

「Domain 壁の物理」の新展開：“Domain 境界”から“Domain”へ

[1] 要旨

六方晶 RMnO_3 (R:Y, In)において形成される荷電ドメイン壁に着目し、荷電ドメイン壁内の分極構造について高分解能走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM 法を用いて詳細に調べ、結果が標準的な ϕ^4 理論で予測される様相から系統的なずれを示す事を観測した。そこで新たに標準的理論を超えた理論体系 (ϕ^6 理論)を展開し、理論曲線と実験結果との見事な一致を得た。更にドメイン壁内の秩序を特徴づける‘ソリトン’を定義し、ドメイン壁の構造の性質を、融合的/競合的 (attractive/repulsive) に相互作用し合う一対のソリトン対の振舞の問題として包括的に扱える事を示し、「ドメイン壁の物理」について新しい概念の提示を行っている。

[2] 本文

原子が整然と配列し、一定の並進・回転対称性を示す固体では、その環境の変化に対応して、対称性の一部を自発的に失い、より低い対称性を持つ状態に移る「相転移現象」が起こる。その際、構造としては同一であるが空間的に方向性の異なる複数個の対称性の破れたドメインに分裂する。

巨視的な観点からは、その境界は単なる(厚みのない)面に過ぎないが、atomic なレベルで考えると、原子面間の相互作用エネルギーを下げる為、数原子面にわたり秩序が徐々に変化する一定の厚みをもった領域を形成する。(以下「ドメイン壁」と呼ぶ)

近年、このドメイン壁が、バルクのもつ物性とは異なる物理的性質を示す事が観測されて大きなトピックとなり、ナノスケールでの新材料という観点からも注目されている。例としては、 DyMnO_3 (バルクの秩序はサイクロイダル磁性体、ドメイン壁では誘電分極が出現)、 SrTiO_3 (バルクとしては TiO_6 正八面体の反位相回転相(non-polar)、ドメイン壁では誘電分極が出現)等を挙げる事ができる。

このような物理的振舞いに対する標準的な理論的理解は、現象論(Landau-Ginzburg 型)のレベルでは既に確立されており、 ϕ^4 理論と呼ばれている。その本質的内容は以下の如くである。問題となる系の自由エネルギーは、弾性項即ち秩序変数の $\phi(x)$ の空間一次微分については2次まで、ポテンシャル汎関数項は $\phi(x)$ の4次までの展開で止める。その上で適切な境界条件のもとで Euler 方程式を解き、秩序変数の空間変化を求める。ポテンシャルの形状及び境界条件を、この紹介論文との比較のため図 1-a に示す。得られる厳密解は $\tanh(x/\zeta)$ となる。ここで、 ζ はドメイン壁の厚さを与える。

最近、大阪府立大学、東京大学および大阪大学のメンバーからなる研究グループは、六方晶 RMnO_3 (R : Y, In) において形成される電荷ドメイン壁に着目し、電荷ドメイン壁が有する構造について高分解能走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)法を用いて調べ、新たに ' ϕ^6 '理論を展開し、repulsive に働く2項(弾性項と6次項)と attractive に働く4次項の和で書き表され、それぞれの相対的重要性の相違によって、様々な特徴を持つドメイン壁が現れる事となることを明らかにしている。このような拡張は、たとえば Y. Ishibashi and I. Suzuki [JPSJ 53, 1093(1984)]にも見られるが、著者等は、ドメイン壁を一対のソリトン対として捉え、その間に働く attractive/repulsive 相互作用の問題として包括的に扱える事ができることを示し、ドメイン壁の物理について新しい概念を提示した。

この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)の 2019 年 12 月号に掲載された。

紹介論文が研究対象としている物質は、いわゆる *time-honored substances* とでも言うべき有名な RMnO_3 ($R : \text{Y, In}$) である。この物質群の結晶構造は、上記 SrTiO_3 に比較してやや複雑 (空間群 : $P6_3\text{cm}$) で、 Mn イオンを中心とする頂点共有の双三角錐 (triangular bipyramidal) より成る層と R -イオンのみの三角格子層の主軸方向への積層で特徴づけられる。バルク相は R -イオンの主軸方向への変位による *polar* 相、逆にドメイン壁内は基本的に *non-polar* であり、この点でも SrTiO_3 とは尖鋭な対照をなしている。 RMnO_3 が有名であるのは、主として、そのドメイン壁が空間的に湾曲 (*meandering*) している事、3 枚のドメイン壁が交差して生じるトポロジカル欠陥の生成と分布の問題等であるが、この論文では敢えてその問題は度外視し、六方主軸に垂直で完全に *flat* な、分極に関するドメイン壁の問題に焦点を合わせている。これによって課題は単純化され、空間一次元 (主軸方向) 一変数 (主軸方向への分極) $\phi(x)$ のドメイン壁内での x -依存性の問題となる。隣接するドメインの分極の符号は逆転するから、以上の事は、必然的にドメイン壁が分極について 'head-to-head/tail-to-tail' である事を意味し、静電的相互作用が無視できない限り、この様なドメイン壁はエネルギー的に存在し得ない。現実的には、 RMnO_3 は絶縁体というよりはむしろ半導体であり、*mobile electron/hole* が有効にこの電荷をスクリーンしている、と考えられる。

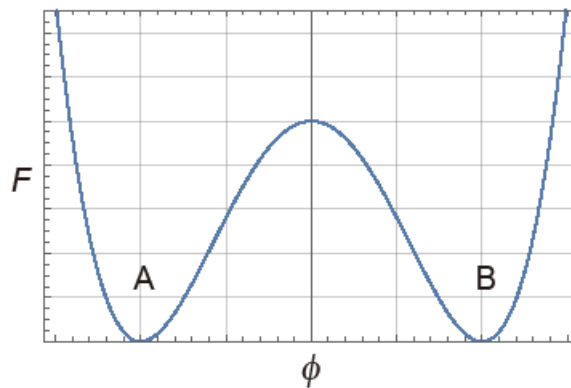


図 1-a、 ϕ^4 理論における自由エネルギーのポテンシャル汎関数の特性。A,B 点 (F : 極小) は、バルクの分極値に対応する。

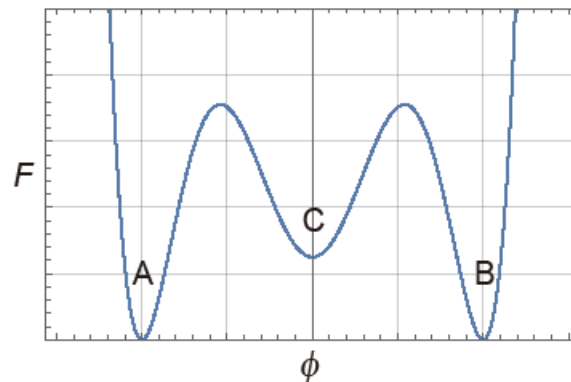


図 1-b ϕ^6 理論における自由エネルギーのポテンシャル汎関数の特性。バルク値を表す A,B 点に加えて $\phi=0$ に準安定点 C が現れる。

実験は高分解能走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)法で行われ、hexagonal 逆格子の(110)面内の R-イオンの[001]方向への変位が 20pm の分解能で観測された。その結果は、Y 系、In 系いずれの場合も、標準理論の予想する $\tanh(x/\zeta)$ とは明らかに異なっている。Y 系の場合は、 $\phi(x)$ が最も急峻な x -依存性を示す点が、標準理論で与えられる $x=0$ ではなく、0 とドメイン壁両端との丁度中央あたりに 2 か所、対をなして存在しており、In 系に至っては殆ど両端に張り付いている。

著者達の理論では、安定状態 A,B (バルクの状態) のエネルギーに近い準安定状態が $x=0$ に出現する様な形式で 6 次項を導入した点 (図 1-b 参照) に注目したい。

新しい ϕ^6 理論を駆使した解析により、実験結果は十分な精度で再現されている。得られた驚くべき知見は、6 次項の相対的重要性で、Y-系の場合、6 次項によって表される準安定状態と安定状態のエネルギー差はポテンシャル障壁の高さの 1% にも達しない程度に過ぎない、という事である。In-系の場合は、更にこの差が微妙であるため、現実的に 6 次項の係数を十分な精度で特定できず、便宜的に $\phi=-1$ と $\phi=0$ 、 $\phi=0$ と $\phi=+1$ の境界条件を課して、二つの half height のドメイン壁を形成し、それらの間の間隔を実験と合わせる、という方法を採用している。

これらの知見に基づいて、著者達は、一般的にドメイン壁の物理について新しい概念を提示している。その特徴は、単にドメイン壁の形状 $\phi(x)$ を問題にするのではなく、その微分形 $[d\phi(x)/dx]$ として生じる一種の孤立波(soliton)を定義し、これをドメイン壁の物理を論じる対象とする点にある。これによってドメイン壁の物理は、一般に存在する一対のソリトン対と、その間に働く attractive/repulsive 相互作用の問題として包括的に捉えられる。

多くの場合は attractive 性が強く、ソリトン対は完全に融合して単一のソリトン $d(\tanh(x/\zeta))/dx$ となるが、Y-系の場合は attractive ではあるがやや repulsive の効果が利いている場合、In-系は例外的に repulsive 性が圧倒的に強い系と特徴づけられる。

In-系の特殊性は、既に見た様に $x=0$ での準安定状態のエネルギーが限りなく安定状態のそれに近い事である。 $x=\pm 1$ 、 $x=0$ での三状態が完全に縮退すれば、'half height domain 壁'間の距離は巨視的な大きさとなり、元の空間群 $P6_3cm$ のバルク相の間に新しい別の空間群 $P3m1$ を持つバルク相ドメインそのものが成長したと見なせる事が可能になる。

さらに想像を逞しくして、適当な外力で準安定状態のエネルギーを制御する事が出来るなら、本来ドメイン壁であった領域が、新しい巨視的な「バルク相」として成長していく時間的過程を研究する、等のシナリオが画ける。

今回紹介した論文は、この意味において、ドメイン壁の物理に新しい地平を拓いたものとして注目に値するものである。

原論文

A New Aspect of the Charged Domain Wall in Hexagonal $RMnO_3$ Systems (R: Y, In)

Shigeo Mori, Hiroaki Ishizuka, Sang-Wook Cheong, Naoto Nagaosa, Yasusada Yamada

J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 124603 (2019).

< 情報提供 : 森 茂生 (大阪府立大学大学院工学研究科)

石塚 大晃 (東京大学大学院工学系研究科)

Sang-Wook Cheong (Rutgers 大学)

永長直人 (東京大学 大学院工学系研究科)

山田 安定 (大阪大学) >