

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：35302
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2011～2014
 課題番号：23550170
 研究課題名(和文) 相関電子の結晶化により強誘電分極する有機伝導体の複合体薄膜創成による新機能探索

 研究課題名(英文) Exploration of new functionalities and fabrication of composite films of ferroelectric organic conductors polarized by crystallization of correlated electrons

 研究代表者
 山本 薫 (YAMAMOTO, Kaoru)

 岡山理科大学・理学部・准教授

 研究者番号：90321603

 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：新しい強誘電体として電子分極型の強誘電体の実現性が注目されている。我々は、有機伝導体 $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ 塩およびその関連物質がその概念に適合する物質であると考えている。本研究では、強誘電体の本質的特徴として重要な自発電気分極の存在の検証とその外部電場依存性を調べることを目的に、 $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ 塩の誘電率、および $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ 塩の焦電流観測を行った。その結果、前者からは、転移点における分極揺らぎによる誘電応答は残留電荷による効果より相対的に低いことが分かった。後者からは、 $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ 塩が自発分極していることが直接確かめられた。

研究成果の概要(英文)：Ferroelectrics polarized by electronic polarization draw attentions of researchers. We have claimed that an organic conductor $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ and its relatives are the matters exemplifying the idea of the novel class of ferroelectrics. In the present research, we performed dielectric constant measurements of $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ for radio frequency, and pyroelectric current measurement in $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ using an ac method by modulating sample temperature.

研究分野：分子性固体物性

キーワード：有機伝導体 分子性固体 強相関電子系 強誘電体 電子強誘電性 電荷秩序 焦電気

1. 研究開始当初の背景

強誘電体は自発電気分極をもつ焦電体であり外部電場によって分極の方位が反転する双安定性をしめす。電力や応力、熱などのエネルギーを相互に変換するなど興味深い性質しめすことから様々に利用されているが、強誘電体の定義とされている分極反転特性の応用範囲は限られてきた。その原因の一つが、分極反転時に結晶構造の変調が伴われデバイスの寿命や駆動速度が制限されてしまうことにある。

一方、我々は、有機伝導体の1つにおいて金属-絶縁体転移に伴って結晶の巨視的な反転対称性が破れる現象を発見した。この転移の実態は、通常の強誘電体における結晶構造転移とは大きく異なり、電子相関に駆動された電荷秩序である。近年、古典的な強誘電体においても、電気分極における共有結合性、すなわち電子分極の重要性が理論的に注目されているが、上のような物質は巨視的電気分極が電子分極だけに帰着できるという意味で新しく、その実現・探索は基礎と応用面で重要である。

このような電子型強誘電体の可能性を追求するためには、反転非対象な電荷秩序状態を発現する物質群を拡大しつつ、(あ)これらの電気分極を観測・定量して電荷分布の外部パラメータ依存性を理解すること。(い)さらに、その外部電場効果、特に分極反転に十分な高強度の電場に対する分極応答の理解した上で、(う)電子構造の特徴を踏まえた新機能の開拓が重要であると認識するに至った。

2. 研究の目的

上記(い)のためには電気分極発生の観測が直接的であるが、注目している電子分極型の強誘電体は不可避免的に残留伝導度が高いと考えられ、分極発生の確認に必要な電場印加が難しい。しかも有機単結晶は機械的に脆弱であり、機械的な試料整形を行うことができないので強い電場を一様に印加することが難しい。

本研究に先立つ研究で我々は電場印加を必要としない光学的な手法を採用し、電荷秩序転移による巨視的な反転対称性の破れを曖昧さなく確認することができた。これにより(あ)が可能になった一方で、(い)、(う)が課題として残されてしまった。そこで本研究では、有機伝導体のような高伝導物質にも適用できる電気分極の直接観測手法の開拓を行うことを第一目標と定めた。その上で、分極反転を目指した高電場印加を行うことを念頭に薄膜試料の作製を行って外部電場効果を調べることで電子型強誘電体をもつ新規機能性の探索を目指した。

3. 研究の方法

(1) 誘電率測定

物質の電気分極は分極の変化に伴う変位電流により定量される。強誘電体の場合、電場印加による強制相転移を周期的に発生させて伴われる変位電流を観測するソーヤ・タワ法が汎用されている。しかし、分極反転には高電場の印加が必要であり、高伝導物質の場合ジュール熱発生や絶縁破壊による試料損傷が問題となるため、実行条件の把握が不可欠である。本研究では、分極反転の実行に先行して、印加電場による分極反転の兆候を確かめることを目的に、低周波の誘電率測定を行った。

実験には LCR メータを用いラジオ周波数における複素誘電率の実部および虚部を同時測定した。試料には、関連物質の中で特に電気抵抗が高く残留伝導度が低いと考えられる α' -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 塩を選び、印加電圧の上限に注意しながら検討を行った。試料の単結晶はサファイア基板上にグリースで1点止めし熱伝導型の冷凍器によって温度制御した。単結晶の縁にカーボンペーストを塗布し、金リード線と接着して測定を行った。

(2) 温度変調焦電流測定装置の作製

本研究では(1)に引き続き薄膜作製を行い、作製した薄膜試料に対し分極反転を試みる予定であった。しかし、誘電測定によって分極揺らぎおよびその外部電場依存性が小さいことが明らかとなり、すくなくともラジオ周波数領域での分極反転は困難が予想された。このため、電気分極を検知する他の方法について検討を行うこととした。

分極反転測定以外の電気分極観測手法としては温度相転移に伴って発生する変位電流である焦電流の測定が考えられる。焦電流法は電場印加する必要がないため高伝導物質への適合性が期待できるが、研究対象としている物質は元来的に高伝導な物質であるため、期待通り電気分極を発生していてもその大きさは従来の強誘電体よりも小さいと予想される。しかも、試料とする物質の結晶は小さく整形も実質的に不可能であるため、信号強度はごく微弱な程度に限定されると考えられる。

そこで本研究では、可能な限り高感度の測定系を準備するために微弱信号の高感度測定に常用される交流法の適用を計画した。研究対象の試料サイズ、強誘電性転移の発現温度等の条件を考慮して、光照射によって温度を変調させる温度変調法を採用することとした。作製した装置は代表的な強誘電体を標準試料として有効性を評価した。

(3) α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 塩の焦電流

(2)で構築した焦電流測定装置を用い電子型強誘電体の電気分極観測を試みた。試料には α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 塩単結晶を用いた。温度に依存する電気信号には熱電能を初めとする焦電流以外の成分も混入する。熱電能は温度差によって発生するのでリード線も含

めた測定試料全体を一様に温度制御することで抑制できるはずである。しかし、現実には光照射や熱拡散の不均一性のため完全に抑制することは困難であった。本研究では焦電流との動的応答の差に注目して分離を試みた。

(4) 複合体薄膜作製

電気分極反転には高強度の電場印加が必要となる。単結晶試料を用いた実験は基礎理解面では優れるが、絶縁破壊の制御が難しく極限的な電場印加には適さない。そこで、絶縁性の高い高分子樹脂に結晶試料を粉碎して混合する複合膜の作製を検討していた。ところが、(1)の研究結果から分極反転の実施に困難が予想されたことから(2),(3)を研究計画に加えたため、現在まで(4)には至っていない。今後、分極反転が可能と期待出来る物質が発見された場合、薄膜作製を実施する予定である。この試料を(1)や(2)で準備した物性装置に適用することで非線形誘電率や分極反転のための抗電場等、この非従来型強誘電体がもつ新規機能性を探索する。

4. 研究成果

(1) α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ 塩の誘電率

この塩は反強誘電的な中間相を経て反転非対称な相へ変化する。注目すべき点は、反転非対称転移は、すでに絶縁化している反強誘電的な相から進行することにある。分極反転は外部電場により電気分極が非弾性的に変化する現象なので分極揺らぎによる大きな誘電応答が発現の前提条件となるが、電子強誘電体の候補物質は金属相から強誘電転移するために、分極揺らぎが大きい転移温度の周辺では伝導度が高く誘電率測定が困難である。転移点付近で既に絶縁化しているこの塩は、この障害を解決する好適な物質と考えられる。

図1は室温から40 Kで観測した伝導面に垂直方向のキャパシタンスの温度依存性である。1 kHz未満の周波数データは、100 K以上の温度領域で垂直的な温度依存性を示している。これは試料の誘電率とは無関係の、電極界面による効果である。これらの挙動を除外すれば、反強誘電性転移点である206 K、および、最も注目している強誘電転移点の160 Kにおいて、顕わな誘電異常は見られていないことが分かる。一方、強誘電性転移点のより低温領域に、リラクサーで観測されるような誘電分散を伴うピーク構造が観測されている。実際にその信号の温度依存性はリラクサーに適用されるVogel-Fulcher則によって再現可能であることも確認された。

しかし、本系の場合、微視的な秩序の発生温度と言われているFulcher温度周辺では物性測定において何ら異常は観測されていない。しかも、長距離秩序点である160 Kより遙か低い温度であることからこの温度が電

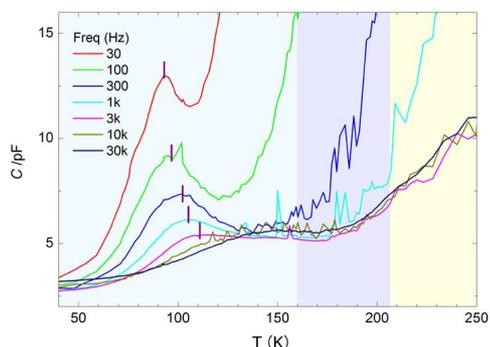


図1 伝導面垂直方向で測定した α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ 塩の誘電率の温度依存性

気分極と無関係であることが強く示唆される。定量解析の結果、このピークの温度依存性は伝導電子の熱活性化モデルでも説明出来てしまうことが判明し、観測された信号は真の誘電応答ではなく電気伝導度の温度依存性と考える方が合理的と考えられる。すなわち真の誘電応答は、電動成分による非本質的な誘電応答に比べ小さい値でしかないと意味する。

巨視的な電気分極の電場微分である誘電率は、電気分極が電場応答を示す際には大きな値となるはずである。今回の実験結果は、自発分極そのものが小さいかあるいはその電場応答が小さいことを意味しており、この系での分極反転の実施が困難であることを示唆している。

なお、同様な誘電異常は有機伝導体に限らず高伝導体の誘電観測にしばしば報告されており、その起源が議論されている。強誘電性相転移が高温に存在する本系の実験結果は、観測された誘電異常が真の分極による応答ではないことを明瞭に示す例として重要と考えられる。

(2),(3) α' -(BEDT-TTF)₂I3 塩の焦電流

上記のように、強誘電転移温度においてすでに絶縁体である α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ 塩においても誘電応答は極めて小さく、分極反転を可能とする分極の揺らぎが小さい、あるいはそもそも電気分極が小さく外部電場効果が得られにくいことが分かった。当初の研究計画では、電気分極を持つことを確認した物質を薄膜化して分極反転を試行する予定であったが、この実験事実は、少なくとも誘電測定を行ったラジオ周波数領域で分極反転を実現することが極めて困難であることを示唆している。そこでこの計画を一旦棚上げし、より低周波、あるいはDC条件での分極の観測と分極反転の実現に向けて、研究計画を修正した。

実験方法で示したように、分極反転に代わる電気分極の直接観測法として焦電流測定が挙げられる。我々は、微小信号測定のため変調測定の実施を計画し、冷凍器を用いた低温測定に対応させることができるよう非

接触で試料加熱を行う光照射型の温度変調焦電流測定装置を作製した(図2)。

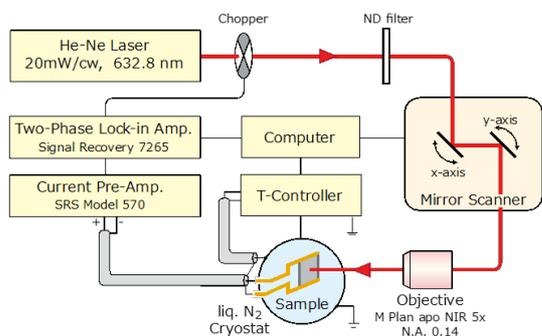


図2 光照射型温度変調焦電流測定装置

この装置を用い、有機伝導体-(BEDT-TTF)2I3塩の焦電流観測を試みた。図3はこの塩の単結晶を用いて測定した熱誘起電流の温度依存性である。実験値は転移温度である135 K付近で大きな強度変化を示しているが、転移温度から大きく高温側に離れた領域ですでに信号が観測されていることから、転移点で最大となることが期待される焦電流とは無関係の信号であることを示唆し、熱電能に由来する電流が寄与していると考えられる。この信号は低周波での実験値をほぼ支配しているとみられるが試料温度の変調周波数を高めるにつれて抑制されていた。一方、この変化と同調して新たな構造が転移温度近くに顕在化する様子が観測された。種々の解析によりこの電流成分が焦電流であると結論された。

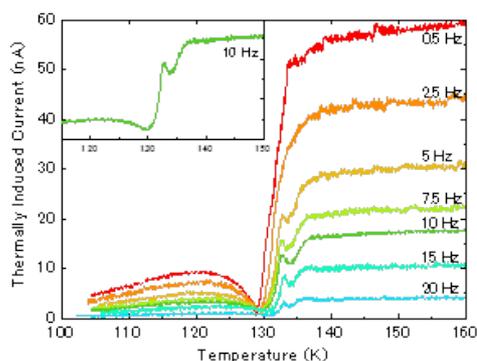


図3 光照射温度変調法により観測された-(BEDT-TTF)2I3塩の熱誘起電流

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 5件)

K. Katono, T. Taniguchi, K. Ichimura, Y. Kawashima, S. Tanda, and K. Yamamoto, "STM observation of charge stripe in metallic phase of α -(BEDT-TTF)2I3", 査読有, Physical Review B, 91 (2015) 125110 DOI: 10.1103/PhysRevB.91.125110

Takahiro Ishikawa, Yuto Sagae, Yota Naitoh, Yohei Kawakami, Hirotake Itoh, Kaoru Yamamoto, Kyuya Yakushi, Hideo Kishida, Takahiko Sasaki, Sumio Ishihara, Yasuhiro Tanaka, Kenji Yonemitsu & Shinichiro Iwai, "Optical freezing of charge motion in an organic conductor", 査読有, Nature Communications, 5 (2014) 5528 DOI: 10.1038/ncomms6528

Hirotake Itoh, Keisuke Itoh, Kazuki Goto, Kaoru Yamamoto, Kyuya Yakushi and Shinichiro Iwai, "Efficient terahertz-wave generation and its ultrafast optical modulation in charge ordered organic ferroelectrics", 査読有, Applied Physics Letters, 104 (2014) 173302. DOI: 10.1063/1.4871735

N. Yamamoto, R. Kondo, H. Maeda, and Y. Nogami, "Interplay of Charge-Density Wave and Magnetic Order in Ternary Rare-Earth Nickel Carbides, RNiC2 (R=Pr and Nd)", 査読有, Journal of Physical Society of Japan, 82 (2013) 123701. DOI: 10.1143/JPSJ.66.1097

Lee, S. C.; Ueda, A.; Kamo, H.; Takahashi, K.; Uruichi, M.; Yamamoto, K.; Yakushi, K.; Nakao, A.; Kumai, R.; Kobayashi, R.; Nakao, H.; Murakami, Y.; Mori, H.

"Charge-order driven proton arrangement in a hydrogen-bonded charge-transfer complex based on a pyridyl-substituted TTF derivative", 査読有 CHEMICAL COMMUNICATIONS, 48 (2012)8673 DOI: 10.1039/c2cc34296k

〔学会発表〕(計 4件)

山本 薫, "電子型の強誘電性を示す有機伝導体の分極ドメインイメージング", 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 09 月 07 日, 中部大学春日井キャンパス

山本 薫, “有機伝導体における分子振動の倍音発生と電子型強誘電性”, 光・量子デバイス研究会「ナノバイオに関わる原子構造体の機能発現」(招待講演), 2014年03月03日, 東京理科大学神楽坂キャンパス

近藤隆祐, 前田浩之, 野村勝史, 野上由夫, “希土類化合物 $RNiC_2$ ($R=Y, Ho, Er$) の構造相転移”, 日本物理学会春季大会, 2014年03月27日, 東海大学

山本 薫, “強誘電性逐次転移をしめす'- (BEDT-TTF) $_2$ Br $_2$ 塩の誘電緩和”, 日本物理学会 2012年秋期大会 2012年09月18日, 横浜国立大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 薫 (YAMAMOTO, Kaoru)
岡山理科大学・理学部・准教授
研究者番号: 90321603

(2) 研究分担者

近藤 隆祐 (KONDO, Ryusuke)
岡山大学・自然科学研究科・准教授
研究者番号: 60302824