

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：17201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630128

研究課題名(和文)自然反応の模擬・進化による金属表面上強誘電性膜の直接形成

研究課題名(英文)Directly forming ferroelectric thin films on metal surfaces by simulating erosion

研究代表者

鄭 旭光 (Zheng, Xu-Guang)

佐賀大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40236063

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：金属水酸塩化物系化合物は基礎金属化合物であり、自然界では広く存在し、例えばその一つのCu₂(OH)₃Clは銅緑として自由の女神や古い銅像の表面に生じる。最近、我々は金属水酸塩化物が新規強誘電性を示すことを発見した。本提案研究では自然反応の模擬によって、電子デバイス化と生体工学に応用可能な強誘電性膜の金属基板上直接形成の技術の確立を目指した。

本研究では様々な酸性溶液中における金属の腐食挙動を実験によって調べ、電気化学条件を制御することによって金属表面に水酸塩化物の膜の作製に成功した。今後常温で発現する強誘電性水酸塩化物膜の直接形成を実施し生体親和型強誘電性膜の直接形成技術へ発展させる。

研究成果の概要(英文)：Hydroxyl salts of the type M₂(OH)₃X (X = Cl, Br, or I) have been known for a long time. The most familiar might be the hydroxyl chloride Cu₂(OH)₃Cl (atacamite), which forms naturally on copper and bronze as a green patina and is widely recognized as imparting the characteristic hue to the Statue of Liberty. It may also exist as bio-minerals in living organisms such as in the jaws of the marine bloodworm and crocodile. Recently, we found ferroelectricity in some hydroxyl salts. On these backgrounds, by simulating the natural erosion, this research aimed at directly forming ferroelectric thin films of hydroxyl salts on metal surfaces, which can be developed into an easily-applicable technology for bio-friendly electronics.

Through investigating the erosion behaviors of metals in various acid environmental conditions, we have succeeded in directly forming thin films of hydroxyl salts on metal surfaces by erosion. Further development can be expected.

研究分野：物性物理学

キーワード：水酸塩化物 薄膜形成 強誘電体 腐食

1. 研究開始当初の背景

$M_2(OH)_3X$ (M が遷移金属、X がハロゲンイオン Cl^- , Br^- , I^-) との化学式で表記される遷移金属水酸塩化物系化合物は基礎金属化合物であり、自然界では広く存在する。各種遷移金属のバラエティに富み、結晶構造も同じ化学式でありながら数多くの異形体構造を持つ。例えば、Cu イオン系の正方晶四面体構造 atacamite $Cu_2(OH)_3Cl$ はチリのアタカマイト地方のような酸性の砂漠で大量に存在し、銅緑として自由の女神や古い銅像の表面に生じることも知られている。電子回路用基板の銅配線の表面で腐食によって生じることも確認され、実際申請者が長年掛けていた銅合金のメガネ縁にも銅緑が生じていた。当研究室では銅と酸性水溶液から水熱法を用いて世界で初めての単結晶も成長できた。要するに酸性が腐食的含水環境でどこでも生じる化合物である。面白いことに、海中生物やワニ等の両生類においても生体鉱物として存在し、歯の強度と固さを強化する効果を発揮する[Science 298, 389(2002) & 298, 1892 (2002)]。もちろん生体に無毒無害である。

特に最近我々は磁気遷移金属 (M = Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} 等) の場合、水酸塩化物 $M_2(OH)_3X$ 物質群が新規磁性物質であると同時にマルチフェロ新型強誘電性の可能性を示した。

2. 研究の目的

本提案研究では、水酸塩化物は、室温でも新型強誘電性を発現する可能性が高いこと、金属の腐食という自然反応の模擬・進化によって簡便に合成ができること、これらの物質が

生体親和性をもつことに着目し、自然反応の模擬・進化によって、電子デバイス化と生体工学に応用可能な強誘電圧電性膜の金属基板上直接形成の技術の確立を目指す。水酸塩化物は古くから知られていた物質でありながら、本提案研究のような新機能発現は初めての試みであり、金属基板上直接形成の技術開発も初めての試みである。金属基板上強誘電体を直接形成することによって集積回路化へ進むことも可能になる。

3. 研究の方法

まず、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、ラマン分光、中性子実験、誘電測定等により物性評価を行い、結晶構造と強誘電性との相関を調査した。更に、電気化学的な手法を組み入れて金属基板上に水酸塩化物系新型強誘電圧電膜を直接形成し、誘電特性を評価した。

4. 研究成果

まず研究の第一ステップとして水酸塩化物の結晶構造と強誘電性の相関を解明し、対称性の高い結晶構造 (図 1) において、水素・重水素の秩序化が強誘電転移をもたらすことを見出した (図 2)。

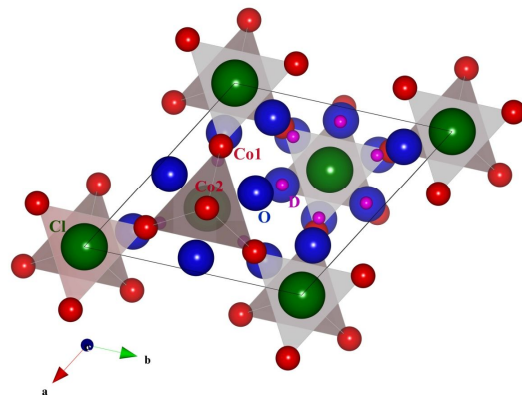


図 1 $Co_2(OH)_3Cl$ 等の R-3m 系物質の構造

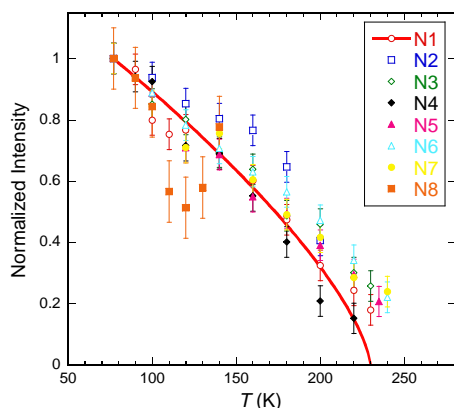


図2 重水素関連ラマン分光モードの変化が示す強誘電相転移

更に、本提案研究では金属の腐食によって自然に水酸塩化物ができる特性、及びこれら物質の生体親和性を重視し、自然反応の模擬・進化によって、電子デバイス化と生体工学に応用可能な強誘電圧電性膜の金属基板上直接形成の技術の確立を目指した。

本研究では様々な酸性溶液中における金属の腐食挙動を実験によって調べ、電気化学法を用いた腐食において条件を細かく制御することによって金属表面に水酸塩化物の膜の作製に成功した(図3)。銅水酸塩化物である clinoatacamite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ の薄膜-厚膜の作製法を確立しており、新奇強誘電現象を示したコバルト水酸塩化物の膜生成法も獲得した。

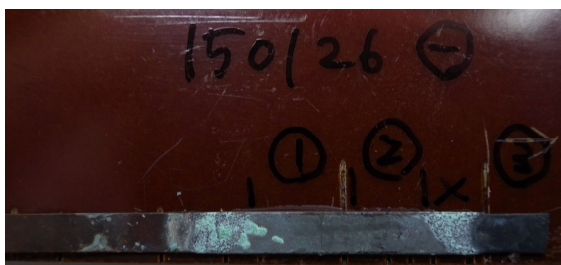


図3 腐食でできた銅水酸塩化物の厚膜

今後より高温で発現する強誘電性水酸塩化

物膜の直接形成を実施し生体親和型強誘電圧電膜の直接形成技術へ発展させる。

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 1 件)

Meng, Dong-Dong; Zheng, Xu-Guang; Liu, Xiaodong; Xu, Xingliang, Deuterium ordering found in new ferroelectric compound $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Cl}$, Materials Research Express (印刷中), 審査あり

[学会発表](計 4 件)

徐興亮, 大藤あゆみ, 堺康成, 鄭旭光, 郭漢杰, 渡辺功雄, 水酸塩化物のマルチフェロのメカニズム研究, 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 03 月 27 日~2014 年 03 月 30 日, 東海大学。

孟冬冬, 鄭旭光, 郭其新, 新奇強誘電性を示す水酸塩化物 $\text{Co}_2(\text{OH}[\text{D}])_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) のラマン分光特性, 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 03 月 27 日~2014 年 03 月 30 日, 東海大学。

鄭旭光, 徐興亮, 孟冬冬, 大藤あゆみ, 堺康成, 郭其新, 郭漢杰, 渡辺功雄, μSR とラマン測定による水酸塩化物 $\text{Co}_2(\text{OH}[\text{D}])_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) のダイナミクス研究 新規誘電特性のメカニズム解明に向けて, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 09 月 07 日~2014 年 09 月 10 日, 中部大学春日井キャンパス。

X.G. Zheng , Newly found multiferroic properties of hydroxyl salts $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{X}$, 2014 EMN Summer Meeting (招待講演), 2014年06月09日~2014年06月12日, Cancun, Mexico.

〔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：
出願年月日：
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：