

堀内 佐智雄

(独)産業技術総合研究所・フレキシブルエレクトロニクス研究センター・研究チーム長

有機材料を用いた次世代強誘電物質科学の創成

§ 1. 研究実施体制

(1)「堀内」グループ

- ① 研究代表者:堀内 佐智雄 (産業技術総合研究所フレキシブルエレクトロニクス研究センター、研究チーム長)
- ② 研究項目
 - ・有機強誘電体の新材料開発
 - ・有機強誘電体の薄膜・印刷化
 - ・有機強誘電体の結晶構造の解明

(2)「中尾」グループ

- ① 主たる共同研究者:中尾 裕則 (高エネルギー加速研究機構、物質構造科学研究所、准教授)
- ② 研究項目
 - ・有機強誘電体の電子状態の解明
 - ・有機強誘電体分極ドメインの観測

(3)「賀川」グループ

- ① 主たる共同研究者:賀川 史敬 (東京大学大学院工学系研究科、特任講師)
- ② 研究項目
 - ・広帯域周波数誘電率の測定
 - ・強誘電体ドメイン実空間観測の実験

§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

有機強誘電体の新材料開発 (担当者：産総研・堀内佐智雄)

中性・イオン性相転移に伴い強誘電性が発現するとされてきた、電荷移動錯体テトラチアフルバレン(TTF)-*p*-クロラニル(CA)結晶について、電場一分極履歴曲線により自発分極の正確な実測に初めて成功し、イオン変位や分子由来の双極子だけでは到底説明のできない巨大な自発分極 ($6\text{-}7\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$) の生成を見いだした⁵⁾。同時に、高エ機構の放射光 X 線による電場下回折実験により、陽イオンである TTF が正極に、陰イオンである CA が負極に変位するという、従来の誘電体とは正反対の構造変化も発見した⁵⁾。これらの原因として、分子間電荷移動という電子的要因が巨大な分極の大きさと方向を決定付けていると考えられた。いわば「電子型強誘電体」とも呼ぶべき極めて特異な強誘電体の発見により、顕著な π 電子効果が、優れた分極性能を設計する上で有用であることを実証できた。

薄膜プロセス技術の開発 (担当：産総研・長谷川達生)

ダブルショット・インクジェット法とは、数十ピコリットル程度の2種の微細液滴を基板上で混合することにより、高均質有機薄膜を形成する手法である。本手法を低分子系有機強誘電体材料に適用するための第一ステップとして、本年度は、本プロセスにおける有機薄膜の成長機構の解明に取り組んだ。まず、液滴吐出・混合・薄膜成長の一連のプロセスの観察が可能な高速度カメラによる顕微鏡観察システムを立ち上げた。観察の結果、液滴の混合過程は乱流拡散と移流拡散の2つに分類され、移流拡散が支配的な場合に高均質薄膜の形成が可能になったことが明らかになった。

有機強誘電体の結晶構造の解明 (担当：産総研/高エ機構・熊井玲児)

水素結合系強誘電体フェナジンアニル酸(Phz-H₂xa)結晶について、精密構造解析と静水圧下における構造変調の観測を行った³⁾。この系は、ハロゲン置換基が Cl、Br、F で同型構造結晶が得られるものの、酸性度や分子サイズの微妙な違いを反映し、常圧下の誘電率の温度特性や相転移挙動、基底状態の構造は互いに大きく異なっていた。一方、これらは圧力変化に敏感に応答し、すべての結晶において高压低温下で、イオン性種との共存に基づくと示唆される超周期構造を有する強誘電相が現れた。各結晶の温度-圧力相図を完成させて比較を行ったところ、基底状態における周期性の違いを統一的に理解することが可能となった³⁾。分極の大きさが、部分的なプロトン変位の度合いに依存していること、及び酸・塩基分子の相対的なプロトン親和性とイオン化後の静電的なエネルギー利得のバランスが相転移の重要な起源であることを明らかにした。さらに、基底状態における超周期構造は、イオン性分子間の異方的なクーロン反発力を反映していることも明らかにした。

有機強誘電体の電子状態の解明 (担当者：高エ機構・中尾裕則)

有機強誘電体の分極発現の1つの機構は、プロトン移動によるものであり、 $\text{OH}\cdots\text{N} \leftrightarrow \text{O}^- \cdots\text{HN}^+$ の違いを酸素(O)、窒素(N)の電子状態の変化として観測することができれば、分極発現のミクロな起源を解明できたといえる。平成23年度は手始めとして、有機強誘電体系の軟

X線領域でのX線吸収スペクトル測定を開始した。有機結晶でよく問題となる放射線ダメージや、試料の昇華性と真空中での放射光実験の兼ね合い等を検討し、代表的な有機強誘電体で吸収スペクトルの測定を行った。酸-塩基超分子強誘電体である[H-55dmbp][Hia]とPhz-H2caでは、酸・塩基分子を繋ぐ水素結合状態をNとOそれぞれの吸収端スペクトルより観測できる。予備的な実験によりO K-edge スペクトルの強誘電転移での変化を捉えることに成功した。今後N K-edgeでのスペクトルと対比しつつ測定を進める。また、電荷移動錯体TTF-CAでは、S, Oそれぞれの吸収スペクトルからTTF,CAそれぞれの分子の電子状態を観測することが可能である。ごく最近のS K-edgeでの実験で、TTF分子のHOMO軌道の電子状態の中性-イオン性転移での変化の観測に成功した。

上述のように吸収実験が順調に進みつつあるが、目標である共鳴軟X線散乱による電子状態の変調構造の解明を目指して、検出効率が高く、エネルギー分解可能なシリコンドリフト型検出器の開発を並行して行った。これから性能試験等を進めるが、1光子検出可能で、蛍光X線等のバックグラウンドを除去可能な本検出器が、微弱な共鳴X線散乱信号の検出に威力を発揮すると期待できる。

また、放射光を用いたX線回折実験を行う上で、試料の質・素性をオフラインのX線回折装置で実験することが、放射光の限られたビームタイムを利用する上で重要である。しかしながら、KEKのサイトではこのような予備実験をするための十分な回折装置がなかった。そこで、既存の大型4軸回折計をオーバーホールにより再生し、オフラインの4軸回折計として立ち上げた。今後、本装置を用いた予備的な実験と放射光実験を相補的に行い、研究を推進する。

有機強誘電体のドメイン動力学の解明 (担当者：東大・賀川史敬)

プロトン移動型を主とする有機強誘電体における、ドメイン応答の学理を追究する。有機強誘電体では、プロトン授受や物質の低次元性といった新奇な機構によって強誘電性が発現しているため、無機材料のものとは質的に異なったドメイン壁および動的応答が期待されるものの、その基礎学理はほぼ未開拓である。H23年度は、有機強誘電体における、交流電場下のドメイン壁の動的性質の解明を目標に研究を推進した。プロトン移動型有機強誘電体Phz-H2caにおいて広い周波数範囲にわたる誘電率測定を実施し、交流電場下でドメイン壁が様々な運動形態を示し、また、このうち特定の運動形態(クリープ運動)が1万程度の巨大な比誘電率を引き起こすことを見出した⁶⁾。さらに、本課題で導入したピエゾ応答力顕微鏡(PFM)を用いてプロトン移動型有機強誘電ドメインの可視化に初めて成功し、ドメインの分布が刻々と変化していることが明らかになった⁶⁾。このような、揺らぎやすい(または動きやすい)ドメイン壁の性質は、有機強誘電体中でプロトン授受が容易に起こることに起因していると考えられる。PFMによる可視化が成功したことで、今後様々な物質において例えばドメイン壁の速度といった、さらに詳細な知見が得られることが期待される。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. Alessandro Stroppa, Domenico Di Sante, Sachio Horiuchi, Yoshinori Tokura, David Vanderbilt, and Silvia Picozzi, “Polar distortions in hydrogen-bonded organic ferroelectrics“, *Physical Review B*, vol. 84, No. 1, pp.014101-1-5,2011 (DOI: 10.1103/PhysRevB.84.014101)
2. M. Ohkura, Y. Ishige, R. Sawada, H. Matsuzaki, Y. Nogami, H. Nishikawa, M. Yamashita, S. Horiuchi, and H. Okamoto, “Optical and structural studies of a two-dimensional organic Mott insulator dimethylphenazine-tetrafluorotetracyanoquinodimethane”, *Physical Review B*, vol. 84, No.8, pp. 085136-1-10, 2011 (DOI: 10.1103/PhysRevB.84.085136)
3. Reiji Kumai, Sachio Horiuchi, Jun Fujioka, and Yoshinori Tokura, “Ferroelectricity and Pressure-Induced Phenomena Driven by Neutral Ionic Valence Instability of Acid–Base Supramolecules”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, No. 2, pp.1036-1046, 2011 (DOI: 10.1021/ja208113p)
4. Shoji Ishibashi, Sachio Horiuchi, Reiji Kumai, and Kiyonori Terakura, “First-principles calculations of spontaneous polarization for TTF-QBrCl₃”, *Physica Status Solidi B*, (in press) (DOI: 10.1002/pssb.201100720)
5. Kensuke Kobayashi, Sachio Horiuchi, Reiji Kumai, Fumitaka Kagawa, Youichi Murakami, and Yoshinori Tokura, “Electronic Ferroelectricity in a Molecular Crystal with Large Polarization Directing Antiparallel to Ionic Displacement”, *Physical Review Letters*, (submitted).
6. Fumitaka Kagawa, Kensuke Hatahara, Sachio Horiuchi and Yoshinori Tokura, “Domain-wall dynamics coupled with proton motion in a hydrogen-bonded organic ferroelectric” (in preparation).