超分子強誘電体フェナジン-クロラニル酸の 逐次相転移と強誘電ドメイン状態

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 熊井玲児

東京大学大学院工学系研究科 賀川史敬

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 堀内佐智雄

Reiji KUMAI, Fumitaka KAGAWA and Sachio HORIUCHI: Successive Phase Transitions and Ferroelectric Domain State in Supramolecular Ferroelectric Phenazine-Chloranilic Acid

Through the combined studies of temperature- and pressure-dependent dielectric permittivity and X-ray diffraction, ferroelectric cocrystals of phenazine with anilic acid have been characterized by the interplay between the successive structural transformations and solid-state acid-base (proton transfer) reactions. Ferroelectric domain-wall motions associated with local proton rearrangement and collective proton relay have been revealed by the piezoresponse force microscopy.

1. はじめに

強誘電体では、自発分極の保持／反転機能が省エネルギーな不揮発性メモリとして近年開花し注目を集めているほか、古くから圧電センサー、アクチュエーター、キャパシター、熱センサー、光学素子など幅広い用途が見出されてきた。^{1),2)} その中核を担う $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) などの高性能な材料の多くが有毒な鉛を高濃度で含有し、代替材料の開発が急務であるなか、非鉛系強誘電体の開発では、希少金属(タンタル、ニオブ、ビスマスなど)も多用されている。一方、豊富で安全な元素だけで構成される有機物は、軽量で形状自由度をもち、印刷プロセスなどに適応できる、低環境負荷、省エネルギーの革新的機能材料の候補としても期待されている。有機分子のみで構成される強誘電体は、近年まで圧電機能が利用されるポリフッ化ビニリデン(PVDF)など少数の高分子に限られていた。われわれは、電子またはプロトンの授受(ドナー-アクセプター)機能を利用した、新たな強誘電体開発手法³⁾を考案し、この数年間に20種超もの新規強誘電体を見出した。特に2010年には、自発分極がチタン酸バリウムに迫るクロコニ酸($\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$)、⁴⁾2012年には強誘電性や反強誘電性を示す多数のイミダゾール⁵⁾を見出し、材料開発研究は新たな段階を迎えている。

本誌で取り上げるフェナジン(Phz)-クロラニル酸(H_2ca) (図1)とは、水素結合上のプロトン授受を特徴とし、塩基と二塩基酸との共晶化合物として初めて強誘電性を見出した物質³⁾である。発見当時(2005年)、キュリー

点が室温に近い(-20°C)こと、有機物質としては大きな誘電率(最大2000~3000)を示すこと、動作電場がきわめて低い(1 kV/cm以下)こと、非極性の中性分子から大きな自発分極を現す特徴などが注目された。その後の研究により、強誘電性にかかわる相転移機構や構造変化そのものが特異で複雑な挙動を示すことも明らかとなった。良質で大型の結晶が容易に得られることもあり、逐次相転移や圧力誘起現象を見出すとともに、その微視的メカニズムの解明に放射光X線回折や中性子回折などを駆使し取り組んできた。その結果、強誘電性や逐次相転移の起源が、固体中の酸-塩基反応として理解でき、それが分子配列の特徴により強く影響を受けていることが明らかとなった。

強誘電体の新たな機能発現や高機能化を追究するうえ

図1 Phz- H_2xa の(a)化学構造と(b)結晶構造。(Chemical and crystal structures of Phz- H_2xa .) 自発分極は紙面に対し垂直(b 方向)に現れる。

で、結晶構造といったミクロな視点だけでなく、分極方向を揃えた局所的領域、すなわちドメイン (分域) がどのように分布し、電場に対し応答するかといった、メゾスコピックなスケールでの理解を深めることも重要である。そこで、今回われわれは、ドナー-アクセプター型の有機強誘電体では初めて、走査型圧電応答顕微鏡 (またはピエゾ応答力顕微鏡, 略してPFM) によるドメイン観察も行った。本稿では、フェナジン (Phz)-クロラニル酸 (H_2ca) の逐次相転移と強誘電ドメイン状態に関する最新の知見を紹介したい。

2. 逐次相転移と構造的起源

2.1 常誘電相と強誘電 FE-I 相の結晶構造

Phz- H_2ca および臭素置換体ブロマニル酸との共晶 (Phz- H_2ba) はそれぞれ、キュリー点 $T_C^I = 253$ K と 138 K において大きな誘電率ピークを伴う強誘電体である (図2).³⁾ 強誘電状態における分極の構造起源を明らかにするために、放射光 X 線および中性子を用いた単結晶構造解析を行った。放射光 X 線構造解析は、KEK フォトンファクトリー (PF) の BL-8A に設置された大型湾曲 IP 回折計を用い、中性子構造解析は日本原子力研究開発機構の改造 3 号炉 (JRR-3) に設置された 4 軸回折計 FONDER を用いて行った。X 線回折振動写真と格子定数の温度変化^{3),6)} から、Phz- H_2ca および Phz- H_2ba とともに室温から T_C^I までの常誘電 (PE) 相は、分子内に反転対称をもつ構造 (単斜晶系, 空間群 $P2_1/n$) をとること、 T_C^I 以下では単位胞は変化せずに $h0l$ ($h+l = \text{odd}$) 反射が現れ、 n 映進面と反転対称性を失うこと (単斜晶系, $P2_1$) が明らかになった。この強誘電相 (以下 FE-I 相と呼ぶ) の結晶構造解析の結果, [110] および $\bar{1}\bar{1}0$ 方向 (図1b中の太い矢印) に連なる二本の水素結合鎖は各々極性を持ち、互いに b 軸に平行な 2 回螺旋操作で関係づけられることがわかった。鎖の極性は a, c 成分が相殺され、 b 軸方向にのみ自発分極が発現する電気測定結果とも対応している。

水素結合部位の非等価性が分極発生の起源になっているものと推測し、マキシマムエントロピー法 (MEM) による電子密度分布解析を行った。⁷⁾ 実際に、二カ所の水素結合部位には、酸素-窒素原子間の電子密度分布に大きな差があることがわかった。原子間距離 d_{NO} が長い (2.75 Å) 結合サイト (図3a) に比べ、距離の短い ($d_{NO} = 2.68$ Å) サイトでは電子密度の大きな領域が窒素原子の近くまで広がって分布していた (図3b)。これは、水素結合が強化され水素原子由来の電子密度が結合中心に伸びたことを表す。⁷⁾ この状況は水素原子核を直接観測する中性子構造解析からも明らかになっており、一方の水素原子核が水素結合に沿って窒素原子に向かって無秩序性を帯びつつ重心位置が移動している様子が観測できた (図3c)。⁶⁾ この温度範囲では X 線、中性子構造解析とも、完全なイオン性

図2 Phz- H_2ca の誘電特性と赤外スペクトルの温度変化. (Dielectric properties and infrared spectra of Phz- H_2ca at various temperatures.) (a) 誘電率. 挿入図は Phz- H_2ca の電場-分極特性と逐次転移による誘電異常. Phz- H_2ca の (b) C-O 伸縮振動子強度, (c) C=O および C-O 伸縮モードについて中性 H_2ca と Hca^- との吸収スペクトルの比較 (室温), (d) 反射率から得た誘電スペクトル虚部の温度変化.

図3 中間強誘電 (FE-I) 相における Phz- H_2ca の構造. (Molecular structure of Phz- H_2ca in FE-I phase.) (a) (b) 非等価な二カ所の水素結合部位における X 線結晶構造解析より得られた電子密度分布. (c) 中性子構造解析により決定した H_2ca 分子および水素結合している窒素原子の結晶構造.

構造 ($NH^+ \cdots O^-$ 型水素結合) までのプロトン移動は認められない。同様に、Phz- H_2ca の赤外線スペクトルでは、C-O 伸縮振動モードが FE-I 相で徐々に強度を増していくものの (図2b と 2d), Hca^- 一価のイオン性種の吸収強度には達していない (図2c と 2d)。⁸⁾ Phz- H_2ba でも、Phz- H_2ca に比べ変位 (イオン性の度合い) が小さいものの、中途半

端な水素変位という、FE-I相における分極の構造起源については同様であると考えられる。

2.2 逐次相転移と最低温における結晶構造

さらに低温側の挙動を見てみよう。Phz-H₂caでは、キンク状の2つの誘電異常(図2a挿入図の T_c^{IC} , T_c^{II})が見られ、この温度以下では分極履歴曲線の抗電場は急激に増加した。焦電流法で得た自発分極値(約2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)も、 T_c^{IC} , T_c^{II} でも大きく変化せず、強誘電状態が持続していることを示した。⁹⁾X線回折写真によると、 T_c^{IC} で不整合構造(FE-IC)がいったん形成された後、 T_c^{II} で超周期をもつ新たな構造(FE-II)相が現れることがわかった。Phz-H₂caでは、FE-II相が常圧の基底状態であり、 $h + 1/2$ $k + 1/2$ $l + 1/2$ なる超格子反射は、PE相やFE-I相の4倍の格子体積をもつC底心(または結晶学的に等価で元の8倍の体積をもつ単純格子)の形成を表している。⁹⁾強誘電性も考え合わせ、FE-II相の空間群は反転対称のない $C1$ と決定できたが、結晶構造解析では残念ながら水素の位置までは特定できなかった。ただし赤外スペクトル(C-O伸縮モード強度)から不完全なイオン性が示唆されていることや(図2),⁸⁾空間群の要請を考慮した結果、H₂caからPhzにプロトン移動して生成したイオン性のペア(Hca $\cdots$ HPhz $^+$)からなる水素結合鎖と、中性分子のみからなる鎖(H₂ca $\cdots$ Phz)が1:1で生成し、それらが b 軸方向に交互に積層しているというモデルが浮上した。¹⁰⁾この場合、FE-I相で変位水素原子の温度因子が無秩序性を帯びていた中性子構造解析の結果⁶⁾は、プロトンの秩序-無秩序として基底状態と関連づけができよう。すなわち、変位方向に異常に伸びた楕円体を、中性とイオン性分子がとる水素原子位置の平均分布としてFE-II相の予兆と考えるのである。なお、イオン性の分子が中性分子と交互に積層する理由として、最近接のイオン間に働く強いクーロン反発の低減が考えられる。同様の中性-イオン性周期配置モデルは、電荷移動錯体における中性-イオン性相転移系でも提案されている。¹¹⁾現在、大強度陽子加速器施設(J-PARC)におけるパルス中性子源を用いた構造解析によるプロトン位置の特定を計画しており、これにより詳細な分極機構が明らかになると期待している。

一方、Phz-H₂baでは、前節のように中間強誘電(FE-I)相まではPhz-H₂caの場合と同様の構造変化を示したものの、不整合相(FE-IC)と最低温相の構造は、異なっていた。⁷⁾基底状態は、 $h \pm 1/3$ $k \pm 1/3$ l に超格子反射を現す三倍の超周期構造を形成しており、以下FE-III相としてFE-II相とは区別する。Phz-H₂caに比べ、FE-I相での水素変位、すなわちイオン性の寄与が小さいこと(図2b)を考え合わせると、FE-III相の3倍周期は、例えば中性とイオン性の水素結合鎖が2:1比で周期配置したシナリオが思い浮かぶ。¹⁰⁾

2.3 圧力誘起相転移および温度-圧力相図と超周期構造

KH₂PO₄(KDP)などの多くの水素結合型誘電体では、静

図4 誘電測定より作成した相図と高圧下における超格子反射強度の温度依存性。(Phase diagrams of Phz-H₂ca and temperature dependence of superlattice peak intensities of Phz-H₂ba under high pressure.) (a) Phz-H₂ca, (b) Phz-H₂baの温度-圧力相図。(c) $P_{\text{load}} = 0.48$ GPaにおけるPhz-H₂baの超格子($h0l$ および $1/2$ $1/2$ $1/2$)反射強度の温度依存性。

水圧の下、水素結合している二原子間の距離が縮んでプロトン移動に対するポテンシャル障壁が低下し、秩序相(強誘電相)が不安定化する。一方、格子が柔らかく異方的な有機分子結晶では、水素結合以外にも、水素結合鎖間や分子積層方向の配列も大きく変調を受けるため、誘電転移温度の圧力依存性は必ずしも自明ではない。実際に、プロトン移動型強誘電体である5,5-ジメチルピリジン-ヨードニル酸塩では圧力によって転移温度が減少するが、¹²⁾Phz-H₂ca結晶では、圧力によって転移温度の上昇が観測された。後者での転移温度の圧力依存性は、単調ではなくしかも置換ハロゲンによって異なる。誘電率の温度・圧力依存性から得られたPhz-H₂caとPhz-H₂baの温度-圧力相図¹⁰⁾を図4に示す。圧力の増加に伴い、Phz-H₂caでは、 T_c^I , T_c^{II} ともに緩やかに上昇し、極大を迎えた後に下降に転じた(図4a)。この挙動は、分子積層方向と水素結合鎖間方向、さらには水素結合鎖内の相互作用が拮抗した結果と考えられる。一方、Phz-H₂baの場合は、圧力の増加に伴って T_c^I が大きく上昇する一方、 T_c^{II} は一度上昇した後すぐに下降し、0.3 GPa付近で極小を示して、これ以上の圧力ではPhz-H₂caと同様の圧力依存性を示した(図4b)。この0.3 GPa付近での異常の起源を探るために、高圧低温で放射光X線回折実験を行った。測定はベリリウム製シリンダーを用いたクランプ型圧力セル¹³⁾を用い、振動写真法により行った。温度の制御はHe循環型クライオスタットによって行い、圧媒体にはDaphne #7373を用いた。クランプ型セルの場合、低温では圧媒体の収縮に伴い結晶にかかる圧力が低下するため、以下では測定温度における圧力の換算値 P を、室温において印加した圧力の値 P_{load} とは区別する。

図5 Phz-H₂faにおける圧力誘起強誘電転移。(Pressure induced ferroelectricity in Phz-H₂fa.) (a) Phz-H₂faの温度-圧力相図。図中点線は高圧X線測定を行った際の温度変化による圧力変化を表す。(b) $P_{\text{load}} = 0.89$ GPa, (c) $P_{\text{load}} = 1.09$ GPaにおける超格子反射 ($h0l$ および 2 倍周期, 3 倍周期) 強度の温度依存性。

室温において $P_{\text{load}} = 0.48$ GPa を印加して振動写真の温度依存性を測定したところ、低温 ($T = 37$ K, $P \sim 0.3$ GPa) では Phz-H₂ca と同様の 2 倍周期 ($q = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$) の反射が観測された。また、 $T < 200$ K の温度領域では、常圧の場合と同様に n 映進面の消失に対応する $h0l$ ($h + l = \text{odd}$) 反射が観測された。これらの反射強度の温度依存性は図 4c に示したとおりであり、この結果から、Phz-H₂ba 結晶の高圧下 ($P > 0.3$ GPa) での構造変化は、Phz-H₂ca の常圧の場合と同じであることが明らかになった。すなわち、高圧領域では、Phz-H₂ba の場合も中性とイオン性の 1 : 1 共存が安定になることを示している。

また、フッ素置換体 Phz-H₂fa の結晶は常圧では温度によって相転移を示さない。理由として、H₂fa は H₂ca や H₂ba に比べて pK_a 値が若干大きい (酸性度が低い) ことで、プロトン移動を抑制したためと考えられる。Phz-H₂fa 結晶の静水圧下における誘電率の温度特性から、0.5 GPa 以上の圧力で強誘電相が出現した。高圧下では、Phz-H₂ba とよく似た相図 (図 5a) が現れた。¹⁰⁾ 高圧下の構造変化を明らかにするために単結晶 X 線回折測定を行ったところ、中間相では $h0l$ ($h + l = \text{odd}$) 反射が現れ Phz-H₂ca の FE-I 相と同じ構造が確認できた。最低温相では、 $0.7 < P < 0.8$ GPa の場合には 3 倍、 $P > 0.8$ GPa の場合は 2 倍の超周期構造が観測された。各々の超格子反射の逆格子ベクトルは、 $q = (1/3 \ 1/3 \ 1/3)$, $(2/3 \ 2/3 \ 2/3)$ および $q = (1/2 \ 1/2 \ 0)$ であり、Phz-H₂ba の場合とは水素結合鎖間 (llc 軸) の周期が異なるものの、 ab 面内の超周期構造は同じであることが示された。また、超格子反射強度の温度依存性は図 5b ($P_{\text{load}} = 0.89$ GPa) および図 5c ($P_{\text{load}} = 1.09$ GPa) に示す

図6 Phz-H₂xa の温度-圧力相図の模式図。(Schematic representations of the phase diagram.) 各相における ab 面に平行な一分子層を中性 (白抜き) とイオン性分子 (黒色) の周期配置を模式的に表す。

とおりであり、相境界と超格子反射の出現がよく対応していることがわかる。¹⁰⁾

以上のように、Phz-H₂xa では、温度および圧力変化により逐次相転移が誘起され、多様な強誘電相が出現した。各々の温度-圧力相図は、低圧側から H₂fa, H₂ba, H₂ca の順に配置することで、図 6 のように一般化することができる。圧力を加えるか低温にすることで、プロトン移動 (イオン性) の度合いが増していき、一定のイオン性に達したところで、強誘電相が誘起された後、さらにイオン性が増すと基底状態の周期は 3 倍から 2 倍周期へと変化する状況が見て取れよう。一連の Phz-H₂xa の強誘電性は、プロトン移動に基づく一種の「中性-イオン性相転移」の様相を呈しており、分子の静電的相互作用も相まってさまざまな構造相が現れたものと解釈してよいだろう。

3. 強誘電ドメインと誘電応答

強誘電体は一般に、試料表面における分極電荷が作り出す反電場や結晶中の不純物などの影響のため多ドメイン状態を形成し、バルクや薄膜の物性はしばしばドメイン壁の存在に大きく依存することが知られている。¹⁴⁾ また、強誘電ドメイン壁の電場駆動は強誘電体メモリ FeRAM の動作原理とも深く関連することから、ドメイン壁の研究は、基礎学理、応用の両面から見て重要な課題と言ってよいだろう。ここでは Phz-H₂ca が示す物性にどのようなドメイン壁が効いているかを見ていく。

1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz の 4 種類の周波数の交流電場を用いて測定した比誘電率の温度依存性を図 7a に示す。¹⁵⁾ 253 K 付近において強誘電転移に伴う顕著なピークを示すのは前述のとおりであるが、周波数依存性の測定を通じて新たに得られた知見は、PE 相においては誘電応答に周波数依存性 (誘電分散という) が見られないのに

図7 さまざまな周波数における誘電率の温度依存性。(Temperature dependence of dielectric constant measured at various frequencies.) (a) 直流バイアス電場 E_{dc} を印加せずに測定したもの。(b) 直流バイアス電場下 ($E_{dc} = 170$ V/cm) で測定したもの。測定周波数は誘電率が大きいものから順に、1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz.

対し、FE-I 相においては顕著な誘電分散が見られることである。比誘電率は周波数が高くなるにつれ小さくなることから、低周波 (~ 10 kHz 以下) の交流電場には応答できるが高周波 (~ 1 MHz 以上) のものには応答できない“何か”がFE-I 相の誘電応答を担っていることを窺わせる。観測された誘電分散は、1 kHz $\sim$ 1 MHz という、格子振動よりもはるかに遅い時間スケールをもち、かつ強誘電相においてのみ現れるという特徴を有することから、われわれはその起源がドメイン壁の運動にあるものと考えた。これを検証するべく、次に直流バイアス電場下における比誘電率の温度依存性を測定した。一般に直流バイアス電場は、それと平行な向きの分極をもつドメインを安定化させるため、これによって単一ドメイン (に近い) 状態の強誘電相における誘電応答が検出できるものと期待される。結果を図7bに示す。図7aにおいて見られていた巨大な応答および誘電分散が、直流バイアス電場下ではともに大きく抑制されていることがわかる。この変化からFE-I 相における誘電応答が多ドメイン状態に起因している、すなわち交流電場によって駆動されるドメイン壁の運動にあることが強く示唆される。

それでは実際にPhz-H₂caは顕著な多ドメイン状態を形成しているのだろうか？ また、その典型的なサイズはどの程度だろうか？ 誘電率などのマクロな物理量の測定からは答えを得ることが難しいこれらの疑問をドメインの実空間観測によって明らかにしたいという思いから、われわれは走査型圧電応答顕微鏡 (PFM) をこの系に適用してみることにした。しかし、PFMの水素結合型有機強誘電体への適用は、新規物質であるがゆえにこれまでに報告例はなく、今回が初の試みであった。

PFMに馴染みのない読者も多いと思われるので、ここでその原理について簡単に解説したいと思う [詳しくは文献^{16),17)}を参照されたい]。PFMは、強誘電体が一般に日本結晶学会誌 第55巻 第2号 (2013)

図8 bc 面内におけるPFM像。(PFM images of the bc plane.) スキャンサイズは $1.4 \mu\text{m}$ 角で、測定は250 Kで行った。(a) 初期状態。(b) 2時間後。白黒のコントラストは強誘電分極の向きが b 軸に対して、平行または反平行であることを表している。

(逆) 圧電効果 (電圧を印加すると試料が歪む効果) を示すことを利用して分極の向きを可視化する手法で、測定の際には先端の非常に鋭い導電性カンチレバーを試料表面に接触させた状態でカンチレバーより電場を印加する。すると(逆) 圧電効果によって試料表面には主に分極方向に沿って局所的な歪みが誘起され、この歪みの向きをカンチレバーで検知することで、各場所における分極の向きを可視化することができるという仕組みである。すなわち、PFMでドメインを可視化できるか否かは、カンチレバーの変位の大きさが鍵となる。実際に測定してみてわかったことであるが、Phz-H₂caは、(逆) 圧電効果がPZTやBaTiO₃などの典型的な無機物強誘電体に比べ小さく、PFMの対象としては難しい部類に入る。この測定上の困難を克服すべく、サンプル本来の圧電歪みが小さくともカンチレバーの変位自体は大きくすることのできる、共振PFMを採用した。¹⁸⁾

Phz-H₂ca結晶は、分極を面内に含む結晶面が成長するため、ここでは面内の歪みを検知する面内PFM測定を T_c 直下の250 Kにて実施した。得られた $1.4 \mu\text{m}$ 角スキャンのPFM像を図8aに示す。¹⁵⁾ Phz-H₂caが一軸性強誘電体であることから期待されるように、分極軸 (b 軸) に平行または反平行の分極をもったドメインを反映して、2種類のコントラストがサブミクロンスケールで明確に得られており、水素結合型有機強誘電体において初のPFM像が得られたと言える。これはカンチレバー共振の利用などによって信号強度を上げる工夫さえすれば、有機強誘電体においてもPFMが十分威力を発揮することを実証したものであり、この成功を契機として、ごく最近、二軸性の有機強誘電体メチルベンゾイミダゾールにおいて、90度ドメイン構造をも可視化することができた。⁵⁾

さて、PFM測定を進めていくうちに、われわれはドメイン構造が時間変化していることに気が付いた。図8aから約2時間経過した後に取得したPFM像を図8bに示す。図8aと似通っている部分もあるものの、ドメイン構造が大きく変化していることが確認できる。このことから、少

なくともこの温度においてはドメイン壁はその位置を自発的に変え得るほど動きやすいものであることが示唆される。これはドメイン壁の運動によって数千という大きな誘電応答が観測されることと直観的な矛盾はない。

それではマクロな測定によって得られる誘電率は時間変化するのだろうか？ 再び誘電応答に話を戻し、250 K の FE-I 相と 256 K の PE 相において、それぞれ誘電率の経時変化を測定したものを図 9a に示す。誘電率の時間依存性は主に FE-I 相においてのみ現れており、数時間で誘電率は約 4000 から半分以下に減少する振る舞いが観測された（誘電率のエージング効果）。このことから、ドメイン壁が結晶中を自発的に動き回る過程で、次第に交流電場に対する応答性を失っていくことがわかる。これはドメイン壁が動き回りつつさまざまな配置パターンを試行していく中で、次第により安定なドメイン構造をとっていくものと考えれば、自然な傾向として理解できるだろう。次にわれわれは失われた誘電応答を、試料を強誘電状態に保ちつつ復活させる（若返らせる）ことができないかと考えた。上記の考察が正しいのならば、ドメイン壁を安定な配置からずらしてやれば、ドメイン壁は再び安定な配置をとるまで様々な配置を試行する（動き回る）ので、その間は誘電応答が復活することが期待できる。換言すれば誘電率の復活には“新鮮な”多ドメイン状態を用意してやればよいことを意味するが、これには一般には高速な交流電場を印加し、その振幅を徐々に減少させるといった手順が必要となる。しかし都合のよいことに、Phz-H₂ca に関しては抗電場以上の電場を印加した後にゼロ電場に戻すことで、新鮮なマルチドメイン状態が達成されることが分極履歴曲線（図 2a 内挿図）からわかる。同図によれば、電場がゼロに戻った際の残留分極の値は飽和分極値から 50 ~ 60 % 程度に減少しており、これは多ドメイン状態が形成されたことを示している。このような現象はしばしばバックスイッチング現象として知られている。¹⁹⁾ 以上を踏まえ、誘電率の時間依存性の測定の最中に、任意のタイミングで抗電場の

以上の電場を印加し、その後すぐ誘電測定を行うことを繰り返した。結果を図 9b に示す。予想されたように、電場印加直後には誘電率が復活し（誘電率の「若返り」効果）、その後再び減少するという振る舞いが観測された。また誘電率の復活は何度でも可能であることも確認した。これは上述の考察と矛盾しない。ドメイン構造が顕著に時間依存するという、この物質における特徴は、残念ながら FeRAM などのメモリ素子などの応用にとっては都合が悪いが、これはドメイン壁が熱や電場などの刺激に対する応答性が高いことの現れであり、誘電応答とプロトン授受に律速されるドメイン壁の運動との関係を調べるうえでよい研究の舞台であったと言えるだろう。

4. おわりに

温度や圧力変化といった外場下の回折実験を通じて、一連の Phz-H₂xa 結晶のもつユニークな強誘電性の起源を明らかにすることができた。酸性度や分子サイズの微妙な差異が、誘電率や相転移の振る舞い、基底状態の結晶構造の違いに敏感に反映されたが、各温度-圧力相図も統一的に理解することも可能となった。その結果、電荷移動錯体の「中性-イオン性相転移」に似た振る舞いとして、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を支配していることも明らかとなった。こうしたプロトン授受が容易に起こることが、揺らぎやすい（または動きやすい）ドメイン壁の性質にも反映していると考えられた。PFM による可視化が成功したことで、今後ドメイン壁の速度やドメイン構造パターン形成といった、さらに詳細な知見を得ることに挑戦したい。

謝 辞

本研究は、科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 チーム型研究 (CREST)「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」領域、最先端研究開発支援プログラム (FIRST)「強相関量子科学」、ならびに科学研究費補助金 (文部科学省, 日本学術振興会) の支援のもとに行われました。実験や議論にご協力いただいた多くの方に感謝いたします。

文 献

- 1) 内野研二著：強誘電体デバイス (内野研二, 石井孝明共訳) 森北出版 (2005)。
- 2) 宮澤信太郎, 栗村 直監修：分極反転デバイスの基礎と応用, オプトエレクトロニクス社 (2005)。
- 3) S. Horiuchi, F. Ishii, R. Kumai, Y. Okimoto, H. Tachibana, N. Nagaosa and Y. Tokura: *Nat. Mater.* **4**, 163 (2005)。
- 4) S. Horiuchi Y. Tokunaga, G. Giovannetti, S. Picozzi, H. Itoh, R. Shimano, R. Kumai and Y. Tokura: *Nature* **463**, 789 (2010)。
- 5) S. Horiuchi, F. Kagawa, K. Hatahara, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami and Y. Tokura: *Nat. Commun.* **3**, 1308 (2012)。

図 9 誘電率の時間発展. (Time evolution of dielectric constant.) (a) PE 相 (256 K), FE-I 相 (250 K) それぞれにおける時間依存性. (b) 誘電率の「若返り」効果の観測. (b) において、測定中任意のタイミング (図中、矢印) で、抗電場よりも大きい 580 V_{rms}/cm の交流電場を印加した。

- 6) R. Kumai, S. Horiuchi, H. Sagayama, T. Arima, M. Watanabe, Y. Noda and Y. Tokura: *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12920 (2007).
- 7) S. Horiuchi, R. Kumai and Y. Tokura: *J. Mater. Chem.* **19**, 4421 (2009).
- 8) J. Fujioka, S. Horiuchi, N. Kida, R. Shimano and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **80**, 125134 (2009).
- 9) S. Horiuchi and Y. Tokura: *Nat. Mater.* **7**, 357 (2008).
- 10) R. Kumai, S. Horiuchi, J. Fujioka and Y. Tokura: *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 1036 (2012).
- 11) Y. Iwasa, N. Watanabe, T. Koda and G. Saito: *Phys. Rev. B* **47**, 2920 (1993).
- 12) S. Horiuchi, R. Kumai and Y. Tokura: *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3497 (2007).
- 13) T. Hasegawa, R. Kumai, Y. Takahashi, Y. Tokura and H. Sawa: *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 073903 (2005).
- 14) G. Catalan, J. Seidel, R. Ramesh and J. F. Scott: *Rev. Mod. Phys.* **84**, 119 (2012).
- 15) F. Kagawa, K. Hatahara, S. Horiuchi and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **85**, 220101 (R) (2012).
- 16) E. Soergel: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 464003 (2011).
- 17) D. A. Bonnell, S. V. Kalinin, A. L. Kholkin and A. Gruverman: *MRS Bulletin*. **34**, 648 (2009).
- 18) B. J. Rodriguez, C. Callahan, S. V. Kalinin and R. Proksch: *Nanotechnology* **18**, 475504 (2007).
- 19) A. Gruverman, H. Tokumoto, A. S. Prakash, S. Aggarwal, B. Yang, M. Wuttig, R. Ramesh, O. Auciello and T. Venkatesan: *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3492 (1997).

プロフィール

熊井玲児 Reiji KUMAI
 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所
 Institute of Materials Structure Science, High Energy
 Accelerator Research Organization (KEK)
 〒305-0801 つくば市大穂 1-1
 1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan
 e-mail: reiji.kumai@kek.jp
 最終学歴：東京大学大学院（理学博士）
 専門分野：構造物性、物理有機化学
 現在の研究テーマ：強相関電子系

賀川史敬 Fumitaka KAGAWA
 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻
 Department of Applied Physics, University of Tokyo
 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1
 7-3-1 Hongo, Bunkyo, Tokyo 113-8656, Japan
 e-mail: kagawa@ap.t.u-tokyo.ac.jp
 最終学歴：東京大学工学系研究科、博士（工学）
 専門分野：物性物理
 現在の研究テーマ：有機強誘電体・強相関電子系

堀内佐智雄 Sachio HORIUCHI
 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
 Flexible Electronics Research Center, National
 Institute of Advanced Industrial Science and
 Technology
 〒305-8562 茨城県つくば市東 1-1-1
 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8562, Japan
 e-mail: s-horiuchi@aist.go.jp
 最終学歴：京都大学理学研究科（理学博士）
 専門分野：有機物性化学
 現在の研究テーマ：有機強誘電体材料科学