

最近の研究から

有機強誘電体 Phz-H₂xa の構造解析による分極起源の解明

熊井 玲児

産業技術総合研究所 光技術研究部門

Diffraction Study of Origin for the Polarization in Organic Ferroelectrics Phz-H₂xa

Reiji KUMAI

Photonics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. はじめに

強誘電性は磁性や導電性と並ぶ重要な物性のひとつであるが、有機物、特に低分子からなる強誘電体の開発例はこれまでにあまり多いとはいえ、未開拓の分野のひとつであった。新規強誘電体の開発は、学術的な興味はもとより、その特徴である履歴現象を利用したメモリ（強誘電メモリ FeRAM）をはじめ、キャパシタ、コンデンサ、アクチュエーターなど種々のデバイス素子としての応用が期待される側面をもちあわせている。トランジスタや太陽電池など分子材料を使った軽量かつフレキシブルなデバイス開発を目指す有機エレクトロニクス発展を考える上で、強誘電材料は重要な開発要素のひとつといえよう。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、それらはチオ尿素 [1] に代表されるように、分子自身が永久双極子を有していることが多い。対称性が低い分子において、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あわずに自発分極をもち、かつ外部電場の向きによって極性反転できる、という強誘電体の定義に基づく配列をすることはまれであり、その発見は偶然にたよるところが大きい。このように分子自身のもつ双極子だけを利用するのではなく、分子の組み合わせによって、その配列を利用して強誘電性を発現させるという試みは、中性-イオン性転移を示す TTF-CA [2] などの電荷移動錯体の例 [3] が有名であるが、酸と塩基からなる水素結合型強誘電体もそのひとつである。水素結合を有する誘電体結晶は、強誘電体である KH₂PO₄(KDP) [4] やその類縁体をはじめとして、有機分子からなる系においても反強誘電体ではあるが四角酸 [5] やヒドロキシフェナレノン [6] などがあり、これまでの多くの研究によってプロトンダイナミクスが誘電応答に重要な役割を果たしていることがよく知られている。近年、酸と塩基の二種類の分子を用いることによって、多くの結晶が強誘電性を示すことが見いだされた。これらの酸-塩基からなる超分子型強誘電体には、プロトン移動によって一次元の強誘電鎖が結晶中に形成される系 [7] をはじめとして、分子がコンホメーション変化によって双極子を獲得する、いわゆるゼロ次元系強誘電体 [8] などいくつかのパターンがあり、いずれも水素結合あるいはプロトンダイナミクス

が誘電の起源となっている。今回紹介するフェナジン(Phz)とアニル酸(ハロゲン置換 2,5-ジヒドロキシ-p-ベンゾキノ)からなる結晶 [9] は、それらの水素結合型強誘電体のなかでも最初に見つかった例であり、置換ハロゲンの種類や、温度-圧力変化によって多彩な構造変化を示す興味深い物質群である。

2. 誘電挙動と結晶構造

2.1 常圧における誘電挙動

結晶中に一次元の水素結合鎖を形成させるには、分子内に二カ所(以上)のプロトン受容部位を有する塩基と、二個(以上)の脱離可能なプロトンを有する酸とを組み合わせることが必要になる。このような観点に基づき、フェナジンとアニル酸からなる分子化合物 (Fig. 1a) を作成したところ、1:1の組成で酸と塩基が交互に結合した水素結合鎖を形成することが明らかになった。ここで、結晶中でプロトンダイナミクスを発現させるためには、酸のプロトン脱離が容易に起き、かつ塩基のプロトン受容能が高いことが重要であり、それらは、各分子の酸-塩基平衡定数(pK値)を指標として用いることができる。アニル酸は置換ハロゲンの種類によりフルオラニル酸(H₂fa, pK=1.4)、クロラニル酸(H₂ca, pK=0.73)、ブロマニル酸(H₂ba, pK=0.80)などがあり、いずれも強い酸である。また、フェナジン(pK=1.20)はピラジン環を有する強い塩基であり、これらはプロトンダイナミクスを発現させるために適した組み合わせであると期待される。この結晶の室温における結晶構造 (Fig. 1b) から、アニル酸の水酸基(-OH)とPhzの窒素原子との間にO-H...N型の水素結合が確認でき、構成分子はそれぞれ中性かつ非極性の構造であり、赤外スペクトルの結果もこれを支持している。結晶中、[110]と[1-10]の2つの方向に酸-塩基が交互に配列した一次元水素結合鎖が形成されるとともに、b軸方向に同種分子が積層した構造を有している (Fig. 1c)。これらの結晶のうち、置換ハロゲンが塩素(Phz-H₂ca)と臭素(Phz-H₂ba)のものは、誘電率の温度依存性 (Fig. 1d) からわかるように、それぞれT_c¹=253 K、138 Kに誘電転移が認められ、相転移付近で誘電率が発散的に増大し、最大で2000-3000程度の誘電率が観測された。転移温度(T_c¹)以下では、強誘電体に典型

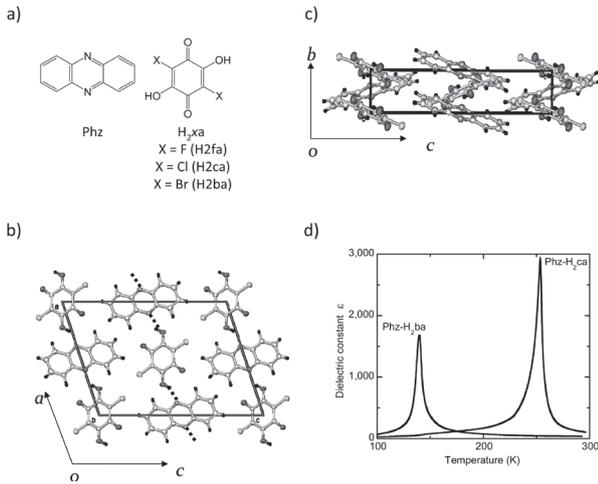


Figure 1
 a) Chemical formula of Phz and H₂x_a. b) Crystal structure of Phz-H₂ca normal to the ac plane at room temperature (P2₁/n). Broken line shows OH...N hydrogen bond. c) Molecular stack along crystallographic b-axis in Phz-H₂ca. d) Temperature dependence of relative dielectric constant of Phz-H₂ca and Phz-H₂ba.

的な P-E 履歴現象が観測されており、分極反転電場は約 0.5 kVcm⁻¹ と、強誘電ポリマーなどに比べて非常に小さな値となっている。これは分極を反転させるために分子を大きく移動あるいは変形させる必要のないプロトンダイナミクスを利用した水素結合型強誘電体の利点といえよう。結晶構造の異方性を反映し、誘電挙動も大きな異方性を示し、特に転移温度付近で観測される巨大な誘電率や、転移温度以下で現れる自発分極は電場を b 軸方向に印加した場合のみに得られる。水素結合を含む a 軸方向や、水素結合鎖間方向の c 軸に自発分極が現れない理由は次項で説明する強誘電相の結晶構造の対称性によるものである。

2.2 逐次相転移と結晶構造

このように、Phz-H₂ca と Phz-H₂ba はいずれも温度変化によって強誘電転移を示すが、誘電率の温度依存性あるいは焦電の温度依存性を詳細に見ると、前述の T_c¹ よりも低温にいくつかの構造変化を伴う相転移があることがわかる [10]。各相の構造を検討するために、放射光を用いた回折実験を行った。実験は高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光施設の旧 BL-1A 及び新 BL-8A において、単結晶を用いた振動写真法により行った。偏向磁石からの放射光を二結晶分光器により単色化し、Phz-H₂ca の場合は E = 18 keV で、Phz-H₂ba の場合には Br の蛍光によるバックグラウンドを低減させるために E = 12.4 keV の X 線を用いた。温度の制御は He 吹きつけ型冷凍機によって行った。回折実験により得られた Phz-H₂ca の振動写真 (Fig. 2a) 及び格子定数 (Fig. 2b) の温度変化からわかるように、相転移によって結晶の対称性が変化していることがわかる。室温から T_c¹ までの温度領域では空間群 P2₁/n であり、分子内に反転対称をもつ構造であるのに対し、T_c¹ 以下では格子体積は変化せず、P2₁/n では禁制反射である h0l (h + l = odd) のスポットが観測されていることから、

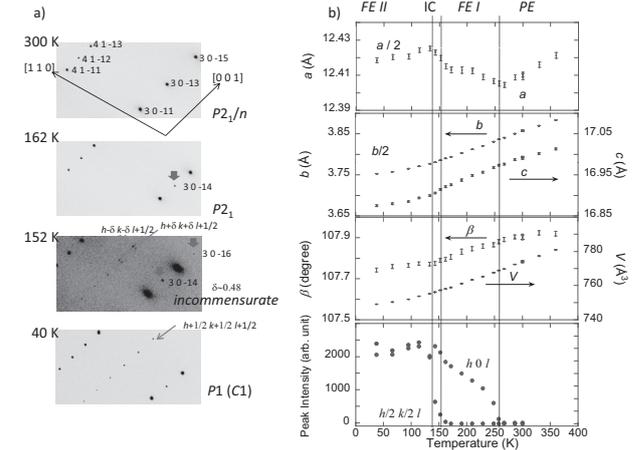


Figure 2
 a) X-ray oscillation photographs of Phz-H₂ca measured at various temperatures. b) Temperature dependence of cell parameters of Phz-H₂ca.

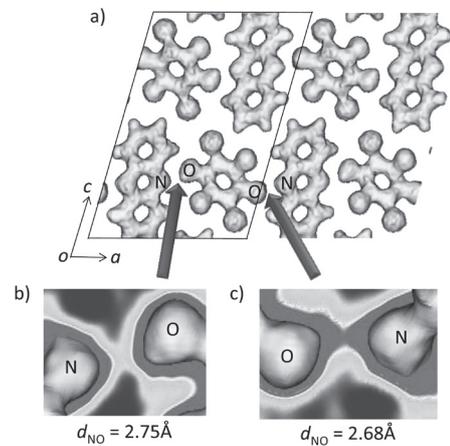


Figure 3
 a) Electron-density distribution map obtained by the maximum entropy method (MEM) analysis of the X-ray diffraction data of the Phz-H₂ca at 160K. The equicontour level is at 0.7 eÅ⁻³. b), c) Contour map of the electron density near the H-bonding OH...N site extracted on the plane defined by two oxygen atoms and one nitrogen atom. The contour maps are drawn from 0 to 0.4 eÅ⁻³.

P2₁ へと空間群が変化し、n 映進面を失った対称性の低い構造を有していることが明らかになった。この相における結晶構造解析 (T = 160 K) の結果から、常誘電相 (室温) では分子内に存在した対称心によって等価であった二カ所の水素結合部位が非等価になっていることがわかる。結晶全体を見ると、b 軸にそった 2₁ 螺旋のみ対称要素として残っているが、螺旋軸に垂直な方向では分極が相殺されるため、b 軸方向にのみ自発分極が観測された結果とよく対応している。水素結合部位の非等価性が分極を生じさせる原因になっていると推測されるため、この部分の詳細な構造を明らかにするために、マキシマムエントロピー法 (MEM) による電子密度分布解析を行った [11]。得られた電子密度分布 (Fig. 3a) から、二カ所の水素結合部位において、酸素原子と窒素原子の間の電子密度分布に次のような大きな差があることがわかる。原子間距離が大きい (d_{NO} = 2.75 Å) サイトでは酸素に近い位置にのみ分布している (Fig. 3b)

のに対し、距離の小さい ($d_{\text{NO}} = 2.68 \text{ \AA}$) サイトでは電子密度の大きな領域が窒素原子の近くまで広がって分布している (Fig. 3c)。この電子密度は水素原子に由来するものであり、このことは水素原子が窒素原子の方向に変位したことを現している。この状況は水素原子核を直接観測する中性子構造解析からも明らかになっており、ひとつの水素原子核が水素結合に沿って窒素原子に向かって無秩序性を帯びつつ重心位置が移動している様子が観測されている [12]。この温度範囲では X 線、中性子構造解析ともに中性の構造を示唆しており、プロトン移動によるイオン性の構造 ($\text{NH}^+\cdots\text{O}^-$ 型水素結合) の出現は認められない。すなわち、ごくわずかの水素の変位が極性を生み出していると考えられる。

一方、結晶をさらに低温にすることによって、 $T_c^{\text{IC}} > T > T_c^{\text{II}}$ で観測される不整合相 (FE-IC 相) を経て、 T_c^{II} 以下で新たな強誘電相 (FE-II 相) が出現する。基底状態である FE-II 相では、Fig. 2a からわかるように、 $h+1/2 \ k+1/2 \ l+1/2$ という超格子反射が観測され、常誘電相 (PE)、中間強誘電相 (FE-I) の 4 倍の体積をもつ C 底心 (あるいは結晶学的に等価である 2 倍の体積をもつ単純格子) の単位格子をもつことがわかる。強誘電的な挙動 (P - E ヒステリシス及び焦電流) から反転対称のない空間群であることを考え合わせ、空間群は $C1$ であることが示唆される。この温度における結晶構造解析からは残念ながら水素の位置を特定することが未だできていないため、分子の価数やプロトン移動の状態に関しては不明確であるが、赤外スペクトルによってイオン性の C-O のモードが観測されること [13]、空間群 ($C1$) を満たす構造であることを考慮すると、 H_2ca からひとつのプロトンが Phz に移動して生成したイオン性のペア ($\text{Hca}^+\cdots\text{HPhz}^-$) からなる水素結合鎖と、中性の分子からなる水素結合鎖 ($\text{H}_2\text{ca}\cdots\text{Phz}$) とが 1:1 で共存し、交互に積層しているというモデルが有力である。すべてがイオン化しないのは、同種分子からなる積層カラム内でのクーロン反発を低減させるためであろう。この結晶における基底状態では、イオン化した水素結合鎖及び、中間相でみられたものと同様の中性一次元鎖の両者により分極を生じていると考えられる。焦電流、あるいは P - E ループから得られた分極の値から FE-I 相と FE-II 相では分極の方向、及び大きさはそれほど変化しないことがわかっており、このことから水素の変位は比較的小さいと考えられるが、今後詳細な構造解析によって明らかにしたい。

置換ハロゲンが臭素の結晶 ($\text{Phz-H}_2\text{ba}$) では、Fig. 4a に示すように中間強誘電相 (FE-I) までは $\text{Phz-H}_2\text{ca}$ の場合と同様の構造変化が観測され、X 線構造解析、中性子構造解析の結果もほぼ同型の結晶構造を有するという結果が得られている。ところが、不整合相 (FE-IC) と最低温相 (FE-III) では、 $\text{Phz-H}_2\text{ca}$ の場合と異なり、 $h \pm 1/3 \ k \pm 1/3 \ l$ という超格子反射が観測され、三倍の長周期構造をもつ回折像が観測された。基底状態において、イオン性の水素結合鎖と中性の水素結合鎖が共存することは $\text{Phz-H}_2\text{ca}$ の場合と同様であるが、それらが 1:2 で共存しているために、三倍周

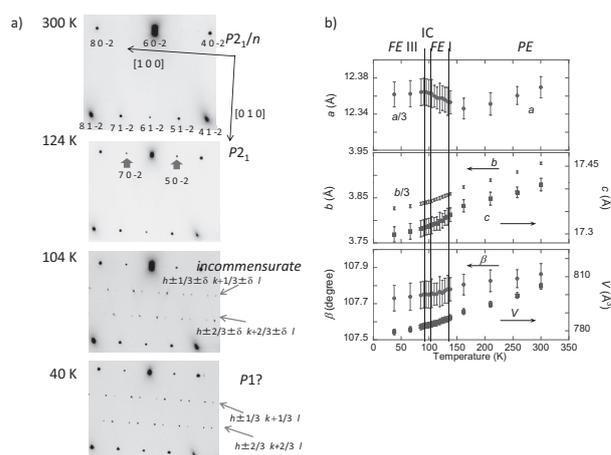


Figure 4

a) X-ray oscillation photographs of $\text{Phz-H}_2\text{ba}$ measured at various temperatures. b) Temperature dependence of cell parameters of $\text{Phz-H}_2\text{ba}$.

期が出現したと解釈することができる。これは低温で観測される C-O のピーク強度が $\text{Phz-H}_2\text{ca}$ よりも $\text{Phz-H}_2\text{ba}$ の場合に弱いことと矛盾しない。

2.3 高圧における誘電挙動と構造変化

一般に水素結合している二原子間の距離が縮むと、ポテンシャル形状が変化し、プロトンの移動が起きやすくなる傾向が見られる。水素結合型強誘電体に静水圧を加えた場合、同様の効果が期待されるが、比較的格子の柔らかい有機分子からなる結晶では、水素結合方向以外にも、水素結合鎖間あるいは分子積層方向の配列も同時に摂動を受けるため、誘電転移温度の圧力依存性に関しては自明ではない。これまでに得られた水素結合型強誘電体においても、圧力の印加によって転移温度が上昇する場合と下降する場合のいずれも確認されている。プロトン移動型強誘電体の典型例である 5,5-ジメチルピペリジン-ヨウダニル酸の場合は圧力によって転移温度が下降するが [7]、 $\text{Phz-H}_2\text{xa}$ の場合、圧力によって転移温度の上昇が観測された。しかしながら、 $\text{Phz-H}_2\text{xa}$ の場合、転移温度の圧力依存性は単調ではなく、またその変化の様子が置換ハロゲンによって異なる。誘電率の温度依存性から作成した $\text{Phz-H}_2\text{ca}$ と $\text{Phz-H}_2\text{ba}$ の温度-圧力相図を Fig. 5 に示す。圧力の増加に伴い、 $\text{Phz-H}_2\text{ca}$ では、 T_c^{I} 、 T_c^{II} ともに緩やかに上昇し、極大を迎えた後に緩やかに下降に転じた。この挙動は、分子積層方向と水素結合鎖間方向、さらには水素結合鎖内の相互作用が拮抗した結果と考えられる。一方、 $\text{Phz-H}_2\text{ba}$ の場合は、圧力の増加に伴って、 T_c^{I} が大きく上昇する一方 T_c^{II} は下降し、0.3 GPa 付近で極小を示して、これ以上の圧力では $\text{Phz-H}_2\text{ca}$ と同様の圧力依存性を示した。置換ハロゲンの違いによって挙動の異なる 0.3 GPa 付近での異常の原因を調べるために、高圧低温下で回折実験を行った。測定はベリリウム製シリンダーを用いたクランプ型圧力セル [14] を用い、振動写真法により行った。温度の制御は He 循環型クライオスタットによって行い、圧媒体には Daphne #7373 を用いた。ク

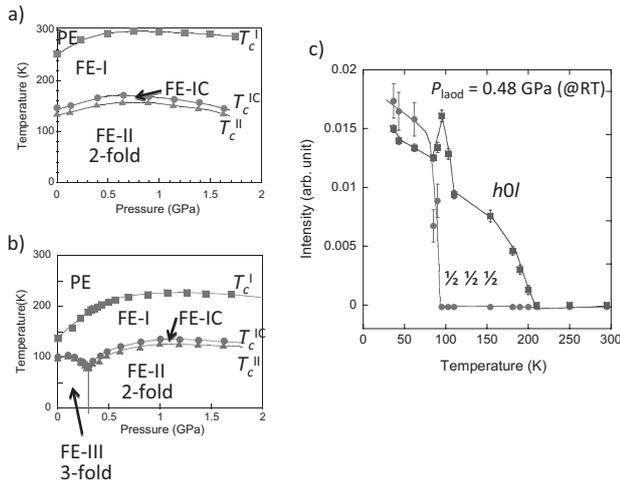


Figure 5
 a) Temperature-pressure phase diagram of Phz-H₂ca, b) Temperature-pressure phase diagram of Phz-H₂ba, c) Temperature dependence of symmetry breaking peak ($4\ 0\ 1$ and $17/2\ 1/2\ 7/2$) intensity at $P_{load} = 0.48$ GPa of Phz-H₂ba crystal.

ランプ型セルの場合、低温では結晶にかかる圧力が変化するため、以下、 P_{load} は室温において印加した圧力の値を示し、 P は測定温度における圧力の換算値を示す。室温において $P_{load} = 0.48$ GPa を印加して振動写真の温度依存性を測定したところ、低温 ($T = 37$ K, $P \sim 0.3$ GPa) では Phz-H₂ca と同様の 2 倍周期 ($q = (1/2\ 1/2\ 1/2)$) の反射が観測された。また、 $T < 200$ K の温度領域では、常圧の場合と同様に映進面の消失に対応する $h0l$ ($h+l = \text{odd}$) 反射が観測された。これらの反射強度の温度依存性は Fig. 5c に示した通りであり、この結果から、Phz-H₂ba 結晶の高圧下 ($P > 0.3$ GPa) での構造変化は、Phz-H₂ca の常圧の場合と同じであることが明らかになった。すなわち、高圧領域においては、Phz-H₂ba の場合も中性とイオン性の 1:1 共存が安定になることを示している。

また、フッ素置換体 (Phz-H₂fa) の結晶は常圧では温度によって相転移を示さないが、これは H₂fa の pK 値が H₂ca や H₂ba に比べて若干大きい、すなわち、酸性度が低くプロトン移動を起こしにくいことに由来している。この結晶の静水圧下における誘電率の測定から、0.5 GPa 以上の圧力で強誘電相が出現し、Phz-H₂ba とよく似た相図 (Fig. 6a) が得られた。この結晶における圧力下の構造変化を明らかにするために高圧下の単結晶回折測定を行ったところ、最低温相では、 $0.7 < P < 0.8$ GPa の場合には 3 倍、 $P > 0.8$ GPa の場合は 2 倍の長周期構造を有することがわかった。それぞれの相における超格子反射の逆格子ベクトルは、 $q = (1/3\ 1/3\ 1/3)$, $(2/3\ 2/3\ 2/3)$ 及び $q = (1/2\ 1/2\ 0)$ であり、Phz-H₂ba の場合とは水素結合鎖間 ($//c$ 軸) の周期が異なるものの、よく似た構造であることが示唆された。また、中間相である FE-I 相は、 $h0l$ ($h+l = \text{odd}$) の指数を有する反射が観測された。それぞれの超格子反射強度の温度依存性は Fig. 6b ($P_{load} = 0.89$ GPa) 及び Fig. 6c ($P_{load} = 1.09$ GPa) に示す通りであり、各相境界と超格子反射の出現がよく対応していることがわかる。これらの結果から、Phz-H₂fa の

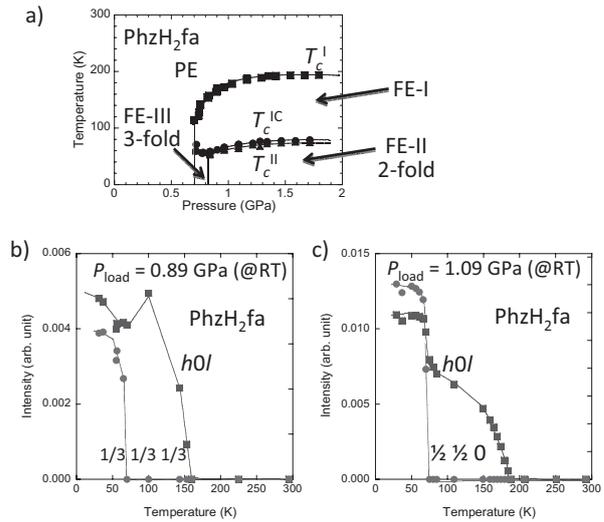


Figure 6
 a) Temperature-pressure phase diagram of Phz-H₂fa, b) Temperature dependence of symmetry breaking peak ($4\ 0\ -5$ and $17/3\ -4/3\ -25/3$) intensity at $P_{load} = 0.89$ GPa of Phz-H₂fa crystal. c) Temperature dependence of symmetry breaking peak ($2\ 0\ -5$ and $3/2\ -1/2\ -4$) intensity at $P_{load} = 1.09$ GPa of Phz-H₂fa crystal.

結晶も、高圧下においては Phz-H₂ca, Phz-H₂ba と同様の構造及び分極起源を有することが明らかになった。

3. まとめ

以上のように、Phz-H₂xa では、温度および圧力によっていくつかの構造相転移が観測され、それぞれの相において種類の異なる強誘電相が出現する。置換ハロゲンの違いを含めて、一般化した相図を Fig. 7 に示した。圧力を印加する、あるいは低温にすることによって、プロトン移動に近い状況が実現していく様子から、このプロトンダイナミクス及び水素結合鎖内におけるプロトンの非等価性がこの系における本質的な分極の起源であることがわかる。これは異種分子間による水素結合鎖の形成が強誘電の発現に対して有用な方策であるということ強く示している。強誘電体は、実空間の構造変調と物性の発現が直接結びつく系であり、構造物性的なアプローチは、その分極発現機構を明らかにする上でも、また新規物質の設計指針を得る上でも

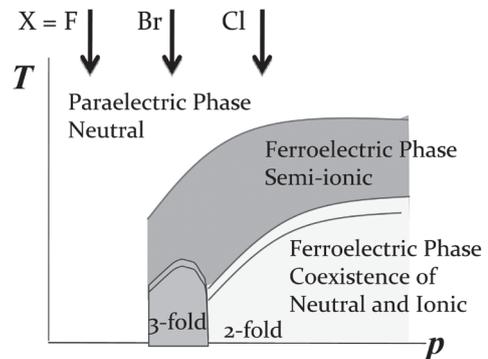


Figure 7
 Schematic representations of the phase diagram for the series of Phz-H₂xa.

非常に重要である。特に水素結合部位のような微細な構造変化や、電子密度の小さな原子の変位を詳細に観測するためには、放射光回折実験が必要かつ不可欠であるといえよう。

4. 謝辞

本稿で紹介した研究は堀内佐智雄(産総研), 十倉好紀(東大院工・理研・産総研) 各氏との共同研究であり, この場を借りて深く感謝いたします。回折実験用高圧セルの作製にあたっては, 長谷川達生(産総研), 高橋幸裕(産総研・現北大), 豊島識明(協和製作所) の各氏との共同研究により達成できたことを感謝いたします。また, PFでの実験は, 共同利用課題(2006S2-005, 2009S2-003)のもと行いました。最後になりますが, 良好な実験環境を維持, 提供していただいたことに対して, PFのすべてのスタッフに感謝いたします。

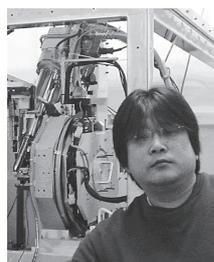
引用文献

- [1] G. J. Goldsmith and J. G. White, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1175 (1959).
- [2] J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle, and V. Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 253 (1981).
- [3] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Okimoto and Y. Tokura, *Chem. Phys.*, **325**, 78 (2006).
- [4] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, (Oxford University Press, New York, 1977).
- [5] G. A. Samara and D. Semmingsen, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1401 (1979).
- [6] R. Kiyonagi, H. Kimura, M. Watanabe, Y. Noda, T. Mochida and T. Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 064602 (2008).
- [7] S. Horiuchi, R. Kumai and Y. Tokura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3497 (2007).
- [8] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokunaga and Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 13392 (2008).
- [9] S. Horiuchi, F. Ishii, R. Kumai, Y. Okimoto, H. Tachibana, N. Nagaosa and Y. Tokura, *Nat. Mater.*, **4**, 163 (2005).
- [10] S. Horiuchi, R. Kumai and Y. Tokura, *J. Mater. Chem.*, **19**, 4421 (2009).
- [11] H. Tanaka, M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, T. Iishi and M. Sakata, *J. Appl. Cryst.*, **35**, 282 (2002).
- [12] R. Kumai, S. Horiuchi, H. Sagayama, T. Arima, M. Watanabe, Y. Noda and Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12920 (2007).
- [13] J. Fujioka, S. Horiuchi, N. Kida, R. Shimano and Y. Tokura, *Phys. Rev.*, B **80**, 125134 (2009).
- [14] T. Hasegawa, R. Kumai, Y. Takahashi, Y. Tokura and H. Sawa, *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 073903 (2005).

(原稿受付日: 2010年3月23日)

著者紹介

熊井 玲児 Reiji KUMAI



産業技術総合研究所
光技術研究部門 主任研究員
〒305-8562 茨城県つくば市東 1-1-1
産総研つくば中央第四
TEL: 029-861-2581
FAX: 029-861-2586
e-mail: r-kumai@aist.go.jp

略歴: 1995 東京大学大学院総合文化研究科博士課程修了, 1995 アトムテクノロジー研究体(JRCAT) リサーチサイエンティスト, 1999 工業技術院産業技術融合領域研究所 研究員, 2001 産業技術総合研究所 強相関電子技術研究センター 研究員, 2004 同主任研究員, 2008 年より現職。博士(理学)。
最近の研究: 構造物性的手法による強相関電子系物質の物性発現機構の解明。