

水素結合系有機強誘電体における分極値と転移温度

熊井玲児^{1,2}, 小林賢介¹, 堀内佐智雄^{2,3}, 賀川史敬^{2,5}, 村上洋一¹, 十倉好紀^{3,4,5}

KEK 物構研 PF/CMRC¹, JST-CREST², 産総研³, 東大院工⁴, 理研 CEMS⁵

誘電性は磁性や電気伝導性と並ぶ重要な物性のひとつであり、物理的な興味はもとより、その特性を活かした応用的観点から物質探索、材料設計の一つのターゲットとしても注目されてきた。とりわけ強誘電体はその誘電率の大きさ、分極反転などを利用した電子デバイスから、圧電性による電気エネルギーと機械エネルギーの直接変換を利用した機械的デバイスへ、また光学特性を利用する光学デバイスなど、日常的に利用する身近なデバイスへの非常に広範な応用例をもつ。現在、実用化されているデバイスに用いられている材料のひとつであるジルコン酸チタン酸鉛(PZT)系材料は、その圧電材料としての特性が高く、有害な鉛を高濃度で含むものの、代替できる材料がないということから RoHS 指令の適用免除対象となっているほどである。最近では鉛を含まない PZT 代替材料の探索が活発に行われ、無機材料では多くの材料開発が精力的に行われているが、ビスマスやニオブ、タンタルといった希少元素を含むものが中心である。有機材料による誘電体開発は、このような希少元素や有害元素を含まない軽元素からなる材料を提供する、という元素戦略的な意味をもつ。分子性の強誘電体はこれまでもいくつか知られているが、その多くはチオ尿素に代表されるように、分子自身が永久双極子をもつことが多い。対称性の低い有機分子において、分子自身が双極子をもつことは何ら特別なことではないが、それらの双極子モーメントが結晶中で打ち消し合わずに自発分極をもち、かつ外部電場によって反転可能である(=強誘電体)ことはまれであり、その発見は偶然に頼ることが多かった。近年数多く報告されている[1]多成分系の強誘電体では、分子自身のもつ双極子だけを利用するのではなく、分子の組み合わせとその配列を利用して強誘電性を発現させるものであり、その分極起源は分子自身の形状や電子状態だけでなく、結晶中における分子の配列にある。

有機の酸と塩基からなる水素結合系強誘電体は、このような多成分系強誘電体の一例であり、その多くは結晶中、酸と塩基が互いに水素結合で結ばれた一次元鎖を形成する。酸と塩基のプロトン脱離能、プロトン受容能を調節することにより、水素結合内でプロトン移動を生じさせることができると、水素結合一次元鎖内での極性反転が可能となる。結晶全体で分極が生じるような組み合わせでは強誘電体となる。これまでに、いくつかの酸と塩基の組み合わせで強誘電体あるいは反強誘電体が発見されているが、アニル酸の酸性 O-H 基とピリジン環の塩基性窒素との組み合わせからなる水素結合をもつ強誘電体、反強誘電体について、それらの転移温度(T_c)及び強誘電体の分極値(P_s 、実測値及

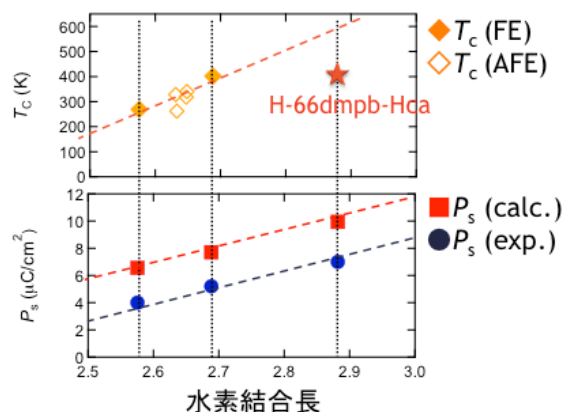


図 1. 種々の強誘電体、反強誘電体における水素結合距離と転移温度(T_c)、強誘電体における分極値(P_s)の関係。

び第一原理計算に基づく計算値)を水素結合の長さ(N-O 距離)に対してプロットしたものが図 1 である。ここでわかるように、水素結合の距離と転移温度及び分極値には直線的な関係があり、水素結合長が大きいほど T_c も P_s も大きくなる。これは、水素結合内におけるプロトン移動のポテンシャル障壁がその距離に応じて変化する(図 2)ことで直感的に理解できる。このことは、分子設計の側面からは、大きな置換基を導入して水素結合距離を大きくすることで、強誘電体の転移温度を上昇することが可能であることを示しており、実際、立体障害を導入した[H-dppz][Hca] [2]では、水素結合長は $2.7\text{\AA}$ となり、酸-塩基型水素結合系強誘電体としては最高の転移温度($T_c = 402\text{ K}$)を有している。

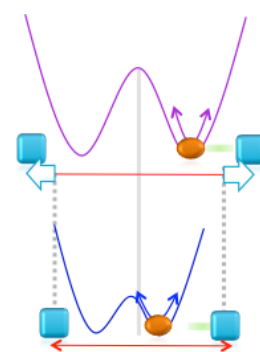


図 2. 水素結合距離とポテンシャルの模式図

立体障害として、2,2-ビピリジン骨格の 6, 6' 位にメチル基を導入した 66dmbp を用いた系として、

[H-66dmbp][Hca](図 3a)では、水素結合長がさらに $2.8\text{\AA}$ 程度まで大きくなり、分極値も $P_s = 8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と、酸-塩基型水素結合系強誘電体では最高の値を有している。図 1 に示した直線関係から、転移温度は室温をはるかに超え、 500 K 程度の値が予想されたものの、実際にはこの結晶は 380 K 付近に構造相

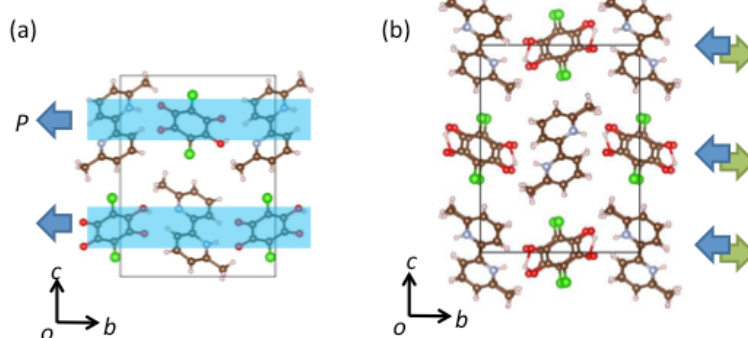


図 3. [H-66dmbp][Hca]の結晶構造。(a)室温強誘電相。(b)高温反強誘電的構造。それぞれの構造における水素結合鎖の横の矢印は一次元鎖の分極の方向を示す。

転移を示し、その温度以上では反強誘電的な構造(図 3b)となることが明らかになった。これは、立体障害の導入により生じた結晶内における分子の平行移動や置換基の回転の自由度に由来すると考えられる。この分子種の組み合わせでは、強誘電を示す結晶系以外に 2 種類の多形を与えることがわかっている。多形の結晶構造を詳細に調べたところ、やはり置換基の回転の自由度に基づくものであり、また、興味深いことに、多形の結晶においても、高温あるいは低温においていくつかの構造相転移を示すことが明らかになっている。

このように構造と物性の対応から、酸-塩基の組み合わせによる水素結合系強誘電体では、水素結合の距離を制御することにより、強誘電体としての特性である転移温度や分極値の最適化が可能であるという設計指針を示すことができた。しかしながら、大きな立体障害により水素結合長を大きくすることは、構造相転移を生じさせる自由度を導入することにも繋がることが明らかになった。

【参考文献】

- [1] S. Horiuchi and Y. Tokura, *Nature Materials*, **7**, 357 (2008). S. Horiuchi, R. Kumai, J. Fujioka and Y. Tokura, *Physica B*, **405**, S334 (2010).
- [2] S. Horiuchi, R. Kumai and Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 4492 (2013).