

Tunable Polarization Switching Behaviors in Solid Solution of Spin Crossover Complexes

水, 棋鋭

<https://hdl.handle.net/2324/7363584>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (理学) , 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名	水 棋 鋭 (Shui Qirui)				
論 文 名	Tunable Polarization Switching Behaviors in Solid Solution of Spin Crossover Complexes (スピנקロスオーバー錯体固溶体における分極スイッチング挙動)				
論文調査委員	主 査	九州大学	先導研	教授	氏名 佐藤 治
	副 査	九州大学	理学院	教授	氏名 酒井 健
	副 査	九州大学	理学院	教授	氏名 大場 正昭

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

電気分極を外部刺激によって制御できる分極制御物質はセンサーや記録素子をはじめとして様々な応用を有している。代表的な分極制御物質は強誘電体である。また、最近では強誘電体とは異なる新しい分極制御物質の開発も進められている。すなわち、電子移動やスピン転移に基づき双極子モーメントが変化する錯体を合成し、その配向を結晶中で揃えることにより、電子移動やスピン転移に基づき分極が変化する物質を開発することができる。この手法では構築素子として用いる分子を化学修飾することで分極の大きさや分極の転移温度を容易に制御することができる。また、分極だけでなくエントロピー、体積、磁化、光学特性等が互いに異なる、対称的に非等価な分極状態間のスイッチング現象であるため、電場、温度、圧力、磁場、光等の様々な外場による分極制御が可能である。これまでに、温度、磁場、光により分極を制御できる物質が報告されている。分極ドメインを形成する強誘電体と異なり、完全に分極が揃った状態での分極スイッチングが実現している。

本研究では非強誘電体の分極制御物質において、分極の転移温度の連続的制御と分極反転の実現を目指して検討を行った。分子の化学修飾は転移温度を制御する有効な手法であるが、転移温度を連続的制御することは難しい。そこで、固溶体に着目し二種類の錯体を混合することにより化学的圧力効果により転移温度を連続的に制御することを目指して検討を行った。また、これまで分極の大きさの外場制御は実現されているが分極反転は実現されていない。本研究では、双極子モーメントの変化の方向が結晶中で逆向きの二種類の錯体を混合することにより、温度変化に伴い電気分極が反転する新しい分極制御物質を開発することを目指して検討を行った。

博士論文の各章の内容と審査結果を以下に示す。

第 1 章では、本論文の背景、スピン転移錯体の固溶体と分子性分極制御物質に関する最近の研究の進展および本博士論文の構成が概説されている。

第 2 章では、スピנקロスオーバー錯体の電気分極変化の転移温度を制御するために、二種類の複核錯体を混合した固溶体を合成しその分極特性を検討した。固溶体は $[\{\text{Fe}(\text{RR-cth})\}\{\text{Ga}(\text{SS-cth})\}(\mu\text{-dmbq})](\text{AsF}_6)_3$ 錯体 (= $[\text{FeGa}]$ 錯体) と $[\{\text{Zn}(\text{RR-cth})\}\{\text{Ga}(\text{SS-cth})\}(\mu\text{-dmbq})](\text{AsF}_6)_3$ 錯体 (= $[\text{ZnGa}]$ 錯体) を比率 ($x : 1-x$) を変えて混合することにより合成した (cth = 5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclo-tetradecane、dmbq = deprotonated 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone)。得られた固溶体は $[\{\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{RR-cth})\}\{\text{Ga}(\text{SS-cth})\}(\mu\text{-dmbq})](\text{AsF}_6)_3$ (= $[\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}]$ 錯体) である。純粋な $[\text{FeGa}]$ 錯体の単結晶 X 線構造解析を行い、極性構造 ($P2_1$ 空間群) を有していることを示した。磁化率測定と焦電測

定により約 50 K でスピン転移が誘起され、スピン転移温度で $0.48 \mu\text{C cm}^{-2}$ の分極変化が起きることを明らかにした。また、[ZnGa]錯体は[FeGa]錯体結晶と等構造であり、反磁性体であることを示した。次に、固溶体である $[\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}]$ 錯体 ($x = 0.10, 0.20, 0.30, 0.35, 0.40$) の磁化率測定を行い、 $x = 0.10, 0.20, 0.30, 0.35$ の固溶体がスピン転移を示し、[ZnGa]錯体の比率が大きくなるにつれて転移温度が低下することを明らかにした。さらに、焦電測定を行い、電気分極が変化する温度を 50 K から 20 K まで連続的に制御できることを示した。 Zn^{2+} のイオン半径は Fe^{3+} のイオン半径より大きいいため、[ZnGa]錯体の比率が増加するとともに化学的な負の圧力効果により分極スイッチング温度が低下すると結論した。

同様に[FeGa]錯体と $\{\{\text{Fe}(\text{RR-cth})\}\{\text{Cr}(\text{SS-cth})\}(\mu\text{-dhbq})\}(\text{AsF}_6)_3$ 錯体 (= [FeCr]錯体) を混合することにより固溶体 $\{\{\text{Fe}(\text{RR-cth})\}\{\text{Cr}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{SS-cth})\}(\mu\text{-dhbq})\}(\text{AsF}_6)_3$ (= [FeCr_xGa_{1-x}]) を合成した。[FeCr]錯体は[FeGa]錯体結晶と等構造であり、Fe イオンは高スピン状態にあることを明らかにした。また、磁化率測定と焦電測定により[FeCr_xGa_{1-x}]錯体の分極変化温度を固溶体の比率によって制御できることを示した。さらに、[FeGa]錯体と[FeCr_{0.6}Ga_{0.4}]錯体の磁場効果の測定を行い、分極変化を誘起するために必要な磁場の大きさを固溶化により低減できることを示した。

第 3 章では、温度による分極反転を実現するために二種類の複核錯体を混合した固溶体を合成し、分極特性を検討した。二種類の複核錯体の一つは極性構造 ($P2_1$ 空間群) を有する $\{\{\text{Cr}(\text{RR-cth})\}\{\text{Co}(\text{SS-cth})\}(\mu\text{-dhbq})\}(\text{AsF}_6)_3$ 錯体 (= [CrCo]錯体) である。[CrCo]錯体は約 360 K で原子価異性を示し電気分極が変化することが報告されている。もう一方の複核錯体は $\{\{\text{Co}(\text{RR-cth})\}\{\text{Ga}(\text{SS-cth})\}(\mu\text{-dhbq})\}(\text{AsF}_6)_3$ 錯体 (= [CoGa]錯体) であり、[CrCo]錯体結晶と等構造である。[CoGa]錯体は約 190 K で原子価異性を示し電気分極が変化する。[CoGa]錯体と[CrCo]錯体を 1:4 の比率で混合し、固溶体 $\{\{\text{Co}(\text{RR-cth})\}\{\text{Ga}(\text{SS-cth})\}(\mu\text{-dhbq})\}_{0.2}\{\{\text{Cr}(\text{RR-cth})\}\{\text{Co}(\text{SS-cth})\}(\mu\text{-dhbq})\}_{0.8}(\text{AsF}_6)_3$ (= [CoGa]_{0.2}[CrCo]_{0.8} 錯体) を合成した。磁化率の測定により [CoGa]_{0.2}[CrCo]_{0.8} 錯体は約 240 K と約 360 K で磁性が変化し、それぞれ[CoGa]錯体と[CrCo]錯体が次のような原子価異性を示していると結論した: (240 K) $[\text{Co}^{3+}\text{-dhbq}^3\text{-Ga}^{3+}] \rightarrow [\text{Co}^{2+}\text{-dhbq}^2\text{-Ga}^{3+}]$ 、(370 K) $[\text{Cr}^{3+}\text{-dhbq}^3\text{-Co}^{3+}] \rightarrow [\text{Cr}^{3+}\text{-dhbq}^2\text{-Co}^{2+}]$ 。焦電効果の測定により、約 240 K と約 360 K で焦電流が観測され、電流の向きが逆向きであることを明らかにした。さらに、焦電流を積分することにより分極の変化を計算し、温度変化により分極が反転することを示した。すなわち、低温から温度を上げると[CoGa]錯体の原子価異性により 200 K から 300 K にかけて分極が増加し、さらに温度を上げると[CrCo]錯体の原子価異性のために分極が減少し、約 350 K 付近で分極が反転することを明らかにした。

第 4 章では、2-3章の結果を総括した。

以上本研究は、スピン転移や電子移動により双極子モーメントが変化する複核錯体を用いて固溶体を作製することにより、分極の転移温度の連続的制御や分極反転を実現できることを示したものであり、優れた研究業績と認められる。よって、本研究者は博士 (理学) の学位を受ける資格があるものと認める。