

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23340111

研究課題名(和文)有機強誘電体の外場による物性制御と構造変調

研究課題名(英文)Structural modulation of organic ferroelectrics under external fields

研究代表者

熊井 玲児 (KUMAI, Reiji)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号：00356924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円、(間接経費) 4,470,000円

研究成果の概要(和文)：有機分子からなる強誘電体を用い、新規強誘電体の設計指針や、強誘電体の特性向上のための設計指針を得るために、その分極の起源を構造物性的見地から明らかにした。酸-塩基超分子強誘電体において、分極の起源であるプロトン移動が低温圧力下で起こっていること、また、置換基の導入による水素結合長の増大が誘電特性向上のための一つの方策であることを示したほか、電荷移動型強誘電体において、「電子型強誘電体」という新たな分極起源を放射光X線回折から明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The origin of polarization in some organic ferroelectrics were revealed from structure analysis and diffraction study under external fields by using synchrotron radiation. In the case of acid-base type supramolecular ferroelectrics, it was elucidated that an enlargement of hydrogen-bond length is one of effective method for the improvement of ferroelectric properties. Furthermore, We find that the ferroelectric properties of organic charge-transfer type ferroelectric, TTF-CA, are governed by intermolecular charge transfer rather than simple displacement of static point charge on molecules. The observed polarization and poling effect on the absolute structural configuration can be interpreted in terms of electronic ferroelectricity, which not only exhibits antiparallel polarity to the ionic displacement but also enhances the polarization more than 20 times that of the point-charge model.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：有機強誘電体 X線回折 結晶構造解析 水素結合 電荷移動錯体

1. 研究開始当初の背景

分子性機能物質の開発は、国内外において、これまでに多くの物質・物質群が開発されてきた。特に分子性導体・分子磁性の分野において、日本国内での研究成果は目覚ましく、多くの興味深い物質開発が行われてきた。しかしながら、これらに並ぶ重要な物性要素のひとつである強誘電性に関する研究例は、高分子を用いたもの以外では決して多いとは言えず、分子性強誘電体は未だ開拓の余地を多く残している。強誘電体の開発は、物質探索の観点からの学術的な重要性のみならず、電子デバイス素子の材料開拓としての重要性も持ち合わせている。低コスト・軽量・省電力などの特長を有する「有機エレクトロニクス」材料は、希少元素や有害元素を使わないデバイスとして、「持続可能な社会」を形成する上で今後更に必要性が増すと考えられており、その一端を担う分子性誘電体の開発における基礎学理を構築することは、学術的及び応用的観点の両面において、重要かつ不可欠な課題のひとつと言える。

2. 研究の目的

本研究課題では、水素結合系超分子強誘電体をはじめとする有機強誘電体結晶を用い、軌道放射光 X 線による精密構造解析及び、結晶に電場・圧力・温度などの外場による摂動を与えたときに生じる構造変化と物性の対応から、分極発現の機構を解明することを中心に研究を推進する。これらの系では、分子自身のもつ特性に加え、分子の配列や、水素結合部位の微小な構造変化が物性発現の鍵を担っており、分極発現機構を理解する上で結晶構造の解明は必須といえる。このような観点から、本申請課題では、放射光及び最新の構造解析技術を駆使して、上記強誘電体結晶の外場による構造的知見を得ること、さらにこの知見を基に導かれる新規強誘電体の設計指針を構築することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究課題では前述の目的を遂行するため、水素結合系超分子強誘電体を中心とする有機強誘電体を用いて、放射光回折により、下記の方法にて実験的手法による研究を行う。

- (1) 精密構造解析による分極整列機構の解明
- (2) 外場による誘電物性の変化と対応した構造変調の解明

実施期間を通じて、X 線回折強度収集時における、結晶の環境制御(温度・圧力、電場による強誘電ドメインの整列及び分極の反転)と、データ解析に重点を置く。

4. 研究成果

- (1) Phz-H₂xa における逐次相転移と圧力下構造変調

Phz-H₂ca 及び Phz-H₂ba は、有機の酸(フロラニル酸、プロマニル酸)と有機の塩基(フェ

ナジン)からなる一次元水素結合鎖を有する強誘電体であり、結晶中では水素結合部位のプロトンがわずかに変位することで分極が発現することが示されていた。この物質では、比較的高温($T_c^1 = 253$ K (Phz-H₂ca), 138 K (Phz-H₂ba))の誘電転移以外に、さらに低温で構造相転移が起きることが知られている。また、置換ハロゲンがフッ素のもの(Phz-H₂fa)では、常圧では顕著な誘電転移は示さないものの、高圧下では、塩素置換体、臭素置換体とよく似た誘電転移が見られることがわかった。これらの誘電転移における構造の変化を詳細に検討し、置換ハロゲンの違いによる挙動を統一的に理解するために、高圧下放射光回折実験を行い、それぞれの相における分極の起源を調べたところ、低温高圧相において、すべての置換体において、三倍周期、および更に高圧では二倍周期をもつ超格子構造が生じていることが明らかになった。この構造から、低温高圧においては、中間強誘電相でみられたプロトンのわずかな変位がさらに進行し、一部の分子種においてプロトン移動が起こったイオン性種が発生し、中性分子からなる水素結合鎖とイオン性種からなる水素結合鎖が交互に積層することで、超格子構造を作っていることが示唆された。一連の物質についての温度-圧力相図と、各相での模式的な構造を図 1 に示す。

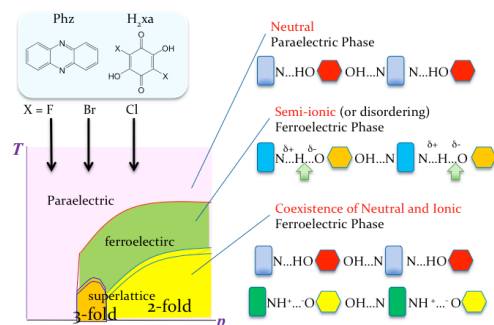


図 1. Phz-H₂xa における温度-圧力相図と、各相における構造の模式図

これらの物質群において、低温高圧下では一部の分子でプロトン移動が生じた構造が安定化し、これがこの物質群における強誘電性の起源であることがわかる。中間温度、あるいは中間圧力領域でみられた、わずかなプロトンの変位は、このプロトン移動の前駆現象と見なすことができよう。また、この相図において、最も低圧側に位置するフッ素置換体は、フロラニル酸の酸性度が低いために、プロトン移動を起こすために高圧が必要であると考えられる。このことから、化学的な安定性(酸性度、塩基性度)と構造(水素結合距離)のバランスによって強誘電相が発現していることが明らかになった。

- (2) TTF-CA における電子型分極の発現

電子ドナーと電子アクセプターによる、いわゆる電荷移動錯体である、テトラチアフルバレン (TTF) とクロラニル (CA) からなる TTF-CA は、温度あるいは圧力によって価数と構造が変化する、いわゆる中性-イオン性 (NI) 転移を起こす系として有名である。一方で、この系は多成分系の強誘電体の典型的例でもあるが、この物質の発見から 30 年以上、さらに交互積層型電荷移動錯体における強誘電発現機構が提唱されてから 20 年以上が経過した最近まで、驚くことに、TTF-CA が強誘電体であることを示す直接的な証拠や、その分極値などについては知られていなかった。この物質では、室温・常圧ではそれぞれ中性の TTF と CA が交互に規則正しく積層している (単斜晶系 空間群 $P2_1/n$) が、低温あるいは高圧下では TTF と CA の間で電荷移動が生じイオン性になるとともに二量化が起こり、各分子内にあった反転対称性が消失し、 ac 面内に極性をもつ結晶構造 (単斜晶系、 Pn) へと変化する。この構造は既に中性子または X 線結晶構造解析が行われており、低温では強誘電的であることが示されていた。この物質の分極値は、温度範囲を限ることで測定できることが判明したが、既報の構造を元に単純なイオン分極モデルで計算した値 ($0.3 \mu\text{Ccm}^{-2}$) は、実測の値 ($6.3 \mu\text{Ccm}^{-2}$) に比べ極端に小さいものであった。第一原理計算が予測する分極値 ($8\text{--}10 \mu\text{Ccm}^{-2}$) は実測の値に近く、単純なイオンの変位によるものではない分極の発現が起こっていることが強く示唆される。このことを証明するために、第一原理計算が予測する「イオンの変位方向と分極の方向が一見逆である」というモデルを、放射光を用いて、実空間における分子の変位方向を電場下回折実験から実証した。

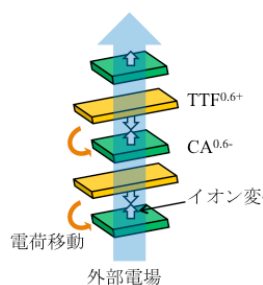


図 2. TTF-CA における分子変位と分極の対応

低温において、電場下でパイプット対反射の強度変化を測定し、イオンの変位方向と外部電場の方向 (= 分極の方向) とを対応させたものが図 2 である。この図からわかるように、正電荷をもつ TTF^{0.6+} 分子が正極方向、負電荷をもつ CA^{0.6-} 分子が負極方向へ変位していることが明らかとなった。これは、電子の移動による大きな分極が、イオンの変位に基づく小さな分極よりも 1 桁以上大きく、かつイオン変位モデルの逆方向に生じていることを示している。このような電子型強誘電体モデルは、電荷密度の小さな有機分子を用いても大きな分極を発現できることを示した例として、有機強誘電体の設計において大きな意味をもつ。

(3) 水素結合系強誘電体における分子間水素結合距離と誘電特性

これまでに、有機の酸と塩基からなる強誘電体、反強誘電体が多く見つけられてきたが、これらの物質について、誘電転移の温度 (T_C) と強誘電体の分極値 (P) を、構造的観点から整理してみたところ、水素結合長が大きいほど誘電体としての特性が高い (転移温度が高く、分極値が大きい) ことが明らかになった。これらの関係を図 3 に示す。

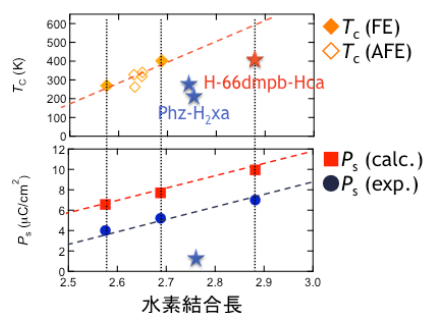


図 3. 種々の水素結合系強誘電体、反強誘電体における転移温度 (T_C) 及び強誘電体における分極 (P) の水素結合長依存性

この構造的特徴から、用いる酸あるいは塩基分子に立体障害となる置換基を導入することで、誘電体の特性をあげることが可能であると考へ、実際に得られた系として、[H-dppz][Hca]がある。この系においては、バルキーな置換基であるピリジン環の導入により、水素結合長が約 2.7\AA と、それまでに得られていた水素結合系強誘電体の中では最も大きく (変位型強誘電体であり、分極発現機構の異なる Phz-H₂xa 系を除く)、 $P = 5.2 \mu\text{Ccm}^{-2}$ 、 T_C も約 400 K となり、高い強誘電特性を示すことが明らかになった。

一方、[H-66dmbp][Hia]では、これまでで最長の約 2.9\AA という水素結合長をもち、酸塩基超分子系強誘電体としては最も大きく、高分子系の強誘電体である PVDF に匹敵する分極値である $P = 8.0 \mu\text{Ccm}^{-2}$ を示した。水素結合長から期待される転移温度は室温をはるかに超え、約 600 K となるが、実際には約 400 K で構造相転移が生じ、反強誘電的構造へと変換することが明らかになった。この物質では、強誘電を示す結晶構造以外に、2 種類の多形の存在も確認され、それらすべての結晶において温度により構造相転移が観測された。これは、大きな水素結合距離や立体障害の影響により、分子配列や分子内の置換基の回転などに自由度が生じたためと考えられる。この物質では、高温における構造相転移は観測されたものの、室温以上で強誘電的挙動が観測されており、分極の値も大きいことから、誘電体の特性を向上させるための方策として、水素結合長の制御は有効であり、一

つの設計指針であることが明らかになったといえよう。

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 28 件)

- ① “Polarization Switching Ability Dependent on Multidomain Topology in a Uniaxial Organic Ferroelectric”, *F. Kagawa, S. Horiuchi, N. Minami, S. Ishibashi, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, Y. Tokura, *Nano Lett.* 2014, 14, 239-243 DOI: 10.1021/nl403828u (査読有)
- ② “High-Temperature and Pressure-Induced Ferroelectricity in Hydrogen-Bonded Supramolecular Crystals of Anilic Acids and 2,3-Di(2-pyridinyl)pyrazine”, *S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 4492-4500 DOI: 10.1021/ja400318v (査読有).
- ③ “Hydrogen Bond-promoted Metallic State in a Purely Organic Single-component Conductor Under Pressure”, T. Isono, R. Kumai (10 名中 6 番目), *H. Mori, *Nature Commun.* 2013, 4, 1344 DOI: 10.1038/ncomms2352 (査読有).
- ④ “Simple Push Coating of Polymer Thin-film Transistors”, M. Ikawa, R. Kumai (10 名中 9 番目), *T. Hasegawa, *Nature Commun.* 2012, 3, 1176 DOI: 10.1038/ncomms2190 (査読有).
- ⑤ “Above-room-temperature Ferroelectricity and Antiferroelectricity in Benzimidazoles”, *S. Horiuchi, R. Kumai (7 名中 5 番目), Y. Tokura, *Nature Commun.* 2012, 3, 1308 DOI: 10.1038/ncomms2322 (査読有).
- ⑥ “Ferroelectricity and Pressure-Induced Phenomena Driven by Neutral Ionic Valence Instability of Acid-Base Supramolecules”, *R. Kumai, S. Horiuchi, J. Fujioka, Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 1036-1046 DOI: 10.1021/ja208113p (査読有).
- ⑦ “Electronic Ferroelectricity in a Molecular Crystal with Large Polarization Directing Antiparallel to Ionic Displacement”, *K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* 2012, 108, 237601 DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.237601 (査読有).
- ⑧ “Inkjet Printing of Single-crystal Films”, H. Minemawari, R. Kumai (8

名中 7 番目), *T. Hasegawa, *Nature* 2011, 475, 364-367 DOI :10.1038/nature10313 (査読有).

[学会発表] (計 67 件)

- ① “Polarization Origin in Organic Supramolecular Ferroelectrics” (invited), Reiji KUMAI, Light and Particle Beams in Materials Science (LPBMS) 2013, August 29-31, 2013, Tsukuba, Japan
- ② “Pressure-Induced Ferroelectricity of Acid-Base Supramolecules” (invited) Reiji KUMAI, IUCr Commission on High Pressure 2012 Meeting, September 23-27, 2012 Mito, Japan
- ③ 「有機強誘電体 TTF-CA における巨大な電子分極とその起源」, 熊井 玲児, 小林 賢介, 堀内 佐智雄, 賀川 史敬, 村上 洋一, 十倉 好紀, 第 6 回分子科学討論会 2012 東京 (東京大学 本郷キャンパス) 2012.09.18-21

[図書] (計 3 件)

- ① 「量子ビームで見る有機強誘電体の分極起源」, 熊井 玲児, 固体物理 49(4), 181-191 (2014).
- ② 「超分子強誘電体フェナジンクロラニル酸の逐次相転移と強誘電ドメイン状態」, 熊井 玲児, 賀川 史敬, 堀内 佐智雄, 日本結晶学会誌 55(2), 135-141 (2013).
- ③ 「有機結晶の電子型強誘電性」, 小林賢介、熊井 玲児、堀内 佐智雄, 固体物理 47(12), 757-766 (2012).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

<http://research.kek.jp/people/rkumai/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊井 玲児 (KUMAI, Reiji)
高エネルギー加速器研究機構・物質構造
科学研究所・教授
研究者番号：00356924

(2) 連携研究者

堀内 佐智雄 (HORIUCHI, Sachio)
産業技術総合研究所・フレキシブルエレ
クトロニクス研究センター・グループ長
研究者番号：30371074