

強誘電性を示す柔粘性イオン結晶の開発

¹北大院・総化, ²北大院・理

○能塚凜¹, 原田潤^{1,2}, 高橋幸裕^{1,2}, 稲辺保^{1,2}

Development of Ferroelectric Organic Ionic Plastic Crystals

○Rin Notsuka¹, Jun Harada^{1,2}, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2}

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.¹,
Faculty of Science, Hokkaido Univ.²)

【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 ferroelectric organic ionic plastic crystals.

DSC measurements showed that the crystals examined exhibited a series of solid-solid phase transitions. The compounds clearly showed 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. The origin of the ferroelectricity will also be discussed.

【序】 外部電場が無い状態でも電氣的分極が存在し、かつ外部電場によってその向きを反転できる物質を強誘電体という。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、その溶媒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、盛んに研究が行われている。

当研究室は、最近柔粘性イオン結晶に注目し、新規分子性強誘電体の開発を行っている。柔粘性結晶は対称性が高い立方晶系の結晶構造をとることが多く、我々は、この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体のほとんどは結晶構造の対称性が低く、結晶の分極方向は 180° 反転のみが可能な一軸性のものであった。そのため、配向を揃えた状態、単結晶でなければ強誘電性の発現が難しかった。これに対して、この柔粘性結晶では、結晶の分極方向の三次元的な変調が可能であり、配向制御が不要となるため、単結晶でなくとも強誘電性を発現することができる。実際に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は、高温の柔粘性結晶が立方晶系の結晶構造を持つ。そのため、粉末試料のペレットであっても、電場印加により分極処理すると、単結晶と同程度の分極値を示した^[1]。この結晶の強誘電相では、極性分子である球状のキヌクリジニウムイオンが電場に応答して反転することで強誘電性が発現することがわかった。

また当研究室では、ほぼ無極性のイオン性分子からなる柔粘性結晶で強誘電性を示す化合物も見出している。ほぼ無極性で正四面体に近い構造を持つカチオン及びアニ

オンから構成される四塩化鉄(III)テトラメチルアンモニウムおよび一臭化三塩化鉄(III)テトラメチルアンモニウムは、高温では柔粘性結晶相、室温では強誘電相となる^[2]。これらの化合物の粉末を高温で加圧することにより、容易に膜厚数十 μm の多結晶自立膜を作製することができた。得られた多結晶膜を用いて分極-電場相関測定を行ったところ、室温付近において強誘電性ヒステリシスが観測された。X線結晶構造解析により、柔粘性結晶相では立方晶系の塩化セシウム型構造をとるが、強誘電相ではカチオンとアニオンの位置が対称的な配置からずれており、自発分極が生じていることがわかった。このことはイオン性分子が双極子モーメントを持たなくても、結晶が自発分極を持つ強誘電体となり得ることを示している。そこで今回は、類似した骨格を持つ無極性の分子からなるイオン結晶について検討を行った。

【方法】

合成した有機イオン結晶の粉末を用いて粉末 X 線回折測定、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。圧電性についても検討を行った。

【結果・考察】

DSC 測定より、合成した結晶はいくつかの固相-固相相転移を示すことが分かった。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。実際に粉末試料を高温相において加圧すると容易に伸展し、半透明の多結晶自立膜を形成することができた[Fig.1]。この多結晶自立膜を用いて分極-電場相関測定を行ったところ、室温付近の広い温度範囲において強誘電性を示すことがわかった。また分極処理を行った多結晶自立膜が大きな圧電性を示すことを見出した。本発表ではこ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。



Fig1. 多結晶自立膜

【参考文献】

- [1] J. Harada, S. 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. Kimura, and T. Inabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 346-354 (2018).