

# Dy(III)イオンを内包した Preyssler 型 polyoxometalate による 誘電ヒステリシスの観測

(広島大院・理<sup>1</sup>, 広島大 IAMR<sup>2</sup>, 広島大キラル物性拠点<sup>3</sup>, 山口大院・理工<sup>4</sup>)  
 ○丸山 莉央<sup>1</sup>, 加藤 智佐都<sup>1</sup>, Maryunina Kseniya<sup>1,3</sup>, 井上 克也<sup>1,2,3</sup>, 綱島 亮<sup>4</sup>,  
 西原 禎文<sup>1,2,3</sup>

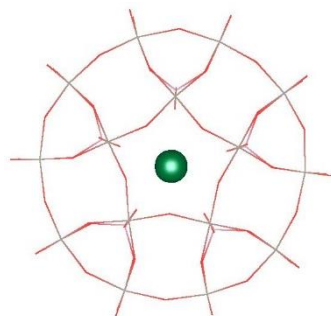
## Observation of P-E hysteresis in Preyssler-type polyoxometalate including Dy(III) ion

(Graduate School of Science, Hiroshima Univ.<sup>1</sup>, Institute for Advanced Materials  
 Research, Hiroshima Univ.<sup>2</sup>, Center for Chiral Science, Hiroshima Univ.<sup>3</sup>,  
 Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi Univ.<sup>4</sup>)  
 ○Rio Maruyama<sup>1</sup>, Chisato Kato<sup>1</sup>, Maryunina Kseniya<sup>1,3</sup>, Katsuya Inoue<sup>1,2,3</sup>,  
 Ryo Tsunashima<sup>4</sup>, Sadafumi Nishihara<sup>1,2,3</sup>

### 【緒言】

マルチフェロイクスとは、強磁性・強誘電性・強弾性といった強的性質を2つ以上有しており、それぞれ間に交差相関をもつ物質群を指す。一般的に、これら強的物性は長距離秩序を伴うバルクな物性であり、例えば強磁性体では、磁気交換相互作用によってスピンの整列することで大きな自発磁化を発現する。一方、強磁性体を極限まで小さくすると、磁気異方性が熱エネルギーによって乱されるために常磁性体のような振る舞いを示す。このため、強磁性体には微小化の限界が存在する。この問題を解決する物質として1993年に単分子磁石が報告された<sup>[1]</sup>。単分子磁石は一軸性の磁気モーメントを有し、2つの磁気状態間にエネルギー障壁が存在する。従って、ブロッキング温度より十分低い温度でスピンは凍結し、磁場によって磁化の反転が可能となる。当研究グループではこの単分子磁石のエネルギー構造に着目し、単分子で誘電ヒステリシスを示す物質開発を目指してきた。実際、Preyssler 型 polyoxometalates (POMs) に内包された Tb(III)イオンが POM 分子の内部空間を移動することで、長

Top view



Side view

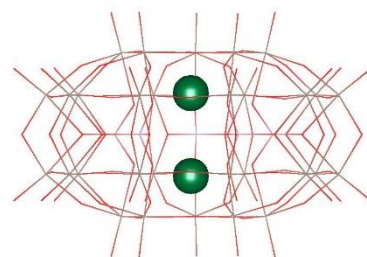


Fig. 1 POM 分子の構造。

距離秩序を伴わずに誘電ヒステリシスを示すことを見出した。一方で、Dy(III)イオンを内包した POM 分子は単分子磁石として振舞うことが報告されている<sup>[2]</sup>。

そこで本研究では、Dy(III)イオンを内包した POM 分子についてその誘電特性を評価し、単分子で磁気・誘電ヒステリシスを共に発現する単分子マルチフェロイクスの開発を試みた。

### 【実験】

Dy(III)イオンを内包した POM 分子はすでに報告されている方法に従って合成し<sup>[3]</sup>、単結晶 X 線構造解析により同定した。得られた試料について、低温 IR スペクトル測定、磁気測定、誘電率測定、温度・電場に対する分極測定を行い、物性を評価した。

### 【結果と考察】

Fig. 2 に Dy(III)イオンを内包した POM 分子の比誘電率(虚部)の温度依存性測定結果を示す。340 K 以下で明確な強誘電転移は見られなかったものの、200 K 以上の温度領域で周波数分散が観測された。この周波数分散は Tb(III)イオンを内包した系でも観測されており、発現温度領域もほぼ一致していることから、Dy(III)イオンが POM 分子の内部空間を移動しているものと示唆された。ここで、ピーク温度とその周波数からアレニウスプロットを作成すると、活性化エネルギーは

0.437 eV、10 Hz としたときのブロッキング温度は 203 K と見積もられた(Fig. 2 inset)。次に、電場に対する分極測定を行った。室温では誘電ヒステリシスが観測されたのに対し、温度低下に伴ってヒステリシスが小さくなり、自発分極の減少も観測された。以上の結果、Dy(III)イオンを内包した POM 分子が単分子で誘電ヒステリシスを示すことが示唆された。

当日はこれらの詳細な結果に加えて、他の測定結果も加えて単分子マルチフェロイクスについて議論する。

### 【参考文献】

- [1] R. Sessoli *et. al. Nature.*, 365, 141-143 (1993).
- [2] S. Cardona-Serra *et. al. J. Am. Chem. Soc.*, 134, 14982-14990 (2012).
- [3] I. Creaser *et. al. Inorg. Chem.*, 32, 1573-1578 (1993).

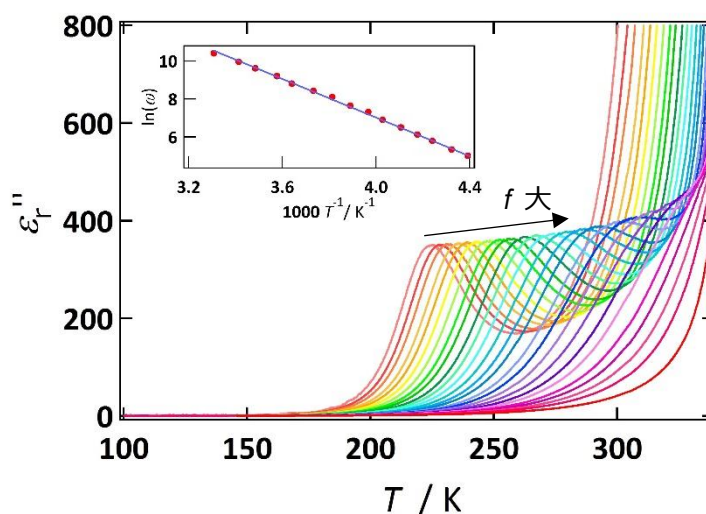


Fig. 2 Dy(III)イオンを内包した POM 分子の比誘電率(虚部)の温度依存測定結果。inset:アレニウスプロット。