

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		有機強誘電体の材料基盤強化			
研究テーマ (欧文) AZ		Reinforcing materials basis of organic ferroelectrics			
研究氏 代 表 名 者	カナ字 CC	姓)ホリウチ	名)サチオ	研究期間 B	2010 ~ 2011 年
	漢字 CB	堀内	佐智雄	報告年度 YR	2012 年
	ローマ字 CZ	Horiuchi	Sachio	研究機関名	(独)産業技術総合研究所
研究代表者 CD 所属機関・職名		(独) 産業技術総合研究所 フレキシブルエレクトロニクス研究センター 研究チーム長			
概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。) 多様な用途をもつ強誘電体を有機材料で実現することは、環境負荷を抑え、軽量、フレキシブル、大面積化、低コスト性などを活かすことが期待される一方で、精巧な分子設計の確立が課題である。近年我々は、有機系最高の分極性能をもつ単一成分強誘電体クロコン酸を見出したことで、材料基盤の飛躍的強化を図る機が現在熟していると考えた。そこで本研究ではまず、ケンブリッジ構造データベースを用いて、擬似的な対称性をもつ極性結晶構造を探索した。電場-分極履歴特性を測定することで、同様にβジケトンエノールまたはカルボキシル基をもつ分子結晶で、双安定性をもつ水素結合鎖が、協同的なプロトン互変異性により室温で強誘電性を発揮できることを実証した。いずれも、優れた分極性能は第一原理電子状態計算でも裏付けることができた。次に、多成分系の有機強誘電体についても、温度変化や外部電場、圧力に対する結晶構造変化を調べ、今後の物質設計に資するような微視的分極起源を追求した。酸-塩基超分子強誘電体であるフェナジン-アニル酸結晶については、多様な格子変調を伴う強誘電相を見だし、その起源としてプロトン移動を伴う中性-イオン性不安定性と分子間の静電反発力によるものであることを明らかにした。電荷移動錯体であるテトラシアフルバレン(TTF) - p-クロラニル(CA) 結晶では、$6-7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の巨大な自発分極の観測に成功した。X 線回折実験により、電場ポーリングを施した結晶の絶対配置を決定したところ、TTF⁺分子が正極側、CA⁻分子が負極側に偏る分子変位を見だし、古典的なイオン変位モデルとは逆であった。分子変位とは逆向きに 20 倍超もの巨大な分極が発生する特異な挙動は、非常に大きな電子的寄与が自発分極を決定づける機構、すなわち「電子型強誘電性」を証明するものである。一連の研究によって、強誘電体の高性能化に、電子移動やプロトン移動が極めて有用であることを実証できた。					
キーワード FA	強誘電体	有機物質	結晶構造	材料開発	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 _{GB}	Hydrogen-bonding molecular chains for high-temperature ferroelectricity							
	著者名 _{GA}	S.Horiuchi et al.	雑誌名 _{GC}	Advanced Materials					
	ページ _{GF}	2098~2103	発行年 _{GE}	2	0	1	1	巻号 _{GD}	23 (18)
雑誌	論文標題 _{GB}	Polar distortions in hydrogen-bonded organic ferroelectrics							
	著者名 _{GA}	A.Stroppa et al.	雑誌名 _{GC}	Physical Review B					
	ページ _{GF}	014101-1~5	発行年 _{GE}	2	0	1	1	巻号 _{GD}	84 (1)
雑誌	論文標題 _{GB}	Ferroelectricity and pressure-induced phenomena driven by neutral ionic valence instability of acid-base supramolecules							
	著者名 _{GA}	R.Kumai et al.	雑誌名 _{GC}	Journal of the American Chemical Society					
	ページ _{GF}	1036~1046	発行年 _{GE}	2	0	1	2	巻号 _{GD}	134 (2)
雑誌	論文標題 _{GB}	Electronic ferroelectricity in a molecular crystal with large polarization directing antiparallel to ionic displacement							
	著者名 _{GA}	K. Kobayashi et al.	雑誌名 _{GC}	Physical Review Letters					
	ページ _{GF}	237601-1~5	発行年 _{HD}	2	0	1	2	巻号 _{GD}	108 (23)
雑誌	論文標題 _{GB}	有機分子性結晶の強誘電性							
	著者名 _{GA}	堀内 佐智雄	雑誌名 _{GC}	Molecular Science					
	ページ _{GF}	A0041	発行年 _{HD}	2	0	1	1	巻号 _{GD}	5

欧文概要_{EZ}

Developing organic ferroelectrics with advantages of light-weight, flexible, low-cost, and environmentally benign characteristics is in increasing demand, yet needs elaborate chemical designs of objective functions. We have recently discovered croconic acid as the single-component ferroelectric exhibiting the highest polarization among organic compounds. This is why we expect that now is the chance to reinforce materials basis of organic ferroelectrics. At the beginning, we explored the Cambridge Structural Database to seek for the polar crystal structures with the pseudo-symmetry. By the direct observations of the electric polarization - field hysteresis on the molecular crystals with beta-diketone enol or carboxylic unit, bistability of the hydrogen-bonding chains has been proved to functionalize the ferroelectricity at room temperature. The high polarization based on the cooperative proton tautomerism is verified also by the first-principles electronic structure calculations. We also examined the effects of external stimuli on the crystal structures of the multi-component organic ferroelectrics to clarify the microscopic origin of polarization. In the acid-base supramolecular ferroelectrics of phenazine-anilic acid, appearance of various ferroelectric phases could be related to the proton-transfer-induced neutral-ionic instability and the Coulomb repulsion among ionized molecules. For the charge-transfer complex of tetrathiafulvalene (TTF) and *p*-chloranil (CA), we have succeeded in observation of large polarization of 6-7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. According to the x-ray diffraction study, we found that the positively charged TTF molecules shift toward the positive electrode and the negatively charged CA toward the negative electrode. The observed polarization and poling effect on the absolute structural configuration can be interpreted in terms of electronic ferroelectricity, which not only exhibits antiparallel polarity to the ionic displacement but also enhances the polarization more than 20 times of the point charge model. This study consistently indicates that the intermolecular transfer of electrons or protons is quite useful for high-performance ferroelectricity.