

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289092

研究課題名(和文)新奇量子原子効果に起因する新型マルチフェロ強誘電体の開発と機構解明

研究課題名(英文) Study of a new quantum atomic effect and development of new multiferroic materials

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) 12,100,000円

研究成果の概要(和文)：水酸塩化物は自由の女神像などにみられる銅緑である $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ を代表に、天然に広く存在する。近年我々はこれら水酸塩化物質群において、新規量子磁性及び磁気・格子と誘電性の普遍的な相関を見出し、中でも六方晶系の $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Cl}$ と $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Br}$ 両物質で強誘電性を発見した。本研究は、このマルチフェロ的と思われる強誘電性のメカニズム解明と一般への応用の可能性の開拓を目的に実施した。新奇強誘電性が水素原子の量子原子効果に深く関わっており、水素・重水素原子の臨界減速によることを解明した。また、薄膜化に成功し、強誘電膜として利用できることを示した。原理的に広範な物質へ応用できることも見出した。

研究成果の概要(英文)：Hydroxyl salts  $\text{M}_2(\text{OH})_3\text{X}$ , where M represents a d-electron magnetic ion such as Cu, Co, Ni, Mn, or Fe and X represents the halogen ions Cl, Br, or I have been known for a long time. In recent years, these hydroxyl salts have attracted attention because our finding of their geometrically frustrated magnetism. Our latest finding was the ferroelectric-like responses in the deuterated hydroxyl salts with the highest crystal symmetry, i.e., rhombohedral  $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Cl}$  and  $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Br}$ , at temperatures of 220-230 K through an isotope effect, showing phenomenological similarity to proton type ferroelectricity. This research involved an extensive study of hydroxyl salts utilizing muon-spin-relaxation ( $\mu\text{SR}$ ), NMR, Raman spectroscopy and neutron diffraction, supplemented by dielectric constant, magnetic susceptibility and heat capacity measurements, and has revealed a unique multiferroic system with deuterium-order-type ferroelectricity correlated to the geometrically frustrated magnetism.

研究分野：物性物理学、材料工学

キーワード：水素原子量子効果 強誘電性 水酸塩化物 マルチフェロ

## 1. 研究開始当初の背景

物質の結晶構造と物質の電気・磁気等の諸性質との相互関係の解明は一貫して固体物理/エレクトロニクス・化学・材料科学での共通基本目標である。その中で近年、電氣的磁氣的相互作用と結晶格子との本質的な不両立性に起因する幾何学的フラストレーションが脚光を浴び、挑戦的な成長分野に発展し続けている。幾何学的フラストレーションの研究は、“スピン・アイス”、“スピン液体”状態や磁気モノポールのようなまったく新奇な磁性状態の発見を生みだし、さらに高温超電導のメカニズム解明、リラクサ型強誘電体、マルチフェロ材料、巨大磁気抵抗、異常ホール効果などの新規電気電子物性材料開発への発展を見せている。

新規電子材料として、磁気秩序と自発電気分極が同時に発生するマルチフェロ強誘電体が大変期待されている[Nature Mater. 6, 13-20 (2007)等の解説]。マルチフェロ物質は、電気による磁気の制御、磁気による電気特性の制御を可能にし、今までの強誘電材料や磁性材料に無かった斬新かつ広範な応用が期待される。

## 2. 研究の目的

近年我々は水酸塩化物  $M_2(\text{OH})_3X$  物質群( $M$  が  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  等の磁気イオン、 $X$  がハロゲンイオン  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )が新規量子磁性物質であることを発見した(Physical Review Letters 95, 057201 (2005)、Physical Review Letters 97, 247204 (2006)等の公表論文)。最近になってこの物質群において磁気・電荷の強い相関があることに着目し、元素と格子制御により幾何学的フラストレーションに関連した新規マルチフェロ強誘電性の発現を目指した。本研究では、培ってきた豊富な水酸塩化物合成経験とノウハウを活用し新構造物質を創製し、強誘電体を中心

とした新物性創出とともに、新型マルチフェロ強誘電性の機能解明を行うことを目的とした。

## 3. 研究の方法

$M_2(\text{OH})_3X$  水酸塩化物系は物質が豊富で磁気・格子・誘電性相関が普遍的に存在することを把握した。これら多数の物質において磁気イオン・非磁性イオンの元素置換によって、四面体・カゴメ格子のような磁気イオンの格子制御を行って、新規強誘電性の発現のための条件調査と物質制御を行った。

磁性、比熱、誘電率及び強誘電性の評価、放射光 X 線、中性子構造測定等の複数手段を用いて新型マルチフェロ強誘電体の機構解明を行った。

## 4. 研究成果

水酸塩化物において磁気・格子と誘電性の相関が普遍的に存在することを見出し、中でも六方晶系の  $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Cl}$  と  $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Br}$  両物質でマルチフェロ的と思われる強誘電性を発見した。本研究は、強誘電転移における顕著な水素の同位体効果から新奇強誘電性が水素原子の量子原子効果に深く関わっていると推察できたことから始まり、ミュオンスピン緩和によって重水素の核磁気を通して重水素のダイナミックスを調べたところ、 $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Cl}$  で重水素の核磁場の時間変動率が強誘電転移に向ってダイナミックな変動から著しく緩慢になることが判明した。NMR 実験でもこの結果が支持された。このように量子原子効果を直接実証し、水素・重水素原子の critical slowing(臨界減速)と新奇強誘電性が同時に出現することが判明した。磁性イオン  $\text{Co}^{2+}$ 間磁気相関も同時に発達するマルチフェロ強誘電体であることが明らかとなった。また、ラマン分光や中性子散乱などの測定で検証し、上記マルチフェロ性を支持する結果を得ている。一方、ラマン分光測定は上

記相転移について  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  と  $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Cl}$  での対照的な結果を得た。重水素化した  $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Cl}$  では強誘電転移に際し新しいフォノン群が現れるのに対し、 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  では相転移が不完全でかつより低い温度で起こっていることが判明した。更に粉末中性子回折により、 $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Cl}$  では強誘電転移温度 230K 近傍で構造相転移の可能性が示唆されることが判明した。低温構造では酸素重水素の対称性が下がり強誘電的自発分極を生み出せる。これにより、水酸塩化物での新奇強誘電性が説明できる。本研究実施の結果、新奇強誘電性が水素原子の量子原子効果に深く関わっており、水素・重水素原子の臨界減速によることを解明した。以上の結果は原理的に広範な物質へ応用できると思われる。

また、上記物質の薄膜形成に成功し、強誘電膜として利用できる見通しが成立した。

## 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9件、すべて査読あり)

- 1 . Critical slowing of quantum atomic deuterium/hydrogen with features of multiferroicity in the geometrically frustrated system  $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Cl}/\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$   
Xing-Liang Xu, Dong-Dong Meng, Xu-Guang Zheng, Ichihiko Yamauchi, Isao Watanabe, and Qi-Xin Guo  
Physical Review B 95, 024111 (2017) 1-10.
2.  $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ : A Multipiezo Material with Simultaneous Piezoelectricity and Sensitive Piezoluminescence  
Dong Tu, Chao-Nan Xu, Akihito Yoshida, Masayoshi Fujihala, Jou Hirotsu, and Xu-Guang Zheng  
Adv. Mater. 29,1606914 1-4 (2017).
3. Spin order in the Heisenberg kagome

antiferromagnet  $\text{MgFe}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$

M. Fujihala, X. G. Zheng, S. Lee, T. Kamiyama, A. Matsuo, K. Kindo, T. Kawae,  
Physical Review B 96, 144111 1-9 (2017).

4. Utilizing muon-spin-relaxation to probe ferroelectric transition in hydroxyl salt  $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Cl}$

Xing-Liang Xu, X. G. Zheng, Isao Watanabe,  
Ferroelectrics, Volume 505, 2016 - Issue 1 (2016) 141-146

5. Deuterium ordering found in new ferroelectric compound  $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Cl}$

Meng, Dong-Dong; X. G. Zheng, Liu, Xiaodong; Xu, Xingliang; Guo, Qixin,  
Materials Research Express ( IOPscience ) 2, 076101 1-7 (2015)

6. Unconventional spin freezing in the highly two-dimensional spin-1/2 kagome antiferromagnet  $\text{Cd}_2\text{Cu}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : Evidence of partial order and coexisting spin singlet state on a distorted kagome lattice

Masayoshi Fujihala, Xu-Guang Zheng, Hiroki Morodomi, Tatsuya Kawae, Akira Matsuo, Koichi Kindo, and Isao Watanabe  
Phys. Rev. B 89, 100401(R) 1-5 (2014)

7. Investigation of the multiferroic transition in  $\text{CuO}$  single crystal using dielectric and Raman spectroscopy measurements

D. Meng, X. G. Zheng, X. Xu, J. Nakauchi, M. Fujihala, X. Liu, Q. Guo, and M. Maki,  
JPS Conf. Proc. 3, 014039 1-6 (2014).

8. Investigation on the Fano line shaped Raman modes of the Hydroxyl and Deuteroyl Cobalt Chlorides

Xiaodong Liu, Dongdong Meng, Xuguang Zheng, Xingliang Xu and Sen Gao  
Advanced Materials Research 1015, pp 548-552 (2014)

9. Factor Group Analysis on the Deformed Pyrochlore-structure Hydroxyl Transition Metal Halides

Xiaodong Liu, Sen Gao, Dongdong Meng, Xuguang Zheng and Xingliang Xu

Advanced Materials Research 1015, pp 553-556 (2014)

[学会発表](計 23 件)

1. (招待講演)  $\text{LiNbO}_3\text{:Pr}^{3+}$ : A Multipiezo Material with Simultaneous Piezoelectricity and Sensitive Piezoluminescence, X.G. Zheng, The 3rd International Conference on Mechanoluminescence and Novel Structural Health Diagnosis (ML-3), December 15-17, 2017, Hong Kong.
2. (基調講演) Unconventional magnetism & ferroelectricity of hydroxyl salts uncovered by  $\mu\text{SR}$ , X.G. Zheng, Work shop on  $\mu\text{SR}$  application, Dec. 13, 2017, Dongguan, China.
3. 粉末中性子回折とミュオンスピン回転による三角格子物質  $\text{CuODCl}$  の磁気構造決定 鄭旭光 山内一宏 Sanghyun Lee, 鳥居周輝, 神山崇 日本物理学会 2017 年秋季大会 2017 年 9 月 24 日 岩手大学
4. Observation of critical slowing of quantum atomic H/D in hydroxyl salts.  $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{X}/\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{X}$  [X=Cl, Br], X.G. Zheng, X.L. Xu, I. Watanabe, The 14th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance ( $\mu\text{SR}2017$ ), 25-30 June 2017, Hokkaido University.
5. A novel approach to ferroelectrics study utilizing muon-spin-relaxation, X. L. Xu, X. G. Zheng, I. Yamauchi, I. Watanabe, The 1st Asian Applied Physics Conference, Tsushima Civic Center, Tsushima, Japan, Dec. 3-4, 2016.
6. (招待講演) Mechanism Study for New Ferroelectric Transition in Hydroxyl Salt  $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Cl}$ , X.G. Zheng, International Conference on Technologically Advanced Materials and Asian Meeting on Ferroelectricity (ICTAM-AFM10), 07-11 Nov 2016, New Delhi, India.
7. Cu 2p-1s X 線発光分光による硫化銅鉱物  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  の金属半導体転移の研究 佐藤仁, 長崎俊樹, 田中博己, 末國晃一郎, Awabaikeli Rousuli, 中村将吾, 河村直己, 鄭旭光, 藤井武則, 高畠敏郎, 生天目博文, 谷口雅樹 日本物理学会 2016 年年会 2016 年 3 月 21 日 東北学院大学泉キャンパス
8. CuO における超高速格子ダイナミクス 澤田幸宏, 守安毅, 鄭旭光, 河本敏郎 日本物理学会 2016 年年会 2016 年 3 月 21 日 東北学院大学泉キャンパス
9. (招待講演) New Multiferroic Property in Hydroxyl Salts, BIT's 2nd World Congress of Smart Materials - 2016 WCSM2016, X.G. Zheng, Singapore, Mar.4-6.
10. Mechanism study for ferroelectric response in transition metal hydroxyhalides  $\text{Co}_2(\text{OH}[\text{D}])_3\text{Cl}$  by  $\mu\text{SR}$ , X. L. Xu, X. G. Zheng, I. Watanabe, RIKEN-RAL Muon Facility 25-Years Operation Celebration and Users Meeting, RIKEN Wako Campus, Feb. 16, 2016.
11. 新奇誘電特性を示す水酸塩化物  $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Cl}$  の高分解能中性子回折と構造解析 II 山口悟志, 岡優希, 大藤あゆみ, 徐興亮, 鄭旭光, Sanghyun Lee, Ping

- Miao, 鳥居周輝, 神山崇 日本物理学会  
2015 年秋季大会 2015 年 9 月 18 日 関  
西大学千里山キャンパス
12. ラマン分光測定による水酸塩化物  
 $\text{Co}_2(\text{OH}[\text{D}])_3\text{Cl}$  の新規誘電機構の解明 II  
孟冬冬, 鄭旭光, 郭其新 日本物理学会  
2015 年秋季大会 2015 年 9 月 18 日 関  
西大学千里山キャンパス
  13.  $\mu\text{SR}$  による水酸塩化物  
 $\text{Co}_2(\text{OH}[\text{D}])_3\text{X}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$  のマルチフェロ機  
構の解明 徐興亮, 鄭旭光, 郭漢杰, 渡  
辺功雄 日本物理学会 2015 年秋季大会  
2015 年 9 月 18 日 関西大学千里山キャン  
パス
  14. アタカマイト  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の極低温交流磁  
化率測定 田中直生, 諸富大樹, 稲垣祐  
次, 河江達也, 鄭旭光, 萩原雅人 日本  
物理学会 2015 年秋季大会 2015 年 9 月  
16 日 関西大学千里山キャンパス
  15. (招待講演) CROSSroads 第 15 回「物質  
の構造と機能」誘電異常に伴う水酸塩化  
物系の微小構造変化 鄭旭光  
2015.9.7-8 東海
  16. New Ferroelectric Transitions in  
Magnetic Hydroxyl Salts  $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Cl}$   
and  $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Br}$ , X.G. Zheng, X.L. Xu,  
D.D. Meng, S. Yamaguchi, A. Ohfuji, M.  
Maki, Q.X. Guo, I. Watanabe, S.H. Lee,  
P. Miao, S. Torii, T. Kamiyama, C.N. Xu,  
4th International Conference on New  
Frontiers in Physics (ICNFP2015), 23  
August, 2015, Conference Center of the  
Orthodox Academy of Creta, Greece.
  17. ラマン分光測定による水酸塩化物  
 $\text{Co}_2(\text{OH}[\text{D}])_3\text{Cl}$  の新規誘電機構の解明  
孟冬冬, 鄭旭光, 郭其新 日本物理学会  
2015 年会(早稲田大学) 2015 年 3 月 2  
3 日
  18. 三角格子物質  $\text{Cu}(\text{OD})\text{Cl}$  の中性子回折実  
験と磁気構造解析 山口悟志, 大藤あゆ  
み, 徐興亮, 鄭旭光, Sanghyun Lee, Ping  
Miao, 鳥居周輝, 神山崇 日本物理学会  
2015 年会(早稲田大学) 2015 年 3 月 2  
1 日
  19. (招待講演) Newly found multiferroic  
properties of hydroxyl salts  $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{X}$ ,  
X.G. Zheng, 2014 EMN Summer Meeting,  
June 9<sup>th</sup>-12<sup>th</sup>, 2014, Cancun, Mexico.
  20.  $\mu\text{SR}$  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 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, 日本物理学会 2014 年秋季大会(中  
部大学) 2014 年 9 月 8 日
  21. 新規誘電特性を示す水酸塩化物  
 $\text{Co}_2(\text{OD})_3\text{Cl}$  の高分解能中性子回折と構造  
解析 山口悟志, 大藤あゆみ, 徐興亮,  
鄭旭光, Sanghyun Lee, 鳥居周輝, 神  
山崇 日本物理学会 2014 年秋季大会  
(中部大学) 2014 年 9 月 7 日
  22. Raman spectroscopic study of  
antiferromagnet clinocatacamite  
 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , D.D. Meng, X.D. Liu, X.G.  
Zheng, The OIST International Workshop  
on Novel Quantum Materials and Phases  
(NQMP 2014) (Okinawa Institute of  
Science and Technology Graduate  
University), May 14-17, 2014.
  23. Magnetic transition in  
spin-tetrahedron paratacamite, X.L.  
Xu, M. Fujihala, X.G. Zheng, The OIST  
International Workshop on Novel  
Quantum Materials and Phases (NQMP  
2014) (Okinawa Institute of Science  
and Technology Graduate University),  
May 14-17, 2014.
- [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 (ZHENG, Xu-Guang)

佐賀大学・工学系研究科・教授

研究者番号：40236063

### (2) 研究分担者

真木 一 (MAKI, Makoto)

佐賀大学・工学系研究科・准教授

研究者番号：10359945

山内 一宏 (YAMAUCHI, Ichihiro)

佐賀大学・工学系研究科・特任助教

研究者番号：60444395

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

### (4) 研究協力者

( )

孟 冬冬 (MENG, Dong-Dong)

徐 興亮 (XU, Xing-Liang)

山口 悟志 (YAMAGUCHI, Satoshi)

大藤 あゆみ (OFUJI, Ayumi)

岡 優希 (OKA, Yuki)

中庭 翔 (NAKANIWA, Shou)

柳瀬 拓哉 (YANASE, Takuya)

沼野 壮 (NUMANO, Takeshi)

湯浅 貴裕 (YUASA, Takahiro)