

1A02 ジヒドロキシ-*p*-ベンゾキノン誘導体を用いた 水素結合性誘電体の構造と物性

(産総研CERC¹・ERATO-SSS²・東大院工³)

堀内佐智雄¹，熊井玲児¹，沖本洋一¹，石井史之²，永長直人^{1,3}，十倉好紀^{1,2,3}

【緒言】強誘電体は、圧電素子、アクチュエーター、焦電センサー、キャパシタ、電界効果トランジスタの絶縁膜、不揮発性メモリー等エレクトロニクス材料のほか、非線形光学材料など、多様な応用・実用例やその可能性を持っている。こうした有用な機能を有機エレクトロニクスとして実現する上で、有機強誘電体は有用であると考えられるが、物質例（とりわけ低分子）は、無機物やポリマーに比べ極めて限定的で、物質開発は未開拓に近いのが現状である[1,2]。

従来の低分子の純有機強誘電体は、極性分子を用いた単一成分型と、二成分以上の分子化合物型の、大きく二つのタイプに分類できる。分子化合物では、分子変位で非極性分子でも極性構造を構築でき、例えば電荷移動錯体TTF-*p*-クロラニルでは、数百から最大約 2000 強にも及ぶ巨大な誘電率をもつ強誘電体の実現されている [3,4]。電荷移動錯体は伝導度つまり誘電損失が大きく、絶縁性の強誘電体材料としては現状では不利であり、我々は、それに代わる分子化合物として、酸 - 塩基間の強い水素結合を用いた超分子型の化合物の探索を行ってきた。水素結合型分子化合物における興味深い機能として、プロトン移動と電子系の変調によるクロミズム現象も挙げられる。本講演では、ジヒドロキシ-*p*-ベンゾキノンを用いた共晶の誘電性とプロトン移動について報告する。中でも一連の研究で最近見いだした極めて大きな誘電率を有する変位型強誘電体フェナジン(Phz)・クロラニル酸(H₂ca)結晶については、詳細を関連講演で発表する。

【実験】電子系の酸として、クロラニル酸(H₂ca)やその置換誘導体、塩基として、フェナジン(Phz)等の芳香族複素環式化合物を主とした種々の分子化合物を作成した。単結晶作成は、酸、塩基について、混合溶液の自然蒸発もしくはH型セルを用いた拡散法により行った。誘電特性は、LCRメータを用いて測定した。分極ヒステリシス測定は、東陽テクニカ社製FCE-1強誘電体評価装置（任意波形発生装置、電荷電圧変換装置、A/Dコンバーター、電圧増幅器）を用いて測定を行った。構造解析用データは、室温にはCCD検知器を備えた4軸X線回折計を、温度変化は高エネルギー加速器研究機構のPF-BL1Aにおいて湾曲IPを用いた振動写真により収集を行った。

【結果と考察】クロラニル酸(H₂ca)及びブロマニル酸(H₂ba)（まとめてH₂xaと略）は、テトラピリジルピラジン(TPPZ)に対して、互いにほぼ同型（単斜晶系）の1:2塩を与え、H₂xa分子あたり1個のプロトンが移動して塩基分子はジカチオンH₂TPPZ²⁺となっている。H₂TPPZ²⁺分子はN-H⁺…N型分子内水素結合を形成し、水素結合性ダイマー(Hxa)₂と交互積層を形成している。室温ではH₂caは反転対称を有する空間群C₂/cを有する一方で、H₂baは、極性をもつ空間群Ccである。後者は、誘電率において、336Kに強誘電体特有のピークをもちかつ、高温相では対称なC₂/cへと転移していることから(図1)、Phz-H₂xaに続く新たな水素結合性分子化合物の強誘電体であると考えられる。

一方、5,5'-ジメチル2,2'-ビピリジル(55DMBP)とクロラニル酸の1:1共晶は、水素結合

による分子が交互に配列した一次元鎖を形成し、かつ各々の分子は分離積層構造をもつ。誘電率は、322Kでピークを示し、特に水素結合鎖方向で120-140と大きなピーク値を示す一方、それ以外の方向では誘電率は約一桁小さい。転移温度以上ではプロトンは無秩序化している(図2a)。一方、低温相はプロトンが55DMBPとキノン分子に一個ずつ結合した一価のイオン結晶である(図2b)。高温相の倍周期構造をもち、各々の分子及び各水素結合鎖は極性をもつが、隣接しあう鎖の極性が反平行となって全体として反強誘電的な秩序を有している。大きな誘電応答は、水素結合中のプロトン移動に起因するものと考えられる。当日は、これら共晶の光学スペクトルについても議論する予定である。

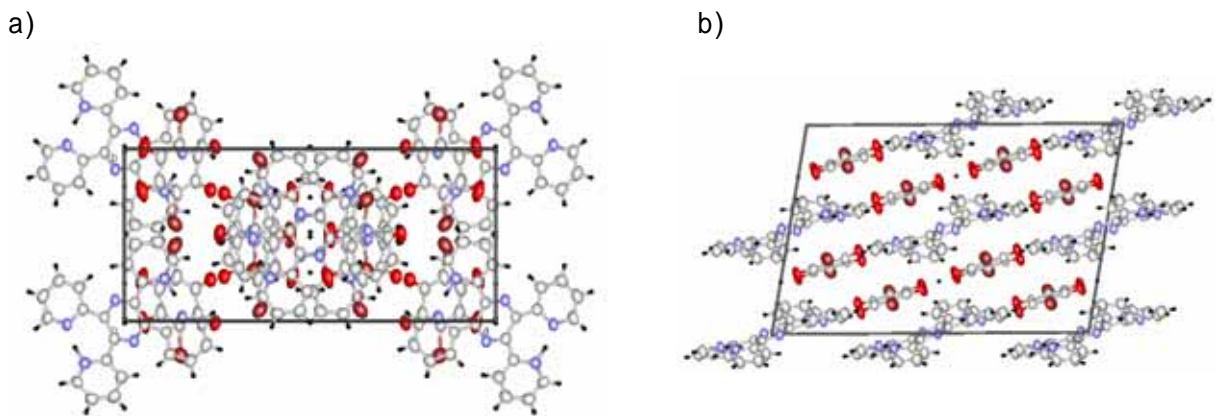


図1. TPPZ-H₂baの高温相(C₂/c)における結晶構造。a) c軸投影 b) ac平面

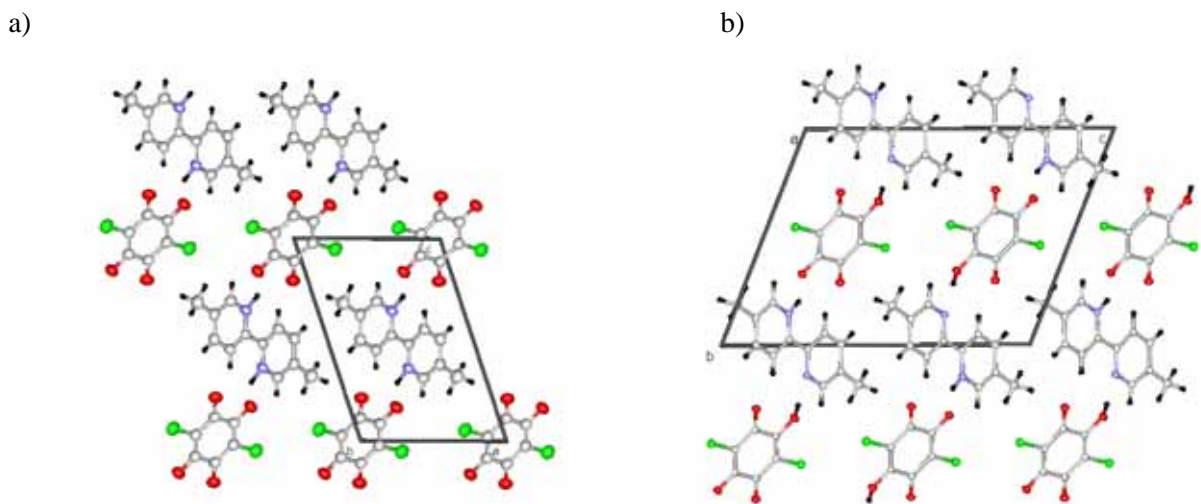


図2. 55DMBP-H₂caの結晶構造。a) 高温相 b) 低温相

【参考文献】

- [1] J.Fousek, *Ferroelectrics*, **113**, 3 (1991)
- [2] J. Sworakowski, *Ferroelectrics*, **128**, 295 (1992)
- [3] H.Okamoto *et al.*, *Phys.Rev. B* **43**, 8224 (1991)
- [4] S.Horiuchi *et al.*, *Phys.Rev.Lett.* **85**, 5210 (2000)