

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686023

研究課題名(和文) 低次元ナノ構造が拓く新奇強誘電特性とその力学的制御

研究課題名(英文) Novel Ferroelectric Properties Induced by Low-Dimensional Nano-Structures and Its Mechanical Control

研究代表者

嶋田 隆広 (Shimada, Takahiro)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20534259

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,500,000円、(間接経費) 6,450,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、並列計算による大規模量子力学解析により、ナノスケールかつ低次元周期性を有する構造体中の特異な強誘電特性を解析した。ナノ薄膜、ワイヤ、チューブ、ドットに代表されるナノ構造体中では、いずれもマクロな材料中とは全く異なる新奇な渦状強誘電分極が現れることを示した。また、その性質はナノ構造体の形状に強く依存することを明らかにした。さらに、この新奇強誘電分極とひずみとの相互作用(マルチフィジクス特性)について解析を行った。負荷に対して、新奇特性の有無や性能、また渦の数などが変化することを示した。すなわち、顕著なマルチフィジクス特性を有することが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In this study, novel ferroelectric properties in low-dimensional nanostructures are analyzed by large-scale quantum-mechanics simulations using parallel computations. A novel vortex-like polarization structure, which is totally different from that of the bulk counterpart, is successfully observed in all nanostructures such as nano-films, nanowires, nanotubes, and nanodots. The properties are found to be strongly dependent on the shape of components. Furthermore, the coupling between this novel ferroelectric properties and mechanical strain, i.e., multi-physics properties, is analyzed. It is revealed that the presence, strength, and numbers of polarization vortices change with respect to the strain. This indicates that there exist remarkable multi-physics properties in low-dimensional ferroelectric nanostructures.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学、機械材料・材料力学

キーワード：低次元構造体 強誘電体 ナノスケール マルチフィジクス特性 第一原理解析

1. 研究開始当初の背景

ナノスケールの強誘電(圧電)体は、次世代科学技術の基幹を成す基幹材料であるが、それらの応用・実用化には精密に形状制御されたナノサイズでの機能保持と、周囲部材との接合によるシビアな応力環境下での信頼性確保が重要な課題である。一方、強誘電特性は材料寸法に非常に敏感であることが知られ、特にナノスケールの構造体では自由表面が形成する反電場(強誘電性を減衰させる電場)や異材界面からの拘束が支配的となるため、強誘電特性が非常に存在し難い環境となっている。これを根拠に、ある臨界寸法を境として強誘電特性そのものが消失するとの推察もなされている。ところが、研究代表者は、表面や界面での原子構造と電子状態を評価することで、ナノ薄膜ではマクロ材とは異なる原子配列が現れ、わずかに数結晶格子厚さにおいても強誘電分極が保持されることを発見し、ナノスケール特有の新奇強誘電特性の存在に気付いた。その新規特性により、新しい機能を有するデバイスの創製など様々な技術革新が期待されるが、その発現条件や詳細なメカニズムについては明らかになっていない。

他方で、研究代表者は、基板からの拘束や熱応力等により材料に負荷されるひずみが、様々な機能(強誘電特性/磁気特性等)を劣化/向上させることを示している。すなわち、力学的変形特性と電気特性の相互作用(マルチフィジックス)の存在に付き、その原理究明を行っている。このマルチフィジックス特性を利用することで、材料機能を力学的に制御し、従来以上に引き出すことが可能である。

2. 研究の目的

本研究では、ナノ構造体中に発現する新奇強誘電特性を解明し、ナノ構造体の力学的変形特性と新奇強誘電特性の相互作用(マルチフィジックス特性)を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

高速通信機器により接続された並列計算機を開発・構築し、これを用いて大規模な第一原理量子力学解析を実施することで研究を遂行する。

4. 研究成果

大規模量子計算手法とそれに応じた高速並列計算システムの構築を行った。計算機クラスターをインターコネクト Infini-band によって高速通信が可能となるシステムを構築し、計算・通信環境の最適化を行った。また、原子軌道の線形結合(LCAO)基底に基づき、強誘電体の構造・原子変位・電子状態などの各種物性を精密に表現できる擬ポテンシャルを構築した。本 LCAO 法は解析に必要な基底の数が従来用いられる平面波基底法に比べて少なく、より大規模な第一原理計算の実

施が可能である。

構築した量子解析手法を用いて、低次元構造を有するナノ構造体中の強誘電特性を評価した。2次元ナノ構造体の典型構造であるナノ薄膜について解析を実施した。膜厚が3単位格子の PbTiO₃ ナノ薄膜では、渦状の閉塞的な分極構造(Closure Domain)が現れることを明らかにした。この渦状分極は薄膜内に周期的に現れており、その周期は6単位格子である。さらに、この新奇な渦状分極構造は、バルク材中でよく見られる 90°ドメイン壁ならびに 180°ドメイン壁が密接に相互作用する複合ドメイン構造であることを明らかにした。また、膜厚を2、1単位格子と小さくした場合にはさらに短い周期の渦状分極構造が現れることを示している。さらに、薄膜表面に単位格子高さのステップが存在する場合には、局所的に強誘電特性が劣化するだけでなく、同部にフラットな表面を有する薄膜とは異なる渦状分極構造が現れることを明らかにしている。すなわち、顕著な形状依存性を示すことが分かった。

次に、1次元ナノ構造体の典型例である強誘電体ナノチューブの解析を行った。ナノチューブでは、図1に示すように隣接する格子内の TiO₆ 八面体が時計回り・反時計回りに交互に回転する変位モードが確認された。このような原子変位はバルク材中では見られないため、ナノチューブ特有の原子構造である。また、同原子構造によりフラットな薄膜では現れない分極が本ナノチューブでは発現することが明らかになった。すなわち、ナノチューブでは従来とは異なるメカニズムで強誘電特性が発現することを発見した。これらの成果は、速報性の高い国際論文誌 Physical Review Letters に掲載されており、国際的に高い評価を得ている。

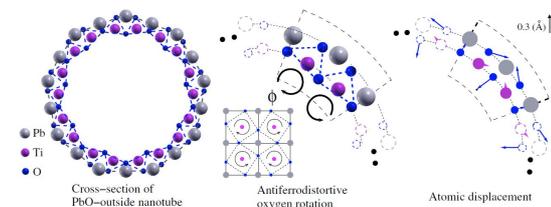


図1. PbTiO₃ ナノチューブの原子構造と TiO₆ 八面体の回転モード。

周期性を持たない0次元構造である強誘電体ナノドットについても解析を行った。その結果、ドット中央部を中心として、渦状分極構造が現れることが明らかになった。ところが、渦状構造は顕著な表面原子層依存性を有しており、PbO 原子層を表面とするナノドットではドット中央部を中心とする1つの渦状構造が現れるのに対し、TiO₂ 原子層を表面とするナノドットではドット頂点部を中心とする8つの渦状分極が現れる。すなわち、表面原子層を制御することで、渦状分極構造

の特性を制御することが可能であることが示された。

一方、二元内部構造の典型例である結晶粒界についても解析を行った。結晶粒界面上では、図2に矢印で示す分極が渦状に分布していることが分かった。図中の CSL-1,2,3 は5ねじり粒界における安定な構造であるが、全ての安定構造で渦状分極の発現が確認できた。その渦状分極パターンは各構造で異なっていることから、新奇渦状分極は顕著な粒界構造依存性を有することが明らかになった。

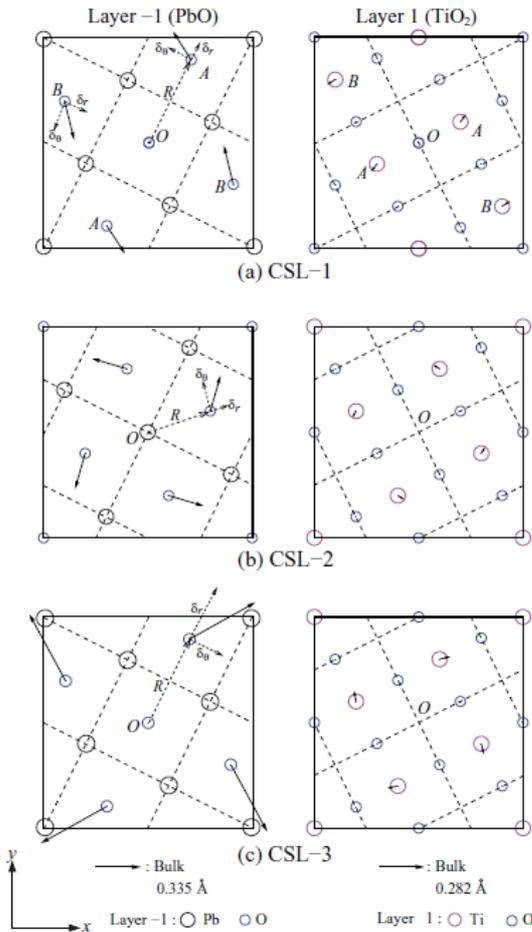


図2. PbTiO3 結晶粒界断面における分極(矢印)分布

以上のように、低次元ナノ強誘電体中では、バルク材とは異なる様々なパターンの分極構造が現れる。これらの構造体における静電ポテンシャルを解析することで、材料内部に発生する反電場を理論的に予測した。その結果、反電場が大きな箇所(角部や表面部)では、原子配列が大きく乱れ、この反電場を打ち消すような構造へと遷移することが明らかになった。このような緩和構造は、表面垂直方向に極性(すなわち表面分極電荷)が現れないよう抑制する性質を有している。反電場はこの表面分極電荷に起因して発生するものであるため、ナノ構造体に発現する新奇分極構造の低次元形状依存性は、この表面分

極電荷の緩和によるものであることが示された。本成果に基づいて、反電場がどのように発生し、原子配列がどのように変化するかある程度予測することが可能である。すなわち、この新奇分極構造のモデル化や設計が可能となる。

これらの新奇渦状分極を有するナノ構造体のマルチフィジクス特性を明らかにするため、構造体に力学負荷を与える解析を行った。図1で示したナノチューブに対して、軸方向に引張り、または、圧縮負荷を行った。その結果、引張り負荷に対して、軸方向の分極が増大していることが分かった(図2)。すなわち、引張りひずみにより、ナノチューブの強誘電特性を向上させることができることが明らかになった。一方、圧縮負荷では分極の軸方向成分が消失すると同時に、面内方向に渦状の新奇分極が発生した。すなわち、圧縮ひずみにより新奇特性を誘起できる。

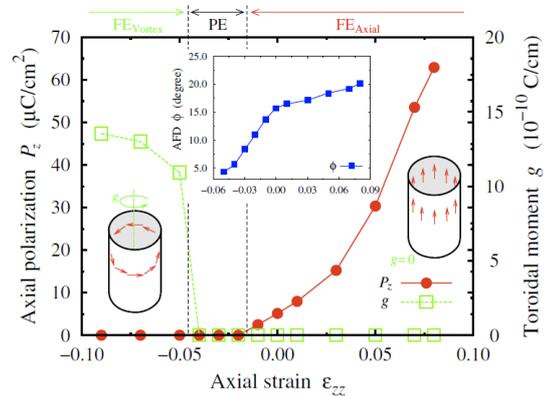


図3. 軸方向負荷に対するPbTiO3 ナノチューブの分極特性変化

0次元ナノ構造体であるナノドットについても負荷解析を実施した。無負荷時にはナノドットの中央断面における分極分布は図4上に示すように、ドット中央を中心とする1つの渦状構造を形成している。ところが、ドットに圧縮負荷を加えると、渦が分裂し、ドット内に2つの渦状分極構造が現れる。すなわち、力学負荷により、新奇渦状特性を制御することが可能である。さらに負荷を増大させると、2、3、4と渦状分極が増加することを確認している。これらの結果は、新奇強誘電特性がひずみと強く相互作用し、強いマルチフィジクス特性を有することを示している。

2次元内部構造である結晶粒界における渦状分極の負荷依存性についても検討した。その結果、渦状分極の強さが引張りひずみに対して増加、圧縮負荷に対して減少することが明らかになった。すなわち、結晶粒界の場合には、引張りひずみを意図的に負荷することによって新奇特性の向上を図ることができる。

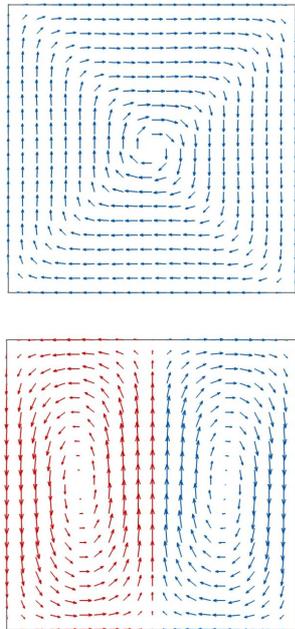


図 4. PbTiO₃ ナノドット断面内の渦状分極構造 (上図: 無負荷時、下図: 圧縮負荷時)

以上のようなマルチフィジクス特性は、ナノチューブ・ナノドットだけでなく、ナノプレートやナノワイヤなど、他のナノ構造体についても確認できた。すなわち、このマルチフィジクス特性はナノ構造体においても普遍的に存在することが分かった。これを積極的に利用することで、この新奇な渦状分極特性を発現させることや、性能の向上を図ること、また、渦状特性自体の性質を制御することができる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 29 件)

Nano Letters (査読有), Vol.13, pp.2792-2797 (2013), "Chiral selectivity of unusual helimagnetic transition in iron nanotubes: Chirality makes quantum helimagnets", Takahiro Shimada, Junichi Okuno, Takayuki Kitamura (DOI: 10.1021/nl401047z)

Physical Review B (査読有), Vol.87, Article number 174111 (2013), "Hybrid Hartree-Fock density functional study of charged point defects in ferroelectric PbTiO₃", Takahiro Shimada, Taku Ueda, Jie Wang, Takayuki Kitamura (DOI: 10.1103/PhysRevB.87.174111)

Acta Materialia (査読有), Vol.61, pp.6037-6049 (2013), "Role of grain orientation distribution in the ferroelectric and ferroelastic domain switching of ferroelectric polycrystals", Jie Wang, Weilin Shu,

Takahiro Shimada, Takayuki Kitamura, Tong-Yi Zhang (DOI: 10.1016/j.actamat.2013.06.044)

Physics Letters A (査読有), Vol.377, pp.1643-1648 (2013), "Unusual domain evolution in semiconducting ferroelectrics: A phase field study", Jie Wang, Zheng Chen, Takahiro Shimada, Takayuki Kitamura (DOI: 10.1016/j.physleta.2013.04.044)

Physica B (査読有), Vol.410, pp.22-27 (2013), "Ferroelectricity at a junction structure of a 180° domain wall and a (001) surface in PbTiO₃: A density functional theory study", Xiaoyuan Wang, Shogo Tomoda, Takahiro Shimada, Takayuki Kitamura (DOI: 10.1016/j.physb.2012.10.034)

Acta Mechanica (査読有), Vol.224, pp.1261-1270 (2013), "Multi-physics analysis of nano-structured ferroelectrics by first-principles simulations", Takahiro Shimada, Xiaoyuan Wang, Takayuki Kitamura (DOI: 10.1007/s00707-013-0873-7)

Journal of Physics: Condensed Matter (査読有), Vol.25, Article number 415901 (2013), "Direct approach for flexoelectricity from first-principles calculations: cases for SrTiO₃ and BaTiO₃", Tao Xu, Jie Wang, Takahiro Shimada, Takayuki Kitamura (DOI: 10.1088/0953-8984/25/41/415901)

Journal of Physics: Condensed Matter (査読有), Vol.25, Article number 226002 (2013), "Effect of strain on the evolution of magnetic multi-vortices in ferromagnetic nano-platelets", Jie Wang, Jianwei Zhang, Takahiro Shimada, Takayuki Kitamura (DOI: 10.1088/0953-8984/25/22/226002)

材料 (査読有), 63 巻, pp.168-173, (2013), "マルチフェロイクス BiFeO₃ の強誘電性-強磁性間相互作用に関する第一原理解析", 有末 紘, 嶋田 隆 広, 北村 隆 行 (DOI: 10.2472/jsms.63.168)

Physical Review Letters (査読有), Vol.108, Article number 067601 (2012), "Absence of ferroelectric critical size in ultrathin PbTiO₃ nanotubes: A density-functional theory study", Takahiro Shimada, Xiaoyuan Wang, Yoshiaki Kondo, Takayuki Kitamura (DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.067601)

Acta Materialia (査読有), Vol.60, pp.6322-6330 (2012), "Emergence of ferro- magnetism at a vacancy on a non-magnetic ferroelectric PbTiO₃ surface: A first- principles study", Takahiro Shimada, Yoshitaka Uratani,

Takayuki Kitamura (DOI: 10.1016/j.actamat.2012.08.007)
Applied Physics Letters (査読有), Vol.100, Article number 162901 (2012), "Vacancy-driven ferromagnetism in ferroelectric PbTiO₃", Takahiro Shimada, Yoshitaka Uratani, Takayuki Kitamura (DOI: 10.1063/1.4704362)
Physical Review B (査読有), Vol.85, Article number 134440 (2012), "Ab initio study of spin-spiral noncollinear magnetism in a free-standing Fe(110) monolayer under in-plane strain", Takahiro Shimada, Junichi Okuno, Takayuki Kitamura (DOI: 10.1103/PhysRevB.85.134440)
Physics Letters A (査読有), Vol.376, pp.3368-3371 (2012), "Strain-induced phase transition in multiferroic BiFeO₃ (110)c epitaxial film", Takahiro Shimada, Kou Arisue, Takayuki Kitamura (DOI:10.1016/j.physleta.2012.08.056)
Journal of Physics: Condensed Matter (査読有), Vol.24, Article number 095303 (2012), "First-principles study of nanometer-sharp domain walls in ferromagnetic Fe monolayers under in-plane strain", Takahiro Shimada, Junichi Okuno, Yoshiyuki Ishii, Takayuki Kitamura (DOI: 10.1088/0953-8984/24/9/095303)
Journal of Physics: Condensed Matter (査読有), Vol. 24, Article number 045903 (2012), "Local suppression of ferroelectricity at PbTiO₃ surface steps: A density functional theory study", Xiaoyuan Wang, Shogo Tomoda, Takahiro Shimada, Takayuki Kitamura (DOI: 10.1088/0953-8984/24/4/045903)
Physical Review B (査読有), Vol.83, Article number 094121 (2011), "Coexistence of rectilinear and vortex polarizations at twist boundaries in ferroelectric PbTiO₃ from first principles", Takahiro Shimada, Xiaoyuan Wang, Shogo Tomoda, Pavel Marton, Christian Elsässer, Takayuki Kitamura (DOI: 10.1103/PhysRevB.83.094121)
Physical Review B (査読有), Vol.83, Article number 064110 (2011), "First-principles study of the interplay between grain boundaries and domain walls in ferroelectric PbTiO₃", Pavel Marton, Takahiro Shimada, Takayuki Kitamura, Christian Elsässer (DOI: 10.1103/PhysRevB.83.064110)
Physical Review B (査読有), Vol.84, Article number 174405 (2011), "Ab initio study of ferromagnetism in edged iron nanowires under axial tension",

Takahiro Shimada, Yoshiyuki Ishii, Takayuki Kitamura (DOI: 10.1103/PhysRevB.84.174405)
Physical Review B (査読有), Vol.84, Article number 165452 (2011), "Ab initio study of ferromagnetic single-wall nickel nanotubes", Takahiro Shimada, Yoshiyuki Ishii, Takayuki Kitamura (DOI: 10.1103/PhysRevB.84.165452)

[学会発表](計 36 件)

Takahiro Shimada, "Origin of ferromagnetism and magnetoelectric coupling in deficient ferroelectric nanostructures", 2013 MRS Fall Meeting, 2013.12.2, Boston, USA

Takahiro Shimada, "Chiral selectivity of noncollinear spin-spiral magnetic wave excitation in iron single-wall nanotubes", 2013 MRS Fall Meeting, 2013.12.2, Boston, USA

Takahiro Shimada, "Origin of dilute ferromagnetism in deficient PbTiO₃: A hybrid Hartree-Fock density-functional study", International Symposium on Atomistic Modeling for Mechanics and Multiphysics of Materials (ISAM4 2013), 2013.07.22, Tokyo, Japan

Takahiro Shimada, "First-principles DFT+U calculations of multiferroicity in BiFeO₃", 4th International Conference on Computational Methods (ICCM2012), *Keynote, 2012.11.27, Gold Coast, Australia

Takahiro Shimada, "Noncollinear magnetic spin-spiral wave excitation in epitaxial Fe(110) monolayer from first-principles", International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM2012), 2012.09.24, Yokohama, Japan

Takahiro Shimada, "First-principles study of vacancy-induced ferromagnetism at non-magnetic ferroelectric PbTiO₃ (001) surfaces", International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM2012), 2012.09.26, Yokohama, Japan

Takahiro Shimada, "Improper ferroelectricity in ultrathin PbTiO₃ nanotubes", 2011 MRS Fall Meeting, 2011.11.28, Boston, USA

[図書](計 1 件)

Takayuki Kitamura, Hiroyuki Hirakata,

Takashi Sumigawa, Takahiro Shimada, Pan
Stanford Publishing Pte. Ltd., “Fracture
Nanomechanics”, (2011), 全 297 ページ.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://cyber.kues.kyoto-u.ac.jp/>

<http://kyouindb.iimc.kyoto-u.ac.jp/j/gT3rQ>

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