

令和元年6月19日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04223

研究課題名(和文)単分子誘電体の機能開拓と応用

研究課題名(英文)Applications and New Functions of Single-Molecule Electrets (SMEs)

研究代表者

西原 禎文(Nishihara, Sadafumi)

広島大学・理学研究科・准教授

研究者番号：00405341

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：我々は単一分子で恰も強誘電体の様な分極ヒステリシスや自発分極を示す「単分子誘電体(Single-Molecule Electret, SME)」の開発に成功した。この物性はTb³⁺イオンを内包したPreyssler型ポリオキソメタレート分子において観測された。内包されたTb³⁺イオンは分子内の二カ所の安定サイトのいずれか一方に局在する。この状態で電場を加えると、分子内イオン移動が誘起され、それに伴って分子分極反転が起こる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において、単一分子で恰も強誘電体の様な分極ヒステリシスや自発分極を有す「単分子誘電体」の開発に成功した。当該成果は、既に頭打ちとなっている記録媒体の記録密度の大幅な向上に繋がるものと期待される。実際、この研究でターゲットとしたPreyssler型ポリオキソメタレート分子は高い水溶性、耐熱性など、実用化に適した多くの性質を有している。

研究成果の概要(英文)：In this study, we discovered a unique material exhibiting single-molecule electric polarisation switching that can be operated above room temperature. This switching appears on a Preyssler-type polyoxometalate (POM) cluster, which is named single-molecule electret (SME). The SME affords bi-stability due to the two potential positions of localisation of a terbium ion (Tb³⁺), which results in extremely slow relaxation of the polarization and electric hysteresis with very high spontaneous polarisation and coercive electric fields.

研究分野：物性化学

キーワード：強誘電 単分子 ポリオキソメタレート 高密度メモリ

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

1. 研究開始当初の背景

近年のIT社会の発展により、データストレージメディアに対する大容量化のニーズがますます高まっている。しかし、微小化技術による記録密度の向上は、近々、限界に達すると指摘され、大きな問題となっている。しかし、1993年にD. Gatteschiらによって磁性体分野に新風を巻き起こす重要な成果が発表された。単一分子であたかも強磁性体の様な履歴現象を示す「単分子磁石(単分子磁性体)」の発見である(図1a, *Nature*, 365, 141 (1993))。

一方、単一分子で分極履歴を示す「単分子誘電体」は、「単分子磁石」よりも広範な応用が期待されているにも関わらず、未だ実現されていない。この様な背景の中、我々は「単分子誘電体」の開発を目指して研究をスタートさせた。

2. 研究の目的

我々は単分子磁石のもつ磁気双安定エネルギー構造(図1b)に着想を得て、「単分子誘電体」の開発を行った。本系の開発には、一軸性の分極双安定エネルギー構造を構築する必要がある(図1d)。そこで、カプセル状の構造を有するPreyssler型ポリオキソメタレート分子(以降、POM分子と記載)に着目した。この分子の内部には、エネルギー障壁によって隔てられた2ヶ所のイオン安定サイトが存在し、そこに1つの金属イオンが内包されている(図1c)。この為、障壁よりも高い温度領域では、内包イオンが両サイト間を揺らぐのに対し、障壁よりも低い温度領域ではいずれか一方のサイトにイオンが停止し、分子分極が生じる(図1d)。この時、分極反転に電場が必要となる為、あたかも強誘電体の様な分極履歴を示すと考えられる。そこで本研究では、これまでに開発した「単分子誘電体」をベースに、その物質群の拡張と、高度デバイス化を視野に入れた物性解明及び機能創出を目指した。

3. 研究の方法

本研究で対象とするPOM分子、 $K_{12}(TbP_5W_{30}O_{100}) \cdot (H_2O)_n$ (以降、 $[Tb^{3+} P_5W_{30}]$ と表記する)の単結晶は、これまでに報告されている合成法に従って作製した(*Inorg. Chem.*, 32, 1573 (1993))。得られた結晶を用いて単結晶X線構造解析を行ったところ、 $[Tb^{3+} P_5W_{30}]$ は100 K以上で空間群 $Pnma$ に属していることが明らかになった。この結晶を353 Kで4時間加熱して完全に脱水した後、粉末X線でピークが生じなくなるまですり潰し、ペレットに成形した試料を用いて以下に示す測定を行った。誘電率の温度・周波数依存性測定は四端子法を用い、100 - 400 Kの温度範囲、150 - 2M Hzの周波数で行った。また、分極 - 電場測定(P-E測定)はリーク電流などの非強誘電的な寄与を取り除けるpositive-up-negative-down (PUND)法を採用した。分極 - 温度測定(P-T測定)では250 K以下で $\pm 0.55 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ を印加しながら冷却し、100 Kで電場を切った後、昇温時に観測された焦電電流を積分することで自発分極を見積もった。

4. 研究成果

まず、 $[Tb^{3+} P_5W_{30}]$ のペレット試料を用い、誘電率の温度・周波数依存性を測定した。誘電率測定の結果、100 - 400 Kの範囲で強誘電転移は観測されなかった。一方で誘電損失($\tan \delta$)の温度・周波数依存曲線では、300K以上で明確なピークが観測された(図2a)。このピークは、周波数の低下に伴ってピーク温度の低温シフトが観測された。そこで、各周波数とピーク温度からアレニウスプロットを作成した(図2b)。その結果、エネルギー障壁は0.96 eV、ブロッキング温度(テルビウムイオンが停止する温度、ここでは周波数 $f = 0.1 \text{ Hz}$ とした)は286 Kと見積もられた。

図2cにPUND法を用いて測定した $[Tb^{3+} P_5W_{30}]$ のP-E測定結果を示す。0.100 Hzの電場挿入速度を用いて測定したところ、290 Kにおいて明確な分極ヒステリシスが観測された。温度を290 Kに固定して印加電場の依存性を測定したところ、 $\pm 4.0 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ の印加電場で分極が概ね飽和し、そのときの自発分極は約 $6 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった(図2e)。一方、印加電場を $\pm 2.0 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ に固定し、各温度でP-E測定を行ったところ(図2c)、300 Kで最大の自発分極 $2.1 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ を示した(図2d)。この温度は誘電率測定から見積もられたブロッキング温度とよく一致していることから、高温領域で観測された緩和過程が分極ヒステリシスの出現と強く関係していることが示唆された。

図2fに $[Tb^{3+} P_5W_{30}]$ の自発分極を、100 Kで得られた値で規格化した P / P_{100K} の温度依存性を示す。なお、測定は昇温速度 $0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ および $2.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ を用いて行った。昇温速度が $0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ の場合、 P / P_{100K} 曲線は200 Kから減少しはじめ、290 K付近で自発分極が消失し

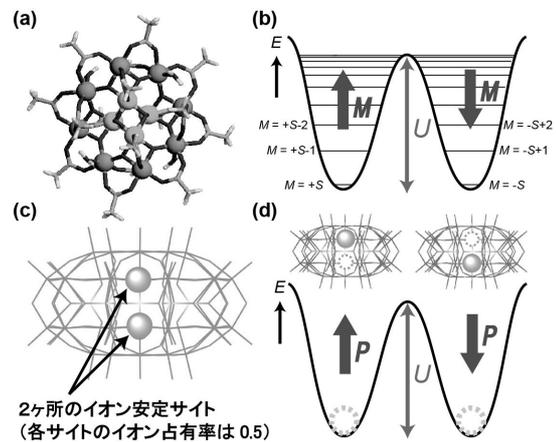


図1. (a)代表的な単分子磁石Mn₁₂核錯体の構造。(b)単分子磁石の磁気双安定エネルギー構造。(c) 2ヶ所のイオン安定サイトを有するPreyssler型POM分子の構造。(d)イオン安定サイトに起因する分極双安定エネルギー構造。

た。一方、より速い昇温速度 $2.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ を用いて測定したところ、分極消失温度が高温側にシフトした。この挙動は昇温速度に関わらず転移温度で自発分極が消失する一般的な強誘電体のものと異なっており、この化合物が明確な強誘電転移温度をもっていないことを示している。従って、 $[\text{Tb}^{3+} \text{P}_5\text{W}_{30}]$ の強誘電的な挙動は、強誘電物性を起源とせず、遅い分極緩和現象によって発現したものと考えられる。

次に物質群の拡張を目的として $[\text{Tb}^{3+} \text{P}_5\text{W}_{30}]$ の内包イオンをテルビウムイオンからエルビウムイオン (Er^{3+}) に置き換え (以降、 $[\text{Er}^{3+} \text{P}_5\text{W}_{30}]$ とする)、同様の実験を行った。 $[\text{Er}^{3+} \text{P}_5\text{W}_{30}]$ を用いた $\tan \delta$ の温度・周波数依存性から、エネルギー障壁は 0.87 eV となり、 $[\text{Tb}^{3+} \text{P}_5\text{W}_{30}]$ から見積もられた値 (0.96 eV) よりも僅かに小さい値が得られた。

以上、我々はテルビウムイオンを内包した Preysslner 型ポリオキソメタレートについて誘電率の温度・周波数依存性、 $P-E$ 、 $P-T$ 測定を行い、この化合物が室温以上で強誘電相転移を伴わずに分極ヒステリシスや自発分極を示す SME であることを世界に先駆けて示した。また、分子分極の反転に必要なエネルギー障壁とプロッキング温度は、SMM や SIM のものと比較して、飛躍的に向上した。現在、我々はこの物質を用いた誘電分子メモリの開発を目指し、研究を進めている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 23 件)

“Magnetic Switching by Desorption/Adsorption of Organic Solvent Molecule from/on $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ Salt”, K. Ichihashi, T. Nishimura, D. Konno, K. Inoue, T. Nakaya, T. Akutagawa, T. Nakamura, S. Nishihara, *Chem. Lett.*, 48 (4), 329-332 (2019). 査読あり.
DOI: 10.1246/cl.181031

“Selective Ion Exchange in Supramolecular Channels in the Crystalline State”, K. Ichihashi, D. Konno, K. Y. Maryunina, K. Inoue, K. Toyoda, S. Kawaguchi, Y. Kubota, Y. Tatewaki, T. Akutagawa, T. Nakamura, S. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58 (13), 4169-4172 (2019). 査読あり.
DOI: 10.1002/anie.201813709

“Structural Phase Transition Behavior Observed for Single Crystal of Tetrabutylammonium Salt of Mo18 Polyoxometalate”, H. Oki, M. Shiga, I. Nakamura, S. Nishihara, K. Inoue, T. Akutagawa, Y. -F. Song, R. Tsunashima, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 492-495 (2019). 査読あり.
DOI: 10.1002/ejic.201801044

“A Self-Assembled Heterometallic $\{\text{Co7-Ho1}\}$ Nanocluster: 3d-4f Trimeric Keggin-Type Silicotungstate $[\text{HoCo}_7\text{Si}_3\text{W}_{29}\text{O}_{108}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_4]^{18-}$ and its Catalytic and Magnetic Applications”, V. Das, I. Khan, F. Hussain, M. Sadakane, K. Hageo, K. Ichihashi, K. Inoue, S. Nishihara, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 430-436 (2019). 査読あり.
DOI: 10.1002/ejic.201801103

“A Sandwich Complex of Bismuth Cation and Mono-Lacunary -Keggin-Type Phosphotungstate: Preparation and Structural Characterisation”, M. N. K. Wihadi, A. Hayashi, K. Ichihashi, H. Ota, T. Nakaya, S. Nishihara, K. Inoue, N. Tsunoji, T. Sano, M. Sadakane, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 357-362 (2019). 査読あり.
DOI: 10.1002/ejic.201800541

“Optimizing Lithium Ion Conduction through Crown Ether-Based Cylindrical Channels in $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ Salts”, K. Ichihashi, D. Konno, T. Date, T. Nishimura, K. Y. Maryunina, K. Inoue, T. Nakaya, K. Toyoda, Y. Tatewaki, T. Akutagawa, T. Nakamura, S. Nishihara, *Chem. Mater.*, 30(20), 7130-7137 (2018). 査読あり.
DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b03027

“Structural, Optical, Magnetic, and Dielectric Properties in Hybrid Solid Solutions of $\text{Zn Ni}_{1-x}(\text{en})_3\text{Ag}_2\text{I}_4$ ($0 < x < 1$) by Varying the Relative Zn/Ni Content”, C. Xue,

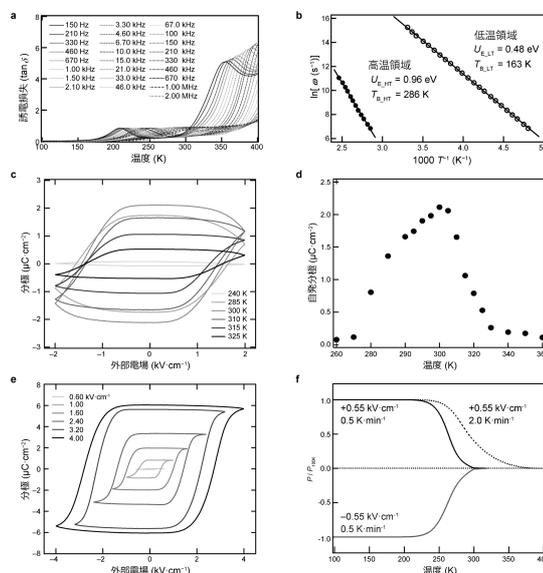


図 2. (a) $[\text{Tb}^{3+} \text{P}_5\text{W}_{30}]$ の誘電率測定から得られた誘電損失 ($\tan \delta$) の温度・周波数依存性。高温領域と低温領域でそれぞれ周波数分散が観測された。(b) $\tan \delta$ の温度・周波数依存性で観測された高温・低温での周波数分散から作成したアレニウスプロット。(c) $P-E$ の温度依存性と (d) 自発分極の温度依存性, (e) 290 K における $P-E$ の電場依存性。(f) 焦電電流を積分することで見積もった自発分極の温度依存性。

Y. Zou, J. Zhang, X. -M. Ren, K. Ichihashi, R. Maruyama, S. Nishihara, ACS Omega, 3(9), 10725-10732 (2018). 査読あり.

DOI: 10.1021/acsomega.8b01372

“Synthesis, crystal structures and magnetic properties of six Coordination compounds constructed with pyridine iminomethyl-TEMPO radicals and [M(hfac)₂] (M = Cu II and Mn II)”, Y. -L. Gao, S. Nishihara, K. Inoue, Cryst. Eng. Comm., 20(21), 2961-2967 (2018). 査読あり.

DOI: 10.1039/C8CE00061A

“Giant Hysteretic Single-Molecule Electric Polarization Switching Above Room Temperature”, C. Kato, R. Machida, R. Maruyama, R. Tsunashima, X. -M. Ren, M. Kurmoo, K. Inoue, S. Nishihara, Angew. Chem. Int. Ed., 57(41), 13429-13432 (2018). Angew. Chem., 57(41), 13429-13432 (2018). 査読あり.

DOI: 10.1002/anie.201806803

“Chemo-chromism in an orthogonal dabco-based Co(II) network assembled by methanol-coordination and hydrogen bond formation”, M. Shiga, S. Kawaguchi, M. Fujibayashi, S. Nishihara, K. Inoue, T. Akutagawa, S. Noro, T. Nakamura, R. Tsunashima, Dalton. Trans., 47, 7656-7662 (2018). 査読あり.

DOI: 10.1039/C8DT01220B

“Preparation of Preyssler-type Phosphotungstate with One Central Potassium Cation and Potassium Cation Migration into the Preyssler Molecule to form Di-Potassium-Encapsulated Derivative”, A. Hayashi, M. N. K. Wihadi, H. Ota, X. López, K. Ichihashi, S. Nishihara, K. Inoue, N. Tsunoji, T. Sano, M. Sadakane, ACS Omega, 3(2), 2363-2373 (2018). 査読あり.

DOI: 10.1021/acsomega.8b00163

“Magnetic solitons and magnetic phase diagram of the hexagonal chiral crystal CrNb₃S₆ in oblique magnetic fields”, J. Yonemura, Y. Shimamoto, T. Kida, D. Yoshizawa, Y. Kousaka, S. Nishihara, F. J. T. Goncalves, J. Akimitsu, K. Inoue, M. Hagiwara, Y. Togawa, Phys. Rev. B, 96(18), 184423-1-9 (2017). 査読あり.

DOI: 10.1103/PhysRevB.96.184423

“Co-Crystallization of Achiral Components into Chiral Network by Supramolecular Interactions: Coordination Complexes Organic Radical”, Y. L. Gao, K. Y. Maryunina, S. Hatano, S. Nishihara, K. Inoue, M. Kurmoo, Cryst. Growth Des., 17(9), 4893-4899 (2017). 査読あり.

DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00847

“(Azulene-1,3-diyl)-bis(nitronyl nitroxide) and -bis(iminonitroxide) and Their Copper Complexes”, M. Haraguchi, E. Tretyakov, N. Gritsan, G. Romanenko, D. Gorbunov, A. Bogomyakov, K. Maryunina, S. Suzuki, K. Masatoshi, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, S. Nishihara, K. Inoue, K. Okada, Chem. Asian J., 12 (22), 2929-2941 (2017). 査読あり.

DOI: 10.1002/asia.201701085

“Coupling of Magnetic and Elastic Domains in the Organic Inorganic Layered Perovskite-like (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Fe^{II}Cl₄”, Y. Nakayama, S. Nishihara, K. Inoue, T. Suzuki, M. Kurmoo, Angew. Chem. Int. Ed., 56(32), 9367-9370 (2017). 査読あり.

DOI: 10.1002/anie.201703898

“Two new sandwich-type manganese {Mn₅} substituted polyoxotungstates: syntheses, crystal structures, electrochemistry and magnetic properties”, R. Gupta, I. Khan, F. Hussain, A. M. Bossoh, I. M. Mbomekallé, P. D. Oliveira, M. Sadakane, C. Kato, K. Ichihashi, K. Inoue, S. Nishihara, Inorg. Chem., 56(15), 8759-8767 (2017). 査読あり.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02994

“Dielectric Anomaly Observed for Doubly Reduced Mixed-valence Polyoxometalate” I. Nakamura, R. Tsunashima, S. Nishihara, K. Inoue, T. Akutagawa, Chem. Commun., 53, 6824-6827 (2017). 査読あり.

DOI: 10.1039/c7cc03361

“Collective resonant dynamics of the chiral spin soliton lattice in a monoaxial chiral magnetic crystal” F. J. T. Goncalves, T. Sogo, Y. Shimamoto, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, D. Yoshizawa, M. Hagiwara, M. Mito, R. L. Stamps, I. G. Bostrem, V. E. Sinitsyn, A. S. Ovchinnikov, J. Kishine, and Y. Togawa, Phys. Rev. B, 95(10), 104415-1-5 (2017). 査読あり.

DOI: 10.1103/PhysRevB.95.104415

“Synthesis, Characterisation, and Structure of a Reduced Preyssler-Type Polyoxometalate” C. Kato, K. Y. Maryunina, K. Inoue, S. Yamaguchi, H. Miyaoka, A. Hayashi, M. Sadakane, R. Tsunashima, S. Nishihara, Chem. Lett., 46(4), 602-604 (2017). 査読あり.

DOI: 10.1246/cl.170015

“ Synthesis of -Keggin-type Cobaltomolybdate-based 3D Framework Material and Characterization Using Atomic-scale HAADF-STEM and XANES ” T. Igarashi, Z. Zhang, T. Haioka, N. Iseki, N. Hiyoshi, N. Sakaguchi, C. Kato, S. Nishihara, K. Inoue, A. Yamamoto, H. Yoshida, N. Tsunoji, W. Ueda, T. Sano, M. Sadakane, *Inorg. Chem.*, 56(4), 2042-2049 (2017). 査読あり.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02748

⑳ “ NMR study on the quasi one-dimensional quantum spin magnet with ladder structure ” S. Kobori, K. Matsui, H. Kuwahara, T. Goto, X. Zhang, Y. Nakano, S. Nishihara, K. Inoue, T. Sasaki, *Hyper. Inter.*, 237, 116-1-7 (2016). 査読あり.

DOI: 10.1007/s10751-016-1329-y

㉑ “ Lanthanoid template isolation of alpha-(1,5) isomer of di-Cobalt (II) substituted Keggin type phosphotungstates: Syntheses, characterization and magnetic properties ” R. Gupta, F. Hussain, M. Sadakane, C. Kato, K. Inoue, S. Nishihara, *Inorg. Chem.*, 55(17), 8292-8300 (2016). 査読あり.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02772

㉒ “ Phase transitions and off-stoichiometric effects of vanadium spinel oxide CoV₂O₄ ”, S. Shimono, H. Ishibashi, S. Kawaguchi, H. Iwane, S. Nishihara, K. Inoue, S. Mori, Y. Kubota, *Mater. Res. Express*, 3, 066101-1-10 (2016). 査読あり.

DOI: 10.1088/2053-1591/3/6/066101

〔学会発表〕(計5件)

西原禎文 “ 単一分子で強誘電性を示す「単分子誘電体」の開発 ” 電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会 (OME), 東京, 2019 年 2 月, 招待講演

西原禎文 “ Exploring a Single-Molecule Electret (SME) ” 理研セミナー, 和光, 2018 年 12 月, 依頼講演

西原禎文 “ 金属クラスターを用いた電子デバイス開発 ” 日本化学会中国四国支部 2018 年支部大会, 愛媛, 2018 年 11 月, 招待講演

西原禎文 “ Rational Design of Novel Molecular Devices ” The 2018 Symposium for the Promotion of Applied Research Collaboration in Asia, Okinawa, 2018 年 2 月, 招待講演

西原禎文 “ 単分子磁石をモデルとした新規誘電材料の創出 ” 10 回中国四国地区錯体化学研究会・若手の会中国四国支部勉強会, 広島, 2017 年 5 月, 招待講演

〔産業財産権〕

出願状況 (計1件)

名称: マルチフェロイック材料及びそれを用いたメモリ

発明者: 西原禎文、丸山莉央、加藤智佐都、井上克也

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特許願 2016-165693 号

出願年: 平成 28 年

国内外の別: 国内

取得状況 (計2件)

名称: キャリアドーピング法および導電体

発明者: 西原禎文、市橋克哉、井上克也

権利者: 西原禎文、市橋克哉、井上克也

種類: 特許

番号: 特許第 6469516 号

取得年: 平成 31 年

国内外の別: 国内

名称: イオンチャネルを利用したイオン交換法およびイオン交換体

発明者: 西原禎文、市橋克哉、井上克也

権利者: 西原禎文、市橋克哉、井上克也

種類: 特許

番号: 特許第 6469515 号

取得年: 平成 31 年

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：久保田 佳基

ローマ字氏名：(KUBOTA, yoshiki)

所属研究機関名：大阪府立大学

部局名：理学系研究科

職名：教授

研究者番号(8桁)：50254371

(2)研究分担者

研究分担者氏名：戸川 欣彦

ローマ字氏名：(TOGAWA, yoshihiko)

所属研究機関名：大阪府立大学

部局名：工学研究科

職名：教授

研究者番号(8桁)：00415241

(3)研究分担者

研究分担者氏名：綱島 亮

ローマ字氏名：(TSUNASHIMA, ryo)

所属研究機関名：山口大学

部局名：創成科学研究科

職名：准教授

研究者番号(8桁)：70466431

(4)研究分担者

研究分担者氏名：帯刀 陽子

ローマ字氏名：(TATEWAKI, yoko)

所属研究機関名：東京農工大学

部局名：工学研究院

職名：講師

研究者番号(8桁)：30435763

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。