

【助成 40-17】

機能性ドメイン境界における相転移・物性発現機構の解明

東京工業大学 物質理工学院 教授 横田 紘子

〔研究の概要〕

強誘電体や強弾性体、強磁性体に代表されるような強制的秩序を有するフェロイック物質はエネルギー的に等価で方位の異なる領域が存在し、それらを隔てるのがドメイン境界として知られている。これまでドメイン境界は単なる壁として取り扱われていたが、2000 年以降バルクとは異なる独自の物性が発現する可能性が示唆され注目を集めている。本研究は、ドメイン境界で発現する極性を外部制御が容易な温度や電場、光などを用いて外部制御を行うことで、ドメイン境界で発現する物性の起因を明らかにすることを目指す。

〔研究経過および成果〕

反強誘電体である $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) の反位相境界について光第 2 高調波顕微鏡 (SHGM) および X 線散漫散乱を用いた実験を行った。SHGM 実験には波長 1064 nm, 周波数 25 kHz の Nd:YVO₄ レーザーを用いた。SHG は空間反転対称性の破れにより生じる非線形光学現象であることから極性の有無を判別する有効な手段として知られている。また、基本波と SH 波との偏光方向を変化させ、偏光依存性を測定することにより対称性を決定することが可能であるため、ドメイン境界研究に適した実験手法である。異なる偏光条件で 2 次元測定を行った結果を図 1 に示す。反強誘電体は中心対称性を有していることから SH 不活性であるが、[110] 方向に平行な方向に SH 活性な領域が存在していることがわかる。この方向は強弾性ドメイン境界とは異なり、散漫散乱実験から確認した反位相境界の方向と一致していることから、反位相境界が SH 活性であることがわかった。さらに偏光依存測定を行うことにより、反位相境界が極性を有する、すなわち分極を持っていることを明らかにした。図 1 下図には分極の空間分布を示す。反位相境界に平行な

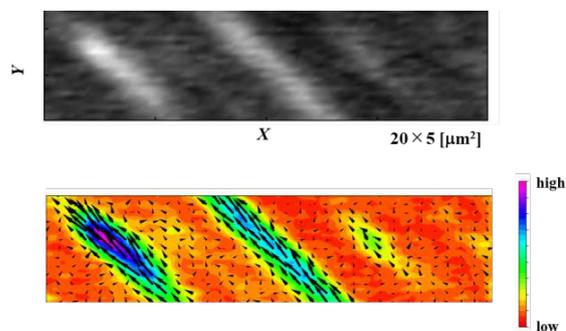


図 1 (上) SHG2 次元画像: 色の明るい所ほど強い SHG が発生
(下) 分極分布図

方向に分極成分を持つことがわかった。このことは、反位相境界内における分極の起因が原子変位であることを考えると説明がつく。

続いて、反位相境界において発現する分極を制御することを目指し、応力印加を行った。応力印加装置を自作し、反位相境界に平行な方向、垂直な方向それぞれの方向から応力を印加し、SHG 強度に変化が現れるかどうか実験を行った。応力を反位相境界に平行な方向から印加した場合には SHG 強度に大きな違いは見られなかったが、垂直方向から印加すると図 2 に示すように SHG 強度が応力印加後に飛躍的に増大した。

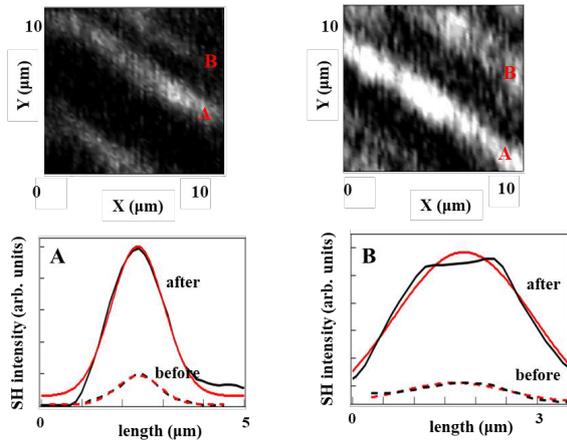


図2 (上) SHG2 次元画像: 応力印加前(左), 印加後(右)
(下) 反位相境界 A, B の SHG 強度 1 次元断面画像

そこで、散漫散乱実験においても同様に応力を印加し、印加前後の逆格子マッピングを比較したところ、応力印加によって反位相境界の数が増加すること、またドメインスイッチングが起こっていることが分かった。これらの結果から応力印加によって、反位相境界内の極性が増大すると同時に、反位相境界自身の数も増えることによって全体として極性が増強され、それにより SHG 強度が増加すると解釈することができる。さらに、散漫散乱実験に関しては外部電場を印加し

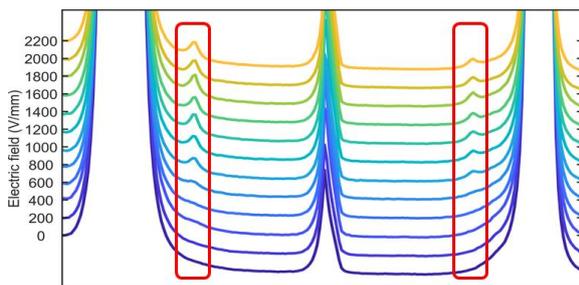


図3 回折強度の電場依存性
赤い枠で囲まれた回折ピークが電場印加により発現した超格子反射

外部電場依存性に関する測定を行った。その結果、図3に示すように、電場印加により新しい超格子回折が現れ、その強度は印加電場の大きさと共に増加す

る様子を確認した。この超格子回折は反強誘電体構造に由来する2倍周期とは異なり、3倍周期を有しており、この超格子反射の発現は反位相境界の内部構造に起因すると考えられる。これらの実験結果から、反位相境界の内部構造として図4に示すようなフェリ的な構造を提案した。このようなフェリ的な構造はMD計算からも安定であることがわかり、反位相境界内部において電気双極子モーメントの向きが完全に打ち消されていないために極性が発現することを明らかにした。

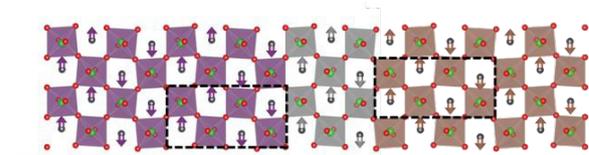


図4 反位相境界の内部構造
図の矢印が原子変位の方向に対応

[発表論文]

1. 第15回日中強誘電体応用会議, “Domain boundaries in Ferroics”, Hiroko Yokota, 2023年8月13日, Tai’an (China) Plenary Talk
2. Beyond Imperfections : New Structure-Property Relationships in Ceramics and Glasses, “The Investigations of Polar Domain Boundary in Ferroics”, Hiroko Yokota, 2023年5月22日, Bad Honnef (Germany) Invited Talk
3. Workshop “Trends in Topological Materials Science and beyond”, “Evaluation of topological defect by using a second harmonic generation microscope”, Hiroko Yokota, 2023年3月15日, Prague (Czech) Invited Talk