

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
  - ・ 有機強誘電体新材料開発
  - ・ 薄膜プロセス技術の開発
  - ・ 有機強誘電体の電子状態計算

### (2)「中尾」グループ

- ① 主たる共同研究者:中尾 裕則 (高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所、准教授)
- ② 研究項目
  - ・ 有機強誘電体の結晶構造の解明
  - ・ 有機強誘電体の電子状態の解明

### (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、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)

### 有機強誘電体新材料開発 (担当者:産総研・堀内佐智雄)

生体物質にも含まれるイミダゾール化合物を用いることで、化学的安定性や溶解性を向上させつつ高い分極性能をもつ低分子強誘電体を実現した。反平行な分極配向を電場で平行に強制できる反強誘電性や、2-メチルベンゾイミダゾール(MBI)のような、90度配向も可能な擬正方晶型の強誘電体など、分子配列に応じた多様な分極配向が達成できた。また、さまざまな組み合わせの化学修飾が可能であり、多くが市販品もしくは確立された合成法で入手できるため、結晶構造と次元性など、有機強誘電体の構造物性相関を調べる格好の舞台が実現したと期待できる。今後、ドメイン構造制御を通じた高機能化への展開も視野に入り始めた。

### 有機強誘電体の電子状態計算(担当:産総研・石橋章司)

酸(アニル酸)と塩基(種々のピピリジン類やフェナジン)が水素結合した新規有機強誘電体の電子状態および自発分極の大きさを第一原理計算により評価し、実験結果の正当性を裏付ける妥当な結果を得た。上記の酸・塩基型結晶や、電荷移動錯体 TTF(テトラチアフルバレン)・CA(*p*-クロラニル)やTTF・BA(*p*-ブロマニル)などの有機強誘電体におけるX線吸収微細構造スペクトルのシミュレーションに取り掛かり、実験結果の解釈に資すると考えられる予備的な結果を得ることに成功した。さらに、最局在ワニエ軌道を用いた電子構造解析にも着手した。

### 有機強誘電体の結晶構造の解明 (担当者:高工機構・熊井玲児)

放射光 X線回折及び中性子回折実験によって、有機強誘電体の自発分極などの物性発現機構を微視的構造の観点から明らかにするための研究を行う。H24年度は、新規に開発されたイミダゾール骨格を有する水素結合系強誘電体など、種々の新規強誘電体の結晶構造の解析を行うとともに、電荷移動錯体系強誘電体である TTF・CA の電場下回折実験を行い、電子型分極と呼ぶべき新たな分極の起源を明らかにした。H25年度は誘電体結晶へ外場による摂動を与えた回折実験を積極的に行う。イミダゾール系で新たに発見された、90度ドメインを持つ系の電場による分極ドメインの制御や、同じくイミダゾール系分子を用いた反強誘電体の電場による強制的な分極整列などの観測を行う。また、高圧下における精密構造解析のための圧力セルの改良、解析手法の高度化によって、分子変位や水素結合の局所構造、秩序性の変化等、結晶構造に関する詳細な知見を得る。これにより、強誘電体の機能最適化に資する新たな知見を抽出できると期待される。

### 有機強誘電体の電子状態の解明 (担当者:高工機構・中尾裕則)

有機強誘電体のX線吸収・回折実験から分極発現と対応した分子の電子状態の変化を明らかにし、分極発現機構の微視的な解明を目指す。H24年度は、軟X線領域での有機試料の吸収・

回折実験に必要となっていた、試料冷却システム・2次元X線検出器システムの構築を行った。結果、電子型強誘電体として注目されている TTF-CA の、分極発現に伴う分子の電子状態変化を捉えることに成功した。また、得られた分子の電子状態と強誘電性との関係を明らかにすべく、理論的アプローチとして産総研の石橋と共同研究を行った。現在のところ、吸収スペクトルの理論計算で実験を再現出来ており、今後強誘電発現機構との関係を究明していく。実験としては H25 年度に、TTF-CA の結果を踏まえ電荷移動錯体系の研究を展開するとともに、高エ機構の熊井と連携して電場などの外場応答時の分子の電子状態の観測の可能性を探る。また、分極反転時の分極ドメインの発達過程を検出するためのコヒーレント X 線回折実験を H26 年度より開始予定だが、軟 X 線ビームラインで利用できる X 線のコヒーレンスの観測など、予備的な実験を進める。

#### 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たことを受け<sup>1)</sup>、H24 年度では他の水素結合型有機強誘電体に PFM を適用した。これにより、二軸性の強誘電体であることが期待されたメチルベンゾイミダゾールにおいて、90° ドメイン、180° ドメイン、さらには分極が渦を巻くボルテックス型のドメインが確かに実現していることを可視化することに成功した<sup>3)</sup>。また、ジクロロメチルベンゾイミダゾール (DC-MBI) においては、低温までドメイン壁の動的誘電応答が凍結しないという特異な現象が確認された。この起源を明らかにすべく、広帯域周波数誘電測定を行い、この特異な振る舞いがドメイン壁の量子効果に由来することを明らかにした。また、重水素置換された DC-MBI についても同様の誘電測定を行ったところ、ドメイン壁の量子性が顕著に抑制されていることがわかり、プロトンの質量の軽さに起因する現象であることが分かった。強磁性体におけるドメイン壁が量子効果を示しうることは 2002 年に実験で報告されたが、強誘電ドメイン壁が量子効果を示した例はこれまでになく、今回が初めてと言える。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

1. Fumitaka Kagawa, Kensuke Hatahara, Sachio Horiuchi and Yoshinori Tokura, “Domain-wall dynamics coupled to proton motion in a hydrogen-bonded organic ferroelectric”, *Physical Review B*, vol.85 No.22, pp.220101(R)-1-4, 2012

(DOI:10.1103/ PhysRevB.85.220101) Selected for Editors' suggestion.

2. 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*, vol.108, No.23, pp.237601-1-5, 2012. {Highlighted Articles Viewpoint, *Physics* 5, 63, 2012} (DOI:10.1103/PhysRevLett.108.237601)
3. Sachio Horiuchi, Fumitaka Kagawa, Kensuke Hatahara, Kensuke Kobayashi, Reiji Kumai, Youichi Murakami, and Yoshinori Tokura, "Above-room-temperature ferroelectricity and antiferroelectricity in benzimidazoles", *Nature Communications*, vol. 3, pp.1308-1-6, 2012 (DOI:10.1038/ncomms2322)
4. K. Takubo, T. Kanzaki, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, T. Oguchi, and T. Katsufuji, "Orbital states of V trimers in BaV<sub>10</sub>O<sub>15</sub> detected by resonant x-ray scattering", *Phys. Rev. B* **86** 085141:1-8, 2012 (DOI: 10.1103/PhysRevB.86.085141)
5. Sachio Horiuchi, Reiji Kumai, and Yoshinori Tokura, "High-Temperature and Pressure-Induced Ferroelectricity in Hydrogen-Bonded Supramolecular Crystals of Anilic Acids and 2,3-Di(2-pyridinyl)pyrazine", *Journal of the American Chemical Society*, vol.135 No.11, pp.4492-4500, 2013 (DOI:10.1021/ja400318v)
6. Shoji Ishibashi, Sachio Horiuchi, Reiji Kumai, and Kiyonori Terakura, "First-principles calculations of spontaneous polarization for TTF-QBrCl<sub>3</sub>", *Physica Status Solidi B*, vol.249 No.5, pp.1008-1011, 2012 (DOI: 10.1002/pssb.201100720)
7. Y. Yamaki Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Kaneko and Y. Tokura, "X-ray photoinduced persistent and bidirectional phase transition enabled by impurity doping in layered manganite", *Phys. Rev. B* vol.87, pp.081107:1-5, 2013, (DOI:10.1103/ Phys- RevB.87.081107)

### (3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 1件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 1件)