

圧電体としての活用を指向した柔粘性/強誘電性分子結晶の開発

Development of Piezoelectric Plastic/Ferroelectric Molecular Crystals

(日本結晶学会推薦)

代表研究者 北海道大学 原田 潤 Hokkaido University Jun HARADA

Ferroelectrics are materials that have spontaneous electric polarization, the direction of which can be reversed by inverting the external electric field. Molecular ferroelectric crystals have recently attracted growing interest as potential alternatives to conventional ceramic ferroelectrics, especially due to their non-toxicity and solution processability. We have recently developed a new type of molecular ferroelectric crystals, *i.e.*, plastic/ferroelectric crystals, which have a plastic crystal phase at high temperature and a ferroelectric phase at room temperature. Plastic crystals represent a unique compound class that is often encountered in molecules with globular structures. The highly symmetric cubic crystal structure of plastic crystals endows these materials with multiaxial ferroelectricity that allows a three-dimensional realignment of the polarization axes of the crystals, which cannot be achieved using conventional molecular ferroelectric crystals with low crystal symmetry. The plastic/ferroelectric crystals showed ferroelectric polarization switching in the form of polycrystals. Free-standing films can be easily prepared by pressing powdered samples of these compounds owing to the malleability of the plastic crystals. The obtained films exhibited relatively large piezoelectric responses.

研究目的

電気を流さない絶縁体に電場を印加すると、物体に電氣的な分極(プラスとマイナス)が発生する。この性質を誘電性とよぶ。通常の誘電体は印加した電場に比例した大きさの分極が発生し、電場をかけないと分極がなくなる常誘電体である。これに対して、強誘電体は電場をかけなくても分極(自発分極)を持ち、ある大きさの電場(抗電場)よりも大きい電場がかかるとその分極の向きが反転する物質である。強誘電体の示すスイッチ可能な分極は不揮発性メモリなどに応用されている。また、強誘電体は大きな誘電率、圧電性(圧力による分極量の変化)、焦電性(温度による分極量の変化)を示し、それぞれの機能を利用した幅広い産業活用がなされている。これまで研究開発されている強誘電体のほとんどはチタバリと呼ばれるチタン酸バリウムやチタン酸ジルコン酸鉛など、ペロブスカイト構造を持つ無機酸化物であるが、高性能な材料の多くは有毒な鉛や希少元素を含

むため、その代替材料の開発が強く求められている。

近年、これらの問題を解決可能な材料として分子性結晶の強誘電体が大いに注目されている。しかし、これまでの分子性強誘電結晶は、その強誘電性の分極発現が結晶の一つの軸方向に限られていることが、実用化を目指す上で非常に大きな障害となっていた。一般に、分子結晶は無機物に比べて構成成分の形状が複雑で対称性が低く、結晶構造の対称性も低い。そのため、これまでの分子性強誘電体は、電場印加により結晶の分極方向を 180° 反転することは出来るものの、それ以外には向けられない一軸性の強誘電体であった。その結果、多結晶体では強誘電体としてはほとんど機能せず、材料として用いるためには、利用したい方向に分極が発現するように、配向と形状を制御した結晶を基板上に作製する必要がある。このことは、材料の応用展開を非常に大きく制限している。また、強誘電体を圧電体として利用する場合においても、一軸性強誘電体はその活用が難

しい。その原因は、多結晶材料中の個々の結晶粒子の分極方向はバラバラで、それぞれの粒子の圧電性は打ち消し合い、材料全体としては圧電性を示さないことにある。

我々は最近高温で柔粘性結晶相となる分子結晶が室温で強誘電性を示せば、多軸性の強誘電体となり、分子性強誘電結晶の低次元性に起因する欠点を克服できることを見出した[1]。本研究では、この柔粘性/強誘電性分子結晶に関して、その圧電性に注目して開発を進め、これまでの分子性結晶では不可能であった多結晶体での圧電材料としての活用を目指した。

研究経過

チタバリのような無機酸化物強誘電体が、セラミクスのような多結晶材料で利用可能なのは多軸性の強誘電体であるからである。ペロブスカイト型無機酸化物強誘電体は、高温の常誘電相が対称性の高い立方晶系の結晶構造をとる。このため、強誘電相の結晶に電場印加することで分極軸の方向を3次的に様々な向きに変更することができる多軸性の強誘電体となる。従って、多結晶材料でも高い電場を印加する分極処理(ポーリング)によって、材料内の各結晶粒子の分極の向きが電場の向きにほぼ揃った、単結晶に近い状態にできる(Fig. 1)。そのため、結晶配向を制御する必要は全くなく、多結晶のセラミクスの形態で、強誘電体、圧電体、焦電体として、幅広く産業利用されている。このことは、一軸性の強誘電体では、多結晶体に電場印加しても、各粒子の分極軸の向きが揃うことがなく、強誘電体としてはほとんど機能しないのとは対照的である。

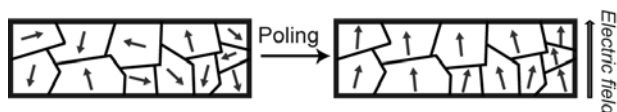


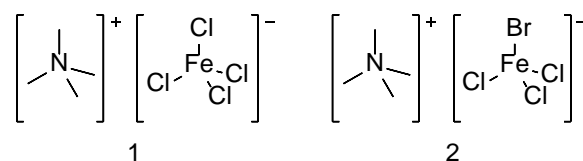
Fig. 1 Poling process of bulk polycrystalline samples of multiaxial ferroelectric crystals. Microcrystalline grains are enclosed by solid lines. Polarization axes of the grains are indicated by arrows.

我々は、柔粘性結晶が、分子性結晶としては極めて例外的に、立方晶系の結晶構造をとるという、これまで余り注目されていなかった性質を、多軸性の強誘電体開発の成功につなげた。柔粘性結晶はプラスチック結晶とも呼ばれ、固相と液相の両方の性質を持つ中間相であり、加圧によりワックスのように伸展する。アダマンタンのようなかご状の分子構造

あるいは四塩化炭素のような正四面体型の分子構造を持つ化合物の多くは、融点よりも低い温度領域に柔粘性結晶相を持つ。柔粘性結晶中で分子は等方的に回転し、分子配向は完全に乱れているが、分子の重心は並進の周期性を保って結晶格子を形成している。また、柔粘性結晶は温度低下に伴い相転移して、分子配向が秩序化する。そして、その配向秩序相が強誘電相であれば、多軸性の強誘電体となる。

具体的には、有機イオン結晶である過レニウム酸キヌクリジニウムの結晶が、368 K 以上で立方晶系(空間群: $Pm\bar{3}m$)の構造を持つ柔粘性結晶相となり、367 K 以下では強誘電相となった。この化合物の粉末を押し固めた多結晶体のディスクに電場を印加して分極処理すると、試料全体の分極は著しく増大し、単結晶と同程度の値を示した[1]。この結晶では、極性分子であるキヌクリジニウムイオンが強誘電相で配向が揃い、その向きが電場で反転することが強誘電性の起源となっていた。

このような柔粘性/強誘電性結晶は多結晶体でも分極処理を行えば、圧電性を示すことが期待される。しかし、過レニウム酸キヌクリジニウムは室温における抗電場が大きく、圧電性測定に適した比較的厚みのあるペレット(数十 μm 程度)をポーリングすることは出来なかった。そこで、室温でも抗電場が小さい柔粘性/強誘電性結晶の開発を進めた。合成したいくつかの柔粘性/強誘電性分子結晶の中で、四塩化鉄(III)テトラメチルアンモニウム(1)および一臭化三塩化鉄(III)テトラメチルアンモニウム(2)が多結晶体で大きな圧電性を示すことを見出した[2]。



この2つの化合物はいずれも正四面体に近い構造を持つ陽イオンおよび陰イオンからなり、同じ結晶構造をもつ同形結晶であった。示差走査熱量測定により、いずれの結晶も、温度変化による相転移を示し、5つの異なる固相(高温からI, II, III, IV, V相)をとることがわかった。高温のI相は、立方晶系(空間群: $Pm\bar{3}m$)の塩化セシウム型構造を持つ柔粘性結晶相であり、多結晶粉末を高温で加圧することで、膜厚数十 μm 程度の半透明な自立多結晶膜を容易に作製することが出来た(Fig. 2)。

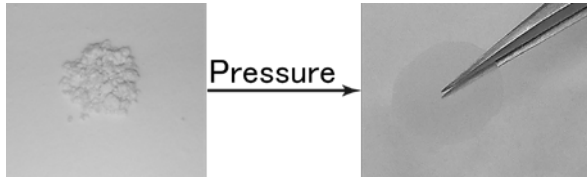


Fig. 2 Fabrication of self-standing polycrystalline films of **1**.

化合物 **1** および **2** の自立多結晶膜は室温付近の III 相および IV 相において強誘電性を示し、その自発分極の大きさは相によって異なることがわかった (Fig. 3). 単結晶 X 線構造解析で得られた結晶構造から、III 相および IV 相では、陽イオンと陰イオンが対称的な配置からずれた結晶構造をとっていることがわかった。化合物 **1** および **2** のいずれも、ほぼ無極性のイオン性分子で構成されている。従って、分子のもつ双極子モーメント由来の分極は非常に小さく、結晶の自発分極は主として陽イオンと陰イオンの配置のズレによって発生している。このことは、過レニウム酸キヌクリジニウムにおいて、極性を持つキヌクリジニウムイオンの双極子モーメントの反転が強誘電性を担っていたのとは対照的である。また、化合物 **1** および **2** はいずれも、III 相と IV 相で異なる

大きさの自発分極を示したが、この違いは結晶構造における陽イオンと陰イオンのずれの大きさの違いにより説明できた。

また、**1** と **2** の多結晶体が高い圧電性を示すことがわかった。圧電テスターを用いて多結晶フィルムの圧電係数 d_{33} を測定したところ、**1** は 80 pC/N 程度、**2** は 110 pC/N であり、市販の圧電ポリマー (30 pC/N 程度) よりも大きな値が得られた。

考察

化合物 **1** と **2** が高い圧電性を示した原因はまだ明らかではなく、その説明は今後の検討課題といえる。現時点で考え得る 1 つの要因として、これらの強誘電性結晶の分極の発現機構が挙げられる。いずれの結晶もその自発分極が主にカチオンとアニオンの位置のズレで生じている。従って、圧力印加による格子変形が直接分極量の変化につながる。そのために、大きな圧電性が表れたと推測できる。それ以外の要因としては、結晶が柔らかく弾性変形しやすい可能性が挙げられる。柔粘性結晶/強誘電性結晶は高温の柔粘性結晶相では圧力により塑性変形 (不可逆変化) する。そのため、粉末試料を、容易に半透明の多結晶膜に加圧成形できる。これらの結晶は室温の強誘電相でも比較的柔らかいことが予想され、加圧により容易に弾性変形 (可逆変化) し、それが大きな圧電性につながっている可能性もある。

ごく最近、我々は、過レニウム酸キヌクリジニウムと類似した構造を持つ分子からなる柔粘性/強誘電性分子結晶を新たに開発し、その多結晶フィルムが 90 pC/N 程度の大きな圧電性を示すことを明らかにした (論文投稿中)。この化合物は陽イオンと陰イオンで構成されているものの、その強誘電性の分極は、主として極性分子の双極子モーメントに由来している。このような分極発現の機構の違いにもかかわらず、柔粘性/強誘電性結晶が大きな圧電性を示したことは、これらの物質に共通する特徴が圧電性発現に大きな役割を果たしていることを示唆している。従って、これらの結果は、柔粘性/強誘電性イオン結晶が、圧電材料の有望な開発対象であることを示しているといえる。

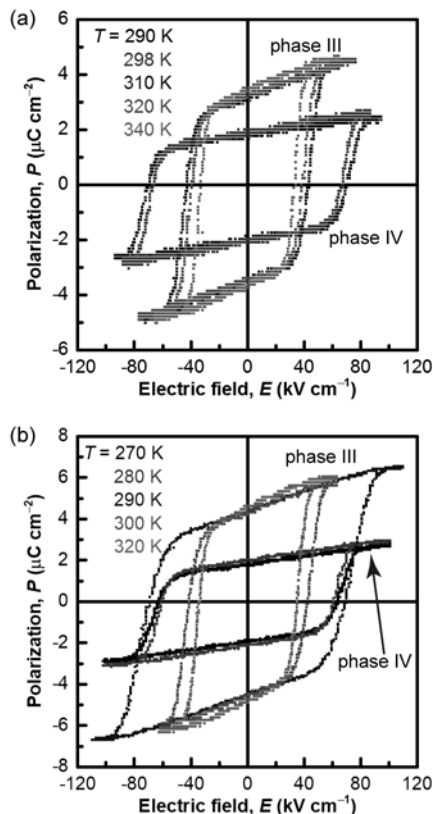


Fig. 3 Polarization–electric field diagrams of polycrystalline films of (a) **1** and (b) **2** under an a.c. electric field (10 Hz).

参考文献

1. J. Harada, T. Shimojo, H. Oyamaguchi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, K. Satomi, Y. Suzuki, J.

Kawamata, T. Inabe, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 946-952.

2. J. Harada, N. Yoneyama, S. Yokokura, Y. Takahashi, A. Miura, N. Kitamura, T. Inabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 346-354.

研究の発表

口頭発表

1. 原田 潤：X線結晶解析による分子ダイナミクスの解明と機能性結晶の開発，日本結晶学会平成29年度年会 学術賞受賞講演，広島，2017年11月。
2. 原田 潤：柔粘性/強誘電性分子イオン結晶の開発，東北大学金属材料研究所共同利用・共同研究ワークショップ「多自由度・多階層性が協奏する物質材料システムの科学」，仙台，2017年12月。
3. 原田 潤：分子性強誘電体の開発と構造物性，有機固体若手の学校2018，新潟県南魚沼郡湯沢町，2018年3月。
4. J. Harada : Development of Plastic/Ferroelectric Ionic Molecular Crystals, 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference, 広島，2018年5月。
5. J. Harada : Development of Plastic/Ferroelectric

Crystals, ICC2018 43rd International Conference on Coordination Chemistry, 仙台，2018年8月。

6. 原田 潤，米山奈帆，横倉聖也，高橋幸裕，稲辺 保：柔粘性/強誘電性結晶の開発，第12回分子科学討論会2018福岡，福岡，2018年9月。
7. J. Harada : Development of Plastic/Ferroelectric Ionic Molecular Crystals, CEMS Topical Meeting on Modern Ferroelectrics 2018, 和光，2018年10月。
8. J. Harada : Development of plastic/ferroelectric ionic molecular crystals, AsCA2018/CRYSTAL32 16th Conference of the Asian Crystallographic Association, Auckland, New Zealand, December 2018年。

ポスター発表

1. 川村勇人，原田潤，高橋幸裕，稲辺 保：極性を持つイオン性分子からなる強誘電性結晶の開発，第12回分子科学討論会2018福岡，福岡，2018年9月。
2. 能塚 凜，原田潤，高橋幸裕，稲辺 保：強誘電性を示す柔粘性有機イオン結晶の開発，第12回分子科学討論会2018福岡，福岡，2018年9月。