

銅-オクタシアノモリブデン錯体薄膜における強誘電的分極反転

Ferroelectric Polarization Inversion

in the Thin Film of Copper-octacyanomolybdate Assembly

東大院理¹ ○(D)池田 侑典¹, 中川 幸祐¹, 井元 健太¹, 中林 耕二¹, 大越 慎一¹,Univ. of Tokyo¹, °Yusuke Ikeda¹, Kosuke Nakagawa¹, Kenta Imoto¹, Koji Nakabayashi¹,Shin-ichi Ohkoshi¹,E-mail: ikeda-y@chem.s.u-tokyo.ac.jp

シアノ基が遷移金属イオン間を架橋した構造を持つシアノ架橋型金属錯体は、遷移金属イオン間にシアノ基を介して働く超交換相互作用やシアノ架橋構造の柔軟性から、新奇物性を兼ね備えた分子磁性体の候補として注目されている[1][2][3][4]。当研究室ではシアノ架橋型金属錯体の一種である銅-オクタシアノモリブデン錯体($\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: **CuMo**)の粉末試料において、光誘起磁化と強誘電性を報告している[5]。また、**CuMo**は溶液中の電気化学反応で電極表面に薄膜として合成することが可能である。本研究において、ITO電極上に電気化学的に合成した**CuMo**薄膜試料についてPUND法を用いた分極測定を行った結果、強誘電的分極反転が観測されたことを報告する。

CuMo薄膜試料は $\text{Na}_3[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が溶解したpH3の硝酸酸性水溶液に+500 mV(vs. Ag/AgCl)の条件で電圧を印加することで Mo^{V} を Mo^{IV} に還元し、作用極上に紫色の薄膜として合成した。元素分析の結果、本薄膜の組成は $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 8.0\text{H}_2\text{O}$ であることがわかった。赤外分光測定の結果から、 Cu^{II} と Mo^{IV} の間をシアノ基が架橋結合していることが示唆された。粉末X線回折測定から、本薄膜はFigure 1で示される構造の微結晶から成ることが示唆された。次に**CuMo**薄膜試料について77 K-210 Kの温度域で分極測定を行った。その結果ヒステリシスループが観測された。さらに**CuMo**薄膜試料の分極反転について詳細に調べるためPUND法を用いた分極測定を行ったところ、 $0.1\text{-}1 \text{ nC/cm}^2$ オーダーの分極反転が観測され(Figure 2)、更にそれがゼロ電場において10 s オーダーの時間をかけて緩和することが明らかとなった。

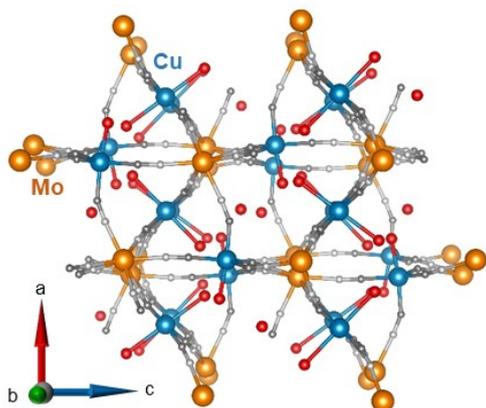


Figure 1. A structure presumable from the PXRD pattern

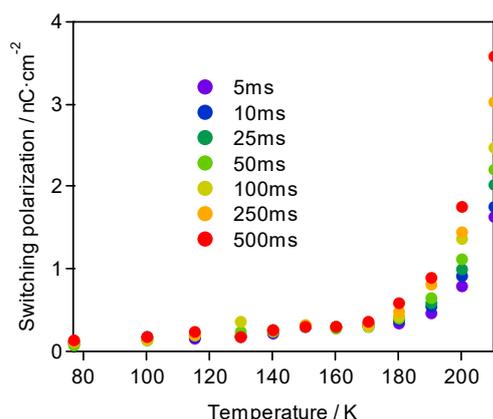


Figure 2. Polarization inversion measured at several temperature and voltage application time

[1] S. Ohkoshi, K. Nakagawa, K. Imoto, H. Tokoro, Y. Shibata, K. Okamoto, Y. Miyamoto, M. Komine, M. Yoshikiyo, A. Namai, *Nat. Chemistry*, 12, 338 (2020). [2] S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Matsuda, H. Takahashi, H. Irie, K. Hashimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 3238 (2007). [3] S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, H. Tokoro, *Nat. Photonics*, 8, 65 (2014). [4] T. Yoshida, K. Nakabayashi, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, A. Namai, K. Imoto, K. Chiba, S. Ohkoshi, *Chem. Sci.*, 11, 8989 (2020). [5] K. Nakagawa, H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Inorg. Chem.*, 47, 10810 (2008).