

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24550088

研究課題名(和文)多機能ポーラス誘電物質の開拓

研究課題名(英文)Development of novel porous dielectric materials

研究代表者

崔 亨波 (Cui, Hengbo)

国立研究開発法人理化学研究所・加藤分子物性研究室・研究員

研究者番号：10425415

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：強誘電材料として実用可能な室温に近い温度領域(260K)で強誘電転移起こす、新規ポーラス強誘電体 $[\text{Cu}_3\text{La}_2(\text{iminodiacetate})_3](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_x$ と、結晶中に「二次元的ナノ空間」を有し、簡単に伝導性分子を挿入できる新規ポーラス金属錯体 $\text{Co}_3[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2$ を開発し、結晶構造および物性を明らかにした。また、これらの物質を含め、高圧下での電気的性質を調べるため、超高圧力下測定技術の開発も同時に行った。

研究成果の概要(英文)：We have developed a novel ferroelectric porous molecular crystal of $[\text{Cu}_3\text{La}_2(\text{iminodiacetate})_3](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_x$, and found when the guest molecular is changed by Ethanol molecular, the system will turn to ferroelectric around room temperature (260K). The hysteresis loop was observed just below T_c . We also synthesized an antiferromagnetic porous molecular crystal of $\text{Co}_3[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2$. The crystal has large size with two dimensional porous structure. The guest molecule are easily removed by vacuum condition, and it is possible to substitute with organic molecular. In order to investigate these conducting porous crystals, we have modified the high pressure electrical transport measurement technique by using a diamond anvil cell. We found that by using our technique could provide high quality hydrostatic pressure up to very high pressure.

研究分野：物理化学

キーワード：誘電材料 ポーラス金属錯体 強誘電体 磁性体 電気的性質

1. 研究開始当初の背景

多機能ポーラス分子物質の開発においての研究では、米国を中心に日本、欧州などで活発に進められている。近年、ゲスト分子を入るとことによるスピントロニクス、ガスストレージ、溶媒センサー等の論文が多く注目を集めている。また、分子物性分野では分子物質の誘電特性に大きな関心が集まるようになり、有機強誘電体の研究が数多く発表されている。ポーラス誘電物質の物性は未開拓の研究領域である。水に代表される簡単な有極性分子をナノ空間に閉じこめることによって液体分子のもつ高誘電性を金属錯体結晶に付与することが可能であり、ナノ空間内の分子運動によって誘電率を数倍の範囲で温度変化させることが出来る可能性がある。また、混合分子を使うことにより物質の比誘電率を連続的に変えることも可能である。最近、有機分子物質の強誘電性が大きな関心を集めているが、誘電性は物質構造と関連が深く、構造性に富む分子物質の活躍できる舞台である。

申請者は新規な機能性分子物質の開発の観点から、ポーラス金属錯体結晶の空孔の中に有機分子を導入することにより、ポーラス結晶に誘電的な機能を付与する可能性を検討した。ポーラス金属錯体の誘電特性に関する研究は、申請者が発表した論文が最初である。フェリ磁性体である $Mn_3(HCOO)_6$ 結晶は *b* 軸方向にチャンネル構造を持ち、真空下で加熱することにより溶媒分子を抜き、種々の溶媒分子を導入することができる。その後、 $[Mn_3(HCOO)_6](C_2H_5OH)$ は強誘電性転移 (165K) とフェリ磁性転移 (8.5K) を示す初めてのポーラス誘電物質であることを発見した。最近では、チャンネルの中の一次元水分子を有する $[La_2Cu_3\{(NH(CH_2COO)_2\}_6)](H_2O)_n$ の誘電特性を調べた結果、ポーラス金属錯体としては初めての反強誘電体であることを明らかにした。

2. 研究の目的

これまでの研究は「ナノ空間」として利用できる空孔の直径が非常に小さい一次元チャンネル構造をもつポーラス金属錯体結晶を主に研究してきた。そのため、チャンネルの中に小さい有極性分子しか挿入できなく、物質開発の展開が制限されてきた。多機能 (磁性、誘電性、伝導性を併せ持つ) を実現するため以下の2点に着目する。(1) より多くの誘電特性を持つ分子を挿入できる、大きい空孔直径をもつポーラス金属錯体の開発。(2) 誘電特性を持つ分子同士が相互作用しやすい、二次元シート、ナノカプセル構造を有する金属錯体の合成。ポーラス金属錯体の「ナノ空間」に誘電特性或は伝導性をもつ分子を挿入し、磁性金属錯体から由来する磁性と誘電性の相互作用により磁場、電場に応答できる「多機能ポーラス誘電物質の開発」に中心を置き研究を進める。遷移金属、

配位子、挿入する分子の選択による金属錯体結晶の合成と構造、磁性、誘電特性の測定により、新規誘電体の発見を目的とする。

誘電率の大きな代表的な (液体) 分子は H_2O ($\epsilon_r \approx 80$), CH_3OH (34), C_2H_5OH (25) などであるが、例えば、 CH_3COCH_3 や CH_3CN のような極性溶媒では液体状態と固化した状態では非常に大きな誘電率の変化がある。従って、このような分子がチャンネル内で運動し、バルク状態に近い温度変化を示せば、電子分極しか持たないポーラス金属錯体でも誘電率を大幅に変化させることが可能になると予想される。申請者は既に強誘電性転移と弱強磁性転移を同時に持つポーラス誘電物質を開発しており、室温温度に近い温度で二つの機能が相互作用できる物質を開拓できれば、電子メモリへの応用も可能になる。また、有機強誘電体を大きいチャンネルを有する構造に挿入することができれば、分子の持つ多様なナノ構造性を用いて新規な誘電特性を有する誘電物質及び強誘電体の発見も期待できる。

3. 研究の方法

結晶構造の設計から結晶作製、構造解析、物性測定を繰り返して行う必要がある。また、誘電特性が方向性に強く依存するため大型単結晶を作製する必要があり、結晶成長条件の改善を行う。数多くのポーラス金属錯体は水熱合成法から得られる。そのため、もっと大きい反応容器と高圧に耐える容器を購入する必要がある。また、蒸発法による合成では除振台の上で結晶成長を行うとともに、合成化学的な配位子の改良を行う。遷移金属の選択、配位子の合成を行い、新規ポーラス金属錯体結晶を作製して有極性分子或は伝導性分子を挿入する。作製した結晶の構造、誘電特性、磁気的性質の相関を検討するため X 線構造解析、誘電率、伝導率、磁化率などの物性測定を行う。電気がよく流れない物質は高圧装置を用いて測定を行い、誘電率と磁性の相互作用が可能な結晶に関しては、高磁場、高電場下で誘電応答を調べることにより多機能性を検証する。

4. 研究成果

磁性イオン Co^{2+} と配位子 1,4-benzenedicarboxylate からなる二次元シート構造を持ち、シート間に大きなナノ空間を有するポーラス金属錯体 $Co_3[C_6H_4(COO)_2]_2(C_6H_4C_2O_4H)4(DEF)2(H_2O)$ 単結晶を作製し、結晶構造および物性測定を行った。結晶中に三つの Co イオンが配位子末端の酸素を介して直線上に並び、そのうち中心の Co イオンが八面体配位を取り、両側の Co イオンは四面体配位を取るといった特異な構造を形成している。また、この三つの Co イオンを核として、配位子を介して二次元シート状の結晶構造を形成する。また、磁性イオンが三つ並ぶことにより、二つの磁性イオンは反強磁性相互作用をし

ても、残りの一つのズピンは残り、三次元的な相互作用が可能になっている。磁化率の測定を行った結果、約 25 K において、反強磁性転移を示すことが判明した。また、結晶中に非常に大きい「ナノ空間」を有し、真空加熱処理を行うことにより、結晶中の溶媒分子を取り除き、おおきな機能性分子の挿入が可能となり、新規分子性機能材料開発の重要な物質になると期待している。

新規な強誘電分子物質の開発の観点から、ポーラス結晶の穴の中に極性の強い分子を投入することにより、強誘電性や反強誘電性が現れる事我明らかとなった。最近、 $[\text{Cu}_3\text{La}_2(\text{iminodiacetate})_3]$ のチャンネル内にエタノールを入れると 260 K 付近で強誘電的転移を示す事を発見したので、その構造と誘電特性について検討した。

$[\text{Cu}_3\text{La}_2(\text{iminodiacetate})_3](\text{H}_2\text{O})_8$ (iminodiacetate = $\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2$) は c 軸方向にチャンネル構造を持つポーラス物質である。280K での結晶学データは trigonal, $P3c1$, $a=b=13.3867 \text{ \AA}$, $c=14.9370 \text{ \AA}$, $V=2318.2 \text{ \AA}^3$ である(図 1)。チャンネルが空の場合、誘電率 ϵ_r はほとんど温度変化をしないが、チャンネルの中に水分子が入った場合、150K 付近から ϵ_r は上昇し 180K で減少し始めるが、室温付近で急激に上昇する。また、350 K 近傍では反強誘電的な遍歴曲線も観測され、 $[\text{Cu}_3\text{La}_2(\text{iminodiacetate})_3](\text{H}_2\text{O})_8$ は初めての反強誘電的性質を持つポーラス物質であることが判明した。最近、 $[\text{Cu}_3\text{La}_2(\text{iminodiacetate})_3](\text{H}_2\text{O})_8$ 結晶を真空加熱処理でチャンネル中の水分子を取り除き、エタノール雰囲気中に置く事により、 $[\text{Cu}_3\text{La}_2(\text{iminodiacetate})_3](\text{EtOH})_x$ を得た。誘電率の測定を行った結果、水分子が入った場合と比べ、150K 付近の ϵ_r 上昇は消失し、約 90K 付近から緩やかに上昇し始め、240K 付近から急激に上昇する。また、 ϵ_r は 260 K でピークを持ってさらに高い温度では減少する。水分子が入った場合に現れた室温付近で ϵ_r の急激の上昇は観測されず 330K まで減少する。また、260 K 以下で強誘電的な遍歴曲線も観測され、この物質が強誘電物質であることが証明された。この物質は、初めて一種類の結晶が結う極性分子の選択により強誘電性と反強誘電性をコントロールできる系である。

強誘電性と磁性を併せ持つ分子素子などの応用を目指し、ポーラス金属錯体に伝導性を付与することを目的とし、「ナノ空間」に挿入可能な短い中性分子 $[\text{Ni}(\text{ddt})_2]$ ($\text{ddt}=1,4\text{-dithiin-2,3-dithiolate}$) と $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ ($\text{dmit}=1,3\text{-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate}$) からなる単結晶の電気的性質を調べた。 $[\text{Ni}(\text{ddt})_2]$ の単結晶は、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{N})$ 塩から室温においてアセトン中でヨウ素酸化することによって作成した。結晶内では $[\text{Ni}(\text{ddt})_2]$ 分子が強いダイマーを形成し、ダイマーが b 軸方向に積層し、 $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ 距離は 3.0798 \AA である(図1)。そのた

め、HOMO バンドと LUMO バンドの交叉が起こる。高い圧力を印加すると2つのバンドのバンド幅が広がり、両者が重なることによって新しい金属状態が実現すると考えられる。高圧下での電気抵抗率の測定は、ダイヤモンドアンビル(DAC)を用い、圧力媒体として Daphne Oil 7373、 $10\mu\text{m}$ の金線と金ペイントを用いて 4端子を配線して直流法で行った。 $[\text{Ni}(\text{ddt})_2]$ は常圧では半導体で、室温電気伝導度は 0.004 S cm^{-1} である。電気抵抗率は加圧とともに著しく減少し、9 万気圧(GPa) では常圧に比べ四桁ほど小さくなり、温度変化が非常に小さい半導体である。さらに 11GPa では金属になり、25K まで金属状態を保つ。一方、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は常圧下では絶縁体で、電気伝導度は 0.05 S cm^{-1} である。電気抵抗率は加圧とともに著しく減少し、8 GPaでは常圧に比べ三桁ほど小さくなる。8GPa付近の圧力領域では室温付近で金属的傾向がみられるが、非常に小さい活性化エネルギーを持つ半導体である。高い圧力下(15.9GPa)では、金属領域が現れ始め、25.5GPaまで金属状態を保った。今後これらの分子をポーラスの空間への挿入を試みることにより、特定方向に電気が流れる新規ポーラス錯体の開発を目指す。

ポーラス結晶の「ナノ空間」に挿入可能な、短い有機分子ペンタセンと TMTTeN (Tetramethyltetraeruronaphthalene) からなる単結晶の電気的性質を 42GPa まで測定し、その金属化について検討した。ペンタセン単結晶の超高圧による金属化研究をはじめ、超高圧下における有機分子性結晶の電気的性質研究の歴史は半世紀にわたる。しかし、完全な金属状態が確認された報告は数例しかない。電気抵抗の温度依存性を精密に測定することにより、30GPa 以上の圧力下で現れると予想される金属状態の確認を目的とした。高圧下での電気抵抗率の測定は、四端子を ab 面に配線し、直流法で行った。加圧装置はダイヤモンドアンビルセルを使用した。ペンタセン単結晶は常圧では絶縁体であり、約 10 GPa から測定可能となり 11.2 GPa での電気抵抗率は $2.3 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ 、活性化エネルギー(E_a) は 180 meV である。13 GPa 付近では、室温抵抗率と E_a は圧力が増加するとともに急激に減少し、15.9 GPa での電気抵抗率と E_a はそれぞれ $6.3 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ と 12 meV である。一方、TMTTeN は活性化エネルギーが非常に小さい半金属であった。これらの分子は、有機溶媒に溶解性がよく、比較的低い温度で蒸発させることが可能なため、金属錯体合成時に分子溶液を同時に入れて合成する方法、或は溶媒を抜いたポーラス結晶を分子の蒸気の雰囲気中に置くことにより、ポーラス錯体に伝導性分子を導入することが可能である。

ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた超高圧下電気的性質測定技術の改良を行った。アメリカの Bridgman (1946 年にノーベ

ル賞を受賞)が超高压力下での電気輸送特性の測定技術を開発して以来、超高压下での物性研究が活発に行われるようになった。当時は主に無機物試料の輸送特性研究が行われ、圧力の静水圧性はあまり顧慮されていなかった。しかし近年、結晶格子が柔らかい分子性導体や、圧力印加方向に物性が影響されやすい物質が数多く出現し、静水圧下での測定の需要が高まりつつある。今まで、数多くの先輩研究者達の研究と努力により、これらの物質における静水圧下物性測定に応じた、様々な形状を持つ圧力セルと圧力測定技術が開発されてきた。高い圧力下(~10 GPa)での測定には、ブリッジマンアンビルセル(BAC)やキュービックアンビルセル(CAC)圧力発生装置が一般的によく用いられている。現在、CAC 圧力発生装置では約 20 GPa まで測定できる。CAC 圧力発生装置は、圧力セルを六方向から同時に圧力を加えるため、静水圧性が高い装置として知られているが、高価でセル外径が大きく、低温物性測定時の冷却コストと磁場印加時に要求されるマグネットのボア径が大きい欠点がある。今回の実験では、配線した試料に施した保護膜の効果により、高压領域において試料へのダメージが軽減したこと、小さい試料、より細かい金線を選択することによって、加圧の過程で配線した試料がアンビルと接触することなく圧力媒体の中央に位置し、試料に均等に圧力が加わったこと、が圧力に敏感な分子性個体の DAC を用いた超高压力下電気抵抗測定を可能にした要因であると考えている。今まで DAC を用いた四端子法静水圧性が議論されてきたが、技術の改良により、DAC を用いた電気的性質の測定でも、良質な圧力環境で測定できることが可能になった。また、DAC は今まで高い静水圧性下での測定ができることで知られている、CAC 装置に比べ値段が安く、キュレット面の小さいアンビルを選択することにより CAC では到達できない高压を発生できる。さらに、小型セルの設計が可能であり、実験コストを節約し、磁場中の回転も容易にできる優れた特性を持っている。このような、特性と資料への配線をさらに工夫していけば、DAC は将来の多重極限環境下物性測定において欠かせない非常に強力な装置になることが期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

H. B. Cui, A. F. Bangura, and R.

Kato □ High-Pressure Resistivity Measurement under High Quality Hydrostatic Condition □ The Review of High Pressure Science and Technology, 査読有、25(4), 2015, 292-297.

<http://doi.org/10.4131/jshpreview.25.292>

H. B. Cui, T. Tsumuraya, T. Miyazaki, Y.

Okano, and R. Kato

□ Pressure-Induced Metallic Conductivity in the Single-Component Molecular Crystal [Ni(dmit)₂]

□ Eur. J. Inorg. Chem., 査読有、24, 2014, 3837-3840

DOI: 10.1002/ejic.201400130

〔学会発表〕(計 5 件)

崔亨波、加藤礼三

超高压による含テルル有機πドナー単結晶の金属化

日本物理学会 2015 年秋季大会、2015.9.16-19、関西大学(大阪府吹田市)

崔亨波、加藤礼三

超高压下における分子性結晶ペンタセンの電気的性質

日本物理学会第 70 回年次大会、2015.3.21-24、早稲田大学(東京)

崔亨波、加藤礼三

ポーラス強誘電物質の探索

日本化学会第 94 春季年会、2014.3.27-30、名古屋大学(名古屋市)

崔亨波、圓谷貴夫、宮崎剛、岡野芳則、加藤礼三

Metallic State Induced by High Pressure in Single Component Molecular Crystals [Ni(dmit)₂] and [Ni(ddt)₂]

APPC12 (The 12th Asia Pacific Physics Conference of AAPPS)、2013.7.14-19、幕張メッセ(千葉県千葉市)

崔亨波、圓谷貴夫、宮崎剛、加藤礼三

超高压下印加による単一成分分子性結晶 [Ni(ddt)₂] の金属化

日本化学会第 93 春季年会、2013. 3.22- 25、立命館大学(滋賀県草津市)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.riken.jp/lab-www/molecule/member/cui/cui.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

崔亨波(CUI, Hengbo)

理化学研究所・加藤分子物性研究室・研究員
研究者番号: 10425415