

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655038

研究課題名（和文） 電子変位型の超高速応答強誘電体の開発

研究課題名（英文） DEVELOPMENT OF HIGH-SPEED RESPONDED FERROELECTRICS
WITH ELECTRONIC POLARIZATION

研究代表者

芥川 智行 (AKUTAGAWA TOMOYUKI)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：60271631

研究成果の概要（和文）： 10^6 Hz 以上の周波数でスイッチングが可能な強誘電体は、メモリー素子への応用などの観点から、デバイス化に向けた活発な研究が試みられている。それらの研究の多くは、無機材料を用いた研究である。本研究では、先行研究とは全く異なる新規な物質群として、有機-無機ハイブリッド型の混合原子価ポリオキシメタレートクラスターに注目した。クラスター内部に存在する電子の秩序-無秩序転移を利用した電子移動型の超高速応答性の強誘電体に関する基礎研究を試みた。

研究成果の概要（英文）：Ferroelectric materials with high-speed electric responses over 10⁶ Hz have been attracted much attentions from the viewpoint of memory device applications. Most of the researches have been examined in the inorganic materials. In this work, organic-inorganic hybrid type mixed-valenced polyoxometalate compounds were examined as a new candidate of ferroelectric materials. The order-disorder transition of free electron within the cluster was applied for the dipole inversion unit for the high speed electronic response.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	0	1,600,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	420,000	3,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能物質化学

キーワード：強誘電体、クラスター、分子性結晶、電子変位、秩序-無秩序転移、ポリ酸、電子スピン共鳴

1. 研究開始当初の背景

(1) チタン酸バリウム (BaTiO_3) の様な無機ペロブスカイト強誘電体は、次世代不揮発性メモリーへの応用研究が活発に行われている。強誘電性の発現メカニズムは、結晶内の原子変位や分子反転による自発分極の反転 (変位型と秩序-無秩序型) に分類される。前者は、 BaTiO_3 などの無機ペロブスカイト結晶で見られ、実用化材料として期待されている。後者は、亜硝酸ナトリウム (NaNO_2) や尿素などで見られ、結晶中の分子反転に対応する応答速度は比較的遅くなる。

(2) GHz オーダーの極性スイッチングを実現する強誘電体は、超高速メモリーなどの観点から重要である。超高速応答を可能とするメカニズムとして、電子分極に由来する強誘電体の開発が考えられる。

(3) 電子の運動自由度 (局在-非局在性) がナノ空間で制御可能である、混合原子価ポリオキサメタレート (POM) クラスタに着目した強誘電体の開発を着想した。

2. 研究の目的

(1) POM クラスタは、ケギン型の $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ から直径~4 nm にも及ぶ巨大リング状 $[\text{Mo}_{154}]$ まで、そのサイズと電子状態に多様性を有している。クラスタ内部の電子局在-非局在転移を分極反転ユニットとして利用した強誘電体を開発する。様々な構造の POM クラスタ結晶の誘電応答を、1 MHz ~ 3 GHz の周波領域で測定可能なシステムを構築する。誘電率の検討から、クラスタ内部に存在する自由電子の局在-非局在転移と強誘電物性を融合させた萌芽研究を行う (図 1)。

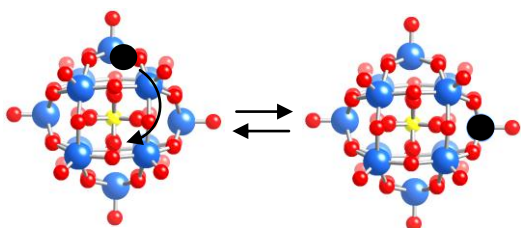


図 1 還元型 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4+}$ クラスタ内電子の局在-非局在転移の模式図。

(2) 自由電子の運動空間がナノスケールでクラスタ内部に制限された混合原子価 POM クラスタを、新規な強誘電性の発現メカニズムとして利用する点に研究の特色がある。 BaTiO_3 などでは電子は遷移金属上に局在し、ドーピングによる酸化状態の制

御は電子の結晶全体での非局在化 (金属化) を実現する。一方、POM クラスタでは、分子間に渡る非局在化は生じず、クラスタサイズで規定されたナノ空間で電子の非局在化が起こる。POM クラスタ内部の電子局在-非局在転移に着目し、電子変位型の強誘電体を実現した例は皆無で、独創的な新材料が提供可能である。また、数 GHz の超高速スイッチングが可能な強誘電体は、強誘電体メモリーの開発にブレークスルーをもたらす。既存の無機ペロブスカイト化合物を用いた材料開発を一新する可能性を秘める。また、基礎的な物理化学の観点から、新たな強誘電性発現のメカニズムを提唱できると期待する。

3. 研究の方法

(1) 申請者は、還元型の $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ や $[\text{Mo}_{154}]$ リングなどのポリオキサメタレート (POM) 結晶の作製に関するノウハウを蓄積している (図 2)。また、英国グラスゴー大学の Cronin 教授との共同研究から、様々なタイプの新規 POM 化合物の提供が可能である。POM 結晶中の電子の非局在化空間は、その結晶構造に依存して配列制御が可能である。様々な有機カチオン分子との複合化により、結晶構造やその還元状態の制御手法を確立する。

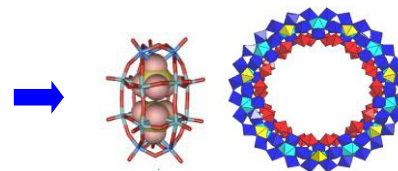


図 2 モリブデン酸 ($[\text{MoO}_4]^{2-}$) の脱水縮合により形成する多彩な混合原子価 POM 構造。

(2) POM 結晶の物性測定に関しては、その報告例が少ない。そこで、上記の結晶について既存のインピーダンスアナライザを用いて誘電率の温度変化 (100 Hz ~ 1 MHz) の測定を行う。また、X バンドの電スピ共鳴装置 (~2 GHz) から、クラスタ内電子の局在-非局在転移の検証が可能な測定システムの構築を試みる。有機-無機ハイブリッド型の POM クラスタである (*p*-phenylenediammonium²⁺)₂ $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4+}$ を用い、電子スピ共鳴スペクトルの温度変化から、電子の非局在-局在転移に関する評価を試みる。以上の結果を、もとに、1 MHz ~ 9 GHz の周波数領域で、誘電応答が出現する示す可能性に言及する

ために、10 kHz ~ 3 GHz の周波数領域をカバーする RF スペクトラムアナライザを新規購入し、誘電率測定のためのクライオスタットを構築する。

4. 研究成果

(1) 有機-無機ハイブリッド型のPOMクラスターである(*p*-phenylenediammonium²⁺)₂ ([15]crown-5)₄[PMo₁₂O₄₀]⁴⁻を用いた電子スピン共鳴スペクトルの温度変化から、電子の非局在-局在転移に関する評価を行った。単結晶 X線結晶構造解析の結果から、有機カチオンの存在により、一電子還元されたクラスターが結晶中で規則的に配列し、クラスター間の相互作用は無視できることが明らかとなった (図3)。

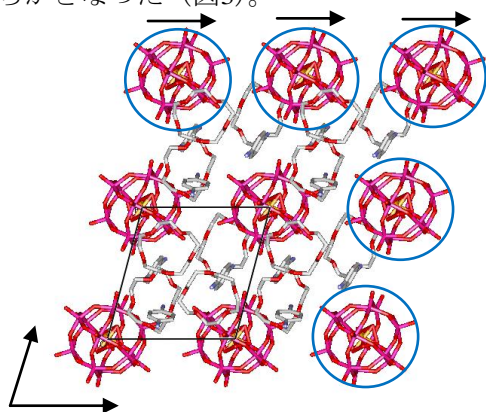


図3 (*p*-phenylenediammonium²⁺)₂ ([15]crown-5)₄[PMo₁₂O₄₀]⁴⁻の結晶構造と *ab*-面内におけるクラスター配列。

本単結晶を用いた電子スピン共鳴スペクトルの評価では、電子の非局在-局在転移に相当する線幅の急激な増加が、約60 Kで観測された (図4)。クラスターの一電子還元により発生した空宇間的に閉じ込められた自由電子は、結晶内でクラスター間を移動することができない事から、電子スピン共鳴で観測される線幅の変化は、クラスター内に閉じ込められた電子の動的な自由度の変化に対応する。

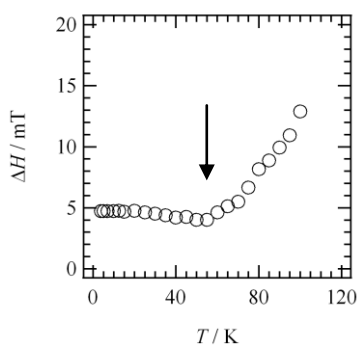


図4 錯体1の電子スピン共鳴の線幅 (ΔH) の温度変化 (右)

電子スピン共鳴が約9 GHzの測定周波数で有る事から、電子の局在-非局在転移は、9 GHzの周波数領域では約60 Kで運動が止まる事が確認できた。ただし、電子スピン共鳴の結果からは、電子の秩序-無秩序転移が、方向の揃った強誘電体的であるか反平行に方向が揃った反強誘電体的であるかの判別はできない。

(2) 10 kHz ~ 1 GHz領域の誘電率を、RFインピーダンスアナライザを用いて評価するシステムの構築について検討を行った。高周波測定では、試料の反射率測定からインピーダンスを求めるのが一般的であり、試料と同軸ケーブルの接触を適切に行うのが重要である。室温における測定では、専用の測定治具を作製しその評価を試みたが、有効な測定結果を得るには至らなかった。電子スピン共鳴の結果から、室温では少なくとも10 GHz以上の運動速度が予測されることから妥当な結果と言える。電子の局在-非局在現象を誘電率から観測するには、低温用のクライオスタットへの測定システムの導入に必修である。そこで、正確なサンプル配置と電極-試料間の接触に関する検討を試みた。クライオスタットへの測定システムの導入は、非常に高度な技術を要する事が判明したが、現在も引き続き装置の開発に関する継続的な検討を試みている。

また、二重波法による分極-電場ヒステリシス応答を評価する測定システムの試作を試みた。自在な周波数と波形を有する電圧発生機構をGUI制御で実現するシステムの試作に成功した。さらに、S/Nを上げて高感度で分極応答を検出するために、オペアンプを導入した検出系を作製しGUI制御を可能とした。二重波法による分極-電場ヒステリシス応答を評価するシステム、ソフトウェアを含めてほぼ完成に至った。ただし、対応可能な測定周波数が約10 kHzが上限となっており、これは交流電圧の増幅を行うバイポーラ電源の性能に依存する結果である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

1. Daigoro Endo, Tomoyuki Akutagawa, Kazuya Kubo, Shin-ichiro Noro, Leroy Cronin, and Takayoshi Nakamura, Molecular Motions and Hydrogen-Bonding Networks in (*o*-Aminoanilinium)-(Crown Ethers)-[PMo₁₂O₄₀]⁴⁺, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (2012) **85**, 305-315 査読有.
2. Qiong Ye, Kiyonori Takahashi, Norihisa Hoshino, Takemitsu Kikuchi, Tomoyuki Akutagawa, Shin-ichiro Noro, Sadamu Takeda, and Takayoshi Nakamura, Huge Dielectric Response and Molecular Motions in Paddle-wheel [Cu(II)₂(Adamantylcarboxylate)₄(DMF)₂][•](DMF)₂, *Chemistry An European Journal* (2011), **17**, 14442-14449 査読有.
3. Qiong Ye, Tomoyuki Akutagawa, Norihisa Hoshino, Takemitsu Kikuchi, Shin-ichiro Noro, Ren Gen Xiong, Takayoshi Nakamura, Polymorphs and Structural Phase Transition of [Ni(dmit)₂]⁻ Crystals Induced by Flexible (*trans*-Cyclohexane-1,4-diammonium)(Benzo [18]crown-6)₂ Supramolecule, *Crystal Growth & Design* **11**, 4175-4182 (2011) 査読有.
4. Qiong Ye, Tomoyuki Akutagawa, Heng-Yun Ye, Tian Hang, Jia-Zhen Ge, Ren-Gen Xiong, Shin-ichiro Noro, and Takayoshi Nakamura, Structural Phase Transition due to Flexible Supramolecule of (4-Cyanomethylanilinium)([18]crown-6) in [Ni(dmit)₂]⁻ Crystal, *CrystEngComm*. **13**, 6185-6192 (2011) 査読有.
5. Tomoyuki Akutagawa, Fumito Kudo, Ryo Tsunashima, Shin-ichiro Noro; Leroy Cronin, Takayoshi Nakamura, Hydrogen-bonded Assemblies of Two-Electron Reduced Mixed-Valence [XMo₁₂O₄₀] (X = P and Si) with *p*-Phenylenediamines, *Inorg. Chem.* **50**, 6711-6718 (2011) 査読有.
6. Ryo Tsunashima, De-Liang Long, Toru Endo, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, Raul Quesada Cabrera, Paul F. McMillan, Paul Kogerler, and Leroy Cronin, Exploring the thermochromism of sulfite-embedded polyoxometalate capsules, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7295-7297 (2011) 査読有.
7. Toru Endo, Tomoyuki Akutagawa, Shin-ichiro Noro, and Takayoshi Nakamura, Supramolecular cations of the *m*-fluoroanilinium(dibenzo[18]crown-6) in ferromagnetic salt, *Dalton Transactions*, **40**, 1491-1496 (2011) 査読有.
8. Shin-ichiro Noro, Tomonori Ohba, Katsuo Fukuhara, Yukiko Takahashi, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, Diverse structures and adsorption properties of quasi-Werner-type copper(II) complexes, *Dalton Transactions* **40**, 2268-2274 (2011).
9. Ken-ichi Sakai, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, An Imidazolate- and Azide-Bridged Copper(II) Coordination Polymer Consisting of Alternating Di- and Mononuclear Units, *Eur. J. Inorg. Chem.* 116-120 (2010) 査読有.
10. Yuki Noda, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, and Takayoshi Nakamura, Electron transport in a gold nanoparticle assembly structure stabilized by a physisorbed porphyrin derivative, *Phys. Rev. B.* **82**, 205420 (2010) 査読有.
11. Qiong Ye, Tomoyuki Akutagawa, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, Ren-Gen Xiong, Polymorphism and Magnetism of *cis*-Cyclohexane-1,4-diammonium(Dicyclohexano [18]crown-6)₂[Ni(dmit)₂]₂ Salts, *Cryst. Growth & Des.* **10**, 4856-4860 (2010) 査読有.
12. Subbalakshmi Jayanty, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, Highly Polar 7,7-Bis(*N,N*-dimethylpiperazinium)-8,8-dicyanoquinodimethane in [Ni(dmit)₂]⁻ Salt; Crystal Structure and Magnetic Properties, *CrystEngComm*. **12**, 4087-4090 (2010) 査読有.
13. Jin-Tang Li, Deng-Ke Cao, Tomoyuki Akutagawa, and Li-Min Zheng, Zn₃(4-OOC₆H₄PO₃)₂: A polar metal phosphonate with pillared layered structure showing SHG-activity and large dielectric anisotropy, *Dalton Transactions* **39**, 8606-8608 (2010) 査読有.
14. Qiong Ye, Tomoyuki Akutagawa, Toru Endo, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, Ren-Gen Xiong, Asymmetrical [Ni(dmit)₂]⁻ Arrangements Induced by (1*R*, 2*R*)-Cyclohexanediammonium - Crown Ether Supramolecules, *Inorganic Chemistry*, **49**, 8591-8600 (2010) 査読有.
15. Tomoyuki Akutagawa, Daisuke Sato, Ye Qiong, Toru Endo, Shin-ichiro Noro, Sadamu Takeda, Takayoshi Nakamura, [18]crown-6 Rotator in Spin-Ladder Compound of *m*-Aminoanilinium([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻, *Dalton Transactions*, **39**, 8219-8227 (2010).
16. Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, Orthogonality of Jahn-Teller axes in a dinuclear Cu(II)

- complex bridged by one F⁻ anion, *Chemical Communications* **46**, 4619-4620 (2010) 査読有.
17. Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, Selective separation of larger molecules from Lewis base mixture by flexible one-dimensional Cu(II) coordination polymer with shape-recognizing space, *Chemical Communications* **46**, 3134-3136 (2010) 査読有.
 18. Ken-ichi Sakai, Sami Takahashi, Ataru Kobayashi, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, Masaaki Dosen, Masako Kato, Umpei Nagashim, Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) in six-coordinated zinc(II)-quinoxaline complexes with ligand hydrogen bonds: their fluorescent properties sensitive to axial positions, *Dalton Transactions* **39**, 1989-1995 (2010) 査読有.
 19. Tomoyuki Akutagawa, Hiroyuki Koshinaka, Qiong Ye, Shin-ichiro Noro, Jun Kawamata, Hiroshi Yamaki, Takayoshi Nakamura, Conformational Polymorph of *o*-Aminoanilinium(dibenzo[18]crown-6) Supramolecules in [Ni(dmit)₂] Salts, *Chemistry An Asian Journal* **5**, 520-529 (2010) 査読有.
 20. Tomoyuki Akutagawa, Daisuke Sato, Qiong Ye, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, Ferromagnetic coupling of [Ni(dmit)₂] anions in (*m*-fluoroanilinium)(dicyclohexano[18]crown-6)[Ni(dmit)₂], *Dalton Transactions* **39**, 2191-2193 (2010) 査読有.
- [学会発表] (計 19 件)
1. Tomoyuki Akutagawa, Diverse Structural Flexibilities and Dielectric Responses of Supramolecules in [Ni(dmit)₂] Salts, 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC3), New Delhi (2011.10.17-20).
 2. 芥川智行、分子性結晶中の回転運動・熱揺らぎの設計と誘電応答、理化学研究所シンポジウム「分子アンサンブル2011」、理化学研究所 (2011.10-12)
 3. 高橋仁徳、星野哲久、菊地毅光、Qiong Ye、中村貴義、芥川智行、アダマンチル基を配位子としたPaddle-Wheel型銅二核錯体の巨大誘電応答、第61回錯体化学討論会、岡山理科大学 (2011.9.17-19)
 4. 星野哲久、芥川智行、マンガン12核単分子磁石への極性回転部位をもつ配位子の導入、第61回錯体化学討論会、岡山理科大学 (2011.9.17-19)
 5. Tomoyuki Akutagawa, Kiyonori Takahashi, Takayoshi Nakamura, Gigantic dielectric response coupled with molecular motions in [Cu(admantylcarboxylate)₄(DMF)₂](DMF)₂, 11th European Conference on Molecular Electronics (ECME), Barcelona Spain (2011. 9.7-10).
 6. 芥川智行、分子性結晶におけるプロトン運動と誘電物性、第9回水素量子アトミクス研究会、東北大学金属材料研究所 (2011.8.22-23)
 7. 高橋仁徳、星野哲久、菊地毅光、芥川智行、銅二核錯体から成る分子結晶の巨大誘電応答、東北大学多元物質科学研究所 高分子・ハイブリッド材料研究センター 2011 PHyMシンポジウム、東北大学(2011. 6.17)
 8. 芥川智行、混合原子価ポリオキサメタレートを用いた分子性材料の開発、東北大学多元物質科学研究所 高分子・ハイブリッド材料研究センター 2011 PHyMシンポジウム、東北大学(2011. 6.17)
 9. 芥川智行、固体中の分子運動を利用したデバイスへのアプローチ、日本化学会東北支部 第28回無機分析コロキウム、東北大学川渡セミナーハウス (2011. 6.10-11)
 10. 芥川智行、超分子ローター型強誘電体の物性制御、新学術領域研究「分子自由度が拓く新物質科学」第5回領域会議、東京大学 (2011. 6.8-9)
 11. 綱島亮・Long, De-Liang・Cronin, Leroy・石黒勝也・芥川智行・中村貴義、籠状金属酸化物クラスター内に閉じ込められた亜硫酸イオンの熱振動とサーモクロミズム、日本化学会第91春季年会;神奈川大学 (2011. 3.26-29)
 12. Tomoyuki Akutagawa and Takayoshi Nakamura, Ferroelectricity in magnetic [Ni(dmit)₂] salts, PacificChem2010, Honolulu Hawaii USA (2010. 12. 15-20)
 13. 芥川智行; 分子性結晶中の多彩な分子揺らぎと誘電応答; 第4回G-COE研究会「金属錯体の固体物性科学最前線—錯体化学と固体物性物理と生物物性の連携新領域創成をめざして—」: 東北大学 (2010.12. 3-5)
 14. 芥川智行; 分子性結晶中の多彩な分子運動と誘電応答; 新学術領域研究 分子自由度が拓く新物質科学 A05 班合同会議: 京都大学 (2010.11. 20)
 15. 芥川智行; 分子性結晶内の動的自由度と誘電物性; 名古屋大学グローバルCOEプログラム 第4回物質科学フロンティアセミナー: 名古屋大学 (2010.11.19-20)
 16. Tomoyuki Akutagawa, Molecular Fluctuation and Dielectric Response in Flexible Supramolecular Complexes, International Symposium on Advanced Soft Materials, Kumamoto (2010. 11.24-26).

17. T. Akutagawa, Q. Ye, T. Nakamura, Structural Flexibility and Dielectric Responses of Supramolecules in [Ni(dmit)₂] Salts, The 10th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena (10JCJS), Kyoto (2010. 10.17-20).
18. Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, Ferroelectric Supramolecular Rotators in Magnetic [Ni(dmit)₂] Salts, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010), Kyoto, 7. 4-9, 2010.
19. 芥川智行；電子活性な分子集合体の設計から機能性材料の開拓；山口大学大学院理学研究科講演会：山口大学（2010.10. 5）
〔図書〕（計3件）
 1. 久保和也、芥川智行、中村貴義：超分子が拓く可能性—分子性マルチフェロイクス材料；月刊化学, Vol. 66 (No.9), pp.72-72 (2011)
 2. 菊地毅光、坪内直人、芥川智行：分子性結晶を用いた強誘電材料の開発；Materials Integration, 24(4), TIC, pp.242-247 (2011)
 3. 芥川智行，中村貴義：現代・界面コロイド科学の辞典；日本化学会編，丸善、pp162-163 (2010)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

芥川 智行 (AKUTAGAWA TOMOYUKI)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号： 60271631

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：