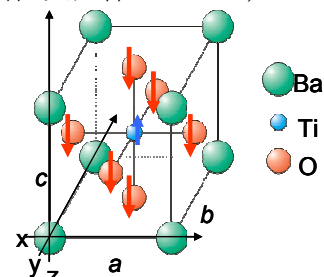


ペロブスカイト型強誘電体 BaTiO_3 の電場応答特性に関する理論的研究

○後瀉 敬介、渥美 照夫、中井 浩巳

早大先進理工学部化学・生命化学科（〒169-8555 東京都新宿区大久保 3 - 4 - 1）

【緒言】強誘電体とは自発分極を持ち、外部電場により分極反転が起こるといった性質を持った物質である。代表的な化合物にペロブスカイト型強誘電体がある。これは原子が中心対称的な位置から変位することにより強誘電性を発現する。この特性によりペロブスカイト型強誘電体は圧電素子、コンデンサ、ランダムアクセスメモリなどの電子工学材料として広く利用されている。本研究では、代表的なペロブスカイト型強誘電体である正方晶チタン酸バリウム (BaTiO_3 , 図 1) に対して第一原理計算を行い、その結果からモデルポテンシャルを定義した。そのモデルポテンシャルを用いた分子動力学 (MD) シミュレーションを行い、自発分極や分極反転に関する解析を行った。

図 1 BaTiO_3 の結晶構造

【計算方法】第一原理計算は周期境界条件 (PBC) を課し、交換相関汎関数として BLYP を用いた密度汎関数理論 (DFT) により行った。基底関数には Ba に HAYWSC-311(1d)G、Ti に HAYWSC-411(311d)G、O に 8-411d1 を用いた。各原子の受けるモデルポテンシャルを、その近接原子との距離に対する関数として決定した。その関数として、モースポテンシャルとクーロンポテンシャルを組み合わせたものを用いた。MD シミュレーションは velocity Verlet 法を用い、時間刻みを 0.5 fs とした。温度制御法として Nose-Hoover 法を用いた。

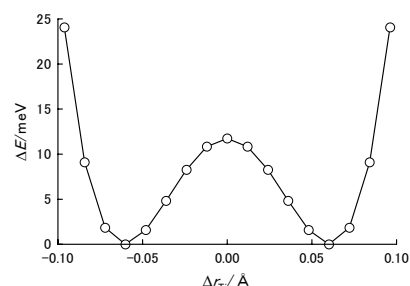


図 2 ポテンシャルエネルギー曲線

【結果および考察】格子定数に実験値^[1] ($a = b = 3.9910$, $c = 4.0352$ [Å]) を用い、構造最適化した構造を基本構造とした。

その構造から、Ti 原子と O 原子を分極方向に沿って比例配分的に動かしながらポテンシャルエネルギー曲線 (PEC) を求めた (図 2)。横軸には Ti の変位 (Δr_{Ti}) をとった。今後、この値を分極の強さに対応するものとして用いる。対称性の高い Δr_{Ti} が 0 の時ではなく Δr_{Ti} が約 0.06 Å の時に安定構造が存在し、自発分極の鍵となる対称性の崩れが理論的に再現できていることが示された。この PEC における Ti が受ける力に対するフィッティングや Mulliken 電子密度解析結果からモデルポテンシャルのパラメータを決定した。

このようにして決定されたモデルポテンシャルを用いて MD シミュレーションを行った。まず、初期座標としてランダムな配置を与えたシミュレーションを行った。その結果、徐々にドメインを形成する様子が観察された。さらに安定化後は大きな変化は確認されなかった。ドメイン形成は自発分極の鍵となる現象であり、このモデルにおいてその再現が行われていることが示された。続いて、初期座標として下向きの分極を与えた状態から、上向きの電場 (F) をかけて分極反転のシミュレーションを行った (図 3)。 F は電場の強さであり、単位は a.u. である。 F が 0 の時は初期条件として与えた下向きの分極が保持されることや、 F が値を持つ時は下向きの分極が上向きの分極へと変化する分極反転が確認された。これらの現象は強誘電性の定義でもあり、その再現に成功していることがわかった。電場依存性を見ると、電場を強くするにしたがってその反転速度が上がっていくこと、また、Ti 原子の変位は電場によらずほぼ一定値に収束することが明らかになった。

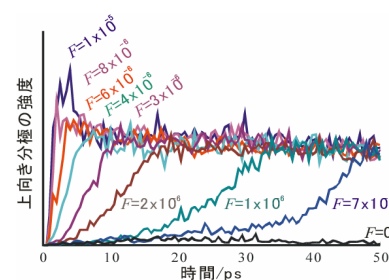


図 3 分極反転シミュレーション結果

[1] G. H. Kwei, A. C. Lawson, and S.J.L. Billinge, *J. Phys. Chem.*, **97**, 2368 (1993).