

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「元素戦略を基軸とする物質・材料の革
新的機能の創出」
研究課題「有機材料を用いた次世代強誘電物質
科学の創成」

研究終了報告書

研究期間 平成23年4月～平成28年3月

研究代表者：堀内 佐智雄
(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、研究チーム長)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究の目的は、レアメタルフリーな非鉛強誘電体としての位置づけを超え、塗布/印刷技術で製造できる強誘電体デバイスを実現し、そのフレキシブル化をも可能とするような次世代型材料の創出に向け、基盤となる『有機強誘電物質科学』を創成することである。有機強誘電体物質として、本課題に先立って研究代表者らが開発した、電子やプロトンの授受を特徴とする「ドナー・アクセプター(DA)型強誘電体」(具体的には、電荷移動錯体、酸-塩基超分子、プロトン互変異性物質)を中心ターゲットに据えて研究展開を図ってきた。産業技術総合研究所グループを中心に、共同研究グループとして高エネルギー加速器研究機構と東京大学(後期は理化学研究所)を合わせた3グループ体制を構築し、以下の取り組みを行った。

産総研グループは、新物質開発として、結晶構造データベースも活用しながら候補物質の抽出と合成・単結晶試料作成、基礎電気物性の評価を行い、少なくとも13例の強誘電体と11例の反強誘電体を新たに発見した。さらに置換基修飾など合成化学アプローチも取り入れながら、材料の溶液プロセス適合化・高機能・高信頼・高耐久化を図った。また、全グループへ高品質な研究試料の供給を円滑に行った。2年目からは、自発分極などの物性パラメータ予測、スペクトルシミュレーション、及び分子軌道解析など材料の微視的電子状態の理論計算を行う研究者も参画して基礎学理の裏打ちを強化しながら、チーム全体の研究開発を加速させた。新物質開発では、高エ機構グループが見いだした結晶構造や電子状態に関する知見をベースに、構造パラメータを化学修飾により制御した結果、高温動作化や高分極化を実現できた。また、理研グループが見いだした強誘電ドメイン構造・動力学とバルク動作の相関性に関する知見をもとに、分極反転動作の高効率化の指針を得たことで、理論計算結果と整合性の高い分極値まで最適化することに成功した。デバイス化に必須となる高品質薄膜化技術の確立に向けて、容易に塗布・印刷できる溶液プロセスの開発に取り組んだ。その結果、常温下で強誘電薄膜のパターン塗布に成功し、3V程度の低電圧動作を実証するとともに、高エ機構グループにおける薄膜回折実験から単結晶薄膜であることを証明し、理研グループと共同で薄膜上への微小強誘電ドメイン書き込みも実現した。

高エ機構グループは、有機強誘電体の物性発現の微視的な起源を、放射光 X 線を用いた精密結晶構造と電子状態の解析から解明し、高機能化に適した分子・結晶構造設計へのフィードバックに努めてきた。新規強誘電体の精密構造解析や、温度・圧力・電場といった外場下での回折実験・構造解析を通じて、分極の起源を構造的知見から解明できた。特に、電場下での回折実験では、産総研グループとの協同で、分極が概ね純粋に電子移動に由来するという、従来の強誘電体にはない特異な電子状態の描像「電子型強誘電性」を打ち立てることに成功できた。

理研(東大)グループは、有機強誘電体・リラクサーにおける強誘電ドメイン応答の学理を、広帯域周波数誘電率測定、及び走査型原子間力顕微鏡を用いて解明するほか、ドメイン壁のナノスケール制御にも取り組み、メソスコピックスケールの視点で高機能化につながる知見を得ることを目指した。水素結合型有機強誘電体におけるドメインの可視化に初めて成功し、キュリー温度直下で時々刻々と変化するドメイン分布を、一万超の巨大比誘電率の経時変化と対応付けて明らかにした。高温動作の水素結合型有機強誘電体について、ドメイン構造の電場応答性や温度変化を調べることで、荷電したドメイン壁を分極反転の阻害箇所として特定した。併せて、空間電荷などにより自己束縛された荷電ドメイン壁は熱処理などにより除去できるといふ、動作高効率化に資するメソスコピックな視点での理解が深まった。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 電子型強誘電性の実証

概要：電子ドナーとアクセプターからなる有機強誘電体について、分子間電子移動という動的要因が巨大な自発分極の大きさと方向を決定付けている事実を、電気分極測定と電場下の放射光X線回折実験から明らかにし、理論計算による裏付けと物理的描像の提示にも成功できた。「電子型強誘電性」として近年大きく注目される、新奇の強誘電分極発現機構の決定的証拠を世界に先駆けて掴んだ成果と言える。僅かな構造変化をきっかけに、巨大な電氣的応答を著しく大きく引き出せる意味で、パイ電子系を駆使した材料設計の有用性も改めて示す結果である。

2. 有機強誘電体のドメイン構造の可視化と反転阻害要因の特定

概要：新規有機強誘電体7例について、ピエゾ応答力顕微鏡を用いて強誘電ドメイン構造を可視化し、局所反転ドメイン書込みにも成功した。通常の 180° ドメイン壁の他、有機系では初めて分極方向が互いに直交している 90° ドメイン壁を 2-メチルベンゾイミダゾールにて見出した。また、ドメイン構造の電場応答性や温度変化を調べることにより、荷電したドメイン壁を分極反転の阻害箇所として特定した。併せて、動作高効率化に向けた指針として、空間電荷などにより自己束縛された荷電ドメイン壁を熱処理などにより除去するという、メゾスコピックな視点での理解を得ることができた。

3. 高性能性強誘電体の開発指針の確立

概要：水素結合によるプロトン移動原理を元に、分極反転動作の最適化を併せて図ることで、PVDF に匹敵もしくは凌駕する材料を数多く創出することに成功した。構造—物性相関や理論計算を併せて検討した結果、酸—塩基間の水素結合距離を延伸する設計や、水素原子や切替え可能な π 結合をより高密度に備えたプロトン互変異性分子の設計が高分極化に直結できることを明らかにした。自発分極値の最適化により、Berry 位相論と第一原理電子状態計算に基づく理論値と各々1~2割以内で合致した。このことで、理論計算が真の材料性能を正確に推し量り、新物質探索にフィードバックできる極めて有効なツールであることも実証できた。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. イミダゾールを用いた強誘電体開発

概要：生体物質でもあるイミダゾールで、優れた分極性能と室温よりずっと高いキュリー温度を持つ強誘電体を発見した。イミダゾールは、従来の低分子強誘電体に比べ化学的に安定で有機溶剤への溶解性に優れ、塗布・印刷法による薄膜化やフレキシブル化に対応できる有機エレクトロニクス材料の構成ユニットとしても期待されるため、誌上発表に先立ち特許出願した。数多くの化学系メーカーが多様な用途で市販しており、連携検討の機会も得た。

2. 印刷プロセスによる強誘電体薄膜アレイ技術の形成

概要：溶液からの薄膜形成を促す新たな印刷手法により、きわめて均質性の高い有機強誘電体単結晶薄膜を形成することに成功した。これにより、低分子系有機強誘電体を用いた薄膜メモリ素子を常温・常圧下で印刷法により製造することが可能になった。この技術を用いて作製した薄膜素子は、各種の記録素子の標準的な動作電圧を下回るわずか3Vの低電圧でメモリ動作することが確認できた。本技術は、近年注目を集めるプリントドエレクトロニクス技術に「強誘電体」という全く新しいラインアップを加える新技術として、科学技術イノベーションに大きく寄与するポテンシャルを有している。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「産総研」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
堀内 佐智雄	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	研究チーム長	H23.4～H28.3
長谷川 達生	同上	総括研究主幹	H23.4～H28.3
石橋 章司	産業技術総合研究所ナノ材料 研究部門	研究グループ長	H24.4～H27.10
石橋 章司	産業技術総合研究所機能材料 コンピューテーショナルデザイン 研究センター	研究チーム長	H27.11～H28.3
熊井 玲児	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	主任研究員	H23.4～H23.6
山田 寿一	同上	主任研究員	H23.4～H27.3
所 和彦	同上	研究員	H23.4～H25.3
野田 祐樹	同上	CREST研究員	H23.4～H28.3
堤 潤也	同上	研究員	H26.4～H28.3

研究項目

- ・有機強誘電体新材料開発
- ・薄膜プロセス技術の開発
- ・有機強誘電体の電子状態計算

②「高エ機構」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
熊井 玲児	高エネルギー加速研究機構、 物質構造科学研究所	教授	H23.7～H28.3
中尾 裕則	同上	准教授	H23.4～H28.3
高橋 由香利	同上	CREST研究員	H24.4～H26.3

研究項目

- ・有機強誘電体の結晶構造の解明
- ・有機強誘電体の電子状態の解明

③「理研」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
賀川 史敬	理化学研究所創発物性科学 研究センター	ユニットリーダー	H25.10～H28.3

研究項目

- ・広帯域周波数誘電率の測定
- ・強誘電体ドメイン実空間観測の実験

④「東大」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
賀川 史敬	東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻	講師	H23.4～H25.9

研究項目

- ・広帯域周波数誘電率の測定
- ・強誘電体ドメイン実空間観測の実験

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について
(研究チーム外での連携や協働についてご記入ください。ライフ分野では臨床医等を含みます。)

・有機強誘電体について非線形光学効果の評価、テラヘルツ電磁波発生による強誘電ドメイン構造評価や、テラヘルツ強電場励起による分極制御に関し、東京大学新領域岡本研究室へ試料提供による共同研究と学会発表、共著論文の成果実績を数多く積み上げた。

・電子型強誘電体 TTF-CA の高圧下物性と電子状態解明に向けて、東京大学工学部鹿野田研究室へ NMR 用 ^{13}C ラベル錯体結晶提供による協働を行った。

・プロトン系有機強誘電体の自発分極を第一原理計算で理論評価するにあたり、イタリアの理論計算研究家 Picozzi グループとの共同研究/共著論文の成果実績を得た。

・有機強誘電体の光照射による強誘電性制御や光励起状態の高速緩和ダイナミクスに関し、東京工業大学理工学研究科腰原研究室へ試料提供による共同研究と学会発表、共著論文の成果実績を挙げた。

§ 3 研究実施内容及び成果

3. 1. 有機強誘電体の新材料開発 (産総研グループ 堀内佐智雄)

(1) 研究のねらいと位置付け

従来、レアメタルフリーな非鉛強誘電体に位置づけられる有機強誘電体では、強誘電体デバイス候補は、無機材料の数十～100 倍もの高い動作電場をもつポリフッ化ビニリデン (PVDF) 類などごく一部に限られ、メモリ素子等のデバイス形成には極めて薄く平滑緻密な薄膜形成技術を要してきた。2005 年以降、代表者らの研究により、電子やプロトンの授受機能が分極反転過程に関わる物質で強誘電体が次々と誕生し始め、無機材料 BaTiO_3 にも迫る自発分極と低電場動作をもつクロコニック酸の発見 (*Nature* 463, 789 (2010)) に至った。こうした新たな有機材料は、その動作原理や特徴が、従来の無機材料だけでなく分子の機械運動に基づく従来の有機強誘電体とも一線を画しており、新たな基礎学理や応用展開の可能性を生み出す舞台として、裾野の広い物質基盤強化の必要性を示唆していた。そこで、これらを「ドナー・アクセプター(DA)型強誘電体」と称し、本格的な材料開発に取り組むことにした。本テーマでは、既存化合物からの候補物質の抽出を行うとともに、分子修飾による候補物質の周辺物質探索や高分子量化などを行うことで、優れた分極性能のみならず、プロセス性や耐久性をも併せもつ新材料の創出を目指した。先行研究において物性評価が不十分な既知物質についても検討対象とし、信頼性の高い計測評価を通じて強誘電体材料固有の特性に迫り、新たな材料設計指針の構築や学理の創出、動作の高信頼化に資する知見を得るべく、取り組みを行った。

(2) 研究の実施方法

DA 型有機強誘電体について、その基本原理や特徴に応じ、以下4分類に整理して述べる。1) 電子移動を特徴とする多成分系の電荷移動錯体、2) プロトン移動を特徴とする多成分系の酸塩基超分子、3) プロトン移動を特徴とする一成分系のプロトン互変異性物質、4) 双性イオン分子。

新規強誘電体の物質探索では、単結晶化を行って結晶構造解析、誘電率の温度特性や分極一電場 ($P-E$) 履歴特性など総合的に検討し、強誘電性または反強誘電性の判定・評価を行った。また、結晶構造既知の化合物については、ケンブリッジ結晶構造データベースを活用して、疑似対称性をもち構造反転の可能性が窺える極性結晶構造を抽出し、同様の物性評価を行った。物質開発と平行し、チーム全体へ良質の単結晶試料提供も積極的に進めた。

(3) 電荷移動錯体

電荷移動錯体を用いた強誘電体の設計(図1a)が十倉らにより提案されてから30年余が経過した。電子供与体(ドナー、D)と電子受容体(アクセプター、A)分子が交互に積層した一次元鎖では、DA が二量体化することで極性が発生する。二量体化のシナリオとして、中性(非磁性)状態から中性-イオン性(NI)相転移を経るケースと、イオン性(常磁性)状態からスピン・パイエルズ型転移を経るケースの二通りが提示されていた。一方で、電荷移動錯体は絶縁性が不良であり、自発分極の反転として定量的に実証されたのは、ごく最近である。その最初の例が、テトラチアフルバレン(TTF)をD、テトラハロ-*p*-ベンゾキノン類の一つ *p*-プロマニル(BA、別称 QBr₄)をAとする錯体の強誘電性スピン・パイエルズ型転移であり、本課題に先立ち賀川と堀内が $P-E$ 履歴特性から実証した(F. Kagawa *et al. Nat. Phys.* 6, 169 (2010))。本研究では、TTF-BA や TTF-*p*-クロラニル(CA、別称 QCl₄)を起点とした、一連のTTF 錯体結晶に焦点を当て(図1b,c)新物質開発を進め、自発分極の定量評価に挑んだ。

温度変化で中性-イオン性相転移($T_c=81$ K)することが知られていた TTF-CA と、独自開発した誘導体 TTF-QBrCl₃ ($T_c=70$ K)は、上記の TTF-BA と比べ、さらにバンドギャップが狭く絶縁不良である。ゆえに、当初は分極評価が困難と推し量り敬遠していた。ところが石橋らの巨大な自発分極の理論予測(S.Ishibashi, *Physica B* 405, S338 (2010)他)に触発される形で、これらの単結晶の $P-E$ 履歴について、リーク電流の影響が少ない測定条件を十分に吟味したところ、理論値(TTF-CA で $8-10 \mu\text{C cm}^{-2}$)に近い自発分極値($6-7 \mu\text{C cm}^{-2}$)を得ることに成功した。さらに高エ機構グループと連携し、その起源を解析したところ、 π 電子の動的効果が優れた分極性能を引き出す新奇の発現機構、「電子型強誘電性」を見いだした(論文#5、4.3(5)節)。

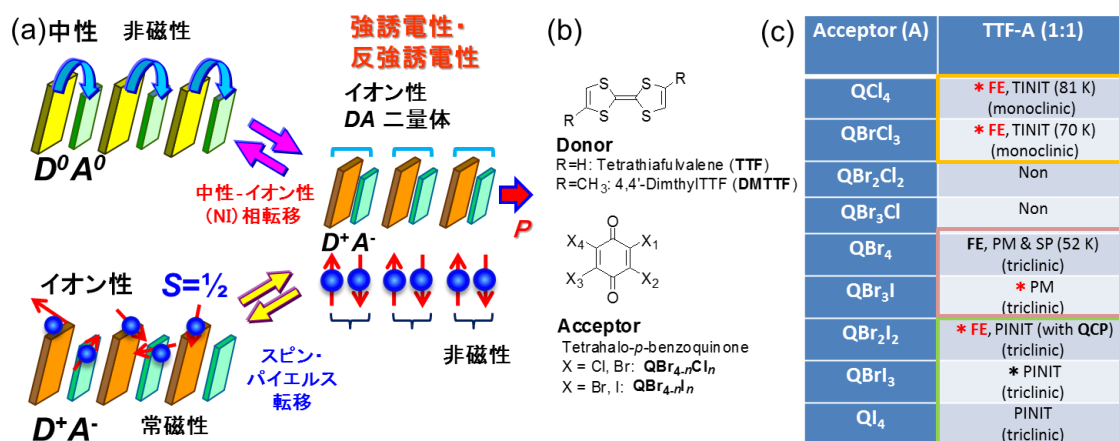


図1 電荷移動錯体の強誘電体開拓。(a)中性-イオン性相転移またはスピン・パイエルズ型転移に伴う強誘電性発現の模式図。(b)化学構造。(c) TTF-*p*-ベンゾキノン錯体の結晶形(括弧内は晶系と常圧の相転移温度)と強誘電性体探索の検討結果まとめ。

a) *印 本研究課題での成果(自発分極の実証等)

b) FE = 強誘電体、AFE = 反強誘電体、TINIT = 常温常圧で中性。低温常圧で NI 転移、

- PINIT = 常温常圧で中性、低温高压で NI 転移、 QCP = 量子臨界点の同定、
 PM = 常温常圧でイオン性常磁性、 SP = 低温でスピン・パイエルズ型転移(非磁性化)
 c) 実線枠は、同型の結晶構造をもつ錯体群を表す。

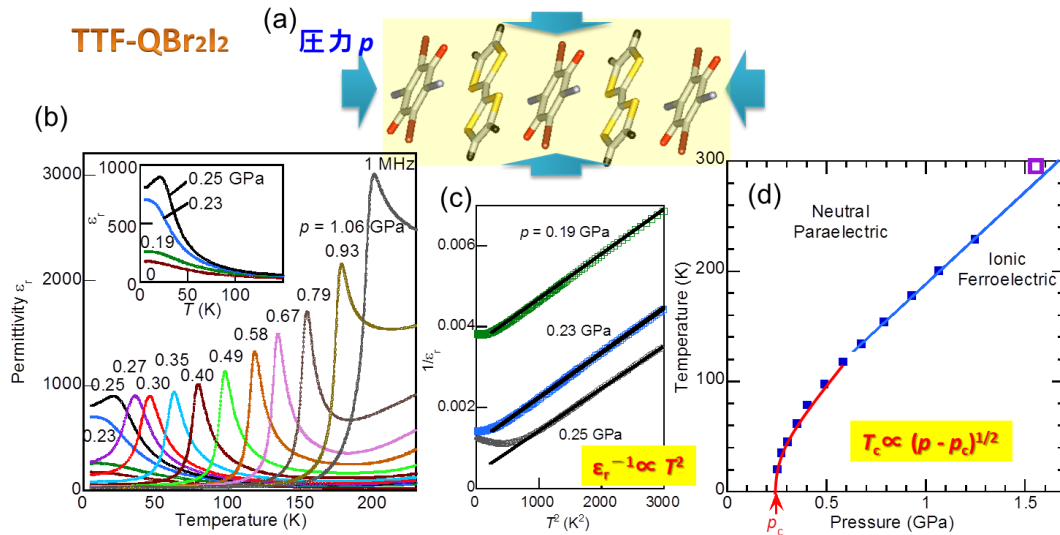


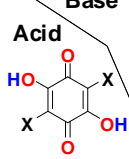
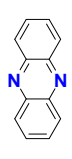
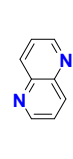
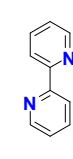
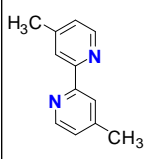
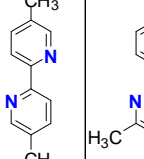
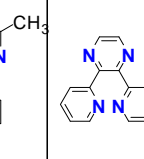
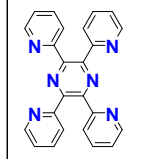

図2 TTF-QBr₂I₂ 錯体の圧力誘起強誘電性。(a)一次元分子配列構造、(b)常圧及び高圧力下の誘電率の温度特性、(c)量子臨界点(QCP)近傍の誘電率の温度依存性(d)温度圧力相図

電子型強誘電性を示す物質群を拡張展開するために、一連のヨウ素置換キノンの合成も行って分子サイズ変化による相転移制御を目指した。その結果、TTF-CA/QBrCl₃(単斜晶系)と結晶構造を異にする新たな中性-イオン性型(電子型)強誘電体として、TTF-QBr₂I₂(三斜晶系)錯体を得ることに成功した(図2)(論文#37)。TTF-QBr₂I₂錯体結晶では、僅かな静水圧(0.25 GPa)にて強誘電相を絶対零度から誘起し、圧力印加とともに相転移温度を室温付近まで連続的に制御できた。絶対零度での相転移(量子臨界点、QCP)近傍では、逆数誘電率の温度依存性($\epsilon_r^{-1} \propto T^2$)や相転移温度の圧力依存性($T_c \propto (p - p_c)^{1/2}$)が、高温領域での古典的挙動($\epsilon_r^{-1} \propto T$, $T_c \propto p$)とは異なり、SrTiO₃ で知られる量子強誘電性特有の臨界挙動と合致していた。かつて代表者らは中性-イオン性型錯体DMTTF-QBr₂Cl₂についても量子臨界点の存在を報告していたが、厳密には反強誘電性相転移のものであった。一方 TTF-QBr₂I₂では、イオン性相には超周期構造がなく(高エ機構グループの高圧低温回折実験)、高圧下 *P-E* 測定で明瞭なヒステリシスを示す強誘電相と証明された(理研グループ)ことで、純有機結晶として初めて**量子強誘電体**を実証できた。さらに理研グループは、強誘電ドメインの量子運動現象も発見した(4.5(5)節)。なお、TTF-QBr₂I₂結晶は、スピン・パイエルズ型転移により強誘電性を示す TTF-BA と同型構造であるものの、わずかな分子修飾の差でスピン・パイエルズ型転移が極低温まで抑制されている(論文#37)。弱い圧力などの摂動で強誘電性を低温下誘起できる可能性を秘めていることから、磁場応答性など、今後の展開を準備している。

(4) 酸-塩基超分子

酸-塩基を用いた2成分系の強誘電体は、電荷移動錯体のもつリーク電流(絶縁不良)を改善するために、電子に変えてプロトンの DA 機能に着目し誕生した。2005 年にプロトンフェナジン(Phz)-クロラニル酸(H₂ca)で強誘電性(自発分極 1-2 $\mu\text{C cm}^{-2}$)を初めて見出して以降、アニル酸とピピリジン等の各種塩基が水素結合により形成した超分子の系を開発し、これまでに強誘電体は計 12 例にも達した(表1)。(本課題期間に限っても、強誘電体 5 例、反強誘電的な 6 例を発見した。)プロトンがアニル酸分子に 2 個結合したままの中性超分子(表中 *N*と表記)と、塩基へ1個移動した一価塩であるイオン性超分子(*I*)、いずれからも強誘電体が得られている。

表1 酸-塩基超分子における強誘電体、反強誘電体探索

Acid	Base							
 Anilic acid (H ₂ x _a)	 Phenazine (Phz)	 1,5-Naphthyridine (npd)	 2,2'-Bipyridine (bpy)	 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridine (44dmbp)	 5,5'-Dimethyl-2,2'-bipyridine (55dmbp)	 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridine (66dmbp)	 2,3-Di(2-pyridinyl)pyrazine (dppz)	 2,3,5,6-Tetra(2-pyridinyl)pyrazine (tppz)
X = F H ₂ fa Fluoranilic acid	*FE, N	*AF, I	/	/	/	/	*FE, N	
X = Cl H ₂ ca Chloranilic acid	FE, N	*AF, I		/	AF, I	*FE, I (α) *AF, I (β, γ)	*FE, I	FE, I
X = Br H ₂ ba Bromanilic acid	FE, N (α) N (β)	*AF, I	/	/	(FE, I) ^d	*AF, I	*FE, I	FE, I
X = I H ₂ ia Iodanilic acid	N	*AF, I	FE, I	AF, I	FE, I	/	/	/

- a) FE = 強誘電体、AF = 反強誘電秩序 (相転移あり)
 b) N = 中性超分子、I = イオン性超分子、α, β, γ = 結晶多形、無記入 = 単結晶化未達
 c) *印 = 本課題期間中の発見
 d) 筑波大 G の報告 (*Chem.Lett.* 41 (2012) 119) を単結晶で追試再現確認

アニル酸と 2,3-ジ(2-ピラジル)ピラジン(dppz)を用いたプロトン移動塩[H-dppz][Hxa]では、400K 超の高いキュリー温度と高い自発分極(最適値 5-6 $\mu\text{C cm}^{-2}$)を両立できた(図3、論文#8)。その後に見いだした H₂ca と 6,6'-ジメチル-2,2'-ビピリジン(66dmbp)のプロトン移動塩[H-66dmbp][Hca]では、自発分極が最高で 8 $\mu\text{C cm}^{-2}$ と石橋の理論計算結果($\sim 9 \mu\text{C cm}^{-2}$)とも整合し、かつ PVDF に肩を並べる性能まで到達できた(論文#17,29)。併せて、380K もの高温での動作実証もできた。後術のとおり、高性能化には、水素結合周囲に置換基を配置し、立体障害効果を通じて水素結合長を引き伸ばすことが有効であることを確かめられた。

[H-66dmbp][Hca]や[H-dppz][Hxa]など、動作上限温度が室温を大きく超えるイオン性超分子結晶では、初期状態の反転分極量がしばしば自発分極理論値よりも著しく小さく、何等かのドメインのピン止めが疑われた。そこで理研(東大)グループに、ドメイン構造の詳細を調べるよう依頼したところ、束縛電荷を伴う荷電ドメイン壁がピン止め箇所であり、常誘電相への温度アニール操作または強電界下で除去すれば良いという指針を得た(論文#17)。ピン止め除去の成功により、材料固有の分極性能実証が可能となった(図3a)。

一方、中性超分子であるフェナジン(Phz)-クロラニル酸(H₂ca)における強誘電性は、低温で様々な構造相を伴うことが明らかとなり、高圧・温度可変における逐次相転移とその起源を追究する格好の舞台を提供できた(論文#3)。高エ機構グループによる高圧・低温回折実験結果から、強誘電性発現が一種の中性-イオン性不安定性に由来することとともに、酸性度、塩基性度の絶妙なバランスとイオン化した後の静電的相互作用に応じて、多彩な構造相をもたらされたことが明らかとなった(4.3(3)節)。この知見をもとに、酸性度と塩基性度にバランスが取れた中性超分子[dppz][H₂fa]を新たに開発し、高圧下の強誘電性(図 3c)を見いだす契機ともなった(論文#8)。

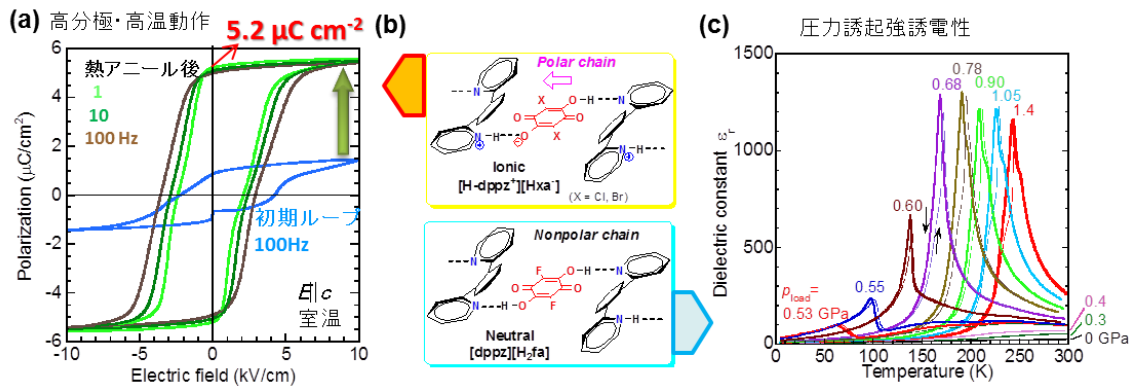


図3 dppz-アミル酸結晶の強誘電性。(a)イオン性超分子[H-dppz][Hca]塩を用いた、熱処理による分極最適化の実例。(b)イオン性及び中性超分子一次元配列構造。(c) 中性[dppz][H₂fa]錯体の常圧及び高圧力下の誘電率と圧力誘起強誘電性。

(5) プロトン互変異性分子

酸塩基超分子などの多成分系と比べ、単一成分材料に期待される利点は、組成変性の恐れがないこととプロセスの簡素化である。プロトン移動と π 結合の切り替えを伴う「プロトン互変異性」は、分極反転を担うプロトンの授受機能を同一分子に押し込めた、単一成分化の分子設計に相当する(図4)。本課題に先立ち開発した、クロコン酸や3-ヒドロキシフェナレノン(3-HPLN)、シクロブテン-1,2-ジカルボン酸(CBDC)などのOH \cdots O水素結合系(Adv. Mater. 23, 2098 (2011))では、有機系最高の分極性能へ扉を開いた。一方で、強い有機酸であるクロコン酸は抗酸化性、腐食性、有機溶剤適応性(結晶化に鉍酸を要するなど)に問題があった。本課題では、新たなOH \cdots O水素結合型強誘電体の探索(図4a)のほかに、C=C結合切り替えと連動したNH \cdots N結合系にも探索範囲を拡張した(図4b)。特に、NH \cdots N分子間水素結合により直鎖状構造を形成して大きな双極子を発現できるイミダゾール分子に照準を当てた。ビタミンB12などに含まれる生物物質でもあり、クロコン酸よりも穏やかな酸性度をもつイミダゾールは、化学的安定性と溶解性に優れ、多くが市販品もしくは確立された合成法で入手でき、化学修飾による展開も期待された。2つの窒素原子位置が対称的な環境(双安定構造)になるよう置換基配置に留意して(ベンゾ)イミダゾールを選定し、30種超の市販品または合成品を入手して結晶化を行い、結晶構造や分極特性を検討した。その結果、室温以上で優れた分極性能を持つ強誘電体3例と反強誘電体4例を見いだした(論文#6)。

イミダゾールの水素結合鎖は、様々な高次構造を与え、結晶構造と次元性など、有機強誘電体の構造物性相関を調べる格好の舞台を提供した。2-メチルベンゾイミダゾール(MBI)結晶の場合には、分子鎖どうしが直交しあい、結晶格子は2軸が等価な正方晶系に極めて近い対称性を持つ(図5b)。自発分極は、2種類の分子鎖の分極和により二軸の配向自由度が実現した。自発分極は、MBIが $5.2 \mu\text{C cm}^{-2}$ ([110]方向)、5,6-ジクロロ置換体DC-MBIが $10 \mu\text{C cm}^{-2}$ に達し、PVDFと同程度の値が得られた。一方、2-トリフルオロメチルベンゾイミダゾール(TFMBI)や2-ジフルオロメチルベンゾイミダゾール(DFMBI)、2-トリフルオロメチルナフトイミダゾール(TFMNI)は、分子鎖の分極が反平行で交互に配列し、系全体の分極は相殺しあった(ゼロ分極)構造をもつ。P-E曲線を測定すると、一旦ゼロ電場でゼロ分極の状態を経由して二段階で分極反転が進行する反強誘電性を観測できた(図5e)。MBIでは少なくとも400Kまで強誘電性を示す(図5c)など、強誘電体、反強誘電体とも動作上限温度(キュリー温度)が380-400K超と高いこともデバイス化に好都合な特徴であった。なお、強誘電性と反強誘電性は、分極反転過程が、無極性構造相を経るか否かが違うだけの極めて卑近な関係にあり、PZTとZrTiO₃のように、僅かな組成・構造の違いに左右される物性現象である。イミダゾールにおいて、強誘電体が約1割、反強誘電体を合わせ約2割の出現率は、異例の高さであり、強誘電体の材料母骨格として極めて優秀と言えよう。

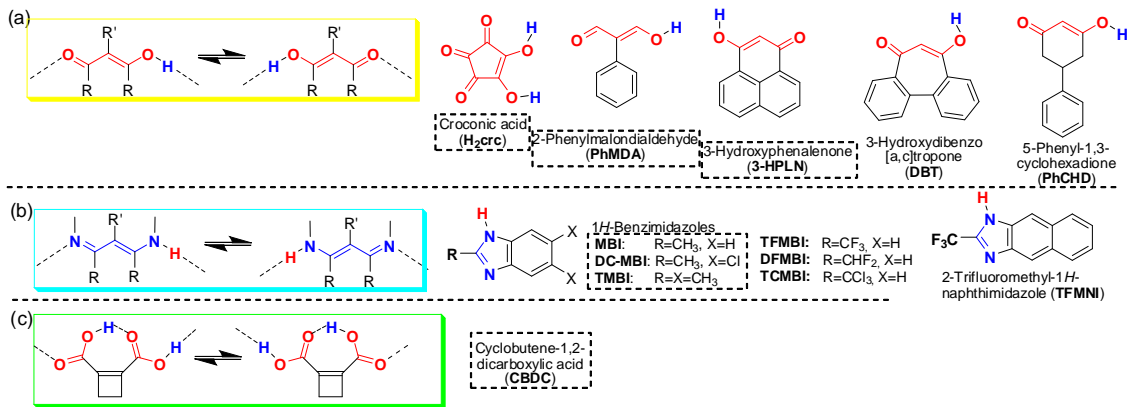


図4 プロトン互変異性分子における分子鎖の極性反転の模式図と対応する強誘電体(点線枠内)および反強誘電体物質(枠外)。(a)C=C 結合切り替えと連動した OH..O 水素結合系 β -ジケトンエノール、(b) C=C 結合切り替えと連動した NH..N 結合系、イミダゾール類、(c)カルボン酸系。

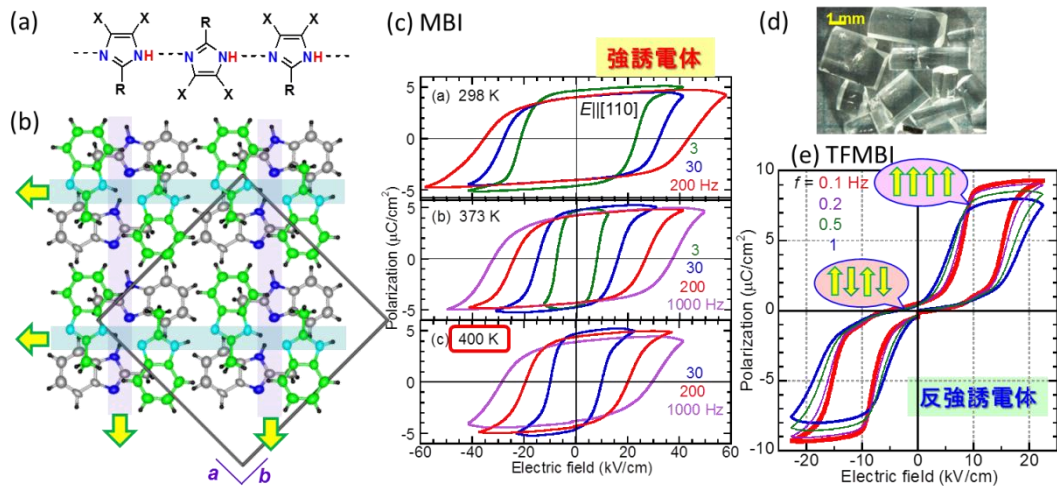


図5 強誘電性イミダゾール。(a)水素結合鎖の模式図、(b)MBI の結晶構造、(c)MBI の強誘電性の温度変化(電場は[110]方向)、(d)MBI 単結晶写真。(e)TFMBI の反強誘電性。

プロトン互変異性強誘電体については、本課題期間中だけでも、ピラゾールや高分子量イミダゾールも含め、新たに強誘電体 8 例と反強誘電体 11 例を発見し、先行研究成果も合わせると独自開発した強誘電体は 12 種に及ぶ。物質基盤が充実したことで、理論値との整合性の検証や、分子構造/配置との相関性について、議論できる状況となった。これまでに、その多くの材料について、ドメインのピン止めを十分外し分極最適化を図った。その結果、最適分極値は、石橋の理論計算値とは概ね 10% 以内の差で合致することも明らかとなった。

プロトン互変異性強誘電体におけるプロトン移動と π 結合の役割についても考察した。まず、分極方向に対しプロトン移動方向が直交している 3-HPLN では、 $5 \mu\text{C cm}^{-2}$ もの大きな分極は π 結合の切り替えにそのまま帰属できるが、これはプロトン移動単独で得られる双極子モーメントにもほぼ匹敵する。こうした視点で分子構造と分極性能の相関を眺めると、分子体積当たりの移動性プロトンの数と切り替え π 結合の数とも多いこと、結晶内でそれらの分極成分が加算的な配置関係にあることが、高分極化の指針と認められた。最高分極のクロコン酸は、コンパクトな分子内に 2 個もの移動性プロトンと 3 対もの π 結合切り替えが加算的配置にある点で、理想的な分子構造形態と言える。

(6) 双性イオン

本研究課題では、単一分子が酸一塩基機能を担いかつ、静電荷により高分極化を図るねらいから、イオン化した酸性・塩基性置換基をもつ双性イオンも新たな材料設計の標的に据えた。双性イオンが多く見いだされるアミノ酸類を中心に、既存の結晶構造をデータベースで吟味したところ、候補として、かつてはビタミンL₁とも称されたアントラニル酸4種類の結晶形の一つ(I相)が浮上した。アントラニル酸I相では、双性イオンと中性分子が、O-H \cdots O⁻結合とN⁺-H \cdots N結合を介して交互に並んで極性をもつ一次元鎖構造を形成し、協同的なプロトン移動による極性反転の可能性が示唆された(図6b)。連続パルス電場を与えてピン止めを外すことで、最大分極 5.6 $\mu\text{C cm}^{-2}$ もの大きな自発分極を得、自発分極シミュレーション結果(6.0 $\mu\text{C cm}^{-2}$)との整合性から、上述のプロトン移動機構の妥当性が示された。なお、アントラニル酸単結晶表面に PFM を使った局所反転ドメイン書き込みにも成功し(図6c)、バルクおよび局所電場応答双方から、強誘電性を証明できた(論文#41)。

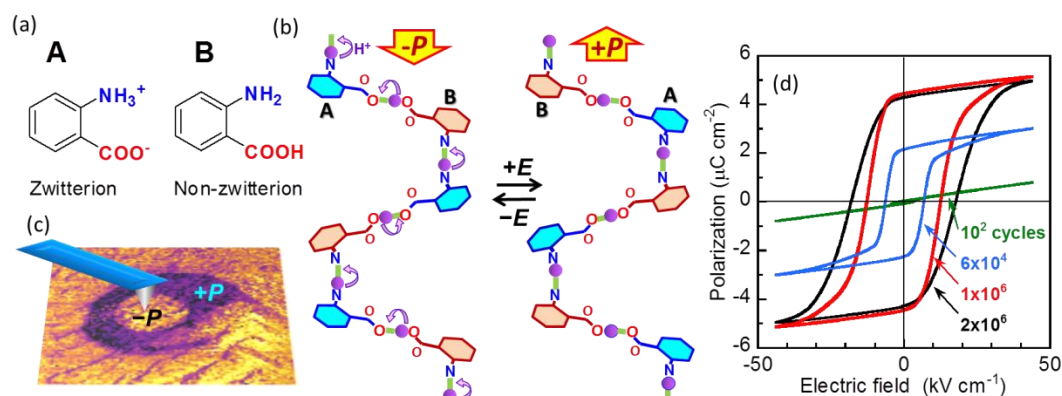


図6 アントラニル酸(I相)の強誘電性。(a) 双性イオン(A)と中性(B)分子。(b) 水素結合鎖とプロトン移動による極性反転の模式図。(c) PFM のカンチレバーからの反転・再反転電界により生じた同心円状の局所反転ドメイン構造。(d) 強誘電性。

(7) 物質開発まとめ

4 分類の化合物全てで新規強誘電体の開発に成功し、各々特徴的な成果を挙げる事ができた。電荷移動錯体では、電子移動効果が全面に押し出された斬新な分極発現機構を明らかにでき、その低温極限(量子強誘電性)も実現できた。プロトン系は、電子系に比べ動作温度や絶縁性が優れており、本課題では酸一塩基超分子とプロトン互変異性物質に加え双性イオンの例を新たに誕生させた。特にドメイン構造の知見から、反転効率を最適化し材料の真の性能に迫る戦略が生まれ、これにより理論計算との整合性や水素結合長などの構造パラメータとの相関・効果をきちんと議論できる状態にまで高める事ができた。また、プロセス適合性の良いイミダゾールを見いだして薄膜化の展開につなぐなど、当初目標に対し、物質開発の役割は十分果たせたと考える。

3. 2. 有機強誘電体の薄膜化（産総研グループ 長谷川達生）

（1）研究のねらいと位置づけ

有機強誘電体を多彩な手法により薄膜化する研究に取り組む。真空フリーの簡易プロセスで薄膜化が可能という有機材料の特質を活かした強誘電体薄膜プロセス技術を開発する。

本プロジェクトで開発が進む新規有機強誘電体の材料群は、常温・大気下での加工が可能という有機材料の特質を活かした製膜プロセスの革新が原理的に可能であり、大面積化・フレキシブル化等の特徴を付与した各種の電子デバイスへの応用が期待できる。その一方でこれら材料群は、分子形状と分子間水素結合等に起因した高い結晶性と特異な結晶異方性を有するとともに、強誘電性を決定づける分極容易軸や自発分極の方向が結晶方位により一意に定まっている。本研究では、これら結晶性分子材料によるピンホールの無い単結晶・多結晶薄膜の構築とともに、各結晶の分極容易軸を膜面の法線方向に配向させることにより薄膜デバイス化の実現を図る。

（2）研究の実施方法

前年度までに行った各種材料の製膜性、固体基板上における結晶形態や結晶軸の配向に関する基礎的検討の結果と、プッシュコート製膜法の適用による薄膜化の検討の結果を受けて、製膜法についてのさらなる検討を行うとともに、得られた薄膜の結晶構造と強誘電体特性の評価、及び薄膜の強誘電スイッチングのミクロな挙動について詳細な検討を行う。各種材料の製膜性の検討からは、2-メチルベンゾイミダゾール（MBI）が溶液法によって高均質な薄膜を得るための最も有力な候補であることが明らかになっている（論文#6）。また、スピコート法やインクジェット印刷法では、薄膜化に適した板状晶ではなく針状晶が得られる一方、プッシュコート製膜法では、板状晶が多く得られることが明らかになっている。そこでプッシュコート法をさらに高度化した溶液閉じ込め法について、高均質な薄膜が得られるかどうかの検討を行う。さらに、これを改良し製膜速度を高効率にすることが可能な方法として、親水／撥水パターンニングとブレード掃引による薄膜成長法を組み合わせた手法について検討を行う。

（3）製膜法の検討及びその最適化

溶液閉じ込め法による薄膜形成は（図 7a）、MBI の N,N-ジメチルフォルムアミド溶液（1 wt%）を2枚の基板で挟み込むことにより行った。数日をかけて溶媒が蒸発した後、針状晶、および長細い板状晶がランダムに析出した（図 7b）。これらはそれぞれ、クロスニコル顕微鏡により単結晶であることが確認された（図 7c）。またX線回折測定から、結晶の長軸がc軸に対応していることが分かった。レーザー顕微鏡による測定から、得られた板状晶（厚さ 3-5 μm ）の表面は、連続的ではあるが所々に凸凹の表面を持つことが分かった。あるものは強誘電的なスイッチング挙動を示すことが確認されたが、望みの位置に厚み・方向・サイズ等の揃った膜として得ることはきわめて困難であった（論文#42）。

そこで製膜法についてさらなる検討を行い、溶液をある領域に閉じ込めながら、より効率的に溶媒蒸発を起こし得る方法として、親水／撥水パターンニングとブレード掃引による薄膜成長法を組み合わせた手法（図 7e）が有効であることを見出した。まず石英基板表面に 120 μm 程度の幅の筋状の親水／撥水パターンニングを施し、金属ブレードを用いて 25 $\mu\text{m s}^{-1}$ 程度の速度で掃引すると、親水領域（長さ 1 cm）の長手方向に沿って、均質性と配向性に優れかつ空隙の無い板状の結晶性薄膜のアレイが得られることが分かった（図 7f）。溶液の濃度やブレード掃引速度を変化させると、膜厚の制御も可能であった（0.5 - 5 μm ）。得られた薄膜のクロスニコル顕微鏡観察から、これら薄膜の結晶軸は互いによく一致しており、広い領域（68%）が単結晶ドメインからなることが確認された。また高さプロファイルから、一部を除いて厚みが 1 μm のテラス構造からなることが分かった。

一方で、基板表面に親水／撥水パターンニング処理を施さない場合には、より細い針状晶がランダムに成長する様子が見られたことから、連続的な結晶性薄膜を得る上で、親水／撥水パターンニング処理がきわめて重要な役割を担っていることが分かった。またより狭いパターン幅を用いると、膜の連続性や単結晶性が向上すること（50 μm 幅では 96%が単結晶ドメイン）が分かった。このようなパターン幅に対する依存性が得られる原因として次のような機構が考えられる。親水パターン内

に閉じ込めた液滴からの蒸発は、主に固気液界面(接触線)近傍で生じることから、液滴内の流動は、接触線に向かう外向流が支配していると考えられる。このため、より狭いパターン幅であればある程、接触線近傍の液滴表面の曲率が大きくなり、より効率的に外向流が発生し結晶の析出が加速されるため、単結晶性の薄膜が得易くなっていると考えられる。

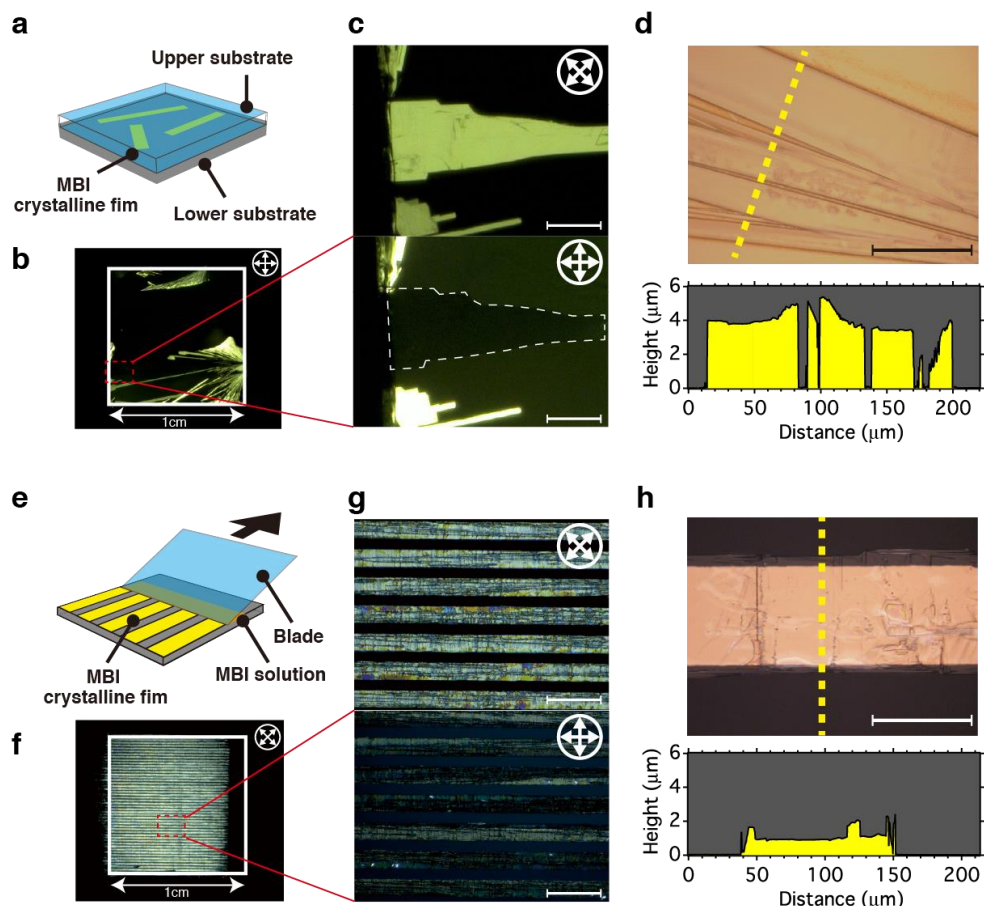


図7 MBI 薄膜の作製と得られた薄膜モルフォロジー。(a) 下部 SiO₂ 基板と上部 SiO₂ 基板で挟み込む溶液閉じ込め法の模式図、(b) 得られた MBI 薄片状結晶、(c) クロスニコル顕微鏡像、(d) 光学顕微鏡像と結晶の高さプロファイル。(e) 親水/撥水パターンニングとブレード掃引を組み合わせた製膜法の模式図、(f) クロスニコル顕微鏡像、白四角が基板の端を表す。(g) クロスニコル顕微鏡像の拡大図、スケールバーは 400 μm、(h) 光学顕微鏡像と結晶の高さプロファイル。スケールバーは 100 μm。

(4) 薄膜の結晶構造と強誘電体特性の評価

上記の薄膜成長法を最適化して得られた薄膜単結晶アレイの格子定数と結晶方位を、シンクロトン放射光による X 線回折測定によって詳細に調べた(論文#42)。高入射角側の回折 ($\omega = 85^\circ$) には、アークを伴わない単一の回折スポットが得られ(図 8a)、高品質な単結晶であることが確認された。また単位胞は、 $a = 13.876(7) \text{ \AA}$, $b = 13.930(6) \text{ \AA}$, $c = 7.194(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.152(10)^\circ$, $\beta = 90.197(11)^\circ$, $\gamma = 90.41(3)^\circ$ であり、バルク単結晶の格子定数とほぼ一致することが分かった。一方、面間方向 ($\omega = 0^\circ$) には、アークを伴う回折が観測され(図 8b)、基板に対して平行な結晶面が僅かに乱れていることが分かった。図 8c, d には、これらの回折実験により明らかになった、薄膜内の分子パッキング構造と基板上における結晶配向を模式的に示した。以上より、結晶の c 軸はブレードの掃引方向に配向していること、また薄膜内の水素結合鎖の一つは基板表面に対して垂直な方向に向いていることが分かった。特にこれより、薄膜内の強誘電分極は基板の垂直軸に対して 45° 傾いており、すなわち基板に対して垂直な成分を持ち得ることが明らかになった。

膜厚 $1.4 \mu\text{m}$ の薄膜単結晶の上下を金電極で挟んだ $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の広さのキャパシタ構造を形成した。室温で周波数 $10\text{--}1000 \text{ Hz}$ の交流三角波を印加し、印加した電場 (E) に対して電気分極 (P) と電流 (I) を測定した結果を図 9a に示す。これにより、強誘電体に特有な履歴曲線の観測に成功するとともに、その分極反転動作を僅か 5V 程度 (周波数 10 Hz では $3\text{--}4 \text{ V}$) の低い電圧で起こすことができた。周波数 10Hz では、抗電場 E_c は 20 kV cm^{-1} 、残留分極 P_r は $2.5 \mu\text{C cm}^{-2}$ であり、バルク単結晶と同程度であった。

周波数 $10, 100, 1000\text{Hz}$ 、 $\pm 15\text{V}$ の方形波を印加して分極反転動作を繰り返し起こし、これに対する耐久試験を、 E_c と P_r を反転動作回数に対してプロットすることで評価した結果を図 9b に示す。初期動作において、反転の繰り返しに伴う分極 P_r の増大 (ウェークアップ) は見られず、強誘電ドメイン壁の強いピンニング効果は無いことが示唆された。また分極の大きさはほぼ一定で、 10 万回を超える繰り返しで徐々に P_r が減少していく挙動が見られた。周波数増加に対して P_r 減少は抑制される一方、 E_c の増加が始まる周波数はかなり早い段階で生じ、周波数に依存しなかった。このような挙動は強誘電キャパシタに広く見られ一般的なモデルで説明できる。すなわち電極付近で分極反転が阻害され、 E_c 増加とともに電荷注入が生じるが、これによる電荷蓄積が進行していくとともに分極反転が不完全となっていくと考えられる。このモデルでは疲労が始まる動作回数が電荷蓄積時間に依存するため、周波数依存性の挙動とよく一致している。

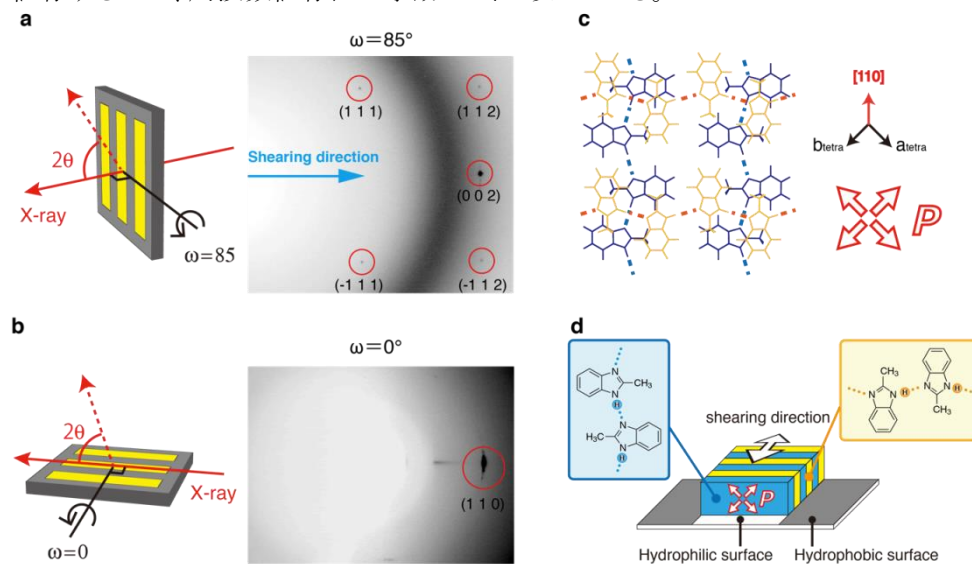


図8 シンクロトロン X 線回折を用いた結晶方位の同定：ブレードコート法により得られた板状結晶の振動写真。(a) 高入射角回折、(b) 面間回折、 ω は入射角。(a) のブラッグ反射は面内指数を含む指数に相当する。(c) 分子パッキングの模式図。(d) 基板上における分子鎖配列の模式図。

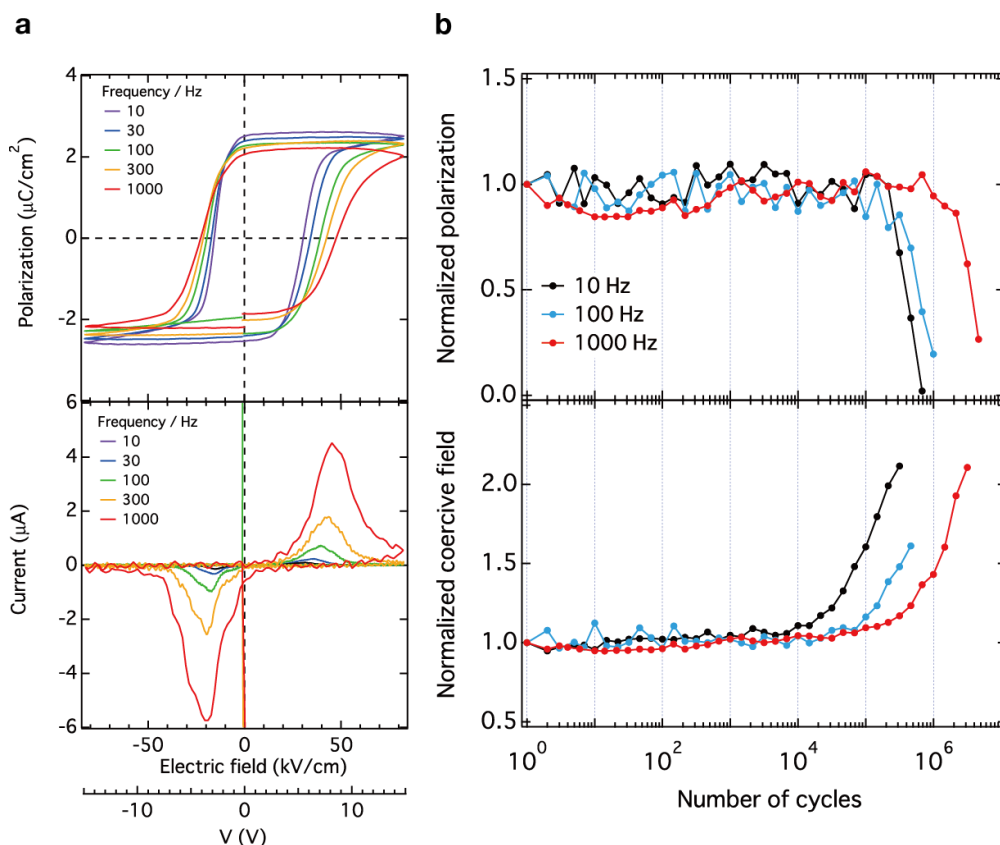


図9 ブレードコート法により作製した単結晶薄膜の強誘電特性。膜厚 $1.4 \mu\text{m}$ 、電極コンタクト領域 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ のキャパシタ構造に対して室温で測定。(a) 電気分極(上)と変位電流(下)のヒステリシスループ。(b) 疲労特性。

(5) 薄膜の強誘電スイッチングのミクロな挙動

圧電応答顕微鏡(PFM)を用いて、得られた薄膜の強誘電ドメイン構造とスイッチングのミクロな挙動を詳細に調べた(論文#42)。まず $1.0 \mu\text{m}$ の膜厚の薄膜の PFM 測定を行い、圧電応答の位相・振幅ともに明瞭な履歴が見られることが確認された(図 10a)。印加電圧 3V 付近において 180° の鋭い位相変化とそれに伴う振幅極小が観測されていることから、この付近で分極反転動作が生じていることが確認される。また膜厚の減少によりスイッチング電圧の減少も確認された。

強誘電分極の方位は、カンチレバーの縦/横方向の変位測定により評価した。図 10b, c は、薄膜(膜厚 $0.5 \mu\text{m}$) 表面において、チップに 10V の電圧を印加し、それぞれ層間及び面内方向の圧電応答の位相イメージを測定した結果を示している。円状の位相コントラストは、反転分極を持つ強誘電ドメインが局所的に書き込まれたことを表している。面間・面内の位相イメージいずれにおいても、4 つの全ての位置で同様な 180° の位相反転が確認されている。これはプロトン互変異性を伴う 180° の分極反転が生じていることを意味している。またこれらコントラストは、少なくとも 40 時間にわたって安定に観測されることが分かった。

さらに電圧印加とともに反転したドメインが大きくなっていく挙動を調べた。図 10d は、膜厚 $1 \mu\text{m}$ の薄膜について、10 - 1000 ms のパルス幅で 20V の電圧を印加し得られた分極反転マップを示している。図から、PFM により書き込まれたドメインのサイズは、書き込み時間とともに大きく変化することが分かる。図 10e は、ドメインサイズ(直径)の変化をパルス幅に対してプロットしたものである。ドメインサイズは、パルス幅が 40 ms 以下では 500 nm の一定値であるが、40 ms 以上では対数的に増加している。これより分極反転ドメインの形成と成長は、(1) 薄膜表面付近における初期核形成と膜厚方向への伸長、(2) 分極方向に対し垂直な横方向への放射状のドメイン成長、という 2 段階で進行することが分かる。ドメインの最小サイズは、初期核形成の段階で生じたスタータードメインであり、PFM 測定用のチップサイズよりはるかに大きい。

図 10e に示した挙動に関する詳しい解析から、抗電場 E_c は 24 kV cm^{-1} と見積もられる一方、ドメイン壁の運動に必要な電場 (activation field) は、ドメインの大きさから評価した値 (7.1 kV cm^{-1}) とドメイン成長速度から評価した値 (11 kV cm^{-1}) がほぼ一致していることが分かった。これらの値は無機強誘電体である BaTiO_3 や BiFeO_3 などと同等かそれよりも低い値である。これよりプロトン互変異性による低分子有機強誘電体を用いることにより、きわめて低い電圧でのスイッチングが可能でエネルギー効率の高いメモリ素子を構築できることが分かった。

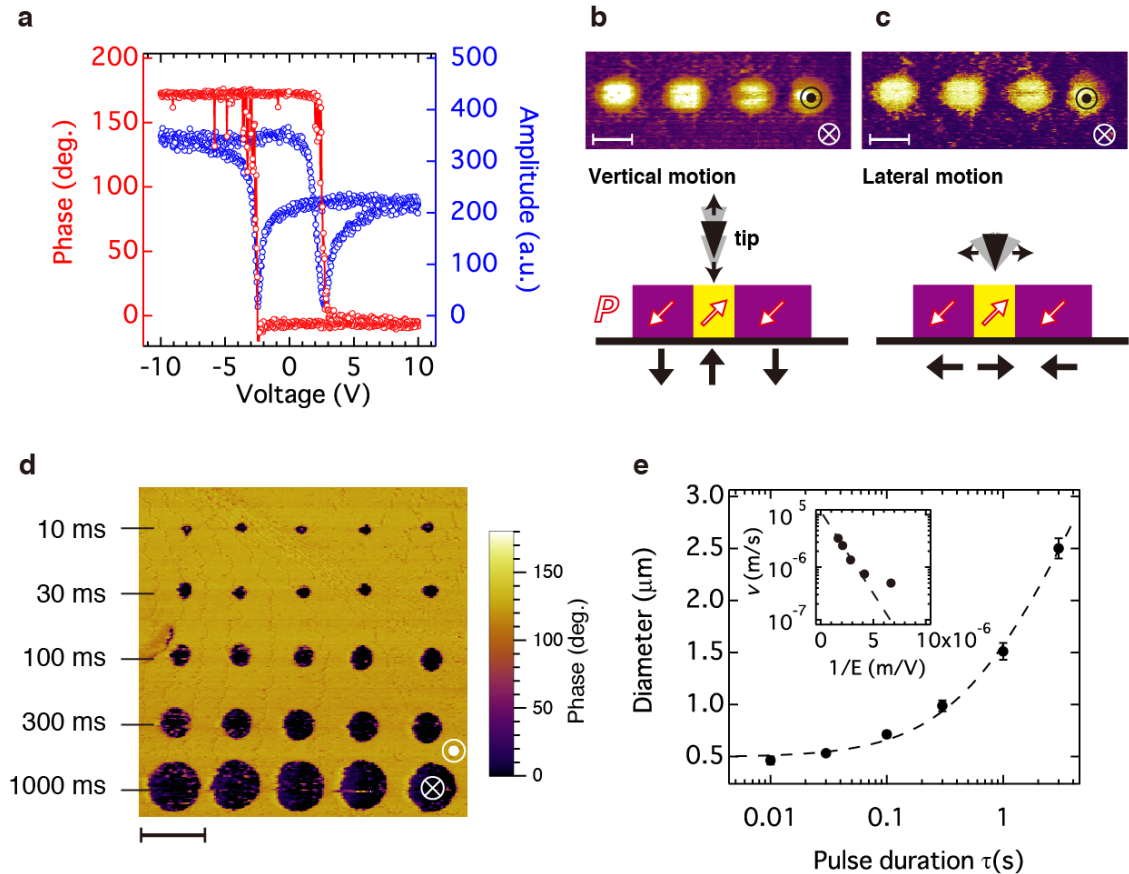


図10 圧電応答顕微鏡 (PFM) により測定した強誘電反転分極ドメインの書き込み挙動。(a) 膜厚 $1 \mu\text{m}$ の分極反転に対する PFM の位相と振幅。(b) 10V のバイアス電圧で分極処理した後、膜厚方向、及び膜面方向に測定した PFM の位相像。赤矢印の下の黒矢印は、圧電応答の方向を示す。(c) 20V のバイアスパルスで書き込んだ反転分極ドメインの位相像。スケールバーは $2 \mu\text{m}$ 。(d) 印加電場のパルス幅 τ に対してプロットした局所的にポーリングしたドメイン (直径 D) のサイズ変化。

(6) 薄膜化まとめ

有機強誘電体として、2-メチルベンゾイミダゾール (MBI) を用いて、親水/撥水パターンニングした基板と溶液のブレード掃引を組み合わせた薄膜形成法によって、きわめて均質性の高い有機強誘電体薄膜の作製に成功した。得られた単結晶薄膜アレイを用いてキャパシタ型のデバイス構造を作製し、明瞭な P - E ヒステリシスを観測するとともに、 10 Hz の周波数では平均 $3\sim 4 \text{ V}$ のきわめて低い電圧で分極反転可能なことを明らかにした。分極反転の繰り返しに対しても高い耐久性が得られることが分かった。さらに、有機強誘電体薄膜の分極反転がマイクロ領域でどのように生じているのかを、圧電応答顕微鏡を用いて調べ、分極方向は 180 度反転であること、また書き込んだ分極反転ドメインの最小サイズは約 500 nm であり、室温大気下で 40 時間以上にわたって安定に保持されることを明らかにした。以上、当初目標に対し、薄膜化の役割は十分果たせたと考える。

3. 3. 有機強誘電体の結晶構造の解明 (高工機構グループ 熊井玲児)

(1) 研究のねらいと位置づけ

これまでに得られた、あるいは新規に開発された有機誘電体の物性発現機構を解明するために、分子構造、分子配列、水素結合などの局所構造や秩序性、分子間電子密度分布等を解析し、強誘電性のメカニズムを微視的な観点から解明する。また、外場下における物性発現の起源となる構造変調について、高圧あるいは電場下での回折実験から明らかにし、強誘電体の機能最適化に必要な分子設計・結晶エンジニアリング要素の抽出と、新規材料開発へのフィードバックを行う。

(2) 研究の実施方法

放射光 X 線回折や中性子回折実験、マキシマumentロピー法(MEM)を駆使した構造解析を行い、有機強誘電体における分極の整列に関して構造的知見を得る。また、温度・圧力・電場など、外場による摂動を結晶に与えたときに生じる構造変化を明らかにし、物性や電子状態変化との対応を明らかにすることで、分極発現に必要な微視的要素を抽出する。

(3) 水素結合系変位型強誘電体における温度・圧力による分極発現と構造変調

精密構造解析と静水圧下における構造変調の観測には、プロトン移動に伴い「中性-イオン性相転移」の様相を呈する酸-塩基超分子強誘電体、フェナジン-アニル酸(Phz-H₂xa)結晶(図 11(a))を最初のターゲットに選んだ。その理由として、強誘電(FE-I)相での水素結合上のプロトン移動が不完全(J.Fujioka *et al. Phys. Rev. B* 80, 125134 (2009))であり、結果自発分極が他の超分子系と比べずっと小さいこと、同プロトンが異常に大きな異方性熱振動パラメータをもつこと(R.Kumai *et al. J. Am. Chem. Soc.* 129, 12920 (2007)) (図 11(b))、FE-I 相より低温側に複数の構造相が観測されるなど、挙動が複雑で強誘電性の起源についても混沌としていたためである。実験の結果、ハロゲン置換基 Cl, Br, F で結晶構造は同型でありながら、酸性度や分子サイズの微妙な違いを反映し、常圧下の誘電率の温度特性や相転移挙動、基底状態の構造は互いに大きく異なっていた。いずれも圧力変化に敏感に応答し、高圧低温下で、超周期構造を伴う強誘電(FE-II, FE-III)相が現れた。各結晶の温度-圧力相図を完成させて比較を行ったところ、図 11(c)のように、基底状態の構造変化を統一的に理解することが可能となった(論文#3)。分極の大きさが、部分的なプロトン変位の度合いに依存していること、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の重要な起源であることが分かった。さらに、基底状態における超周期構造は、図 11(c)のような中性種とイオン性種の共存構造に基づくと考えられ、イオン性分子間の異方的なクーロン反発力を反映していることも明らかにした。

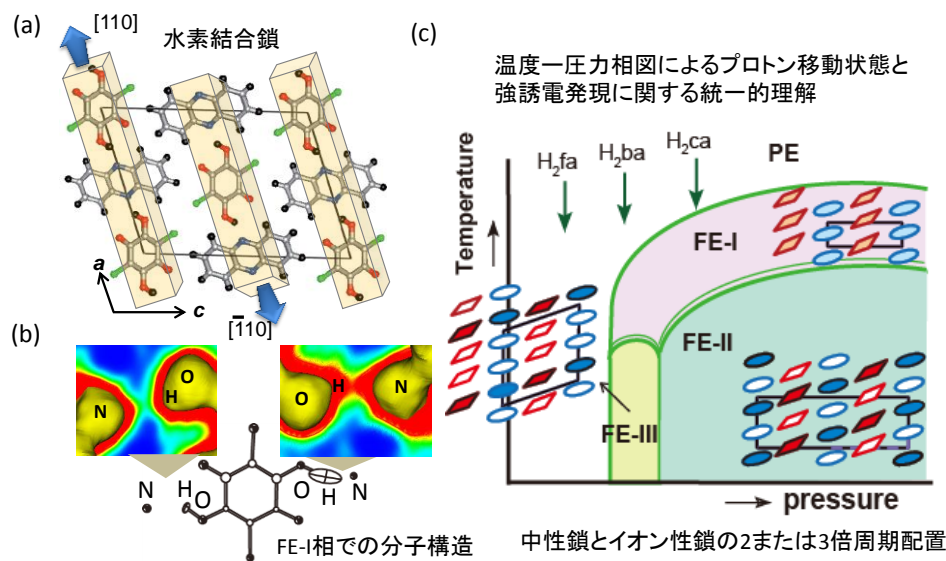


図 11 酸-塩基超分子 Phz-H₂xa。(a)結晶構造。(b)FE-I 相での水素結合付近の局所的な電子密度(X線回折)と原子核位置(中性子回折)の対応。(c)放射光X線回折と誘電測定から得られた、

一連の物質の相転移を統一的に捉えた温度—圧力相図。各強誘電相における中性分子(白抜きマーク)とイオン性分子(塗りつぶしマーク)の配置を模式的に示す。

(4) X線精密構造解析用高圧セルの開発

圧力下におけるフルの構造解析の精度向上のために、従来のベリリウムを用いたセルを改良し、高分子材料(PBI)を用いたセルを開発し、新型セルの基本性能の評価を行った。最大印加圧力などは当初予測した程度(~ 0.7 GPa)であり、得られた回折像は結晶性の材質が無くなったことにより劇的に改善した(図 12)。使用した材質の問題により、当初予想よりも熱伝導性が低く、試料の温度が下がるのにかなりの時間を要することが判明したため、試料を保持する部品やピストン部などの材質を SUS からベリリウム銅に変更し、コールドヘッドから試料に直接熱伝導のパスを作り、この問題に対応した。これとは別に、量子強誘電体 TTF-QBr₂I₂ の低温・高圧(イオン性)相について、ダイヤモンドアンビルセルを使った低温・高圧下回折実験(7 K、0.6–2.3 GPa)で強誘電構造と同定した。

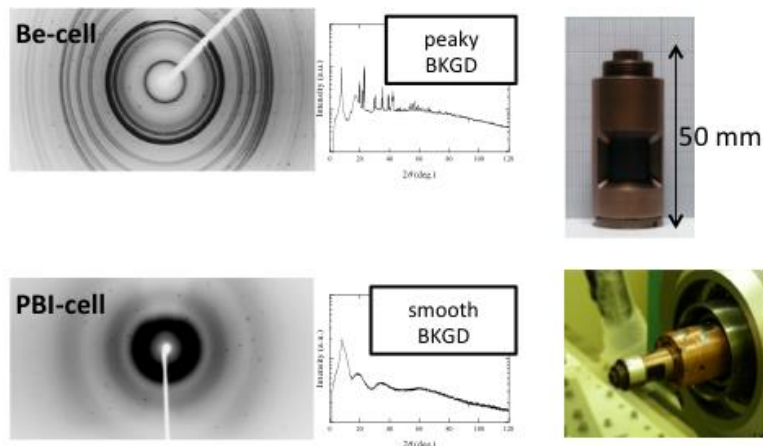


図 12 X線構造解析用低温・高圧セル(右)と、改良による回折像でのバックグラウンド低減(左)

(5) 電荷移動錯体 TTF-CA における電子型強誘電性に伴う分極発現の実験的確認

電場下での回折実験・構造解析の対象に、中性-イオン性相転移物質 TTF-CA を選定し、巨大な自発分極の実測や理論との対応などを検証した。バイフォット対の強度比に現れる異常分散効果をもとに、電場下での絶対配置、すなわち分子の変位方向を決定した。TTF-CA では、分極の方向とイオン変位の方向が点電荷モデルとは反対方向であることを実験的に確認できた。このことから、大きな分極が「電子型強誘電性」に基づくものであることを明らかにした(図 X3)(論文#5)。併せて、このケースとは対照的に、スピン・パイエルズ機構に基づき強誘電性を現す臭素置換体でイオン性結晶の TTF-BA では、通常の「イオン変位型」として振る舞うことも実証した(論文#16)。いずれの配置も、各々の理論計算予測(S. Ishibashi *et al. Physica B* 405, S338 (2010), *J. Phys. Soc. Jpn.* 79, 043703 (2010))と合致していることが確かめられ、解釈を裏付けることができた。

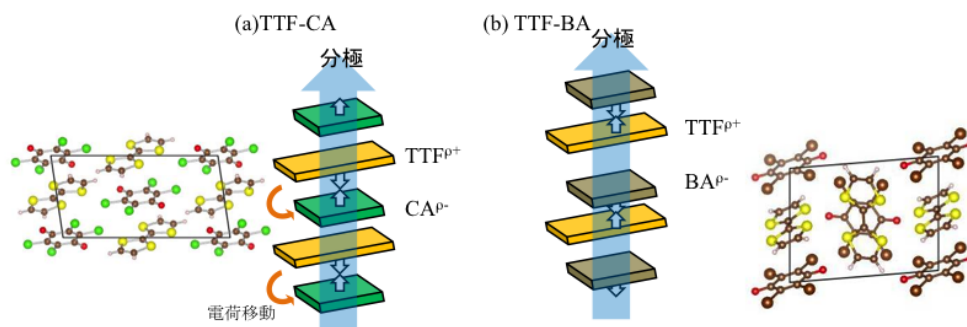


図 13 電場下放射光X線回折で明らかとなった、(a) 電子型強誘電体 TTF-CA と(b)イオン変位型 TTF-BA の結晶構造及び自発分極方向(=電場印加方向)と分子変位方向の対応。

(6) 酸-塩基超分子型水素結合系強誘電体における誘電特性と構造の相関

これまでに得られた酸-塩基超分子型水素結合系強誘電体の構造を整理し、誘電特性(転移温度および分極値)と水素結合距離(N-O 距離, d_{N-O})の間に、明確な正の相関関係があることを明らかにした(図 14)。これは水素結合距離が大きいほど、プロトン移動のポテンシャル障壁が大きくなりかつプロトン変位距離が増大するためと理解できる。このような設計指針に基づき、構成分子に立体障害を導入した[H-dppz][Hxa]では、予想通りに転移温度、分極値が大きくなり(論文#8, 前述)、さらに水素結合距離を増大させた [H-66dmbp][Hca]では、これまでに得られた水素結合系強誘電体としては最大の分極値 $8 \mu\text{C cm}^{-2}$ が得られた。一方で、転移温度が水素結合距離から期待される値よりも低下した(図 14 中の星印)理由として、高温相が通常想定される常誘電(プロトン無秩序)構造ではなく反強誘電的秩序構造であることを、放射光 X 線構造解析から明らかにした(論文#29)。以上の構造-物性相関は、他の水素結合型強誘電体の性能向上のためにも有用な材料設計指針となるであろう。

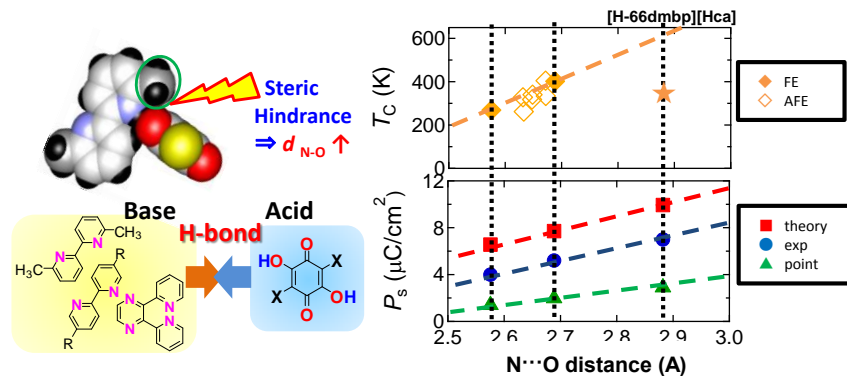


図 14 イオン性一次元鎖型酸-塩基超分子における、強誘電(または反強誘電的プロトン秩序)相転移温度(T_c)と自発分極(P_s)の水素結合距離(N-O 距離 d_{N-O})に対する変化。 d_{N-O} は、 $N^+ \cdots H \cdots O^-$ と $O-H \cdots N$ 距離を平均した値を採用した。

3. 4. 有機強誘電体の電子状態の解明 (高工機構グループ 熊井玲児、中尾裕則)

(1) 研究のねらいと位置づけ

軽元素で構成される有機強誘電体の分子の電子状態を、軟 X 線領域の X 線吸収分光(XAS)・共鳴 X 線散乱(RXS)の手法により観測し、分極発現機構の微視的解明を目指す。

(2) 研究の実施方法

軟 X 線領域での散乱・回折実験装置を開発、立ち上げる。また、軟 X 線領域の X 線検出器は、硬 X 線と比較して世界的にも遅れており、エネルギー分解型で軟 X 線対応のシリコンドリフト型 X 線検出器を開発し、これを導入にすることにより、原理的に生じる他の元素からの蛍光 X 線をバックグラウンドとして除去し、S/N 比の高い XAS 測定を達成させる。

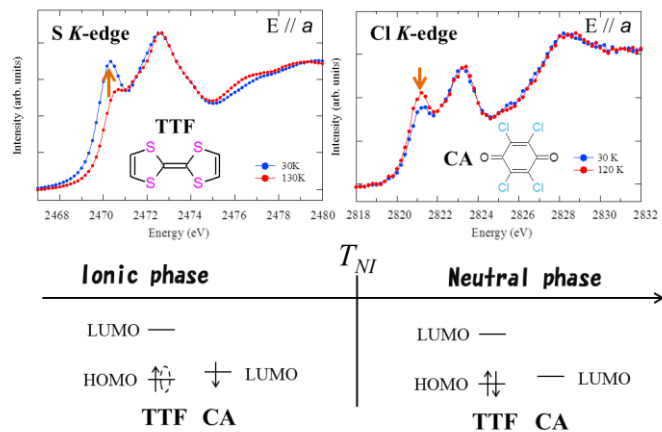


図 15 (左上) TTF-CA の S の K 吸収端での XAS の温度依存性と(右上) Cl の K 吸収端での XAS の温度依存性。(下) TTF, CA 分子の HOMO, LUMO の電子状態の NI 転移に伴う変化の模式図

(3) 電子型強誘電体 TTF-CA における元素選択的電子状態の解明

電荷移動錯体 TTF-CA を研究対象とし、分子の電子状態の観測を行った。特に TTF 分子は硫黄(S)を、CA 分子は塩素(Cl)を含み、S と Cl の K 吸収端を選ぶことで分子選択的に電子状態を観測できることが期待される。中性-イオン性転移に伴い低温で TTF 分子の HOMO 軌道から電子が抜け、S K 吸収端近傍のピークが低温で強く観測された。一方、低温で CA 分子の LUMO 軌道に電子が入り、Cl K 吸収端近傍のピークが弱くなった。つまり、イオン性相で TTF 分子の HOMO 軌道の電子が、CA 分子の LUMO 軌道へ電荷移動することを分子選択的な観測により捉えることに成功した(図 15)。また、入射X線の偏光ベクトル依存性($E//a$)を測定することで、TTF の HOMO が π 軌道を持つことと、 $E//a$ のときに矢印で示す HOMO 軌道の信号が強く観測されることが対応していることを解明した(論文#25,27)。

3. 5 有機強誘電体におけるドメイン動力学の解明(東大グループ(～H25.9)、理研グループ(H25.10～) 賀川史敬)

(1) 研究のねらいと位置付け

有機強誘電体では、プロトン授受や物質の低次元性といった特異な状況下で強誘電性が発現しているため、無機材料のものとは質的に異なったドメイン壁および動的応答が期待されるものの、その基礎学理はほぼ未開拓である。東大/理研グループではプロトン移動型を主とする有機強誘電体におけるドメイン応答の学理を追究し、学術基盤の構築を目指す。

(2) 研究の実施方法

1 mHz から 1 GHz に及ぶ広帯域周波数誘電測定を用いることで、ドメイン壁の動的挙動をその周波数依存性から明らかにすると共に、ピエゾ応答力顕微鏡(PFM)を用いドメイン壁の可視化を実施し、実空間観測からの知見も得ることで、有機強誘電体におけるドメイン壁の動的挙動を包括的に解明する。

(3) PFM を用いた水素結合型有機強誘電体におけるドメイン構造の可視化に成功

クロラニル酸(H_2ca)とフェナジン(Phz)が水素結合鎖を形成した有機強誘電体 Phz- H_2ca において誘電率測定を実施したところ、交流電場下でドメイン壁が様々な運動形態を示し、このうちの特定の運動形態(クリープ運動)が1万程度の巨大な誘電率を生むことを見出した。さらに、この系に PFM を適用し、測定ノウハウを十分に蓄積した結果、水素結合型有機強誘電体におけるドメインの可視化に初めて成功し、ドメインの分布が時々刻々と変化している様子を明らかにした。このような、揺らぎやすい(または動きやすい)ドメイン壁の性質は、プロトン授受の容易さに起因していると考えられる(論文#4)。ドメイン構造可視化の成功を受け、PFM を他の水素結合型有機強誘電体にも展開した。これにより、互いに直交した方向に2本の水素結合鎖をもつ強誘電体 2-メチルベンゾイミダゾール(MBI)において、 90° ドメイン、 180° ドメイン、さらには分極が渦を巻くボルテックス型の特異なドメイン構造を実空間観測し(図 16)、二軸性の強誘電性を裏付けるとともに、有機強誘電体において 90° ドメイン壁を初めて実証できた(論文#6)。また、PFM を用いたドメイン壁の局所制御に関しても技術の蓄積を重ね、産総研グループと共同でブレードコート法で作成された MBI 薄膜に対して、任意の位置に最小で直径 500 nm 程度の分極反転ドメインを書き込むことに成功し(前述)、理研グループの最終目標に掲げていた「超局所電場を用いたドメインナノ制御」を達成できた(論文#42)。

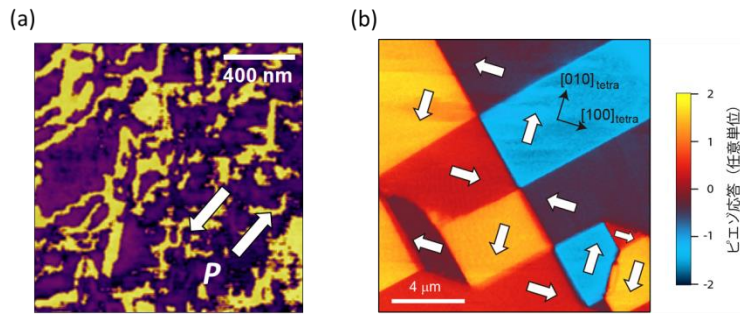


図 16 水素結合型有機強誘電体におけるpiezo応答力顕微鏡(PFM)像。
(a) Phz-H₂ca,
(b) [H-66dmbp][Hca]

(4) 分極反転の阻害要因を微視的に同定

これまでに研究代表者らによって、15 例を超える常温有機強誘電体が見出されている一方で、これらの物質においては分極反転がしばしば不完全に起こるといった問題を抱えていた。一般に分極反転を不完全なものにする要因として、結晶中の不純物や欠陥などによるドメイン壁のピン止めが広く知られていたが、これに対し理研グループは、常温有機強誘電体においては、試料の純度よりもむしろマルチドメインの構造自体が反転可能な分極を律速していることを見出した。研究対象とした物質は 6,6'-ジメチル-2,2'-ビピリジニウム・クロラニル酸塩[H-66dmbp][Hca]という、酸一塩基超分子型の常温有機強誘電体であり、PFM による微視的なドメイン観察と巨視的な分極履歴曲線の測定を相補的に行うことで、反転可能な電気分極とドメイン構造との相関を明らかにした。強誘電ドメイン壁は、その境界面の向きに応じて荷電ドメイン壁と非荷電ドメイン壁に分類されるが、本研究から、荷電ドメイン壁は強くピン止めされる傾向にあり(図 17)、それゆえ荷電ドメイン壁を多く含むマルチドメイン構造は不完全な分極反転を示すのに対し、熱処理によって荷電ドメイン壁が非荷電ドメイン壁に置き変わった場合は、バルクな分極反転が容易に起こることが分かった(図 18)(論文#17)。以上の成果から、これまでに報告した常温有機強誘電体に対しても加熱などの処理工程を最適化することで、材料が持つ本来のポテンシャルを最大限引き出せる可能性が示され、実際、この知見に基づき、既知及び新規の有機強誘電体に対して反転可能な分極の最適化が行われた。

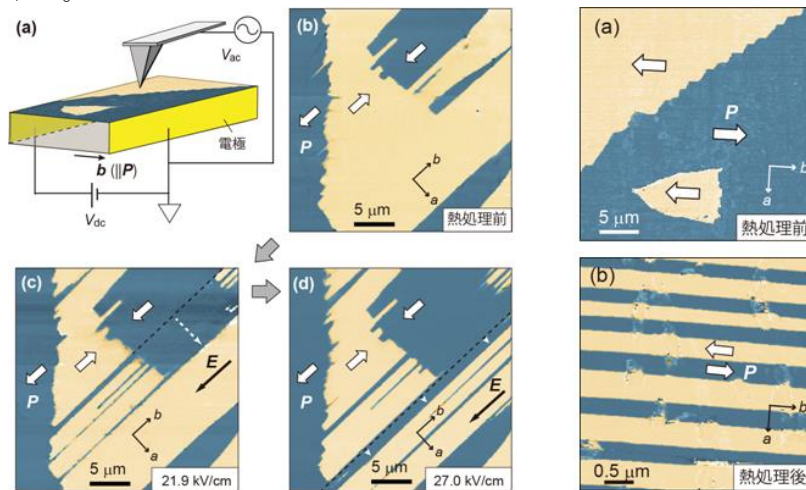


図 17 PFM で可視化した[H-66dmbp][Hca]における面内分極反転過程。(a) 実験配置の概略図。(b) 電場印加前の as-grown 結晶(熱処理前)における強誘電ドメイン構造。(c,d) 面内電場印加後のドメイン構造。

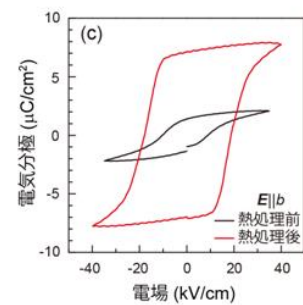


図 18 [H-66dmbp][Hca]における熱処理前後の(a, b) 分極ドメイン構造と(c) 分極履歴曲線。

(5) 強誘電ドメイン壁動力学における量子効果を発見

強誘電分極ドメインを隔てるドメイン壁は通常時間変化に対して安定しており、電場を印加することによって初めて駆動することができる。不揮発メモリの基盤となっているこの現象の背後では、電場

に加えて熱揺らぎが主要な役割を果たしており、そのため、十分低温では現実的な強度の電場では、強誘電ドメイン壁を駆動することは不可能であるというのが通例であった。これに対し理研グループでは、産総研グループで新たに開発された純有機結晶として初の量子強誘電体 TTF-QBr₂I₂ (4.1(3)節) において、ドメイン壁ダイナミクスを詳細に調べることににより、たとえ熱揺らぎが十分抑制されていても、量子揺らぎが発達することで、強誘電ドメイン壁は電場に対する応答性を獲得することが明らかになった。図 19 に示すように、量子臨界点 ($p_c \approx 0.255$ GPa) より比較的離れている 0.34 GPa においては、ドメイン壁のダイナミクスは低温ほど遅くなり、十分低温では実質的に凍結するのに対し、量子臨界点近傍の 0.26 GPa においては、ドメイン壁の特徴的緩和時間は温度依存せず、最低温においても有限の緩和時間を保持する。これは量子臨界点近傍では熱揺らぎによらない過程、すなわち量子効果によってドメイン壁が駆動されていることを意味する。強誘電ドメイン壁が駆動される際には、一般に物質の構成要素である原子の変位を伴うが、件の有機量子強誘電体の場合、その構成要素は分子であり、質量はおよそ電子 10^6 個分にも上るのに対し、誘電応答の解析から見積もられたドメイン壁の有効質量は電子 500 個分程度 (プロトンの質量は電子 2000 個分程度) であった。これまで、磁性体における強磁性ドメイン壁の動力学において量子効果が報告されたことはあったが、強誘電ドメイン壁が量子効果を示すことが見出されたのは今回が初めてである。分子という複数の原子の集まりから成る構造体が量子効果を示すというのは、少なくとも我々にとって予想外の振る舞いであり、強誘電ドメイン動力学の基礎学理において重要な発見と言える。(論文#44)

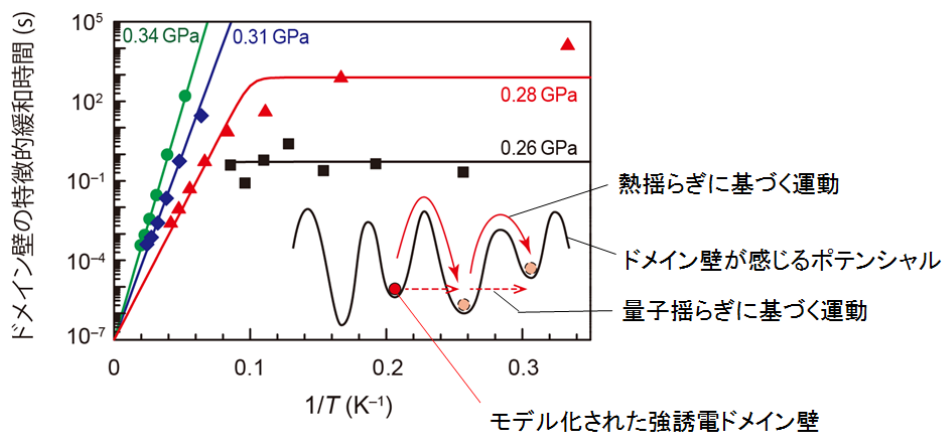


図 19 ドメイン壁ダイナミクスにおける、古典的熱活性挙動から量子的非熱的挙動へのクロスオーバー

4. 6. 有機強誘電体の電子状態計算 (担当者:産総研・石橋章司)

(1) 研究のねらいと位置づけ

第一原理計算により、自発分極の予測値を示すことで、試料合成の指針とする。すなわち、現時点で達成された自発分極値が、妥当なものであるかどうかの判断基準を与える。また、電子状態の詳細な解析により、自発分極発現機構を解明する。これらの2点を通じて、物質開発に貢献する。本研究課題に先立ち、TTF-CA 等一部の電荷移動錯体について、従来材料にない分極発現機構が示唆される自発分極の予測結果を得ていた。さらに本期間中に行った分極評価や回折実験から、理論予測と合致しかつ「電子型強誘電性」と呼ぶべき特異性が次々と明らかになった。そこで本研究では、こうした電荷移動錯体を中心に、分極発現の微視的理解に重点を置いた理論計算に取り組んだ。

(2) 研究の実施方法

すべての計算には、密度汎関数理論+平面波基底+PAW 法による第一原理電子状態計算コード QMAS (<http://qmas.jp>)を用いた。Berry 位相を用いた手法で自発分極の予測値を求めるとともに、最局在ワニエ軌道を構築し、自発分極の発現機構の解明を図った。

(3) 最局在ワニエ軌道を用いた電荷移動錯体 TTF-CA の自発分極発現機構の解明

有機強誘電体の一つである TTF-CA について、理論計算で大きな自発分極を持つことが予測していたが、リーク電流などの問題のため、実験的な確認は困難であった。しかし、近年、小林らにより、計算の予測値 ($8\sim 10 \mu\text{C cm}^{-2}$) に迫る大きな自発分極 $6.3 \mu\text{C cm}^{-2}$ が確認されたのに加えて、点電荷モデルによる予想と比較して、分極ベクトルの向きが逆であることと、その大きさが 20 倍以上大きいことが見出された(論文#5)。この特異な自発分極の発現機構を解明するため、最局在ワニエ軌道を用いて電子構造の解析を行なった(論文#23,36)。各種計算は、90K での常誘電相(パラメータ λ を用いて $\lambda=0$ と表現する)と 40K での強誘電相($\lambda=1$ とする)の実験構造に基づいて行なった。

TTF-CA は、2 種類の分子が a 軸方向に交互積層する結晶構造を持ち、単位胞にはそれぞれ 2 分子ずつ計 4 分子が存在する。TTF-HOMO と CA-LUMO の間で部分的な電荷移動が生じており、バンドギャップの上下にこれらの軌道に由来するバンドが 2 本ずつ形成されている。これら 4 本のバンドから構築した最局在ワニエ軌道を図 20(a)に示した。TTF-HOMO 的な軌道が 2 つ、CA-LUMO 的な軌道が 2 つ得られるが、2 軌道ずつは等価なので、ここでは、1 軌道ずつ、あわせて 2 軌道を図示している。図は、強誘電相 ($\lambda=1$) に対応したものであるが、常誘電相でも同様の結果となった。一方、占有状態の 2 バンドのみから最局在ワニエ軌道を構築すると、図 20(b)に示すように、TTF-HOMO と CA-LUMO が混成した軌道が得られるが、その様相は、常誘電相 ($\lambda=0$) と強誘電相 ($\lambda=1$) で大きく異なっていることがわかる。

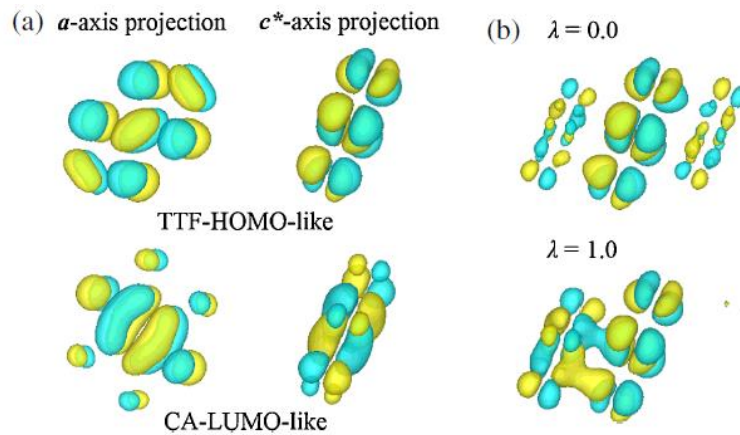


図 20 (a) TTF-CA(40K 構造)についてバンドギャップ上下の 4 バンドから構築した最局在ワニエ軌道。4 軌道の中の 2 軌道は残りの 2 軌道と等価であるので、ここでは、2 軌道のみ示した。(b) バンドギャップ直下の 2 価電子バンドから構築した最局在ワニエ軌道。 $\lambda=0$ と 1 の結果。それぞれの λ で、2 軌道は互いに等価なので、ここでは 1 軌道のみ示してある。

分子軌道的な最局在ワニエ軌道(図 20(a))を基底として用いて、混成軌道(図 20(b))を展開し、ワニエ軌道中心を経て、分極変化の表式を構築し、変形を重ねると、最終的に全分極変化 ΔP は、 ΔP_{PCM} 、 ΔP_{LP} 、 ΔP_{EL} の 3 項の和で表わされることになる。ここで ΔP_{PCM} は点電荷モデルで表わされる分極(PCM: Point Charge Model)、 ΔP_{LP} は局所的な(ここでは、分子内の軌道変形による)分極(LP: Local Polarization)、 ΔP_{EL} は電子の流れ(EL: Electron Flow)による分極に、それぞれ対応している。表 1 に、それぞれの値を、無機強誘電体 BaTiO₃ と PbTiO₃ の結果とあわせて示す。Berry 位相より求めた分極値 (ΔP_{Berry}) も示してある。

「target」は、 ΔP_{Berry} をほぼ再現するのに必要な占有状態(バンド)数、「basis」は、基底である分子軌道的あるいは原子軌道的なワニエ軌道を構築するのに用いた占有+非占有状態数、「occ. total」は、内殻電子も含めた占有状態数である。無機強誘電体では、 ΔP_{PCM} が 3 分の 1 程度の寄与を示しているのに対し、TTF-CA では、 ΔP_{EL} がほぼ 100%の寄与となっているのが、特徴的である。また、全分極値に対応する ΔP_{Berry} の値を再現するのに、無機強誘電体では、かなり深い状態まで考慮しなければならないのに対し、TTF-CA は、224 占有状態中、たったの 2 状態が、発現し

た分極のほとんど全てに対応していることが示されている。

表 2 最局在ワニエ軌道解析より求めた各分極成分とその総和および Berry 位相より求めた分極値 (ΔP_{Berry})。「target」は、 ΔP_{Berry} をほぼ再現するのに必要な占有状態 (バンド) 数、「basis」は、基底である分子軌道的あるいは原子軌道的なワニエ軌道を構築するのに用いた占有+非占有状態数、「occ. total」は、内殻電子も含めた占有状態数。

	TTF-CA	BaTiO ₃	PbTiO ₃
($\mu\text{C cm}^{-2}$)			
ΔP_{PCM}	0.26	10.22	31.26
ΔP_{LP}	~ 0.0	0.10	11.25
ΔP_{EL}	-10.14	22.31	54.58
ΔP	-9.88	32.63	97.09
ΔP_{Berry}	-9.99	32.37	97.14
(states)			
target	2	15	18
basis	2+2	15+5	18+8
occ. total	224	51	64

表 2 中で、 ΔP_{EL} の符号が、TTF-CA と無機強誘電体 BaTiO₃ と PbTiO₃ で異なることは、次のように理解される。図 21 に原子 (分子) 変位に伴うバンドギャップ近傍の状態密度の変化の様子の模式図を示す。これと、価電子帯 (占有状態) のトップが、TTF-CA ではカチオン (TTF) であるのに対して、無機強誘電体 BaTiO₃ や PbTiO₃ ではアニオン (酸素) であることから、電子の流れの向きが、TTF-CA と無機強誘電体の場合で、変位に対して逆になっていることが理解される。実際、アニオンを左向きに変位させた場合、電子の流れの向きが TTF-CA と PbTiO₃ で逆になっていることが、図 22 に示されている。

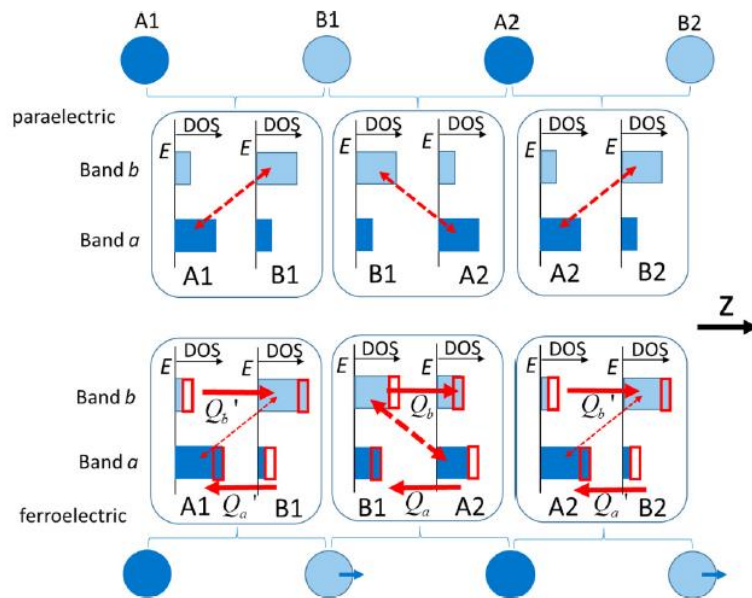


図 21 バンドギャップ近傍の状態密度の模式図: 常誘電相 (図の上部に対応) が強誘電相 (図の下部に対応) に変化した際、軌道混成がどのように変化するかを示したもの。

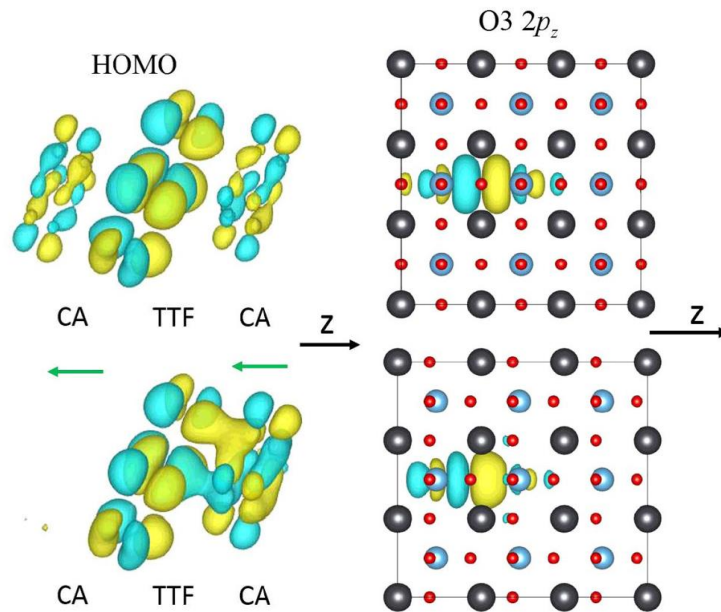


図 22. TTF-CA(左)とPbTiO₃(右)について、アニオンが左に変位した場合の最局在ワニエ軌道の変化: 上が常誘電相、下が強誘電相。

(4) TTF-CA のポルン有効電荷テンソル

強誘電体構成原子の電場への応答の強度を示す指標であるポルン有効電荷を、TTF-CA の構成原子について求め、個々の分子ごとに総和をとることで、分子のポルン有効電荷を評価した(論文#23)。その結果、図 23 に示すように(分極軸に沿った対角成分は、 Z_{11}^*)、実験と同様、TTF 分子と CA 分子について、その符号が形式電荷と逆であることがわかった。また、常誘電相に近いところで大きな絶対値を示すことも見出された。

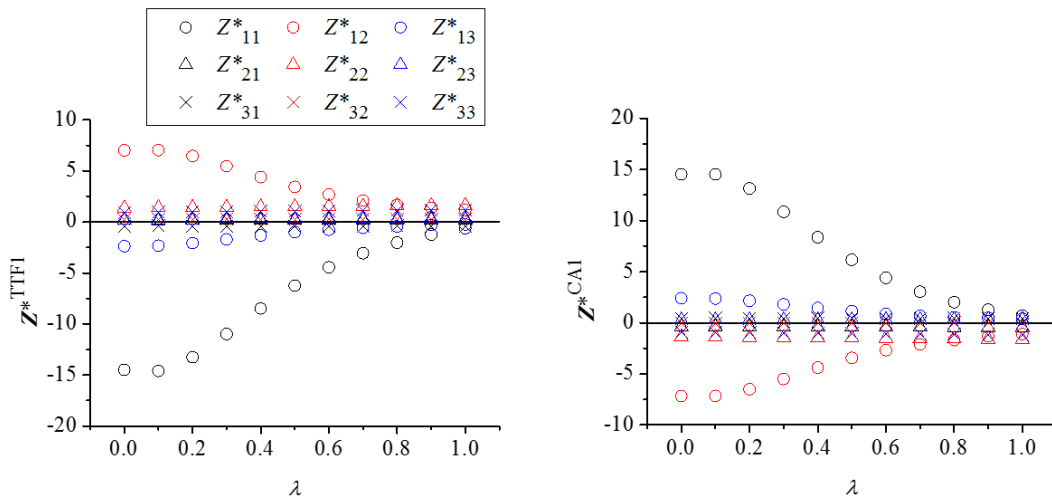


図 23 TTF 分子(左)と CA 分子(右)についてのポルン有効電荷テンソルの λ 依存性。

(5) X線吸収スペクトルのシミュレーション

TTF-CA と TTF-BA について、ドナー分子 TTF に存在する S の K 端吸収に対応した X線吸収スペクトルを計算し、実験と良好な一致を示す結果を得た(論文#27)ことで、電子状態計算の妥当性を裏つけた。

(6) 水素結合型有機強誘電体における自発分極値の予測

各種水素結合型有機強誘電体について、Berry位相を用いた手法により、自発分極の予測値を計算し、試料合成の指針とした。酸一塩基超分子の自発分極については、4.3(6)節で図示したとおり、実験値とは2割以内の差で合致した(論文#29)。プロトン互変異性分子については、4.1(5)節でも触れたが、最適化を施した自発分極実験値とは1割以内の差で合致している。

§4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 44件)

1. Alessandro Stroppa, Domenico Di Sante, Sachio Horiuchi, and Yoshinori Tokura, David Vanderbilt, and Silvia Picozzi, “Polar distortions in hydrogen-bonded organic ferroelectrics”, *Physical Review B*, vol. 84, No. 1, pp. 014101:1-5, 2011 (DOI: 10.1103/PhysRevB.84.014101)
2. M. Ohkura, Y. Ishige, R. Sawada, H. Matsuzaki, Y. Nogami, H. Nishikawa, M. Yamashita, S. Horiuchi, and H. Okamoto, “Optical and structural studies of a two-dimensional organic Mott insulator dimethylphenazine-tetrafluorotetracyanoquinodimethane”, *Physical Review B*, vol. 84, No. 8, pp. 085136:1-10, 2011 (DOI: 10.1103/PhysRevB.84.085136)
3. Reiji Kumai, Sachio Horiuchi, Jun Fujioaka, and Yoshinori Tokura, “Ferroelectricity and Pressure-Induced Phenomena Driven by Neutral Ionic Valence Instability of Acid-Base Supramolecules”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, No. 2, pp.1036-1046, 2011 (DOI: 10.1021/ja208113p)
4. Fumitaka Kagawa, Kensuke Hatahara, Sachio Horiuchi, and Yoshinori Tokura, “Domain-wall dynamics coupled to proton motion in a hydrogen-bonded organic ferroelectric”, *Physical Review B*, vol. 85 No. 22, pp. 220101(R):1-4, 2012 (DOI:10.1103/PhysRevB.85.220101), Selected for Editors’ suggestion.
5. Kensuke Kobayashi, Sachio Horiuchi, Reiji Kumai, Fumitaka Kagawa, Youichi Murakami, and Yoshinori Tokura, “Electronic Ferroelectricity in a Molecular Crystal with Large Polarization Directing Antiparallel to Ionic Displacement”, *Physical Review Letters*, vol. 108, No. 23, pp. 237601:1-5, 2012. (DOI:10.1103/PhysRevLett.108.237601)
6. Sachio Horiuchi, Fumitaka Kagawa, Kensuke Hatahara, Kensuke Kobayashi, Reiji Kumai, Youichi Murakami, and Yoshinori Tokura, “Above-room-temperature ferroelectricity and antiferroelectricity in benzimidazoles”, *Nature Communications*, vol. 3, pp. 1308:1-6, 2012 (DOI:10.1038/ncomms2322)
7. K. Takubo, T. Kanzaki, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, T. Oguchi, and T. Katsufuji, “Orbital states of V trimers in BaV₁₀O₁₅ detected by resonant x-ray scattering”, *Physical Review B*, vol. 86, No. 8, pp. 085141:1-8, 2012 (DOI: 10.1103/PhysRevB.86.085141)
8. Sachio Horiuchi, Reiji Kumai, and Yoshinori Tokura, “High-Temperature and Pressure-Induced Ferroelectricity in Hydrogen-Bonded Supramolecular Crystals of Anilic Acids and 2,3-Di(2-pyridinyl)pyrazine”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135 No. 11, pp. 4492-4500, 2013 (DOI:10.1021/ja400318v)
9. Shoji Ishibashi, Sachio Horiuchi, Reiji Kumai, and Kiyonori Terakura, “First-principles calculations of spontaneous polarization for TTF-QBrCl₃”, *Physica Status Solidi B*, vol. 249 No. 5, pp. 1008-1011, 2012 (DOI: 10.1002/pssb.201100720)
10. Y. Yamaki, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Kaneko, and Y. Tokura, “X-ray photoinduced persistent and bidirectional phase transition enabled by impurity doping in layered manganite”, *Physical Review B*, vol. 87, No. 8, pp. 081107:1-5, 2013, (DOI:10.1103/PhysRevB.87.081107)

11. R. Sawada, H. Uemura, M. Sotome, H. Yada, N. Kida, K. Iwano, Y. Shimoi, S. Horiuchi, and H. Okamoto, "Large second-order optical nonlinearity in a ferroelectric molecular crystal of croconic acid with strong intermolecular hydrogen bonds", *Applied Physics Letters*, vol. 102, No. 16, pp. 162901:1-4, 2013 (DOI: 10.1063/1.4802727)
12. F. Kagawa, T. Sato, K. Miyagawa, K. Kanoda, Y. Tokura, K. Kobayashi, R. Kumai, and Y. Murakami, "Charge-cluster glass in an organic conductor", *Nature Physics* vol. 9, No. 7, pp. 419-422, 2013 (DOI:10.1038/NPHYS2642)
13. Keisuke Tomiyasu, Yuuki Kubota, Saya Shimomura, Mitsugi Onodera, Syun-Ichi Koyama, Tsutomu Nojima, Sumio Ishihara, Hironori Nakao, and Youichi Murakami, "Spin-state responses to light impurity substitution in low-spin perovskite LaCoO_3 ", *Physical Review B*, vol. 87, No. 22, pp. 224409:1-8, 2013 (DOI: 10.1103/PhysRevB.87.224409)
14. Yuki Noda, Hiroyuki Matsui, Hiromi Minemawari, Toshikazu Yamada, and Tatsuo Hasegawa, "Observation and simulation of microdroplet shapes on surface-energy-patterned substrates: Contact line engineering for printed electronics", *Journal of Applied Physics*, vol. 114, No. 4, pp. 044904:1-8, 2013 (DOI: 10.1063/1.4816461)
15. Tatsuya Miyamoto, Kazuki Kimura, Takanori Hamamoto, Hirotaka Uemura, Hiroyuki Yada, Hiroyuki Matsuzaki, Sachio Horiuchi, and Hiroshi Okamoto, "Measurement of a photoinduced transition from a nonordered phase to a transient ordered phase in the organic quantum-paraelectric compound dimethyltetrathiafulvalene dichlorodibromo-*p*-benzoquinone using femtosecond laser irradiation", *Physical Review Letters*, vol. 111, No. 18, pp. 187801:1-5, 2013 (DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.187801)
16. Sachio Horiuchi, Kensuke Kobayashi, Reiji Kumai, and Shoji Ishibashi, "Ionic versus Electronic Ferroelectricity on Donor-Acceptor Molecular Sequence" (Highlight Review), *Chemistry Letters*, vol. 43, No. 1, pp. 26-35, 2014 (DOI: 10.1246/cl.130840)
17. Fumitaka Kagawa, Sachio Horiuchi, Nao Minami, Shoji Ishibashi, Kensuke Kobayashi, Reiji Kumai, Youichi Murakami, and Yoshinori Tokura, "Polarization switching ability dependent on multidomain topology in a uniaxial organic ferroelectric", *Nano Letters*, vol. 14, No. 1, pp. 239-243, 2014 (DOI: 10.1021/nl403828u)
18. Jun Okamoto, Hironori Nakao, Yuichi Yamasaki, Hiroki Wadati, Arata Tanaka, Masato Kubota, Kazumasa Horigane, Youichi Murakami, and Kazuyoshi Yamada, "Antiferromagnetic Order of the Co^{2+} High-Spin State with a Large Orbital Angular Momentum in $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_4$ ", *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 83, No. 4, pp. 044705:1-6, 2014 (DOI: 10.7566/JPSJ.83.044705)
19. H. Nakao, H. Yamada, A. Sawa, K. Iwasa, J. Okamoto, T. Sudayama, Y. Yamasaki, and Y. Murakami, "Neutron magnetic scattering study in manganite thin film system", *Solid State Communications*, vol. 185, pp. 18-20, 2014 (DOI: 10.1016/j.ssc.2014.01.019)
20. M. Hiraishi, S. Imura, K. M. Kojima, J. Yamaura, H. Hiraka, K. Ikeda, P. Miao, Y. Ishikawa, S. Torii, M. Miyazaki, I. Yamauchi, A. Koda, K. Ishii, M. Yoshida, J. Mizuki, R. Kadono, R. Kumai, T. Kamiyama, T. Otomo, Y. Murakami, S. Matsuishi and H. Hosono, "Bipartite magnetic parent phases in the iron oxypnictide superconductor", *Nature Physics*, vol. 10, pp. 300-303, 2014 (DOI:10.1038/nphys2906)
21. T. Sato, F. Kagawa, K. Kobayashi, K. Miyagawa, K. Kanoda, R. Kumai, Y. Murakami, and Y. Tokura, "Emergence of nonequilibrium charge dynamics in a charge-cluster glass", *Physical Review B*, vol. 89, No. 12, pp. 121102:1-5, 2014 (DOI: 10.1103/PhysRevB.89.121102).
22. M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, "Visualization of ferroelectric domains in a hydrogen-bonded molecular crystal using emission of terahertz radiation", *Applied Physics Letters* vol. 105 No. 4, pp. 041101:1-5, 2014 (DOI: 10.1063/1.4890939) (Selected as Featured Article)
23. S. Ishibashi and K. Terakura, "Exotic ferroelectricity in tetrathiafulvalene-*p*-chloranil:

- anomalous effective charges and a picture in the framework of maximally localized Wannier orbitals”, *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 83, No.7, pp. 073702:1-4, 2014 (DOI: 10.7566/JPSJ.83.073702)
24. D. Choudhury, T. Suzuki, D. Okuyama, D. Morikawa, K. Kato, M. Takata, K. Kobayashi, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, M. Bremholm, B. B. Iversen, T. Arima, Y. Tokura, and Y. Taguchi, “Evolution of magnetic and structural transitions and enhancement of magnetocaloric effect in $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ ”, *Physical Review B*, vol. 89, No. 10, pp. 104427:1-6, 2014 (DOI: 10.1103/PhysRevB.89.104427).
 25. H. Nakao, Y. Yamasaki, J. Okamoto, T. Sudayama, Y. Takahashi, K. Kobayashi, R. Kumai, and Y. Murakami, “Development of an in-vacuum diffractometer for resonant soft X-ray scattering”, *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 502, No. 1, pp. 012015:1-4, 2014 (DOI: 10.1088/1742-6596/502/1/012015).
 26. J. Okamoto, H. Nakao, Y. Yamasaki, T. Sudayama, K. Kobayashi, Y. Takahashi, H. Yamada, A. Sawa, M. Kubota, R. Kumai and Y. Murakami, “Construction of a soft X-ray diffractometer with a 7.5-T superconducting magnet”, *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 502, No. 1, pp. 012016:1-4, 2014 (DOI: 10.1088/1742-6596/502/1/012016)
 27. Y. Takahashi, H. Nakao, R. Kumai, S. Ishibashi, S. Horiuchi, M. Kohyama, K. Kobayashi, Y. Yamasaki, J. Okamoto, T. Sudayama, Y. Murakami and Y. Tokura, “Molecular electronic states in charge transfer complex studied by x-ray absorption spectroscopy”, *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 502, No. 1, pp. 012036:1-4, 2014 (DOI:10.1088/1742-6596/502/1/012036)
 28. J. Bang, S. Matsuishi, H. Hiraka, F. Fujisaki, T. Otomo, S. Maki, J. Yamaura, R. Kumai, Y. Murakami, and H. Hosono, “Hydrogen Ordering and New Polymorph of Layered Perovskite Oxyhydrides: $\text{Sr}_2\text{VO}_{4-x}\text{H}_x$ ”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, No. 20, pp. 7221-7224, 2014 (DOI: 10.1021/ja502277r)
 29. Kensuke Kobayashi, Sachio Horiuchi, Shoji Ishibashi, Fumitaka Kagawa, Yoichi Murakami, and Reiji Kumai, “Structure-property relationship of supramolecular ferroelectric 6,6’-dimethyl-2,2’-bipyridinium chloranilate accompanied by high polarization, competing structural phases, and polymorphs”, *Chemistry A European Journal*, vol. 20, No. 52, pp. 17515-17522, 2014 (DOI: 10.1002/chem.201404759)
 30. T. Matsumoto, G. N. Newton, T. Shiga, S. Hayami, Y. Matsui, H. Okamoto, R. Kumai, Y. Murakami, and H. Oshio, “Programmable spin-state switching in a mixed-valence spin-crossover iron grid”, *Nature Communications*, vol. 5, pp. 3865:1-8, 2014 (DOI: 10.1038/ncomms4865)
 31. W. Guan, N. Kida, M. Sotome, Y. Kinoshita, R. Takeda, A. Inoue, S. Horiuchi, and H. Okamoto, “Terahertz radiation by an optical rectification process in a hydrogen-bonded organic molecular ferroelectric crystal, 2-phenylmalondialdehyde”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 53, No. 9S, pp. 09PD07:1-5, 2014 (DOI:10.7567/JJAP.53.09PD07)
 32. T. Sato, F. Kagawa, K. Kobayashi, A. Ueda, H. Mori, K. Miyagawa, K. Kanoda, R. Kumai, Y. Murakami, and Y. Tokura, “Systematic Variations in the Charge-Glass-Forming Ability of Geometrically Frustrated θ -(BEDT-TTF)₂X Organic Conductors”, *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 83, No. 8, pp. 083602:1-4, 2014 (DOI: 10.7566/JPSJ.83.083602) Selected for Editors’ Choice.
 33. A. Ueda, S. Yamada, T. Isono, H. Kamo, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, K. Yamamoto, Y. Nishio, and H. Mori, “Hydrogen-Bond-Dynamics-Based Switching of Conductivity and Magnetism: A Phase Transition Caused by Deuterium and Electron Transfer in a Hydrogen-Bonded Purely Organic Conductor Crystal”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, No. 34, pp. 12184-12192, 2014 (DOI: 10.1021/ja507132m)

34. H. Oike, F. Kagawa, N. Ogawa, A. Ueda, H. Mori, M. Kawasaki and Y. Tokura, “Phase-change memory function of correlated electrons in organic conductors”, *Physical Review B*, vol. 91, No. 4, pp. 041101(R):1-4, 2014 (DOI: 10.1103/PhysRevB.91.041101) Selected for Editors’ suggestion.
35. Kiyoyuki Terakura and Shoji Ishibashi, “Analysis of Electronic Polarization of Tetragonal BaTiO₃”, *JPS Conference Proceedings*, vol. 5, pp. 011018-1-9, 2015 (DOI:10.7566/JPSCP.5.011018)
36. Kiyoyuki Terakura and Shoji Ishibashi, “Mechanism of covalency-induced electric polarization within the framework of maximally localized Wannier orbitals”, *Physical Review B*, vol. 91, No. 19, pp. 195120:1-13, 2015 (DOI: 10.1103/PhysRevB.91.195120)
37. Sachio Horiuchi, Kensuke Kobayashi, Reiji Kumai, Nao Minami, Fumitaka Kagawa, and Yoshinori Tokura, “Quantum Ferroelectricity in Charge-Transfer Complex Crystals”, *Nature Communications*, vol. 6, pp. 7469:1-7, 2015 (DOI: 10.1038/ncomms8469)
38. Tsugumi Umanodan, Sei’ichi Tanaka, Suguru Naruse, Tadahiko Ishikawa, Ken Onda, Shin-ya Koshihara, Sachio Horiuchi, and Yoichi Okimoto, “Different Time-scale Relaxation Dynamics in Organic Supramolecular Ferroelectrics Studied by Linear and Nonlinear Spectroscopy”, *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 84, No. 7, pp. 073707:1-4, 2015 (DOI: 10.7566/JPSJ.84.073707)
39. Yuki Noda, Hiromi Minemawari, Hiroyuki Matsui, Toshikazu Yamada, Shunto Arai, Tadashi Kajiya, Masao Doi, and Tatsuo Hasegawa, “Underlying Mechanism of Inkjet Printing of Uniform Organic Semiconductor Films Through Antisolvent Crystallization”, *Advanced Functional Materials* vol. 25, No. 26, pp. 4022-4031, 2015 (DOI: 10.7566/JPSJ.84.073707)
40. Masato Sotome, Noriaki Kida, Sachio Horiuchi, and Hiroshi Okamoto, “Terahertz radiation imaging of ferroelectric domain topography in room-temperature hydrogen-bonded supramolecular ferroelectrics”, *ACS Photonics*, vol. 2, No. 9, pp. 1373-1383, 2015 (DOI: 10.1021/acsp Photonics.5b00351)
41. Sachio Horiuchi, Yuki Noda, Tatsuo Hasegawa, Fumitaka Kagawa, and Shoji Ishibashi, “Correlated proton transfer and ferroelectricity along alternating zwitterionic and nonzwitterionic anthranilic acid molecules”, *Chemistry of Materials*, vol. 27, No. 18, pp. 6193-6197, 2015 (DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b02957)
42. Yuki Noda, Toshikazu Yamada, Kensuke Kobayashi, Reiji Kumai, Sachio Horiuchi, Fumitaka Kagawa, and Tatsuo Hasegawa, “Few-volt operation of printed organic ferroelectric capacitor”, *Advanced Materials*, vol. 27, No. 41, pp. 6475-6481, 2015 (DOI: 10.1002/adma.201502357)
43. Hiroshi Oike, Akiko Kikkawa, Naoya Kanazawa, Yasujiro Taguchi, Masashi Kawasaki, Yoshinori Tokura and Fumitaka Kagawa, “Interplay between topological and thermodynamic stability in a metastable magnetic skyrmion lattice”, *Nature Physics*, vol. 12, No. 1, pp. 62-66, 2016 (DOI: 10.1038/NPHYS3506)
44. Fumitaka Kagawa, Nao Minami, Sachio Horiuchi, and Yoshinori Tokura, “Athermal domain-wall creep close to a ferroelectric quantum critical point”, *Nature Communications*, vol. 7, pp. 10675:1-6, 2016 (DOI:10.1038/ncomms10675)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 堀内佐智雄、有機分子を用いた超室温・高性能強誘電体、*未来材料(エヌ・ティー・エス)*、vol. 12, No. 1, pp. 28-35, 2012年
2. 小林賢介、熊井玲児、堀内佐智雄、有機結晶の電子型強誘電性、*固体物理(アグネ技術センター)*、vol. 47, No. 12, pp. 757-766, 2012年
3. 小林賢介、熊井玲児、有機強誘電体 TTF-CA におけるイオン変位と逆向きに生じる巨大な電気分極、*PF News*、vol. 30, pp. 10-14, 2012年

4. 堀内佐智雄、高性能な強誘電性を示す有機材料の開発、産総研 Today、vol. 2013, No. 01, pp. 11, 2013 年
5. 熊井玲児、賀川史敬、堀内佐智雄、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、日本結晶学会誌、vol. 55, No. 2, pp. 135-141, 2013
6. 賀川史敬、有機電荷移動錯体が示すイオン強誘電性と電子強誘電性、セラミックス、vol. 48, No. 7, pp. 497-502, 2013 年
7. 堀内佐智雄、生体物質イミダゾールの強誘電性と反強誘電性、パリテイ(丸善)、vol. 28, No. 9, pp. 51-54, 2013 年
8. 堀内佐智雄、有機物質・生体物質の強誘電性、パリテイ(丸善)、vol. 29, No. 1, pp. 33-35, 2014 年
9. 堀内佐智雄、有機物による次世代強誘電体材料開発、化学工業(化学工業社)、vol. 65, No. 1, pp. 57-63, 2014 年
10. 賀川史敬、堀内佐智雄、“ピエゾ応答力顕微鏡を用いた有機強誘電体ドメイン構造と分極反転過程の可視化”、日本物理学会誌(日本物理学会)、vol. 69, No. 9, pp. 634-638, 2014 年
11. 熊井玲児、“量子ビームで見る有機強誘電体の分極起源”、固体物理(アグネ技術センター)、vol. 49, pp. 181-191, 2014 年
12. 賀川史敬、“第7章 電子型強誘電体”、『分子性物質が拓く現代物性物理』(鹿野田一司、宇治進也編著)、朝倉書店

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

- ① 招待講演 (国内会議 26 件、国際会議 12 件)
 1. * 堀内佐智雄、High-Temperature Ferroelectricity in Hydrogen-Bonded Organic Crystals、19th International Conference on “Horizons in Hydrogen Bond Research”、Göttingen, Germany、2011 年 9 月 16 日
 2. 堀内佐智雄、有機強誘電体の高分極化に向けた分子自由度の利用、金研研究会「電子自由度による強誘電体最前線」、仙台、2011 年 11 月 1 日
 3. 堀内佐智雄、電荷移動錯体の中性-イオン性相転移と強誘電性、「分子アンサンブル 2011」シンポジウム、和光(理研)、2011 年 11 月 10 日
 4. 堀内佐智雄、Materials Development and Structural Studies of Organic Ferroelectrics、MSS Symposium '11 Prospects of Quantum Beam Sciences at IMSS - Strongly Correlated Systems and Future ERL Sciences -, つくば、2011 年 12 月 7 日
 5. 堀内佐智雄、有機材料を用いた強誘電物質科学の展開、「フロンティア機能物質創製センター」シンポジウム機能性物質の最前線-物質科学の新展開を目指して-、姫路、2011 年 12 月 18 日
 6. 堀内佐智雄、Developing ferroelectric materials based on organic molecules、“The Cutting Edge of Printable Electronics - a Japanese-European Symposium -”、東京、2012 年 2 月 16 日
 7. 堀内佐智雄、強誘電性有機電荷移動錯体の開発、日本物理学会第 67 回年次大会 シンポジウム「有機電荷移動錯体の特異な電荷応答と相転移」、西宮、2012 年 3 月 25 日
 8. 堀内佐智雄、優れた誘電機能を担う分子結晶の創製、第3回つくばグリーンイノベーションフォーラム「有機電子・光機能材料の最前線」、つくば、2012 年 5 月 25 日
 9. * 堀内佐智雄、Ferroelectricity in donor-acceptor molecular crystals、International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2012、アトランタ(米)、2012 年 7 月 9 日
 10. * 賀川史敬、Magnetoelectric coupling in organic charge-transfer complexes、Joint International Symposium 11th International Symposium on Ferroelectric

Domains and micro- to nanoscopic structures 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, エカテリンブルグ(ロシア)、2012年8月24日

11. 熊井玲児、Pressure-Induced Ferroelectricity of Acid-Base Supramolecules、IUCr Commission on High Pressure 2012 Meeting、水戸、2012年9月25日
12. 中尾裕則、共鳴軟X線散乱によるスピン秩序の観測、日本結晶学会年会及び総会、東北大学 片平キャンパス、2012年10月26日
13. 堀内佐智雄、Electronic ferroelectricity in molecular donor-acceptor compounds、CMRC 研究会「相関電子系の新奇な誘電性-電子物性と構造物性-」、つくば国際会議場、2012年11月20日
14. 中尾裕則、共鳴軟X線散乱による研究の最近の展開、CMRC 研究会「ARPES、中性子散乱、 μ SRを用いた強相関系研究の最近の発展」、KEK つくばキャンパス、2012年12月6日
15. 堀内佐智雄、有機物における強誘電体物質科学の展開、第一回東北大学卓越大学院研究会「金属錯体の固体物性最前線」、仙台、2013年2月5日
16. 中尾裕則、マンガン系人工超格子における電荷・磁気状態の研究、第1回物構研サイエンスフェスタ、つくば国際会議場、2013年3月14日
17. 石橋章司、QMAS の概要、第一原理計算コード OpenMX, QMAS, TOMBO セミナー、大阪府池田市、2013年3月14日
18. 石橋章司、QMAS 最局在 Wannier 軌道関係を中心として、第一原理計算コード OpenMX, QMAS, TOMBO セミナー、大阪府池田市、2013年3月15日
19. 賀川史敬、有機電荷移動錯体におけるイオン強誘電性と電子強誘電性、日本物理学会第68回年次大会 シンポジウム、東広島、2013年3月26日
20. 石橋章司、第一原理材料シミュレータ QMAS の応用事例紹介、第10回ファインセラミックスセンターナノ構造研究所材料計算セミナー、名古屋、2013年6月26日
21. 石橋章司、第一原理計算による物性研究・スペクトルシミュレーション、SPring-8 Seminar (第227回)、兵庫県佐用町、2013年7月5日
22. 中尾裕則、Electronic ordering states in strongly correlated electron systems studied by utilizing the synchrotron radiation, The 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12)、東京 幕張、2013年7月15日
23. 熊井玲児、Polarization Origin in Organic Supramolecular Ferroelectrics, Light and Particle Beams in Materials Science 2013 (LPBMS 2013)、つくば国際会議場、2013年8月29日
24. * 賀川史敬、Electronic and ionic ferroelectricity in organic charge-transfer complexes、13th International Meeting of Ferroelectricity、クラクフ(ポーランド)、2013年9月2日
25. 堀内佐智雄、ドナー・アクセプター型有機強誘電体の開発、物性研短期研究会「エネルギーと新材料の物質・物性科学」、千葉県柏市、2013年11月12日
26. 堀内佐智雄、有機化合物を用いた強誘電体物質科学の創製、CREST さきがけ「元素戦略」第1回合同シンポジウム、東京、2013年11月29日
27. 堀内佐智雄、プロトンと π 電子が協働した有機分子の分極反転、研究会「電子誘電体の新展開 -光と分極がおりなす新物質相-」、仙台、2013年12月3日
28. 堀内佐智雄、有機強誘電体開発の最前線、第61回応用物理学会春季学術講演会-シンポジウム「フェロエレクトリック・イノベーション-材料からデバイスまで-」、神奈川県相模原市、2014年3月18日
29. 堀内佐智雄、有機材料を用いた強誘電体物質科学、日本化学会第94春季年会(2014)、名古屋、2014年3月28日
30. * 賀川史敬、Electronic and ionic ferroelectricity in organic charge-transfer complexes、Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar

- Materials (PFM-2014)、エカテリブルグ(ロシア)、2014年7月17日(基調講演)
31. 堀内佐智雄、小林賢介、熊井玲児、賀川史敬、石橋章司、有機強誘電体における π 電子とプロトンの協奏、東北大学金属材料研究所共同利用・共同研究ワークショップ「多自由度が協奏する分子システムの科学」、仙台、2014年7月18日
 32. 堀内佐智雄、プリントドエレクトロニクスに向けた有機材料技術開発、第207回フォトポリマー懇話会講演会、東京、2014年12月12日
 33. 野田祐樹、峯廻洋美、山田寿一、長谷川達生、インクジェット塗布された異種ミクロ液滴の混合挙動の制御と高度印刷薄膜製造技術への応用、第62回応用物理学会春季学術講演会、平塚、2015年3月11日
 34. * 堀内佐智雄、野田祐樹、賀川史敬、小林賢介、熊井玲児、長谷川達生、Donor-acceptor type organic ferroelectric crystals and thin films、11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2015)、Bad Gögging (ドイツ)、2015年9月10日
 35. 賀川史敬、有機強誘電体における創発物性、セラミックス協会秋季シンポジウム、富山大学、2015年9月18日
 36. * 堀内佐智雄、小林賢介、熊井玲児、賀川史敬、十倉好紀、Phase control and quantum critical behavior of ferroelectric charge-transfer complexes、The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem2015)、ホノルル(米国)、2015年12月19日
 37. 賀川史敬、有機強誘電体が示す創発物性、豊田理研特定課題研究「マルチプローブ融合利用による新奇強誘電体材料の物性解明」第五回研究会 物質開発・物性開拓の立場から期待する先端8次元計測、東北大学、2016年5月11日
 38. 堀内佐智雄、ドナー・アクセプター分子による強誘電体新物質開発、豊田理研特定課題研究「マルチプローブ融合利用による新奇強誘電体材料の物性解明」第五回研究会 物質開発・物性開拓の立場から期待する先端8次元計測、東北大学、2016年5月11日

② 口頭発表 (国内会議 52件、国際会議 8件)

1. 中尾裕則、共鳴軟X線散乱研究への硬X線領域からのアプローチと研究展開、PF研究会 軟X線分光・散乱測定を用いた物性研究の現状と展望、つくば、2011年9月13日
2. 野田祐樹、峯廻洋美、山田寿一、長谷川達生、気液界面における単結晶有機半導体薄膜の成長、2011年日本物理学会秋季大会、富山、2011年9月21日
3. 小林賢介、熊井玲児、堀内佐智雄、村上洋一、十倉好紀、TTF-CAの分子変位と分極、2011年日本物理学会秋季大会、富山、2011年9月23日
4. 澤田亮人、上村紘崇、貴田徳明、堀内佐智雄、岡本博、有機分子性強誘電体クロコン酸の非線形光学効果と非線形感受率の評価、2011年日本物理学会秋季大会、富山、2011年9月23日
5. 五月女真人、貴田徳明、堀内佐智雄、岡本博、テラヘルツ電磁波発生を用いた有機分子性強誘電体クロコン酸のベクトル分解強誘電ドメインイメージング、2011年日本物理学会秋季大会、富山、2011年9月23日
6. 五月女真人、貴田徳明、堀内佐智雄、岡本博、有機分子性強誘電体クロコン酸からの高効率なテラヘルツ電磁波発生と強誘電性を反映した電場効果、2011年日本物理学会秋季大会、富山、2011年9月23日
7. 野田祐樹、峯廻洋美、山田寿一、長谷川達生、ダブルショット・インクジェット法による単結晶薄膜成長のその場観察、2012年春季第59回応用物理学関係連合講演会、東京、2012年3月16日
8. 五月女真人、貴田徳明、堀内佐智雄、岡本博、有機強誘電体からの高効率 THz電磁波発生と強誘電ドメインの可視化、2012年春季第59回応用物理学関係連合

- 講演会、東京、2012年3月16日
9. 澤田亮人、上村紘崇、堀内佐智雄、岡本博、有機強誘電体クロコン酸結晶における強誘電性の光制御、日本物理学会第67回年次大会、西宮、2012年3月24日
 10. 五月女真人、貴田徳明、堀内佐智雄、岡本博、有機超分子強誘電体[D-55DMBP][Dia]からの強誘電性を反映したテラヘルツ電磁波発生と強誘電ドメインイメージング、日本物理学会第67回年次大会、西宮、2012年3月24日
 11. 野田祐樹、峯廻洋美、山田寿一、長谷川達生、マイクロ液滴界面における単結晶有機半導体薄膜成長のその場観察、2012年日本物理学会第67回年次大会、西宮、2012年3月24日
 12. 畑原健佑、堀内佐智雄、賀川史敬、十倉好紀、有機強誘電体 Phz-H2ca におけるドメイン壁の動的挙動と実空間観測、日本物理学会第67回年次大会、西宮、2012年3月25日
 13. 石橋章司、堀内佐智雄、熊井玲児、寺倉清之、First-principles calculations of spontaneous polarization for TTF-QBrCl₃, The 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2011)、グニェズノ(ポーランド)、2011年9月30日
 14. 五月女真人、貴田徳明、堀内佐智雄、岡本博、THz放射イメージング法を用いた有機超分子強誘電体における光誘起分極反転の観測、日本物理学会2012年秋季大会、横浜、2012年9月18日
 15. W. Guan、五月女真人、貴田徳明、堀内佐智雄、岡本博、Terahertz radiation from organic ferroelectric PhMDA and its application to ferroelectric domain imaging、日本物理学会2012年秋季大会、横浜、2012年9月18日
 16. 畑原健佑、堀内佐智雄、賀川史敬、十倉好紀、走査型プローブ顕微鏡で見た水素結合型有機強誘電体クロコン酸のドメイン壁とその物性、日本物理学会2012年秋季大会、横浜国立大学常盤台キャンパス、2012年9月20日
 17. 野田祐樹、松井弘之、峯廻洋美、山田寿一、長谷川達生、親水疎水パターン基板上にインクジェット塗布した液滴形状のシミュレーションと観察、日本物理学会2012年秋季大会、横浜国立大学、2012年9月20日
 18. 中尾裕則、高橋由香利、小林賢介、熊井玲児、山崎裕一、岡本淳、村上洋一、堀内佐智雄、十倉好紀、TTF-CA の中性・イオン性転移における分子の電子状態の直接観測、日本物理学会2012年秋季大会、横浜国立大学、2012年9月21日
 19. 小林賢介、熊井玲児、堀内佐智雄、村上洋一、十倉好紀、交互積層型有機強誘電体の分子変位と分極、日本物理学会2012年秋季大会、横浜国立大学、2012年9月21日
 20. 熊井玲児、小林賢介、堀内佐智雄、賀川史敬、村上洋一、十倉好紀、有機強誘電体 TTF-CA における巨大な電子分極とその起源、第6回分子科学討論会2012東京、東京大学本郷キャンパス、2012年9月21日
 21. 高橋由香利、中尾裕則、小林賢介、熊井玲児、山崎裕一、岡本淳、村上洋一、堀内佐智雄、石橋章司、十倉好紀、電荷移動錯体 TTF-CA の中性-イオン性転移における電子状態の観測、第6回分子科学討論会2012東京、東京大学本郷キャンパス、2012年9月21日
 22. 石橋章司、有機強誘電体 TTF-CA 他における XANES スペクトル計算、CMRC 研究会「構造物性研究の現状と今後の展開 - 共鳴軟X線散乱を中心に -」、茨城県つくば市、2013年3月12日
 23. 高橋由香利、中尾裕則、熊井玲児、石橋章司、堀内佐智雄、香山正憲、小林賢介、山崎裕一、岡本淳、須田山貴亮、村上洋一、十倉好紀、軟 X 線を用いた有機強誘電体 TTF-CA の電子状態の直接観測、日本化学会第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013年3月22日
 24. 小林賢介、中尾裕則、熊井玲児、中尾朗子、岡本淳、須田山貴亮、山崎裕一、

- 高橋由香利, 村上洋一, 十倉好紀, 森初果, 共鳴軟 X 線散乱でみた有機導体 β -(ET)₂PF₆ の電荷秩序状態、日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学 東広島キャンパス、2013 年 3 月 27 日
25. 高橋由香利, 中尾裕則, 熊井玲児, 石橋章司, 堀内佐智雄, 香山正憲, 小林賢介, 山崎裕一, 岡本淳, 須田山貴亮, 村上洋一, 十倉好紀, 電子型強誘電性を示す TTF-CA の分子の電子状態の研究、日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学 東広島キャンパス、2013 年 3 月 27 日
 26. 野田祐樹, 峯廻洋美, 松井弘之, 山田寿一, 長谷川達生, インクジェット塗布された異種マイクロ液滴の混合・分離現象、日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学 東広島キャンパス、2013 年 3 月 27 日
 27. 五月女真人, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博, THz 電磁波発生を用いた有機超分子強誘電体の三次元強誘電ドメインイメージング、日本物理学会第 68 回年次大会、東広島、2013 年 3 月 27 日
 28. 堀内佐智雄, Organic Donor-Acceptor Ferroelectrics with Large Polarization, International Symposium on Materials Science Opened by Molecular Degrees of Freedom (MDF2012)、宮崎、2012 年 12 月 4 日
 29. 堀内佐智雄, 賀川史敬, 畑原健佑, 十倉好紀, 熊井玲児, 小林賢介, 村上洋一 Ferroelectricity with proton tautomerization in organic molecular crystals, 10th International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Magnets (ISCOM 2013)、モントリオール(カナダ)、2013 年 7 月 15 日
 30. 野田祐樹, 山田寿一, 堀内佐智雄, 小林賢介, 熊井玲児, 長谷川達生, プロトン互変異性を有する有機強誘電体の薄膜作製と物性、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、京都、2013 年 9 月 17 日
 31. 堀内佐智雄, 賀川史敬, 畑原健佑, 十倉好紀, 熊井玲児, 小林賢介, 村上洋一, 強誘電性イミダゾールの開発、第 7 回分子科学討論会 2013 京都、京都、2013 年 9 月 24 日
 32. 高橋由香利, 中尾裕則, 熊井玲児, 石橋章司, 堀内佐智雄, 香山正憲, 小林賢介, 山崎裕一, 岡本淳, 須田山貴亮, 村上洋一, 十倉好紀, 共鳴軟 X 線散乱でみた有機強誘電体 TTF-CA の中性-イオン性転移における電子状態、第 7 回分子科学討論会 2013 京都、京都、2013 年 9 月 24 日
 33. 野田祐樹, 峯廻洋美, 山田寿一, 長谷川達生, ダブルショットインクジェット法による単結晶薄膜化技術:異種マイクロ液滴混合過程、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島、2013 年 9 月 26 日
 34. 南直, 賀川史敬, 堀内佐智雄, 十倉好紀, イミダゾール系水素結合型強誘電体におけるドメイン壁の量子緩和挙動、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島、2013 年 9 月 27 日
 35. 小林賢介, 熊井玲児, 堀内佐智雄, 賀川史敬, 石橋章司, 村上洋一, 十倉好紀, 有機強誘電体 6,6'-dmbp-Hca の強誘電-反強誘電転移、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島、2013 年 9 月 27 日
 36. 中尾朗子, 熊井玲児, 堀内佐智雄, 十倉好紀, 大原高志, 花島隆康, 宗像孝司, 鬼柳亮嗣, 川崎卓郎, 及川健一, 金子耕士, 田村格良, 有機強誘電体 Phz-H2ca の中性子構造解析による分極起源の解明、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島、2013 年 9 月 27 日
 37. S. Horiuchi, K. Kobayashi, F. Kagawa, Y. Noda, R. Kumai, Y. Murakami, T. Hasegawa, Y. Tokura, Development of Donor-Acceptor-type Organic Ferroelectrics, FIRST-QS2C WS on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", 東京、2013 年 11 月 16 日
 38. F. Kagawa, S. Horiuchi, N. Minami, S. Ishibashi, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, Y. Tokura, Switchable polarization dependent on multidomain topology

in a uniaxial organic ferroelectric, FIRST-QS2C WS on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", 東京、2013年11月16日

39. 野田祐樹、山田寿一、賀川史敬、堀内佐智雄、長谷川達生、プロトン互変異性を有する有機強誘電体の薄膜作成と物性2、第61回応用物理学会春季学術講演会、神奈川県相模原市、2014年3月19日
40. 秦大樹、藤本晃吉、宮本辰也、山川大路、管文広、五月女真人、矢田祐之、貴田徳明、堀内佐智雄、岡本博、テラヘルツ波励起による水素結合系強誘電体の超高速分極制御の研究 II、日本物理学会第 69 回年次大会、神奈川県平塚市、2014年3月27日
41. 賀川史敬、堀内佐智雄、南直、石橋章司、小林賢介、熊井玲児、村上洋一、十倉好紀、有機強誘電体における反転可能電気分極とドメイン構造との相関、日本物理学会第 69 回年次大会、神奈川県平塚市、2014年3月28日
42. 小林賢介、熊井玲児、堀内佐智雄、村上洋一、十倉好紀、有機反強誘電体 TFMBI の電場誘起構造と低温構造相転移、日本物理学会第 69 回年次大会、神奈川県平塚市、2014年3月28日
43. 野田祐樹、賀川史敬、堀内佐智雄、山田寿一、小林賢介、熊井玲児、長谷川達生、水素結合型有機強誘電体薄膜の作製とドメイン観察、日本物理学会第69回年次大会、神奈川県平塚市、2014年3月29日
44. 石橋 章司、寺倉 清之、Understanding of ferroelectricity in TTF-CA and related materials by means of effective charges and maximally-localized Wannier orbitals, International Conference of Science and Technology of Synthetic Metals ICSM2014, Turku (Finland), 2014年7月1日
45. 石橋 章司、寺倉 清之、Exotic Ferroelectricity in Tetrathiafulvalene-*p*-Chloranil, Computational Science Workshop 2014, つくば、2014年8月21日
46. 五月女真人、W. Guan、秦大樹、貴田徳明、堀内佐智雄、岡本 博、イミダゾール系水素結合型有機強誘電体からの非線形光学効果を介したテラヘルツ電磁波発生、日本物理学会 2014年秋季大会、春日井、2014年9月7日
47. 野田祐樹、賀川史敬、堀内佐智雄、山田寿一、長谷川達生、水素結合型有機強誘電体薄膜の局所分極構造の評価、日本物理学会 2014年秋季大会、春日井、2014年9月8日
48. 馬ノ段月果、沖本洋一、細田亮介、成瀬卓、田中誠一、恩田健、石川忠彦、腰原伸也、堀内佐智雄、有機強誘電体 Hdppz-Hca のプロトンダイナミクス、日本物理学会 2014年秋季大会、春日井、2014年9月8日
49. 秦大樹、宮本辰也、五月女真人、藤本晃吉、山川大路、矢田祐之、貴田徳明、堀内佐智雄、岡本 博、静電場およびテラヘルツ電場による水素結合型有機強誘電体クロン酸の分極制御の研究、日本物理学会 2014年秋季大会、春日井、2014年9月8日
50. 野田祐樹、峯廻洋美、山田寿一、長谷川達生、異種マイクロ液滴の特異な混合メカニズムと高度印刷薄膜製造技術への応用、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、札幌、2014年9月18日
51. 野田祐樹、山田寿一、賀川史敬、小林賢介、熊井玲児、堀内佐智雄、長谷川達生、有機強誘電体イミダゾールのブレードコート法による薄膜作製と物性、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、平塚、2015年3月13日
52. 五月女真人、館野瑞樹、秦大樹、宮本辰也、矢田祐之、貴田徳明、堀内佐智雄、岡本博、瞬間誘導ラマン散乱過程を介した水素結合型有機強誘電体からの狭帯域テラヘルツ電磁波発生、日本物理学会第 70 回年次大会、東京、2015年3月23日
53. 馬ノ段月果、沖本洋一、成瀬卓、飯田祐樹、田中誠一、恩田健、石川忠彦、腰原伸也、堀内佐智雄、有機強誘電体 Hdppz-Hca のプロトンダイナミクス II、日本物

理学会第 70 回年次大会、東京、2015 年 3 月 23 日

54. 石橋章司、寺倉清之、Covalency-induced electric polarization in tetrathiafulvalene-*p*-chloranil (TTF-CA) studied by means of maximally-localized Wannier orbitals, 11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2015)、Bad Gögging (ドイツ)、2015 年 9 月 9 日
55. 野田祐樹、山田寿一、賀川史敬、小林賢介、熊井玲児、堀内佐智雄、長谷川達生、水素結合型有機強誘電体薄膜の作製と局所分極構造の評価、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋、2015 年 9 月 16 日
56. 森本剛史、宮本辰也、山川大路、寺重翼、小野貴晃、矢田祐之、貴田徳明、堀内佐智雄、岡本博、NI 転移系電荷移動錯体における中性イオン性ドメインウォールのテラヘルツ電場誘起ダイナミクス、日本物理学会 2015 年秋季大会、吹田、2015 年 9 月 16 日
57. 堀内佐智雄、強相関係強誘電材料・デバイス開発、第 1 回 東大-産総研連携新材料・新物性研究開発ワークショップ、柏、2015 年 12 月 10 日
58. 堀内佐智雄、ドナー・アクセプター化合物による電子機能開拓、齋藤軍治先生古稀記念講演会、京都、2016 年 1 月 23 日
59. 馬ノ段月果、沖本洋一、田中誠一、成瀬卓、恩田健、石川忠彦、腰原伸也、堀内佐智雄、有機強誘電体[H-dppz][Hca]のプロトンダイナミクス III、日本物理学会第 71 回年次大会、仙台、2016 年 3 月 20 日
60. 森本剛史、宮本辰也、山川大路、寺重翼、小野貴晃、貴田徳明、堀内佐智雄、岡本博、NI 転移系電荷移動錯体のテラヘルツ電場誘起常誘電-強誘電転移、日本物理学会第 71 回年次大会、仙台、2016 年 3 月 20 日

③ ポスター発表 (国内会議 14 件、国際会議 14 件)

1. 堀内佐智雄、有機材料を用いた次世代強誘電物質科学の創成、CREST「元素戦略」研究領域『理論と実験の連携強化を目指したシンポジウム』、東京、2012 年 1 月 24 日
2. 高橋由香利、中尾裕則、小林賢介、熊井玲児、山崎裕一、岡本淳、村上洋一、堀内佐智雄、石橋章司、十倉好紀、強誘電体 TTF-CA の中性-イオン性転移における電子状態の観測、第 26 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、名古屋大学、2013 年 1 月 12-14 日
3. 岡本淳、中尾裕則、須田山貴亮、山崎裕一、小林賢介、高橋由香利、村上洋一、超伝導マグネット搭載軟 X 線散乱装置の開発、日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学 東広島キャンパス、2013 年 3 月 26-29 日
4. Yuki Noda, Hiromi Minemawari, Toshikazu Yamada, Tatsuo Hasegawa, In-situ observation of uniform organic-semiconductor-film growth through double-shot inkjet printing technique、The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics、東京大学本郷キャンパス、9 月 7 日
5. 石橋章司、堀内佐智雄、寺倉清之、Revisiting electronic structures of organic ferroelectrics TTF-CA and TTF-BA with maximally-localized Wannier orbitals, 10th International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Magnets (ISCOM 2013)、モントリオール(カナダ)、2013 年 7 月 16 日
6. 高橋由香利、中尾裕則、熊井玲児、石橋章司、堀内佐智雄、香山正憲、小林賢介、山崎裕一、岡本淳、須田山貴亮、村上洋一、十倉好紀、Study on the molecular electronic states in charge transfer complex TTF-CA with ferroelectricity、Light and Particle Beams in Materials Science 2013 (LPBMS 2013)、つくば国際会議場、2013 年 8 月 29-31 日

7. H. Nakao, Y. Yamasaki, J. Okamoto, T. Sudayama, Y. Takahashi, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, Development of an in-vacuum diffractometer for resonant soft X-ray scattering, Light and Particle Beams in Materials Science 2013 (LPBMS 2013)、つくば国際会議場、2013年8月29-31日
8. Yuki Noda, Hiromi Minemawari, Toshikazu Yamada, Tatsuo Hasegawa, Why Can Single-Crystal Films be Obtained by Double-Shot Inkjet Printing? - Peculiar Mixing Mechanism of Microdroplets, International Conference on Flexible and Printed Electronics ICFPE 2013、済州島(韓国)、2013年9月13日
9. 賀川史敬、中尾裕則、堀内佐智雄、ピエゾ応答力顕微鏡を用いた有機強誘電体のドメイン観察、CREST さきがけ「元素戦略」第1回合同シンポジウム、東京、2013年11月29日
10. 高橋由香利、中尾裕則、熊井玲児、石橋章司、堀内佐智雄、香山正憲、小林賢介、山崎裕一、岡本淳、須田山貴亮、村上洋一、十倉好紀、有機強誘電体 TTF-CA の分極発現に関わる電子状態の解明、第27回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、広島国際会議場、2014年1月11-13日
11. 高橋由香利、中尾裕則、熊井玲児、石橋章司、堀内佐智雄、香山正憲、小林賢介、山崎裕一、岡本淳、須田山貴亮、村上洋一、十倉好紀、有機強誘電体 TTF-CA の分極発現に関わる電子状態観測の試み、物構研サイエンスフェスタ、つくば国際会議場、2014年3月18-19日
12. Yuki Noda, Hiromi Minemawari, Toshikazu Yamada, Tatsuo Hasegawa, “Initial microfluid dynamics in double-shot inkjet printing process”, International Colloquium on Flexible Electronics and Photovoltaics (ICFE-PV), サウジアラビア、2013年11月3日
13. Yuki Noda, H. Minemawari, T. Yamada, T. Hasegawa, Inkjet printing of single-crystal organic semiconductors: initial microfluid dynamics in double-shot inkjet technique, FIRST-QS2C WS on “Emergent Phenomena of Correlated Materials”, 東京、2013年11月14日
14. Kensuke Kobayashi, R. Kumai, S. Horiuchi, F. Kagawa, S. Ishibashi, Y. Murakami, Y. Tokura, Ferroelectric to antiferroelectric structural phase transition in [H-6,6' dmbp][Hca], FIRST-QS2C WS on “Emergent Phenomena of Correlated Materials”, 東京、2013年11月14日
15. Nao Minami, F. Kagawa, S. Horiuchi, Y. Tokura, Quantum relaxation dynamics of domain walls in hydrogen-bonded imidazole ferroelectrics, FIRST-QS2C WS on “Emergent Phenomena of Correlated Materials”, 東京、2013年11月14日
16. 小林賢介、熊井玲児、堀内佐智雄、橋章司、賀川史敬、中尾裕則、村上洋一、十倉好紀、有機超分子強誘電体における強誘電性と水素結合長の関係、物構研サイエンスフェスタ、つくば国際会議場、2014年3月18-19日
17. 管文広、貴田徳明、秦大樹、藤本晃吉、山川大路、宮本辰也、五月女真人、矢田祐之、堀内佐智雄、岡本博、Terahertz radiation from organic ferroelectric 2-methylbenzimidazole and its application to ferroelectric domain imaging、日本物理学会第69回年次大会、神奈川県平塚市、2014年3月29日
18. 寺倉清之、石橋章司、Mechanism of Covalency Induced Electric Polarization、Computational Science Workshop 2014、つくば、2014年8月21日
19. 石橋章司、寺倉清之、Understanding of ferroelectricity by means of effective charges and maximally-localized Wannier orbitals、International Union of Materials research Societies- The IUMRS International Conference in Asia 2014 (IUMRS-ICA2014) Symposium D-12: Advances in Computational Materials Science and Technology、福岡、2014年8月26日

20. 堀内佐智雄、石橋章司、長谷川達生、熊井玲児、中尾裕則、賀川史敬、有機材料を用いた次世代強誘電物質科学の創成、元素戦略/希少金属代替材料開発第9回合同シンポジウム、東京、2015年2月24日
21. 堀内佐智雄、有機強誘電物質科学の創成、理研-産総研量子技術イノベーションコア Workshop、和光、2015年6月1日
22. 野田祐樹、異種マイクロ液滴混合と高均質有機薄膜成長、理研-産総研量子技術イノベーションコア Workshop、和光、2015年6月1日
23. 野田祐樹、山田寿一、小林賢介、熊井玲児、堀内佐智雄、賀川史敬、長谷川達生、“Piezoresponse force microscopy of ferroelectric 2-methylbenzimidazole thin films”、NIMS Conference、つくば、2015年7月15日
24. K. Sunami, K. Miyagawa, S. Horiuchi, R. Kato, K. Kitagawa, K. Kanoda, ¹³C-NMR investigation on the spin state of the neutral-ionic transition material TTF-CA、11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets(ISC2015)、Bad Gögging (ドイツ)、2015年9月10日
25. 馬ノ段月果、沖本洋一、成瀬卓、田中誠一、恩田健、石川忠彦、腰原伸也、堀内佐智雄、有機強誘電体[H-dppz][Hca]の超高速ダイナミクス、第9回分子科学討論会、東京、2015年9月19日
26. Shoji Ishibashi, Kiyoyuki Terakura, “Analysis of Ferroelectricity by Maximally-Localized Wannier Orbitals”, The 18th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations、東大物性研、柏、2015年11月10日
27. 馬ノ段月果、沖本洋一、田中誠一、成瀬卓、石川忠彦、恩田健、腰原伸也、堀内佐智雄、有機強誘電体の超高速ダイナミクス、第26回光物性研究会、神戸、2015年12月12日
28. 堀内佐智雄、長谷川達生、石橋章司、熊井玲児、中尾裕則、賀川史敬、有機材料を用いた次世代強誘電物質科学の創成、元素戦略/希少金属代替材料開発第10回合同シンポジウム、東京、2016年2月23日

(4)知財出願

①国内出願 (3件)

1. 強誘電性分子性物質、堀内佐智雄、十倉好紀;独立行政法人産業技術総合研究所、2012年7月27日、特願2012-166800、特開2014-024797
2. 有機強誘電体薄膜の製造方法、野田祐樹、堀内佐智雄、山田寿一、長谷川達生、独立行政法人産業技術総合研究所、2014年2月21日、特願2014-031236
3. 有機強誘電体結晶性薄膜の製造方法、野田祐樹、堀内佐智雄、山田寿一、長谷川達生、独立行政法人産業技術総合研究所、2014年10月31日、特願2014-223187

②海外出願 (0件)

③その他の知的財産権

(5)受賞・報道等

① 受賞

* 賀川史敬、Excellence Award for the Best Oral Presentation of young scientist at the Joint International Symposium 11th International Symposium on Ferroelectric Domains and micro- to nanoscopic structures 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity、2012年8月24日

野田祐樹、SABIC Postdoctoral Poster Award, International Colloquium on Flexible Electronics and Photovoltaics (ICFE-PV), サウジアラビア、2013年11月3日

* 賀川史敬、平成26年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞、2014年4月15日

野田祐樹、第37回(2014年秋季)応用物理学会講演奨励賞、2014年11月16日

* 賀川史敬、第10回凝縮系科学賞、2015年11月14日

②マスコミ(新聞・TV等)報道

1. 科学新聞、「新たな電気分極発現機構 有機強誘電体で発見 (20倍以上の自発分極持つ KEK などのグループ成功)」、2012年6月15日

2. 化学工業日報、「イミダゾールに強誘電性 東大など発見(PVDF 同等の自発分極電子デバイスへ実用)」、2012年12月20日 (Webとも)

3. 日刊工業新聞、「イミダゾールに強誘電性 産総研(安全・安価な電子材に)」、平成25年1月9日 17面 (Webとも)

4. 科学新聞、「生体物質のイミダゾールに強誘電性や反強誘電性 産総研・東大・高エネ研などの研究チーム発見」、2013年1月11日

5. 日刊工業新聞、「有機強誘電体の境界面 分極反転阻害の原因—理研が発見」、2013年12月17日 19面

6. 化学工業日報、「有機強誘電体メモリー 低電圧でも作動」2015年10月1日 6面

7. 科学新聞、「低電圧でも動作 有機強誘導体メモリー (産総研など 印刷製造技術を開発)」、2015年10月16日 4面

8. 常陽新聞、「有機強誘電体メモリー 三振印刷技術で製造(産総研 高エネ研 V で動作、耐久性も)」、2015年10月16日、10面

9. 科学新聞、「強誘電体中の新たな量子現象を発見 理研産総研など (強誘電ドメイン壁の運動を解明)」、2016年3月4日、2面

10. (Web) マイナビニュース、「KEK など、強誘電性発現の新たな原理を有機強誘電体で実証」(2012年5月29日)

<http://news.mynavi.jp/news/2012/05/29/091/>

11. (Web) 日経プレスリリース、「高エネ研や産総研など、新たな電気分極発現原理を有機強誘電体で実証」(2012年5月29日)

<http://release.nikkei.co.jp/detail.cfm?relID=310686&lindID=5>

12. (Web) マイナビニュース、「東大など、イミダゾールが強誘電性や反強誘電性を持つことを発見」(2012年12月20日)

<http://cobs.jp/import/enterprise/2012/12/post-889.html>

13. (Web) 日経バイオテック ONLINE、「産総研と東大、高エネ研、生体物質イミダゾールで有機強誘電体を高機能化へ、Nature 姉妹誌に発表」(2012年12月20日)

<https://bio.nikkeibp.co.jp/article/news/20121220/165182/>

14. (Web) 日経プレスリリース、「東大など、イミダゾールが強誘電性や反強誘電性を持つことを発見」(2012年12月19日)

<http://release.nikkei.co.jp/detail.cfm?relID=326570&lindID=5>

15. (Web) 日経プレスリリース、「理化学研究所、常温有機強誘電体の分極反転を阻害する要因を発見」(2013年12月12日)

<http://release.nikkei.co.jp/detail.cfm?relID=351399&lindID=5>

16. (Web) マイナビニュース、「理研、常温有機強誘電体の分極反転を阻害する要因を発見」(2013年12月13日)

<http://news.mynavi.jp/news/2013/12/13/445/>

17. (Web) 日刊工業新聞、「有機強誘電体の境界面、分極反転阻害の原因—理研が発見」(2013年12月17日)

<http://www.nikkan.co.jp/news/nkx0720131217eaaf.html>

18. (Web) EE Times Japan、「印刷技術で、有機強誘電体メモリの3V動作を確認」(2015年10月5日)

<http://eetimes.jp/ee/articles/1510/05/news086.html>

19. (Web) 日経バイオテク ONLINE、「国立研究開発法人 産業技術総合研究所、強誘電体中の新たな量子現象を発見」(2016年2月17日)

<https://bio.nikkeibp.co.jp/atcl/release/16/02/17/00781/>

20. (Web) EE Times Japan、「強誘電体中の新たな量子現象、理研などが発見」(2016年3月8日)

<http://eetimes.jp/ee/articles/1603/08/news035.html>

・プレス発表「新たな電気分極発現原理を有機強誘電体で実証」(2012年5月23日、高エ機構主体)

(概要) 強誘電性発現の新たな原理「電子型強誘電性」に由来する巨大な自発分極を発見し、放射光 X 線回折実験により微視的機構からも原理を明確に実証した。

・プレス発表「ビタミンB12などに含まれるイミダゾールが強誘電性や反強誘電性を持つことを発見」(2012年12月18日、JST 主体)

(概要) 生体物質であるイミダゾールが、室温以上で優れた分極性能を持つ強誘電性や反強誘電性を持つことを発見し、多様な分極配向や強誘電分域構造を初めて観測した。

・プレス発表「常温有機強誘電体の分極反転を阻害する要因を発見—分極反転を不完全にしているのは特定の向きを持った強誘電ドメイン壁—」(2013年12月10日、理研)

(概要) 常温有機強誘電体における電気分極反転過程を可視化し、分極反転を阻害する要因を特定した。熱処理で阻害要因を除去することで本来の材料特性を最大限引き出し、反転可能な電気分極を5倍以上増大させることに成功した。

・プレス発表「低電圧でも動作する有機強誘電体メモリーの印刷製造技術を開発—プリントエレクトロニクスを高度化する新たなラインアップ—」(2015年10月1日、産総研主体)

(概要) 低分子系有機強誘電体による単結晶薄膜の印刷製造技術を開発した。わずか3Vの電圧でメモリー動作が可能になった。プリントエレクトロニクスの低消費電力化に貢献できる。

・プレス発表「強誘電体中の新たな量子現象を発見—量子揺らぎで軽量化した強誘電ドメイン壁の運動を解明—」(2016年2月16日、理研主体)

(概要) 有機強誘電体に加える圧力を制御することで、極低温下であっても大きな量子揺らぎが存在する状態を作り出した。その結果、比較的小さい電界の印加によって強誘電ドメイン壁を動かせることを見いだした。さらに量子揺らぎの下で動かした強誘電ドメイン壁の運動を解析し、強誘電ドメイン壁の有効質量を算出したところ、あたかも水素原子と同程度の軽さを持つような振る舞いが示された。

③その他

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

②社会還元的な展開活動

- 所属するフレキシブルエレクトロニクス研究センターが出展した Large-area, Organic & Printed Electronics Convention (LOPE-C2013)(ドイツ・ミュンヘン、2013年6月11-13日)において、成果「DA-type Organic Ferroelectrics」を強誘電体試料とともにパネル展示した。
- 産業技術総合研究所が開催した 2011 産総研オープンラボでは、成果「有機強誘電体の高性能化に向けた研究開発」(つくば、2011年10月13-14日)を、2013 産総研オープンラボでは、成果「高性能な強誘電性を示す有機材料の開発」を出展し(つくば、2013年10月31-11月1日)、多数の一般客に本課題成果を展示公開したとともに、同内容は同年の「産総研・研究カタログ」としてもインターネットに(URL; https://www.aist.go.jp/aist_j/openlab/catalog.html)で公開し、一般に情報提供している。
- ヨーロッパやアジアのアカデミック機関から、高圧誘電測定に関する高圧セルに関する技術相談や、有機強誘電体単結晶(クロコン酸やイミダゾール)育成に関するノウハウの照会をそれぞれ複数回受け、必要な情報を提供した。
- 本研究成果をインターネット(研究チームの URL; <http://unit.aist.go.jp/flec/fos/research/index.html>)で公開し、一般に情報提供している。
- 新たな電気分極発現機構「電子型強誘電性」の発見の成果は、Physics 誌 Vol. 5, p. 63 (2012)に Viewpoint として紹介された。Matthew Dawber, “Electrons Weigh in on Ferroelectricity” (June 4, 2012)
- 放射光共同利用を用いた成果の例として、ナノテク展(ナノテク 2014、東京ビッグサイト、2014年1月29日-31日)においてTIA-nanoブースでのパネルの展示と研究内容の紹介が行われた。また、同じくナノテク展(ナノテク 2015、東京ビッグサイト、2015年1月28日-30日)において、共用施設の装置紹介パンフレットに研究例として掲載され紹介された。
- 「【低電圧でも動作する有機強誘電体メモリーの印刷製造技術を開発】ープリンテッドエレクトロニクスを高度化する新たなラインアップ」の成果について、つくば研究支援センター(TCI)のホームページ上の研究・技術情報欄において(<https://www.tsukuba-tci.co.jp/research>)、技術シーズとして2016年3月23日付で公開された。

§ 5 研究期間中の活動

5. 1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成 23 年 9 月 27 日	第一回サイトビジット	産総研 つくば	12 人	研究成果発表と産総研拠点 の研究施設見学会
平成 25 年 5 月 1 日	セミナー (公開)	産総研 つくば	約 30 人	外部講師とチームメンバー による講演
平成 25 年 7 月 30 日	チーム会議 (公開)	高エ機構 つくば	17 人	研究成果発表と KEK 拠点の 研究施設見学会

§6 最後に

(自己評価:産総研グループ及びチーム全体)

新物質開発については、十分な物質基盤として認知されるには少なくとも30例は有機強誘電体を輩出する必要があるのでは、という当初の自己目標は、本課題で概ね達成できた。併せて、クロコン酸のような分子構造の美しさだけでなく、イミダゾールやアントラニル酸といった生体物質との馴染みの視点でもアピールできた。課題の早期段階に、可溶性・安定性に優れたイミダゾールや、高分極・高温動作の酸・塩基超分子強誘電体を絶え間なく開発できたことで、薄膜化の検討やドメイン構造の解明といった新たな挑戦的課題に腰を据えて検討する時間的余裕が生まれ、様々な視点からの検討を行い、物質個々の問題点や分子系ならではの特徴等を次々と明らかにできた。

当初計画になかった理論計算結果による実験の解釈、裏付けを組み入れたことは、本課題が好転する重要な転機となった。実験成果に対する自信を深めることや、3機関の研究者がさらに連携を深める契機にもなるなど、チーム研究の加速に相乗効果が生まれた。物質開発において、分極値・動作温度の高性能化とともに、反転動作最適化の指針を得て材料固有の性能に迫ることができるようになったのは、理論計算や回折実験・ドメイン構造研究の知見からのフィードバックのおかげであることは言うまでもない。クロコン酸($21 \mu\text{C cm}^{-2}$)を超え、さらには典型的な酸化物強誘電体(BaTiO_3 の $26 \mu\text{C cm}^{-2}$)を超越した有機強誘電体を、新物質による実現するという、暗黙の目標までに至らなかったことは心残りであるが、分極最適化実験により、CBDC が前者に近い性能をもつことや、クロコン酸自身が理論値に向けて更新できた発見は意義があろう。特に課題当初、結晶毎に残留分極値がばらつき、材料固有性能との乖離やデバイス動作信頼性に重大な懸念が残っていたなかで、性能の最適値が再現よく得られ始めたことは、大きな進展の一つだと考える。

このプロジェクトで最も大型設備として導入したPFM装置(東大/理研G)については、新物質のドメイン観察に大いに役立った。外部電場印加の下で、ドメイン壁がどう応答するのかを、ドメイン壁の種類ごとに区別して観測することに成功するとともに、「ドメイン壁の動的応答研究・ドメイン学理」から、「超局所電場を用いたドメインナノ制御」へのシフトが、学理、測定技術の両面で順調に進んだ。電荷をもつドメイン壁は、通常の中性ドメイン壁と違い、局所伝導性など物性物理の視点でも注目されている部位であり、これらを豊富にもつことが判明した有機結晶は、今後も格好のメソスコピックスケールからナノスケールに亘る基礎研究の舞台として期待されるであろう。

イミダゾールを用いた薄膜化印刷については、当初計画したインクジェット印刷法やプッシュコート製膜法では均質性の高い薄膜を得ることが出来なかったが、後者を発展的に用いた、親水/撥水パターンニングした基板と溶液のブレード掃引を組み合わせた薄膜形成法によって、きわめて均質性の高い有機強誘電体薄膜の作製に成功した。有機強誘電体において、簡易な製膜法により、ピンホールフリーの均質な薄膜形成が可能になった意義はきわめて大きく、これをもとに、科学技術イノベーションに繋がる次なる展開が大きく拓かれるとともに、有機分子材料全般において、非常に大きな波及効果が見込まれる。

以上のように、3機関の密接な連携により、マクロからミクロの視点までしっかりと、有機強誘電体の物質科学を深めることができたと思う。最終年度になって出た重要な成果も多々ある状況であり、これらを課題終了後も着実に形として仕上げアピールしてゆきつつ、特に実用化につながるシーズを見いだすべく引き続きメンバー一同で取り組んで、ご支援に報いたい。

(自己評価:高エ機構グループ)

新規強誘電体の精密構造解析や、温度・圧力・電場といった外場下での回折実験・構造解析を通じて、分極の起源を構造的知見から解明できた。特に、電場下での回折実験は前倒して実施でき、新たな分極発現機構「電子型強誘電性」の実証という、インパクトのある成果も挙げることができた。得られた結果の解釈などを議論する中で、産総研の理論計算メンバーによる最局在ワニエ軌道を用いた解析を実現し、分極が概ね純粋に電子移動に由来するという従来の強誘電体にはない特異な電子状態の描像を打ち立てることに成功できた。また、高圧下あるいは電場下での回折実験、軟 X 線を用いた元素選択的な吸収・散乱実験、さらに、研究期間終盤ではあるが、放射光を用いた薄膜回折実験など、これまでの装置では対応できない実験のために、装置開発的な要素を

多く含む研究の遂行が必要となった。研究期間後もこれらの装置を用いた成果を公表するのはもちろんのこと、今後は共用施設としても有効活用を図り、より広範な科学・社会への貢献も果たしたい。

(自己評価:東大/理研グループ)

東大/理研グループの目標は有機強誘電体におけるドメイン動力学を明らかにし、微視的なドメイン壁の挙動と巨視的な強誘電特性をリンクさせ、強誘電特性の設計・向上に資する知見を与えることであった。この目的のため、プロジェクト開始当初から、水素結合型有機強誘電体という新規材料群に対して PFM を用いたドメインの可視化に取り組み、技術の蓄積を重ね、再現性良くドメイン構造を可視化できるに至った。これにより、Phz-H₂ca における巨大誘電応答、MBI における等方的な分極反転特性、[H-66dmbp][Hca] における分極反転の阻害要因、それぞれに対する微視的起源を明らかにすることに成功した。さらに、本研究プロジェクトの最終目標に掲げていた「超局所電場を用いたドメインナノ制御」についても、産総研グループと共同で MBI 薄膜に対して成功した。この他にも、強誘電ドメイン壁ダイナミクスの量子効果といった、基礎学理としての新しい発見もあり、以上のことから当初の目標は十分に達成できたと考えている。