

令和 3 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01853

研究課題名(和文) 強相関 電子のガラス化と結晶化を利用した不揮発性メモリ材料の開発

研究課題名(英文) Development of nonvolatile memory devices utilizing charge-glass and charge-crystal states realized in strongly correlated pi-electron systems

研究代表者

橋本 顕一郎 (Hashimoto, Kenichiro)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：00634982

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、エックス線照射により人為的に欠陥を導入した  $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{MZn}(\text{SCN})_4$  ( $M = \text{Rb}$ ) に対して、光学伝導度測定や電気抵抗測定を行い、温度-時間-変態(TTT)図を作成した。その結果、試料内の欠陥が電荷の結晶化を妨げ、一方でガラス化を促進することを明らかにした。また、 $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{MZn}(\text{SCN})_4$  ( $M = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ) において抵抗ノイズ測定を行い、電荷ガラス形成と構造ガラスの間に相関があることも見出した。これらの成果は、電荷ガラス・電荷結晶状態を利用したメモリ材料の実現に向けた指針になると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、高速・大容量通信技術の著しい発展に伴い、磁気ディスク・フラッシュメモリを刷新するより高速な不揮発性記録デバイスが必要とされており、新規なメモリ機能の開拓は現代応用物理学に課せられた重要な使命となっている。本研究は、二次元三角格子構造をもつ強相関有機導体で実現する電子の結晶化とガラス化を利用した不揮発性メモリの原理を確立することを目指したものであり、結晶中の乱れが電荷の結晶化を阻害し、電荷のガラス化を促進するという研究結果は、電荷ガラス・電荷結晶を利用した新規メモリ材料の実現に向けた大きな指針になると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we performed optical conductivity and electrical resistivity measurements on  $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{MZn}(\text{SCN})_4$  ( $M = \text{Rb}$ ), in which defects were artificially introduced by X-ray irradiation. We obtained the temperature-time-transformation (TTT) diagram, which shows that the defects in the sample prevent charge crystallization, while they promote charge vitrification. We also performed resistance noise measurements in  $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{MZn}(\text{SCN})_4$  ( $M = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ) and found a correlation between charge glass formation and structural glasses. These results provide important information for the realization of memory materials based on the charge glass and crystal states.

研究分野：強相関電子

キーワード：電荷ガラス 幾何学的フラストレーション 電荷秩序 有機導体 三角格子 TTT図 強相関電子 DSC

## 1. 研究開始当初の背景

今日の情報化社会において、ハードディスクなどのストレージデバイスはその基礎をなすものである。近年、高速・大容量通信技術の著しい発展に伴い、磁気ディスク・フラッシュメモリを刷新するより高速な不揮発性記録デバイスが必要とされており、新規なメモリ機能の開拓は現代応用物理学に課せられた重要な使命となっている。現在、様々な次世代不揮発性メモリ(相変化メモリ、抵抗変化メモリなど)が考案されているものの、これらは原理的にナノ秒程度の書き込み限界が存在する。これは、上記デバイスが物質中の原子や分子の構造変化に伴う物性変化(電気抵抗や反射率などの変化)を利用して情報を記録するため、書き込み速度が結晶格子の変形に律速されるためである。すでにギガビット/秒(1ビットあたり1ナノ秒)の通信技術が実用化されていることを考えると、ナノ秒の限界を超える高速ストレージデバイスの開拓が急務である。

そのような中、ごく最近、固体物理学の分野において、電子ガラスと呼ばれる新奇な電子状態が発見され、超高速ストレージデバイスを実現しうる材料として注目されている。電子ガラスとは、三角格子を有する二次元有機導体 $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ X (X = Tl/Rb/CsZn(SCN) $_4$ )において見出された固体中の電子が結晶化せずにガラス化(非晶質化)する現象である。電子間に働く相互作用が非常に強い系(強相関電子系)においては、しばしば結晶中の電子がサイト間クーロン斥力Vにより互いに避け合い規則正しく整列した電子の結晶状態(電荷秩序絶縁体状態)が実現する。しかしながら、三角格子系では、幾何学的なフラストレーション効果により互いに拮抗した複数の電荷秩序パターンが存在しうる。このような系を急冷すると単一な長距離秩序が形成されず、ランダムな電荷配置を保ったまま電子が凍結する。このような電子のガラス化は $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ Xでごく最近見出されたもので、冷却速度の違いによる電子結晶相/ガラス相のスイッチング機構は相変化メモリの新たな原理になりうる。

そこで本研究課題では、二次元三角格子構造をもつ強相関有機導体 $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ Xで実現する二つの電子相(電子結晶相/ガラス相)の切り替え速度を律速する要因(幾何学的フラストレーションや乱れなど)を電氣的・光学的・熱的手法を駆使して詳細に調べ、二相間の切り替え速度の速い物質の開拓を目指した。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、二次元三角格子構造をもつ強相関有機導体で実現する電子の結晶化とガラス化を利用することにより、不揮発性メモリの原理を確立することである。本研究では、電子の持つポテンシャルを最大限に引き出し、応答速度の速い新規デバイスを実現するために、三角格子系有機導体で発現する二つの電子相(電子結晶相/ガラス相)の切り替え速度を律速する要因(幾何学的フラストレーションや乱れなど)を電氣的・光学的・熱的手法を駆使して詳細に調べ、二相間の切り替え速度の速い物質の開拓を行う。得られた物質探索指針に基づき、新規メモリ候補物質に対して、単結晶薄膜化(厚さ数十から数百ナノメートル)およびレーザー加工による微細化を行う。薄膜化・微細化した試料に対して、強相関電子の結晶化/ガラス化を利用した相変化メモリを実現する。

## 3. 研究の方法

### (1)電子の結晶化/ガラス化速度の早い物質の開拓

$\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ Xにおいて、電子の結晶化・ガラス化速度の幾何学的フラストレーション依存性を調べるために、示差走査熱量計(DSC)を用いた超高速比熱測定システムを構築する。次に構築された高速DSC測定システムを用いて、三角格子がより異方的な物質に対してガラス化/結晶化に必要な冷却速度の幾何学的フラストレーション依存性を電気抵抗測定と共に調べる。得られた冷却速度をもとに、高速動作する相変化メモリ材料の候補物質を探索する。また、X線照射による人工的な分子欠陥の導入による結晶化/ガラス化速度のコントロールを行う。

### (2)試料の薄膜化・微細化による高速な冷却・加熱手法の確立

高速なメモリ動作を実現するためには、急速な電子の結晶化/ガラス化を実現するとともに、それを上回る急加熱・急冷手法の開発が必要である。そこで有機単結晶試料を薄膜化および微細化した上で高輝度レーザーパルス照射や電流パルスによる急加熱・急冷プロセスを実現し、電子結晶/ガラス相の高速なスイッチングを実証する。一般的に有機導体の単結晶試料は電気化学的に育成されるため、無機材料とは異なりスパッタ法等による薄膜形成が難しい。しかし近年、クリーンルーム中で短時間結晶育成することにより、厚さ数十から百ナノメートル程度の単結晶薄膜の作成が可能となってきた。本研究でもこの手法による有機単結晶試料の薄膜化を行い、さ

らにレーザー加工による微細化を行う。その上で、薄膜化・微細化した試料に対して高輝度レーザーパルス照射や電流パルスによる急加熱・急冷法を確立する。

#### 4. 研究成果

エックス線照射により人為的に欠陥を導入した $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X (X = RbZn(SCN)<sub>4</sub>)に対して、示差走査熱量(DSC)測定を行い、温度-時間-変態(TTT)図を作成した。その結果、エックス線照射時間が長くなればなるほど電荷結晶化が起きにくくなり、200時間X線を照射した試料では、限りなくゆっくり試料を冷却しても電荷結晶化が起きず、電荷ガラス化が生じることを明らかにした。そこで、エックス線照射時間を変えながらDSC測定を行い、TTT図のエックス線照射時間依存性を詳細に調べた。その結果、TTT図のドーム構造がX線照射により、時間軸に対して、長時間側にシフトすることを見出した。この結果は、試料内の欠陥が電荷の結晶化を妨げ、一方で電荷ガラス化を促進することを示している。また、 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MZn(SCN)<sub>4</sub> (M = Cs, Rb, Tl)において抵抗ノイズ測定を行い、電荷ガラス形成とBEDT-TTF分子の末端エチレン基の構造ガラスの間に強い相関があることも見出した。これらの成果は、電荷ガラス/結晶/液体状態を利用したメモリ材料の実現に向けた指針になると考えられる。

さらに、 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MZn(SCN)<sub>4</sub> (M = Rb, Cs)に対して、クリーンルーム中での短時間薄膜合成法を用いて、分子数層レベルで平坦な試料表面をもった厚さ100 nm程度の薄膜単結晶試料の合成に成功した。今後はこれら薄膜単結晶を利用したメモリ材料の実現に向けた研究を展開していく。また、強相関電子のガラス化と結晶化を利用したメモリ機能の開拓には、微細化したメモリ素子のナノ電子物性に関する情報が必要不可欠である。そのため、今後の研究では、ナノメートルスケールで電荷ガラス相の電子状態を実空間観察する測定を行う予定である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Shiogai Junichi, Chida Takumaru, Hashimoto Kenichiro, Fujiwara Kohei, Sasaki Takahiko, Tsukazaki Atsushi	4. 巻 101
2. 論文標題 Signature of band inversion in the perovskite thin-film alloys BaSn <sub>1-x</sub> Pb <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 125125
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.101.125125	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 橋本顕一郎, 佐々木孝彦	4. 巻 54
2. 論文標題 固体中の強相関電子の結晶化とガラス化 幾何学的フラストレーションによる秩序と無秩序	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 固体物理(アグネ技術センター)	6. 最初と最後の頁 745-758
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 下澤雅明, 上田顕, 橋本顕一郎, 中惇	4. 巻 54
2. 論文標題 電子とプロトンの連動による新しい量子液体状態 絶対零度まで揺らぎ続ける電気・磁気双極子	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 固体物理(アグネ技術センター)	6. 最初と最後の頁 43-54
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takenaka T., Ishihara K., Roppongi M., Miao Y., Mizukami Y., Makita T., Tsurumi J., Watanabe S., Takeya J., Yamashita M., Torizuka K., Uwatoko Y., Sasaki T., Huang X., Xu W., Zhu D., Su N., Cheng J.-G., Shibauchi T., Hashimoto K.	4. 巻 7
2. 論文標題 Strongly correlated superconductivity in a copper-based metal-organic framework with a perfect kagome lattice	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eabf3996
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/sciadv.abf3996	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Mukasa K., Matsuura K., Qiu M., Saito M., Sugimura Y., Ishida K., Otani M., Onishi Y., Mizukami Y., Hashimoto K., Gouchi J., Kumai R., Uwatoko Y., Shibauchi T.	4. 巻 12
2. 論文標題 High-pressure phase diagrams of FeSe <sub>1-x</sub> Te <sub>x</sub> : correlation between suppressed nematicity and enhanced superconductivity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 381
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-20621-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計18件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Kenichiro Hashimoto
2. 発表標題 Randomness effect on the time-temperature-transformation diagram in a charge-ordered organic material
3. 学会等名 The 13th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenichiro Hashimoto
2. 発表標題 Geometrical frustration effects on charge and spin degrees of freedom in strongly correlated electrons
3. 学会等名 ELECTRON CORRELATION IN SUPERCONDUCTORS and NANOSTRUCTURES (ECSN-2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋本顕一郎
2. 発表標題 二次元カゴメ格子をもつ金属有機構造体における強相関超伝導
3. 学会等名 つくば-柏-本郷 超伝導かけはしプロジェクトワークショップ(3)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋本顕一郎
2. 発表標題 強相関電子ガラスにおける幾何学的フラストレーションとランダムネス効果
3. 学会等名 日本物理学会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 向笠清隆, 松浦康平, 杉村優一, 大谷椋, 邱明_, 斎藤三樹彦, 石田浩祐, 大西由吾, 水上雄太, 橋本顕一郎, 熊井玲児, 郷地順, 上床美也, 芝内孝禎
2. 発表標題 鉄系超伝導体FeSe1-xTexの電子相図の研究
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石田浩祐, 大西由吾, 辻井優哉, 向笠清隆, 杉村優一, 邱明_, 松浦康平, 斎藤三樹彦, 水上雄太, 橋本顕一郎, 芝内孝禎
2. 発表標題 Fe(Se,Te)における電子ネマティック秩序
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 原澤龍平, 田中桜平, 水上雄太, 栗田伸之, 田中秀数, Eun-Gook Moon, 笠原裕一, 松田祐司, 橋本顕一郎, 芝内孝禎
2. 発表標題 キタエフスピン液体候補物質 -RuCl3における磁場中比熱の異方性
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石原滉大, 竹中崇了, 橋本顕一郎, 繆逸杰, 鳥塚潔, 郷地順, 上床美也, 鶴見淳人, 牧田龍幸, 渡邊峻一郎, 竹谷純一, 佐々木孝彦, X. Huang, W. Xu, D. Zhu, N. Su, J. -G. Cheng, 芝内孝禎
2. 発表標題 二次元カゴメ格子を持つ金属有機構造体における強相関超伝導
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林亮太, 大藏聖, 唐金裕也, 須田理行, 山本浩史, 池本夕佳, 森脇太郎, 橋本顕一郎, 佐々木孝彦
2. 発表標題 エックス線照射した電荷ガラス物質 $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$ の赤外分光測定
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kenichiro Hashimoto, Satoru Sasaki, Ryota Kobayashi, Keisuke Itoh, Satoshi Iguchi, Yutaka Nishio, Yuka Ikemoto, Taro Moriwaki, Naoki Yoneyama, Masashi Watanabe, Akira Ueda, Hatsumi Mori, Kensuke Kobayashi, Reiji Kumai, Youichi Murakami, Jens Mueller, Takahiko Sasaki
2. 発表標題 Crystallization and vitrification of strongly correlated electrons on a geometrically frustrated triangular lattice
3. 学会等名 APS March Meeting 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 橋本顕一郎, 齋藤嘉彦, Jing Jiang, 和田武, 加藤秀実, 須田理行, 山本浩史, 佐々木孝彦
2. 発表標題 DSC測定による $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$ の電荷結晶化・ガラス化ダイナミクスに対する乱れの効果の研究日本物理学会第74回年次大会
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井桜子, 下澤雅明, 近藤潤, 杉井かおり, 山下穰, 上田顕, 森初果, 杉浦菜理, , 寺嶋太一, 宇治進也, 橋本顕一郎, 井口敏, 佐々木孝彦
2. 発表標題 水素結合型モット絶縁体Cat-EDT系における量子常誘電・常磁性状態
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐々木孝彦, 大藏聖, 橋本顕一郎, 小林亮太, 唐金雄也, 池本夕佳, 森脇太郎, 須田理行, 山本浩史
2. 発表標題 BEDT-TTF分子系電荷秩序絶縁体の電荷ガラス形成能に与える乱れ効果
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋本顕一郎
2. 発表標題 強相関電子系分子性物質における長距離クーロン相互作用がもたらす電荷揺らぎの研究
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋本顕一郎
2. 発表標題 水素ダイナミクスを利用した 造形システムにおける量子スピン液体状態
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 橋本顕一郎
2. 発表標題 有機固体結晶中の電子のガラス化と結晶化
3. 学会等名 Cryopreservation2018 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 橋本顕一郎
2. 発表標題 強相関パイ電子の電荷・スピン・格子自由度がもたらす巨視的量子現象
3. 学会等名 分子研所長招聘会議 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenichiro Hashimoto
2. 発表標題 Crystallization and Vitrification of Strongly Correlated Electrons on a Geometrically Frustrated Triangular Lattice
3. 学会等名 The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2018 (ICSM 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

芝内・橋本研究室ホームページ  
<http://qpm.k.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------