

令和 6 年 5 月 22 日現在

機関番号：10101
研究種目：基盤研究(A)（一般）
研究期間：2019～2022
課題番号：19H00884
研究課題名（和文）分子性強誘電体のイノベーション：柔粘性結晶を利用した高性能焦電・圧電材料の開発

研究課題名（英文）Innovation in Molecular Ferroelectrics: Development of High-Performance Pyroelectric and Piezoelectric Materials Based on Plastic Crystals

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） 35,100,000円

研究成果の概要（和文）：我々は既に柔粘性/強誘電性結晶という新しいタイプの分子性強誘電体を開発している。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つため、多結晶体でも強誘電体として機能する。本研究では、この柔粘性/強誘電性結晶の開発を更に進め、新しい強誘電結晶を数多く開発した。それにより、低い電場で分極反転する結晶、非常に高い焦電性や圧電性を示す結晶、融解により様々な形状に加工可能な結晶の開発などに成功した。

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セラミクス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/強誘電性結晶は、粉末を固めた多結晶体で強誘電性を示すという、従来の分子性強誘電結晶では不可能な特性を実現している。そして、非常に低い電場で分極反転可能な結晶の開発に成功し、多結晶体での様々な活用が可能となっている。また、融解加工により様々な形状に加工できる結晶の開発にも成功している。

研究成果の概要（英文）：We have already developed a new type of molecular ferroelectrics and named them as plastic/ferroelectric crystals. This type of crystals can show ferroelectric performance even in bulk polycrystals because the plastic crystal phase of the crystals in the high temperatures has a cubic crystal structure. In this study, we have further proceeded in the development of these plastic/ferroelectric crystals and developed many new ferroelectric crystals. We have succeeded in developing crystals that show ferroelectric polarization switching under low electric fields, crystals with extremely high pyroelectricity and piezoelectricity, and crystals that can be fabricated into a variety of shapes by melt processes.

研究分野：機能物性化学

キーワード：分子性固体

1. 研究開始当初の背景

強誘電体とは自発的な電气的分極を持ち、外部電場により分極の向きを反転できる物質である。強誘電体は、反転可能な自発分極に関連した焦電性・圧電性など多彩な機能を示し、様々な用途での応用がなされている。特に、ペロブスカイト型強誘電体は、多結晶体のセラミクスでも機能するため、産業界で広範に利用されている。しかし、高性能材料の多くが有毒な鉛や希少元素を含むため、代替材料が強く求められている。このため近年、無毒で豊富な元素からなる分子結晶の強誘電体が注目され、盛んに研究が行われている。しかし、従来の分子性強誘電結晶は、結晶構造の対称性が低い一軸性の強誘電体である。一軸性強誘電体ではその分極方向の 180 度反転は可能であるが、それ以外の向きに結晶を分極させることは出来ない。従って、多結晶材料中での各結晶粒子の分極方向はバラバラで、結晶方位に依存する各粒子の焦電性や圧電性は打ち消し合い、試料全体としては機能しない。一方、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)などの酸化物強誘電体は、高温相で対称性の高い立方晶系のペロブスカイト型の結晶構造をとる。そのため、結晶を複数の異なる方位に分極可能な多軸性強誘電体となる。その結果、セラミクスのような多結晶からなる材料でも電場印加(分極処理)により、結晶粒子の分極方向をほぼ一方向に揃えることが可能となる(図 1)。そして、多結晶材料でも単結晶と同程度の大きさの分極、焦電性、圧電性を示す。従って、分子性結晶を焦電体・圧電体として活用するためには、多結晶体でも機能する多軸性強誘電体を開発する必要がある。

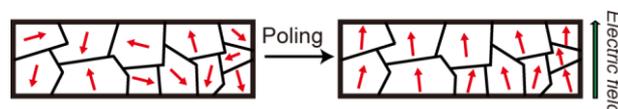


図 1. 多軸性強誘電体の多結晶体の分極処理. 結晶粒界を実線、各結晶粒子の分極方向を矢印で表す。

2. 研究の目的

我々は最近、高温で柔粘性結晶相となる分子結晶が室温で強誘電性を示せば、多軸性の強誘電体となり、分子性強誘電結晶の低次元性に起因する欠点を克服できることを見出した(J. Harada *et al.*, *Nat. Chem.*, 8, 946, 2016). この柔粘性/強誘電性結晶は、セラミクス強誘電体のような分極処理が可能で、粉末を固めた試料でも単結晶のような大きな分極が得られる。従来の分子性強誘電結晶には見られないこの特異な性質は、高温の柔粘性結晶相が立方晶系の結晶構造をとることに由来している。この立方晶系の結晶構造は分子結晶としては極めて珍しいが、柔粘性結晶中では、ごく一般的なものである。従って、高温で柔粘性結晶となる化合物が、室温で強誘電体となれば、その結晶は三次元的に分極処理が可能であり、多結晶体でも焦電体・圧電体としての活用が期待できる。また、このような結晶は、柔粘性結晶に特有の展性のため、粉末試料を加圧するだけで、容易に多結晶フィルムやプレートが得られる。本研究では、この柔粘性/強誘電性結晶に関する研究を更に進め、高性能な焦電材料、圧電材料の開発を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

我々が最初に報告した柔粘性/強誘電性結晶である過レンウム酸キヌクリジニウムは、368 K 以上で立方晶系の構造を持つ柔粘性結晶相となり、367 K 以下では強誘電相となる。この化合物の粉末を押し固めた多結晶体のディスクに 350 K 程度で電場を印加して分極処理すると、試料全体の分極は著しく増大し、単結晶と同程度の分極値を示した。従って、この化合物は原理的には、多結晶体でも活用可能である。しかし、室温相(345 K 以下)においては、分極反転における閾値電場(抗電場)が大きく、多結晶体を室温で分極処理することは難しい。

そこで、室温でも抗電場が小さい柔粘性/強誘電性結晶の開発に取り組んだ。様々な柔粘性イオン結晶を合成し、示差走査熱量測定(DSC)を行うことで、相転移の有無および相転移温度を調べた。単結晶 X 線結晶解析で各相における結晶構造を決定し、室温相で強誘電体となり得る極性の結晶構造をとる化合物を探索した。強誘電体となり得る化合物については、粉末試料を加圧することで多結晶体を作製し、それを用いて、様々な温度で誘電率、分極-電場相関測定を行った。また、強電体であることが確認された化合物については、多結晶体を分極処理した試料を用いて、焦電測定、圧電測定を行った。

4. 研究成果

新しい柔粘性/強誘電性結晶、過レンウム酸 1-アザピシクロ[2.2.1]ヘプタニウム(**1**)の開発に成功した。化合物 **1** は 323 K 以上では立方晶系(空間群: $Pm\bar{3}m$)の構造をとる柔粘性結晶相となり、322 K 以下では極性構造(三方晶系、菱面体格子、空間群: $R3m$)をとり、強誘電性を示すことが分かった。化合物 **1** の粉末を高温で加圧することで、透明な多結晶フィルムあるいはペレットを容易に作製することが出来た(図 2)。得られた多結晶ペレットの示す分極-電場相関ヒステ

リシスより、室温における抗電場が 4 kV/cm 程度と非常に小さいことがわかった(図 3)。また、ヒステリシスループの温度依存性は、自発分極が温度上昇に伴い減少する焦電性を示していた。

そこで、化合物 **1** の多結晶ペレットを分極処理した後、焦電流測定を行い、焦電係数 p (式(1))、および、その温度依存性を求めたところ、298 K での値 $p = 0.015 \mu\text{C cm}^{-2} \text{K}^{-1}$ が得られた(図 4)。

$$p = \frac{dP_s}{dT} \quad (1)$$

化合物 **1** は大きな p 値と比較的小さな誘電率を持つため、非常に高い焦電性能指数を示す。焦電性能指数としては様々な指数が知られているが、特に赤外線センサー材料としての評価に重要な電圧応答焦電性能指数 F_V は式(2)で定義される。

$$F_V = \frac{p}{\rho c_p \epsilon_0 \epsilon'_{33}} \quad (2)$$

ここで、 ρ は密度、 c_p は比熱容量、 ϵ_0 は真空誘電率、 ϵ'_{33} は分極処理したサンプルの分極方向に平行に測定した比誘電率である。**1** の多結晶ペレットで得られた F_V 値(298 K で $0.45 \text{ m}^2 \text{C}^{-1}$)は、既知物質としては最大級の F_V を示す硫酸トリグリシン(TGS)の単結晶($0.36 \text{ m}^2 \text{C}^{-1}$)に匹敵あるいは凌駕し、また、高性能赤外線センサーに利用されている LiTaO_3 の単結晶($0.14 \text{ m}^2 \text{C}^{-1}$)よりも大きい。また、他の多結晶材料と比較すると、**1** の F_V 値は、広く使用されている PZT セラミックスの値($0.059 \text{ m}^2 \text{C}^{-1}$)の 8 倍程度大きい。これらの結果は、**1** の多結晶体が焦電体として極めて高い性能を示すことを明確に示している。

化合物 **1** の多結晶体を分極処理し、圧電テスターを用いて d_{33} を測定したところ、 90 pC N^{-1} 程度の大きな圧電性を示すことが明らかとなった。柔粘性/強誘電性結晶の大きな圧電性は、これらの物質に共通する特徴である結晶格子の加圧変形のしやすさなどに起因していると推測される。

また、既に、単結晶で強誘電性を示すことが報告されているテトラフルオロホウ酸グアニジニウム(**2**)が、多結晶体でも強誘電性・圧電性・焦電性を示すことが分かった。

化合物 **2** は固相-固相間の相転移は起こさず、柔粘性/強誘電性結晶ではない。しかし、その結晶構造は、多軸性強誘電体に共通する疑似的な立方晶系の対称性を持っている(三方晶系、菱面体格子、空間群: $R\bar{3}m$, $a = 5.2633(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.0312(19)^\circ$ at 300 K)。この結晶は、高温で比較的高い展性を示し、粉末試料の高温プレス(100°C)により、透明な板状多結晶体が作製できた(図 5 左上)。従って、化合物 **2** は疑似柔粘性強誘電性結晶といえる。この多結晶体は強誘電性を示し、分子性結晶の多結晶体としては最大の自発分極値($8 \mu\text{m}/\text{cm}^2$)を示すことが分かった(図 5 左下)。

化合物 **2** は、イオン結晶としては比較的融点が高い(融点 177°C)。そこで、融解・凝固による様々な形状への加工を試みた。その結果、大面積の板状単結晶(図 5 右下)の作製や、厚さ $10 \mu\text{m}$ 程度の結晶膜(電極付きガラス基板上)の作製に成功した。化合物 **2** は多軸性強誘電体であるため、これらの結晶は、その方位にかかわらず、強誘電体として機能した。

化合物 **2** の結晶は無極性のカチオンとアニオンからなるが、それらが結晶中で対称的な配列か

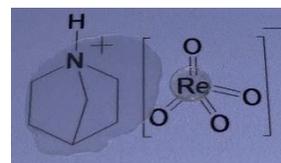


図 2. 化合物 **1** の透明多結晶体。

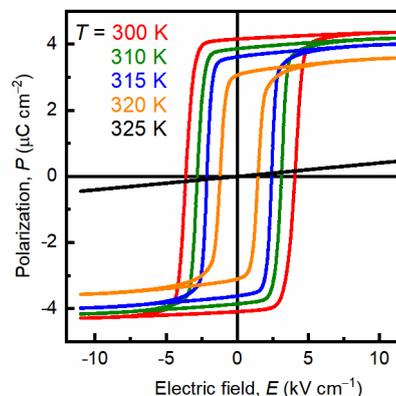


図 3. 化合物 **1** の多結晶体の分極-電場相関ヒステリシス。10 Hz の交流電場で測定。

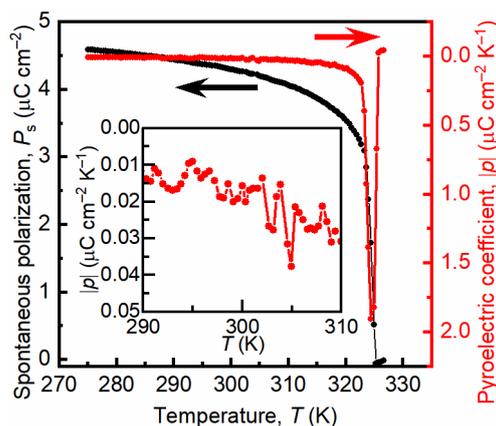


図 4. 化合物 **1** の多結晶体の焦電流から決定した自発分極 P_s と焦電係数 p の温度依存性。

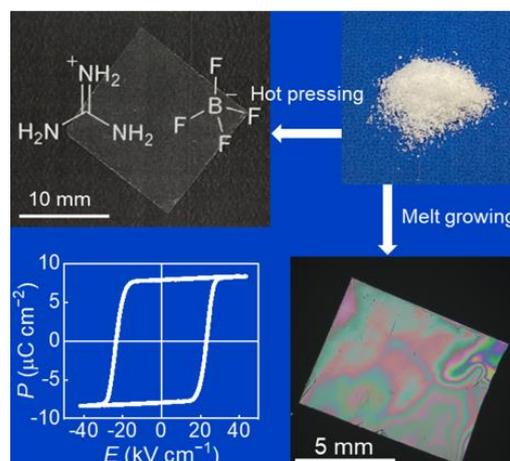


図 5. 化合物 **2** の粉末(右上). 粉末を 100°C で加圧して得られた多結晶板(厚さ 0.1 mm) (左上). 融解加工で得られた単結晶板(厚さ $78 \mu\text{m}$) (右下). 多結晶板の分極-電場相関(300 K) (左下).

らズレることで分極している。この結晶は、温度を上昇させると、無極性の常誘電相には相転移しないものの、カチオンとアニオンのズレは次第に小さくなる。そのため、結晶の自発分極も小さくなり、焦電性を示す。化合物 **2** の粉末を固めた多結晶板を用いて焦電性を測定したところ、298 K での値 $p = 0.04 \mu\text{C cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$, $F_v = 0.26 \text{ m}^2 \text{ C}^{-1}$ が得られた。いずれの値も化合物 **1** に比べると小さいもの、TGS や LiTaO_3 の単結晶と同程度であった。また、TGS や化合物 **1** とは異なり、化合物 **2** は固相-固相転移を示さないため、融点(450 K)まで焦電体として利用可能である。融解加工によって得られた **2** の単結晶も、多結晶と同程度の自発分極と焦電性を示した。

さらに、化合物 **2** の多結晶は比較的高い圧電性($d_{33} = 18 \text{ pC N}^{-1}$)を示した。化合物 **2** は非常に安価で大量に合成可能であり、多結晶の焦電性・圧電性を活かした様々な活用が期待できる。

これらの研究により、柔粘性結晶を利用した高性能焦電・圧電材料の開発に成功した。特に化合物 **1** は、我々が既に開発していて柔粘性/強誘電性結晶とは異なり、室温での抗電場が非常に小さい。そのため、比較的厚い試料でも容易に分極処理を行い、焦電材料・圧電材料として活用することが可能である。これらの化合物を活用することで、これまで主に酸化物強誘電体で示されてきた強誘電体の様々な特性を、分子性結晶で実現することが期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Harada Jun, Takahashi Haruka, Notsuka Rin, Takehisa Mika, Takahashi Yukihiro, Usui Tomoyasu, Taniguchi Hiroki	4. 巻 62
2. 論文標題 Ferroelectric Ionic Molecular Crystals with Significant Plasticity and a Low Melting Point: High Performance in Hot Pressed Polycrystalline Plates and Melt Grown Crystalline Sheets	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202215286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202215286	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Harada Jun, Takahashi Haruka, Notsuka Rin, Takehisa Mika, Takahashi Yukihiro, Usui Tomoyasu, Taniguchi Hiroki	4. 巻 135
2. 論文標題 Ferroelectric Ionic Molecular Crystals with Significant Plasticity and a Low Melting Point: High Performance in Hot Pressed Polycrystalline Plates and Melt Grown Crystalline Sheets	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie	6. 最初と最後の頁 e202215286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ange.202215286	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Uemura Yohei, Matsuoka Satoshi, Arai Shunto, Harada Jun, Hasegawa Tatsuo	4. 巻 7
2. 論文標題 Intersecting multiaxial domain walls in plastic ferroelectric crystal films	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 35601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.7.035601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Harada Jun, Takehisa Mika, Kawamura Yuto, Takahashi Haruka, Takahashi Yukihiro	4. 巻 -
2. 論文標題 Plastic/Ferroelectric Crystals with Distorted Molecular Arrangement: Ferroelectricity in Bulk Polycrystalline Films through Lattice Reorientation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 2101415
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aelm.202101415	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yokokura Seiya, Tomimatsu Akihiro, Ishiguro Jun, Harada Jun, Takahashi Haruka, Takahashi Yukihiro, Nakamura Yuto, Kishida Hideo, Suizu Rie, Matsushita Michio M., Awaga Kunio	4. 巻 13
2. 論文標題 Stabilization of Interfacial Polarization and Induction of Polarization Hysteresis in Organic MISIM Devices	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 31928 ~ 31933
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c08417	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takahashi Yukihiro, Ishida Kenshiro, Matsuno Sarasa, Kurokawa Masashi, Shimada Takuro, Harada Jun, Inabe Tamotsu	4. 巻 23
2. 論文標題 Charge injection phenomena at the contact interface between (5,10,15,20-tetramethylporphyrinato)cobalt(<i>ii</i>) and 2,5-difluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane single crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 3975 ~ 3980
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CE00299F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Harada Jun	4. 巻 9
2. 論文標題 Plastic/ferroelectric molecular crystals: Ferroelectric performance in bulk polycrystalline forms	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 APL Materials	6. 最初と最後の頁 020901 ~ 020901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0039066	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takahashi Yukihiro, Kondo Tsubasa, Yokokura Seiya, Takehisa Mika, Harada Jun, Inabe Tamotsu, Matsushita Michio M., Awaga Kunio	4. 巻 20
2. 論文標題 Electric and Thermosensitive Properties of a Charge-Transfer Complex Exhibiting a Minor Valence Instability Transition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 4758 ~ 4763
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c00516	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takahashi Yukihiro, Takehisa Mika, Tanaka Eri, Harada Jun, Kumai Reiji, Inabe Tamotsu	4. 巻 11
2. 論文標題 Incorporating Spacer Molecules into the Tetrathiafulvalene ²⁺ -Chloranil Charge-Transfer Framework: Modulating the Neutral/Ionic Phase Transition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1336 ~ 1342
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.9b03847	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoneya Makoto, Harada Jun	4. 巻 124
2. 論文標題 Molecular Dynamics Simulation Study of the Plastic/Ferroelectric Crystal Quinuclidinium Perrhenate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 2171 ~ 2177
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b09559	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Harada Jun, Kawamura Yuto, Takahashi Yukihiro, Uemura Yohei, Hasegawa Tatsuo, Taniguchi Hiroki, Maruyama Koji	4. 巻 141
2. 論文標題 Plastic/Ferroelectric Crystals with Easily Switchable Polarization: Low-Voltage Operation, Unprecedentedly High Pyroelectric Performance, and Large Piezoelectric Effect in Polycrystalline Forms	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 9349 ~ 9357
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b03369	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Jun Harada
2. 発表標題 Development of Plastic/Ferroelectric Ionic Molecular Crystals
3. 学会等名 ISOME2022 12th International Symposium on Organic Molecular Electronics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 原田 潤, 高橋大空, 竹久美佳, 高橋幸裕
2. 発表標題 柔粘性/強誘電性結晶の開発
3. 学会等名 第16回分子科学討論会2022横浜
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jun Harada
2. 発表標題 Development of Plastic/Ferroelectric Ionic Molecular Crystals
3. 学会等名 9IDMRCS 9th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 原田 潤, 高橋大空, 能塚 凜, 竹久美佳
2. 発表標題 柔粘性を示すイオン性分子強誘電結晶の開発
3. 学会等名 第17回分子科学討論会2023大阪
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 原田 潤
2. 発表標題 柔粘性/強誘電性分子結晶の開発
3. 学会等名 第70回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Jun Harada
2. 発表標題 Development of Plastic/Ferroelectric Molecular Crystals
3. 学会等名 MRM2021 Materials Research Meeting 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原田 潤
2. 発表標題 柔粘性/強誘電性分子結晶の開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原田 潤, 川村 勇人, 高橋 幸裕
2. 発表標題 柔粘性/強誘電性イオン結晶の開発
3. 学会等名 第13回分子科学討論会2019名古屋
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 含窒素化合物, 多結晶成形体及び多結晶薄膜	発明者 原田 潤	権利者 国立大学法人北海道大学
産業財産権の種類、番号 特許、7281225	取得年 2023年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

柔らかくて高性能な強誘電分子結晶の開発に成功～環境に優しい非鉛センサー材料として期待～
<https://www.hokudai.ac.jp/news/2019/06/post-539.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------