

ペロブスカイト強誘電体のドメイン構造とヒステリシス

南 部 信 次

京セラ（株）総合研究所 ☎ 899-43 鹿児島県国分市山下町1-4

(1996年6月19日受理)

Domain Structure and Hysteresis of Ferroelectric Perovskites

Shinji NAMBU

Kyocera Corporation, R&D Center Kagoshima
1-4 Yamashita-cho, Kokubu, Kagoshima 899-43

(Received June 19, 1996)

チタン酸バリウム BaTiO_3 (BT) やチタン酸ジルコン酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) に見られるドメイン構造は古くから観察されているが、いわゆるメソスコピックなスケールでの秩序構造であり、理論的な理解が困難な対象でもある。この解説では、ペロブスカイト強誘電体のドメイン構造の起源と、その外部電場に対する応答としてのヒステリシスについて、平易な解説を試みる。BT や PZT に見られるドメイン構造は結晶の弾性的性質を強く反映したものであり、この観点から多結晶バルクと多結晶薄膜との誘電特性の相違を議論したい。また2次元正方相モデルに対するシミュレーション結果を紹介し、分極反転を伴うヒステリシスとそれに対応するドメイン構造の時間変化を可視化した結果を示す。

1. はじめに

強誘電体であるチタン酸バリウム BaTiO_3 やチタン酸ジルコン酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ は、コンデンサやフィルターとして工業的に古くから用いられている材料である。それらは主として多結晶セラミックスの形で用いられるため、応用上の誘電特性や圧電特性はその多結晶という複雑さから、単結晶の物性を基に類推することが困難である。さらに、最近では薄膜の物性がバルクとは本質的に異なることが明らかにされつつある。ドメイン構造は古くから観察されており、BT¹⁻³⁾ や PZT⁴⁻⁹⁾ はその典型例である。BT は積層セラミックコンデンサの主原料であり、小型高容量を目指した研究が続けられている。現状レベルはその1層あたりの層厚が3~5 μm で焼結体の結晶粒径が0.5 μm 以下の領域に入り、物性面からいえばちょうどバルク体と薄膜との中間領域が研究対象となりつつある。また、PZT はフィルタやアクチュエータなど弾性振動を利用した素子にも用いられ、素子の耐熱性、疲労の観点からドメインの運動に着目した研究が進められている¹⁰⁾。正方晶BTと正方晶PZTにおいては90°ドメイ

ンが主に観測され、そのモフォロジーは単純なラメラ構造や複雑に入り組んだ帯状構造である²⁾。また菱面体品のPZTではさらに複雑な構造が観察されている⁷⁻⁹⁾。これらのドメイン構造は弾性ひずみを伴ったいわゆる双晶構造である。図1に正方晶PZTで観察される典型的な90°ドメインのTEM写真を示す¹⁰⁾。以下では簡単のために、正方晶ペロブスカイト強誘電体のドメインについての考察を進める。

2. ドメイン構造と弾性ひずみ

セラミックス焼結体で正方晶BTおよび正方晶PZTのTEMによる観察結果¹⁻⁶⁾を基にすれば、ドメイン構造に関するわれわれの理解は以下になるであろう。90°ドメインと180°ドメインが存在するが、90°ドメインが多数をしめる。90°ドメインの境界は双晶壁でありかつ強誘電体ドメイン壁でもある。ドメイン壁は{110}面であり、両どりの分極ベクトルが90°の配列をとる(図2)。90°ドメイン壁近傍では分極の連続的な変化のために、局所的な格子変形が存在する¹¹⁾。180°ドメイン壁は弾性ひずみを伴わないため、図2に示すように結晶方

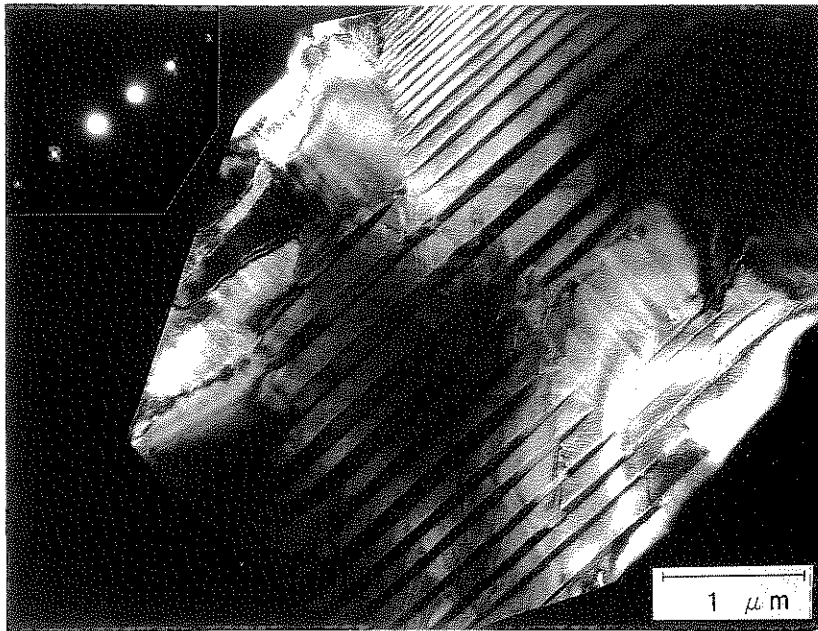


図1 正方晶PZTで観察される典型的な90°ドメインのTEM写真

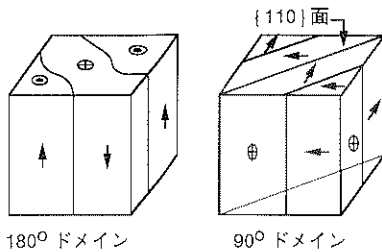


図2 90°ドメインと境界条件

位に依存しないドメイン壁も存在してもよいが、多結晶ではほとんど観測されてない。正方晶BTやPZTにおけるドメイン構造は90°ドメインが主であり、ドメイン構造と物性を議論するには弾性ひずみエネルギーの効果が本質的に重要となる。

2.1 基本的なこと

一般に強誘電体は常誘電相から強誘電相への相転移に際し、自発分極を発生すると同時に格子変形をともしう。熱力学的に考えれば分極の発生による静電エネルギーと格子変形あるいは弾性ひずみによる弾性エネルギーの和が最小となるように、分極配列および強誘電体ドメイン構造が定まるであろう。ドメイン壁近傍においては、結晶格子の連続性と分極の連続性の条件 ($\text{div } P = 0$) が成り立つためには、分極ベクトルのなす角が90°あるいは180°でなければならない。一方ドメイン構造全体に影響をおよぼす弾性変形に関しては結晶の方位と束縛条件

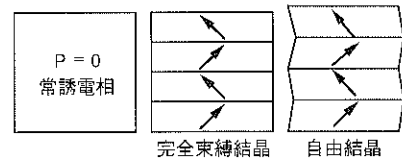


図3 180°ドメインと90°ドメインの模式図

(境界条件) が深く関与している。一つの結晶粒を考えた場合、自発変形が自由にできる場合 (ストレスフリー) と完全に束縛された場合 (クランプ) とが存在するであろう。それぞれの場合を90°ドメインを例にとると図3のようになる。現実的多結晶体ではおそらく、両者の中間状態が実現されていると考えられるが、一つ一つの結晶粒は弾性的な異方性を持つから、形成されるドメインの形状は結晶の対称性と弾性的異方性、および束縛条件と空間の次元性 (バルク内部、表面) に依存するであろう。

分極配列に与える弾性ひずみの効果を正確に議論するには、局所分極と局所ひずみを考慮に入れたギンツブルグ・ランダウ理論¹³⁾ が必要であるが、ここでは要点のみを記す。自由エネルギー密度 f は分極 $P(r)$ とひずみ $\{u_i(r)\}$ の関数であり、熱平衡条件

$$\delta \int dr f(P(r), \{u_i(r)\}) / \delta P(r) = 0, \quad (1)$$

$$\delta \int dr f(P(r), \{u_i(r)\}) / \delta u_i(r) = - \sum_j \partial \sigma_{ij} / \partial x_j = 0 \quad (2)$$

を同時に満たす必要がある。 σ_{ij} は応力、 $u_i(r)$ は格子変位、

x_i は位置座標である。(2)式は分極の発生に伴うひずみに関する力学的平衡条件である。外から加えられた応力はないとして(2)式を解き、自由エネルギー密度を $\{P(r)\}$ だけで表わすと、 $P(r)$ と $P(r')$ 間に4次の長距離相互作用が現われる¹²⁾。すなわち、局所分極はひずみを媒介として非線形の長距離相互作用をおよぼしあっていることになる。このことは分極の配列、ドメイン構造が局所的な相互作用だけでなく、大域的な境界条件や束縛条件にも強く依存することを意味している。

2.2 チタン酸バリウムの粒径効果

最近の薄膜に関する報告をみるとほとんどのBT薄膜は粒径がサブミクロン以下であり常誘電体である。BTは粒径が1ミクロン以下でその誘電特性が粒径に強く依存することが知られている。まずこれまでの実験事実をバルクセラミックスに対するArltらの詳細な研究¹³⁾を含めて整理しておこう。図4は結晶粒径と室温の誘電率との関係をプロットしたものである。■印はバルクセラミックスに対する結果¹³⁾であり、○印¹⁴⁾および●印¹⁵⁾はゾルゲル薄膜のものである。最も粒径の小さなPayneら¹⁶⁾の薄膜は常誘電体であることがX線で確認されており、ドメインも存在しない。粒径が0.07~0.2 μm の薄膜¹⁴⁾はX線ではシングルピークでありドメインも観察されないが、ラマンでは正方晶のピークがわずかに見られる。室温での誘電率の値は粒径が小さくなるにつれて減小し、また温度変化もフラットとなる。これらの薄膜は電極/基板の上に形成されたものであり強い弾性拘束を受けていると考えられる。一方、バルクサンプルでは粒径が0.4 μm 以下ではドメインは観察されていない。Arlt¹³⁾によると粒径が1 μm から10 μm のあいだではラメラ構造が主で、90°ドメインの幅が[粒径]¹²⁾に比例し、10 μm 以上の粒径に対してドメイン幅は一定となるが、180°ドメ

インを含むいわゆるヘリボーンと呼ばれるような複雑な構造が現われる²⁾。さらに興味深いのは複雑なヘリボーン構造を示す表面を再度熱処理(T_c 以上)すると、表面効果あるいは2次元束縛効果で単純な90°ドメインのラメラ構造に変化することである²⁾。一方、電極や基板の拘束を受けないBT自立膜に対する詳細なTEM観察が最近なされ、膜厚が20 nmまで90°ドメインの存在が確認され、かつドメイン幅が膜厚とともに10 nmオーダーまで減小することが明らかにされている¹⁶⁾。このことは、自立膜の状態では20 nmオーダーのスケールまで強誘電性が保たれるということである。強誘電体薄膜における強誘電性の消失に関しては種々の説が提案¹⁰⁾されているが、ここで紹介した多結晶に対する実験結果とBTのドメインに関するシミュレーション結果¹¹⁾からは、弾性拘束の効果が本質的に重要であると筆者は考えている。

3. ドメインの運動とヒステリシス

前節においては主としてドメインの静的なモフォロジーについて述べたが、ドメインの生成や運動、特に分極反転をとまなう場合など、非平衡状態の運動であり実験でドメインの運動を直接とらえることは困難である。多結晶PZTの分極反転を利用したデバイスにおいては、耐熱性や疲労の問題が強誘電体ドメインの経時変化に起因することが知られている¹⁰⁾。この節では分極反転を伴うドメインの運動を、弾性ひずみの相互作用を正確に取り入れた時間依存のギンツブルグ・ランダウ方程式^{11, 12)}を解くことでシミュレーションした結果を紹介する。

3.1 2次元モデル

まずはじめに、外部電場が印加されたときの90°ドメインの状態を定性的に議論しておこう。図5に示すように外部電場の大きさ $|E|$ が抗電場 E_c より小さいときと大きいときでドメイン配列は異なるであろう。すなわち、周期電場の大きさが抗電場より小さな場合にはドメインの振動が現われるはずであり、また抗電場より大きいときにはドメインバンド全体にわたる分極の回転あるいは反転が見られるはずである。実際には分極の不規則な配列(head to headあるいはtail to tail配列)が存在し、その部分が起点となってドメイン壁の非可逆運動も生じるで

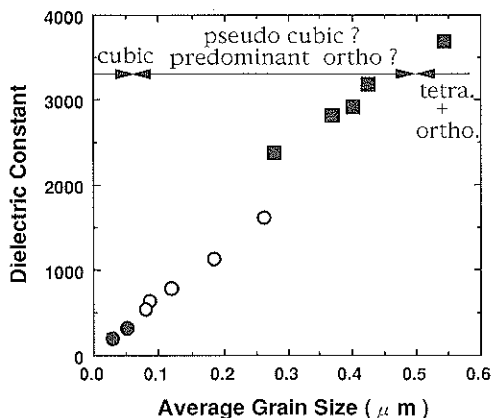


図4 BaTiO₃の誘電率と粒径の関係^{12~14)}

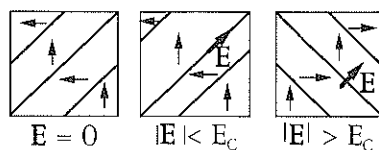


図5 外部電場によるドメイン構造の変化

あろう。

シミュレーションは結晶のデータが豊富にそろっているBTを例にとりおこなった¹²⁾。モデルの各格子点上の分極ベクトルは面に平行であり、いわゆる薄膜表面でいうところのa-aドメインに相当する。境界条件は周期境界条件とした。この条件は隣の結晶粒との境界で局所的に変形できる自由度を含む。しかし、1個の結晶粒が隣の結晶粒を無視して自由に変形できる状態ではない。つまり、多結晶の各結晶粒の方位は揃っているが、境界での局所的な格子変形を許すという、完全束縛条件ではな

い現実に近いモデルであると考えられる。モデルの格子点数は 128×128 である。各格子点上に1つの局所分極が設定されている。周期交流電場は $[11]$ 方向にかけた。

3.2 シミュレーション結果

まずキュリー点以上の温度から室温へクエンチした条件でドメインを生成させた結果を図6(a)に示す。一つ一つの細い矢印が各格子点上の分極ベクトルを表わしている。わかりやすいようにドメインバンド内の分極方向を太い矢印で書き加えてある。ヒステリシス図形の中で、 P^* は $[11]$ 方向の全分極の和(飽和値を1に規格化)で

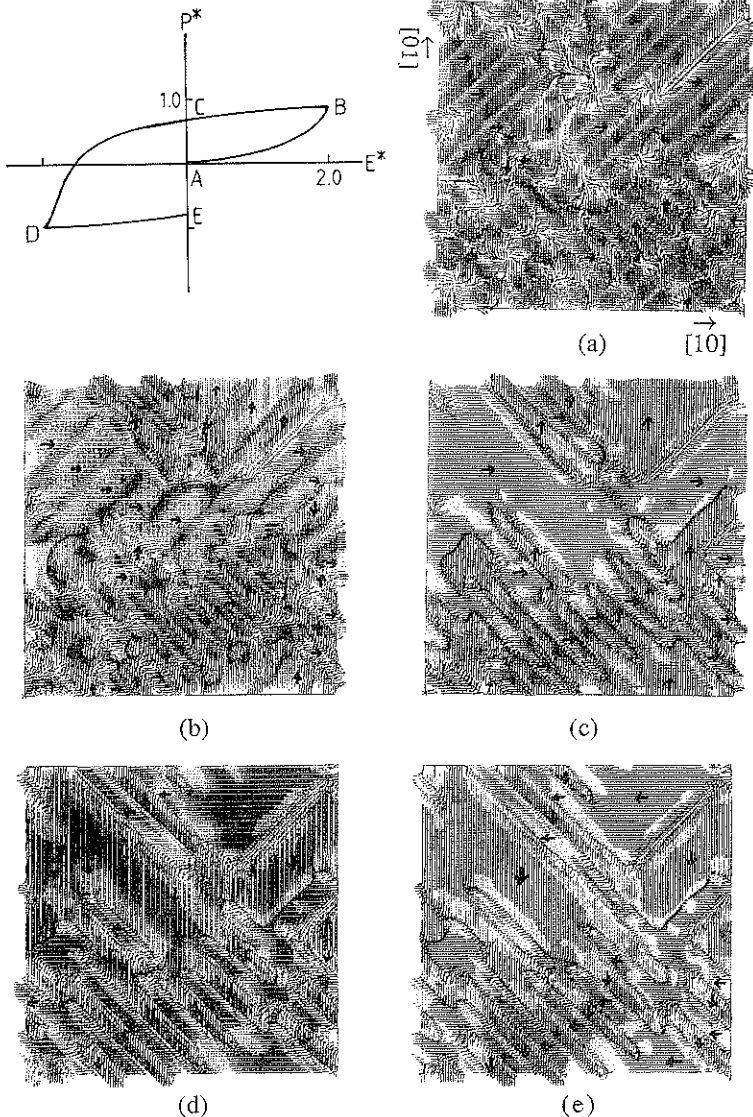


図6 初期ヒステリシスとドメイン構造の変化 (a) ~ (e) はヒステリシス曲線のA ~ E点に対応

あり、 E^* は $[11]$ 方向の電場の値である。どちらの量も無次元化し、適当なスケールがなされている。周期電場をかけ始めてから1周期分のヒステリシスと、ヒステリシス中に示したA～Eの点に対応するドメイン配列を図6(a)～(e)に示す。まず初期状態の(a)では、 90° ドメインが一方方向にすべて揃っているわけではなく、分極の不規則配列が方々で見られ、各格子点上の分極の総和はゼロである。これら局所的な不規則配列は大きな弾性ひずみを伴っており¹³⁾高いエネルギー状態にあり、電場の下で動きやすいと考えられる。図6(b)、(c)では $[11]$ 方向に正の電場がかけられており、分極と電場のなす角が 120° のドメインバンドが消滅し、(c)から(d)で電場が反転すると、ドメインバンド内の分極がいっせいに 90° 回転し $[11]$ 方向の電場に対して安定な 90° ドメインの配列が現われてくる。以上が初期状態から1周期分のヒステリシスとそのときのドメイン構造の変化である。これをさらに2周期、3周期と繰り返すと、図7に示すように、ほぼ等しいヒステリシス曲線が得られる。各周期の最終状態(ヒステリシス曲線中の

E点)のドメイン構造を示したのが(a)～(c)である。それぞれ2周期目、3周期目、4周期目に相当する。電場による分極反転を繰り返すことで、不規則なドメイン配列が減少し、ほぼ均一な 90° ドメインのラメラ構造に変化してゆく。そうすると系全体の分極反転はドメイン壁の移動を伴わずに、ドメインバンド内の分極がいっせいに 90° 回転することで実現される。これはドメインバンド内の格子変形がいっせいに起こることであり、高い弾性エネルギーバリアに抗して分極を反転させるには大きな電場を必要とする。このことは、ヒステリシスから得られる抗電場の値がリスケールしてバルクでの実験値より約1桁以上大きいことから理解できる。現実の3次元系では分極回転の自由度が増え、より小さな電場で系全体の分極の反転を可能とするような、個々の分極反転の経路が存在するであろう。

4. お わ り に

強誘電体ドメインの研究は古くて新しい問題である。40年以上も続けられながら、最近ようやくその重要性が

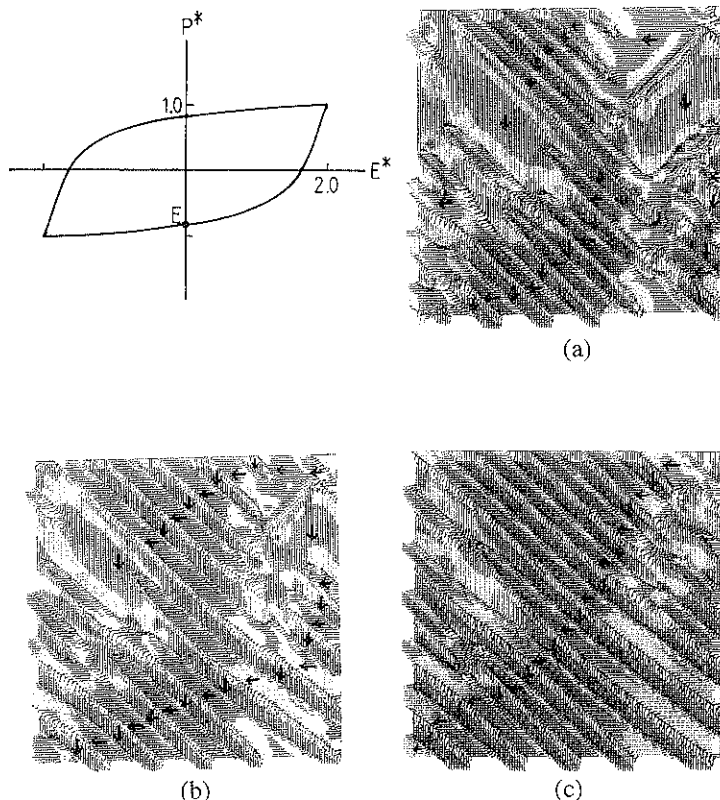


図7 周期電場による 90° ドメインの経時変化 (a) (b) (c) は2, 3, 4周期後のドメイン構造に対応

認識されてきた。それは基礎科学の進歩というよりむしろ工業的応用からの要請である。強誘電体薄膜の分極反転を利用したFRAMメモリがようやく実現されようとしており、また微粒子化に伴うバルクセラミックスにおいてもドメイン構造に代表される微構造が応用上の誘電・圧電特性を支配していることが明らかになりつつある。強誘電体材料はバルクセラミックス、薄膜ともに基礎科学の面で大変興味深い問題が未解決のまま残されており、本稿でその一端を紹介したが、基礎、応用の両面からのご批判をいただければ幸いである。

文 献

- 1) G. Arlt and P. Sasko: J. Appl. Phys. **51**, 4956 (1980).
- 2) G. Arlt: J. Mater. Sci. **25**, 2655 (1990).
- 3) Y.H. Hu, H. M. Chan, Z.X. Wen and M.P. Harmer: J. Am. Ceram. Soc. **69**, 594 (1986).
- 4) R. Gerson: J. Appl. Phys. **31**, 188 (1960).
- 5) E.K. W. Goo, R.K. Mishra and G. Thomas: J. Appl. Phys. **52**, 2940 (1981).
- 6) C.A. Randall, D.J. Barber and R.W. Whatmore: J. Mater. Sci. **22**, 925 (1987).
- 7) P.G. Lucuta: J. Am. Ceram. Soc. **72**, 933 (1989).
- 8) B.G. Demaczyk, R.S. Rai and G. Thomas: J. Am. Ceram. Soc. **73**, 615 (1990).
- 9) E.I. Eknadionsants, V.Z. Borodin, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin and A.N. Pinskaya: Ferroelectrics **111**, 283 (1990).
- 10) 福岡修一, 安川勝正, 内 一隆, 瀬戸口剛: 日本セラミックス協会秋季シンポジウム (1995).
- 11) 南部信次: セラミックス **30**, 483 (1995).
- 12) S. Nambu and D.A. Sagala: Phys. Rev. B **50**, 5838 (1994).
- 13) G. Arlt, D. Hennings and G. de With: J. Appl. Phys. **58**, 1619 (1985).
- 14) 神垣耕世, 永坂尚謙, 南部信次: 日本セラミックス協会秋季シンポジウム (1995).
- 15) M.H. Frey and D.A. Payne: Appl. Phys. Lett. **63**, 2753 (1993).
- 16) F. Tsai and J. M. Cowley: Appl. Phys. Lett. **65**, 1906 (1994).