

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2015～2016
課題番号：15K13831
研究課題名（和文）ナノ・メタマテリアル中に発現するラビリンス型強誘電分極とその微視形状・力学設計

研究課題名（英文）Labyrinth-type ferroelectric polarizations in nano-metamaterials and their design from microstructures and mechanics

研究代表者
嶋田 隆広（Shimada, Takahiro）
京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：20534259
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）：本研究では、ナノ・メタマテリアル中に発現するラビリンス型などの特異な強誘電分極秩序とその力学・電気応答特性について解析を行った。メタマテリアルの微視的内部形状に応じて、交差型、渦型、ラビリンス型などの多様な分極秩序が発現し得ることを示した。また、それらの幾何学的特徴から、4つのグループに分類できることを示した。このような特異な分極秩序の発現に伴い、均質材とは真逆の力学応答や、電場に対する多自由度のヒステリシス応答などの新たな特性が発現することを示した。

研究成果の概要（英文）：In this study, unique ferroelectric polarization patterns emerged in nano-metamaterials and their mechanical and/or electric responses are investigated. A variety of polarization ordering, such as cross-, vortex-, and labyrinth-types, can be emerged in nano-metamaterials depending on their microstructures. These unique polarization patterns can be mainly classified into 4 groups. Associated with the emergence of unique polarizations, novel properties such as electro-mechanical response opposite to homogeneous counterparts and multi-hysteresis loops via electric field can be emerged.

研究分野：工学

キーワード：メタマテリアル ポーラス材 強誘電体 マルチフィジックス特性 Phase-Field法 自由エネルギー
ナノ構造 Landau理論

1. 研究開始当初の背景

強誘電(圧電)材料は、ナノ・バイオ機械システムや高密度記録媒体、燃料電池など次世代ナノ・生体・エネルギー科学技術の基幹を成す最重要材料である。この次世代技術実現のため、ナノレベルの単一要素に多様かつより高度な機能を付与することが求められている。研究代表者は、ナノスケール材料の強誘電性を原子/電子レベルから解明する研究に従事しており、ナノ要素の低次元形状(薄膜やワイヤ等)によって特殊な強誘電分極が発現することを明らかにしてきた。

さて、メタマテリアルは内部にナノスケールの多孔質的な微視形状を有することが特徴であり、複雑な形状のナノ要素が密接に配列・連結した構造として捉えることができる。研究代表者は上述の研究過程で、ナノ要素間には強い非線形相互作用が存在することを示しており、ナノ要素の密接かつ周期的な配列・連結により構成されるメタマテリアルでは、均質材とは全く異なる強誘電特性が現れることに気付いた。この発現に伴って多重ヒステリシス応答など均質材では見られなかった新しい機能が現れることも考えられる。さらに、メタマテリアルの内部形状や体積比などによって異なる多様な機能が発現することも考えられ、より詳細な特性や発現機構の解明が急務である。

他方で、研究代表者は、ひずみ負荷による強誘電特性や磁性の変化(マルチフィジックス特性)とその原理究明を行っており、負荷ひずみによって強誘電特性を力学的に制御し、従来以上に引き出すことが可能である。これらを勘案すれば、メタマテリアルの微視的内部形状によって、通常存在し得ない分極パターンや新奇特性・機能を創出できること、負荷ひずみによってその新機能を力学的に制御・設計することが可能となる。

2. 研究の目的

本研究では、大規模計算を可能にする計算機システムを構築し、メタマテリアルの微視的内部形状に強く依存して現れる特有の分極パターンやその発現機構を解明することを目的とする。さらに、負荷ひずみとの連動作用(マルチフィジックス特性)を究明することで、この機能を力学的に制御するための基礎の解明をめざす。

3. 研究の方法

大規模解析のための解析プログラムとそれを実現する並列計算機を構築し、アルキメデス格子によって分類される11種の基礎的メタマテリアル構造に対して解析を実施することで、その微視的構造がもたらす分極パターンと形成機構を明らかにする。

4. 研究成果

本研究では、ナノ・メタマテリアル中の強誘電分極分布に関する解析を実施した。メタ

マテリアルの微視的内部形状は多数存在するが、アルキメデス格子の概念を導入することで系統的に分類・整理できることに着目し、これらの11格子について特に詳細な解析を実施した。その結果、メタマテリアルの内部形状に依存して、交差型、渦型、ラビリンズ型など、特徴的な分極パターンが形成されることが明らかになった。さらに、分極パターンの幾何学的特徴に応じて、大きく4つのグループに分類できることを明らかにした。図1は、それら4つの特徴的分極パターンの代表例を示す。図1(a)に示す比較的単純な形状である三角格子ナノ・メタマテリアルでは、各構成格子に長手方向の直線的な分極が現れており、それらが格子連結部分で流線状に分布する形状をとる。結果、格子内を分極が滑らかに流れるよう分布する。一方、図1(b)に示すCaVO格子に代表されるグループでは、一部の格子内に渦状の分極が形成される。すなわち、直線と渦状の分極の複合構造によって構成されており、図1(a)のグループと異なって分極は流れと淀みを形成している。

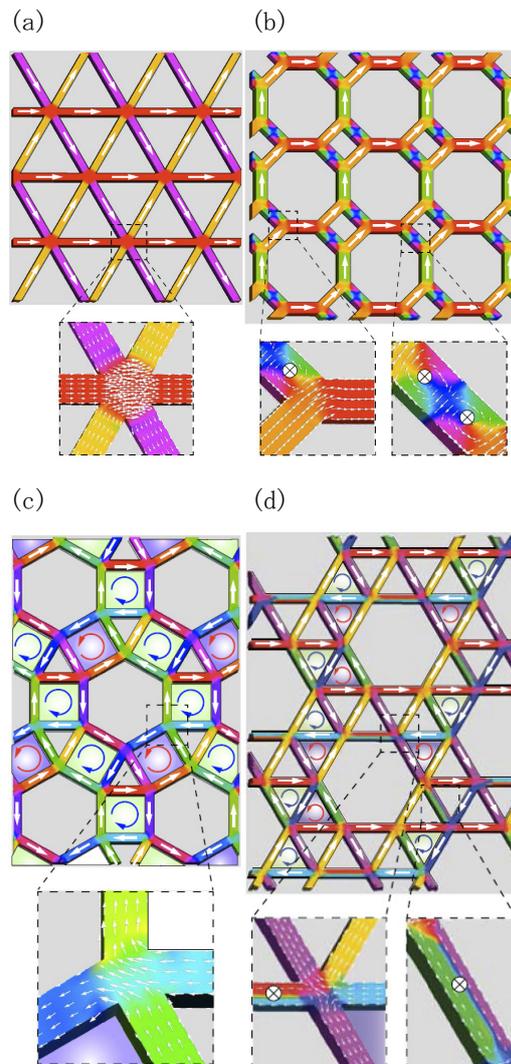


図1. ナノ・メタマテリアル中の強誘電分極パターン。(a)三角格子、(b)CaVO格子、(c)Bounce格子、(d)Maple Leaf格子。

一方、図 1(c)に示す Bounce 格子に代表されるグループでは、格子内の形成される直線的分極が集まり、メソスケールの渦を形成する。この直線分極により構成されるメソスケールの渦は、格子配列の局所に周期的に現れており、材料全体として非零のトロイダル・モーメント（自発分極が形成するモーメント）を発現する。この特性はナノドット等、ナノスケールの単一要素に固有的分極秩序であることが報告されているが、本研究により、ナノ・メタマテリアル内にも発現することが示された。最後に、図 1(d)に示す Maple Leaf 格子に代表されるグループでは、格子内に発現するマイクロな渦状分極と、直線分極が集まることで形成されるメソスケールの渦の両者が共存して現れ、階層的な渦状構造を形成している。こうした階層的な渦状分極は、ナノスケール要素などには見られず、メタマテリアル固有的分極秩序のひとつであることが明らかになった。以上のように、本研究では、ナノ・メタマテリアルの微視的内部形状により、多様かつ新しい分極秩序が形成されることを明らかにした。

このようなナノ・メタマテリアル中に発現する特異な分極秩序が有する力学的応答特性について検討するため、同材に対して負荷解析を実施した。得られた分極-ひずみ応答特性(圧電特性)の一部を図 2 に示す。均質材(図中の●: Homogeneous)では、材料固有の圧電応答しか示さないのに対し、ナノ・メタマテリアルは、その微視的形状に応じて多様な圧電応答特性を発現することが分かった。例えば、圧電定数 e_{12} は、均質材では負値し

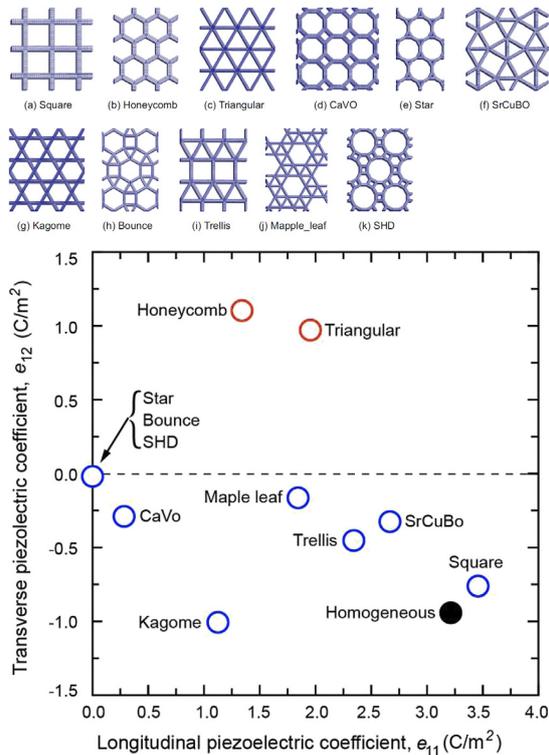


図 2. ナノ・メタマテリアルの分極-ひずみ(圧電)応答特性.

か取りえないのに対し、メタマテリアルは正の圧電定数となる等、従来では考えられない特性が発現することが明らかになった。これらの特性は内部形状によって広く分布していることから、メタマテリアルの内部形状によって圧電応答特性を自在に設計できることが示された。

図 3 は、電場に対するナノ・メタマテリアルの分極応答(ヒステリシス応答)特性を示す。内部構造の配列方向に応じて、異なるヒステリシス応答が得られており、形状によって電場応答を制御できる可能性が示唆され

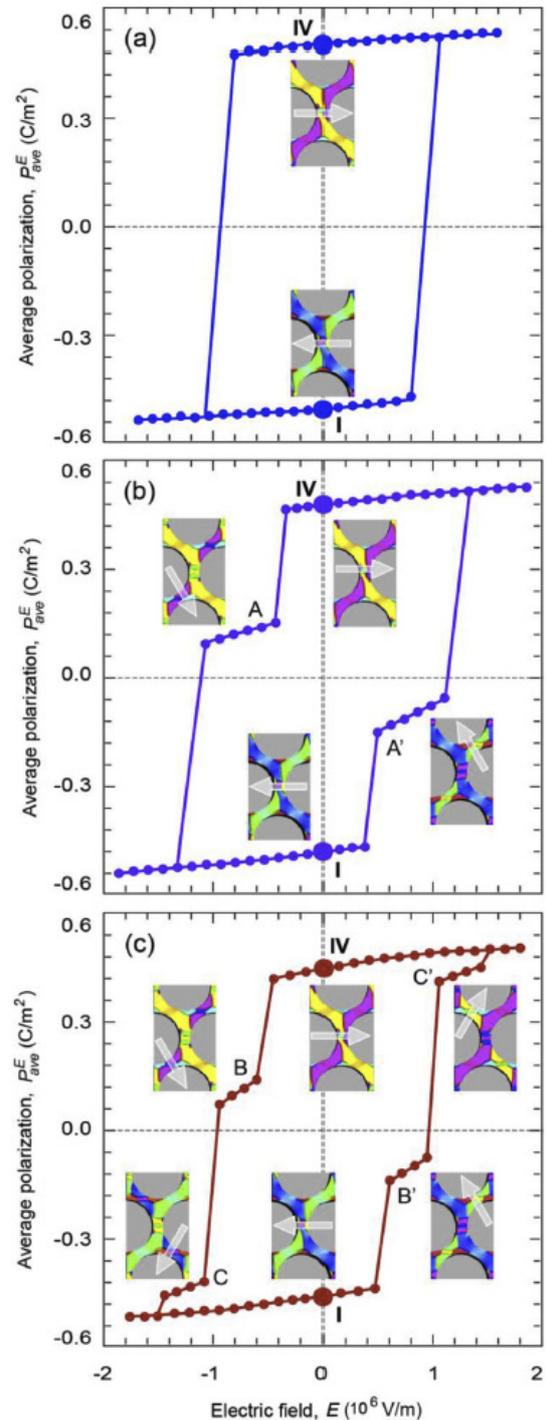


図 3. ナノ・メタマテリアルの電場-分極応答特性(ヒステリシス応答).

た。特に、図 3(c)では、多段階に渡るヒステリシス応答が得られており、従来 2 状態間を遷移する応答から、6 状態間を遷移するより多自由度な応答を取り出すことに成功している。

以上のように、本研究は、ナノ・メタマテリアルの内部形状によってナノ特有の特異な分極秩序を発現させ、従来では有り得ない力学・電気的特性を引き出すことができることを明らかにした。これにより、強誘電デバイスの高度化や記録媒体の高密度化が期待できる。

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 23 件)

- (1) Acta Materialia (査読有), Vol. 125, pp. 202-209 (2017), “Multilevel hysteresis loop engineered with ferroelectric nano-metamaterials”, Le Van Lich, Takahiro Shimada, Shahmohammadi Sepideh, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1016/j.actamat.2016.11.065)
- (2) Scientific Reports (査読有), Vol. 7, Article number 45373 (8 pp) (2017), “Multiferroic phases and transitions in ferroelectric lead titanate nanodots”, Tao Xu, Takahiro Shimada, Yoshitaka Uratani, Xiaoyuan Wang, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1038/srep45373)
- (3) Nano Letters (査読有), Vol. 17, Issue 4, pp. 2674-2680 (2017), “Multiferroic dislocations in ferroelectric PbTiO_3 ”, Takahiro Shimada, Tao Xu, Yasumitsu Araki, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1021/acs.nanolett.7b00505)
- (4) Scientific Reports (査読有), Vol. 6, Article number 35199 (9 pp) (2016), “Polar superhelices in ferroelectric chiral nanosprings”, Takahiro Shimada, Le Van Lich, Koyo Nagano, Jian-Shan Wang, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1038/srep35199)
- (5) Nano Letters (査読有), Vol. 16, pp. 6774-6779 (2016), “Unusual multiferroic phase transitions in PbTiO_3 nanowires”, Takahiro Shimada, Tao Xu, Yoshitaka Uratani, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1021/acs.nanolett.6b02370)
- (6) Advanced Electronic Materials (査読有), Vol. 2, Article number 1600113 (7 pp) (2016), “Multiferroic transitions and misfit phase diagram in oxygen-deficient epitaxial (111) PbTiO_3 ”, Takahiro Shimada, Yasumitsu Araki, Tao Xu, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1002/aelm.201600113)
- (7) Physical Chemistry Chemical Physics (査読有), Vol. 18, pp. 24024-24032 (2016), “Hybrid improper ferroelectricity in $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3$ superlattice”, Yajun Zhang, Jie Wang, Mohapatra Prakash Kumar Sahoo, Xiaoyuan Wang, Takahiro Shimada, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1039/C6CP03466G)
- (8) Multiscale and Multiphysics Mechanics (査読有), Vol. 1, No. 3, pp. 233-244 (2016), “Antiferroelectric and antiferrodistortive phase transitions in Ruddlesden-Popper Pb_2TiO_4 from first-principles”, Tao Xu, Takahiro Shimada, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.12989/mmm.2016.1.3.233)
- (9) Journal of the Mechanics and Physics of Solids (査読有), Vol. 94, pp. 207-229 (2016), “An I-integral method for crack-tip intensity factor variation due to domain switching in ferroelectric single-crystals”, Hongjun Yu, Jie Wang, Takahiro Shimada, Huaping Wu, Linzhi Wu, Meinhard Kuna, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1016/j.jmps.2016.04.031)
- (10) Acta Materialia (査読有), Vol. 113, pp. 81-89 (2016), “Polar and toroidal electromechanical properties designed by ferroelectric nano-metamaterials”, Le Van Lich, Takahiro Shimada, Shahmohammadi Sepideh, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1016/j.actamat.2016.05.006)
- (11) Physical Review B (査読有), Vol. 93, Issue 17, Article number 174107 (10 pp) (2016), “Multiferroic nature of intrinsic point defects in BiFeO_3 : A hybrid Hartree-Fock density functional study”, Takahiro Shimada, Takahiro Matsui, Tao Xu, Kou Arisue, Yajun Zhang, Jie Wang, and Takayuki Kitamura

(DOI:10.1103/PhysRevB.93.174107)

- (12) Acta Materialia (査読有), Vol. 112, pp. 1-10 (2016), “Instability criterion for ferroelectrics under mechanical/electric multi-fields: Ginzburg-Landau theory based modeling”, Le Van Lich, Takahiro Shimada, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1016/j.actamat.2016.03.081)
- (13) Nano Letters (査読有), Vol. 16, Issue 1, pp. 454-458 (2016), “Multiferroic domain walls in ferroelectric PbTiO₃ with oxygen deficiency”, Tao Xu, Takahiro Shimada, Yasumitsu Araki, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1021/acs.nanolett.5b04113)
- (14) Applied Physics Letters (査読有), Vol. 107, Issue 23, Article number 232904 (5 pp) (2015), “Colossal magnetoelectric effect in 3-1 multiferroic nanocomposites originating from ultrafine nanodomain structures”, Le Van Lich, Takahiro Shimada, Kohei Miyata, Koyo Nagano, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1063/1.4937578)
- (15) Physical Chemistry Chemical Physics (査読有), Vol. 17, pp. 27136-27144 (2015), “Mechanical control of magnetism in deficient perovskite SrTiO₃”, Yajun Zhang, Mohapatra Prakash Kumar Sahoo, Takahiro Shimada, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1039/C5CP04310G)
- (16) Scientific Reports (査読有), Vol. 5, Article number 14653 (8 pp) (2015), “Hierarchical ferroelectric and ferrotoroidic polarizations co-existent in nano-metamaterials”, Takahiro Shimada, Le Van Lich, Koyo Nagano, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1038/srep14653)
- (17) Journal of Physics: Condensed Matter (査読有), Vol. 27, Issue 38, Article number 385901 (6 pp) (2015), “Interplay of coupling between strain and rotation in ferroelectric SrZrO₃/SrTiO₃ superlattices”, Yajun Zhang, Mohapatra Prakash Kumar Sahoo, Takahiro Shimada, Hongjian Zhao, Jie Wang, and Takayuki

Kitamura

(DOI:10.1088/0953-8984/27/38/385901)

- (18) Physical Review Letters (査読有), Vol. 115, Issue 10, Article number 107202 (5 pp) (2015), “Multiferroic vacancies at ferroelectric PbTiO₃ surfaces”, Takahiro Shimada, Jie Wang, Yasumitsu Araki, Matous Mrovec, Christian Elsässer, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1103/PhysRevLett.115.107202)
- (19) Physical Review B (査読有), Vol. 92, Issue 10, Article number 104106 (8 pp) (2015), “Defect-strain engineering for multiferroic and magnetoelectric properties in epitaxial (110) ferroelectric lead titanate”, Tao Xu, Takahiro Shimada, Yasumitsu Araki, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1103/PhysRevB.92.104106)
- (20) Mechanical Engineering Journal (査読有), Vol. 2, No. 3, Article number 15-00037 (12 pp) (2015), “Hybrid functional study on the ferroelectricity of domain walls with O-vacancies in PbTiO₃”, Shogo Tomoda, Takahiro Shimada, Taku Ueda, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1299/mej.15-00037)

他 3 報.

[学会発表] (計 26 件)

- (1) “Multiferroic defects in ferroic oxides: Route to atomic multiferroics”, Takahiro Shimada, 5th Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures (ACMFMS 2016), *Keynote Lecture, 2016.10.14-17, Shanghai, China
- (2) “Unusual toughening in nanoscale SrTiO₃ originating from strain-induced ferroelectricity”, Le Van Lich, 10th Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength (APCFS2016), 2016.9.19-22, Toyama, Japan
- (3) “Domain walls-defect engineering for multiferroic atomic layers in ferroelectric PbTiO₃”, Tao Xu, 10th Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength (APCFS2016), 2016.9.19-22, Toyama, Japan
- (4) “Atomic-scale ferroelectricity/magnetism intrinsic to dislocation core

- in perovskite oxides”, Takahiro Shimada, 12th World Congress on Computational Mechanics (WCCM XII) and 6th Asia-Pacific Congress on Computational Mechanics (APCOM VI), *Keynote, 2016. 7. 24-29, Seoul, Korea
- (5) “Giant strain-mediated magneto-electric coupling in multiferroic nanocomposites”, Le Van Lich, 12th World Congress on Computational Mechanics (WCCM XII) and 6th Asia-Pacific Congress on Computational Mechanics (APCOM VI), 2016. 7. 24-29, Seoul, Korea
- (6) “Monatomic multiferroics: Lattice defects in nonmagnetic ferroelectrics”, Takahiro Shimada, The third International Symposium on Atomistic Modeling for Mechanics and Multiphysics of Materials (ISAM4), 2016. 6. 27-29, Brno, Czech Republic
- (7) “Defect engineering for low-dimensional atomic multiferroics”, Takahiro Shimada, EMN Meeting on Quantum 2016, *Invited Talk, A07, 2016. 4. 8-11, Phuket, Thailand
- (8) “Low-dimensional multiferroics in atomic-scale: Lattice defects in nonmagnetic ferroelectric oxides”, Takahiro Shimada, International Symposium on Computing Energy Landscape in Material Science and Particles Physics, *Invited Talk, 2016. 2. 19-20, Kanazawa, Japan
- (9) “Defect-strain engineering for quantum magnetoelectric multiferroics in ferroelectric oxides nanostructures”, Takahiro Shimada, 2015 MRS Fall Meeting & Exhibit, JJ3. 22, 2015. 11. 29-12. 4, Boston, USA
- (10) “Low-dimensional atomic multiferroics: Defects in nonmagnetic ferroelectric PbTiO₃”, Takahiro Shimada, Psi-k 2015 Conference, 2015. 9. 6-10, San Sebastian, Spain
- (11) “Multi-physics properties in low-dimensional ferroic nanostructures from quantum-mechanics calculations”, Takahiro Shimada, Advanced Problems in Mechanics (APM 2015), *Plenary Lecture, 2015. 6. 22-27, Saint Petersburg, Russia
- (12) “Strain-orbital interactions in oxygen-deficient ferroelectrics: Unusual multiferroic transitions”, Takahiro Shimada, Advanced Problems in Mechanics (APM 2015), 2015. 6. 22-27, Saint Petersburg, Russia
- 他 14 件.
- [図書] (計 1 件)
- (1) “Fracture Nanomechanics (2nd Ed.)”, Takayuki Kitamura, Takashi Sumigawa, Hiroyuki Hirakata, and Takahiro Shimada, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore, Total page 323, (2015)
- [その他]
- ホームページ等
- (1) 京都大学 教育研究活動データベース:
<http://kyouindb.iimc.kyoto-u.ac.jp/e/gT3rQ>
- (2) Researcher ID:
<http://www.researcherid.com/rid/G-2167-2014>
- (3) Google Scholar:
<http://scholar.google.com/citations?user=nh8fdYQAAAAJ>
- (4) Research Gate:
https://www.researchgate.net/profile/Takahiro_Shimada4
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
嶋田 隆広 (SHIMADA, Takahiro)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：20534259
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
なし
- (4) 研究協力者
なし