

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289006

研究課題名(和文) ナノ低次元構造が拓く新奇二重らせん磁気強誘電特性とその変形連動力学

研究課題名(英文) Ferroelectric and magnetic double-helices in low-dimensional nanostructures and their mechanical coupling

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) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、量子力学に基づく第一原理解析を用い、ナノスケールの低次元磁性強誘電体(マルチフェロイクス)中に発現する特異な強誘電・磁気秩序とその特性を解析した。ナノワイヤ中では、強誘電分極と磁気モーメントの両者がらせんを描く「二重らせん」構造が形成されることを明らかにした。この発現は、表面によって生じる反電場とナノ構造体内部の結合に起因することを示した。また、らせん状の強誘電・磁気特性は、ねじり負荷によって反転が可能であることを示し、力学-強誘電性-磁性間に顕著な相互作用(マルチフィジックス特性)があることを示した。

研究成果の概要(英文)：In this study, novel ferroelectric and ferromagnetic ordering emerged in low-dimensional nanoscale multiferroics is analyzed using first-principles calculations based on quantum-mechanics theory. In nanowires, for examples, both ferroelectric polarization and magnetic moment form a spiral way, i.e., double-helix structures. This is due to both depolarizing field due to surface charges and unique bonding formed in nanostructures. In addition, such helical ferroelectric and magnetic polarizations can be switched by mechanical torsion, suggesting that there exists unique coupling among mechanical, ferroelectric, and magnetic properties, i.e., multi-physics properties in nanostructures.

研究分野：工学

キーワード：ナノ構造 強誘電体 磁性 マルチフィジックス特性 第一原理解析 マルチフェロイクス ナノワイヤ 薄膜

1. 研究開始当初の背景

強誘電(圧電)材料は、ナノ・バイオ機械システムや高密度記録媒体など次世代ナノ・生体・エネルギー科学技術の基幹を成す最重要材料である。この次世代デバイスの機能向上を目的とする高集積化・多機能化のため、ナノサイズの単一要素により多くの機能・物性を付与することが求められている。特に、磁性は磁場と相互作用する性質があり、電場と作用する強誘電性と併せて両者の性質を有する多機能性材料が実現できれば、上記デバイスの飛躍的な機能向上をはじめとする様々な技術革新が可能となる。しかし、強誘電体は磁性を示し得ない。

磁性は通常、鉄など遷移金属の d 軌道電子が周囲原子との結合に束縛されることなく、自由電子として振る舞うことによって発現する。これに対し、強誘電体中の遷移金属は周囲の酸素原子と共有結合を形成しており、孤立した d 軌道電子は存在しない。

ところが、研究代表者は、ナノスケールの強誘電体の原子・電子構造を量子力学的観点から解明する研究過程で、本来存在し得ない磁性がナノ強誘電材料中に現れうることを示唆した。すなわち、強誘電性と磁性の両方を同時に示す磁性強誘電材料(マルチフェロイクス)の可能性を見出した。さらに、マルチフェロイクスの構造体寸法がナノスケールになると、両物性間に強い非線形相互作用が現れることも示しており、これによって純粋な磁性体または強誘電体で見られる単純な直線状の性質と全く異なる磁気・分極秩序が現れることを示している。このため、この特異な磁性・強誘電性の解明が急務である。

他方で、研究代表者は、負荷ひずみに連動する強誘電性や磁性の変化(マルチフィジックス特性)とその原理究明を行っており、負荷ひずみによって本特性を力学的に制御し、従来以上に引き出すことが可能である。これらを勘案すれば、マルチフェロイクスの低次元ナノ形状に依存して発現する新奇磁性・強誘電特性とその発現メカニズムを解明することで新規機能を自在に引き出すことが可能となること、力学的変形特性(ひずみ)と同特性間の相互作用原理(マルチフィジックス特性)を解明し、積極的に利用することで、この機能を力学的に制御し、自在に設計できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、Infini-band を用いた高速通信を実装した並列計算システムを構築し、最新の量子解析手法・理論を用いることで、ナノ・マルチフェロイクスの様々な形状に依存して現れる特異な磁気・強誘電特性とその発現機構を解明する。さらに、負荷ひずみに対する発現磁気特性の連動作用(マルチフィジックス原理)を究明することで、このマルチフェロイクス特性を力学的に制御し、従来以上に引き出すための力学設計指針を示す。

3. 研究の方法

高速通信機器 Infini-band を組み込んだ並列計算システムに、第一原理計算プログラムを実装・調整し、大規模な量子力学解析を行う。局在電子系・強相関電子系を正確に解析するため、DFT+U 法、Hartree-Fock/密度汎関数理論のハイブリッド法を用いる。

4. 研究成果

本研究では、PbTiO₃ ナノ構造体の強誘電性・磁性を解析した。一例として、図 1 は、ナノワイヤ中の分極・磁気モーメント分布を示す。分極分布はナノワイヤの表面終端原子層に強く依存しており、TiO₂ 原子層を終端とする場合には、ワイヤ内に渦状の分極構造が現れ(Polarization Vortex)、電気的なトロイダルモーメント G を発現する(図 1(a))。これに対し、PbO 原子層を終端とするナノワイヤでは、ワイヤ軸方向に沿った直線的な強誘電分極 P を形成している(図 1(b))。また、PbTiO₃ は本来非磁性体であるが、ナノワイヤ中にはその芯部に磁性が発現していることが確認できる。すなわち、ナノワイヤ内部(Core 部)は強誘電性と磁性を同時に示すマルチフェロイクスであることが分かった。さらに、電子状態解析から、これはワイヤの角部構造によって生じる余剰電子がワイヤ内部に局在化することで発現することを明らかにしている。この角部構造の違いによる磁気的性質を明らかにするため、異なる角部構造を有するナノワイヤについても別途解析を実施した(図 2)。このようなナノワイヤでは、ワイヤ表面に磁性が現れることで Shell 型のマルチフェロイクスを形成しているのに加え、渦と直線的分極が共存することでせん状の強誘電分極が発現することも明らかになった。すなわち、ワイヤの終端構造や角部構造に応じて、マルチフェロイクス特性を制御できることを示唆している。これらの

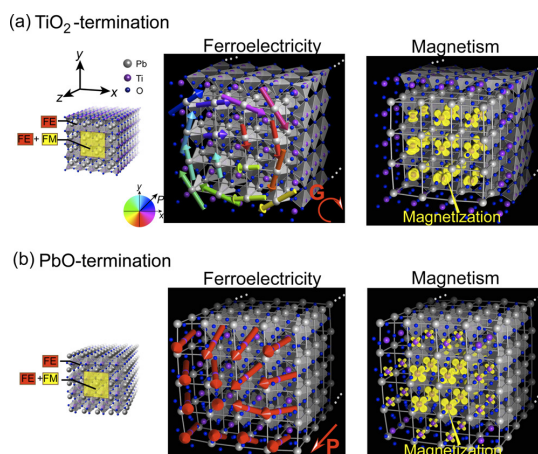


図 1. 角有り PbTiO₃ ナノワイヤ中の強誘電分極(中央図)と発現磁気モーメント(右図)のモルフォロジー。

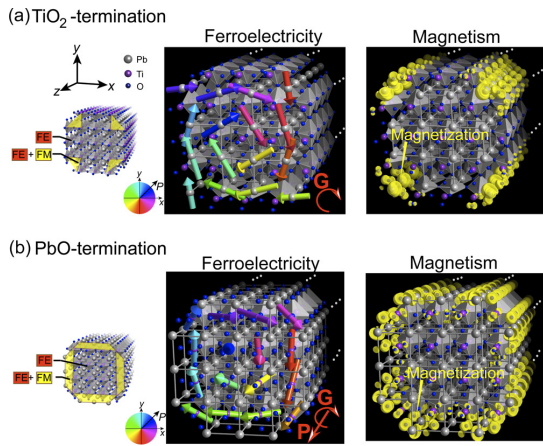


図2. 角無しPbTiO3 ナノワイヤ中の強誘電分極(中央図)と発現磁気モーメント(右図)のモルフォロジー.

特徴は、別途解析を実施したナノドットなど他のナノ構造体についても共通に見られており、構造体形状によって、そのマルチフェロイクス特性を設計できる可能性を示唆している。

一方、純粋なマルチフェロイクスであるBiFeO3 のナノワイヤでも同様にらせん状の強誘電分極が発現することを明らかにしている(図3)。特に、BiFeO3 内での分極と磁性は強く相互作用しており、磁気モーメントも同様にらせん構造を形成することを明らかにしている(図4)。すなわち、分極と磁気の二重のらせん構造が形成されることを明らかにした。また、そのカイラリティーに着目すると、分極が左手系のらせん構造を形成するのに対し、磁気モーメントは右手系のらせんを形成しており、互いに逆符号のカイラリティーを示すことも明らかにしている。

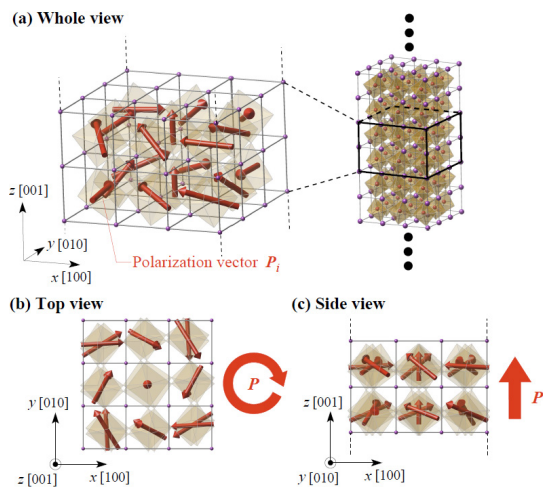


図3. BiFeO3 ナノワイヤ中の強誘電分極ベクトルの分布.

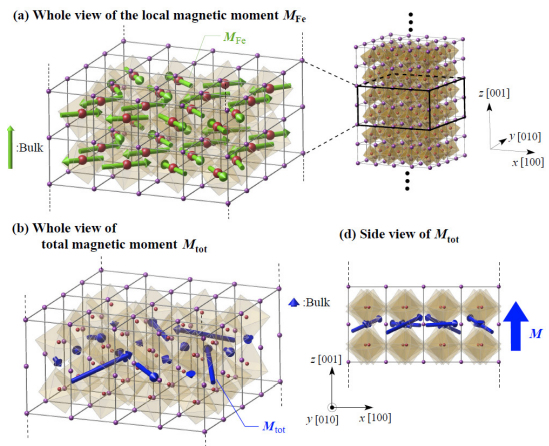


図4. BiFeO3 ナノワイヤ中の磁気モーメント分布.

ナノワイヤのみならず、ナノドットやナノチューブ等の他のナノ構造体に対する解析を実施し、ナノ構造中では磁性と強誘電性は渦やらせん状などの特異な秩序を形成することに加え、強い相互作用を示すことを明らかにしている。この強い相互作用に着目し、ナノ構造体に対する負荷解析を実施した。図5はBiFeO3 ナノチューブ構造に対するねじり負荷解析結果を示す。分極・磁気モーメントはいずれもらせん構造を形成しており、らせん方向と同じ方向の負荷(順方向)では、同性質が強められる働きがある。一方、逆方向のねじり負荷に対しては、ある臨界負荷にて分極(または磁気モーメント)が反転すること

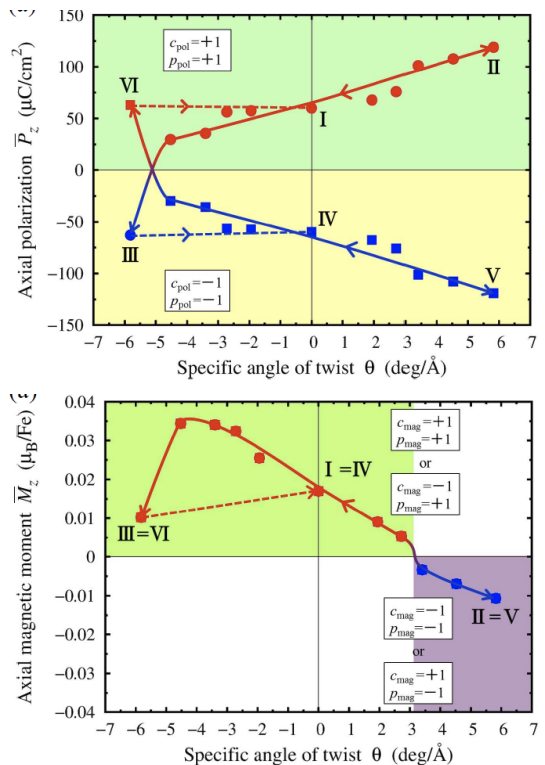


図5. ねじり負荷に対するらせん分極・磁気モーメントの応答特性.

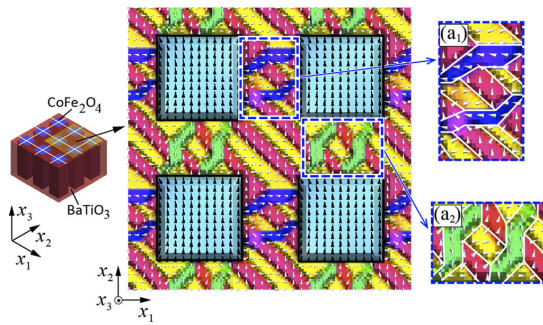


図 6. 強誘電体/磁性体ナノ複合材中の分極・磁気モーメント分布。

が明らかになった。すなわち、力学負荷に対して電気・磁氣的極性の制御が可能であることを示した(マルチフィジックス特性)。さらに、電子状態解析による考察から、これらは原子構造体内部の局所的な結合の組み換えによるものであることを明らかにしている。

以上のようなナノ構造体での分極-磁気-力学相互作用に関する自由エネルギーモデルを構築し、Phase-field 解析法を構築した。これにより、ナノ複合材中の特異な磁気・分極秩序を解明することに成功している(例：図 6)。

以上のように、本研究は、ナノ構造体中に発現する特異な分極・磁気秩序を解明するとともに、その力学的応答特性(マルチフィジックス特性)を評価した。これにより、次世代デバイスの高度化や記録媒体の高密度化が期待できる。

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 31 件)

- (1) Acta Materialia (査読有), Vol. 125, pp. 202-209 (2017), “Multilevel hysteresis loop engineered with ferroelectric nano-metamaterials”, Le Van Lich, Takahiro Shimada, Shahmohammadi Sepideh, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1016/j.actamat.2016.11.065)
- (2) Scientific Reports (査読有), Vol. 7, Article number 45373 (8 pp) (2017), “Multiferroic phases and transitions in ferroelectric lead titanate nanodots”, Tao Xu, Takahiro Shimada, Yoshitaka Uratani, Xiaoyuan Wang, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1038/srep45373)
- (3) Nano Letters (査読有), Vol. 17, Issue 4, pp. 2674-2680 (2017), “Multiferroic dislocations in ferroelectric PbTiO_3 ”, Takahiro Shimada, Tao Xu, Yasumitsu

Araki, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1021/acs.nanolett.7b00505)

- (4) Scientific Reports (査読有), Vol. 6, Article number 35199 (9 pp) (2016), “Polar superhelices in ferroelectric chiral nanosprings”, Takahiro Shimada, Le Van Lich, Koyo Nagano, Jian-Shan Wang, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1038/srep35199)
- (5) Nano Letters (査読有), Vol. 16, pp. 6774-6779 (2016), “Unusual multi-ferroic phase transitions in PbTiO_3 nanowires”, Takahiro Shimada, Tao Xu, Yoshitaka Uratani, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1021/acs.nanolett.6b02370)
- (6) Advanced Electronic Materials (査読有), Vol. 2, Article number 1600113 (7 pp) (2016), “Multiferroic transitions and misfit phase diagram in oxygen-deficient epitaxial (111) PbTiO_3 ”, Takahiro Shimada, Yasumitsu Araki, Tao Xu, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1002/aelm.201600113)
- (7) Physical Chemistry Chemical Physics (査読有), Vol. 18, pp. 24024-24032 (2016), “Hybrid improper ferroelectricity in $\text{SrZrO}_3/\text{BaZrO}_3$ superlattice”, Yajun Zhang, Jie Wang, Mohapatra Prakash Kumar Sahoo, Xiaoyuan Wang, Takahiro Shimada, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1039/C6CP03466G)
- (8) Multiscale and Multiphysics Mechanics (査読有), Vol. 1, No. 3, pp. 233-244 (2016), “Antiferroelectric and antiferrodistortive phase transitions in Ruddlesden-Popper Pb_2TiO_4 from first-principles”, Tao Xu, Takahiro Shimada, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.12989/mmm.2016.1.3.233)
- (9) Journal of the Mechanics and Physics of Solids (査読有), Vol. 94, pp. 207-229 (2016), “An I-integral method for crack-tip intensity factor variation due to domain switching in ferroelectric single-crystals”, Hongjun Yu, Jie Wang, Takahiro Shimada, Huaping Wu, Linzhi Wu, Meinhard Kuna, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1016/j.jmps.2016.04.031)

- (10) Acta Materialia (査読有), Vol. 113, pp. 81-89 (2016), “Polar and toroidal electromechanical properties designed by ferroelectric nano-metamaterials”, Le Van Lich, Takahiro Shimada, Shahmohammadi Sepideh, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1016/j.actamat.2016.05.006)
- (11) Physical Review B (査読有), Vol. 93, Issue 17, Article number 174107 (10 pp) (2016), “Multiferroic nature of intrinsic point defects in BiFeO₃: A hybrid Hartree-Fock density functional study”, Takahiro Shimada, Takahiro Matsui, Tao Xu, Kou Arisue, Yajun Zhang, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1103/PhysRevB.93.174107)
- (12) Acta Materialia (査読有), Vol. 112, pp. 1-10 (2016), “Instability criterion for ferroelectrics under mechanical/electric multi-fields: Ginzburg-Landau theory based modeling”, Le Van Lich, Takahiro Shimada, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1016/j.actamat.2016.03.081)
- (13) Nano Letters (査読有), Vol. 16, Issue 1, pp. 454-458 (2016), “Multiferroic domain walls in ferroelectric PbTiO₃ with oxygen deficiency”, Tao Xu, Takahiro Shimada, Yasumitsu Araki, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1021/acs.nanolett.5b04113)
- (14) Applied Physics Letters (査読有), Vol. 107, Issue 23, Article number 232904 (5 pp) (2015), “Colossal magnetoelectric effect in 3-1 multiferroic nanocomposites originating from ultrafine nanodomain structures”, Le Van Lich, Takahiro Shimada, Kohei Miyata, Koyo Nagano, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1063/1.4937578)
- (15) Physical Chemistry Chemical Physics (査読有), Vol. 17, pp. 27136-27144 (2015), “Mechanical control of magnetism in deficient perovskite SrTiO₃”, Yajun Zhang, Mohapatra Prakash Kumar Sahoo, Takahiro Shimada, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1039/C5CP04310G)
- (16) Scientific Reports (査読有), Vol. 5, Article number 14653 (8 pp) (2015), “Hierarchical ferroelectric and ferrotoroidic polarizations co-existent in nano-metamaterials”, Takahiro Shimada, Le Van Lich, Koyo Nagano, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1038/srep14653)
- (17) Journal of Physics: Condensed Matter (査読有), Vol. 27, Issue 38, Article number 385901 (6 pp) (2015), “Interplay of coupling between strain and rotation in ferroelectric SrZrO₃/SrTiO₃ superlattices”, Yajun Zhang, Mohapatra Prakash Kumar Sahoo, Takahiro Shimada, Hongjian Zhao, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1088/0953-8984/27/38/385901)
- (18) Physical Review Letters (査読有), Vol. 115, Issue 10, Article number 107202 (5 pp) (2015), “Multiferroic vacancies at ferroelectric PbTiO₃ surfaces”, Takahiro Shimada, Jie Wang, Yasumitsu Araki, Matous Mrovec, Christian Elsässer, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1103/PhysRevLett.115.107202)
- (19) Physical Review B (査読有), Vol. 92, Issue 10, Article number 104106 (8 pp) (2015), “Defect-strain engineering for multiferroic and magnetoelectric properties in epitaxial (110) ferroelectric lead titanate”, Tao Xu, Takahiro Shimada, Yasumitsu Araki, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1103/PhysRevB.92.104106)
- (20) Mechanical Engineering Journal (査読有), Vol. 2, No. 3, Article number 15-00037 (12 pp) (2015), “Hybrid functional study on the ferroelectricity of domain walls with O-vacancies in PbTiO₃”, Shogo Tomoda, Takahiro Shimada, Taku Ueda, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1299/mej.15-00037)
- 他 11 報.
- [学会発表] (計 37 件)
- (1) “Multiferroic defects in ferroic oxides: Route to atomic multiferroics”, Takahiro Shimada, 5th Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures

- (ACMFMS 2016), *Keynote Lecture, 2016.10.14-17, Shanghai, China
- (2) “Unusual toughening in nanoscale SrTiO₃ originating from strain-induced ferroelectricity”, Le Van Lich, 10th Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength (APCFS2016), 2016.9.19-22, Toyama, Japan
- (3) “Domain walls-defect engineering for multiferroic atomic layers in ferroelectric PbTiO₃”, Tao Xu, 10th Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength (APCFS2016), 2016.9.19-22, Toyama, Japan
- (4) “Atomic-scale ferroelectricity/magnetism intrinsic to dislocation core in perovskite oxides”, Takahiro Shimada, 12th World Congress on Computational Mechanics (WCCM XII) and 6th Asia-Pacific Congress on Computational Mechanics (APCOM VI), *Keynote, 2016.7.24-29, Seoul, Korea
- (5) “Giant strain-mediated magneto-electric coupling in multiferroic nanocomposites”, Le Van Lich, 12th World Congress on Computational Mechanics (WCCM XII) and 6th Asia-Pacific Congress on Computational Mechanics (APCOM VI), 2016.7.24-29, Seoul, Korea
- (6) “Monatomic multiferroics: Lattice defects in nonmagnetic ferroelectrics”, Takahiro Shimada, The third International Symposium on Atomistic Modeling for Mechanics and Multiphysics of Materials (ISAM4), 2016.6.27-29, Brno, Czech Republic
- (7) “Defect engineering for low-dimensional atomic multiferroics”, Takahiro Shimada, EMN Meeting on Quantum 2016, *Invited Talk, A07, 2016.4.8-11, Phuket, Thailand
- (8) “Low-dimensional multiferroics in atomic-scale: Lattice defects in nonmagnetic ferroelectric oxides”, Takahiro Shimada, International Symposium on Computing Energy Landscape in Material Science and Particles Physics, *Invited Talk, 2016.2.19-20, Kanazawa, Japan
- (9) “Defect-strain engineering for quantum magnetoelectric multi-

ferroics in ferroelectric oxides nanostructures”, Takahiro Shimada, 2015 MRS Fall Meeting & Exhibit, JJ3.22, 2015.11.29-12.4, Boston, USA

- (10) “Low-dimensional atomic multiferroics: Defects in nonmagnetic ferroelectric PbTiO₃”, Takahiro Shimada, Psi-k 2015 Conference, 2015.9.6-10, San Sebastian, Spain
- (11) “Multi-physics properties in low-dimensional ferroic nanostructures from quantum-mechanics calculations”, Takahiro Shimada, Advanced Problems in Mechanics (APM 2015), *Plenary Lecture, 2015.6.22-27, Saint Petersburg, Russia

他 26 件.

[図書] (計 1 件)

- (1) “Fracture Nanomechanics (2nd Ed.)”, Takayuki Kitamura, Takashi Sumigawa, Hiroyuki Hirakata, and Takahiro Shimada, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore, Total page 323, (2015)

[その他]

ホームページ等

- (1) 京都大学 教育研究活動データベース:
<http://kyouindb.iimc.kyoto-u.ac.jp/gT3rQ>
- (2) Researcher ID:
<http://www.researcherid.com/rid/G-2167-2014>
- (3) Google Scholar:
<http://scholar.google.com/citations?user=nh8fdYQAAAAJ>
- (4) Research Gate:
https://www.researchgate.net/profile/Takahiro_Shimada4

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

- (4) 研究協力者
なし