

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 15 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17674

研究課題名(和文)フェロイック物質のドメイン境界 新しいナノサイエンスの創成

研究課題名(英文) Domain boundary in Ferroics

研究代表者

横田 紘子 (Yokota, Hiroko)

千葉大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：50608742

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フェロイック物質におけるドメイン境界に着目し、そこにおいて発現する特異な物性の評価および外部刺激に対する応答を観察することを目的に研究を行った。強弾性体であるチタン酸カルシウム(CaTiO₃:CTO)に対して一軸性の応力を印加し、光第2高調波顕微鏡システムを用いてドメイン境界構造の変化を観察した。ドメイン境界ではバルクとは異なる物性が発現することが報告されており、その性質をデバイスに利用しようという動きがある。その中でドメイン境界を制御するという事が重要になってくる。本研究では世界に先駆けてこの制御に関する研究を行った。

研究成果の概要(英文)：Domain boundaries in ferroic materials recently have been received lot of attentions because of their unique physical properties which only appear at the domain boundary. In this project, we used ferroelastic CaTiO₃ (CTO) single crystal to observe the domain structure under the stress by using an optical second harmonic generation microscope. To realize the device using the domain boundary, it is necessary to control the domain boundary by external stimulus. This kind of experiment has not been reported yet. Our result reveals the possibility for future application using domain boundaries.

研究分野：強誘電体

キーワード：ドメイン境界 光第2高調波

1. 研究開始当初の背景

フェロイック物質においては、エネルギー的に等価で方位の異なるドメインが必然的に存在する。ひとつのドメイン内の物性は詳しく調べられてきたが、ドメイン境界については従来看過されてきた。しかしながら境界がバルクとは異なる構造をもち、大きな物性を示す事が最近5年間で見いだされ、ナノサイエンスの新しい分野の夜明けとして注目を浴びている。近年の測定手段の向上に伴い、新規物性が実験的に次々と見出され報告されてきており、その一例として、絶縁体界面に金属2次元ガス状態が発現することがあげられる。このような特異性は、秩序の反転するドメイン境界においてもっとも顕著になる。実際に、強誘電体のドメイン境界において、高移動度の電子相が出現することがプローブ顕微鏡を用いて観察されている。このようなドメイン境界での新しい物性の発現は、多くのフェロイック物質に共通の性質であると考えられている。

また、申請者はこれまでに圧電固溶体(PbZr_{1-x}Ti_xO₃: PZT)の構造解析を行ってきたが、その結果、50年以上単一の菱面相だと考えられてきたZrリッチ組成が菱面相と単斜相との共存状態となっていることを明らかにしてきた。このような共存状態がそれまでの研究で明らかにされていなかった背景として単斜相がナノドメイン構造を形成し、回折実験では平均化され菱面相として観察されてしまうことが挙げられる。これらの事実は、従来考えられてきたような均一モデルでは説明できず、すなわちミクロなドメイン構造の変化として解釈でき、ドメイン構造、特にその”境界”を考える事が本質的となることを示唆している。

2. 研究の目的

本研究では、強弾性体、反強誘電体のドメイン境界に着目をし、ドメイン境界において発現する特異な物性や外部刺激(応力、温度など)に対する応答現象を明らかとすることを目的に研究を行った。その手段として申請者らが開発してきた光第2高調波顕微鏡システム(SHGM)を用いた。これにより、ドメイン境界、界面、相境界を融合した広い観点から境界科学の創成を目指し、研究を行った。

3. 研究の方法

実験手段として、光第2高調波顕微鏡(SHGM)を用いた。レーザーのような位相の揃った強い強度の光が物質に入射すると、物質内の電子が感じる非調和ポテンシャルのために、入射光電場の高次項に比例した非線形分極が誘起される。これにより入射光の振動数の整数倍の振動数をもつ高調波が発生する。このうち最低次の2次の非線形項によって、入射光の2倍の振動数すなわち半分の波長の光が発生する現象を光第2高調波発生(SHG)と呼ぶ。SHGは空間反転対称性の破

れ、および時間反転対称性の破れを敏感に感知することができる為、SHGを用いることにより強誘電体、スピン秩序をもつ物質、マルチフェロ物質などに関して多くの知見を得ることが可能である。

基本波として波長1064nm、繰り返し周波数40kHz、パルス幅10nsのNd:YVO4レーザーを用いた。基本波および試料から発生するSH波の偏光方向はそれぞれ半波長板、アナライザーで選択可能となっている。これにより、対称性を決定することが可能となる。表面などの界面はバルク本来とは異なる物性や構造を示すことも多いことから、本質的な物性を評価するためには内部構造の評価が必要不可欠である。そのため、本研究では試料を載せたステージをステップモーターおよびピエゾ素子で縦、横、高さ方向に制御できるようにしている。これにより3次元観察を可能としている。試料の上下にNA=0.7、倍率100倍の対物レンズ対を設置することにより横方向の空間分解能0.5μm、深さ方向の分解能は1.5μmを実現している。試料としてフローティングゾーン法を用いて作製した強弾性体チタン酸カルシウムCaTiO₃(CTO)を用いた。X線回折により単相であることを確認した。外力に対するドメイン境界の応答観察を行うため、一軸性応力を印加することを可能にする応力印加装置を自作した(図1)。マイクロメータを取り付けることにより、試料に印加した応力を見積もることを可能にしている。

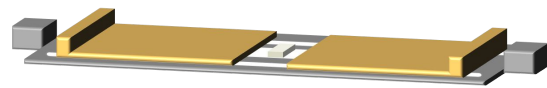


図1 応力印加装置

4. 研究成果

図2(a)に応力印加前のドメイン境界の偏光顕微鏡画像を示す。応力はドメイン境界に平行な方向に印加した。印加する応力の大きさを大きくしていくと、臨界応力を超えた時点で、試料の両端から新しいドメイン境界が発生する様子を観察することができた(図2(b)~(d))。新しく発生したドメイン境界は既存のドメイン境界に対して垂直な方向に生じていることがわかる。

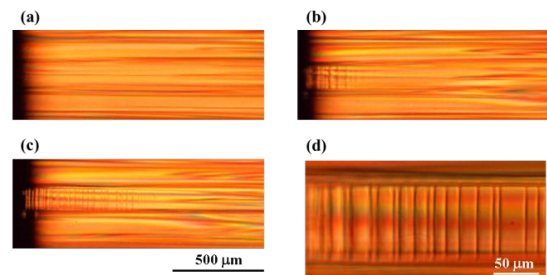


図2 応力印加下でのドメイン境界画像 (a)印加前, (b), (c) 応力印加後, (d) 拡大図

印加する応力を大きくするに伴い、新しく発生したドメイン境界が試料中心部に向かって移動していく様子を観察することができた。新しいドメイン境界が存在する領域に関して SHG 顕微鏡観察を行った。その結果を図 3 に示す。

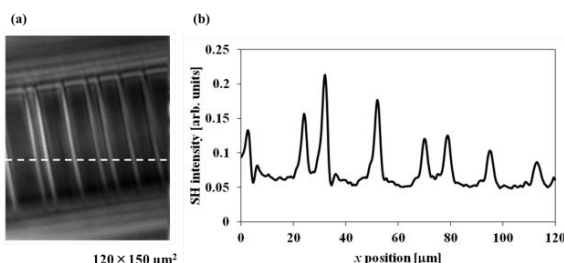


図 3 (a) 新しく発生したドメイン境界における SH 画像, (b) 1 次元測定プロファイル

画像から新しく発生したドメイン境界が SH 活性であることがわかる。(b)には x 方向に行った 1 次元スキャンの結果を示す。ドメイン境界に対応する箇所で SH 強度が鋭く立ち上がっていることがわかる。これらの結果から応力によって生成されたドメイン境界も極性を持つことを実験的に明らかにした。図 4(a)には 3 次元測定結果を示す。新しく発生したドメイン境界は試料面に対してほぼ垂直に存在していることが分かった。また、境界においては弾性エネルギーを最小にするように方向にドメイン境界が入るという歪適合理論を用いて、新しく発生したドメイン境界について解析を行った。この結果、結晶学的に自明な W 壁であることが分かった。また、対称性を決定するために偏光依存測定を行った。これは入射波の偏光方向と試料から発生する SH 波との偏光方向を平行に保ったまま、角度依存性を測定する手法でありこれにより試料の持つ対称性を明らかにすることができることがわかっている。その結果、図 4(b)に示すような 2 枚羽根のような偏光依存が得られることが分かった。この結果を単斜晶系の C_m を仮定して解析を行った結果、実験結果と解析結果とがよく一致をすることが分かった。

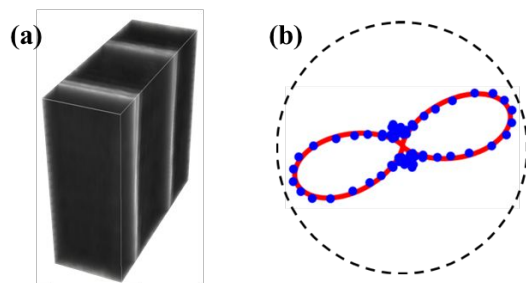


図 4 (a) SHG3 次元画像, (b) 偏光依存測定

また、応力印加によりドメイン境界がどのように生成されるのかを明らかにするため、印加する応力の大きさを徐々に強くしていき、ドメイン境界の生成過程を観察した。その結

果、ドメイン境界がくさび形に成長していくことが明らかとなった。これは非線形光学素子として知られているニオブ酸リチウムなどにおいて見られるドメインの生成過程と同様であることが分かった。

ドメイン境界はそれが示す特異な物性をデバイスに利用しようという流れがある。デバイスにする際には、外場によってドメイン境界を制御することが必要となる。今回の研究により、応力によってドメイン境界を生成し、またそのドメイン境界が既存のドメイン境界と同様の物性を示すことが明らかになった。このことは、今後の応用を目指すうえにおいても非常に意義がある結果であるといえる。

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 4 件)

Shunsuke Jitsukawa, Tomoya Nozue, *Hiroko Yokota, Shin Nakamura, Yasuhiro Kobayashi, Shinji Kitao and Makoto Seto

“The appearance of weak ferromagnetism of hexagonal stabilized ErFeO_3 thin film”

2016 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, European Conference on Application of Polar Dielectrics, and Piezoelectric Force Microscopy Workshop, p1-p4 (2016), 査読有

DOI: 10.1109/ISAF.2016.7819736

Tanushree Chakraborty, Carlo Meneghini, Hiroko Yokota, Mitsuru Itoh, Sugata Ray

“Signature of covalency and disorder on the dielectric and magnetic properties of $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{16}$ ”

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **207**, 19-23, (2016), 査読有

DOI: 10.1016/j.elspec.2015.11.015

Hiroko Yokota*, Tomoya Nozue, Shin Nakamura, Mamoru Fukunaga, and Akio Fuwa

“Examination of ferroelectric and magnetic properties of hexagonal ErFeO_3 thin films”

Japanese Journal of Applied Physics **54**, 10NA10 (2015), 査読有

DOI: 10.7567/JJAP.54.10NA10

Hiroko Yokota*, Tomoya Nozue, Shin Nakamura, Hajime Hojo, Mamoru Fukunaga, Pierre-Eymeric Janolin, Jean-Michel Kiat, and Akio Fuwa

“Ferroelectricity and weak ferromagnetism of hexagonal ErFeO_3 thin films”

Physical Review B **92**, 054101 (2015), 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.92.054101

〔学会発表〕(計 13 件)

国際学会

第 8 回日中強誘電体応用会議

“Recent progress on structural analysis on

PbZr_{1-x}Ti_xO₃”
Hiroko Yokota 招待講演
2016年9月30日 つくば国際会議場(茨城県)
EMRS 2016 Fall meeting
“Combined local and average structure analysis on PbZr_{1-x}Ti_xO₃”
Hiroko Yokota 招待講演
2016年9月23日 Warsaw(Poland)
ISAF2016
“The appearance of ferroelectricity and weak ferromagnetism of hexagonal stabilized ErFeO₃ thin film”
H. Yokota, T. Nozue, S. Jitsukawa, S. Nakamura, Y. Kobayashi, S. Kitao and M. Seto
2016年8月22日 Darmstadt (Germany)
KJCFE11
“Direct observations of polar nature at the domain boundary”
Hiroko Yokota 招待講演
2016年8月10日 Seoul (韓国)
ElectroCeramics 2016
“Observation of the polar nature of ferroelastic domain boundary”
Hiroko Yokota, Shogo Niki, Hokuto Usami, Raphael Haumont, and Yoshiaki Uesu
2016年6月28日 Limoges (France)
IC-MAST
“Observations of polar domain boundaries in ferroelastic CaTiO₃”
Hiroko Yokota, Hokuto Usami, Shogo Niki, and Yoshiaki Uesu
2015年9月28日 Mycnos (Greece)
20th International Conference on Magnetism
“Magnetic and dielectric properties of hexagonal ErFeO₃ thin film”
H. Yokota, T. Nozue, M. Fukunaga, S. Nakamura, and A. Fuwa
2015年7月6日 Barcelona (Spain)
ISIF2015
“Examinations of multiferroic properties on hexagonal ErFeO₃ thin film”
H. Yokota*, T. Nozue, M. Fukunaga, N. Ikeda, S. Nakamura, A. Fuwa
2015年5月26日 Singapore (Singapore)

国内学会

日本物理学会 2016年秋季大会
“MPBおよびTi-rich組成におけるPbZr_{1-x}Ti_xO₃の局所構造解析”
横田 紘子, Nan Zhang, David Keen, Pam Thomas, Mike Glazer
2016年9月15日 金沢大学(石川県)
日本物理学会 第71回年次大会
“六方晶 ErFeO₃ 薄膜におけるマルチフェロイックス特性”
横田 紘子, 實川 隼輔, 野末 朋也
2016年3月20日 東北学院大学(宮城県)
第25回日本MRSJ年次大会
“Appearance of the polar nature at the domain boundary”

Hiroko Yokota 招待講演
2015年12月9日 横浜市開港記念会館(神奈川県)
日本物理学会 2015年秋季大会
“光第2高調波顕微鏡で見るフェロイックス物質における分域構造”
横田 紘子 招待講演
2015年9月17日 関西大学(大阪府)
第32回強誘電体応用会議
“六方晶 ErFeO₃ 薄膜の磁気・誘電特性”
横田 紘子, 野末 朋也, 福永 守, 中村 真一, 不破 章雄
2015年5月22日 京都コープ(京都府)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横田 紘子 (Hiroko Yokota)
千葉大学大学院・理学研究科・助教

研究者番号：50608742