

## 強誘電性有機イオン結晶の開発

<sup>1</sup>北大院・総化, <sup>2</sup>北大院・理

○米山奈帆<sup>1</sup>, 横倉聖也<sup>2</sup>, 原田潤<sup>1,2</sup>, 高橋幸裕<sup>1,2</sup>, 稲辺保<sup>1,2</sup>

### Development of organic ionic ferroelectric crystals

○Naho Yoneyama<sup>1</sup>, Seiya Yokokura<sup>2</sup>, Jun Harada<sup>1,2</sup>, Yukihiro Takahashi<sup>1,2</sup>,  
Tamotsu Inabe<sup>1,2</sup>

(*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.*<sup>1</sup>,  
*Faculty of Science, Hokkaido Univ.*<sup>2</sup>)

**【Abstract】** Ferroelectrics are materials that have a spontaneous electric polarization that can be reversed by an external electric field. Molecular ferroelectric crystals are of particular interest because of their non-toxicity and solution processability. In this study we have developed new ferroelectrics consisting of organic cations and inorganic anions.

DSC measurements showed that all the crystals examined exhibited a series of solid-solid phase transitions. Some of the compounds clearly showed rectangular hysteresis loops in the polarization-electric field diagrams, which proved their ferroelectricity. In this presentation, we will describe the crystal structures and their changes accompanying the phase transitions, and will also discuss the origin of the ferroelectricity.

**【序】** 外部電場なしで電氣的分極が存在し、外部電場の印加によりその向きを反転できる物質を強誘電体という。強誘電体は最後に印加した電場の情報を分極の向きとして記憶できるため、省電力型の不揮発性メモリなどに応用されている。現在使われている強誘電体のほとんどはチタン酸バリウムやチタン酸ジルコン酸鉛などの無機酸化物であるが、高性能な材料の多くは有害な鉛や希少元素を含んでいるため、現在その代替材料の開発が強く求められている。中でも有機物からなる分子性強誘電体は環境への負荷が少ないだけでなく、その可溶性からフレキシブルな有機エレクトロニクスデバイスの素子としての応用が期待される。近年、単純な構造を持つ有機塩基と無機酸との中和から得られる有機イオン結晶のうちのいくつかが強誘電体となることが見いだされ、現在盛んに研究が行われている。

本研究室においてはこれまでに、球状の有機アミンの共役酸であるキヌクリジニウムイオンと過レニウム酸イオンからなるイオン結晶が強誘電性を示すことを見出している<sup>[1]</sup>。この結晶はキヌクリジニウムイオンの極性が結晶全体の極性を担っており、この分子が回転運動を行うことで結晶の極性が反転する。また、この結晶は高温相の常誘電相において等方的な立方晶系の結晶構造を持つ柔粘性結晶相となるために、結晶の分極方向の三次元的な変調が可能である。そのため粉末ペレットに電場印加して分極処理を行うことで、各結晶粒子の分極方向をそろえることが可能である[Fig.1]。これにより粉末試料でも単結晶試料と同じように大きく分極した分極-電場ヒステリシス測定を行うことができる。また、柔粘性結晶相の粉末は加圧することにより薄膜を容易に作製できる。我々はこのような柔粘性結晶相を持つ有機イオン結晶に注目し、単純な構造の有機カチオンとアニオンを組み合わせることで新規強誘電体の開発を行った。

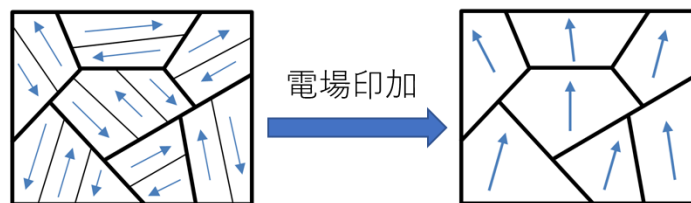


Fig1. 粉末ペレットの分極処理

**【方法】** 合成した有機イオン結晶の粉末を用いて、エタノールなどを溶媒とした蒸発法によって単結晶を作製した。得られた結晶を用いて X 線結晶構造解析, DSC 測定, 誘電率測定などを行うことで, その結晶が強誘電体であるかどうかを調べた。さらに分極-電場相関測定を行うことでその強誘電性を確認し, 自発分極や抗電場の大きさ, 強誘電性を示す温度範囲などを調べた。

**【結果・考察】** DSC 測定より, 合成した結晶は全ていくつかの固相-固相相転移があることが分かった。特に高温側の相転移は大きなエンタルピー変化を伴うものであり, 高温相は柔粘性結晶相となることが示唆された。温度可変粉末 X 線測定より, 高温相は単純化された回折パターンとなることから柔粘性結晶相であることが明らかとなった。実際に粉末試料を加圧すると容易に伸展し, 薄膜を形成することができた。この薄膜を用いて分極-電場相関測定を行ったところ, いくつかの結晶は室温付近のいくつかの相が強誘電相となり, さらにその強誘電相間で相転移が起こり分極量に違いが生じることが分かった。この強誘電-強誘電相転移に伴う分極量変化は単結晶 X 線結晶構造解析により得られた結晶構造変化により説明することができた。また, いくつかの結晶は室温付近では常誘電相であるが, 高温では強誘電相性を示した。本発表ではこれらの強誘電体について相転移に伴う結晶構造の変化や分極-電場相関測定の結果について詳しく論じる予定である。

#### 【参考文献】

[1] J. Harada, S. Shimojo, H. Oyamaguchi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, K. Satomi, Y. Suzuki, J. Kawamata, T. Inabe, *Nature Chem.*, 8, 946-952. (2016)