PbTiO₃ ナノチューブにおける強誘電特性の臨界寸法の消失

Critical Thickness for Ferroelectricity in PbTiO₃ Nanotubes

嶋田 隆広・京都大学大学院 工学研究科 機械理工学専攻

Takahiro SHIMADA, Department of Mechanical Engineering and Science, Kyoto University

Xiaoyuan WANG・京大院

北村 隆行・京大工

Xiaoyuan WANG, Kyoto University

Takayuki KITAMURA, Kyoto University

Key Words: *Ferroelectricity, Nanotubes, First-principles, Strain, Multi-physics, Critical Size*

We simulate from first principles the energetic, structural, and electronic properties of ferroelectric (F E) ultrathin PbTiO₃ nanotubes. The nanotube possesses spontaneous polarization despite their sidewalls being thinner than the critical thickness at which the thin films lose ferroelectricity; this indicates the absence of an intrinsic critical size for ferroelectricity. The ground state of the nanotube is not purely FE since it primarily involves antiferrodistortive (AFD) rotations of oxygen atoms due to compression in the inner tube wall. The emergence of the AFD displacement plays a central role in stabilizing both the nanotubular structure and FE distortions due to direct AFD-FE coupling. Moreover, we predict intriguing rich phase transitions due to axial strains including polarization vortices as an important class of nanoscale FE ordering.

1. 緒言

ペロブスカイト型酸化物は、常誘電(Paraelectric; PE) 相、強誘電(Ferroelectric; FE) 相など多数の相を示す。PE 相では、各原子は結晶の各格子点に位置し、中心対称な構造であるため分極を示さない。FE 相では、各原子が図中の矢印の方向に変位する非中心対称構造となり、自発分極が現れる。PbTiO₃ バルク材では FE 相が安定であるが、この強誘電特性を利用して、強誘電メモリ (FeRAM)、センサー、MEMS/NEMS のアクチュエーターなどの各種デバイスの構成要素として広く用いられている。

近年、製造技術の進歩により、ナノ薄膜やナノワイヤなどナノスケールで低次元の構造を有する強誘電材料が作製されている。このような構造体では、体積に占める表面の割合が大きいため、その低次元形状が強誘電特性に大きな影響を及ぼす。これまでにナノ構造体の様々な低次元形状とそれに依存する強誘電特性について、第一原理解析を用いて原子・電子レベルの研究がなされている。こうしたナノ構造の一つとしてペロブスカイト型酸化物ナノチューブが作製されており、そのスケールは外径 8 nm、内径 4 nm といった数 nm レベルに至っている。また、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM) を用いて、電子回折法より結晶構造を観るとこのような nm 厚さのナノチューブにおいてもペロブスカイト型結晶構造を保つことが報告されている。現在、単位格子厚さの強誘電体薄膜の作製が可能になっていることを考慮すると、将来的には、単位格子厚さのナノチューブの製造が期待される。このような極小の強誘電体ナノチューブでは、バルク材と比較して配位数が非常に少ないため、バルク材とは異なる原子・電子構造となる。特に、微小な強誘電体では強誘電特性が焼失する臨界サイズが存在することが知られており、ナノチューブでの臨界サイズについて検討することが重要となっている。

一方、分極は歪んだ結晶構造に起因するため、変形(ひずみ)によって変化することが知られており、機械的変形と強

誘電特性の相互効果(マルチフィジックス特性) に関する研究が行われている。とくに、ナノチューブが利用される環境を考慮すると軸方向への負荷が予測され、軸方向変形とナノチューブの強誘電特性に関するマルチフィジックス特性を明らかにすることも重要である。

そこで本研究では、単位格子厚さのペロブスカイト型酸化物 PbTiO₃ ナノチューブを解析対象とし、第一原理解析を用いて原子・電子レベルからその強誘電特性ならびに臨界サイズについて検討することを目的とする。さらに、軸方向に変形解析を行い、ナノチューブの力学的変形特性と強誘電特性の相互作用 (マルチフィジックス特性) を明らかにする。

2. 解析方法

本研究では、単位格子厚さの PbTiO₃ ナノチューブを解析対象とする。このナノチューブは、ペロブスカイト結晶の (001) 原子層である PbO 層と TiO₂ 層の単位格子厚さ (2 層) のナノシートを [100] 方向を軸に円筒状に丸めた構造である。Figure 1 は、PbTiO₃ ナノチューブの解析モデルを示す。ナノチューブは、PbO 層が外側 (Fig. 1(a)) のものと、TiO₂ 層が外側 (Fig. 1(b)) のものの 2 種類がある。ナノチューブ径は、円周方向の単位セルの個数 N_r によって決まる。本研究では、安定なチューブ径を評価するため、 $N_r = 10 \sim 22$ のチューブ径モデルについて解析を行う。Figures 1(a) と (b) は、いずれも $N_r = 18$ のモデルである。平面波基底の第一原理計算では x, y, z 方向に周期境界条件を適用するため、本解析モデルは、 z 方向に無限に長いナノチューブが x, y 方向に周期的に並ぶ構造である。したがって、隣接するイメージセル内のチューブとの相互作用が現れないように、 x, y 方向に 1.5 nm の真空部分を設ける。

密度汎関数理論に基づく第一原理解析を行う。波動関数は、平面波基底を用いて表現する。原子核と内殻の影響を Projector-Augmented-Wave (PAW) ポテンシャル法によって表し、Pb は 5d, 6s, 6p, Ti は 3s, 3p, 3d, 4s, O は 2s, 2p 軌

(a) PbO-termination (b) TiO₂-termination
Fig. 1. Stoichiometric ultrathin PbTiO₃ nanotubes. The two possible sidewall configurations of (a) PbO-outside and (b) TiO₂-outside nanotubes are considered.

道の電子のみを価電子として扱う。交換相関項は、Perdew-Zunger によってパラメータ化された局所密度近似 (Local Density Approximation; LDA) を用いて評価する。平面波のカットオフエネルギーは 500 eV とし、 k 点は Monkhorst-Pack の方法に基づき、 $1 \times 1 \times 6$ とする。なお、解析には第一原理計算ソフト VASP を使用する。共役勾配法を用いて、各原子に働く力の最大値が 1.0×10^{-3} eV/Å 以下、ならびに、 z 方向の垂直応力成分が 1.0×10^{-2} GPa 以下となるまで原子構造と z 方向のセルサイズの緩和を行い、無負荷状態の安定な原子構造を求める。その後、得られた安定なナノチューブ構造に対して、 z 方向にシミュレーションセルを伸縮することで、軸方向に微小ひずみを負荷し、上述の緩和計算によって安定な原子配置を求める。この微小ひずみ負荷と構造緩和を繰り返すことで、PbTiO₃ ナノチューブの軸方向変形解析を行う。

3. 解析結果

3-1 安定ナノチューブ構造

Figure 2 は、各相のナノチューブの曲率 $1/r$ と単位セルあたりのエネルギー E_{tot}/Nr の関係を表す。ここで、 r は、ナノチューブを構成する PbO 層と TiO₂ 層の平均半径である。また、曲率 $1/r$ は PbO 層外側ナノチューブでは正値、TiO₂ 層外側ナノチューブでは負値と定義する。比較のため、フラットなナノシート構造 ($1/r = 0.0$) のエネルギーも同時に示す。TiO₂ 層外側のナノチューブ (曲率が負の領域) では、曲率の小さい (径の大きい) ナノチューブほどエネルギーが低い、それらはいずれもナノシートよりも高いエネルギーを有する。すなわち、曲率をもたないシート構造の方が安定である。一方、PbO 層外側のナノチューブ (曲率が正の領域) では、ナノシートよりもエネルギーが低い、チューブ形状の方が安定である。さらに、Fig. 2 中の拡大図から、 $Nr = 18$ のナノチューブが最安定であることが分かる。以上から、 $Nr = 18$ の PbO 層外側の PbTiO₃ ナノチューブ構造が最安定構造である。

3-2 原子構造と強誘電特性

Figure 3 は、最安定のチューブの原子構造を示す。Berry Phase 理論に基づく厳密評価により、このナノチューブの軸方向自発分極を算出したところ、 $5.12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と求まった。これは、バルク材の値 $78.65.12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ に対して 1桁小さいものの、強誘電特性が保持されていることを示している。なお、

Fig. 2. Total energy per perovskite unit cell E/N as a function of nanotube curvature $1/R$, where the positive and negative values represent the curvature of the PbO-outside and TiO₂-outside nanotubes (NTs), respectively. The total energy of the flat film is set to zero. The full circle indicate the minimum-energy point.

Fig. 3. Cross section of the stable PbO-outside $Nr = 18$ nanotube. Antiferrodistortive oxygen rotations γ are indicated by the black arrows.

同サイズのフラットなシートでは、強誘電特性は焼失している。最少の PbTiO₃ ナノチューブにおいて強誘電特性が保たれていることは、すなわち、PbTiO₃ ナノチューブにおいては強誘電特性を保持できなくなる臨界サイズが存在しないことを示している。

また、Fig. 3 に示す原子構造から、通常 PbTiO₃ 中には存在しない AFD (Antiferrodistortive; Ti 原子を中心とする酸素八面体配位が時計回り・反時計回りに周期的に回転するもの) 相に対応する原子変位が発現している。フラットシートではこのような変位は現れず、強誘電特性も保持されていることから、ナノチューブ形状に特有の AFD 変位が強誘電特性を保持している。実際に、AFD 変位が現れないよう、原子構造の対称性を拘束して緩和計算を実施したところ、分極は発現しない。AFD 変位による強誘電特性の発現は、Improper Ferroelectricity と呼ばれ、特殊な超格子構造のみに発現することが報告されていた。

4. まとめ

本研究では、単位格子厚さのペロブスカイト型酸化物 PbTiO₃ ナノチューブを解析対象とし、第一原理解析を用いて原子・電子レベルからその強誘電特性ならびに臨界サイズについて検討した。単位格子厚さのナノチューブにおいても強誘電特性が保持されることを明らかにした。すなわち、PbTiO₃ ナノチューブでは強誘電特性が焼失する臨界サイズが存在しないことを解明した。ナノチューブ中の強誘電特性は、チューブ形状に起因して発現する AFD 変位に支配されており、Improper Ferroelectricity の状態にあることを示した。紙面の都合上、軸方向へのひずみの影響については、講演会当日にて発表する。