

令和元年5月15日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04126

研究課題名(和文) 柔粘性イオン結晶が拓く分子性強誘電結晶開発の新展開：結晶配向と分極方向の自在制御

研究課題名(英文) Development of molecular ferroelectric crystals using plastic ionic crystals: flexible control over crystal orientations and polarization directions

研究代表者

原田 潤 (Harada, Jun)

北海道大学・理学研究院・准教授

研究者番号：00313172

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：分子性強誘電結晶は含鉛セラミクス強誘電体の代替として大いに注目されている。本研究では、柔粘性/強誘電性イオン結晶という新しいタイプの分子性強誘電体を開発した。この結晶は、高温で柔粘性結晶となり、より低い温度で強誘電性結晶となる。このタイプの結晶は、高温の柔粘性結晶相が立方晶系の構造を持ち、電場印加による分極処理によって強誘電体の分極方向を三次元的にほぼ自在に変調できる。そのため、粉末試料を押し固めた試料でも単結晶と同じように大きな分極を示す。また、柔粘性結晶の展性を利用して、粉末試料から容易に自立多結晶フィルムを作製することが可能で、得られた多結晶フィルムは高い圧電性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在広く用いられている高性能な強誘電体の多くは有毒な鉛を含むため、その代替材料の開発が強く求められている。本研究で開発した柔粘性/強誘電性イオン結晶は、分子性結晶の特長である溶媒に可溶で高い加工性を持ち、無機酸化物の特長である高対称で自在な分極方向変調性を示すだけでなく、金属材料の特長である塑性加工性をも兼ね備えた非常にユニークな機能材料である。この材料の開発を進めることで、現在広く使用されている含鉛セラミクス強誘電体材料の代替となるだけでなく、これまでの材料にはない新しい用途が生み出されることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Molecular ferroelectric crystals have recently attracted growing interest as potential alternatives to lead-based ceramic ferroelectrics. In this study, we developed a new type of molecular ferroelectric crystals, i.e., plastic/ferroelectric ionic 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, the crystals exhibited multiaxial ferroelectricity, which is unique relative to conventional molecular crystals. The plastic/ferroelectric ionic crystals showed ferroelectric polarization switching in the form of polycrystalline pellets. Free-standing polycrystalline films can be easily prepared by pressing powdered samples owing to the malleability of the plastic crystals. The obtained films exhibited relatively large piezoelectric responses.

研究分野：機能物性化学

キーワード：分子性固体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

強誘電体とは、電気双極子が整列してマクロな分極が保持され(自発分極)、ある閾値(抗電場)以上の外部電場を印加することで分極の向きを反転できる物質である。その分極と電場の相関は図1のようなヒステリシスを示す。このスイッチ可能な自発分極は、不揮発性メモリー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バリと呼ばれるチタン酸バリウムやチタン酸ジルコン酸鉛など、ペロブスカイト構造を持つ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、現在その代替材料の開発が強く求められている。

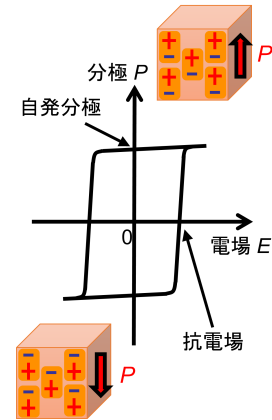


図1. 強誘電性結晶の分極 - 電場ヒステリシス。

近年、これらの問題を解決可能な材料として、安全で豊富な元素からなる分子性結晶の強誘電体が大いに注目されている。しかし、これまでの分子性強誘電結晶は、電場印加により結晶の分極方向を 180°反転することは出来るものの、それ以外には向けられない一軸性の強誘電体であった。その結果、多結晶体では強誘電体としてはほとんど機能せず、強誘電材料を利用する際には、利用したい方向に電気分極が発現するように基板に対して配向制御して結晶化する必要がある。この制御は一般には難しく、このことが、実用化を目指す上で非常に大きな障害となっていた。

2. 研究の目的

本研究では、柔粘性イオン結晶に注目して、電場印加により結晶配向と分極方向を三次元的に自在に変更可能な分子性強誘電結晶の開発を目指した。柔粘性結晶は固相と液相の両方の性質を示す中間相であり、アダマンタンのような球形の分子構造あるいは四塩化炭素のような正四面体型の分子構造を持つ化合物は、融点よりも低い温度領域で柔粘性結晶相となることが多い。柔粘性結晶中では、分子は等方的に回転して分子配向は無秩序化している。また、柔粘性結晶は加圧するとワックスのように伸びて広がる(展性)という、非常にユニークな特徴を持っている。本研究では、柔粘性結晶が分子結晶としては極めて例外的に、対称性の高い立方晶系の結晶構造をもつという、これまで余り注目されていなかった特徴に着目して、結晶配向制御の問題を解決する。

ペロブスカイト型の強誘電体が多結晶のセラミックスの形態で強誘電体として活用できるのは、高温相の常誘電相が立方晶系のペロブスカイト型構造をとるからである。高温の常誘電相が立方晶系の構造となる強誘電体は、電場印加により分極軸の方向を三次元的に変更出来る多軸性の強誘電体となる。そのため、多結晶体に高電場を印加する分極処理により、各結晶粒子の分極方向がほぼ一方向に揃った単結晶に近い状態にすることができる(図2)。そして、分極処理した多結晶体は単結晶のような強誘電性、圧電性、焦電性を示す。

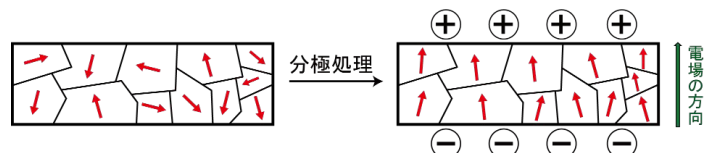


図2. 多結晶強誘電体の分極処理。高温相が立方晶系の構造を持つ場合、分極方向を三次元的に変調可能。

そこで、本研究では、高温で柔粘性結晶相となり、より低い温度で強誘電結晶相となる柔粘性/強誘電性結晶を開発し、その結晶が電場印加により結晶格子の向きと強誘電性の分極方向を自由に変更できることを示す。また、柔粘性結晶の展性を利用して、粉末試料を加圧成形して多結晶フィルムやペレットを作製し、それが強誘電体として機能することを示す。そして、多くの類似した化合物が同様の特性を持つことを明らかにすることで、柔粘性/強誘電性結晶という新しいタイプの分子性機能材料群を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

結晶が強誘電体になるかどうかは結晶構造によって決まるが、分子結晶の結晶構造を分子構造に基づいて予想することは出来ない。しかし、高温で柔粘性結晶となるかどうかは分子構造からある程度予想することができる。そこで、本研究では、高温で柔粘性結晶となる可能性のある様々な有機イオン結晶を合成し、より低い温度で強誘電性結晶となる化合物を探索した。

有機イオン結晶は主としてアミンと無機酸の中和により合成し、得られた粉末試料を再結晶により精製した。粉末試料を用いた示差走査熱量測定(DSC測定)により、相転移の有無と相転移温度を調べた。温度可変単結晶 X線構造解析により、結晶構造およびその相転移による変化を調べた。高温相で柔粘性結晶に特徴的な立方晶系の結晶構造をとり、低温相で強誘電結晶となり得る構造を持つ化合物について、その誘電率の温度依存性、分極 - 電場相関測定を行い、強誘電体となることを確認した。電気測定は単結晶試料あるいは粉末試料を加圧成形した多結晶ペレットを用いて行った。また、多結晶ペレットで強誘電性を示した柔粘性/強誘電性結晶については、圧電テスターを用いて圧電係数 d_{33} 値を測定し、圧電体としての性能を評価した。

4. 研究成果

これまでの研究で、過レニウム酸キヌクリジニウム(1)の結晶が、368 K 以上では加圧による展性を示す柔粘性結晶相となり、367 K 以下では強誘電相となることが明らかとなった。この化合物においては、極性をもつキヌクリジニウムイオンが電場印加により反転することで強誘電性を示すことがわかった。粉末試料を加圧成形したペレットを用いて分極-電場相関測定を行ったところ、分極処理前は個々の粒子がランダムに配向しているため、試料全体の分極は非常に小さかったが、電場印加による分極処理を行うことで分極は劇的に増大し、単結晶と同程度の値を示した(図3)。この結果は、電場印加により1の結晶の極性軸を三次元的に変更できることを示している。従って、この柔粘性/強誘電性結晶では、分子性強誘電体として初めて、多結晶体での分極処理と強誘電性の発現を可能にしたといえる。

また、ほぼ無極性のイオンからなる四塩化鉄(III)テトラメチルアンモニウム(2)と一臭化三塩化鉄(III)テトラメチルアンモニウム(3)も柔粘性/強誘電性結晶となることを見出した。化合物2および3はいずれも高温で柔粘性結晶相となり、室温付近で強誘電結晶相となる。いずれの結晶も粉末試料を加圧することで、数10 μm程度の厚さの半透明な自立多結晶フィルムを容易に形成可能であった(図4)。得られたフィルムを用いて強誘電性測定を行ったところ、2では3.3 μC/cm²、3では4.5 μC/cm²程度の比較的大きな自発分極を室温付近で示す強誘電体であることが明らかとなった。この結果は、無極性分子イオンからなる結晶でも柔粘性/強誘電性結晶となること、また、その結晶は多結晶試料でも大きな分極を示すことを示している。従って、化合物1で見出された結晶の分極と配向の自在制御は、柔粘性/強誘電性結晶に共通してみられる特長であることが確認できた。

結晶2および3における自発分極は、強誘電相では、陽イオンと陰イオンの配置が、高温相における塩化セシウム型構造の対称的なものからズレていることに起因している(図5)。つまり、結晶2と3では、電場印加によりズレの方向が変わることで強誘電性の分極反転が起こっている。このズレの大きさは結晶構造によって異なり、化合物による、あるいは結晶相による自発分極の大きさの違いは、ズレの大きさの違いで説明できる。また、このようにイオンの対称的な配置からのズレで自発分極が発生するという事実は、柔粘性/強誘電性結晶は極性を持つ分子から構成される必要はなく、イオン性の分子結晶が高温で柔粘性結晶となれば、室温付近の結晶構造によっては強誘電体となり得ることを意味している。この知見により、材料探索の対象化合物は飛躍的に拡大した。

さらに、2および3の多結晶フィルムは多結晶材料として圧電性を示すことがわかった。圧電性とは加圧による分極の大きさの変化であり、強誘電体の産業界での利用は、強誘電体が併せ持つ圧電性を活用しているものが多い。柔粘性/強誘電性結晶は分極方向を変更できるため、これまでの分子性強誘電結晶では実現不可能であった多結晶材料での圧電性が期待できる。実際に、2および3の多結晶フィルムに電圧を印加して分極処理した後、圧電テスターで圧電定数 d_{33} を測定したところ、室温でそれぞれ、80 pC/N および 110 pC/N という大きな値を示した。これらの値は圧電ポリマーとして市販されているポリフッ化ビニリデン類(35 pC/N程度)よりも大きく、柔粘性/強誘電性結晶が圧電材料として有望な開発対象であることを示している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計12件)

J. Harada, N. Yoneyama, S. Sato, Y. Takahashi, and T. Inabe, "Crystals of

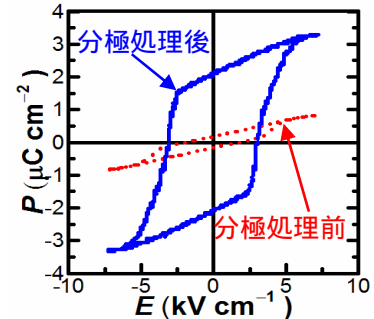
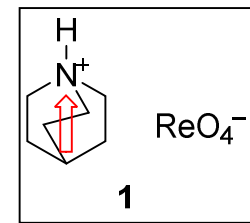


図3. 電場印加相転移による1の粉末試料の分極増大。

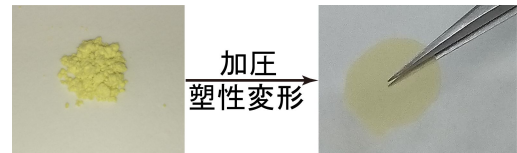
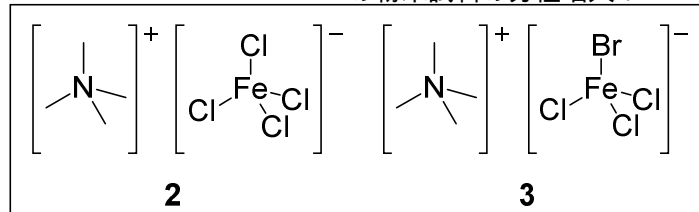


図4. 2の粉末の加圧による半透明自立多結晶フィルムの作製。

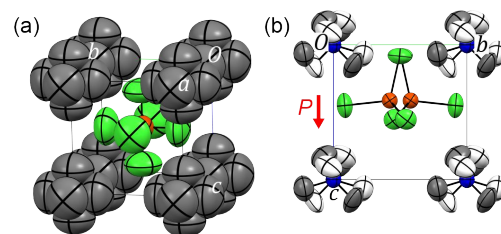


図5. 2の結晶構造。単位格子の中央部の分子が[FeCl₄]⁻、頂点の分子が[(CH₃)₄N]⁺ (a)柔粘性結晶相 (b)強誘電相。強誘電相では[(CH₃)₄N]⁺分子は2つの配向が乱れて存在し、図中の2つの[FeCl₄]⁻分子は単位格子中の2つの分子を表す。

Charge-Transfer Complexes with Reorienting Polar Molecules: Dielectric Properties and Order-Disorder Phase Transitions”, *Cryst. Growth Des.*, 査読有, **19**, 2019, 291-299.
DOI:10.1021/acs.cgd.8b01418

原田 潤, “X線結晶解析による分子ダイナミクスの解明と機能性結晶の開発”, *日本結晶学会誌*, 査読無, **60**, 2018, 96-103.

DOI:10.5940/jcrsj.60.96

J. Harada, N. Yoneyama, S. Yokokura, Y. Takahashi, A. Miura, N. Kitamura, and T. Inabe, “Ferroelectricity and Piezoelectricity in Free-Standing Polycrystalline Films of Plastic Crystals”, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **140**, 2018, 346-354.

DOI:10.1021/jacs.7b10539

J. Harada, T. Shimojo, H. Oyamaguchi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, K. Satomi, Y. Suzuki, J. Kawamata, and T. Inabe, “Directionally tunable and mechanically deformable ferroelectric crystals from rotating polar globular ionic molecules”, *Nature Chem.*, 査読有, **8**, 2016, 946-952.

DOI:10.1038/nchem.2567

<http://hdl.handle.net/2115/64935>

〔学会発表〕(計 23 件)

Jun Harada, “Development of plastic/ferroelectric ionic molecular crystals”, 16th Conference of the Asian Crystallographic Association, 2018 年.

原田 潤, 米山 奈帆, 横倉 聖也, 高橋 幸裕, 稲辺 保, “柔軟性/強誘電性結晶の開発”, 第12回分子科学討論会 2018 福岡, 2018 年.

Jun Harada, “Development of Plastic/Ferroelectric Crystals”, 43rd International Conference on Coordination Chemistry, 2018 年.

Jun Harada, “Development of Plastic/Ferroelectric Ionic Molecular Crystals”, 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference, 2018 年.

原田 潤, “X線結晶解析による分子ダイナミクスの解明と機能性結晶の開発”, 日本結晶学会平成29年度年会 学術賞受賞講演, 2017 年.

Jun Harada, “Unique Properties Found in Plastic/Ferroelectric Molecular Crystals”, 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets, 2017 年.

原田 潤, “柔軟性/強誘電性分子結晶の開発”, 日本物理学会 2017 年秋季大会 シンポジウム「有機強誘電体の開発と諸物性」, 2017 年.

J. Harada, “Unique ferroelectric properties found in organic ionic plastic crystals”, 14th Conference of the Asian Crystallographic Association, 2016 年.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

http://www.hokudai.ac.jp/news/160713_sci_pr.pdf

<https://www.global.hokudai.ac.jp/blog/plastic-crystals-could-improve-fabrication-of-memory-devices>

<https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~kotai/new/NCHEM2567.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：稲辺 保

ローマ字氏名：(INABE, tamotsu)

研究協力者氏名：高橋 幸裕

ローマ字氏名：(TAKAHASHI, yukihiro)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。