

有機強誘電体 TTF-CA の電場下結晶構造と分極

Crystal structure and polarization of TTF-CA under electric field

小林賢介¹、熊井玲児^{1,2}、堀内佐智雄²、村上洋一¹、十倉好紀^{2,3,4}

1 KEK 物構研構造物性研究センター、2 産総研、

3 東大院工、4 理研 CERG/CMRG

TTF-CA は TTF 分子と CA 分子が交互に積層したカラムを持つ代表的な中性-イオン性転移物質である。常圧 81 K 以下で現れるイオン性相における強誘電性に注目した有機強誘電体としての研究が近年、盛んに行われており、Berry 位相を用いた第一原理計算から分極を見積もった結果、点電荷モデルを用いた過去の計算結果と比べて 25 倍の大きさと分極ベクトルの向きが逆向きとなることが報告された[1,2]。TTF-CA における分極はイオン殻と電子による寄与から成っており、それぞれの分極発現機構では大きさと方向が異なることが理論計算より示唆されている。今回、電場下回折実験によって TTF-CA の強誘電相における分極ドメイン構造および分極ベクトルの向きを実験的に明らかにしたので報告する。

単結晶を用いた放射光回折実験は KEK PF BL-8A にて行った。用いた波長は 1.55 Å (8 keV) である。分子積層軸方向 (a 軸) へ静電場を印加しながら結晶を冷却することでポーリングを行ったところ、Friedel ペア (hkl と $-h-k-l$) の反射強度に転移温度 (81 K) 以下で大きな差が生じた。これは相転移に伴う反転対称性の消失に起因し、これらの反射強度比をモデルと比較することでドメイン比率を見積もることができる。得られた強度比からドメイン比率を見積もると、電場下での構造はほぼシングルドメインであることが分かった。また、Friedel ペアの強度差より得られた絶対構造と外部電場の符号より、分極ベクトルの方向は点電荷モデルとは逆向きであることが分かった。回折実験の結果とこれまでに行った P - E ヒステリシス測定より得られた自発分極の値は Berry 位相を用いた理論計算とよく一致しており、TTF-CA における分極発現機構はイオン対による単純なモデルでは説明できないことが明らかになった。

本研究は日本学術振興会の最先端研究開発支援プログラムにより助成を受けたものである。

[1] G. Giovannetti *et al.*, PRL **103**, 266401 (2009).

[2] S. Ishibashi *et al.*, Physica B **405**, S338 (2010).