様　式　Ｆ－１９－２

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　６ 年　９ 月　９ 日現在

機関番号：１２６０１
研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(A)）
研究期間：2019～2023
課題番号：１８ＫＫ０３７５

研究課題名（和文）強相関電子ガラスにおけるナノクラスター電子状態の実空間観察

研究課題名（英文）Real-space observation of the electronic nanoclusters in strongly correlated charge glass 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）　11,900,000円
渡航期間：　６ヶ月

研究成果の概要（和文）：強相関電子系では、サイト間のクーロン斥力により、電子がとびとびに規則正しく整列した電荷の結晶状態が実現する。しかし、二次元三角格子系では、幾何学的なフラストレーション効果により、複数の電荷秩序パターンがエネルギー的に拮抗した電荷ガラス状態が実現しうる。本研究では、θ-(BEDT-TTF)2MM'(SCN)4(M=Cs,Rb,Tl,M'=Co,Zn)に対するノイズ分光測定からBEDT-TTF分子の末端エチレン基の構造ガラス転移がこの系の電荷ガラス形成に大きな影響を及ぼしていることを明らかにした。今後、電荷ガラス状態の実空間観察が、この系で観測される諸現象の解明に重要な役割を果たすと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義
近年、物性物理学の分野において、有機固体結晶中の伝導電子が、強い電子相関と幾何学的フラストレーション効果により、ランダムな電荷分布・電荷配置のまま凍結した電荷ガラス状態が見出され、大きな注目を集めている。このような電荷ガラス状態では、巨大非線形伝導や負性抵抗領域における自発的電流振動現象などが観測されており、その機構解明が重要な課題となっている。本研究により、末端エチレン基のガラス転移が、電子系のガラス状態に影響を与えている可能性が明らかになった。今後、電荷ガラス状態における電子構造のナノスケール実空間観察により、電子ガラス系で観測される諸現象が解明されることが期待される。

研究成果の概要（英文）：In strongly correlated electron systems, inter-site Coulomb repulsion can lead to a charge crystal state in which electrons crystallize into a periodic pattern of charge-rich and charge-poor sites. However, in two-dimensional triangular lattice systems, geometrical frustration can cause a charge glass state in which electrons are randomly distributed. In this study, we have revealed from noise spectroscopy measurements on θ-(BEDT-TTF)2MM'(SCN)4 (M=Cs,Rb,Tl, M'=Co,Zn) that the structural glass transition of the terminal ethylene group of the BEDT-TTF molecule has a significant influence on the charge glass formation in this system.Real-space observation of the charge glass state will play an important role in elucidating various phenomena observed in the charge glass system.

研究分野：強相関電子

キーワード：電荷ガラス　有機導体　ノイズ分光

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様　式　F－１９－２

１．研究開始当初の背景

近年、物性物理学の分野において、有機固体結晶中の伝導電子が、強い電子相関と幾何学的フラストレーション効果により、ランダムな電荷分布・電荷配置のまま凍結した電荷ガラス状態が見出され、大きな注目を集めている。強相関電子系では、しばしば固体結晶中の伝導電子が、サイト間のクーロン斥力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。例えば、強相関有機導体θ-(BEDT-TTF)$_2$RbZn(SCN)$_4$では、試料を徐冷すると、サイト間クーロン斥力により、電荷秩序絶縁体状態が実現する。しかしながら、二次元三角格子系では、幾何学的なフラストレーション効果により、複数の電荷秩序パターンがエネルギー的に拮抗しうる(図 1(a))。このような状況で系を急冷すると単一の長距離秩序が形成されず、図１(b)のように、ランダムな電荷分布や電荷配置を保ったまま電子が凍結した電荷ガラス状態が実現する。このような電荷ガラス状態では、巨大非線形伝導や負性抵抗領域における自発的電流振動現象などが観測されており、その機構解明が重要な課題となっている。

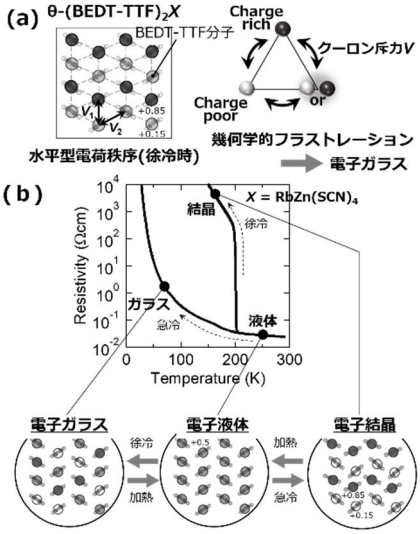

図 1: (a) θ-(BEDT-TTF)$_2$*X* における電荷結晶状態(左)と電荷の幾何学的フラストレーション(右). (b)電荷液体/結晶/ガラス相.

２．研究の目的

本研究では、抵抗ノイズ測定を通じて、格子や電子自由度が電荷ガラス化に向けてどのような遅いダイナミクスを獲得するのかを明らかにする。さらに、電荷ガラス物質における非自明な巨大非線形・非平衡応答と実空間でのナノクラスター電子構造の関係を明らかにすることを目的として、走査型近接場光顕微鏡を駆使して、電荷ガラス状態における電子構造のナノスケール実空間観察を行う。本研究により、強相関電子系における電子相関を起源とした本質的不均一構造がもたらす非自明かつ巨大な非線形・非平衡現象の物理的起源を解明する。

３．研究の方法

本研究では、電荷ガラスの形成機構、および、非自明な巨大非線形・非平衡応答と実空間でのナノクラスター電子構造の関係を明らかにするため、抵抗ノイズ分光および電荷ガラス相の電子状態の実空間観察を行う。抵抗ノイズ測定は、フランクフルト大学の Jens Müller 教授との共同研究により行い、電荷ガラス系の不均一性の起源を明らかにする。一方、走査型近接場光顕微鏡を用いた研究は、ドレスデン工科大学の Lukas Eng 教授との共同研究により行う。

４．研究成果

(1) 三角格子の幾何学的フラストレーションの強さが最も強いθ-(BEDT-TTF)$_2$*MM*'(SCN)$_4$ (*M* = Cs, *M*' = Co, Zn)の抵抗ノイズ測定および熱膨張率測定を行った。その結果、90-100 K で構造ガラス転移が生じることを明らかにした。このガラス状転移は、活性化エネルギーE_a ~ 0.32 eV を持ち、BEDT-TTF 分子の末端エチレン基の構造が凍結することで生じることが分かった。この結果は、θ-(BEDT-TTF)$_2$*MM*'(SCN)$_4$ 系における電荷ガラスが、単純な電子系だけを起源とするものではなく、格子と電子の自由度の密接な相関を示唆しており、電荷ガラス形成機構の解明に重要な知見を与えるものである[T. Thomas *et al.*,Phys. Rev. B **105**, L041114 (2022)]。

(2) 三角格子の幾何学的フラストレーションの弱いθ-(BEDT-TTF)$_2$*M*Zn(SCN)$_4$ (*M* = Rb, Co)に対して、電荷結晶状態における抵抗ノイズ測定を行った。これらの物質では、電荷結晶状態において、非線形応答が観測されており、その起源に関して、電荷ガラス状態と同様に、電流印加により電荷結晶状態が融解することで、非線形応答が現れている可能性が議論されている。そこで、非線形応答が観測される温度領域で抵抗ノイズ測定を行った。その結果、非線形領域では、ノイズパワースペクトル密度が電流の二乗に比例する振る舞いから逸脱することが分かった。これは、高電場によって、自由電荷キャリアが増大したか、もしくは電荷結晶領域のドメインが融解したことを示している[T. Thomas *et al.*,Phys. Rev. B **105**,205111 (2022)]。同様のことが、電荷ガラス状態における非線形応答でも起きている可能性が考えられる。

(3) θ-(BEDT-TTF)$_2$*MM*'(SCN)$_4$ (*M* = Rb, Cs, *M*' = Co, Zn)の熱膨張率測定を行った。その結果、

BEDT-TTF 分子の末端エチレン基がアニオン分子である *MM*'$(SCN)_4$ に拠らず 100 K 付近で構造ガラス転移を示すことを明らかにした。そこで、第一原理計算を用いて、一連の物質群に対して、BEDT-TTF 分子の末端エチレン基の構造に対するエネルギーランドスケープを計算した。その結果、末端エチレン基は 2 つの異なる構造を持ち、これが構造ガラスの起源になることが分かった。さらに、末端エチレン基の構造は飛び移り積分に強く依存することが分かり、電子系と末端エチレン基が強く相関していることが分かった。この結果は、末端エチレン基のガラス転移が、電子系のガラス状状態に影響を与える可能性を示唆している。今後、 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転移の関係を明らかにすることが、本物質で観測される不均一構造の理解に繋がると考えられる[Y. Saito et al., Phys. Rev. Research **6**, 023003 (2024)]。

(4) 走査型近接場光顕微鏡を用いた研究については、試料の表面状態や空間分解の問題で当初の予定通り進まなかった。今後、試料表面がより平坦な薄膜試料において、走査型近接場光顕微鏡を用いた実験を予定している。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計11件（うち査読付論文　6件／うち国際共著　4件／うちオープンアクセス　3件）

１．著者名 Saito Yohei、Ganter Owen、Shang Chao、Hashimoto Kenichiro、Sasaki Takahiko、Winter Stephen M.、Muller Jens、Lang Michael	４．巻 6
２．論文標題 Combined experimental and theoretical studies on glasslike transitions in the frustrated molecular conductors θ-(BEDT-TTF)2MM'(SCN)4	５．発行年 2024年
３．雑誌名 Physical Review Research	６．最初と最後の頁 023003-1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevResearch.6.023003	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 Ishida Kousuke、Onishi Yugo、Tsujii Masaya、Mukasa Kiyotaka、Qiu Mingwei、Saito Mikihiko、Sugimura Yuichi、Matsuura Kohei、Mizukami Yuta、Hashimoto Kenichiro、Shibauchi Takasada	４．巻 119
２．論文標題 Pure nematic quantum critical point accompanied by a superconducting dome	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	６．最初と最後の頁 e2110501119-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1073/pnas.2110501119	査読の有無 無
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 Thomas Tatjana、Thyzel Tim、Sun Hungwei、Muller Jens、Hashimoto Kenichiro、Sasaki Takahiko、Yamamoto Hiroshi M.	４．巻 105
２．論文標題 Comparison of the charge-crystal and charge-glass state in geometrically frustrated organic conductors studied by fluctuation spectroscopy	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Physical Review B	６．最初と最後の頁 205111-1-12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.105.205111	査読の有無 無
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 Hashimoto Kenichiro、Kobayashi Ryota、Ohkura Satoshi、Sasaki Satoru、Yoneyama Naoki、Suda Masayuki、Yamamoto Hiroshi M.、Sasaki Takahiko	４．巻 12
２．論文標題 Optical Conductivity Spectra of Charge-Crystal and Charge-Glass States in a Series of θ-Type BEDT-TTF Compounds	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Crystals	６．最初と最後の頁 831-1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/cryst12060831	査読の有無 無
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 Roppongi M.、Ishihara K.、Tanaka Y.、Ogawa K.、Okada K.、Liu S.、Mukasa K.、Mizukami Y.、Uwatoko Y.、Grasset R.、Konczykowski M.、Ortiz B. R.、Wilson S. D.、Hashimoto K.、Shibauchi T.	4．巻 14
2．論文標題 Bulk evidence of anisotropic s-wave pairing with no sign change in the kagome superconductor CsV3Sb5	5．発行年 2023年
3．雑誌名 Nature Communications	6．最初と最後の頁 667-1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-023-36273-x	査読の有無 無
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 Watanabe Yoshito、Miyake Atsushi、Gen Masaki、Mizukami Yuta、Hashimoto Kenichiro、Shibauchi Takasada、Ikeda Akihiko、Tokunaga Masashi、Kurumaji Takashi、Tokunaga Yusuke、Arima Taka-hisa	4．巻 14
2．論文標題 Double dome structure of the Bose-Einstein condensation in diluted S=3/2 quantum magnets	5．発行年 2023年
3．雑誌名 Nature Communications	6．最初と最後の頁 1260-1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-023-36725-4	査読の有無 無
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 Uji Shinya、Terashima Taichi、Sugiura Shiori、Iguchi Satoshi、Sasaki Takahiko、Hashimoto Kenichiro、Shimozawa Masaaki、Yoneyama Naoki、Kato Reizo	4．巻 90
2．論文標題 Magnetic Torque due to Anisotropic Diamagnetism in Neutral BEDT-TTF Crystals	5．発行年 2021年
3．雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6．最初と最後の頁 113708
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.90.113708	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 Thomas Tatjana、Saito Yohei、Agarmani Yassine、Thyzel Tim、Lonsky Martin、Hashimoto Kenichiro、Sasaki Takahiko、Lang Michael、Muller Jens	4．巻 105
2．論文標題 Involvement of structural dynamics in charge-glass formation in strongly frustrated molecular metals	5．発行年 2022年
3．雑誌名 Physical Review B	6．最初と最後の頁 41114
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.105.L041114	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 該当する

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 FeSe1-xTex: 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 該当する

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 BaSn1-xPbx03	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 －

〔学会発表〕　計28件（うち招待講演　12件／うち国際学会　4件）

1．発表者名 K. Hashimoto
2．発表標題 Randomness effect on charge glass formation in θ-type BEDT-TTF compounds
3．学会等名 SPICE Workshop “New Spin on Molecular Quantum Materials”（招待講演）（国際学会）
4．発表年 2022年

１．発表者名 Kenichiro Hashimoto
２．発表標題 Exotic physical properties emerging from geometrically frustrated pi electrons: From quantum liquids to superconductivity
３．学会等名 International Symposium on Molecular Science Cosponsored by Japan Society for Molecular（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2021年

１．発表者名 橋本顕一郎
２．発表標題 幾何学的フラストレーションと電子相関が生み出す量子凝縮相
３．学会等名 ISSP ワークショップ：量子物質研究の最近の進展と今後の展望（招待講演）
４．発表年 2020年

１．発表者名 橋本顕一郎
２．発表標題 固体中の電子のガラス化と結晶化
３．学会等名 KEK 素核宇・物性連携研究会（招待講演）
４．発表年 2021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 2021年

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 π 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 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

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

芝内・橋本研究室HP http://qpm.k.u-tokyo.ac.jp/index.html

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
	ミュラー　イエンス (Muller Jens)	フランクフルト大学・物理学科・教授	
	エング　ルーカス (Eng Lukas)	ドレスデン工科大学・応用物理学科・教授	

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			
ドイツ	フランクフルト大学	ドレスデン工科大学		