

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 23 日現在

機関番号：17201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2012

課題番号：22651044

研究課題名（和文） 巨大負熱膨張率・強誘電性をもつマルチ新機能ナノ磁性体の創製

研究課題名（英文） Preparation of multi-functional magnets with ferroelectrics

研究代表者

鄭 旭光 (Xu-Guang Zheng)

佐賀大学・工学系研究科・教授

研究者番号：40236063

研究成果の概要（和文）：結晶を構成している金属イオンはよく電子スピンによる磁気モーメントをもつ（例えば  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  等）。磁気イオンが三角格子または正四面体やカゴメ格子の配置を成す場合、幾何学的フラストレーションによって新奇な電子スピン量子相が期待され、近年物性物理学の大きな関心になっている。近年我々は 2005 年に天然鉱物結晶  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (clinoatacamite) が新しい幾何学フラストレーション磁性物質であることを発見して以来、水酸塩化物シリーズにおける新奇物性を集中的に研究してきた。本研究において上記の水酸塩化物系物質が磁性転移に伴って誘電的異常をしめすことを見出した。磁性を示した水酸塩化物において普遍的に磁気・格子・誘電の相関を示すことを見出した。更に一部の物質において強誘電性と考えられた性質を観察した。磁気秩序のフラストレーションによって、マルチフェロ性質が期待できることを本研究が示した。主要成果は Phys. Rev. B 2013 年 5 月号にて論文公表した [Phys. Rev. B 87, 174102 (2013)]。

研究成果の概要（英文）：Hydroxyl salts of the type  $M_2(\text{OH})_3X$ , and  $M(\text{OH})X$ , where  $M$  represents a transition metal ion and  $X$  represents a halogen ion, widely exist as minerals and were recently reported to be geometrically frustrated magnets. Here we report the finding of ferroelectric response in them. First, we observed strong magnetic-lattice-dielectric couplings in all of them as witnessed during their magnetic transitions at low temperatures. Secondly, we identified apparent ferroelectric responses in the deuterated hydroxyl salts of high crystal symmetries, i.e., rhombohedral  $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Cl}$  and  $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Br}$ , at high temperatures of 220--230 K through an isotope effect. The present work shows that multiferroicity may be a potentially universal phenomenon in magnetic hydroxyl salts. Meanwhile, it provides the first link between magnetic geometric frustration and hydrogen-bonded soft-mode ferroelectrics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	0	2,400,000
2011年度	200,000	240,000	440,000
2012年度	600,000	0	600,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	240,000	3,440,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：新物質、幾何学的フラストレーション、新奇磁気電気特性、マルチフェロ物質

### 1. 研究開始当初の背景

本研究は、当初我々が磁性ナノ粒子において巨大負熱膨張現象の発見に基づき、新しいマルチ新機能をもつ磁性体・デバイスの開発へのアプローチを目的とした。その後、ナノ磁性体の低温での巨大負熱膨張現象は磁性体のナノ化に伴う磁気秩序のフラストレーションによることを解明した。磁気秩序のフラストレーションにより、強誘電的な性質が出現し、強誘電的な電気分極により結晶格子の格子定数が増大するという新規メカニズムを見出した。その後、このメカニズムに基づき、ナノ磁性体のみならず幾何学的フラストレーション物質群における磁性と強誘電性の同時発現という新規マルチフェロ性の物質探索と研究を進めてきた。

### 2. 研究の目的

結晶を構成している金属イオンはよく電子スピンによる磁気モーメントをもつ（例えば  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  等）。磁気イオンが三角格子または正四面体やカゴメ格子の配置を成す場合、幾何学的フラストレーションによって新奇な電子スピン量子相が期待され、近年物性物理学の大きな関心になっている。佐賀大一産総研グループは 2005 年に天然鉱物結晶  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (clinoatacamite) が新しい幾何学フラストレーション磁性物質であることを発見して以来、水酸塩化物シリーズにおける新奇特異磁性を集中的に研究してき

た。

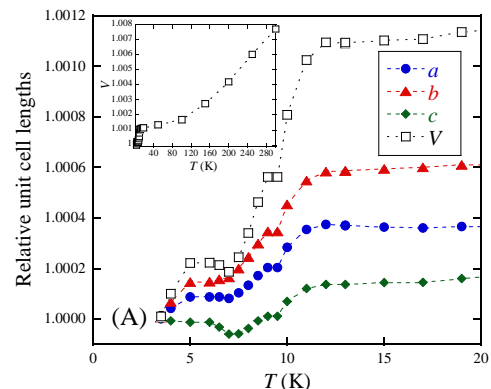
磁気秩序のフラストレーションにより強誘電的な性質が出現することを目指して、上記の水酸塩化物系磁性物質における強誘電性発現を研究目的とした。

### 3. 研究の方法

各種水酸塩化物を水熱法等により合成し、放射光 X 線回折等により各温度での結晶構造を解析し、磁化率測定により磁気転移温度を決定した。更に、誘電率測定により誘電異常を見出し、強誘電分極測定により強誘電特性の評価を行った。

### 4. 研究成果

本研究では水酸塩化物の磁性・誘電性・結晶構造特性を系統的に評価した。その結果、磁性を示した水酸塩化物において普遍的に磁気・格子・誘電の相関を示すことを発見した（図 1 と図 2 にこれらの相関関係の実証データを示す）。



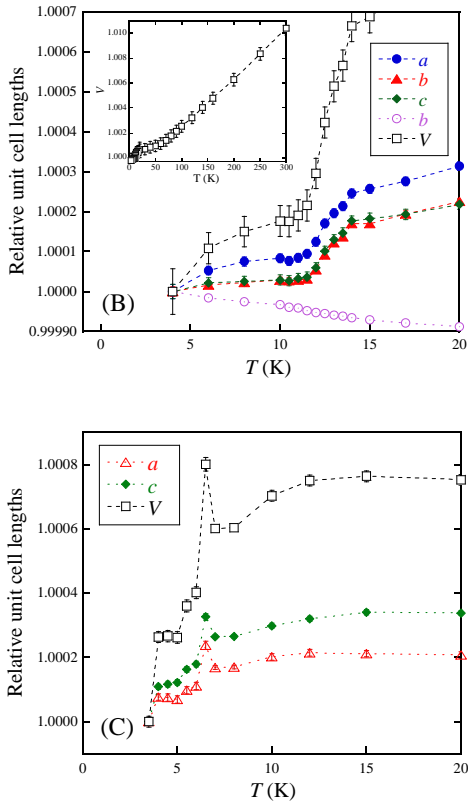


図1 代表的物質(A) Atacamite  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , (B)  $\text{Cu(OH)Cl}$ , 及び (C) rhombohedral  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  の格子変化.

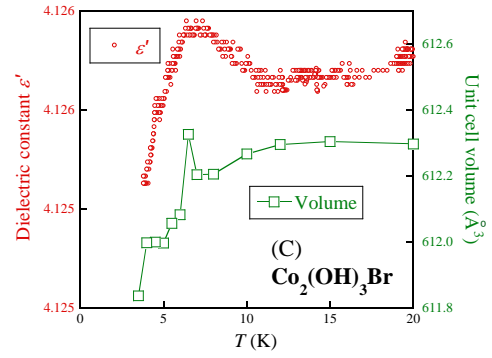
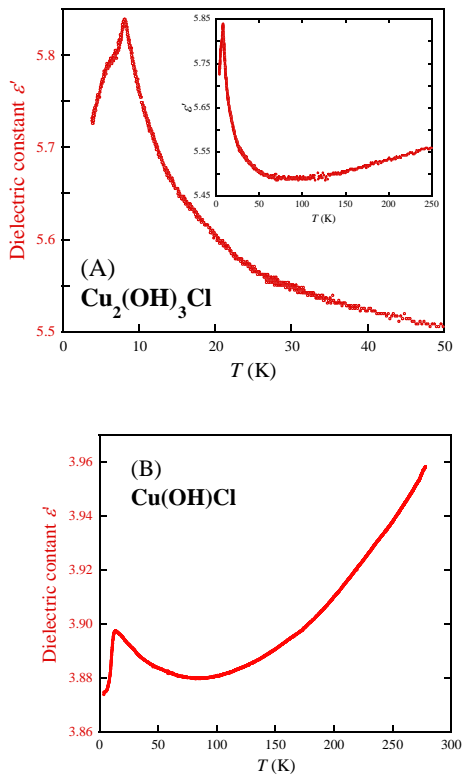


図2 代表的物質(A) Atacamite  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , (B)  $\text{Cu(OH)Cl}$ , 及び (C) rhombohedral  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  の誘電率変化.

更に一部の物質において強誘電性と考えられた性質を観察した (図3、図4)。得られた主要成果は Phys. Rev. B 2013年5月号にて論文公表した。

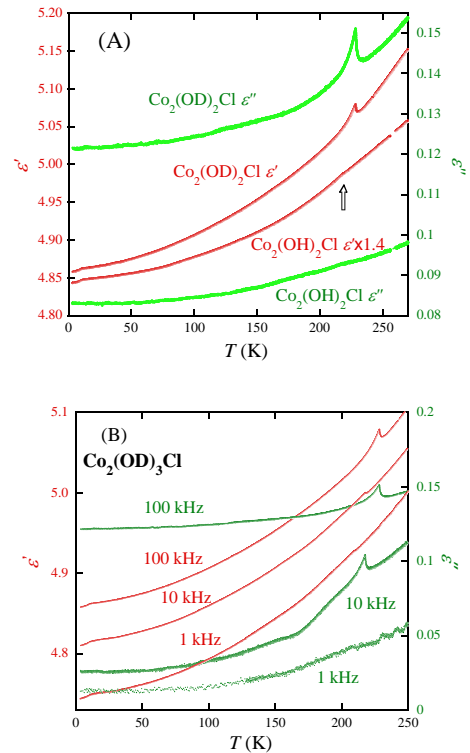


図3  $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Cl}$  において強誘電性を示す誘電率測定結果.

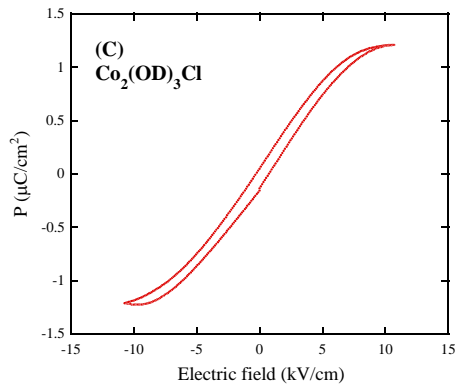


図4 Co<sub>2</sub>(OD)<sub>3</sub>Clにおける強誘電性測定。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

(1) X. G. Zheng, M. Fujihara, S. Kitajima, M. Maki, K. Kato, M. Takata, and C. N. Xu, Strong magnetic-dielectric-lattice coupling in transition metal hydroxyhalides and ferroelectric response in rhombohedral Co<sub>2</sub>(OD)<sub>3</sub>X (X=Cl, Br). Phys. Rev. B 87, 174102 (2013). **審査あり**

(2) X.G. ZHENG, H. Kubozono, M. Fujihara, M. Hagihara, H. Yamada, C.N. Xu, K. Kato, Jungeun Kim, M. Takata, Reversed thermal expansion in magnetic nanocrystals, Proceedings of The Eighteenth Annual International Conference on COMPOSITES/NANO ENGINEERING ICCE-18, Vol. 18, pp. 61-864 (2010). **審査あり**

[学会発表] (計2件)

1. 鄭旭光, 藤原理賀, 北島成人, 水酸ハロゲン化物 M<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>X (M:遷移金属、X:ハロゲン)における普遍的な磁気・格子・誘電相関, 2012年3月27日於日本物理学会2012年年会 関西学院大学

2. X.G. ZHENG (invited), Thermal expansion in magnetic nanocrystals, International Conference on Composites and Nano Engineering (ICCE-18), July 4-10, 2010, Anchorage, Alaska, USA.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]  
ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

鄭旭光 (Xu-Guang Zheng)  
佐賀大学・工学系研究科・教授  
研究者番号：4 0 2 3 6 0 6 3

(2) 研究分担者

なし

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：