

令和 3 年 5 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K21918

研究課題名（和文）ナノポーラス構造が拓く新奇トポロジカル強誘電性とその力学的機能制御

研究課題名（英文）Creation and mechanical control of non-trivial topological polarizations in porous nanostructures

研究代表者

嶋田 隆広（Shimada, Takahiro）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20534259

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：負荷によって強誘電性を発現するSri03のナノ多孔質材を対象に解析を行い、内部に発現する位相幾何学的な分極秩序を評価した。無負荷時には常誘電相であるが、力学負荷によってナノ孔周囲に強誘電ドメインが発現し、外力増加に伴ってこの領域が拡大・連結することを示した。さらに、同領域内の分極秩序は、ナノ孔配列に強く依存し、多重渦構造、渦ネットワーク構造、らせん構造、など多様な秩序を形成し得ることを示した。また、ナノ複合材料では、2相の体積比によって緻密で微細な強誘電ドメイン構造が現れ、均質材の数倍程度の圧電効果を示し得ることを示した。すなわち、微視的ナノ孔構造によって機能を設計できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

強誘電（圧電）材料は、微小電気機械や生体デバイス、情報機器などに用いられる。本成果は、材料内の微視的構造によって、主たる機能である分極パターンや圧電応答特性などを設計・向上できることを示したものであり、これらのデバイスの機能設計・構造設計の指針を示すものである。特に、本材料の特色は、電気エネルギーと機械エネルギーを相互変換できる点にあり、この相互変換の高効率化を成す基本原理を示した点に学術的意義がある。

研究成果の概要（英文）：In this study, we analyzed and investigated the topological polarization order developed inside Sri03 nanoporous materials. The ferroelectric domain around the nanopores is induced by mechanical loading, and these domains expands and connects with the increase of external load. Furthermore, the polarization order in the domain strongly depends on the arrangement of the nanopores, and various orders such as multiple vortex structures, vortex network structures, and helical structures can be formed. In the nanocomposite material, a dense and fine ferroelectric domain structure appears depending on the volume fraction of the two phases, and the piezoelectric effect is several times higher than that of the homogeneous counterpart. The function can be designed by the microscopic nanopore structure.

研究分野：計算材料力学

キーワード：ナノ多孔質材 強誘電体 マルチフィジックス特性 Phase-Field法 第一原理解析

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

強誘電(圧電)材料は、力場・電場と緊密に作用する性質(圧電応答やヒステリシス応答)を有することからナノ・生体・情報・エネルギー科学技術の基幹材料となっているが、これは本材料が内部に直線状の強誘電分極を内包することに起因する。ところが、近年、従来の直線状とは全く異なり、らせん状や多重渦状、ラビリンス状などの複雑かつ位相幾何学的(トポロジカル)な強誘電分極の秩序構造がナノスケールの多孔質(ナノポーラス)材やナノ複合材料中に発現することが示された。ナノ多孔質構造が創り出すこの全く新しいトポロジカルな強誘電分極秩序によって、従来の均質構造材では達成し得ない新しい機能(高い圧電効果や複数ループから成る多重ヒステリシス応答など)が発現する可能性が示唆されており、これが実現すれば様々な技術革新や材料力学・科学の新展開が期待できる。一方、その新機能の実現には、このトポロジカルな強誘電分極秩序の特性評価や従来とは異なる発現機構の解明が必要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、ナノスケールの多孔質(ナノポーラス)材やナノ複合材料中の位相幾何学的(トポロジカル)な強誘電分極秩序と、同時に発現が予想される新機能性を明らかにすることを目的とする。さらに、負荷ひずみと新奇分極の連動作用(マルチフィジックス)を究明することで、新機能を自在に発現・制御するための設計基盤を構築する。

### 3. 研究の方法

科学技術計算装置に量子力学に基づく第一原理解析プログラム、ならびに、Phase-field プログラムを実装し、これらによってナノスケールの多孔質(ポーラス)材・ナノ複合材料中の分極秩序を解析し、その機能性を示す。

### 4. 研究成果

SrTiO<sub>3</sub> のナノ多孔質(ナノポーラス)材を対象に解析を行った。典型的な例として、等方三軸ひずみ下における単純立方格子(Simple Cubic: SC)配列ナノ孔を有する SrTiO<sub>3</sub> ナノ多孔質材の分極秩序を図 1 に示す。SrTiO<sub>3</sub> は常誘電体であるため、無負荷時には、分極は現れていない。一方、ひずみ負荷すると、図 1 に示すように、ナノ孔周囲に局所的な分極が現れる。これは、SrTiO<sub>3</sub> が負荷に応じて強誘電相転移を示すこと、ナノ孔周囲では切り欠き効果により応力(ひずみ)が集中することに起因している。さらに、発現する分極の秩序に着目すると、ナノ孔側面ごとに渦状の分極秩序を形成していることが確認できる。この渦状秩序は、ナノ孔の上下前後左右の 8 側面にそれぞれ発現しており、結果として各ナノ孔は 8 重の渦構造を有する分極秩序を形成している。これは、マクロ～ナノ強誘電体のいずれにも見られない新しい分極秩序である。さらに、負荷ひずみが増大すると、ナノ孔を中心として分極発現領域が拡大する様子が見られる。これは、外力増加にともない、ナノ孔周囲の高ひずみ領域が拡大したためと考えられる。特に、ひずみ 0.016 では、隣接するナノ孔間で分極が連結しており、ナノポーラス材全体として格子状の分極構造となっている。結果として、個々の 8 重の渦分極構造が格子状に連結し、渦状分極がネットワーク構造を有する渦ネットワーク秩序が形成される。すなわち、単純な配列のナノ多孔質材において、マクロ材とは異なる位相幾何学的な分極秩序が形成され得ることを示した。

この渦ネットワーク分極秩序は、局所的な渦の強さを示すトロイダルモーメント  $\mathbf{g}$  の集合体と見なすことができる。この様子を解析したところ、図 2 に示すように、ナノ孔間にそれぞれ異なる局所トロイダルモーメントが発現しており、トロイダルモーメント  $\mathbf{g}$  がネットワーク状に配列した性質を示している。また、トロイダルモーメントの配列が、「トロイダルモーメントの渦」を形成していることから、さらに高次の性質であるハイパートロイダルモーメント  $\mathbf{h}$  が現れていることが分かった。したがって、ナノポーラス構造によって、均質材には存在し得ない新奇性質である「ハイパートロイダルモーメント」分極が発現することを示した。

一方、ナノ孔が面心立方格子状(Face-Centered Cubic: FCC)に配列したナノ多孔質材(図 3)では、異なる分極秩序の形成が確認できる。図 3 に示すように、FCC 配列ナノ孔のポーラス材では、ナノ孔を取り巻くようにらせん状の流れ分極構造が発現している。こうした配列による秩序の違いは、ナノ孔周囲のひずみ分布の違いによるものと考えられる。実際、他のナノ孔配列構造(例えば、体心立方格子配列など)では、また異なる分極秩序が現れ、異なる位相幾何学(トポロジカル)機能が生じることも示している。したがって、ナノポーラス材における位相幾何学的秩序は、ナノ孔表面が誘起する複雑な反電場だけでなく、ナノ孔周辺に形成されるひずみ場の両効果によって誘起された、ナノ多孔質材特有の物性であることが示唆された。

これらの成果は、主として論文「T. Shimada, 他 3 名, “Topological ferroelectric nanostructures induced by mechanical strain in strontium titanate”, Physical Chemistry Chemical Physics, 21, pp. 22420-22428 (2019)」に発表済である。

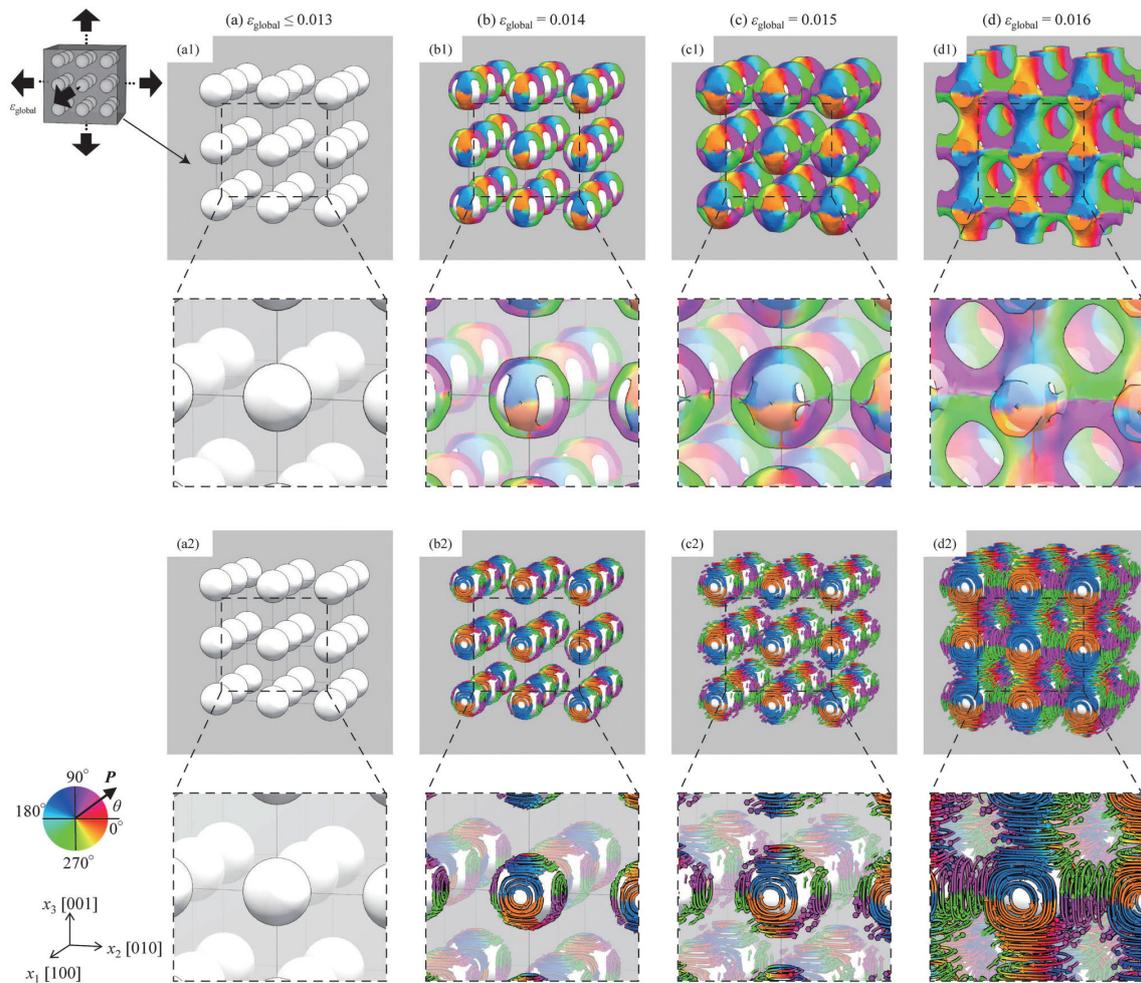


図1. 等方三軸ひずみ条件下におけるナノポーラス SrTiO<sub>3</sub> 材中の強誘電分極分布. 図は, ナノスケールの空隙が単純格子(SC)状に並んでいるケースを示す.

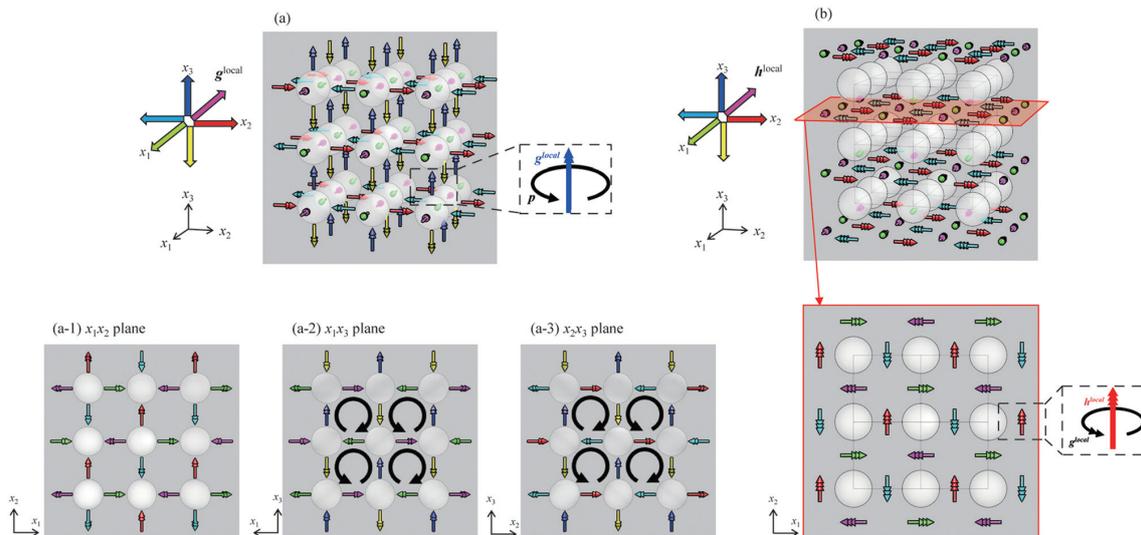


図2. 等方三軸ひずみ条件下におけるナノポーラス SrTiO<sub>3</sub> 材中の強誘電分極分布とトロイダルモーメント  $\mathbf{g}$ , ハイパートロイダルモーメント  $\mathbf{h}$  の発現. 図は, ナノスケールの空隙が単純格子(SC)状に並んでいるケースを示す.

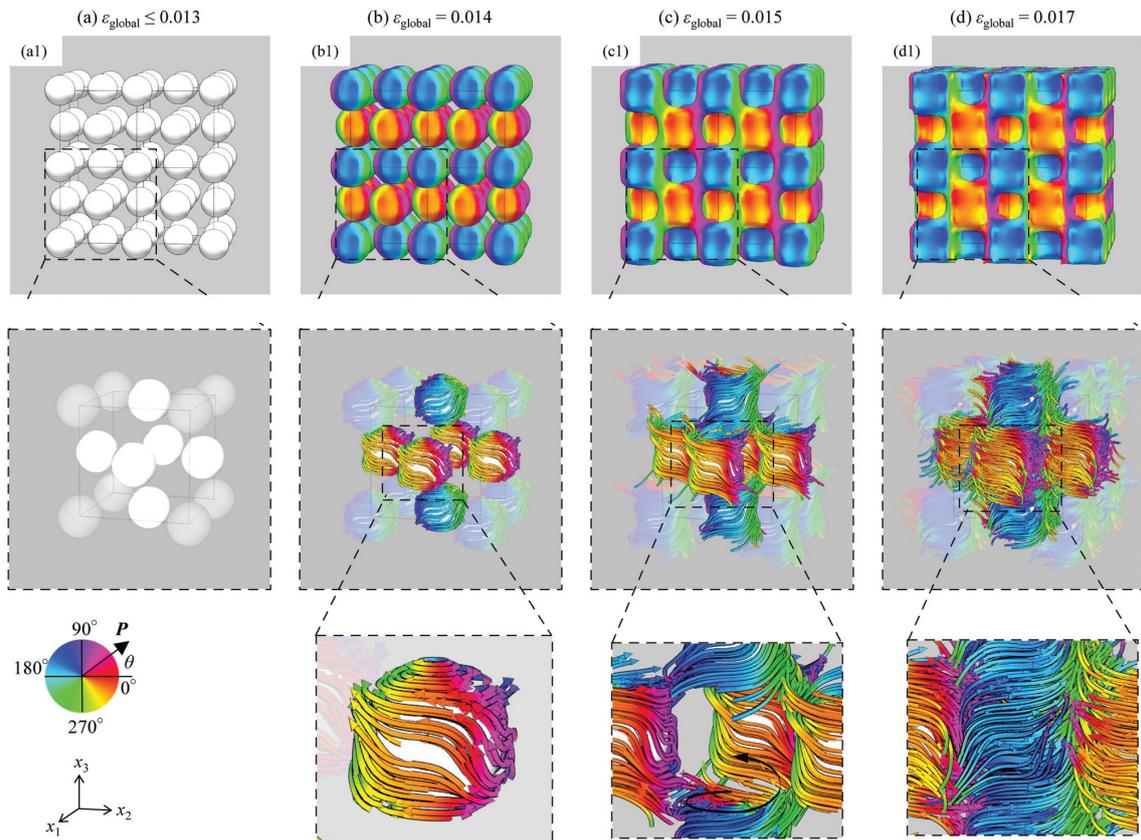


図3. 等方三軸ひずみ条件下におけるナノポーラス SrTiO<sub>3</sub> 材中の強誘電分極分布. 図は, ナノスケールの空隙が面心立方格子 (FCC) 状に並んでいるケースを示す.

さらに、ナノ孔に別材料を埋め込んだナノ複合材料についても検討を行った。図4は、BiFeO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> (BFO/BTO) ナノ複合材料中の分極ドメインパターンを示す。複合材料の材料比率に依存して、複雑なドメイン構造と分極パターンが形成されることが明らかになった。こうした微細かつ多数のドメイン構造の形成は、圧電効果やヒステリシス応答に大きな影響を及ぼすことが考えられるため、これら进行评估した。図5は、本BFO/BTOナノ複合材料の圧電係数である。図に示すように、複合構造を形成することで、黄色部で示す均質材の圧電係数よりも数倍程度大きな圧電効果を示すようになることが明らかになった。すなわち、ナノポーラス構造やナノ複合構造によって巨大な圧電効果を得ることができ、さらに構造を設計することでこの新規機能を設計・制御することができることを示した。

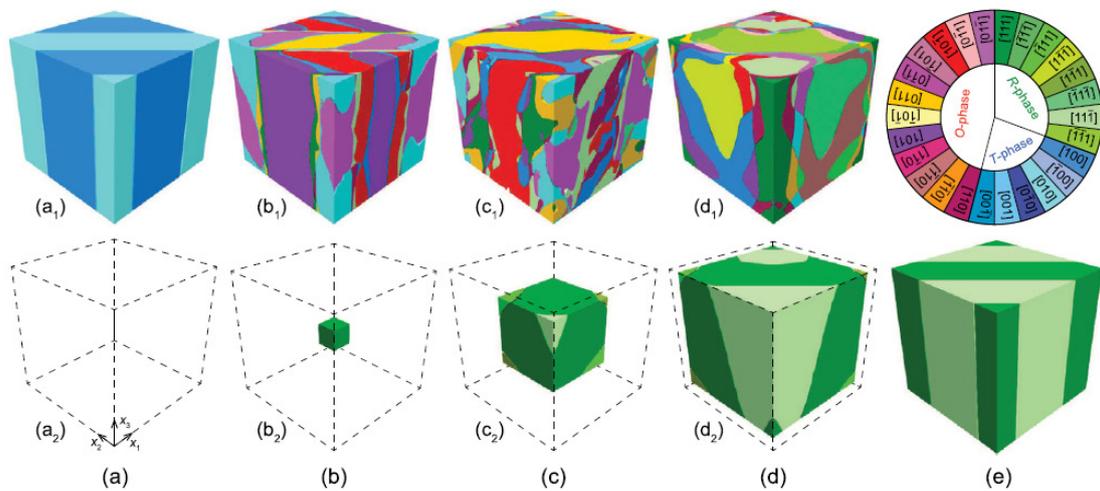


図4. BiFeO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> (BFO/BTO) ナノ複合材料中の分極ドメインパターン

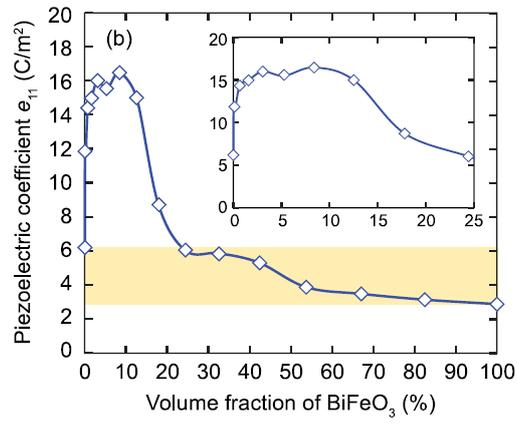


図 5. BiFeO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> (BFO/BTO) ナノ複合材料中の圧電係数

これらの成果は、主として論文「T. Shimada, 他 3 名, “Enhancement of electromechanical properties in (0-3) lead-free ferroelectric nanocomposites with multiphase coexistence”, Composite Communications, 22, 100540 (2020)」に発表済である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計17件（うち査読付論文 17件 / うち国際共著 16件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takahiro Shimada*, Koichiro Minaguro, Tao Xu, Jie Wang, and Takayuki Kitamura	4. 巻 10
2. 論文標題 Ab initio study of ferroelectric critical size of SnTe low-dimensional nanostructures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 732
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano10040732	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Xiaoyuan Wang*, Tao Xu, Fuzhen Xuan*, Chang Qing Chen, Takahiro Shimada, and Takayuki Kitamura	4. 巻 126
2. 論文標題 Effect of the oxygen vacancy on the ferroelectricity of 90° domain wall structure in PbTiO <sub>3</sub> : A density functional theory study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 174107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5125306	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Van-Hai Dinh, Le Van Lich, Tinh Quoc Bui, Le Van Tuan, Trong-Giang Nguyen, Takahiro Shimada, and Takayuki Kitamura	4. 巻 21
2. 論文標題 Intrinsic and extrinsic effects on the electrotoroidic switching in a ferroelectric notched nanodot by a homogeneous electric field	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 25011-25022
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cp04676c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kairi Masuda*, Le Van Lich, Takahiro Shimada, and Takayuki Kitamura	4. 巻 21
2. 論文標題 Periodically-arrayed ferroelectric nanostructures induced by dislocation structures in strontium titanate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 22756-22762
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cp04147h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kairi Masuda*, Le Van Lich, Takahiro Shimada, and Takayuki Kitamura	4. 巻 21
2. 論文標題 Topological ferroelectric nanostructures induced by mechanical strain in strontium titanate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 22420-22428
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cp03802g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Le Van Lich*, Minh-Tien Le, Tinh Quoc Bui, Thanh-Tung Nguyen, Takahiro Shimada, Takayuki Kitamura, Trong-Giang Nguyen, and Van-Hai Dinh	4. 巻 179
2. 論文標題 Asymmetric flux-closure domains in compositionally graded nanoscale ferroelectrics and unusual switching of toroidal ordering by an irrotational electric field	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 215-223
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2019.08.025	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 益田 快理*, Le Van Lich, 嶋田 隆広, 北村 隆行	4. 巻 85
2. 論文標題 周期配列ナノ強誘電構造の力学的創出	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本機械学会論文集	6. 最初と最後の頁 19-00175
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1299/transjsme.19-00175	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Takashi Sumigawa, Ken Hikasa, Akihiro Kusunose, Hiroaki Unno, Kairi Masuda, Takahiro Shimada, Takayuki Kitamura	4. 巻 4
2. 論文標題 In situ TEM observation of nanodomain mechanics in barium titanate under external loads	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 54415
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.4.054415	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takahiro Shimada, Yuuki Ichiki, Gen Fujimoto, Tao Xu, Jie Wang, Hiroyuki Hirakata	4. 巻 101
2. 論文標題 Ferrotoroidic polarons in antiferrodistortive SrTiO3	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 214101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.214101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yu Wang, Jiajun Sun, Takahiro Shimada, Hiroyuki Hirakata, Takayuki Kitamura, Jie Wang	4. 巻 102
2. 論文標題 Ferroelectric control of magnetic skyrmions in multiferroic heterostructures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 14440
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.014440	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tao Xu, Jingtong Zhang, Yuquan Zhu, Jie Wang, Takahiro Shimada, Takayuki Kitamura, Tong-Yi Zhang	4. 巻 5
2. 論文標題 Two-dimensional polar metal of PbTe monolayer by electrostatic doping	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale Horizons	6. 最初と最後の頁 1400-1406
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0nh00188k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Le Van Lich, Takahiro Shimada, Takayuki Kitamura, Tinh Quoc Bui, Van-Hai Dinh	4. 巻 22
2. 論文標題 Enhancement of electromechanical properties in (0-3) lead-free ferroelectric heterostructures with multiphase coexistence	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Composites Communications	6. 最初と最後の頁 100540
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.coco.2020.100540	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tao Xu, Takahiro Shimada, Masataka Mori, Jie Wang, Takayuki Kitamura	4. 巻 4
2. 論文標題 Defects engineering for non-trivial multiferroic orders in SrTiO <sub>3</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 124405
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.4.124405	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Takahiro Shimada, Kairi Masuda, Youhei Hagiwara, Naoki Ozaki, Tao Xu, Jie Wang, Takayuki Kitamura	4. 巻 103
2. 論文標題 Ferroic dislocations in paraelectric SrTiO <sub>3</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B (Letter)	6. 最初と最後の頁 L060101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.L060101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Minh-Tien Le, Le Van Lich, Takahiro Shimada, Takayuki Kitamura, Trong-Giang Nguyen, Van-Hai Dinh	4. 巻 118
2. 論文標題 Prediction of tunable magnetoelectric properties in compositionally graded ferroelectric/ferromagnetic laminated nanocomposites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 52905
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0041703	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kairi Masuda, Takahiro Shimada, Takayuki Kitamura	4. 巻 103
2. 論文標題 Dynamical topology in ferroelectric nanostructures by 1/2 [1-10] (110) dislocations in SrTiO <sub>3</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 54114
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.054114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Le Van Lich, Xu Hou, Manh-Huong Phan, Tinh Quoc Bui, Jie Wang, Takahiro Shimada, Takayuki Kitamura, Van-Hai Dinh	4. 巻 54
2. 論文標題 Electrocaloric effect enhancement in compositionally graded ferroelectric thin films driven by needle to vortex domain structure transition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 255307
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6463/abf0ed	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Takahiro Shimada, Le Van Lich, Takayuki Kitamura, Hiroyuki Hirakata
2. 発表標題 Nontrivial Topological Polarization Field Self-Ordered in Nanoporous Ferroelectrics - A Phase-Field Modeling
3. 学会等名 2019 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takahiro Shimada, Takashi Sumigawa, Takayuki Kitamura, Hiroyuki Hirakata
2. 発表標題 Fracture criteria for nanoscale stress singularity in brittle materials
3. 学会等名 Materials Structures & Micromechanics of Fracture (MSMF9) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
中国	浙江大学	上海大学		
ベトナム	ハノイ工科大学			