

超分子有機強誘電体[H-66dmbp][Hca]の反強誘電構造相転移 Ferroelectric-to-antiferroelectric structural transition in [H-66dmbp][Hca]

小林賢介^{1*}, 熊井玲児^{1,2}, 堀内佐智雄^{2,3}, 石橋章司^{2,3},
賀川史敬^{2,4}, 村上洋一¹

¹KEK 物構研 CMRC/PF, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

²CREST, ³産総研, ⁴理研 CEMS

K. Kobayashi^{1*}, R. Kumai^{1,2}, S. Horiuchi^{2,3}, S. Ishibashi^{2,3}, F. Kagawa^{2,4}, Y. Murakami¹

¹CMRC-PF, IMSS, KEK, ²CREST, ³AIST, ⁴RIKEN CEMS

1 はじめに

安価かつ低環境負荷であり、塗布/印刷プロセスに適した次世代電子デバイス材料として、有機エレクトロニクス材料が注目されている。有機半導体材料との親和性の高い有機強誘電体材料の開発も近年盛んに行われ、その中でも酸・塩基超分子有機強誘電体は、室温超のキュリー温度と数 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度の比較的大きな自発分極を持ち、有望な実用材料の候補のひとつである[1]。我々は、この系の物質開発を進める中で、アニーリングによってドメイン構造に大きな変化が生じ、誘電特性が大幅に向上することを[H-66dmbp][Hca](クロラニル酸-6,6'-ジメチル-2,2'-ビピリジニウム塩)において見出した[2]。しかし、ドメイン構造の変化が生じる温度は類縁物質から推測されるキュリー温度に対して著しく低く、この相転移の解明を目的として、構造解析実験を行った。

2 実験

誘電率測定で見られた 380 K の異常は、比熱測定でもはっきりとヒステリシスを伴う一次の相転移であることが確認できた。高温相の単結晶構造解析測定実験は、KEK PF の BL-8A/8B において IP 回折計を用いて行った。高温では試料の昇華性が高いため、試料にグリスコーティングを施した上でヒーター付きゴニオヘッドを用いて熱接触によって昇温した。なるべく昇華を抑えるため、一度相転移温度以上である 390 K まで昇温した後、ヒステリシス内である 375 K まで降温した後に測定を行った。

3 結果および考察

高温相の構造解析結果より、相転移は反強誘電構造への構造相転移であることが明らかになった。380 K 付近から倍周期の反射点が現れ、室温の単位胞(a, b, c)から、高温では(a', b', c') = ($2a, b, c-a$)へと変化することが分かった。空間群は $P2_1$ から $P2_1/c$ へと変化し、水素結合鎖の極性方向が揃った強誘電構造から、反平行の反強誘電的構造へと変化した。

この相転移は有機強誘電体において初めて観測された強誘電-反強誘電構造相転移であり、分子間の水素結合が強誘電性発現を担う酸-塩基超分子有機強誘電体において、強誘電構造と反強誘電構造が熱的に拮抗していることを示す実例といえる。

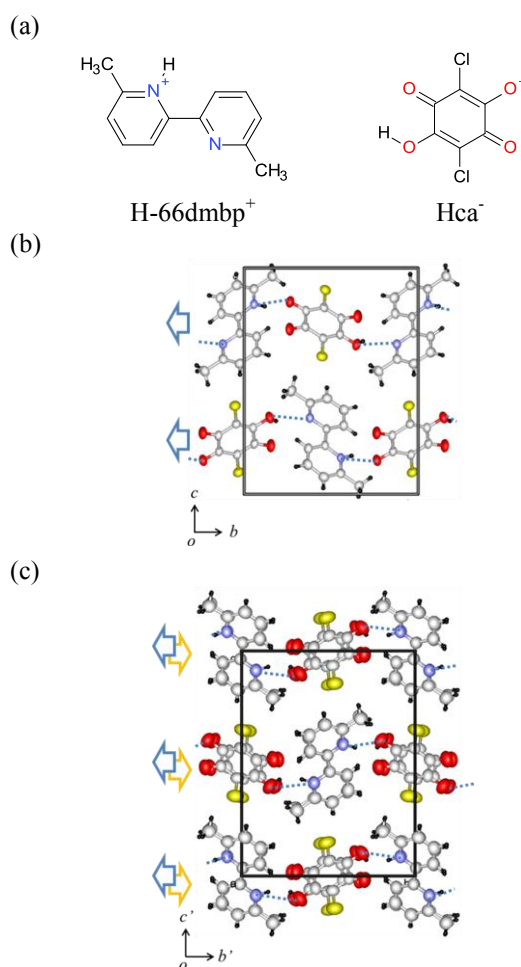


図 1. (a) H-66dmbp⁺及び Hca⁻の分子構造式. (b) 300 K における[H-66dmbp][Hca]の結晶構造. (c) 375 K における[H-66dmbp][Hca]の結晶構造. 青破線は水素結合鎖を、矢印は水素結合鎖の極性方向を示す. 高温相は分子積層方向に水素結合鎖の極性が反平行となっている。

参考文献

- [1] (a) S. Horiuchi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3497 (2007).
(b) R. Kumai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 1036 (2012).
(c) S. Horiuchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 4492 (2013).
[2] F. Kagawa *et al.*, *Nano Lett.* **14**, 239 (2014).

* kensuke.kobayashi@kek.jp