強誘電体薄膜・微粒子におけるサイズ効果 (つづき)

Size Effects in Ferroelectric Thin Films and Nanoparticles

石川 賢司

Kenji Ishikawa

Key Words : Ferroelectrics, Size effect, Thin film, Fine-particle, Surface relaxation

(前号より)

4. 表面緩和とサイズ効果

本節では、筆者らがここ数年行ってきたペロブスカイト型強誘電体の表面における結晶格子緩和の研究結果について紹介し、そのサイズ効果との関連に関する私見を述べる。

4.1 表面格子緩和の計算

第3節で紹介したように、ZhongらはBaTiO₃、PbTiO₃微結晶にGL方程式を適用してサイズ効果を説明した。その結果、表面の効果を表す現象論的パラメータ extrapolation length の値をBaTiO₃では43nm、PbTiO₃では3nmと仮定すれば、それぞれの臨界粒径110nmおよび8nmを説明できるとした。すなわち、表面から数ナノメートルの範囲で分極がバルクの値より小さくなっていると考えれば、サイズ効果を説明できるというわけである。では、これはどんな微視的な起源に由来するのであろうか。このことを説明できれば、現象論を手がかりとしてサイズ効果発現の微視的なメカニズムを明らかにすることができるかも知れない。われわれはそう考えて種々の可能性を考えた末に、サイズ減少に伴って観測される格子定数の増大に着目した。

BaTiO₃微粒子の格子定数が粒径の減少とともに増大することは、古くから知られている。久保らは1968年に、湿式合成法により作製したBaTiO₃微粉末について種々の温度で熱処理を施した試料の格子定数を測定した。その結果、熱処理温度1000℃(この温度で得られる試料の平均粒径は約60nm)以下では試料はcubicとなり、さらに低温では格子定数が増大することを見出した⁴³⁾。TanakaとMakinoは、SiO₂中に成長させた粒径20nmから90nmのBaTiO₃微粒子の格子定数が、粒径数十nm以下で増大すること

を報告している⁴⁴⁾。

筆者らはこのような格子定数の変化がPbTiO₃でも生じていることを見出し、BaTiO₃の場合と比較検討したのでその概要を以下に記す⁴⁵⁾。

微粒子試料の作製は、成分の金属アルコキシドを加水分解して得た原料を焼成することによって行った。粒径の制御は、焼成時間と温度を変えることにより行う。焼成条件を変えて作製したBaTiO₃およびPbTiO₃微粒子のX線回折パターンを図13に示す。500℃以下でアニールした試料パターンはこれまで「アモルファスである」として片づけてきたが、これが非常に小さい粒径をもった微結晶によるものであると考えれば、Scherrerの式により半値幅から粒径(Effective diameter)を求めることができる。また、ピーク位置から格子定数(Effective lattice constant)も計算することができる。以下で考えるように、格子緩和を考慮した場合にはこれらの値が粒径及び格子定数に対応するとはいえないので、“effective”という形容詞をつけた。こうして得られた実効粒径と実効格子定数の関係を図14に示す。実効粒径の減少とともに実効格子定数が増大していることが分かる。この結果を、微粒子の結晶表面における格子緩和によるものと考えて以下の解析を行った。

N 個の球状原子が並んだ鎖を考える。原子の種類は何でもよい。鎖の両端が外側にゆるんでいると仮定する。すなわち、図15の中央に示すように表面の原子が外側に $\Delta a_{\max}$ だけ緩和しており、この緩和の大きさは内側に行くに従って指数関数的に減少していると仮定する。中心の原子位置を0、一番外側の原子位置を $\pm m$ とすると、 n 番目の原子位置におけるバルク位置からの変位 Δa_n は

図13 焼結条件を変えたときのX線回折パターンの変化

図14 強誘電体微粒子における、X線回折ピークの半値幅とピーク位置からそれぞれ Scherrer の式および Bragg の式を用いて形式的に算出した粒径と格子定数の関係

$$\Delta a_n = \Delta a_{\max} \exp[-(m-n)a_{\infty}/\kappa] \quad 0 < n \leq m \quad (11)$$

与えられる。 $n < 0$ についても同様の表式が得られる。 a_{∞} は緩和がないときの原子間隔である。 κ は緩和が表面からどの程度深くまで侵入しているかを示す量なので、以下“relaxation length: 緩和長”と呼ぶことにする。図の一番下に、見やすいように緩和を縦軸にとって示してある。このような原子列を3次元に配置して立方体を作り、そこにX線を入射したとき、の散乱波を加え合わせ、角度を変えて計算することによって回折波形を得る。三つのパラメータ $\Delta a_{\max}$, κ , N に種々の値を仮定し、 N を変えたときの変化が実験から求めた回折ピーク角度と半値幅の関係と最もよく一致する $\Delta a_{\max}$, κ の組み合わせを決定し

図15 表面格子緩和の計算に用いたモデルを1次元の場合について示す。 a_{∞} : バルクの格子定数, $\Delta a_{\max}$: 表面における最大緩和量, κ : 緩和長。

た。その結果 BaTiO_3 に対しては $\Delta a_{\max} = 0.015\text{nm}$, $\kappa = 9a_{\infty}$, また PbTiO_3 については $\Delta a_{\max} = 0.035\text{nm}$,

$\kappa = 1.5a_{\infty}$ のときに実験結果との一致が最もよかった。すなわち、 BaTiO_3 では表面の原子は外側に 0.015nm シフトしており、そのシフト量は 8 原子層目で $1/e$ に減少する。また、 PbTiO_3 の表面におけるシフト量は 0.035nm と大きい、わずか 1.5 層目で $1/e$ になってしまうことになる。

こうして得られた緩和長 κ を Zhong らが得た extrapolation length の値と比較する。そのためには一寸した換算が必要である。 κ は格子定数のバルク値からのシフトとして定義したが、 δ は自発分極の表面における接線を x 軸に外挿した場所として定義される。自発分極の変化と緩和の間の関係は分かっているが、両者の間に比例関係があるものと仮定すれば κ と δ の対応をつけることができる。図9の作図に従って κ から δ を求めると、 BaTiO_3 で 88nm 、 PbTiO_3 で 7nm となり、それぞれ Zhong らが求めた値 43nm および 3nm の約 2 倍となる。この 2 倍という値が大きい小さいかは議論があろうが、少なくとも BaTiO_3 と PbTiO_3 における臨界サイズの違いと緩和長の間には強い相関がありそうだとはいえよう。このことから、 BaTiO_3 と PbTiO_3 において観測された T_c のサイズ効果には、微粒子表面における格子緩和が深く関係しているのではないかとわれわれは考えている。

このような緩和が実際に起こっているかどうか他の実験結果との照合が望まれるのであるが、このオーダーの深さでの構造研究はあまり行われていない。表面の構造解析に最も多く用いられている電子線の場合は、多重散乱の効果が無視できず解析が難しい。低角度入射 X 線回折の実験はいくつか行われているが、まだ確定的な結果は得られていないようである。

4.2 BaTiO_3 クラスターの電子密度計算

われわれは原子数 25 、 70 および 100 個の BaTiO_3 クラスタについて、第一原理計算により求めた電子分布をもとに原子間距離を計算した⁴⁶⁾。その結果を図16 (a) に示す。それによると、最も小さいクラスタについて原子間距離から形式的に計算した「格子定数」は 0.416nm であった。この値は上の計算で得られた $\Delta a_{\text{max}} = 0.015\text{nm}$ にバルクの格子数 $a_{\infty} = 0.3992\text{nm}$ を加えた値 0.4142nm に極めて近い。 PbTiO_3 についても同様の計算を計画しているが、まだ結果は得られていない。

ペロブスカイトにおける表面格子緩和はどのような機構で生ずるのであろうか。第一原理計算によって得られた BaTiO_3 のバルク及びクラスタにおける電子分布を図16 (b) および (c) に示す。(b) はバルク、

図16 BaTiO_3 クラスタの第1原理計算シミュレーション結果⁴⁶⁾

- (a) 原子間距離の原子数依存性； Δ ：Ba-Ti， $\circ$ ：Ba-O， $\square$ ：Ti-O。鎖線はバルクの値。
(b) BaTiO_3 バルク結晶における a：Ba-O および b：Ti-O 結合の電子分布。
(c) $\text{Ba}_{15}\text{Ti}_8\text{O}_{36}$ クラスタにおける a：Ba-O および b：Ti-O 結合の電子分布。

(c) はクラスタにおける各結合の電子分布である。図の左側 a に示す Ba-O 間の電子分布は、バルクとクラスタでそんなに大きな差異はないが、右側 b に示した Ti-O 間の結合は、上側のバルクの場合には結合部分に多くの電子が存在し共有結合性が強いものと考えられるのに対し、下側のクラスタではイオン性が増していることが見てとれる。表面緩和は、結合のイオン性が増大するにともなって Ti と Ba の間のクーロン反発力が強くなるために生ずるのではないかと筆者らは考えている。なお、同図 (a) に示すように、クラスタサイズが小さいほどイオン間距離は大きくなっており、その値は上に述べた微粒子における表面緩和の計算結果とよく一致している。

強誘電性の発現に共有結合が重要な役割を果たしていることは Cohen が指摘しており¹⁰⁾、微粒子におけ

る強誘電性の消失が表面近傍における共有結合性の減少と関係があるであろうことは十分に想像される。しかし、こうした結合性の変化の原因はまだ明らかでない。

4. 3 BaTiO₃ における表面層の存在

最後に、古くからその存在が議論されてきたBaTiO₃の表面層について若干触れておこう。この問題は古く Känzig にさかのぼる。彼らは電子線回折の実験によって BaTiO₃ には厚さ 10nm の表面層があり、その自発歪みはバルクの値より大きく、キュリー点は高いと報告している²¹⁾。Takeuchi らは、種々の粒径をもつ BaTiO₃ 微粒子のX線回折測定結果を詳しく解析し、BaTiO₃ 微粒子は厚さ約 5nm の立方対称をもつ表面層に覆われていると報告した⁴⁷⁾。彼らの解析は、表面層の厚さが粒径と比べて充分小さいことを仮定しているため、サイズ効果が期待される 10nm のオーダーの粒子で表面層がどうなっているかは不明である。われわれは最近 15nm 付近で表面層の厚さが急激に増大するのではないと思われる結果を得ており、現在解析中である。表面層が、上に述べた緩和領域そのものなのかどうかは現段階ではまだ分からないが、両者の間に深い関係があることは確かだと思われる。

5. おわりに

筆者が強誘電体微粒子におけるサイズ効果に関心を持ったのはかなり昔のことになる。1972年の1月に京都の御車会館で行われた強誘電体相転移に関する科研費の研究会で、三井利夫先生が「100 Åをめぐって」と題するお話をされた⁴⁸⁾。これが私のサイズ効果との出会いである。先生は其中で、双極子相互作用のエネルギーが結晶の形と大きさに依存することを示された後、Känzig らの研究を紹介された。そうして、強誘電性および強磁性をもたす相互作用における距離依存の差異を、サイズ効果の研究により明らかにすることができるのではないかと示唆された。今回の筆者の分類によれば、タイプ (1) のサイズ効果ということになる。筆者が実際にサイズ効果の研究に本気で取り組んだのはそれから15年も後のことであるが、そのとき受けた感銘はいまだによく覚えている (同じ会場で、高橋秀俊先生が BaTiO₃ の常誘電相ですでにミクロな秩序が形成されているはずだという「鎖モデル」のお話をされたことも印象に残っている)。

本稿では、反電界¹⁸⁾、分域⁴⁹⁾、化学量論比、格子欠陥⁵⁰⁾など、いくつかの重要な問題に触れることが出来なかった。興味のある方はこれらの文献を参照されたい。

参考文献

- 43) 久保輝一郎, 加藤誠軌, 藤田 恭: 「チタン酸バリウム (BaTiO₃) の湿式合成法」工業化学雑誌, **71**, 114-118 (1968)
- 44) Tanaka, M. and Y. Makino: "Recrystallizing Processes and Dielectric Properties in BaTiO₃-SiO₂ Glass System", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 984-986 (1985)
- 45) Ishikawa, K. and T. Uemori: "Surface relaxation in ferroelectric perovskites", *Phys. Rev.*, **B 60**, 11841-11845 (2000)
- 46) Tsunekawa, S., K. Ishikawa, Z.-Q. Li, Y. Kawazoe and A. Kasuya: "Origin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles", *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3440-3443 (2000)
- 47) Takeuchi, T. et al.: "Thickness of Cubic Surface Phase on Barium Titanate Single Crystalline Grains", *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1665-1668 (1994)
- 48) 三井利夫: "100 Åをめぐって", 強誘電体相転移合同研究会記録, 76-79 (1972)
- 49) Ishibashi, Y.: "Size Effect in Ferroelectric Switching", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**, 4650-4656 (1992)
- 50) Wada, S., T. Suzuki and T. Noma: "Role of Lattice Defects in the Size Effect of Barium Titanate Fine Particles - A New Model -", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105**, 383-392 (1996)