

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630010

研究課題名(和文) ナノ強誘電体における特異的磁性発現とその多機能性力学設計の創出

研究課題名(英文) Unusual Emergence of Magnetism in Ferroelectric Nanostructures and Proposal of Multi-Functional Design Concepts

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、並列計算機を用いた量子力学解析により、ナノスケール強誘電体構造・欠陥で発現する磁性とその特性を解析した。結晶粒界や自由表面などナノ構造・ナノ結晶を特徴づける部位に形成された酸素空孔部にて磁性が発現することを明らかにした。この発現する磁性は、酸素空孔固有の電子状態(欠陥準位)が上記形状部において分裂することによって発現することを解明した。また、発現する磁気特性は強誘電分極と強く相互作用し、顕著な電気磁気相互作用を有することを示した。さらに、発現する磁性は、負荷ひずみによって強磁性・反強磁性・非磁性に変化し(磁気相転移)、顕著なマルチフィジクス特性を有することも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, the emergence and properties of magnetism in nanostructured and nano-defected ferroelectrics are investigated by the first-principles calculations using parallel computations. It is revealed that oxygen vacancies coupled with grain boundaries and free surfaces that characterize the nano-ferroelectrics induce magnetism. This emergence of magnetism is due to the split of the electronic state of oxygen vacancies, i.e., defect state. The emerged magnetism at the oxygen vacancies are strongly coupled with ferroelectric polarizations, i.e., the existence of magnetoelectric coupling. In addition, the magnetism also interacts with applied strains, leading to a various magnetic phase transitions including ferromagnetic, antiferromagnetic, and nonmagnetic phases. This clearly indicates that there exists a remarkable multi-physics property.

研究分野：工学

キーワード：ナノ構造 強誘電体 特異的磁性発現 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

強誘電(圧電)材料は、ナノ・バイオ機械システム(NEMS)や高密度記録媒体、燃料電池など次世代ナノ・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(PbTiO₃, BaTiO₃ など)中の遷移金属(Ti)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、ナノスケールの強誘電体組織の原子・電子構造を量子力学的観点から解明する研究過程で、存在し得ないはずの磁性がナノ強誘電材料中に現れることが発見された。同時に、この発見は従来とは異なる磁性発現メカニズムの存在を示唆している。このため、詳細な磁気発現条件や発現メカニズム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鉄の磁気特性変化(マルチフィジクス特性)とその原理究明を行っており、負荷ひずみによって磁気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、磁性発現の特性を解明することで、ナノ強誘電体の欠陥形状によって通常存在し得ない磁性を付与し、強誘電性と磁性を同時に示す新しい多機能性ナノ材料を創出できること、さらに、負荷ひずみによってその多機能性を自在に制御・設計することが可能となる。

2. 研究の目的

高速通信を可能にする並列計算機を構築し、最新の量子解析手法・理論を用いることで、ナノ強誘電体欠陥の様々な形状に依存して現れる特異な磁気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(マルチフィジクス原理)を究明することで、この多機能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提案する。

3. 研究の方法

高速通信機器によって互いに接続され、クラスタ化された並列計算機を用いて、最新の密度汎関数理論に基づく大規模量子力学(第一原理)解析を実施する。本量子計算は、ナノ構造・ナノ欠陥における局所の複雑な電子

状態(強相関電子系・局在電子系)をよく表現することができ、本磁性発現メカニズム解明のためには必須である。一方で、従来の第一原理計算に比べて数~十倍程度の計算負荷となることため、大規模計算機器の構築・調整も同時に行った。

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・実装を行った。さらに、最新の理論である密度汎関数理論と Hartree-Fock 理論を組み合わせた Hybrid Functional 法の計算環境を実装した。

上記の計算装置と計算理論を用いて、ナノ結晶における結晶粒界部に着目し、結晶内に多数含まれる酸素空孔を対象にして解析を行った。通常、結晶粒内(バルク材)の酸素空孔は磁性を示さない非磁性であることがよく知られており、本解析でもそうした実験事実と一致する結果が得られた。一方、結晶粒界部における酸素空孔では、図1に示すように磁気モーメントが発現することが明らかになった。すなわち、酸素空孔と結晶粒界

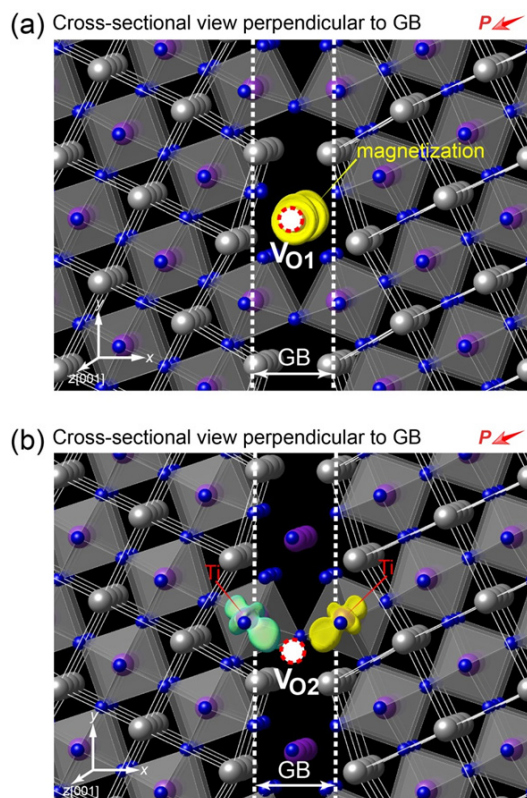


図1. PbTiO₃ 結晶粒界(Grain Boundary: GB)における酸素空孔(V01, V02)と磁気モーメントの三次元分布解析結果(黄色→正、緑色→負)。

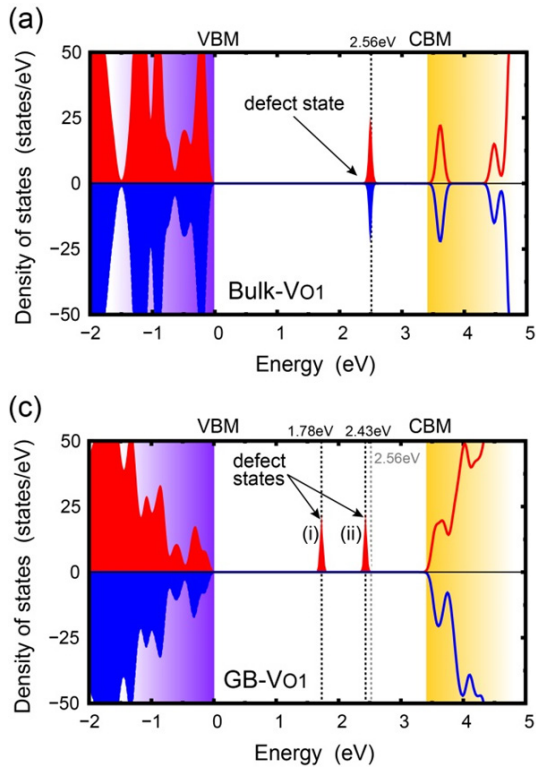


図 2. 酸素空孔の電子状態密度図. PbTiO_3 バルク材 (結晶粒内) の酸素空孔 (上図) と結晶粒界面部の酸素空孔 (下図).

の非線形相互作用により、同部に磁性が発現することを明らかにした。さらに、三次元磁気密度解析によって発現する磁性の特性を評価したところ、ある酸素空孔 (V01) では強磁性、別の酸素空孔 (V02) では反強磁性となることが明らかになった。すなわち、空孔形成箇所によって、発現する磁気特性を制御できる可能性があることを示唆している。

この磁性発現についてより詳細なメカニズムを検討するため、電子状態を解析した。通常バルク材中の酸素空孔では、バンドギャップ内にひとつの欠陥準位 (defect state) を有する (図 2 上部)。この欠陥準位は、アップ・ダウンスピンの電子が占有することから、非磁性となる。一方、結晶粒界面部の酸素空孔では、この欠陥準位が分裂し、アップスピンの電子が占有する二つの欠陥準位が形成される (図 2 下部)。この結果、結晶粒界面部の酸素空孔は強磁性を示す。なお、反強磁性を示す別の酸素空孔 (V02) についても同様のメカニズムによって磁性が発現することを明らかにしている。

続いて、ナノ構造体の特性を支配する表面に着目し、同部における空孔での磁気発現について検討を行った。結晶粒界と同様、表面上の酸素空孔では磁気モーメントが発現し、強磁性・反強磁性を示すことが明らかになった (図 3)。他の空孔についても一部で磁性が発現するものが見られたが、発現する磁気特性は酸素空孔のものと同じくこととなり、空孔周囲に磁気モーメントが広く分布する形状を取っている。

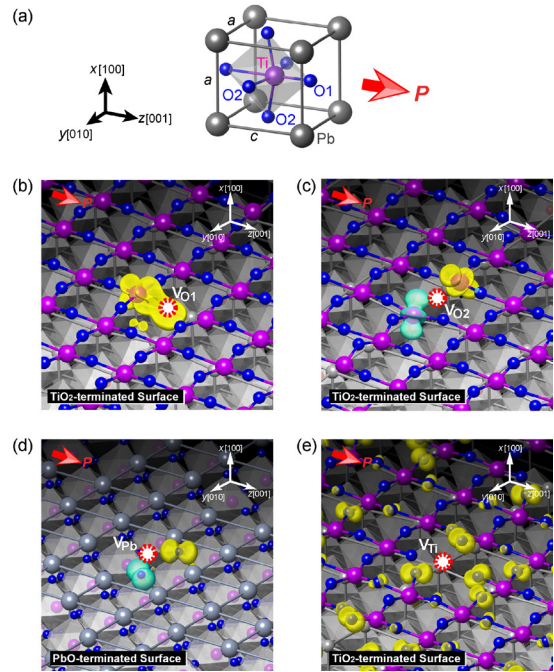


図 3. PbTiO_3 表面上の O1, O2, Pb, Ti 空孔とその磁気モーメントの三次元分布解析結果 (黄色→正、水色→負)。

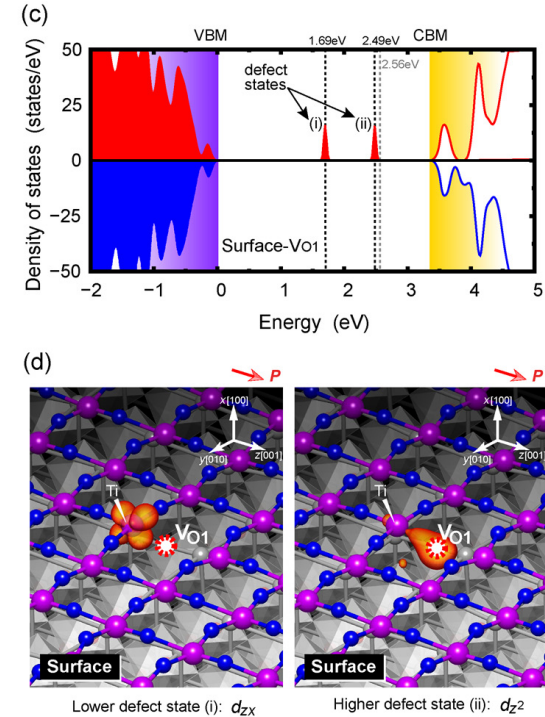


図 4. PbTiO_3 表面上の酸素空孔の電子状態、電子状態密度図 (上図) と欠陥準位の軌道の三次元可視化図 (下図)。

表面上の酸素空孔についても電子状態からのメカニズム検討を行った。結晶粒界と同様、分裂した欠陥準位がバンドギャップ中に現れることに起因することが明らかになった (図 4)。なお、分裂した欠陥準位は元とは異なる d 軌道が担っており、この d 軌道が磁性発現の引き金となっている。

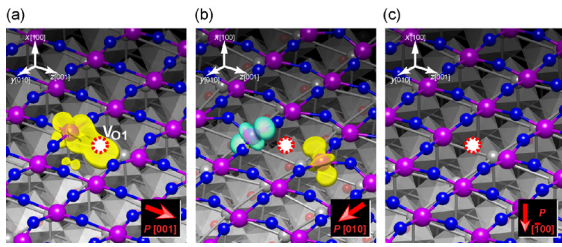


図 5. 表面酸素空孔における磁気モーメントの分極方向依存性 (分極は[001]方向:左図、[010]方向:中央図、[100]方向:右図).

さらに、発現する磁性と強誘電性との相互作用の有無について検討を行った(図 5)。分極が[001]方向である時は、酸素空孔は強磁性(FM)を示す。一方、分極が回転し、[010]方向となると、反強磁性(AFM)となる。さらに、[100]方向への分極反転が生じると、磁気モーメントは消失し、非磁性相(NM)となる。すなわち、強誘電分極によって、FM-AFM-NMの磁気相転移が生じることが明らかになった。以上のことから、酸素空孔により発現する磁性には非線形な電気磁気相互作用(Magnetoelectric Coupling)が存在することを示した。

最後に、ひずみと磁性発現に関するマルチフィジクス特性の評価・検討を行った。バ

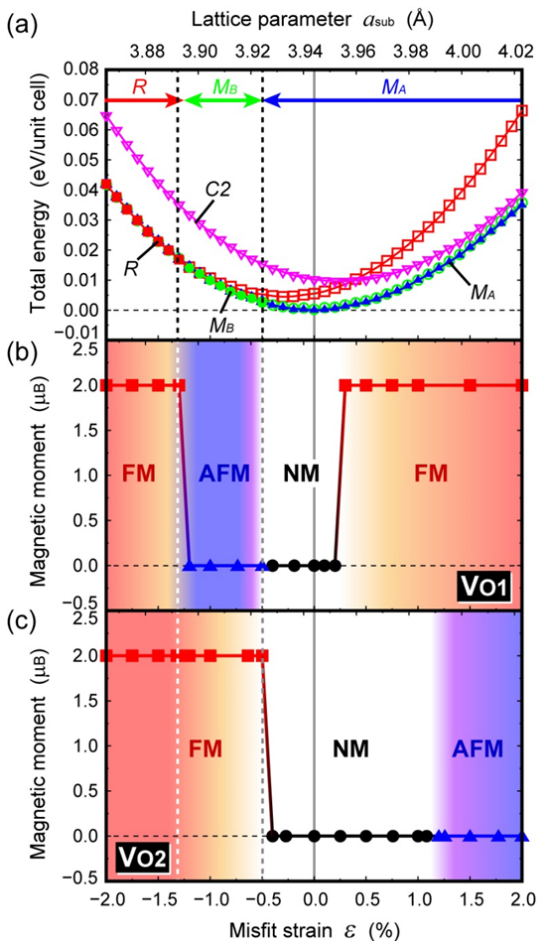


図 6. PbTiO_3 バルク材内部の酸素空孔(Vo1, Vo2)の磁気位相の負荷ひずみ依存性(NM:非磁性、FM:強磁性、AFM:反強磁性).

ルク材中の酸素空孔は通常、非磁性であるが、負荷ひずみによって磁気モーメントが発現することが明らかになった(図 6)。さらに、負荷ひずみの値によって、強磁性相、反強磁性、非磁性相と、磁気特性が変化することも明らかになった。これは、材料の力学的変形と発現する磁気特性が顕著な相互作用を有することを示しており、この予期せぬ磁性発現を力学的に制御・設計できることを示唆している。本研究成果では、磁気相転移が生じるひずみを精密に予測しており、ナノ欠陥・構造を利用したナノ磁性強誘電体(ナノ・マルチフェロイクス)の創製に関する力学設計指針と成り得る。

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 19 件)

- (1)Mechanical Engineering Journal (査読有), 掲載決定済, “Hybrid functional study on the ferroelectricity of domain walls with O-vacancies in PbTiO_3 ”, Shogo Tomoda, Takahiro Shimada, Taku Ueda, Jie Wang, and Takayuki Kitamura (DOI: 10.1299/mej.15-00037)
- (2)Nano Letters (査読有), Vol. 15, Issue 1, pp. 27-33 (2015), “Multiferroic grain boundaries in oxygen-deficient ferroelectric lead titanate”, Takahiro Shimada, Jie Wang, Taku Ueda, Yoshitaka Uratani, Kou Arisue, Matous Mrovec, Christian Elsässer, and Takayuki Kitamura (DOI: 10.1021/nl502471a)
- (3)Computational Materials Science (査読有), Vol. 97, pp. 216-221 (2015), “Magnetic instability criterion for spin-lattice systems”, Takahiro Shimada, Kenji Ouchi, Ichiro Ikeda, Yoshiyuki Ishii, and Takayuki Kitamura (DOI:10.1016/j.commat.2014.10.040)
- (4)Acta Materialia (査読有), Vol. 88, pp. 147-155 (2015), “Anomalous toughening in nanoscale ferroelectrics with polarization vortices”, Le Van Lich, Takahiro Shimada, Koyo Nagano, Yu Hongjun, Jie Wang, Kai Huang, and Takayuki Kitamura (DOI: 10.1016/j.actamat.2014.12.056)
- (5)Physical Review B (査読有), Vol. 90, Issue 18, Article number 184107 (7 pp) (2014), “Disappearance of ferroelectric critical thickness in

- epitaxial ultrathin BaZrO₃ films”, Yajun Zhang, Gui-Ping Li, Takahiro Shimada, Jie Wang, and Takayuki Kitamura
(DOI: 10.1103/PhysRevB.90.184107)
- (6) RSC Advances (査読有), Vol. 4, Issue 85, pp. 45382-45388 (2014), “Strain-mediated multilevel ferroelectric random access memory operating through a magnetic field”, Jie Wang, Koyo Nagano, Takahiro Shimada, and Takayuki Kitamura
(DOI: 10.1039/c4ra07013e)
- (7) Mechanical Engineering Reviews (査読有), Vol. 1, No. 2, Article number SMM0009 (16 pp) (2014), “Multi-physics properties in ferroelectric nanostructure”, Takahiro Shimada and Takayuki Kitamura
(DOI: 10.1299/mer.2014smm0009)
- (8) Physical Review B (査読有), Vol. 89, Issue 24, Article number 245437 (9 pp) (2014) “Ab initio study of multiferroic BiFeO₃ (110) surfaces”, Takahiro Shimada, Kou Arisue, Jie Wang, and Takayuki Kitamura
(DOI: 10.1103/PhysRevB.89.245437)
- (9) Journal of Applied Physics (査読有), Vol. 115, Issue 22, Article number 224107 (6 pp) (2014), “Strain tunable ferroelectric and dielectric properties of BaZrO₃”, Yajun Zhang, Man Liu, Jie Wang, Takahiro Shimada, and Takayuki Kitamura
(DOI: 10.1063/1.4883298)
- (10) Journal of Applied Physics (査読有), Vol. 115, Issue 20, Article number 203911 (6 pp) (2014), “Strain-induced polarity switching of magnetic vortex in Fe_{1-x}Ga_x alloys with different compositions”, Gui-Ping Li, Jie Wang, Takahiro Shimada, Hui Fang, and Takayuki Kitamura
(DOI: 10.1063/1.4879902)
- (11) Journal of Applied Physics (査読有), Vol. 115, Issue 16, Article number 164102 (6 pp) (2014), “Large electrocaloric effect induced by the multi-domain to mono-domain transition in ferroelectrics”, Jie Wang, Man Liu, Yajun Zhang, Takahiro Shimada, San-Qiang Shi, and Takayuki Kitamura
(DOI: 10.1063/1.4873112)
- (12) Physical Review B (査読有), Vol. 89, Issue 14, Article number 144102 (6 pp) (2014), “Chiral selectivity of improper ferroelectricity in single-wall PbTiO₃ nanotubes”, Jie Wang, Tao Xu, Takahiro Shimada, Xiaoyuan Wang, Tong-Yi Zhang, and Takayuki Kitamura
(DOI: 10.1103/PhysRevB.89.144102)
- (13) Journal of Inorganic Materials (査読有), Vol. 29, Issue 3, pp. 309-314 (2014), “First-principles calculation on ferroelectricity and its coupling behavior with mechanical deformation of ultrathin PbTiO₃ nanotube”, Xiao-Yuan Wang, Takahiro Shimada, and Takayuki Kitamura
(DOI: 10.3724/SP.J.1077.2014.13301)
- (14) 材料 (査読有), 63 卷, 2 号, pp. 168-173 (2014), “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)
- (15) Applied Physics Letters (査読有), Vol. 103, Issue 24, 242413 (5 pp) (2013), “Control of the polarity of magnetization vortex by torsion”, Jie Wang, Gui-Ping Li, Takahiro Shimada, Hui Fang, and Takayuki Kitamura
(DOI: 10.1063/1.4847375)
- (16) Journal of Physics: Condensed Matter (査読有), Vol. 25, Issue 41, Article number 415901 (10 pp) (2013), “Direct approach for flexoelectricity from first-principles calculations: Cases for SrTiO₃ and BaTiO₃”, Tao Xu, Jie Wang, Takahiro Shimada, and Takayuki Kitamura
(DOI: 10.1088/0953-8984/25/41/415901)
- [学会発表] (計 22 件)
- (1) Takahiro Shimada, “Ultimately-small multiferroics in deficient ferroelectric nanostructures”, International Conference on Small Science (ICSS2014), *Invited Talk, 2014.12.10, Hong Kong, China
- (2) Takahiro Shimada, “Polarization labyrinth in ferroelectric nano-metamaterials”, 2014 MRS Fall

- Meeting & Exhibit, 2014.11.30-12.3, Boston, USA
- (3) Takahiro Shimada, “Oxygen vacancies on ferroelectric oxide surfaces as quantum multiferroics”, Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures (ACMFMS2014), *Invited Talk, 2014.10.13, Nara, Japan
- (4) Shogo Tomoda, “Ab initio study of critical thickness and closure domain structure in free-standing ultrathin PbTiO₃ films”, Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures (ACMFMS2014), 2014.10.13, Nara, Japan
- (5) Yoshiyuki Ishii, “Ab initio study of magnetism in helical single-wall nanotubes of transition metals”, Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures (ACMFMS2014), 2014.10.13, Nara, Japan
- (6) Koyo Nagano, “Unusual multiple hysteresis loops of polarization vortices in ferroelectric nanoplates controlled by mechanical strain”, Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures (ACMFMS2014), 2014.10.13, Nara, Japan
- (7) Takahiro Shimada, “Multi-physics properties in low-dimensional nanostructures from first-principles”, 13th International Symposium on Physics of Materials (ISPMA13), *Invited Lecture, 2014.8.31-9.1, Prague, Czech Republic
- (8) Xiaoyuan Wang, “First-principles calculation on ferroelectricity of ultrathin PbTiO₃ nanotube”, 5th International Conference on Computational Methods (ICCM2014), 2014.7.29, Cambridge, UK
- (9) Takahiro Shimada, “Origin of ferromagnetism and magnetoelectric coupling in deficient ferroelectric nanostructures”, 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2013.12.2, Boston, USA
- (10) Takahiro Shimada, “Chiral selectivity of noncollinear spin-spiral magnetic wave excitation in iron single-wall nanotubes”, 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2013.12.2, Boston, USA
- (11) Takayuki Kitamura, “Multi-physics properties in nano-structured ferroelectrics from first-principles”, International Symposium on Atomistic Modeling for Mechanics and Multiphysics of Materials (ISAM4 2013), *Invited Lecture, 2013.07-22, Tokyo, Japan
- (12) 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
- [図書] (計 1 件)
- (1) “From Creep Damage Mechanics To Homogenization Methods” Ed. by Dr. Holm Altenbach, Chapter 17 “Fracture Mechanics at Atomic Scales”, Takahiro Shimada and Takayuki Kitamura, 出版・掲載決定済。
(DOI: 10.1007/978-3-319-19440-0_17)
- [その他]
ホームページ等
- (1) 材料物性学研究室 (京都大学) :
<http://kitamura-lab2.p2.weblife.me/>
- (2) 京都大学教育研究活動データベース :
<http://kyouindb.iimc.kyoto-u.ac.jp/j/gT3rQ>
- (3) Researcher ID :
<http://www.researcherid.com/rid/G-2167-2014>
- (4) Google Scholar :
<http://scholar.google.com/citations?user=nh8fdYQAAAAJ>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
嶋田 隆広 (SHIMADA TAKAHIRO)
京都大学・工学研究科・助教
研究者番号 : 2 0 5 3 4 2 5 9
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
なし