電荷のガラス状態と結晶状態を可逆かつ不揮発に制御することに着手した。電荷ガラスから電荷結晶へとアニールする過程では、電荷の再結晶化の速さが重要となる。再結晶化が速い物質は、逆に言えば、徐冷では電荷ガラスになりにくいことを意味している。電荷ガラスを用いた不揮発メモリ性の実証には、フラストレーションの弱い、 $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>TlCo(SCN)<sub>4</sub> 塩が最適と考え、電気抵抗を測定しながら光照射で電子状態を制御する実験を行った（図 2）。結果を図 4 に示す。電荷結晶から電荷ガラスへと転換する際には加熱後に起こる急冷を用いればよいので、比較的短いパルス幅のものを用い、逆に電荷ガラスから電荷結晶へと転換する際には、電荷の再結晶化を待つ必要がある。パルス幅は再結晶化に必要な時間を設定した（この場合は 10 秒）。これにより、電気抵抗 2 桁の変化を伴う、可逆かつ不揮発な強相関電子相変化メモリの原理実証に成功した。

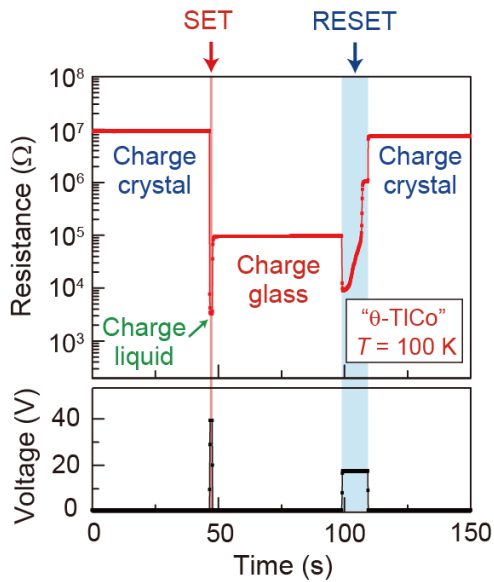


図4 強相関電子相変化メモリの実証

以上の結果は電荷ガラスの創出および相制御の指針を示したものであるが、この原理は電荷ガラスのみに留まるものではない可能性があると考えられるようになった。電荷ガラスにおいて得られた指針が物質系の垣根を越えた普遍性を有することを示すことは大きな意義を持つと考え、電荷ガラスとは全く異なる系、磁気スカーミオン系に着手した。

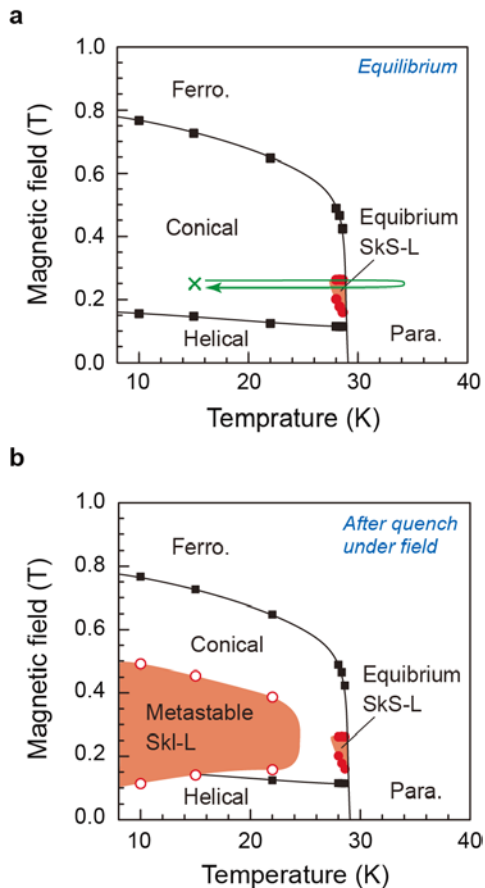


図5 急冷前後の MnSi の磁気相図

磁気スカーミオン格子相（以下 SkL 相）を有する典型的な物質である MnSi においては、熱平衡相図においては SkL 相は磁気転移温度直下の非常に狭い温度・磁場範囲にしか存在しない（図 5）。ところが急冷 (>100 K/sec) を適用すると、準安定相として SkL 相を幅広い温度・磁場範囲に発現させられることが分かった。熱平衡状態では、低温で安定なのはコニカル磁性相であるのに対し、急冷によって熱平衡相図とは異なった磁気状態（準安定 SkL 相）が実現しており、準安定相の創出に急冷が普遍的に有効であることを示すものである。

また、電荷ガラス相の相制御において得られた指導原理は SkL 相の相制御においても有効であると考えられた。これを示すために MnSi に対して電気パルスを用いた急冷とアニールを行い、磁気状態のプローブとしてホール効果を測定したところ、確かに磁気状態がコニカル磁性相と SkL 相との間で可逆かつ不揮発に切り替え可能であることが明らかになった（図 6）。また、この結果は後日に小角中性子散乱実験を行うことでより直接的に確かめることができた。また小角中性子散乱実験の結果からは、準安定相として急冷された SkL 相がさらに未知の相へと相転移を示すことが分かり、急冷相は熱平衡相図に全く現れない相、いわば“隠れた秩序相”へと相転移する一つの道筋になりうることが示唆された。今後、新奇な電子相を探索していく上で重要な指針となるものと考えられる。

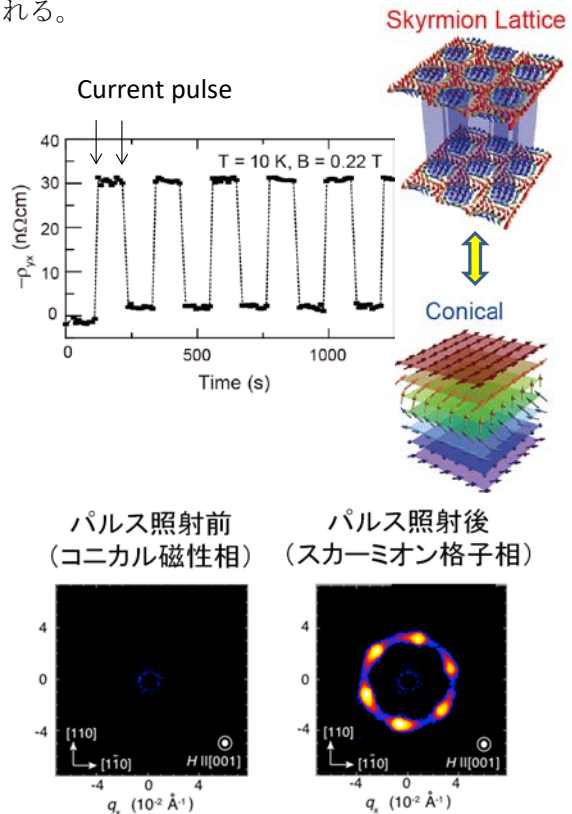


図6 磁気相変化メモリの実証と対応する小角中性子散乱の結果

以上、分子性固体における電荷ガラス、およびカイラル磁性体における準安定磁気スカーミオン格子相に関する研究を、「急冷を用いた新奇電子相の開拓と制御」という文脈で整理し、Advanced Materials 誌に総説論文として発表した。当初の計画では分子性固体の限られた系において、急冷などを用いて研究を行う予定であったが、研究が予想以上に進展し、幅広い物質系においてその普遍性を示すことができたと言える。

また、ごく最近では電荷ガラス相を創出する際に必要な臨界冷却速度を決める要因に、幾何学的フラストレーションの他に、試料体積も効いていることが分かった。これは定性的には微小液滴がガラスになりやすいことに対応していると考えられる。試料サイズと臨界冷却速度の対応関係について精査することで、試料が小さい程、臨界冷却速度が低いことが分かった。また核生成理論からこの傾向は説明できることが分かった。以上の成果は、電荷ガラスを探索する上での重要な指針になると考えられる。

さらにこのような試料サイズと臨界冷却速度の関係は、必ずしも有機導体における電荷ガラス現象に限ったものではなく、たとえば 1T-TaS<sub>2</sub> や IrTe<sub>2</sub> においても同様な傾向が見られることが分かった。試料サイズと冷却速度を相補的に制御することで、様々な系において過冷却電子状態を見出すことが可能になるものと期待される。

またこの他にも、ナノ秒パルスレーザーを用いた超急冷技術により、遷移金属酸化物において、電荷ガラスなどの新奇な準安定状態の探索を行っている。その結果、タングステンをドーブした VO<sub>2</sub> 薄膜試料において、本来は絶縁体を基底状態に持つのに対し、ナノ秒レーザー照射後は金属状態が過冷却状態として実現することが分かった。さらにレーザーを絞ることで、このような過冷却状態を空間の任意の場所に書き込むことに成功した。過冷却金属相は適当な温度に昇温することで、V 原子二量体を持つ、絶縁体状態へと徐々に緩和していくことが分かった。これらの成果は有機導体における電荷ガラスに関する一連の知見が、酸化物などの物性にも関連する普遍的なものであることを示している。

## 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 5 件)

- ① T. Nakajima, H. Oike, A. Kikkawa, E. Gilbert, N. Booth, K. Kakurai, Y. Taguchi, Y. Tokura, F. Kagawa, and T. Arima, "Skyrmion lattice structural transition in MnSi", Sci. Adv., in press (2017). [査読有]
- ② F. Kagawa and H. Oike, "Quenching of

Charge and Spin Degrees of Freedom in Condensed Matter", Adv. Mat., advanced online publication, DOI: 10.1002/adma.201601979 [査読有]

- ③ H. Oike, A. Kikkawa, N. Kanazawa, Y. Taguchi, M. Kawasaki, Y. Tokura, and F. Kagawa, "Interplay between topological and thermodynamic stability in a metastable magnetic skyrmion lattice", Nat. Phys. **12**, 62 (2016). [査読有]
- ④ F. Kagawa, N. Minami, S. Horiuchi, and Y. Tokura, "Athermal domain-wall creep near a ferroelectric quantum critical point", Nat. Commun. **7**, 10675 (2016). [査読有]
- ⑤ H. Oike, F. Kagawa, N. Ogawa, A. Ueda, H. Mori, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Phase-change memory function of correlated electrons in organic conductors", Phys. Rev. B **91**, 041101(R) (2015). [査読有]

[学会発表] (計 4 件)

- ① F. Kagawa, "Quenching of charge and spin degrees of freedom in condensed matter, CEMS-QPEC Symposium on Emergent Quantum Materials, 東京大学, 2017 年 1 月 18 日-1 月 20 日
- ② 大池広志, 中野匡規, 渋谷圭介, 小川直毅, 岩佐義宏, 川崎雅司, 十倉好紀, 賀川史敬, "ナノ秒パルスレーザーを用いた W ドープ VO<sub>2</sub> の準安定金属状態の生成", 日本物理学会 2016 年秋季大会 (金沢大学角間キャンパス, 石川県金沢市角間町), 2016 年 9 月 13 日 ~ 年 9 月 16 日
- ③ F. Kagawa, "Charge-cluster glass in organic conductors with triangular lattice", 11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM), Bad Gögging (Germany), 2015 年 9 月 6-11 日
- ④ F. Kagawa, "Topological stability vs. thermal agitation in a magnetic skyrmion lattice", Physics of Interfaces and Layered Structures, NORDITA (Sweden), 2015 年 8 月 31 日-9 月 4 日

[図書] (計 1 件)

1. 宇治進也、小形正男、岡本博、賀川史敬、鹿野田一司、小林晃人、佐々木孝彦、澤博、田嶋尚也、中澤康浩、山本浩史、"分子性物質が拓く現代物性物理" (朝倉書店), 鹿野田一司、宇治進也 編著  
2015 年 10 月 25 日発行  
総ページ数: 202  
第 7 章 (148-165 ページ) 執筆

○出願状況 (計 2 件)

名称：磁気素子、スキルミオンメモリ及び演算処理装置

発明者：大池広志、賀川史敬、十倉好紀

権利者：大池広志、賀川史敬、十倉好紀

種類：特許

番号：特願 2015-163431

出願年月日：2015.8.21

国内外の別：国内

名称：MAGNETIC ELEMENT, SKYRMION MEMORY AND ARITHMETIC PROCESSING UNIT

発明者：H. Oike, F. Kagawa, Y. Tokura

権利者：H. Oike, F. Kagawa, Y. Tokura

種類：特許

番号：特願 15/168,254

出願年月日：2016.5.31

国内外の別：海外

6. 研究組織

(1) 研究代表者

賀川 史敬 (KAGAWA, Fumitaka)

理化学研究所・創発物性科学研究センター

・ユニットリーダー

研究者番号：30598983

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし