

研究終了報告書

「トポロジカルプラットホームとしての強誘電分域境界」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：横田 紘子

1. 研究のねらい

構造を連続変形した際の普遍的性質を探る幾何学として数学分野において発展してきたトポロジーの概念は、物理学の分野においてはまず宇宙論や素粒子論などの基礎物理分野において浸透してきた。物性物理、材料科学の分野においては2000年代に入り、波数空間におけるトポロジーとしてトポロジカル絶縁体が、実空間におけるトポロジーとしてスキルミオンが発見されたことにより注目が集まり、盛んに研究がなされている。液晶などの分野においてはトポロジカル欠陥が自己組織化や自己修復機能を誘発することで知られている。一方で、研究者がこれまで研究対象としてきた誘電体や弾性体の分野においてはトポロジーに関連する議論や研究が殆ど行われてきていない。このことは、磁性体と誘電体・弾性体の間に多くの類似点が存在することから考えると非常に奇妙である。本研究では、この未開拓の分野にトポロジーの概念を導入することで新しい物理を創出できると考え、誘電体・弾性体を対象に研究を行った。

トポロジーに関する研究はこれまで磁性体やトポロジカル絶縁体などが主であるため、誘電体や弾性体を研究対象とする場合にはこれら物質群に適した新しい評価手法を確立する必要があった。また、実空間におけるトポロジカル現象を取り扱う場合には、**実空間での可視化**が不可欠である。そこで、本研究ではトポロジカル欠陥が誘起する分極や歪、屈折率の異常などの**物理現象の非破壊3次元可視法の開発**を目指した。また、外部刺激に対するトポロジカル欠陥の応答および物理現象の動的挙動観察を可能とするため高時間分解能顕微システムを確立することを目的にした。これにより、**トポロジカル欠陥を利用した物性制御**を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

強誘電体および強弾性体のトポロジカル面欠陥に適用可能な非破壊3次元可視化システムの構築を行った。実空間において温度・電場・応力などの外場に対する物理量の動的変化を観察するため、従来の試料を走査する方法ではなく、レーザーを走査もしくは、多数の点光源で一度に2次元画像を取得できるシステムの構築を行った。これにより、従来のシステムと比較して数十分の1の計測時間で2次元画像を取得できるようになった。

また、構築した顕微システムを用いてトポロジカル面欠陥の可視化を行った。その結果、いずれのトポロジカル面欠陥(強弾性ドメイン境界および反位相境界)も極性を有することを明らかにした。さらに、外部電場や応力を印加することにより、これらトポロジカル面欠陥において発現する極性を増強できることを明確にした。反位相境界に関しては構築した顕微システムと回折実験とを組み合わせることによりトポロジカル面欠陥の内部構造に関する知見を得ることに成功した。その結果、トポロジカル面欠陥内部においてはフェリ的な原子変位をしており局所

分極が完全に打ち消されないために極性が発現することを明らかにした。

さらに、第4のフェロイク物質として着目されている ferroaxial 物質に着目し、研究を進めた。Ferroaxial 物質は空間反転および時間反転対称性がともに保存されている系であり、構造回転を伴う。回転の向きに応じて、秩序変数である軸性ベクトルの向きを定義することができる。このドメイン構造を可視化する手法は限られていたが、円偏光を入射することにより非線形光学効果に大きな違いが得られることに着目し実験を行った結果、従来に比較して非常に簡便な手法で可視化できることを明らかにした。また、この物質群のトポロジカル面欠陥も他のフェロイク物質と同様に極性を有する可能性を示唆することに成功した。

(2) 詳細

研究テーマ 1「高時間分解能顕微システム開発」

強誘電体や強弾性体は表面電荷の問題や圧電性の影響からトポロジカル面欠陥を持つ内因的な物性を計測するためには非破壊・非接触の3次元測定が望まれていた。一方で、従来の顕微システムでは試料位置をステージによって走査していたことから、高解像度の画像を得ることができる反面、測定に時間を要するという問題点があった。そこで、本研究では高速スキヤニングとして知られているガルバノミラーを導入し、就航したレーザービームの位置を走査することにより2次元画像を得るのに要する時間を短縮することに成功した。

計画当初は1秒程度へ短縮できると見込んでいたが、実際にはデータの転送に時間を要することや、検出器との同期の問題があり $200 \times 200 \text{ } [\mu\text{m}^2]$ の2次元画像を得るのに1分程度要してしまう。研究開始前の見積もりよりも数十倍長い時間を要しているが、従来の方式に比べると数十分の1に時間を短縮することに成功しており、一定の成果はあったといえる。

一方で、外部刺激に対する応答時間と比較すると2次元画像を取得するのに要する時間が非常に長いため、動的挙動観察を行うためにより高い時間分解能の実現を目指した。この目的を達成するため、Nipkow らによって考案されたニポウディスク式(スピニングディスク式)を取り入れた。この方式では多数の穴が開いた円盤を高速回転させることにより多数の点光源を用いての測定が可能となる。このためミリ秒で2次元画像を得ることが可能となる。その反面、光源を分けることから光量が少なくなることが懸念されていた。実際にニポウディスク式ユニットを導入したが、ユニットを通過する基本波の強度が非常に弱く、測定に用いるには課題が残る状態である。この点に関しては光学系の見直しを行い、レーザーの損失が起こる箇所を同定するとともに、それでも強度が十分でない場合には OPO を通す前のポンプ光を用いるシステムに切り替える予定である。

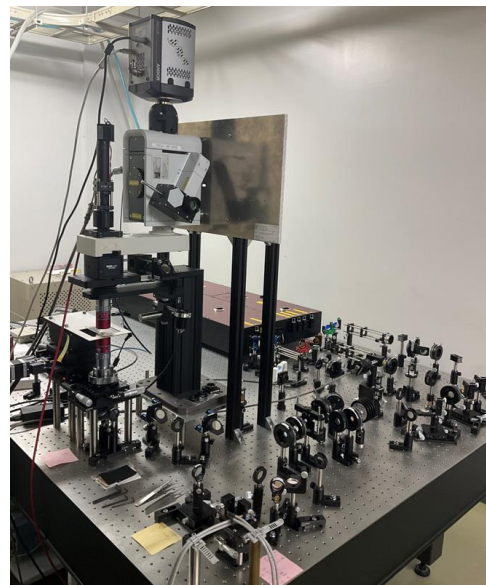


Fig.1 構築した顕微システム

また、従来所有していたレーザーは波長固定のナノ秒レーザーであった。このため、有色試料が測定できない、試料損傷が激しいなど制約が多かった。そこで、研究対象を広げるため、

波長可変フェムト秒レーザーを導入した。当初の計画よりも波長帯域の広いレーザーを導入することで共鳴領域を利用した実験が可能になるなど計画当初は想定していなかった成果が得られた。さらに、計画段階では透過型システムのみを想定していたが反射光路も組みこむことにより薄膜試料や温度制御を行うことができるようになるなど計画当初よりも進展した。Fig.1 には実際に構築した顕微システムの外観を示す。

研究テーマ 2「トポロジカル欠陥の可視化」

強弾性体・強誘電体・反強誘電体などを対象とし、トポロジカル欠陥の可視化を行うことを目的の一つとして研究を行った。その結果、強弾性体に関しては当初計画で想定していたよりも研究を推し進めることができた。リン酸鉛 $Pb_3(PO_4)_2$ 、 $BiVO_4$ や $LaAlO_3$ などを対象とし実験を行うことでいずれの物質もトポロジカル面欠陥が極性を有することを明らかにした。これらの物質はバルクが示す性質は大きく異なることから、強弾性体におけるトポロジカル面欠陥は物質に依存せず普遍的に極性を示すことを実験的に明らかにすることに成功した。

また、反強誘電体においては当初、強弾性体と同様に強弾性ドメイン境界からの極性発現を予想していた。しかしながら、実験をしてみると強弾性ドメイン境界よりも反位相境界に極性が存在することが分かった。反位相境界は隣接するドメイン間に位相差がある場合に生じるトポロジカル面欠陥であり、合金など多くの物質において存在する。このため、反位相境界において極性の発現が確認できたことはトポロジカル面欠陥を利用したデバイス設計を行う上で意義のある成果である。反強誘電体におけるトポロジカル面欠陥における極性の起因としては面欠陥内部での原子変位、すなわち分極が想定される。このことを利用し、本研究では異方性測定を行うことにより分極の空間分布を得る方法を構築した(Fig.2)。これにより、従来はトポロジカル面欠陥における極性の有無や局所的な対称性に関する知見しか得られなかったが、より直接的に物性と欠陥との相関を可視化することに成功した。この成果については国際学会にて招待講演を行うとともに *Advanced Materials* にも掲載した。

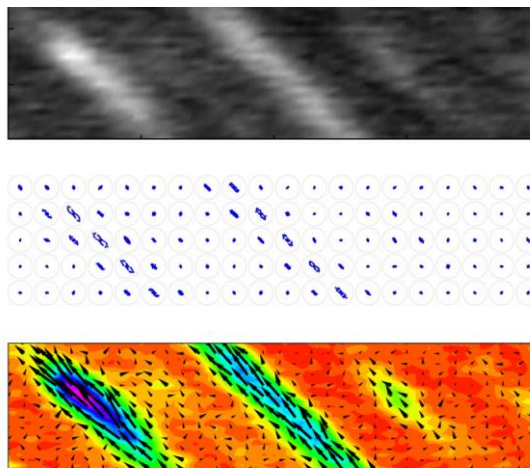


Fig.2 反強誘電体における SH 強度分布 (上図), 異方性分布(中央図), 分極分布 (下図)

計画外の進展としては第 4 のフェロイック物質として近年注目されている ferroaxial 物質に関する研究が挙げられる。Ferroaxial 物質は空間反転対称性および時間反転対称性のどちらもが保存されている物質群である。構造の回転歪を伴い、回転の向きに応じ

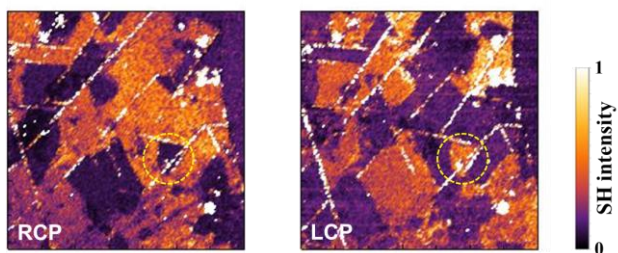


Fig.3 円偏光 SHG にて得られたドメイン構造 $200\mu\text{m}$

て秩序変数である軸性ベクトルの向きを定義することができる。秩序変数の向きが異なる領域はドメインとして定義することができ、それらを隔てているのがトポロジカル面欠陥となる。分極の回転構造を有することから、トポロジカル面欠陥において局所分極が存在するのではないかと考え、構築した光第2高調波(SHG)顕微システムを用いて評価を行った。しかしながら、ドメインの識別が通常の光学顕微鏡では難しいことから面欠陥の位置を特定することが難しかった。そこで、ドメインの可視化を簡便に行える手法として CID-SHG 法を用いることを考案した。この手法では円偏光を有する基本波を入射させ、試料から発生する SHG を測定する。円偏光のヘリシティに応じて異なるドメインから得られる SHG 強度に違いが出ることを利用する方法である。Ferroaxial 物質は空間・時間反転対称性を有することから電気双極子に起因した SHG は禁制であるが、電気四重極子もしくは磁気双極子による SHG は許容される。さらに共鳴領域を利用することによりドメインの可視化を行うというものである。これにより Figure3 に示すようなドメイン構造の可視化に成功した。この結果については npj Quantum Materials に掲載済みである。

一方で、最終目標として掲げていた電気双極子スキルミオンの可視化に関しては、顕微システム構築の遅れなどの影響によりまだ開始できておらず、今後の課題となっている。

研究テーマ3「トポロジカル欠陥の制御」

トポロジカル欠陥の制御として、分極制御・反転、トポロジカル欠陥の屈折率計測、負の誘電率の実現などのテーマを掲げ研究を開始したが、顕微システム構築の遅れなどの影響により研究期間内に行えたのは分極制御・反転に関する研究のみとなってしまった。このテーマに関しては、応力印加、外部電場印加を行い、トポロジカル面欠陥において発現する極性がどのように変化するのか観察した。

反強誘電体における反位相境界について応力印加、外部電場印加をそれぞれ行った結果、反位相境界に平行に応力を印加することによって極性を数倍に増強することが可能であることを明らかにした。どのような

現象を散漫散乱実験によっても確認しており、応力印加によってトポロジカル面欠陥の密度を増加させることができることが

わかった。また、外部電場印加の下で回折実験を行った結

果、ゼロ電場の下では存在しなかった3倍周期に対応する新しい超格子反射が出現することがわかった。この超格子反射は、トポロジカル面欠陥の内部構造を反映しており、バルクにおいては原子変位が上、上、下、下の4倍周期で反強誘電体的な配列をしているため全体としてみると分極が打ち消され、ゼロになっているのに対し、反位相境界内においては上、上、下の3倍周期になることにより分極が打ち消されずに残っているフェリ強誘電体的な描像になっていることを明らかにした。SHG 顕微システムと回折実験とを組み合わせることにより極性の起因を明らかにできた点では当初予定以上の進展があったと言える。この結果についてはすでに Advanced Materials に掲載済みである。

強弾性体についてもイオン半径の小さな不純物ドーピングや、tweed パターンと呼ばれるトポ

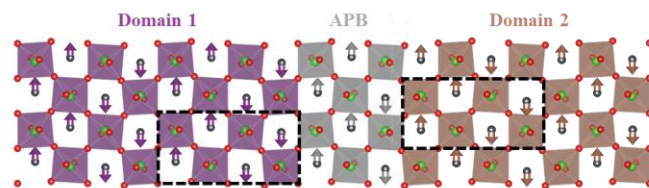


Fig.4 反位相境界の内部構造

ロジカル面欠陥の高密度化を作りこむことにより極性を増強できることを実験的に明らかにした。これらの結果は今後の応用を考えるうえでも重要な知見を与えたといえる。一方で、トポロジカル面欠陥で発現する極性を外部刺激により反転させることができるのかどうかは長年議論されていた。本研究では外部電場を印加することにより、極性の向きを反転させる試みを行った。その結果、印加する外部電場の大きさを強くなるにしたがって、SH 強度の異方性が回転していく様子を得ることに成功した。異方性は多くの場合、光学弾性軸の方向に対応しており、これが変化するという事は分極の向きを変化させていることに対応する。完全に反転させるには至っていないが、より大きな電場を印加することにより強誘電性の実現も可能だと考える。

3. 今後の展開

当初目標に組み込んでいたが、まだ研究が完了していないトポロジカル面欠陥の制御およびその実時間観察に関しては引き続き研究を行っていく。特にニポウディスク式を用いたシステムの見直しに関しては今年度中に問題点を洗い出し、来年度前半中に測定が開始できるような体制を整える。これによりトポロジカル面欠陥の屈折率測定などが可能となり、研究が進展することが期待される。さらに本研究の最終目的であった電気双極子スキルミオンの観察にも挑戦していく。

また、新しいテーマとして円偏光を用いた実験についても ferroaxial 物質に限らずその有用性を検証していく。Ferroaxial 物質に関しては、ドメイン形成過程などまだ解明されていない点が多い。そこで、本研究で構築した顕微システムを用いて相転移機構などを明らかにしていく予定である。

4. 自己評価

当初の研究目的の達成状況としては 50%程度である。原因としては顕微システムの構築の際に当初の想定以上の問題が発生し、時間がかかってしまったためである。特に、ニポウディスク型システムの完全導入が終わらなかったことが研究の推進を大きく妨げる原因にもなった。トポロジカル面欠陥の可視化に関しては、当初想定していた以上に進展した研究と、進展しなかったものと大きく二極化した。進展した研究の中でも反強誘電体における反位相境界に関しては、トポロジカル面欠陥における物性を外場によって制御・増強できることを明らかにした点において、今後の科学技術への一定の波及効果が見込まれる。また、トポロジーという観点からは少し離れてしまったが ferroaxial 物質のドメイン構造を可視化する簡便な手法を見出したことは一定の成果であったと考えている。この物質群はまだまだ解明されていない点が多く、科学技術の発展という観点からは未知数ではあるが、フェロイック物質を統一的に理解する鍵になりうる物質群である。今後もこの物質群に関してはトポロジカル面欠陥を含め、さらなる実験を重ねてゆきたいと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:10件

1. Zheyi An, Hiroko Yokota*, Kyomaru Kurihara, Nozomu Hasegawa, Pavel Marton, A. M. Glazer, Yoshiaki Uesu, Wei Ren1, Zuo-Guang Ye, Marek Paściak*, Nan Zhang*, Tuning of

polar domain boundaries in non-polar perovskite, <i>Advanced Materials</i> 35 , 2207665 (2023)
反強誘電体における反位相境界の物性および内部構造を光第2高調波顕微システム、散漫散乱を用いることにより、反位相境界が極性を有することを明らかにした。また、応力や外部電場を印加によりトポロジカル面欠陥における極性を増強することに成功した。第一原理計算を行うことにより、面欠陥内部がフェリ的な原子配列を有しているため極性が現れることを明らかにした。
2. H. Yokota*, T. Hayashida, D. Kitahara, and T. Kimura, Three-dimensional imaging of ferroaxial domains using circularly polarized second harmonic generation microscopy, <i>npj Quantum Materials</i> 7 , 106, 2022
第4のフェロイク物質として注目されている ferroaxial 物質のドメイン構造を円偏光光第2高調波を用いて簡便な方法で3次元可視化できることを明らかにした。また、トポロジカル面欠陥において光第2高調波強度がドメインに比較して増大する様子を観察することに成功し、極性発現の可能性を示唆した。
3. H. Yokota and Y. Uesu, Optical second-harmonic generation microscopy as a tool for ferroelastic domain wall exploration, <i>J. Appl. Phys.</i> 129 , 014101, 2021
強誘電体や強弾性体のトポロジカル面欠陥において発現する極性を評価する手段として研究者が開発してきた光第2高調波顕微システムが有力なツールとなっている。本論文は光第2高調波発生のメカニズムから、トポロジカル面欠陥への適用例をまとめた review paper となっている。

(2) 特許出願

該当なし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

受賞

- ・ 第2回米沢富美子記念賞受賞 2021年(日本物理学会)

主要な学会発表(招待講演のみ)

- ・ 2022 US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics
 - “Polar antiphase boundaries in PbZr_{1-x}Ti_xO₃”
 - Hiroko Yokota
 - 2022年11月14日 Charleston (U.S.A.)
- ・ EMRS Fall meeting 2022
 - “Understanding the polar nature of antiphase boundaries”
 - Hiroko Yokota, Zheyi An, Kyomaru Kurihara, Nozomu Hasegawa, Nan Zhang, Marek Paściak, A. M. Glazer
 - 2022年9月19日 Warsaw (Poland)
- ・ ISAF 2022
 - “The observations of polar domain boundaries in ferroics”

Hiroko Yokota, Kyomaru Kurihara, Nozomu Hasegawa

2022年7月1日 Tours (France)

- 日本物理学会 2021年秋季大会 米沢富美子記念賞受賞記念講演
“フェロイック物質のナノヘテロ構造とその境界が発現する新しい機能”

横田 絃子

2021年9月21日