

CMRC 全体会議
2013.03.13

分子結晶プロジェクト

-分子性結晶における構造の外場応答と相制御

熊井 玲児



構造物性研究センター
Condensed Matter Research Center

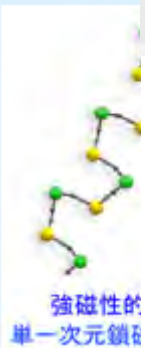
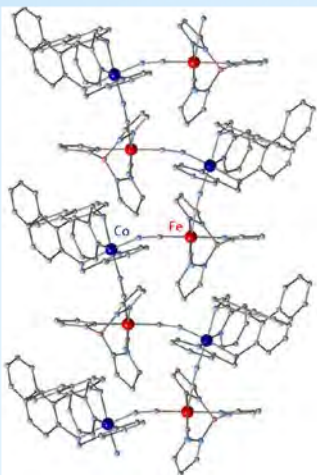
大学共同利用機関法人
高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所



Home | Introduction | News & Topics | Project | Publications | Seminar | Member | Access >>English

金属錯体の光・熱による

温強誘電、反強誘電体



Nature



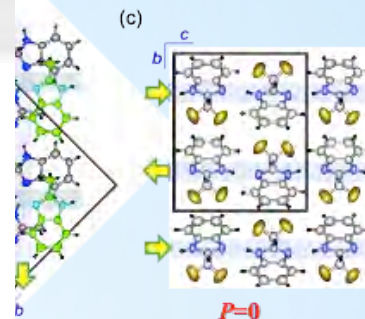
Last updated 2013.02.21

News

- 2013.01.17
【物構研トピックス】和達大樹氏、日本放射光学会奨励賞を受賞
- 2013.01.11
CMRC全体会議
日時：2013年3月13日(水) 13:30-17:55
場所：つくば国際会議場[エポカルつくば]小会議室406
>>プログラム
>>参加申込フォーム
- 2012.01.11
CMRC研究会「構造物性研究の現状と今後の展開 ー共鳴軟X線散乱を中心にー」
日時：2013年3月12日(火)-13日(水)
場所：KEKつくばキャンパス 4号館4号館2階輪講室1,2
>>プログラム
>>参加申込フォーム

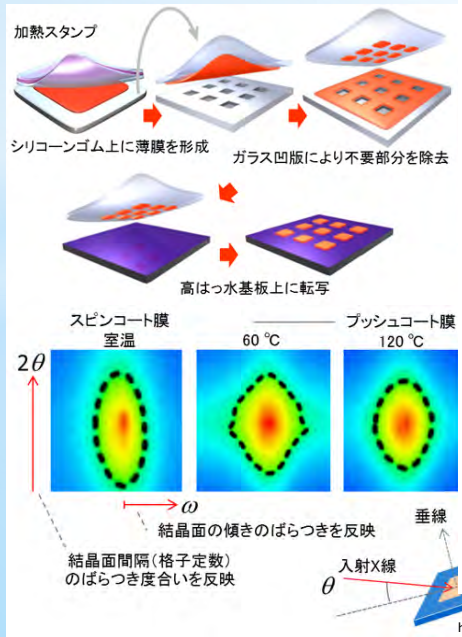
Scientific Topics

- 2013.01.09
金属状態を示す純有機単成分導体の発見
Nature Commun., 4, 1344:1-6 (2013).
- 2012.12.19
ビタミンB12などに含まれるイミダゾールが強誘電性や反強誘電性を持つことを発見
Nature Commun. 3, 1308:1-6 (2012).
- 2013.01.08
【プレスリリース】金属状態を示す純有機単成分導体の発見
- 2012.10.31
液体を強くはじく表面に半導体を塗布する新しい製膜技術ー有機ポリマートランジスタの高性能化を実現ー
Nature Commun. 3, 1176:1-8 (2012).
- 2012.09.21
光と熱で電気伝導性・磁性を切り替える分子を開発
Nature Chemistry 4, 921-926 (2012).



nun. 3, 1308:1-6 (2012).

プッシュコート法による



- 2013.01.08
【プレスリリース】金属状態を示す純有機単成分導体の発見
- 2013.01.08
第一回 物構研サイエンスフェスタ
日時：2013年3月14日(木) - 15日(金)
場所：つくば国際会議場[エポカルつくば]
>>Web site
- 2012.12.19
【プレスリリース】ビタミンB12などに含まれるイミダゾールが強誘電性や反強誘電性を持つことを発見
- 2012.12.14
CMRC Annual Report 2011

[more]

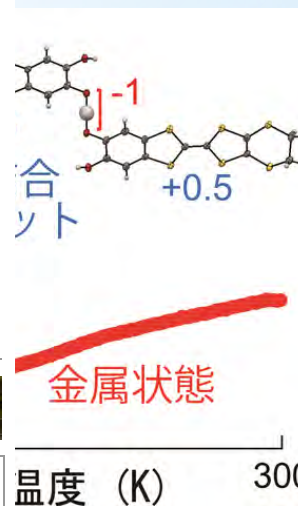
[more]



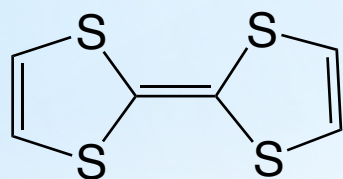
Links
高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所 (IMSS) 放射光科学研究施設 (PF)
中性子科学研究系 (KENS) ミュオン科学研究系 (MSL) 大強度陽子加速器施設 (J-PARC)

Nature Commun., 4, 1176:1-8 (2012).

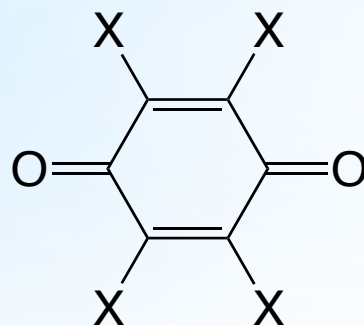
Nature Commun., 4, 1344:1-6 (2013).



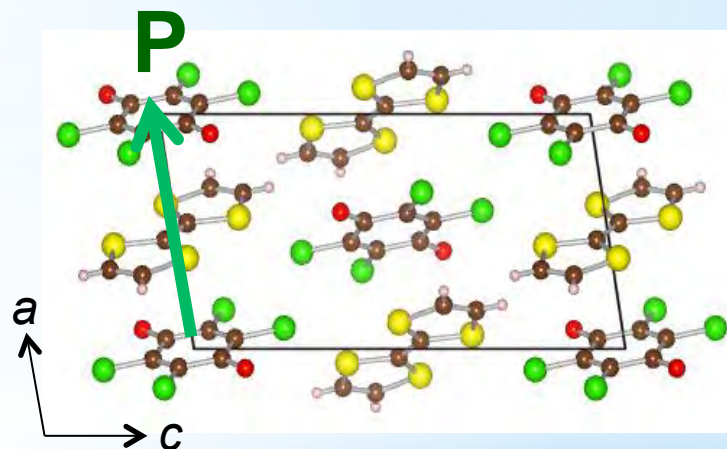
有機強誘電体 TTF-CA における巨大な電子分極とその起源



TTF

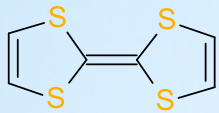


CA (X = Cl)
BA (X = Br)

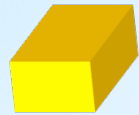


K. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. Lett. 108, 237601 (2012)

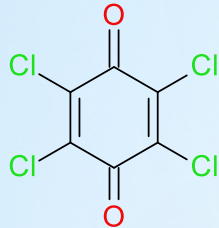
TTF-CA: 交互積層型電荷移動錯体.
NI転移を示す典型物質.



=



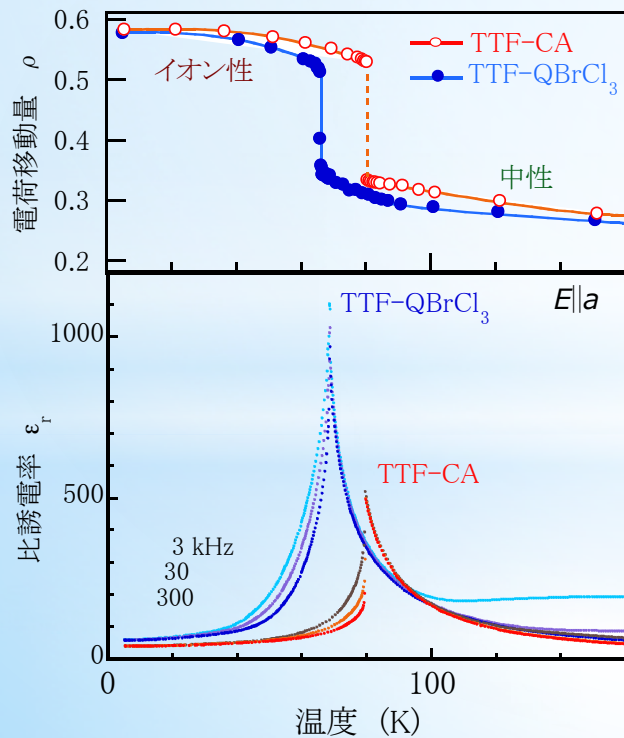
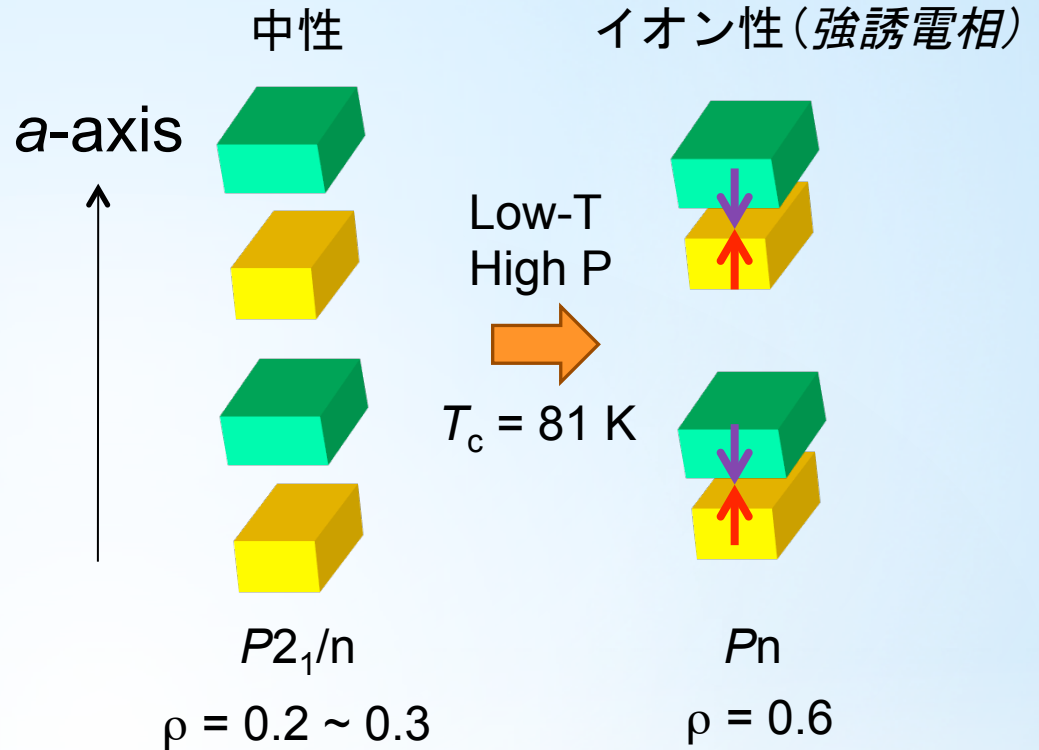
TTF



=



CA



誘電体としての TTF-CA

低温は強誘電相 (反転対称の破れ)
 T_c 近傍での誘電率の発散的増大
 P の実測 ?

分極値(理論計算値)

点電荷モデル
 $P = 0.27 \mu\text{C cm}^{-2}$
 Le Cointe et al., PRB (1995)

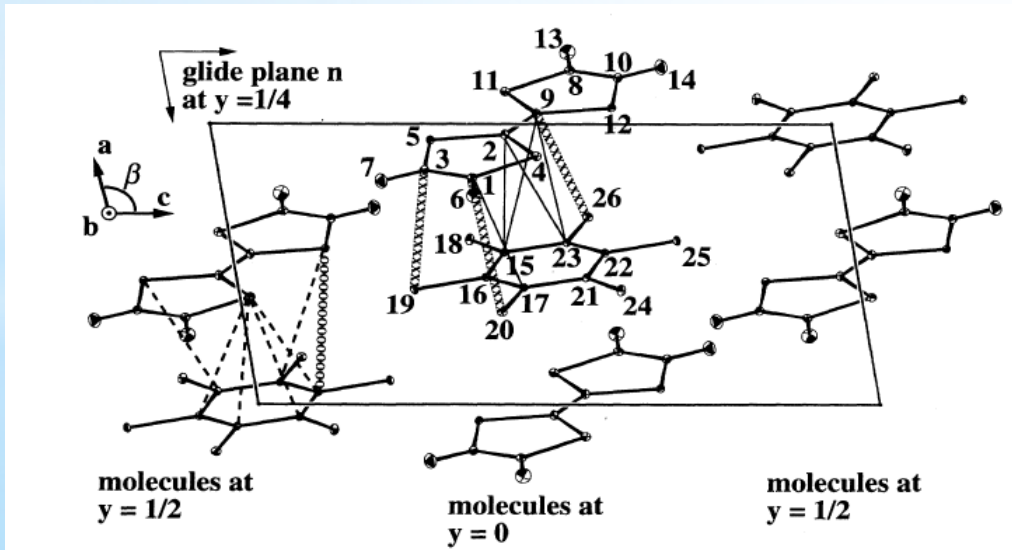
≠

第一原理計算(ベリ一位相法)
 $P = 8\sim 10 \mu\text{C cm}^{-2}$
 Giovannetti et al., PRL (2009)
 Ishibashi et al., Physica B (2010)

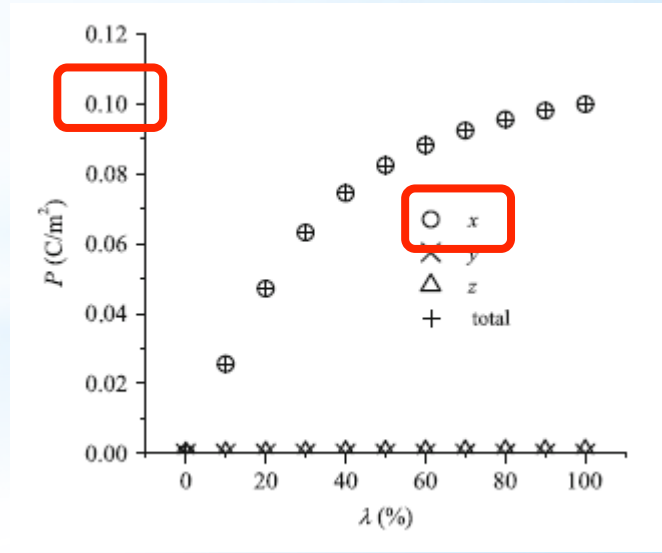
約25倍異なる.
 方向は逆向き(NM)

NM or AF: 分極方向逆

BaTiO₃: $P = 26 \mu\text{C cm}^{-2}$
 C₅H₂O₅: $P = 21 \mu\text{C cm}^{-2}$

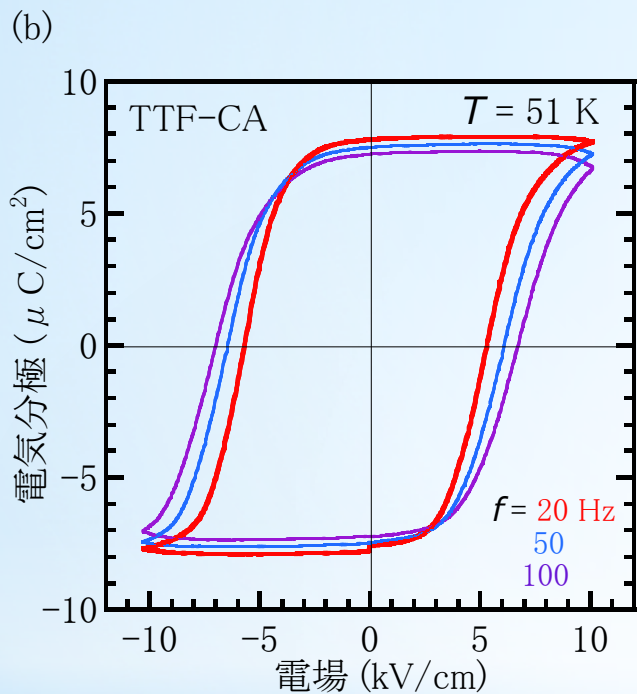


点電荷モデル



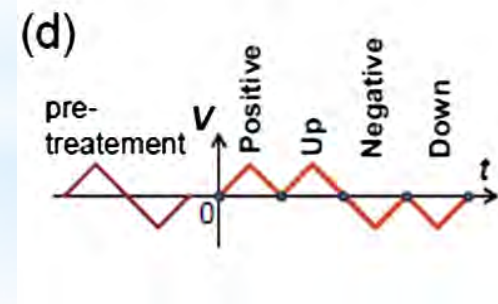
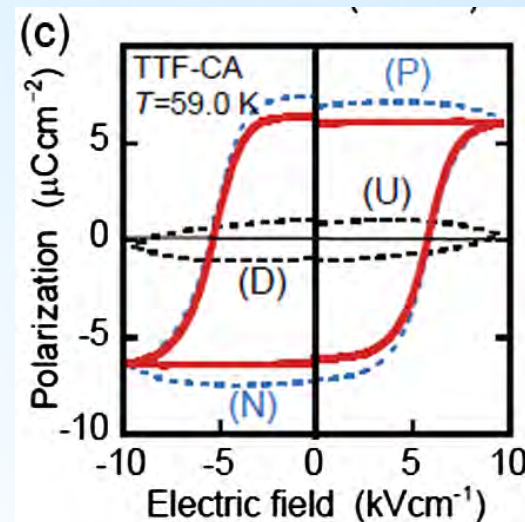
Berry 位相モデル

TTF-CA の電場-分極履歴測定 分極値の実測



実測値: $\sim 7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

理論予測に近い値:
電場と分子変位の関係は?



狭い温度・周波数範囲でのみ測定可能
高温: 低抵抗によるリーク電流の増大
低温: 抗電場の増大による絶縁破壊

回折実験から外部電場の向きと絶対構造との対応を求める

回折強度 $I = \alpha |\text{構造因子}|^2$

$$I(hkl) = |F(hkl)|^2 = \left| \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \right|^2$$

(h, k, l) : ミラー指数
 (x_j, y_j, z_j) : 分率座標
 f_j : 原子散乱因子

j 番目の原子の原子散乱因子 f_j

$$f_j(K, E) = \underbrace{f_j^0(K)}_{\text{トムソン散乱項}} + \underbrace{f_j'(E) + if_j''(E)}_{\text{異常分散項}}$$

K : 波数, E : X線のエネルギー

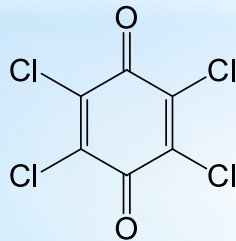
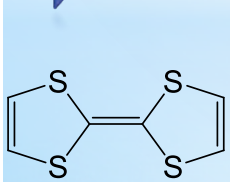
トムソン散乱項 (electron density) 異常分散項 (absorption, electronic transition)

反転対称がなく、異常分散が無視できない場合 $I(hkl) \neq I(\overline{hkl})$ Breaking Friedel's law

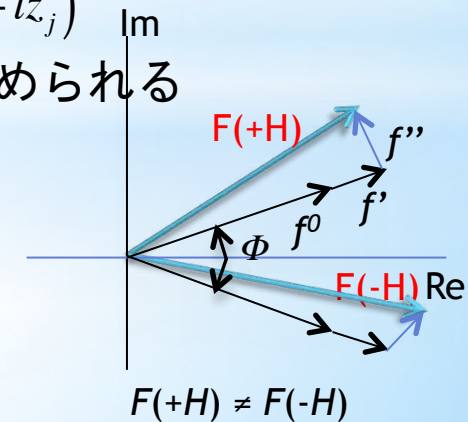
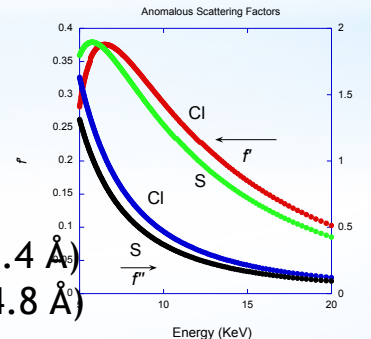
$$F(hkl) = \sum_j (f_j^0 + f_j')(\cos \phi + i \sin \phi) + f_j''(i \cos \phi - \sin \phi)$$

$$F(\overline{hkl}) = \sum_j (f_j^0 + f_j')(\cos \phi - i \sin \phi) + f_j''(i \cos \phi + \sin \phi), \phi = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

➡ バイフットペアの強度比: 分極の方向とドメインの割合が求められる



吸収端(K-edge)
 C: 0.277 keV (44.8 Å)
 O: 0.5249 keV (23.6 Å)
 S: 2.3 ~ 2.5 keV (5.0 ~ 5.4 Å)
 Cl: 2.6 ~ 2.8 keV (4.4 ~ 4.8 Å)



電場下放射光回折実験@KEK PF BL-8A

- 電場印加状態で冷却することでポーリングを行う。→ドメインを揃える。
- Bijvoetペアの強度比をモデルと比較することで絶対構造を決める。→S, CIの異常散乱を利用。
- 強度比の温度依存性よりドメイン成長の温度依存性を確認。

使用BL: KEK PhotonFactory BL-8A

試料サイズ: $0.2 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}^3$

X線エネルギー: $8 \text{ keV} (l = 1.55 \text{ \AA})$

ビームサイズ: $0.1 \text{ mm(h)} \times 0.3 \text{ mm(v)}$

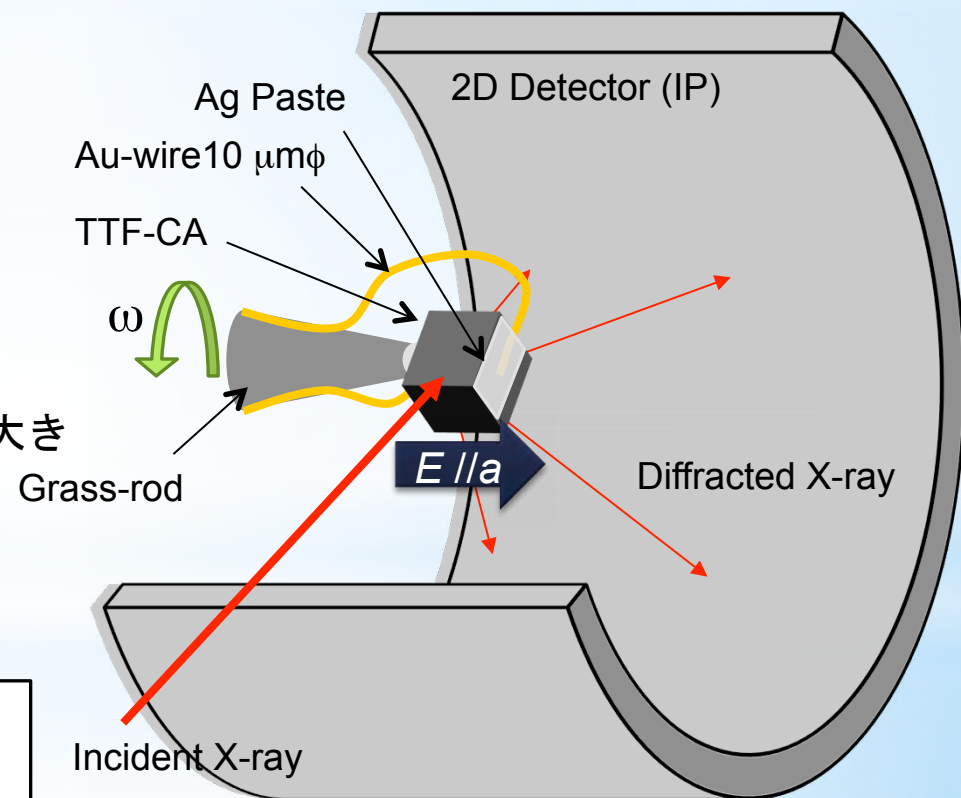
印加電場: $-4 \text{ kV/cm} \sim 4 \text{ kV/cm}$

温度範囲: $300 \sim 50 \text{ K}$ (He吹付け)

Bijvoetペア: $(101) \& (-10-1)$
 $(-101) \& (10-1)$

15KのX線精密構造解析より得られた構造より大きな差が生じるBijvoetペアを選択。

Garcia et al. (2007)



電場下回折実験配置図

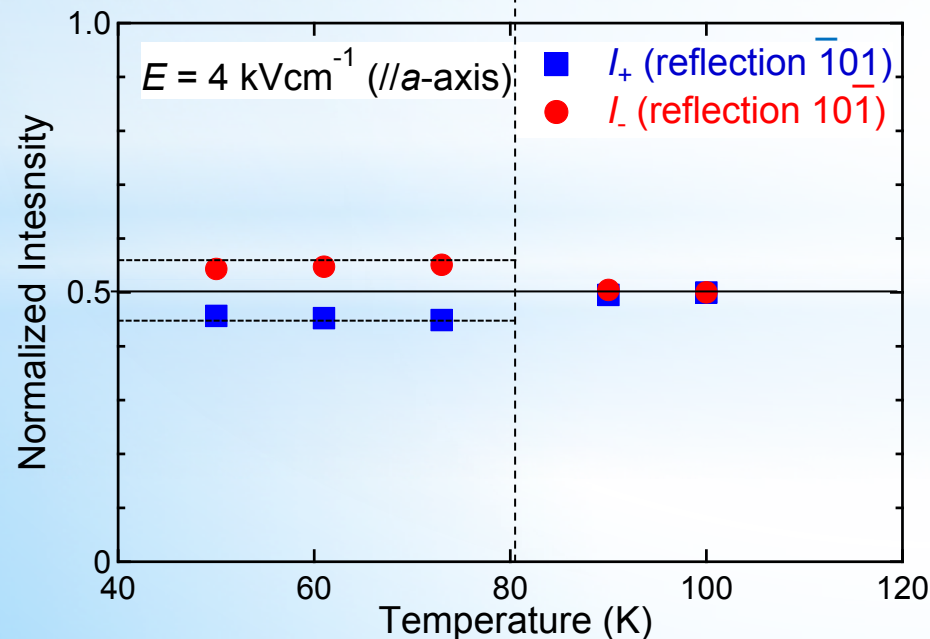
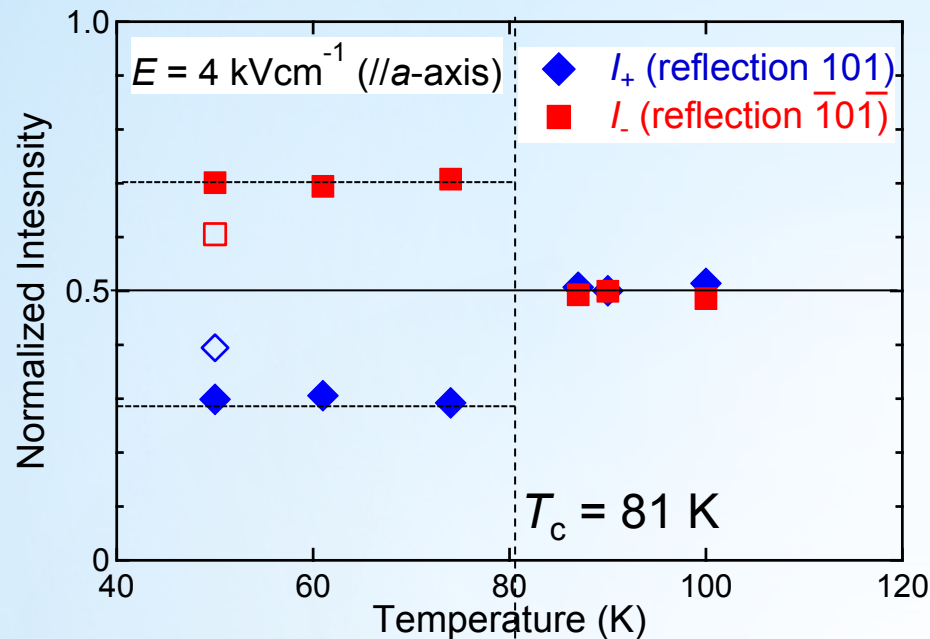
Bijvoetペア

異常散乱効果の寄与により強度に差ができる。

$F(hkl) = F(-h-k-l)$: 反転対称性あり

$F(hkl) \neq F(-h-k-l)$: **反転対称性なし**

回折実験結果



積分強度比を規格化

$$I_+ = I(101) / \{I(101) + I(-10-1)\}$$

$$I_- = I(-10-1) / \{I(101) + I(-10-1)\}$$

15 Kの構造より計算した

Bijvoetペアの強度比

$$101 : -10-1 = 1148 : 481$$

$$I_+ : I_- = 0.705 : 0.295$$

低温で電場を切るとドメイン比率は減少する。

50 Kで電場 : +4 kV/cm → 0 kV/cm

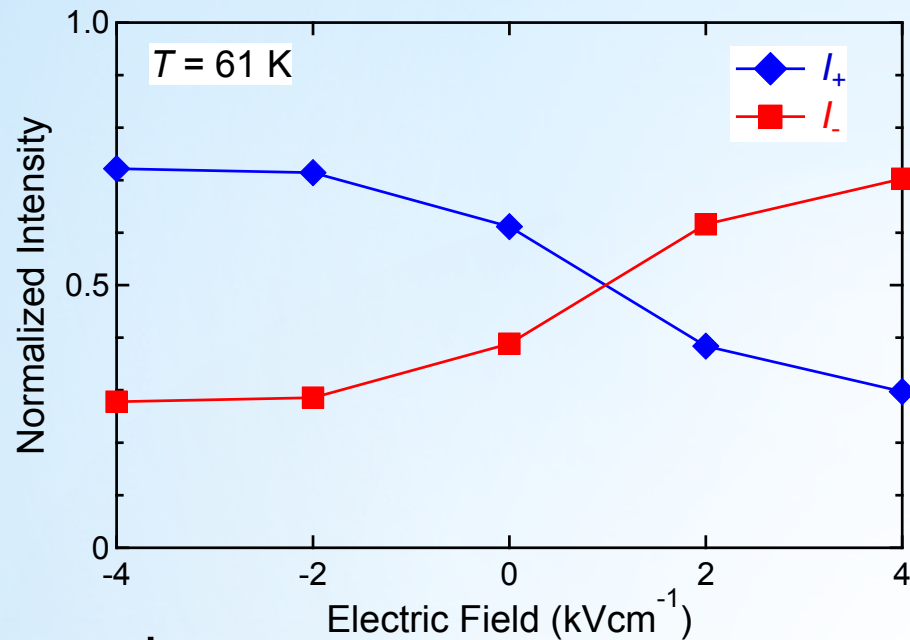
ドメイン比率 : ~100% → ~70%

異なる試料・Bijvoetペア反射でも確認

$$-101 : 10-1 = 705 : 906$$

$$I_+ : I_- = 0.565 : 0.435$$

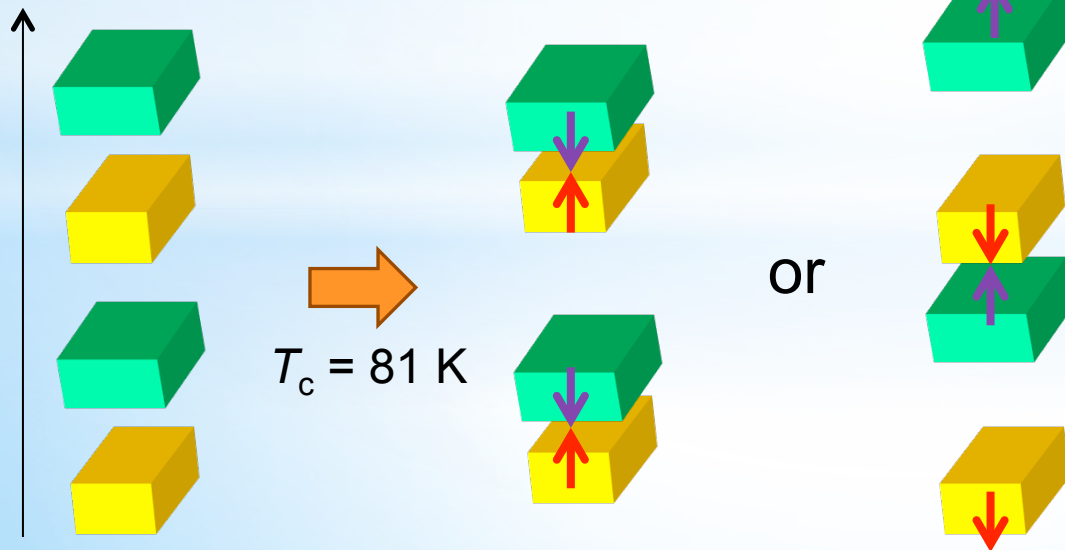
回折実験結果



外部電場を反転することで、強度比も反転。
→電場によって分極反転。

ヒステリシスも存在する。

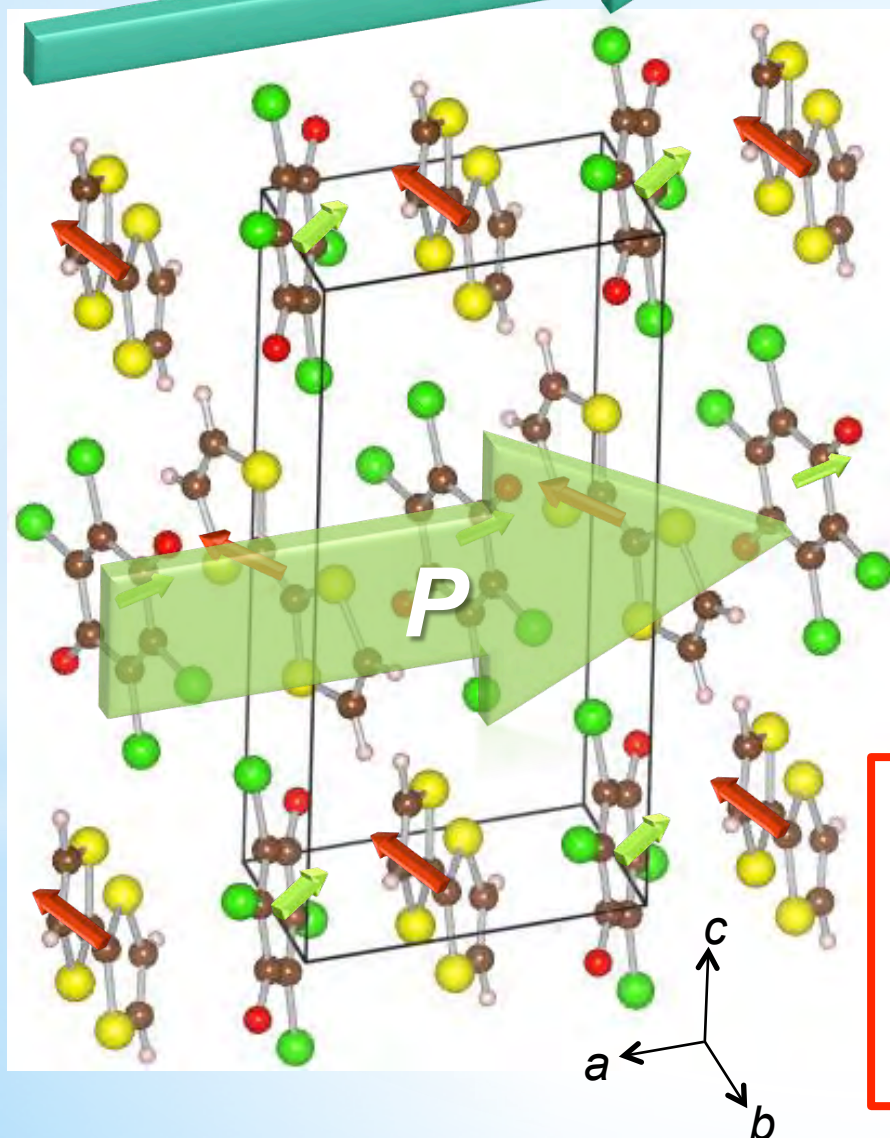
a-axis



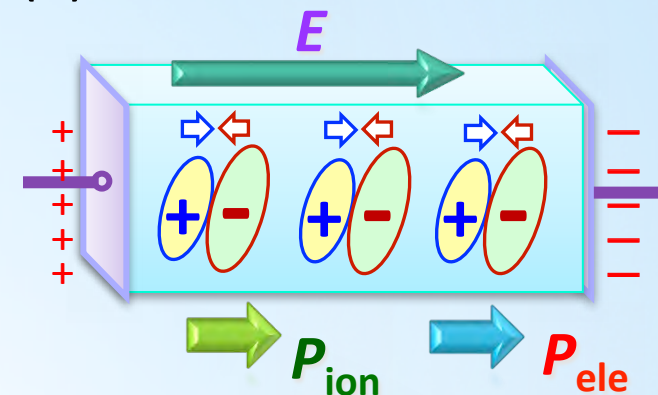
Bijvoetペアのどちらの反射強度比
が強くなるかで判断。
外部電場との対応で分子変位方向
と
分極方向との関係が分かる。

外部電場と分子変位の関係

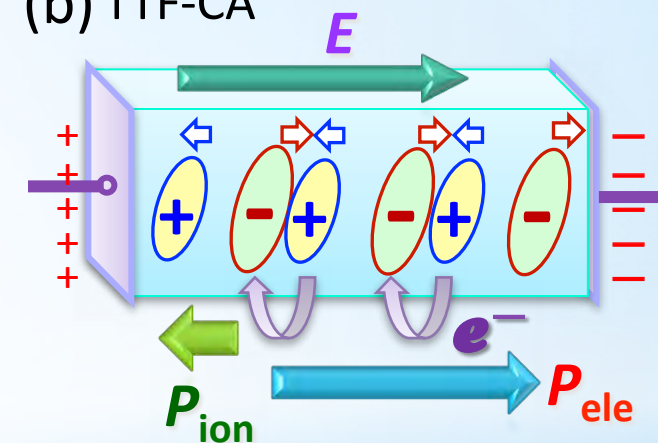
E 分極方向 = 電場方向.



(a) Conventional ferroelectrics



(b) TTF-CA



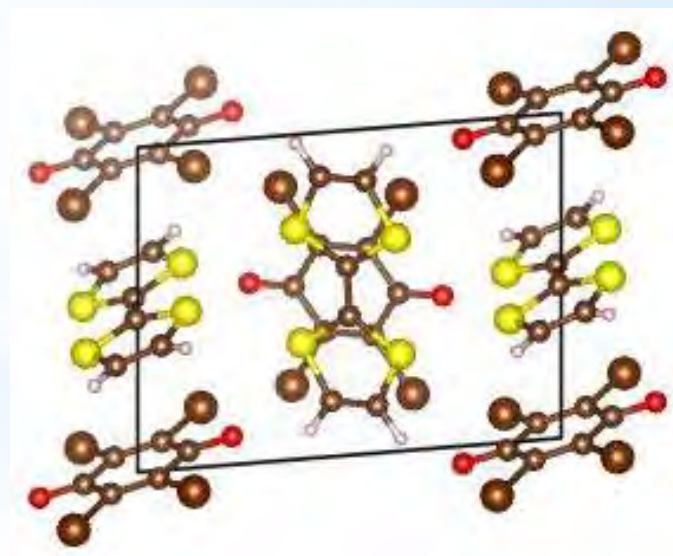
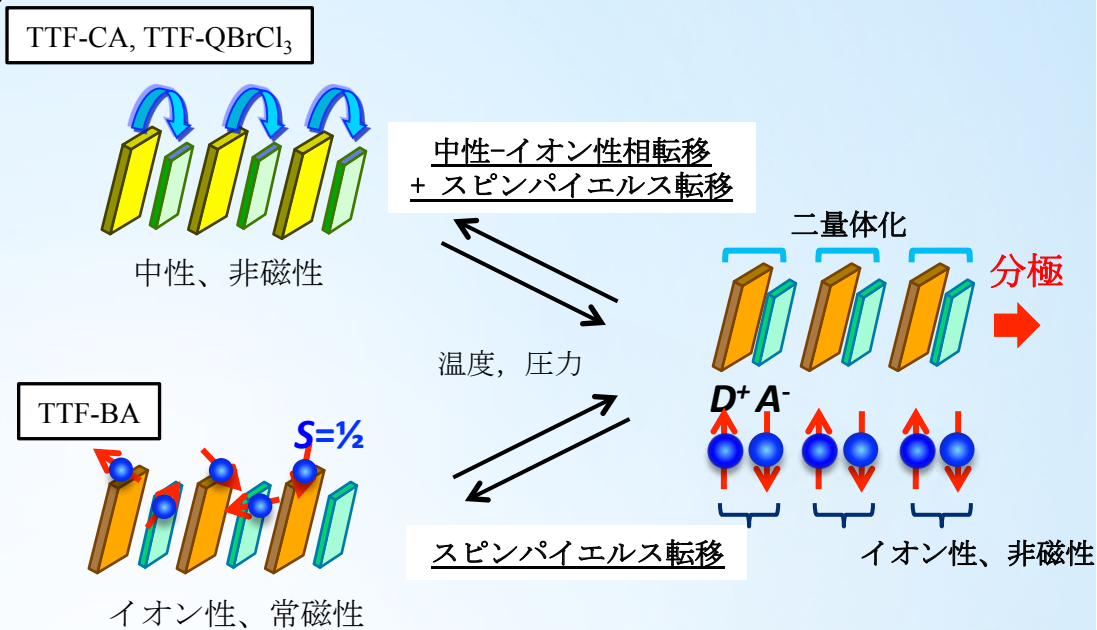
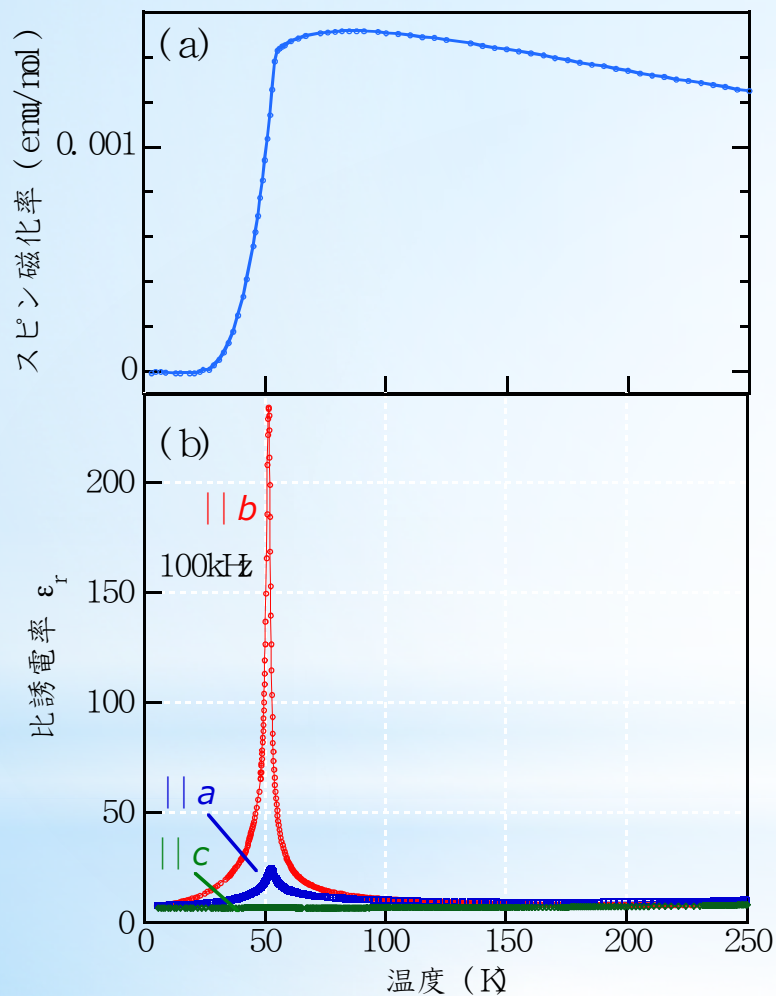
分子変位方向

TTF^{0.7+} : 正極側

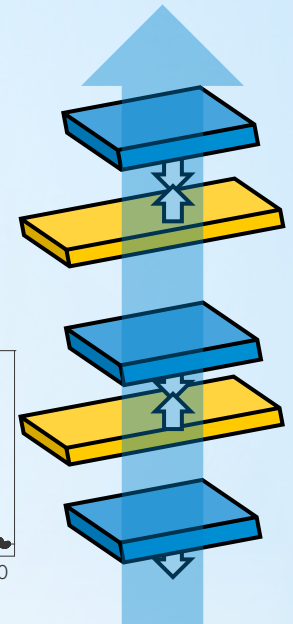
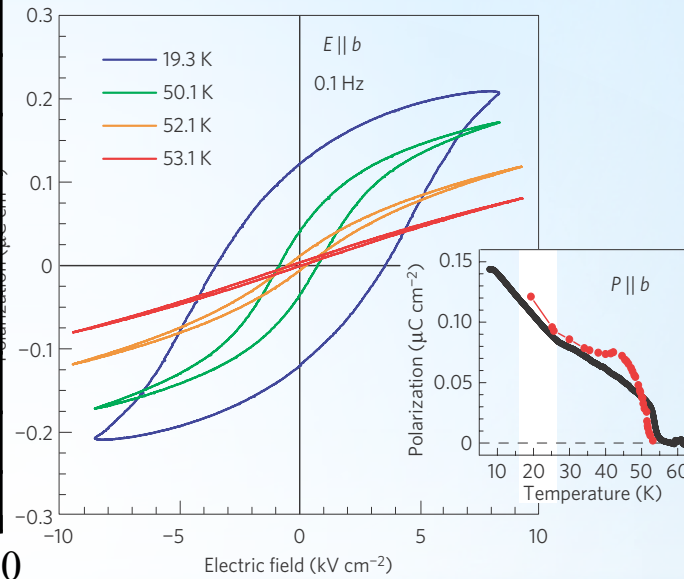
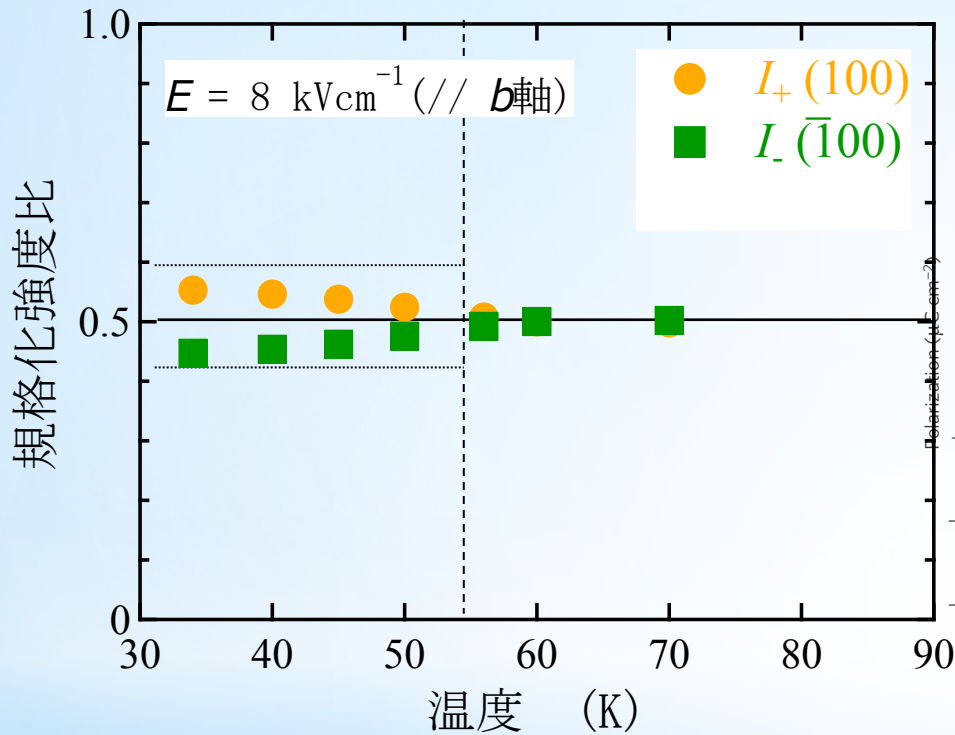
CA^{0.7-} : 負極側

K. Kobayashi et al., *Phys. Rev. Lett.*, 108, 237601 (2012).

TTF-BA (電荷移動量 $\rho = 1.0$)

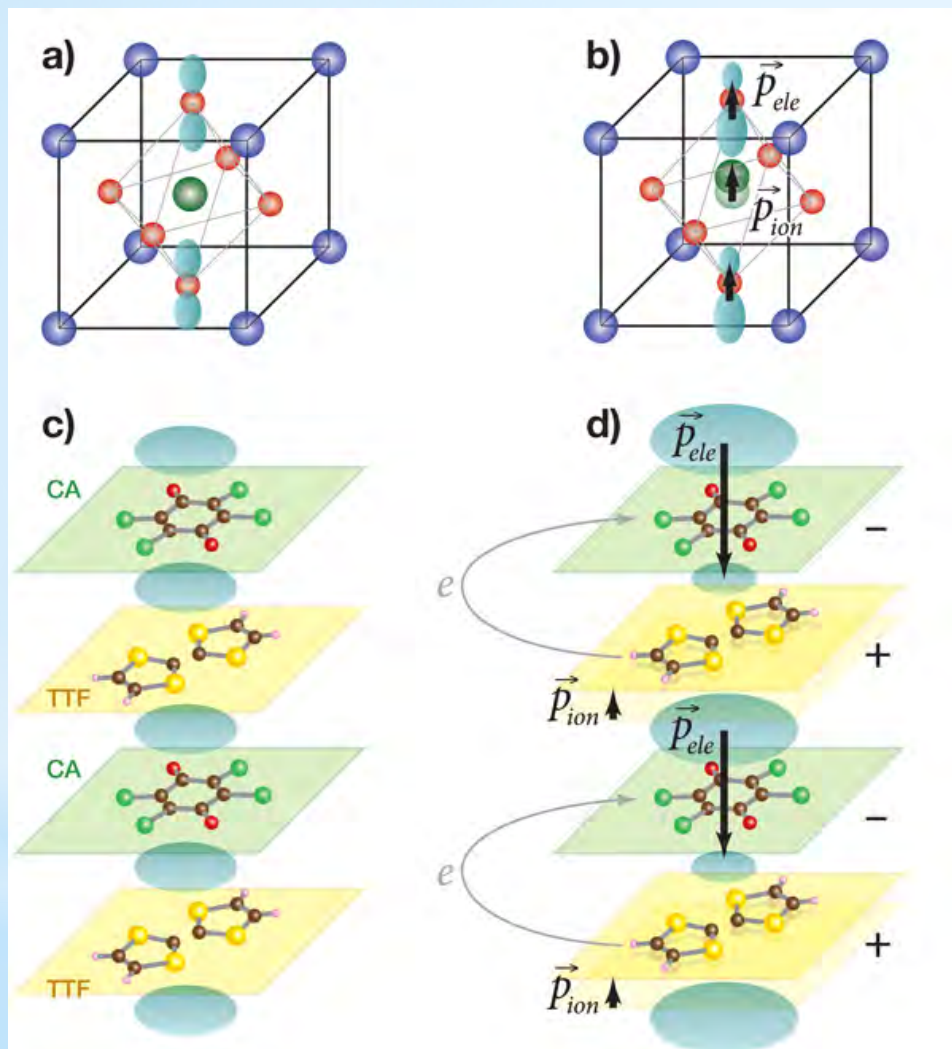


TTF-BA の分子変位と分極



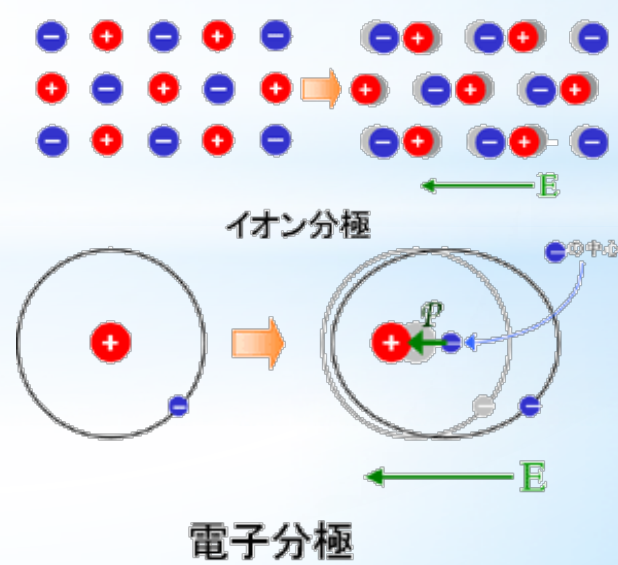
電子移動が生じない TTF-BA では、
分極の値 ($P = \sim 0.2 \mu\text{C cm}^{-2}$) は点電荷モデルによる計算とよく一致する。
(イオン分極の寄与が支配的)

電子型強誘電と分子(イオン)変位

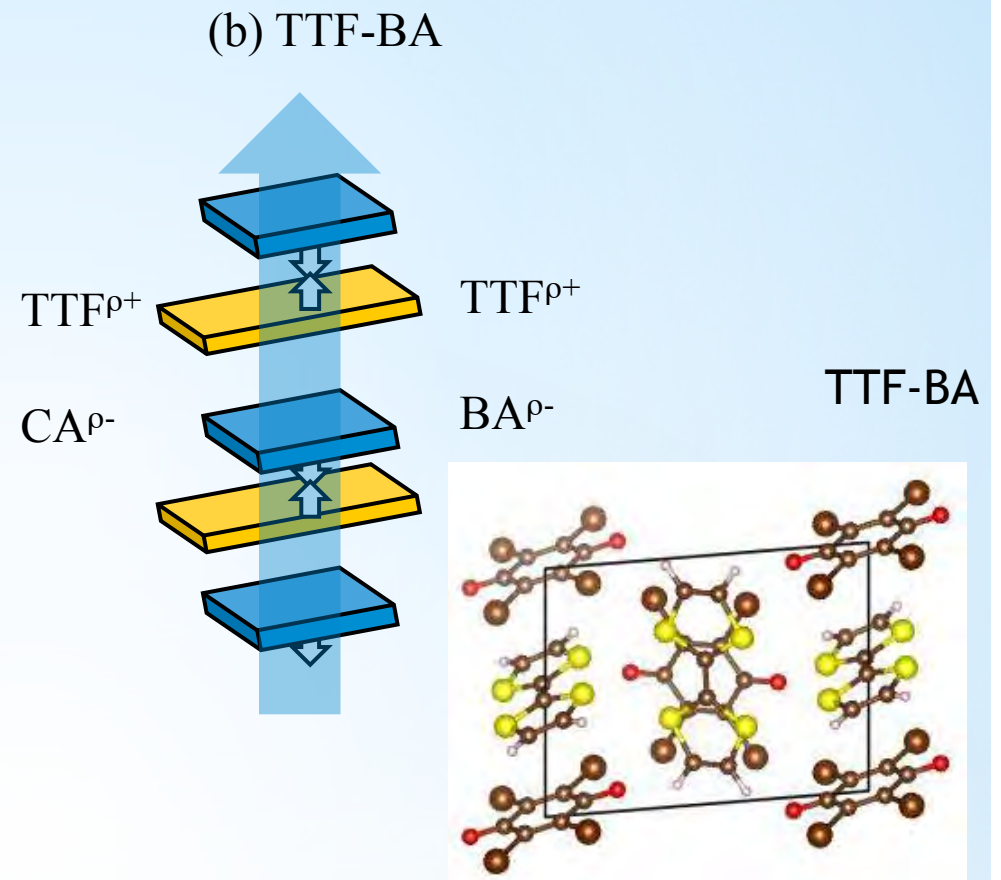
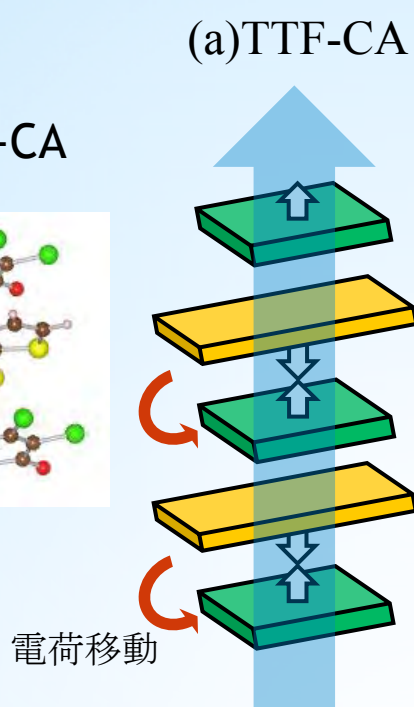
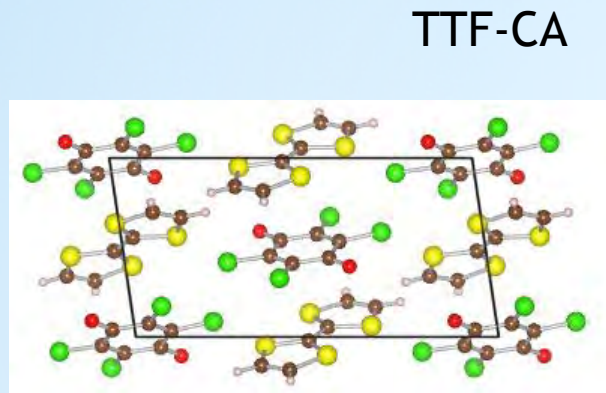


BaTiO₃
イオン分極を電子分極が増強

TTF-CA
電子分極がイオン分極の20倍、
かつ方向が反対向きに生じる



Summary

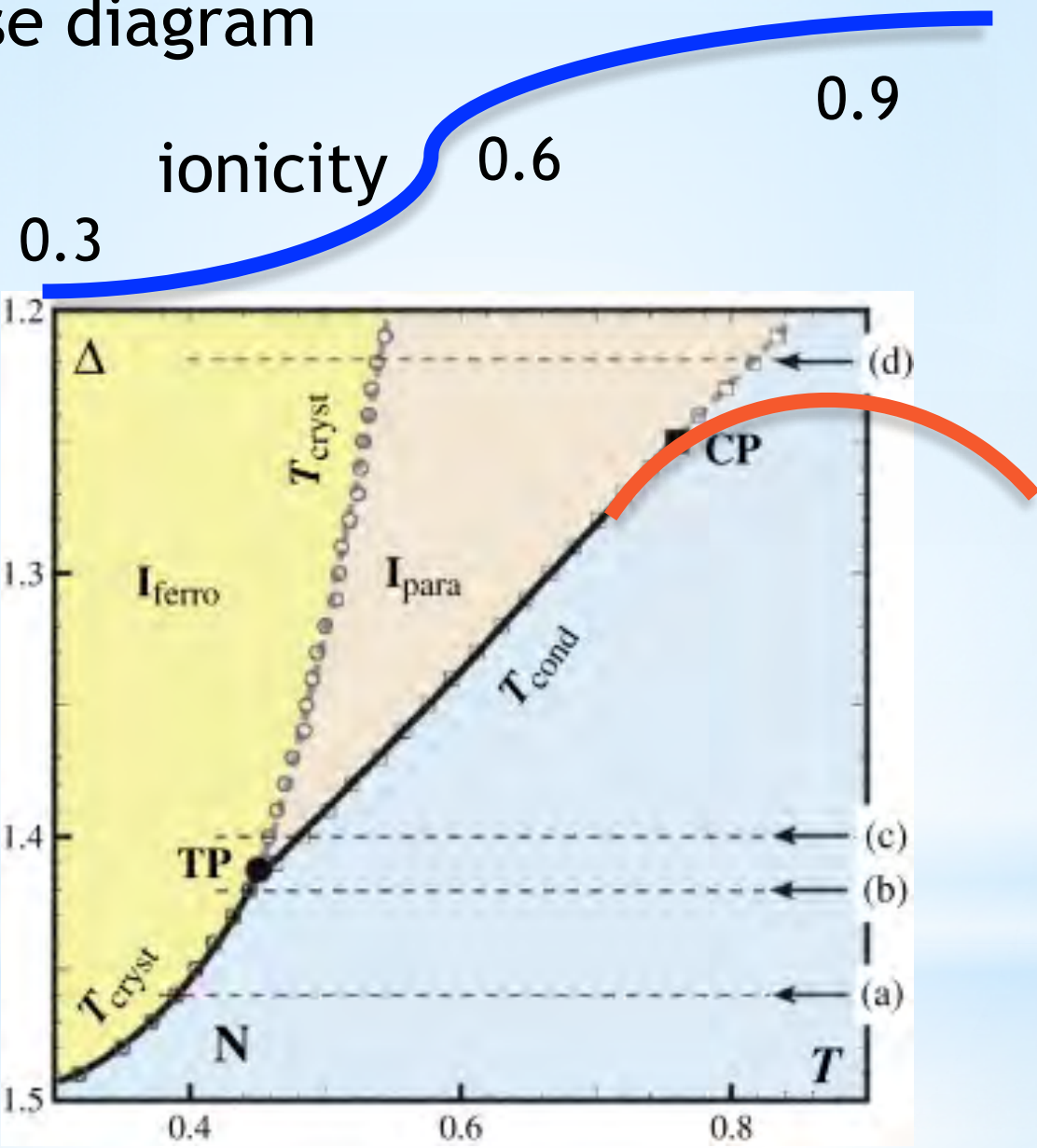


TTF-CA では、点電荷モデルで予想される分極の約20倍の分極が、イオン分極で予想される方向と逆向きに生じている。

この大きな分極は、ドナー・アクセプター二量体における電子の偏りとその動的な電子移動によるものであることを示唆している。

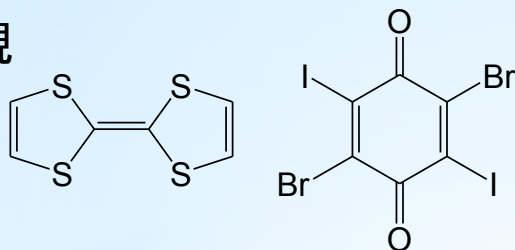
TTF-BA では、点電荷モデルによる分極が支配的。

TTF-CA Phase diagram

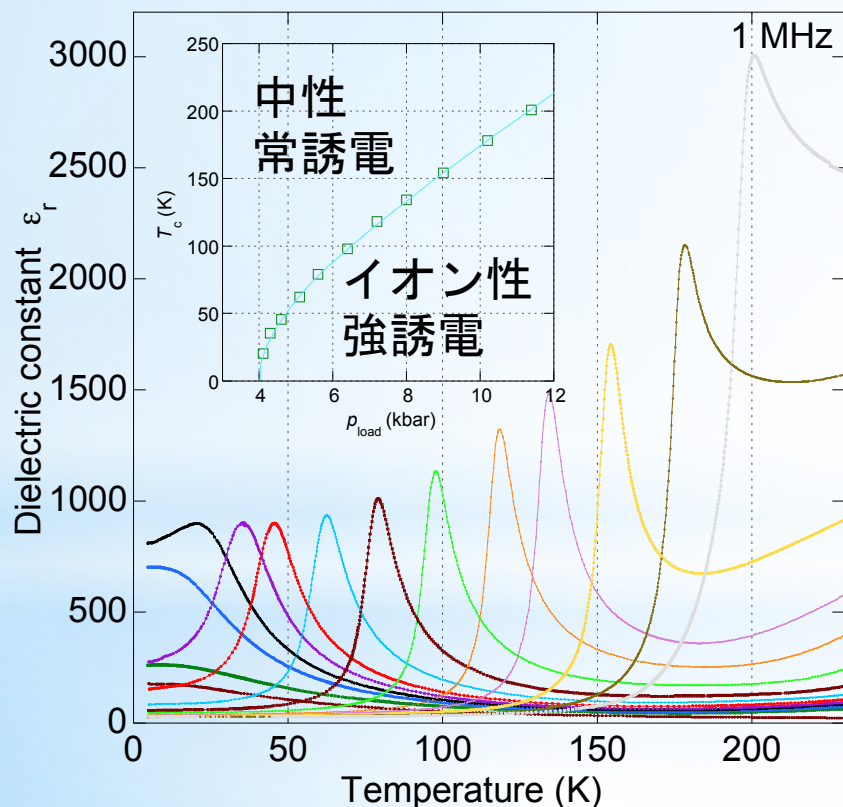


分子性結晶の構造物性研究-外場下での構造変調と物性発現機構の対応

量子強誘電の実現

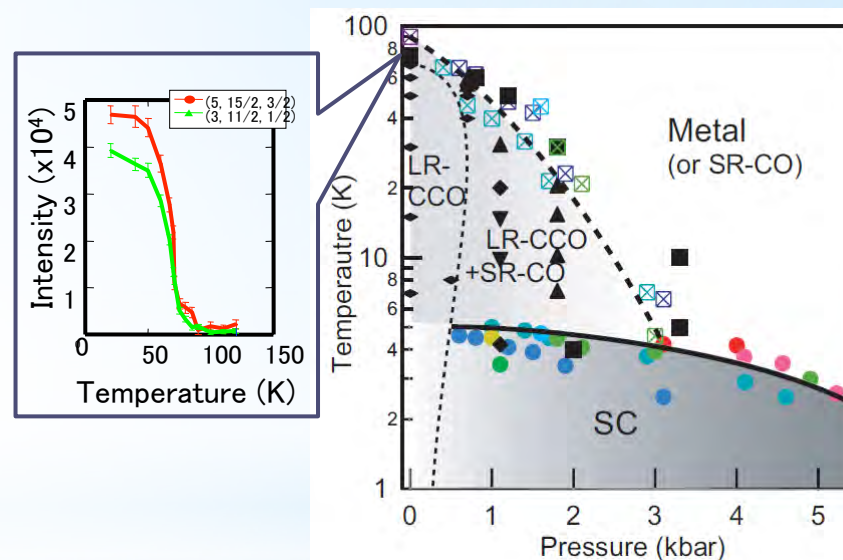
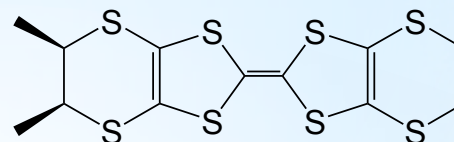


転移温度の圧力による制御



高圧低温相の強誘電相の実証、構造確認

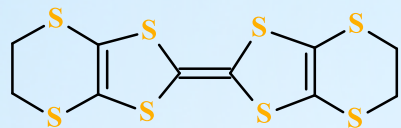
電荷揺らぎによる超伝導



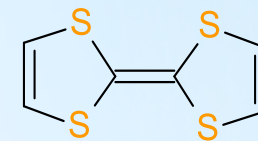
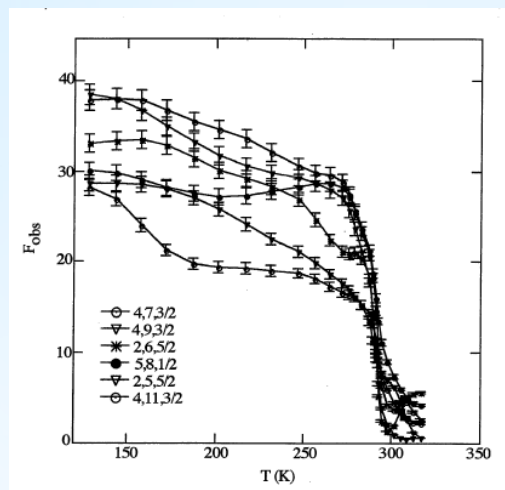
電荷秩序が抑制され、電荷揺らぎが成長することで超伝導が発現するのか実験的な検証

圧力セル・クライオスタットの改良

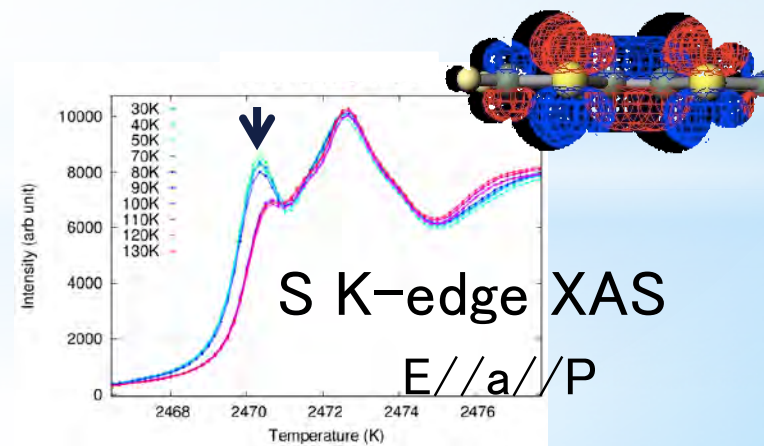
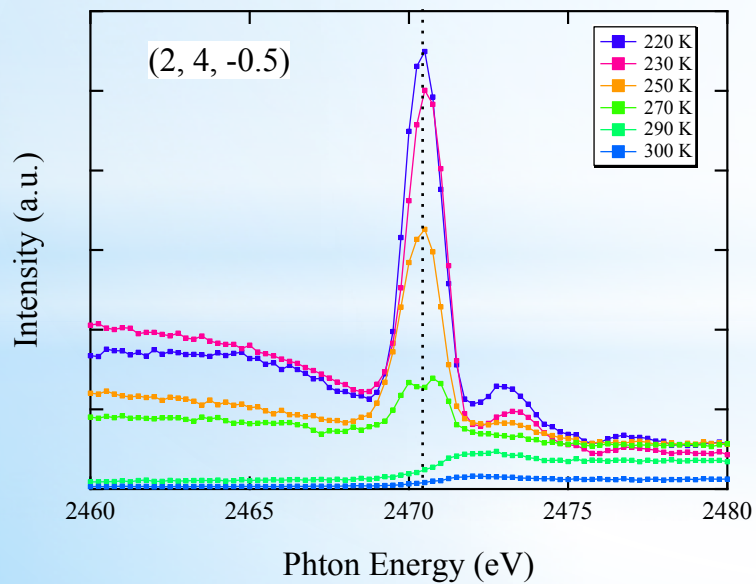
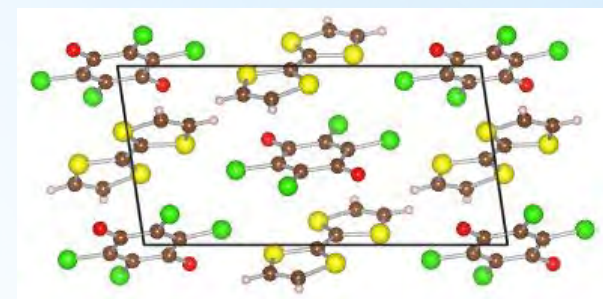
軟X線共鳴散乱を用いた分子結晶の電子状態の解明



電荷秩序に伴う倍周期



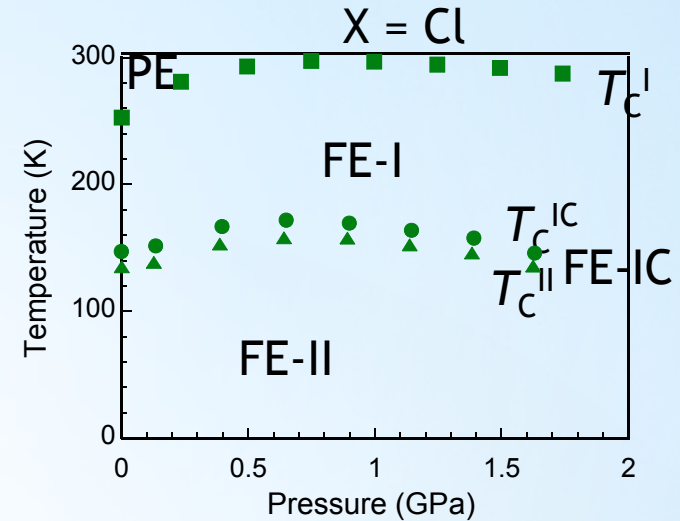
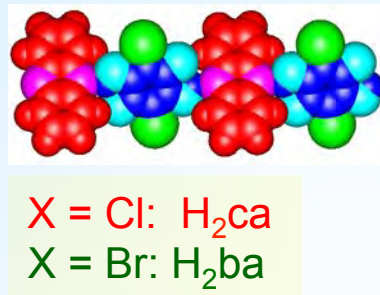
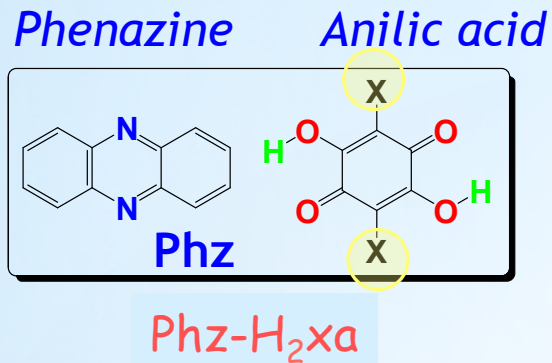
分極の起源



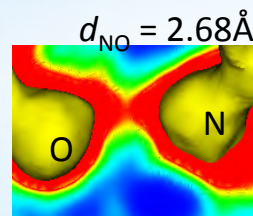
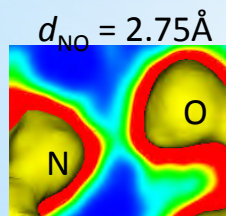
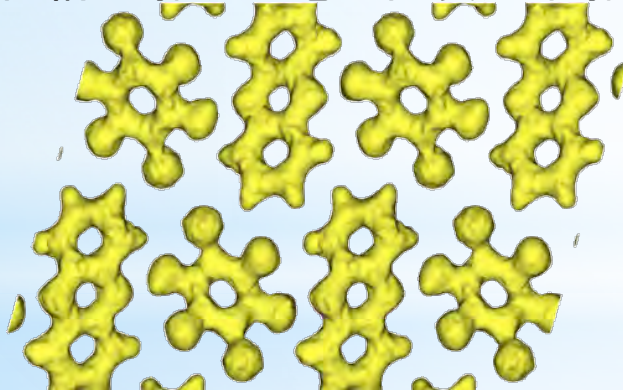
水素結合系強誘電体の中性子構造解析による水素位置の特定・分極起源の解明

水素結合系超分子強誘電体

酸-塩基超分子型

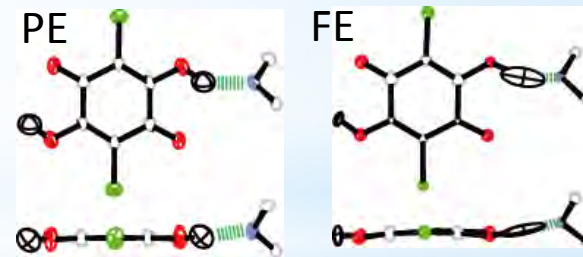


精密構造解析・電子密度分布解析



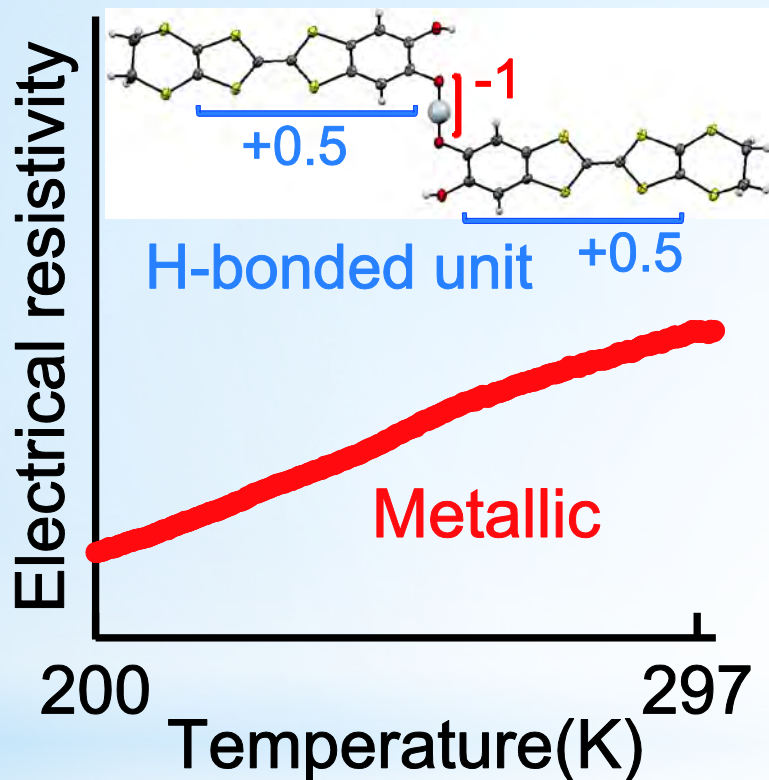
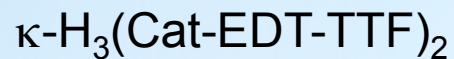
中性子・放射光の
相補的利用

中性子構造解析



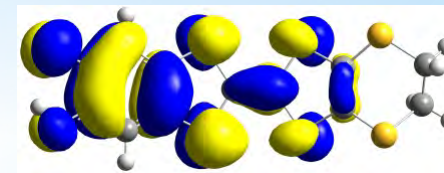
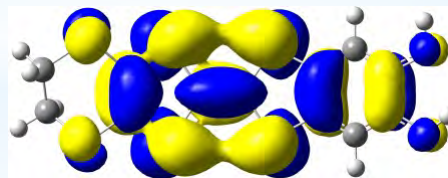
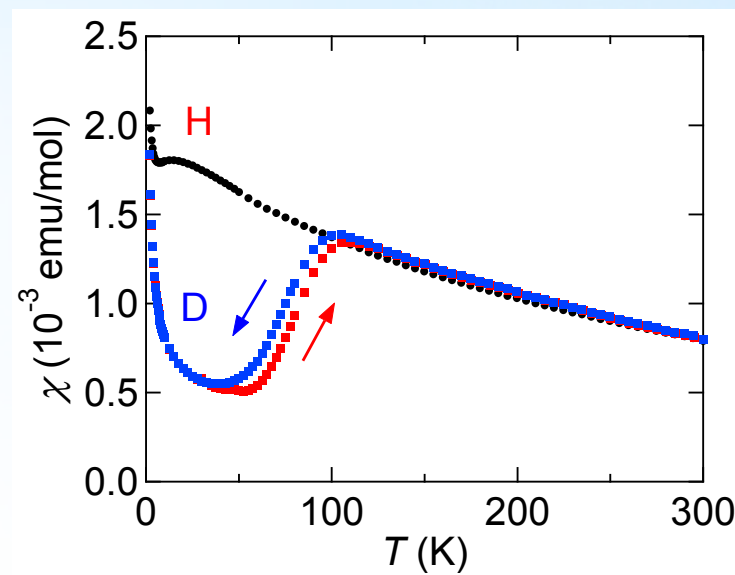
基底状態(最低温強誘電相)
の中性子構造解析

プロトン-電子相関系有機導体



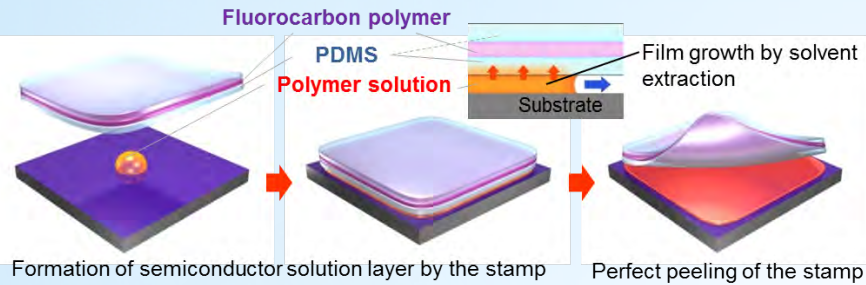
単一成分有機導体

大きな重水素置換効果

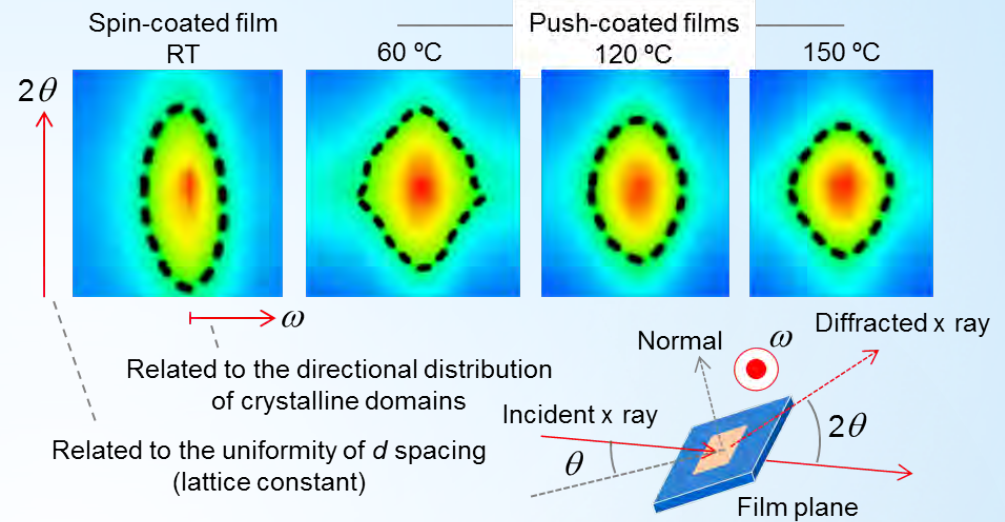


D体の低温構造の詳細と、相転移の機構を明らかに

High performance organic polymer transistors



New manufacturing technology for highly uniform thin films of organic polymer semiconductors without material losses by applying the semiconductor solution on a highly hydrophobic surface that strongly repels the solution was developed. The technology allows remarkably simple production of high performance thin-film transistors (TFTs) that are indispensable building blocks for information terminal devices such as electronic papers.



For evaluating the thin-film crystallinity, the synchrotron-radiated x-ray diffraction measurements were conducted.

有機薄膜デバイスの構造と特性の相関
未開拓な領域

薄膜回折計による評価