

令和元年6月5日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18824

研究課題名(和文) ナノ多孔質構造によるトポロジカル強誘電性の創出とその力学設計

研究課題名(英文) Development of topological ferroelectricity in nano-porous structures and its design mechanics

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)：典型的な強誘電体であるPbTiO₃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。純立方格子配列ナノ多孔質材では、同一軸に配列した同一の向きを有する渦状分極が配列する秩序を取るのに対し、体心立方格子配列ナノ多孔質材では向きの異なる渦状分極が最稠密方向に周期的に配列した秩序を形成した。これに対し、面心立方格子ナノ多孔質材では、ミクロな直線状分極が互いに連結してネットワークを形成し、ラビリンス型分極秩序を形成することが明らかになった。さらに、力学・電氣的負荷解析を行い、これらの分極秩序を外部負荷によって制御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

本研究は、ナノ多孔質材が有する微視的内部形状によってトポロジカル強誘電性を創り出すことで、幾何学的観点に基づく全く新しい機能創成を構築した点に学術的意義がある。渦状分極などのトポロジカル強誘電性は超大容量メモリなどへの応用が期待されており、負荷によってトポロジカル強誘電性を制御する可能性を見出した点で、情報デバイス実現への貢献がある。

研究成果の概要(英文)：Topological polarization structures formed in nano-porous PbTiO₃ ferroelectric structures were investigated by numerical simulations. Vortex-type polarizations were formed in nano-pores arranged in simple cubic form, while vortex and anti-vortex pairs of polarizations were formed in the body-centered cubic porous structure. Unlike them, microscopic rectilinear polarizations were arranged in the network-form and labyrinth-type polarizations were formed in the face-centered cubic porous structure. In addition, mechanical and electrical loading simulations were performed to investigate the response to these topological polarizations. It is demonstrated that such topological character of polarizations can be tailored by the loading.

研究分野：計算材料力学

キーワード：ポーラス材 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、CK-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・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、従来の直線状とは全く異なる多重渦状などの位相幾何学的(トポロジカル)な強誘電分極がナノ多孔質材中に発現することを示された。ナノ多孔質構造が創り出すこの新奇なトポロジカル強誘電分極によって、均質材では有り得ない巨大な圧電効果や複数のループから成る多重ヒステリシス応答などの新しい機能が発現する可能性があり、これにより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、その実現には、このトポロジカル分極の特性評価や従来とは全く異なる発現機構の解明が不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、ナノ多孔質材内の微視形状によって発現するトポロジカル強誘電分極とその発現機構を解明することを目的とする。さらに、外部負荷による分極の応答特性(マルチフィジックス特性)を評価する。

3. 研究の方法

構築した科学技術計算システム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構造体・多孔質材中の分極秩序を解析する。

4. 研究成果

典型的な強誘電体である PbTiO_3 のナノ多孔質材を対象に解析を行った。図 1 は、多様な配列ナノ孔を有する PbTiO_3 ナノ多孔質材の分極秩序を示す。図 1 (a) に示すように、ナノ孔が単純立方格子状(Simple Cubic: SC)に配列したナノ多孔質材では、孔の寸法が増加し、体積に対するナノ孔表面積の増大に応じて、母材が本来有する直線的な分極秩序が乱されていく様子が分かる。とくに、孔部近傍で分極の乱れが顕著であり、体積率が約 65%程度の段階で、孔近傍に渦状の分極秩序の形成が確認された。さらに、ナノ孔が拡がり、体積率が 35%となると、隣接するナノ孔部の渦状分極秩序が連結し、「多重渦」と呼ばれる渦状分極の周期配列構造が形成された。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。

一方、ナノ孔が体心立方格子状(Body-Centered Cubic: BCC)に配列したナノ多孔質材(図 1(b))では、より複雑な分極秩序の形成が確認できる。体積率が 87%と、単純立方格子多孔質材と比べてはやい段階で、ナノ孔間に秩序だった分極ドメインの形成が確認できる。このドメインは体積率の減少に応じて変化し、体積率 30%にて渦状分極と湧き出し・吸い込みから成る分極秩序の複合ドメインを形成した。通常、湧き出し・吸い込みから成る分極秩序は、電気的エネルギーが高くなることから、マクロ材中では形成されえないものである。したがって、この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と体心立方格子状のナノ孔構造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。

面心立方格子状に配列されたナノ多孔質材では、上記とは異なる位相幾何学的性質が現れた(図 1(c))。体積率が高い段階では、直線的なドメイン構造の形成が確認できるものの、体積率の減少にともなってナノ孔に沿って流れるような分極ドメインが形成され、体積率 24%では、ナノサイズの帯状ドメインが多孔質材中に幾重にも積層された秩序が形成された。その結果、ナノ多孔質材中を直線分極がランダムウォークするようなラビリンスタイプの分極秩序が発現することが明らかになった。

これらのナノ多孔質材中の分極秩序の模式図を図 1(d)-(f)に示す。単純立方格子配列ナノ多孔質材では、同一軸に配列した同一の向きを有する渦状分極が配列する秩序を取るのに対し、体心立方格子配列ナノ多孔質材では向きの異なる渦状分極(図中の赤と青に対応)が最稠密方向に周期的に配列した秩序となっている。これに対し、面心立方格子ナノ多孔質材では、ミクロな直線状分極が互いに連結してネットワークを形成し、ランダムウォークのようなラビリンス型分極秩序を形成している。以上のように、ナノ多孔質材では、ナノ孔の配列や体積率に依存して、直線状分極を基礎とするマクロ材とは全く異なる位相幾何学的な分極秩序が発現することを明らかにした。さらに、これらの分極秩序を位相幾何学的観点から、winding number として整理した。単純立方格子ナノ多孔質材では、winding number $n=0, 1$ 、体心立方格子では $n=1, -1$ 、面心立方格子では $n=0, 1$ に対応するものが抽出でき、各分極秩序の位相幾何学的特徴を明らかにしている。これらの成果は、主として論文「T. Shimada, 他 3 名, "Self-ordering of nontrivial topological polarization structures in nanoporous ferroelectrics", *Nanoscale*, 9, 15525 (2017)」に発表済である。

さらに、こうした位相幾何学的特徴を有するナノ分極秩序が外部からの力学的・電気的負荷に対してどう応答するかを検討した。図 2 は、渦状分極秩序の外部電場応答特性を解析した結果である。図 2 (a) に示すように、渦状分極の程度(渦の強さ)を示す指標であるトロイダル・モーメントは、外部電場に対して敏感に応答することが分かる。特に、ある臨界の電場をかけることで、トロイダル・モーメントと正負が反転していることから、渦状分極の渦方向を電場

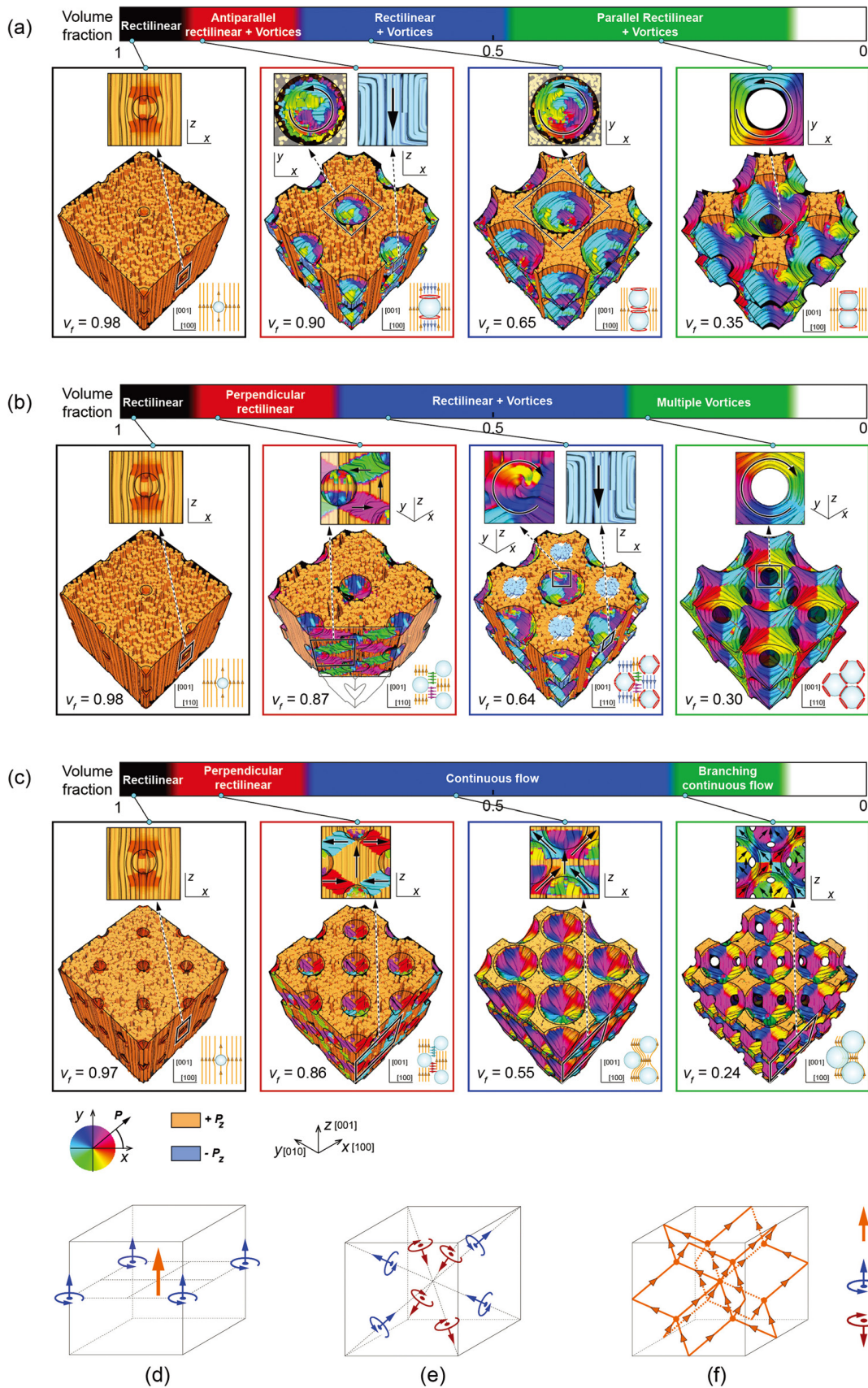


図1. (a)単純立方格子(SC), (b)体心立方格子(BCC), (c)面心立方格子(FCC)状に配列したナノ多孔質材中の自発分極分布解析結果。横軸は、体積率を示し、軸中の表記は各分極秩序のパターンを示す。特徴的な体積率における分極秩序を横軸下部に取り上げて示す。(d)-(f) SC, BCC, FCC 状ナノ多孔質材の分極秩序を単純化して模式的に示した図。

によって反転できることが示されている。すなわち、位相幾何学的ナノ強誘電分極を電気的負荷によって制御できる可能性を示唆している。図2(b)では、この反転がどのようなメカニズムで生じたかを解析したものである。電場負荷に応じて、渦中心の移動と消失、逆の渦の形成と拡大という過程を経て反転が生じていることが明らかになった。これらの成果は、主として、

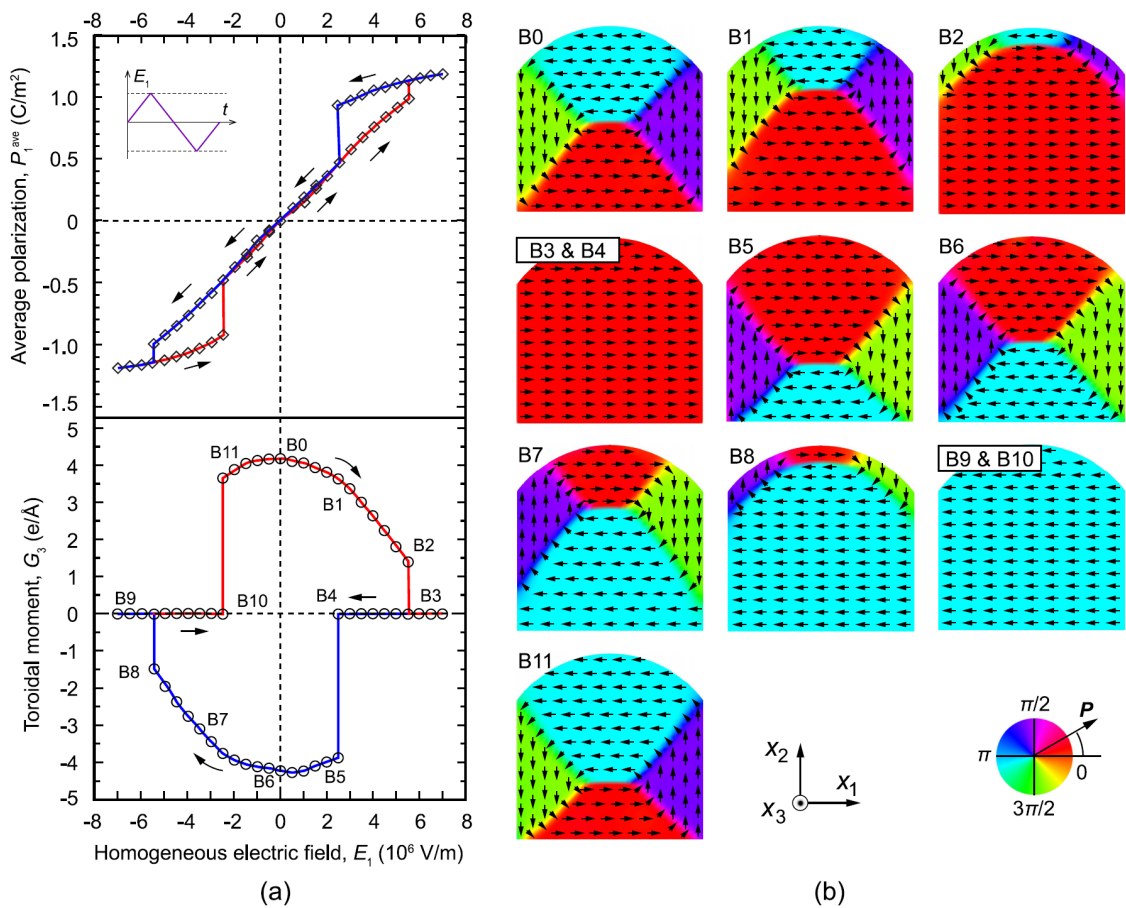


図 2. 渦状分極の電場応答解析結果。(a) 上部の図は平均分極-電場、下部の図はトロイダル・モーメント-電場関係を示す。(b) (a) 中の B0~B11 点での分極分布の発展の様子。図中のコンターは分極の方向を示している。

論文「T. Shimada, 他 5 名, “Switching the chirality of a ferroelectric vortex in designed nanostructures by a homogeneous electric field”, *Physical Review B*, 96, 134119 (2017)」に発表済である。

以上のように、本研究では、ナノ多孔質材内の微視形状によって発現する位相幾何学的な強誘電分極秩序を解明し、外部負荷に対する分極の応答特性(マルチフィジクス特性)を示した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- (1) “Phase field simulations on domain switching-induced toughening in ferromagnetic materials”
Yinuo Shi, Hongjun Yu, Takahiro Shimada, Jie Wang, and Takayuki Kitamura
European Journal of Mechanics - A/Solids, Vol. 65, pp. 205-211 (2017), 査読有
DOI: 10.1016/j.euromechsol.2017.04.007
- (2) “Self-ordering of nontrivial topological polar structures in nanoporous ferroelectrics”
Le Van Lich, Takahiro Shimada, Jie Wang, and Takayuki Kitamura
Nanoscale, Vol. 9, pp. 15525-15533 (2017), 査読有
DOI: 10.1039/c7nr04661h
- (3) “Switching the chirality of a ferroelectric vortex in designed nanostructures by a homogeneous electric field”
Le Van Lich, Takahiro Shimada, Jie Wang, Van-Hai Dinh, Tinh Quoc Bui, and Takayuki Kitamura
Physical Review B, Vol. 96, Article number 134119 (11 pp) (2017), 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.96.134119

- (4) “Strain-induced ferroelectricity and lattice coupling in BaSnO₃ and SrSnO₃”
Yajun Zhang, Jie Wang, Mohapatra Prakash Kumar Sahoo, Takahiro Shimada, and Takayuki Kitamura
Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 19, pp. 26047–26055 (2017) , 査読有
DOI: 10.1039/c7cp03952b
- (5) “Strain-induced improper ferroelectricity in Ruddlesden–Popper perovskite halides”
Yajun Zhang, MPK Sahoo, Takahiro Shimada, Takayuki Kitamura, and Jie Wang
Physical Review B, Vol. 96, Article number 144110 (8 pp) (2017) , 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.96.144110
- (6) “Antiferroelectric and antiferrodistortive phase transitions in Ruddlesden–Popper Pb₂TiO₄ from first-principles”
Tao Xu, Takahiro Shimada, Jie Wang, and Takayuki Kitamura
Coupled System Mechanics, Vol. 6, No. 1, pp. 29–40 (2017) , 査読有
DOI: 10.12989/csm.2017.6.1.029
- (7) “Continuum thermodynamics of unusual domain evolution-induced toughening effect in nanocracked strontium titanate”
Le Van Lich, Takahiro Shimada, Jie Wang, Kairi Masuda, Tinh Quoc Bui, Van-Hai Dinh, Takayuki Kitamura
Engineering Fracture Mechanics, Vol. 190, pp. 232–244 (2018) , 査読有
DOI:10.1016/j.engfracmech.2017.12.030
- (8) “Effect of geometric configuration on the electrocaloric properties of nanoscale ferroelectric materials”
Xu Hou, Huiyu Li, Takahiro Shimada, Takayuki Kitamura, Jie Wang
Journal of Applied Physics, Vol. 123, Issue 12, Article number 124103 (8 pp) (2018) , 査読有
DOI: 10.1063/1.5020584
- (9) “Ferroelectric critical size and vortex domain structures of PbTiO₃ nanodots: A density functional theory study”
Xiaoyuan Wang, Yabin Yan, Takahiro Shimada, Jie Wang, Takayuki Kitamura
Journal of Applied Physics, Vol. 123, Issue 11, Article number 114101 (7 pp) (2018) , 査読有
DOI: 10.1063/1.5013049
- (10) “Deterministic switching of polarization vortices in compositionally graded ferroelectrics using a mechanical field”
Le Van Lich, Tinh Quoc Bui, Takahiro Shimada, Takayuki Kitamura, Trong-Giang Nguyen, and Van-Hai Dinh
Physical Review Applied, Vol. 11, Article number 054001 (13 pp) (2019) , 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.11.054001

[学会発表] (計 10 件)

- (1) “Ultimately small multiferroics designed by lattice defects in ferroelectrics”
Takahiro Shimada, Tao Xu, Jie Wang, and Takayuki Kitamura
International Conference on Fracture (ICF14) (2017)
- (2) “Defect-induced multiferroics with atomic dimensions in nonmagnetic ferroelectrics”
Takahiro Shimada, Tao Xu, Jie Wang, and Takayuki Kitamura
2017 MRS Fall Meeting & Exhibit (2017)
- (3) “Multiferroic polarons in doped perovskite oxides”
Takahiro Shimada, Tao Xu, Takayuki Kitamura, Hiroyuki Hirakata
2018 MRS Fall Meeting & Exhibit (2018)
- (4) “Challenge toward Fracture Mechanics in Atomic Scale”

Takayuki Kitamura, Takashi Sumigawa, Takahiro Shimada
European conference on fracture, 2018.8.16-31, Belgrade, Serbia
他、国内学会発表(6件)

〔図書〕(計 0 件)

〔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

固体力学研究室：<http://msr.me.kyoto-u.ac.jp/>

京都大学教育研究データベース：<http://kyouindb.iimc.kyoto-u.ac.jp/j/gT3rQ>

6. 研究組織

研究代表者のみ

研究代表者氏名：嶋田隆広

ローマ字氏名：SHIMADA TAKAHIRO

所属研究機関名：京都大学

部局名：大学院工学研究科 機械理工学専攻

職名：准教授

研究者番号(8桁)：20534259

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。