

4C18

有機強誘電体 TTF-CA における巨大な電子分極とその起源

(¹KEK 物構研 PF/CMRC, ²産総研, ³JST-CREST, ⁴東大院工, ⁵理研)

熊井 玲児^{1,2,3}, 小林 賢介¹, 堀内 佐智雄^{2,3}, 賀川 史敬^{3,4}, 村上 洋一¹, 十倉 好紀^{2,4,5}

Origin of Electronic Ferroelectricity in an Organic Ferroelectric TTF-CA with Large Polarization Directing Antiparallel to Ionic Displacement

(¹PF&CMRC IMSS KEK, ²AIST, ³JST-CREST, ⁴The Univ. of Tokyo, ⁵RIKEN)

Reiji KUMAI^{1,2,3}, Kensuke KOBAYASHI¹, Sachio HORIUCHI^{2,3}, Fumitaka KAGAWA^{3,4},

Youichi MURAKAMI¹, and Yoshinori TOKURA^{2,4,5}

【緒言】交互積層型電荷移動錯体 TTF-CA[1]は、典型的な中性-イオン性転移物質であり、高温中性相で TTF と CA の等間隔な一次元積層様式の構造を有するが、低温イオン性相ではドナー(TTF)からアクセプター(CA)への電荷移動を起こすと同時に積層方向に二量化した構造へと一次相転移を示す。相転移近傍で誘電率の発散的な増大が見られ、反転対称をもたない構造(Pn)へ対称性が変化することから、低温では強誘電相であることが知られていた。発見から 30 年以上たつ物質であるが、抵抗値が低いことに基づくリーク電流や絶縁破壊の問題などがあり、電場-分極履歴(P - E ヒステリシス)、あるいは焦電流の測定などが困難であり、強誘電相における分極の値は知られていなかった。低温における分子の価数($\rho \sim 0.6$)、及び分子の変位量が小さいことから、点電荷モデルによるイオン分極は小さいと考えられていたが、Berry 位相論に基づく第一原理計算から予測される分極の値が有機物としては比較的大きい $7 \sim 10 \mu\text{Ccm}^{-1}$ 程度であると報告があり[2]、その分極の値や分極発現機構が注目を集めていた。

今回、良質な単結晶の作成及び測定条件の詳細な検討により、TTF-CA における電場-分極履歴の測定に成功し、大きな分極値をもつことを確認するとともに、放射光回折実験によって得られた分子の変位と分極の方向の関係から、この物質における分極は単純な点電荷モデルでは説明できず、巨大な電子分極がその起源であることを明らかにしたので報告する[3]。

【実験】結晶は常法に従い、昇華精製したドナー分子、アクセプター分子を用いた共昇華によって作成した。放射光回折実験は KEK PF におけるビームライン BL-8A で行い、Si 単結晶(111)を用いた二結晶分光器によって単色化した X 線 ($\lambda = 1.55\text{\AA}$)を用い、イメージングプレートを用いて撮影した振動写真から回折強度の測定を行った。試料の冷却には、He 吹き付け型冷凍機を用いた。

【結果と考察】低温強誘電相における TTF-CA の電場-分極履歴を図 1 に示す。相転移($T_C = 81 \text{ K}$)近傍では結晶の抵抗値が低く、また低温では反転電場が大きくなるため観測が難しくなることから、限られた温度範囲のみで観測が可能であった。低温の結晶構造から予測される点電荷モデルでの分極値は、 $P = 0.3\mu\text{Ccm}^{-1}$ 程度であるが、図 1 からわかるようにこの結晶の分

極値は $P = 7 \mu\text{Ccm}^{-1}$ と、第一原理計算が予言する通り、大きな値を有することが明らかになった。

TTF-CA の示す大きな分極の起源として、イオン対による点電荷から生じるイオン分極に加え、電子の偏りによって生じる分極の寄与が考えられる。第一原理計算では、非磁性の基底状態を有するときには分極の方向がイオン分極の逆向きに生じると予言されており、TTF-CA における分極の方向を決定するために放射光 X 線回折実験を行った。X 線回折において、結晶が反転対称をもたない構造では、異常分散の寄与により Bijvoet 対(hkl と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$)の回折強度に差が生じるため、これを用いて結晶の絶対構造を決定することが可能である。強誘電体の結晶では一般に反転対称がないことから、外部から電場を印加して結晶中の分極の向きを揃えると、電場の方向、すなわち分極の方向と分子の変位の対応関係が明らかになる。TTF-CA 単結晶を用い、転移温度以上で電場を印加しながら冷却を行うことで分極を誘起させ、Bijvoet 対の回折強度 $I(101)$ と $I(\bar{1}0\bar{1})$ の変化を測定した。図 2 に示すように、転移温度以下でこれらの回折強度の差が明確に観測され、また、電場の印加方向を入れ替えることによって強度比が逆転する様子も見られた。観測された回折強度の比は低温の結晶構造から計算される値によく一致しており、結晶全体で単一の分極ドメインになっていることが確認された。いくつかの指数での回折強度の大小関係から分子の変位方向を決定したところ、点電荷モデルから予想される変位とは逆方向である、すなわち正電荷をもつTTF $^{\rho+}$ がプラス極側に、負電荷をもつCA $^{\rho-}$ がマイナス極側へ変位していることが明らかになった。このことは、イオン分極よりも 1 桁以上大きな分極がイオンの変位とは逆方向に生じたことを意味しており、TTF-CA における分極の起源がドナー・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。

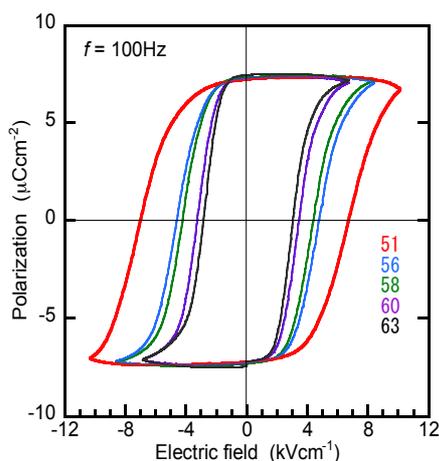


図 1. TTF-CA における電場-分極履歴

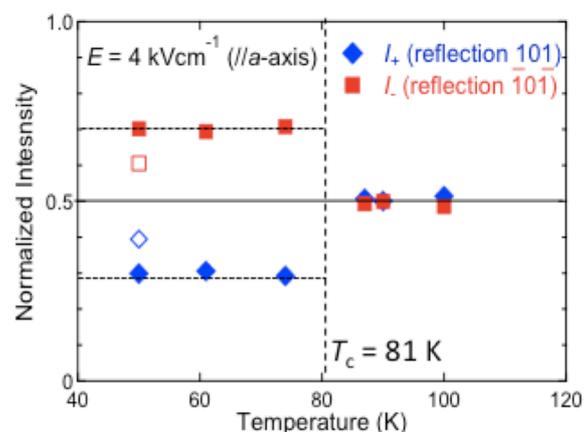


図 2. Bijvoet 対の回折強度比の温度依存性

References [1] J. B. Torrance *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 253 (1981). [2] G. Giovannetti *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 266401 (2009), S. Ishibashi *et al.*, *Physica B*, **405**, S338 (2010). [3] K. Kobayashi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 237601 (2012).