

精密構造解析を中心とした強相関電子物質の物性発現機構の解明

Structural study for the origin of phase transition in correlated electron system

実験組織

研究代表者 熊井 玲児 (KEK 物質構造科学研究所 PF & CMRC, 産業技術総合研究所 FLEC)
産総研PRI(山田、峯道、堤)、物構研CMRC(小林、中尾、村上)、理研(奥山、渋谷、山本)、岡山大(近藤)、東北大(野田、渡邊、山下)
課題有効期間 2009年4月 ~ 2012年3月

研究目的

有機物、遷移金属酸化物など、強相関電子系物質を用い、種々の新規物性の開拓を行う上で、これらの物質の種々の条件下(低温、高温、高圧、低温高圧)での分子構造、電子構造を明らかにする。また、構造物的見地から、これらの物質における物性発現機構を解明するとともに、新規物質開発へのフィードバックを行う。

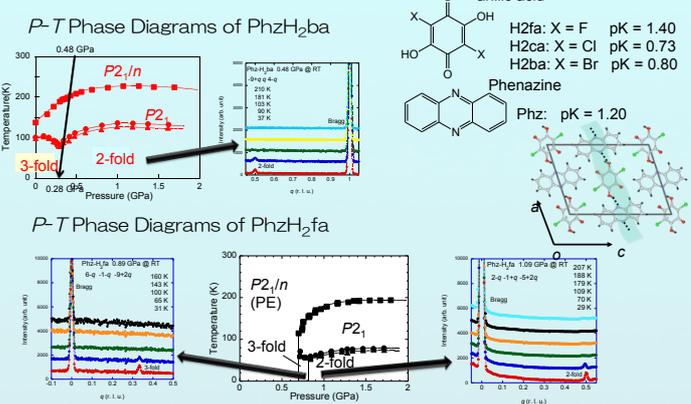
実験ステーション BL-8A, BL-8B, BL-3A, BL-4C

2011年度の進捗状況

有機強誘電体 PhzH₂xa の P-T 相図と分極の起源

BL-8A

変位型水素結合系有機強誘電体の典型例である Phz-H₂xa 結晶は、温度変化に伴い、逐次転移を示し、それぞれ異なる誘電性を示す。また、置換ハロゲン(F, Cl, Br)の違いにより、3つの異なる基底状態を示すことが知られている。これらの結晶の構造の違いと、結晶構造及び誘電性の圧力依存性の測定から、各相における分極の起源を明らかにした。



Universal Phase Diagrams of PhzH₂xa

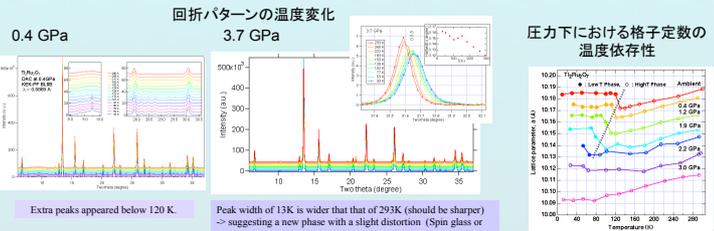
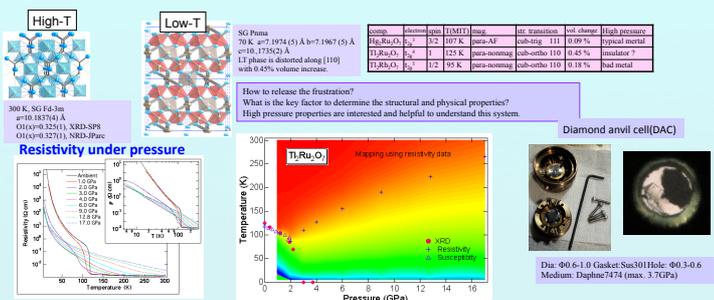
PhzH₂xa は、置換ハロゲンの違いによって常圧では異なる基底状態(Cl: 二倍周期構造, Br: 三倍周期構造, F: 常誘電)を示すが、F置換体、Br置換体の圧力印加により、それぞれ異なる相を誘起することができ、すべての誘電相を統一的に理解することが可能であることが明らかになった。中間温度領域に存在する強誘電相は水素原子のわずかな変位が分極の起源であることが、放射光及び中性子構造解析により既に明らかになっており、低温の長周期構造はプロトン移動により生じたイオン性種の存在を示唆している。周期構造の違いは、中性種とイオン性種の比率の違いによる。F置換体が最も低圧寄りには位置しているのは、小さなpK値に由来すると考えられる。

R. Kumai et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 1036 (2012).

Ru パイロクロアにおける低温高圧下絶縁相

BL-8B

幾何学的フラストレーションを内在するパイロクロア型構造をもつTi₂Ru₂O₇は、低温において対称性の低下に伴う金属-絶縁体転移が観測されるが、高圧下では常圧低温相とは別の絶縁相が出現することが予想されていた。高圧低温下での構造を明らかにするために、この結晶の低温高圧下回折実験を行った。

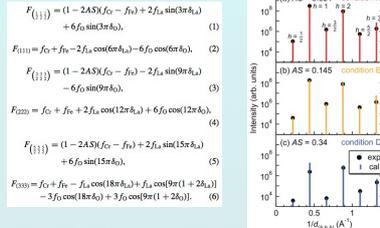
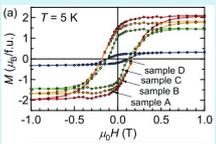
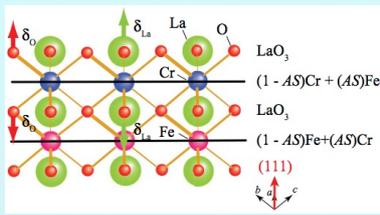


3.0 GPa 以上の圧力では、対称性の変化に由来する格子定数の異常や新たなピークの出現がなくなり、低温まで cubic の対称性を示した。しかしながら、低温ではピークの線幅の広がりが観測され、常圧高温相の構造に比べ、わずかな歪みの入った構造が出現していることが示唆される。高圧低温における絶縁相の起源を明らかにすべく、詳細な構造解析を行う予定である。

La₂FeCrO₆: B-site秩序薄膜

BL-3A

基底状態が反強磁性であるLaFeO₃とLaCrO₃からなる二重ペロブスカイトLa₂FeCrO₆はFeとCrが反強磁性B-siteがNaCl型に秩序化した場合、Ferri磁性の基底状態が実現する事が理論的に予想されている。我々は、この二重ペロブスカイト薄膜の基底状態を実験的に確かめるべく、実験を開始した。



放射光を用いて薄膜の(1/2 1/2 1/2), (1 1 1), (3/2 3/2 3/2), (2 2 2), (5/2 5/2 5/2), (3 3 3)反射を測定し、異なる条件で作製された薄膜のB-siteがNaCl型への秩序化する秩序度を求め、磁化測定と比較した。最も秩序度が良いSample Aは、低温でFe³⁺とCr³⁺がFerri磁性となる時の2μ_Bに近いモーメントが観測された。最も秩序度が悪いSample Dは、非常に弱い磁化しか観測されなかった。以上より、B-siteの秩序度がこの薄膜の基底状態を支配し、低温ではFerri磁性となっていた事を明確に示す事ができた。

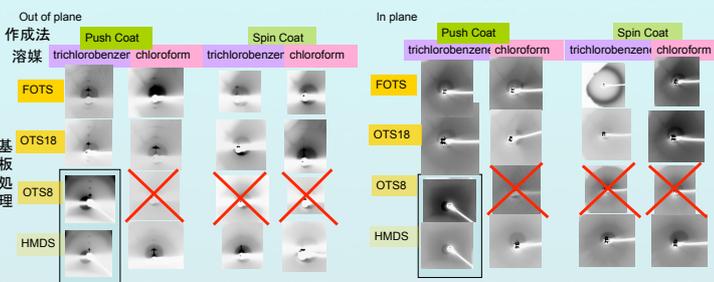
S. Chakraverty et al., *Phys. Rev. B*, **84**, 064436 (2011).

有機薄膜の結晶性評価

BL-8A, 8B

有機半導体を用いた薄膜トランジスタにおいて、低分子材料を用いた研究が盛んであるが、高分子ポリマー材料を用いた研究も、今後の応用を含んだ展望には非常に重要である。近年、高分子ポリマーを用いた薄膜トランジスタにおいて、高性能化を目指した結晶性向上への試みいくつか報告され始めている。その中で、基板との界面での電子トランプ低減させるため高撥水性基板の使用が試みられているが、インク状の高分子ポリマーの成膜は困難である。我々は新しい薄膜作製方法としてプッシュコート法を提案した。この方法は、PDMS材料を基板にして、インクを基板と挟み込んだ状態で加熱整形するものであり、高撥水性基板上ではじかれ易かった高分子ポリマーインクの薄膜製膜に成功した。さらに、従来のスピコート法により作製された薄膜トランジスタよりも大幅な特性向上が確認された。今回の測定の目的は、特性向上が薄膜の結晶性に起因するものかどうかを確認することである。

プッシュコート法と、スピコート法による有機薄膜の結晶性の変化



P3HT材料を用いたスピコート法での製膜では、(300)のピークがほとんど確認できないのに対してプッシュコート法では、明確な(300)のピークが確認された。また、溶媒の沸点が高いほど(100)ピークのロッキングカーブの半幅幅が小さくなる事が確認された。さらに、製膜時の焼成温度が低いほど(100)ピークのロッキングカーブの半幅幅が小さくなることも確認できた。同ピークの半幅幅が小さくなることは、配向性の向上を意味しており、プッシュコート法の作製メカニズムに由来することがわかった。

主な発表論文・学会発表

- 論文
1. "Ferromagnetic and Pressure-Induced Phenomena Driven by Neutral Ionic Valence Instability of Acid-Base Supramolecules", R. Kumai, S. Horuchi, J. Fujioka, and Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 1036 (2012).
2. "Hydrogen-Bonding Molecular Chains for High-Temperature Ferroelectricity", S. Horuchi, R. Kumai, and Y. Tokura, *Adv. Mater.*, **23**, 2008 (2011).
3. "Giant Rashba-type spin splitting in bulk BiTe₃", K. Ishizuka, M. S. Bahramy, H. Murakawa, M. Sakano, T. Shimojima, T. Sorokc, K. Kozumi, S. Shin, H. Miyahara, A. Kimura, K. Miyamoto, T. Okuda, H. Namatame, M. Taniguchi, R. Arita, N. Nagaosa, K. Kobayashi, Y. Murakami, R. Kumai, Y. Kaneko, Y. Onose, and Y. Tokura, *Nature Mat.*, **10**, 521 (2011).
4. "Inkjet printing of single-crystal films", H. Minemawara, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsuboi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai, and T. Hasegawa, *Nature*, **475**, 364 (2011).
5. "Ferromagnetism and spontaneous ordering of transition metals in double perovskite La₂Cr₂Fe₂O₁₀ films", S. Chakraverty, A. Ohtomo, D. Okuyama, M. Saito, M. Okada, R. Kumai, T. Arima, Y. Tokura, S. Tsukamoto, Y. Kumari, and M. Kawasaki, *Phys. Rev. B*, **84**, 064436 (2011).
6. "Pseudogap of Metallic Layered Nickelate R_{1-x}Sr_x(R=Nd, Eu) Crystals Measured Using Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy", M. Uchida, K. Ishizuka, P. Hansmann, Y. Kaneko, Y. Ishida, X. Yang, R. Kumai, Y. Onose, R. Arita, K. Held, O. K. Andersen, S. Shin, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 027001 (2011).
7. "First-principles calculations of spontaneous polarization for TTF-tCBrCl₃", S. Ishibashi, S. Horuchi, R. Kumai, and K. Terakura, *Phys. Status Solidi B*, in press (2012).
- 学会発表
1. "Structural Study of Organic Ferroelectrics TTF-CA", K. Kobayashi et al., IMSS Symposium 11
2. "Large polarization directing antiparallel to ionic displacement in TTF-CA", K. Kobayashi et al., FIRST-OSQC Workshop.
3. "TTF-CAの分子構造と分極", 小林 地, 日本物理学会 2011年秋学大会
4. "高圧条件下での有機強誘電体の構造解析", 熊井 玲児, 日本物理学会 2011年秋学大会
5. "放射光による有機強誘電体(BEDT-TTF)₂I₂Br₂の逐次転移の研究", 山下 地, 日本物理学会 2011年秋学大会