

令和 2 年 4 月 9 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05489

研究課題名(和文) 機能性材料としてのドメイン境界

研究課題名(英文) Domain boundary as a functional material

研究代表者

横田 紘子 (Yokota, Hiroko)

千葉大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：50608742

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：ドメイン境界が示す特異な物性を計測することを目指し、光第2高調波顕微鏡を用いた実験を行ってきた。その結果、さまざまな種類の強弾性体においてドメイン境界が極性を有することを明らかにした。これらの極性は強度が小さく応用には適さないことから本研究ではそれを増強する手段として、応力印加や不純物効果に着目して実験を行った。その結果、機械的応力印加や不純物によりドメイン境界が有する極性を増強することが可能であること、また、反位相境界も同様な特性を示すことを明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

強弾性ドメイン境界は高密度化が可能であることから応用の観点からも注目を集めている。特にドメイン境界がバルクとは異なる特性を示す場合には、高密度メモリデバイスなどへの応用が期待されている。本研究では、応力印加や不純物添加により、デバイス開発に必要な特性を増強することが可能である点を明らかにしたことから社会的意義は大きいといえる。また、反強誘電体における反位相境界が極性を有し、それが相転移することを明らかにした。これは反強誘電体の相転移機構解明の上で重要な学術的意義があるといえる。

研究成果の概要(英文)：In this project, we investigated the physical properties at domain boundaries. By using a second harmonic generation microscope, we can evaluate the polar nature at ferroelastic domain boundaries in various oxides. We chose tweed-pattern samples and doping samples to examine these effects on polar nature. Our experimental results show that a mechanical stress and doping enhances the polar nature at the domain boundary.

研究分野：凝縮系物理

キーワード：ドメイン境界 極性 非線形光学 機能性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2000年代後半以降、物性物理を取り巻く環境は走査型透過電子顕微鏡(STEM)や圧電応答顕微鏡(PFM)などの測定装置の進歩・発達に伴い目まぐるしい変化を見せている。収差補正技術の向上に伴い、STEMを用いることで個々の原子の変位量の見積もりや、ナノスケールにおける物性評価がPFMの出現により可能となった。これにより、これまで未開拓であった同種境界である結晶粒界やドメイン境界に対する概念が大きく変わりつつある。例えば強誘電体のドメイン境界において、高移動度の電子相や光起電力効果が発現することが報告されている。一方、申請者はこれまでにドメイン境界において発現する物性に着目し、光第2高調波顕微鏡システム(SHGM)を用いて非極性物質である強弾性体チタン酸カルシウム(CaTiO_3 : CTO)の評価を行ってきた。その結果、強弾性ドメイン境界が極性を持つことを明らかにし、世界で初めてその対称性を決定することに成功した。また、応力を印加することによりドメイン境界を操作したり、極性ドメイン境界を新たに発生させたりすることが可能であることを実験的に明らかにしてきた。このことは、応力によってドメイン境界を制御することが可能であることを示唆している。以上のように、ドメイン境界は2つの異なる状態を隔てる壁ではなく、多様な物理が織りなされる舞台であると考えられる。このような背景から本研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究では上述の研究背景のもと、今までほとんど試みがなされていない外部刺激に対するドメイン境界の極性構造の変化とマクロな物性との相関関係を明らかにし、それを利用した物質設計を行うことを目的とした。

(1) 外部刺激に対するドメイン境界の応答：

i) 反強誘電体 PbZrO_3 (PZO)：反強誘電体は近年電気熱量効果を利用した冷却素子やエナジーストレージなどのデバイスへの可能性から注目を集めている。一方で、反強誘電体の発現機構に関しては明確にされていないのが現状である。散漫散乱、ブリルアン散乱実験によりPZOの反強誘電性にはflexoelectric(歪勾配)効果とソフトモードとのカップリングが重要な役割を果たしているとの指摘もごく最近なされている(Tagantsev et al., NatureComm.4(2013))。また、PZOに関しては常誘電相へと相転移する直前のごくわずかな温度領域において強誘電性を示すとの報告やLandau理論を用いた現象論計算より、反強誘電体における反位相境界が強誘電性をもつ可能性も指摘されている。本研究では、バルクやドメインといった概念のみでは解釈することができない相転移機構や外部刺激による応答特性を、ドメイン境界を考慮することで理解することを目的とした。SHGMは対称性の破れや極性、歪の発現に対して敏感であることから、室温から相転移温度まで測定を行うことで、歪勾配効果と反強誘電性との相関関係や、相転移直下における強誘電相の存在と反位相境界における極性との関係を明らかにすることを目指した。

ii) 強弾性体 CaTiO_3 (CTO), $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (KTN)：CTOにおいてはドメイン境界が極性を示し、応力によってドメイン境界を制御することが可能であることがわかっている。本研究では応力および外部電場印加によりドメイン境界の移動だけでなく、境界内部の局所的なナノドメインの変化、荷電境界がぶつかる箇所でのトポロジカル分域の変化を追求することを目的とした。

(2) ドメイン境界を利用した負の誘電率の実現：

デバイスの小型化に伴い、素子の小型化が進んでいるが、これらの技術も限界に近づいている。そのような中で、負の誘電率をもつ物質の開発が注目を集めている。これは電界効果型半導体の駆動電圧を格段に小さくすることが期待される為である。理論計算により強誘電体と常誘電体との超格子薄膜において負の誘電率が実現することが報告されている(P. Zubko et al, Nature534(2016))。また、ドメイン境界の動きが負の誘電率に重要な役割を果たすことが指摘されている。本研究では、超格子薄膜、単結晶を用いてドメイン境界と負の誘電率の相関関係を明らかにすることを目指した。

3. 研究の方法

本研究では、ドメイン境界を”観る”ことを研究テーマに光第2高調波顕微鏡(SHGM)を用いた非極性物質のドメイン境界における極性相の発現観察を行う。

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。空間反転対称性の破れがある場合にのみ発生することから、局所的な分極の発現を敏感に感知することができる実験手段である。

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0.5 μm , 深さ方向の分解能は1.5 μm を実現している。

4. 研究成果

(i) 強弾性体リン酸鉛における不純物効果：強弾性体におけるドメイン境界が有する極性は一般的に強度が微弱であり、特別な装置を用いないと検出することができない。これは応用にむけての大きな足かせとなる。本研究では、すでにドメイン境界からの極性を確認しているリン酸鉛について、不純物添加による効果を検証した。鉛サイトをカルシウムイオンとマグネシウムイオンでそれぞれ5%置換した2つの試料についてSHG顕微鏡を用いた実験を行った。その結果、いずれの試料においてもドメイン境界が極性を有することを確認した。さらに、SH強度は不純物添加を行った試料の方が強くなることがわかった。その原因としてイオン半径が関係しているのではないかと考えた。イオン半径は、鉛イオン>カルシウムイオン>マグネシウムイオンとなっており、これはSH強度の強さと反比例している。すなわち、陽イオンをよりイオン半径が小さいイオンと置換したことにより、陽イオンが動くことができる隙間が広がったためより大きな分極が生み出されるのではないかと考えた。これらの実験結果は不純物置換により極性を増強することの可能性を示唆しており、応用の観点からも重要な結果であるといえる。(論文投稿中)

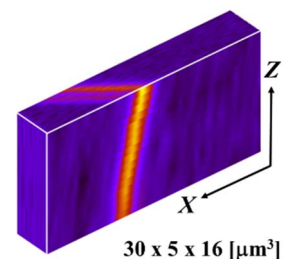


Fig.1 Mg-dope $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ における極性ドメイン境界

(ii) ドメイン境界の高密度化：極性を強くする方法の一つとして提案されていたのがドメイン境界の高密度化である。とくに機械的な刺激を加えることでTweedパターンを施すことによりドメイン境界の高密度化が可能となっている。Tweedパターンを有するランタンアルミネートについてSHG顕微鏡を用いた評価を行った。通常の試料ではドメイン境界のみが極性を示すのに対し、Tweedパターンの試料では、全領域が極性を有していることが分かった。このことから、機能性を有したままドメイン境界を高密度化することが可能であることがわかった。これら2つの方法を組み合わせることにより、よりドメイン境界における極性を増強することができ、応用への可能性が広がるといえる。(論文投稿中)

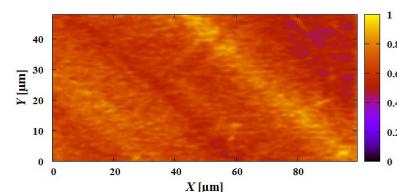


Fig.2 試料全体が極性を有する

(iii) 反位相境界における極性発現：これまで強弾性体における強弾性ドメイン境界に着目をして実験を行ってきた。境界における極性発現は強弾性ドメイン境界だけでなく、他の境界においても可能性が示唆されている。そこで、本研究では反強誘電体である PbZrTiO_3 の反位相境界に着目をし、SHG顕微鏡による評価を行った。反位相境界は通常の光学顕微鏡で観察することはできない。室温で実験を行った結果、強弾性ドメイン境界に垂直な方向に極性を有する境界が発現することがわかった。この境界は光学顕微鏡で観察されないことから、反位相境界が極性を有していることが明らかとなった。また、温度を上げていくと、極性は小さくなっていき、常誘電相へと相転移するよりも低温でほぼゼロとなる様子を観察した。この結果は、ごく最近行った散漫散乱の結果とよい一致をしている。すなわち、反位相境界も強弾性ドメイン境界と同様に極性を有していることを本研究で明らかにしたといえる。反位相境界における極性は PbZrO_3 において透過型電子顕微鏡による報告がなされているだけであった。透過型電子顕微鏡は空間分解能が非常に高く、個々の原子変位を見積もることが可能であるが、実際に極性があるのかについては明確な結論を出すことが難しく、あくまで間接的な手法にとどまる。本研究では、この点を初めて実験的に明らかにしたといえる。(現在論文準備中)

このように、ドメイン境界の極性評価を軸に本研究を遂行してきた。その結果、機械的応力印加や不純物によりドメイン境界が有する極性を増強することが可能であること、また、反位相境界も同様な特性を示すことを明らかにすることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 8件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Yokota H., Matsumoto S., Salje E. K. H., Uesu Y.	4. 巻 100
2. 論文標題 Polar nature of domain boundaries in purely ferroelastic Pb ₃ (P ₀₄) ₂ investigated by second harmonic generation microscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 024101-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.100.024101	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 YOKOTA Hiroko	4. 巻 61
2. 論文標題 Observations of Domain Boundary by Using a Second Harmonic Generation Microscope	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nihon Kessho Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 77 ~ 78
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.5940/jcrsj.61.77	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 Yokota H., Matsumoto S., Salje E. K. H., Uesu Y.	4. 巻 100
2. 論文標題 Polar nature of domain boundaries in purely ferroelastic Pb ₃ (P ₀₄) ₂ investigated by second harmonic generation microscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 024101-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.100.024101	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 YOKOTA Hiroko	4. 巻 61
2. 論文標題 Observations of Domain Boundary by Using a Second Harmonic Generation Microscope	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nihon Kessho Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 77 ~ 78
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.5940/jcrsj.61.77	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 Yokota H., Matsumoto S., Salje E. K. H., Uesu Y.	4. 巻 98
2. 論文標題 Symmetry and three-dimensional anisotropy of polar domain boundaries observed in ferroelastic LaAlO ₃ in the complete absence of ferroelectric instability	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 104105-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.98.104105	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 Zhang Nan, Gorfman Semen, Choe Hyeokmin, Vergentev Tikhon, Dyadkin Vadim, Yokota Hiroko, Chernyshov Dmitry, Wang Bixia, Glazer Anthony Michael, Ren Wei, Ye Zuo-Guang	4. 巻 51
2. 論文標題 Probing the intrinsic and extrinsic origins of piezoelectricity in lead zirconate titanate single crystals	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Crystallography	6. 最初と最後の頁 1396 ~ 1403
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S1600576718011317	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 Wang Zhen, Zhang Nan, Yokota Hiroko, Glazer A. M., Yoneda Yasuhiro, Ren Wei, Ye Zuo-Guang	4. 巻 113
2. 論文標題 Local structures and temperature-driven polarization rotation in Zr-rich PbZr _{1-x} Ti _x O ₃	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 012901-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5024422	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 N. Zhang, H. Yokota, A. M. Glazer, D. A. Keen, S. Gorfman, P. A. Thomas, W. Ren and Z. G. Ye	4. 巻 5
2. 論文標題 Local-scale Structures across the Morphotropic Phase Boundary in PbZr _{1-x} Ti _x O ₃	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 IUCrJ	6. 最初と最後の頁 73-81
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2052252517016633	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 H. Yokota, S. Niki, R. Haumont, P. Hicher and Y. Uesu	4. 巻 7
2. 論文標題 Polar nature of stress-induced twin walls in ferroelastic CaTiO ₃	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 085315-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.4990608	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

〔学会発表〕 計22件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 11件)

1. 発表者名 Hiroko Yokota and Suguru Matsumoto
2. 発表標題 Polar domain boundaries in ferroelastic materials
3. 学会等名 ISAF 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroko Yokota, Suguru Matsumoto, E. K. H. Salje, and Yoshiaki Uesu
2. 発表標題 Appearance of polar nature at ferroelastic domain boundaries
3. 学会等名 International Workshop on Advanced Dielectric and Ferroelectric Materials and Devices (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroko Yokota
2. 発表標題 Combined local and average structural analysis on piezoelectric PbZr (1-x)Ti _x O ₃
3. 学会等名 6th IROAST SYMPOSIUM: 1st PanPacific Reverse Monte Carlo Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroko Yokota
2. 発表標題 Combined local and average structural analysis on piezoelectric PbZr (1-x)Ti _x O ₃
3. 学会等名 6th IROAST SYMPOSIUM: 1st PanPacific Reverse Monte Carlo Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroko Yokota and Suguru Matsumoto
2. 発表標題 Polar domain boundaries in ferroelastic materials
3. 学会等名 ISAF 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横田紘子, 松本逸, E. K. H. Salje, 上江洲由晃
2. 発表標題 強弾性体Pb ₃ (P ₀₄) ₂ における極性ドメイン境界観察
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横田紘子, 松本逸, E. K. H. Salje, 上江洲由晃
2. 発表標題 光第 2 高調波顕微鏡を用いた間接強弾性体 Pb ₃ (P ₀₄) ₂ におけるドメイン境界観察
3. 学会等名 第36回 強誘電体応用会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横田 紘子, 松本 逸, 長谷川 望夢, E.K.H. Salje
2. 発表標題 強弾性ドメイン境界における極性評価
3. 学会等名 強的秩序とその操作に関わる研究グループ 第10回 研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 横田 紘子, Nan Zhang, Semen Gorfman, Hyeokmin Choe, Tikhon Vergentev, Dmitry Chernyshov, Mike Glazer
2. 発表標題 圧電固溶体 $Pb(Zr,Ti)O_3$ における圧電定数の起因解明
3. 学会等名 強的秩序とその操作に関わる研究グループ 第9回 研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横田紘子, 松本逸, 長谷川望夢, E.K.H. Salje, 上江洲由晃
2. 発表標題 強弾性体Mg添加 $Pb_3(PO_4)_2$ における極性ドメイン境界観察
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroko Yokota
2. 発表標題 Combined local and average structure analysis on $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$
3. 学会等名 EMRS Fall meeting 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroko Yokota, Nan Zhang, Mike Glazer
2. 発表標題 Local structure analysis on piezoelectric PbZr1-xTixO3
3. 学会等名 THERMEC ' 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Yokota, S. Matsumoto, Y. Uesu
2. 発表標題 Direct observations of polarity at the domain boundaries
3. 学会等名 JKC-FE12 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Yokota and S. Matsumoto
2. 発表標題 Observations of polar domain boundary in ferroelastics
3. 学会等名 ISAF2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 横田紘子, 松本逸
2. 発表標題 周期性反転分域構造におけるドメイン境界
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横田 紘子, N. Zhang, Z. Wang and M. Glazer
2. 発表標題 温度変化がもたらすPbZr _{1-x} Ti _x O ₃ の局所構造変化
3. 学会等名 日本物理学会 2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 横田 紘子, N. Zhang, S. Gorfman, H. Choe, T. Vergentev, D. Chemyshov, M. Glazer, B. Wang, W. Ren and Z-G.Ye
2. 発表標題 圧電固溶体Pb(Zr,Ti) ₀₃ における巨大電気機械結合定数の起因解明
3. 学会等名 日本物理学会 第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 横田 紘子, N. Zhang, S. Gorfman, H. Choe, T. Vergentev, D. Chemyshov, M. Glazer, B. Wang, W. Ren and Z-G.Ye
2. 発表標題 Understanding the origin of electro mechanical coupling in PbZr _{1-x} Ti _x O ₃
3. 学会等名 MRSJ
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 横田 紘子, 松本逸, Rapahel Haumont
2. 発表標題 光第2高調波顕微鏡によるドメイン境界観察
3. 学会等名 日本物理学会 2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 横田 紘子, 松本逸, Pierre-Eymeric Janolin
2. 発表標題 光第 2 高調波を用いた反強誘電体PbZr03の中間相観察
3. 学会等名 第34回強誘電体応用会議
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 H. Yokota and S. Matsumoto
2. 発表標題 Three-dimensional observations of polar domain boundaries in ferroelastic materials
3. 学会等名 Fundamental Physics of Ferroelectrics 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Yokota, S. Niki, R. Haumont, Yoshiaki Uesu
2. 発表標題 Polar nature at the domain boundary
3. 学会等名 International Meeting of Ferroelectrics 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017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
---------	---------------------------	-----------------------	----