

Polyoxometalate分子を用いた誘電、磁気物性評価

¹広島大院・理, ²広島大IAMR, ³広島大キラル物性拠点, ⁴山口大院・理工
 ○丸山 莉央¹, 加藤 智佐都¹, Maryunina Kseniya^{1,3}, 井上 克也^{1,2,3}, 綱島 亮⁴,
 西原 禎文^{1,2,3}

Dielectric and magnetic properties on polyoxometalate molecules

○Rio Maruyama¹, Chisato Kato¹, Maryunina Kseniya^{1,3}, Katsuya Inoue^{1,2,3}, Ryo Tsunashima⁴,
 Sadafumi Nishihara^{1,2,3}

¹ Graduate School of Science, Hiroshima Univ, Japan

² Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima Univ, Japan

³ Center for Chiral Science, Hiroshima Univ, Japan

⁴ Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi Univ, Japan

【Abstract】

The investigation of multiferroic materials, which combine the ferromagnetism with ferroelectricity and/or ferroelasticity, have attracted much interest due to their potential in the design of novel magnetoelectric devices. On the other hand, the great attention has been devoted to introducing additional functionality in single molecule magnets (SMM) which show the magnetic hysteresis with slow magnetic relaxation on the single molecular or ion unit [1]. Recently we succeeded in the study on principally new type of material based on Preyssler-type polyoxometalates (POMs) that exhibit single molecular ferroelectric-like behavior induced by motion of Tb³⁺ ion in the polyoxometalate cage.

The aim in this study is development of POMs that show both electric and magnetic hysteresis on the single molecule. Herein we report the results of the electric and magnetic properties of POM encapsulating Dy³⁺ ion where the SMM nature was reported previously by Coronado et al [3].

【序】

強磁性・強誘電性・強弾性といった強的物性を2つ以上もち、それぞれの間に交差相関を有するマルチフェロイクス物質は、新しいデバイス開発の観点から大きな注目を集めている。一般的に、これら強的物性は長距離秩序を伴って発現する。例えば、強磁性体では、正の磁気交換相互作用によってスピンの平行に揃い、転移点以下で磁気ヒステリシスを示す。一方、1993年に発表された単分子磁石は1軸性の磁気モーメントを有しており、2つの磁気状態間にエネルギー障壁が存在する。この物質は、ブロッキング温度以下でスピンの反転に遅い緩和過程を伴うことから、単分子であるにもかかわらず強磁性体のような磁気ヒステリシスを示すことが明らかになった。当研究室では単分子磁石のエネルギー構造に着目し、単分子で強誘電体のような分極ヒステリシスを示す物質の開発を試みてきた。実際、1つのTb³⁺イオンを内包したPreyssler

型 Polyoxometalates (POMs)は分子内部に2つのイオン安定サイトを有しており、エネルギー障壁を伴って Tb^{3+} イオンがサイト間を移動することで、単分子で分極ヒステリシスを示すことを見出した。そこで本研究では、既に単イオン磁石として報告されている $Dy(III)$ イオンを内包した POM 分子^[2]を用いて、単分子で磁気・分極ヒステリシスを示す物質の開発を試みた。また、他のイオンを内包した POM 分子の誘電物性についても調査した。

【方法 (実験・理論)】

ランタノイドイオンを内包した POM 分子は既に報告されている方法に従って合成し^[3]、組成は単結晶 X 線構造解析により同定した。得られた試料について磁気測定、誘電率測定、分極の温度・電場依存測定を行った。

【結果・考察】

Fig2, 3に Dy^{3+} 、 Yb^{3+} イオンを内包した POM 分子(以下、それぞれ $[Dy^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$ 、 $[Yb^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$ とする)の誘電損失の温度依存測定結果を示す。420 K 以下で明確な強誘電転移は見られなかったものの、 $[Dy^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$ においては約 305 K 以上、 $[Yb^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$ においては約 260 K 以上でそれぞれ周波数分散が観測された。この周波数分散は Tb^{3+} イオンを内包した系でも観測されている。得られた誘電率測定の結果を元にアレニウスプロットを作成すると、 $[Dy^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$ の活性化エネルギーは 1.57 eV、0.1 Hz としたときのブロッキング温度は 339 K と見積もられた。一方、 $[Yb^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$ においては、活性化エネルギーは 0.694 eV、0.1 Hz としたときのブロッキング温度は 280 K と見積もられた。次に各温度における分極の電場依存性測定を行った。その結果、 $[Dy^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$ において室温で誘電ヒステリシスが観測され、降温につれて自発分極の減少が確認された。これは Fig2 で得られた結果とよい相関を示し、 $Dy(III)$ が POM 分子内部を移動することで発現しているものと考えられる。

以上の結果から、 $[Dy^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$ は単分子で誘電ヒステリシスを示す物質であることが示唆された。当日はこれらの詳細な結果に加えて、他のイオンを内包した系と比較して議論する。

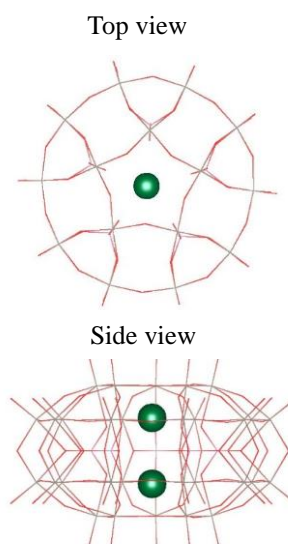


Fig 1. Frame of POM

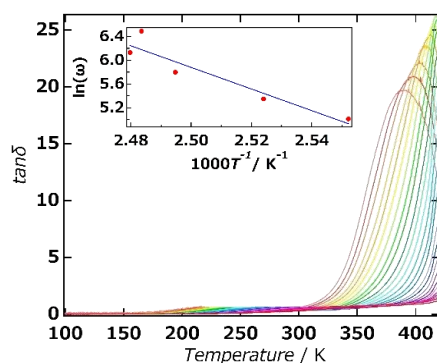


Fig 2 Dielectric measurements of $[Dy^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$

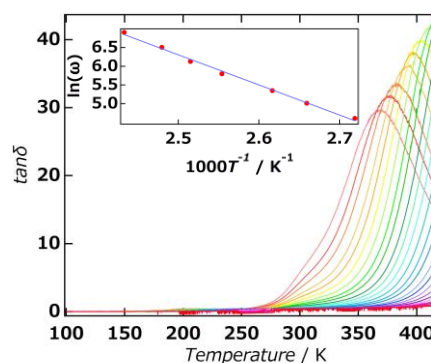


Fig 3 Dielectric measurements of $[Yb^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$

【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)