

イミダゾール骨格を持つ新規有機強誘電体・反強誘電体の結晶構造 Crystal structure of new organic ferroelectrics with benzimidazole skeleton

小林賢介^{1,*}, 熊井玲児^{1,2}, 堀内佐智雄^{2,3}, 賀川史敬^{2,4},

畑原健祐⁴, 村上洋一¹, 十倉好紀^{4,5}

¹KEK 物質構造科学研究所 構造物性研究センター, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

²JST-CREST, ³産総研, ⁴東京大学, ⁵理研 CEMS

K. Kobayashi¹, R. Kumai^{1,2}, S. Horiuchi^{2,3}, F. Kagawa^{2,4}, K. Hatahara⁴, Y. Murakami¹, Y. Tokura^{4,5}

¹CMRC-PF, IMSS, KEK, ²JST-CREST, ³AIST, ⁴Univ. of Tokyo, ⁵RIKEN CEMS

1 はじめに

強誘電体はその特性から様々な電子デバイスに機能性材料として応用されており、現代社会に欠くことのできない物質である。しかし、現在主流となっているジルコン酸チタン酸鉛(PZT)類に代表される無機セラミックス材料は、人体にとって有毒である鉛を高濃度を含むことから、代替材料の開発が求められている。近年、代替候補のひとつとして、重金属・希少金属を含まず安価で無毒であり、可溶性を活かした印刷プロセスなども適用出来る有機材料が注目され、チタン酸バリウムに匹敵する誘電特性を示すクロコン酸が発見されたことによって[1]、実用化に向けた大きな期待を集めている。我々は、クロコン酸で問題となった化学的安定性と可溶性を改善できる可能性を持つイミダゾールに着目し、ベンゼン環を結合したベンゾイミダゾール骨格を持つ物質群を合成して誘電特性と結晶構造を詳細に調べ、新規有機強誘電体を2例、反強誘電体を3例発見した[2]。

2 実験

誘電特性測定によって興味深い物性を示した物質のうち、2-methylbenzimidazole (MBI)と2-fluoromethylbenzimidazole (TFMBI)および trichloromethylbenzimidazole (TCMBI)の3種の試料について結晶構造と誘電特性の関係を明らかにすることを目的として、KEK PFのBL-8Aおよび8BにおいてIP回折計を用いた単結晶構造解析測定を行った。

3 結果および考察

これらの物質では、分子間の水素結合の秩序化によって誘電分極が発現することが期待される。結晶構造解析より、ベンゾイミダゾール骨格を修飾する置換基によって分子のパッキングが異なり、分子間の水素結合の方向性に相違が生じることで強誘電体または反強誘電体となることが分かった。図1にそれぞれの分子構造式とMBIの結晶構造を示す。MBIは反転対称性を有する正方晶の結晶構造(空間群: $P4_2/n$)が報告されていたが[3]、 $P-E$ 測定より、 $P = 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度の有機物では比較的大きな値を示す強

誘電体であることが判明したため、反転対称性を持たないはずである。放射光 X 線による精密構造解析によって、 β がほぼ90度の単斜晶(空間群: Pn)構造であり、単位胞内に直交する2つの水素結合方向を持つ初めての2次元有機強誘電体であることが分かった。また、TFMBI、TCMBIは $P-E$ 特性において2重ループを示す明確な反強誘電体であり、隣り合う水素結合方向が反平行となっていることが分かった。

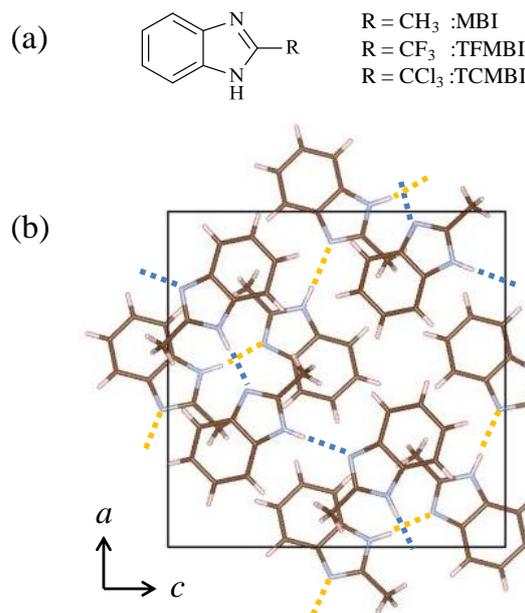


図1: (a)イミダゾール類の分子構造式と (b)MBIの結晶構造。破線は水素結合を示す。

参考文献

- [1] S. Horiuchi *et al.*, Nature **463**, 789 (2010).
[2] S. Horiuchi *et al.*, Nature Commun. **3**, 1308 (2012).
[3] A. E. Obodovskaya *et al.*, J. Struct. Chem. **32**, 421 (1991).

* kensuke.kobayashi@kek.jp