

柔粘性/強誘電性結晶の開発

¹北大院理, ²北大院総化

○原田潤^{1,2}, 米山奈帆², 横倉聖也¹, 高橋幸裕^{1,2}, 稲辺保^{1,2}

Development of Plastic/Ferroelectric Crystals

○Jun Harada^{1,2}, Naho Yoneyama², Seiya Yokokura¹, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2}

¹ Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

² Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Ferroelectrics are materials that have spontaneous electric polarization, the direction of which can be reversed by inverting the external electric field. Molecular ferroelectric crystals have recently attracted growing interest as potential alternatives to or complements of conventional ceramic ferroelectrics, especially due to their non-toxicity and solution processability. We have recently developed a new type of molecular ferroelectric crystals, *i.e.*, plastic/ferroelectric crystals, which have a plastic crystal phase at high temperature and ferroelectric phases at lower temperatures. Because of the cubic crystal symmetry in the high-temperature plastic crystal phase, which is the paraelectric phase, the ferroelectric crystals exhibited multiaxial ferroelectricity, which is unique relative to conventional molecular crystals. The plastic/ferroelectric crystals showed ferroelectric polarization switching in the form of polycrystalline powder pellets. Free-standing films (thickness ~50 nm) can be easily prepared by pressing powdered samples of these compounds owing to the malleability of the plastic crystals. The obtained films exhibited relatively large piezoelectric responses.

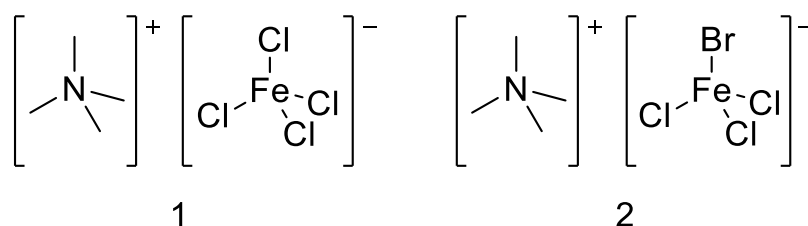
【序】 強誘電体は外部電場がなくても自発的な電気分極を持ち、外部電場の印加により分極の向きが反転する物質である。このスイッチ可能な分極は不揮発性メモリなどに応用されている。また、強誘電体は大きな誘電率、圧電性(圧力による分極量の変化)、焦電性(温度による分極量の変化)を示し、それぞれの機能を利用した幅広い産業活用がなされている。これまで研究開発されている強誘電体のほとんどはチタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛などの無機酸化物であるが、高性能な材料の多くは有毒な鉛や希少元素を含むため、その代替材料の開発が強く求められている。近年、これらの問題を解決可能な材料として分子性結晶の強誘電体が大いに注目されている。

我々は最近、イオン性分子からなる柔粘性結晶に注目して分子性強誘電体の開発を行っている。柔粘性結晶はプラスチック結晶とも呼ばれ、固相と液相の両方の性質を持つ中間相であり、加圧によりワックスのように伸展する。柔粘性結晶中で分子は等方的に回転し、分子配向は完全に乱れているが、分子の重心は並進の周期性を保って結晶格子を形成している。また、柔粘性結晶は温度低下に伴い相転移して、分子配向が秩序化する。我々は、柔粘性結晶が対称性が高い立方晶系の結晶構造をとることが多いという、これまで余り注目されていなかった性質を、多軸性の強誘電体開発につなげることに成功した。従来の分子性強誘電結晶のほとんどは結晶構造の対称性が低いため、結晶の分極方向を電場により 180°反転することは出来るものの、分極軸の方向を三次元的に変更することは出来ない一軸性強誘電体である。従って、材料として

活用するためには配向を揃えた結晶を基板上に作製する必要があった。これに対して、この柔粘性/強誘電性結晶では、分極方向を三次元的に変調できる多軸性強誘電体であり、結晶の配向制御が不要で、単結晶を作製する必要がない。実際に、過レニウム酸キヌクリジニウムの結晶は、高温の柔粘性結晶相が立方晶系(空間群: $Pm\bar{3}m$)の構造となり、粉末試料からなるディスクを電場印加により分極処理すると、試料全体の分極は著しく増大し、単結晶と同程度の値を示した^[1]。この結晶では、極性分子であるキヌクリジニウムイオンが強誘電相で配向が揃い、その向きが電場で反転することが強誘電性の起源となっていた。本研究では、ほぼ無極性のイオン性分子からなる柔粘性/強誘電性イオン結晶を開発した。そして、柔粘性/強誘電性結晶の展性を利用して粉末試料を加圧して半透明の多結晶自立膜を作製し、その結晶膜が強誘電性および大きな圧電性を示すことを明らかにした。

【結果・考察】 正四面体に近い構造を持つ陽イオンおよび陰イオンからなる四塩化鉄(III)テトラメチルアンモニウム(**1**)および一臭化三塩化鉄(III)テトラメチルアンモニウム(**2**)を合成した。この2つの化合物は同形結晶であり、温度変化による相転移を示し、5つの異なる固相をとることがわかった。いずれの化合物においても、多結晶粉末を加圧することで、膜厚数十 μm 程度の半透明な自立多結晶膜を容易に形成することが出来た。この自立多結晶膜は室温付近のIII相およびIV相において強誘電性を示した。この結晶はI相において、立方晶系(空間群: $Pm\bar{3}m$)の塩化セシウム型構造をとっているが、III相およびIV相では、陽イオンと陰イオンが対称的な配置からずれた結晶構造をとるため自発分極が生じている。III相とIV相では異なる大きさの自発分極が観測されたが、これは結晶構造における陽イオンと陰イオンのずれの大きさの違いにより説明できた。

また、**1**と**2**の多結晶膜は高い圧電性を示し(**1**: 80 pC/N, **2**: 110 pC/N)、市販の圧電ポリマー(30 pC/N程度)よりも大きな d_{33} 値が得られた。このことは、柔粘性/強誘電性イオン結晶が圧電材料の有望な開発対象であることを示している^[2]。



【参考文献】

- [1] J. Harada, T. Shimojo, H. Oyamaguchi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, K. Satomi, Y. Suzuki, J. Kawamata, and T. Inabe, *Nature Chem.*, 8, 946-952 (2016).
 [2] J. Harada, N. Yoneyama, S. Yokokura, Y. Takahashi, A. Miura, N. Kitamura, and T. Inabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 346-354 (2018).