

分極反転デバイスの基礎と応用

光・電子デバイスの新基軸を開く材料テクノロジー

宮澤信太郎
栗村 直 監修

オプトロニクス社

はじめに

材料の性質は、(1)規則・不規則構造（単結晶／多結晶／非晶質）、(2)微細構造（原子の配列／量子ドット／粒子の配列）、(3)結晶構造（結晶の対称性）、(4)電子構造、というマクロ・ミクロの「構造」によって解釈や描像がなされることが多い。これらの「構造」とは別に、化合物半導体や強誘電体など極性（polarity）を持つ結晶では「分極」という電気的構造が現れる。この「極構造（polar structure）」は電気的正負をもつ分極領域、分域（domain）構造を結晶内に持ち込むことで、冒頭に記した4つの「構造」の制御によるものとは違った新たな物性発現と応用が芽生えはじめている。

分極反転デバイスには、①分極の方向を反転させた構造を予め作り込んだ材料を利用するスタティックデバイス、②分極の方向を外部信号で反転させるダイナミックデバイス、の二つがある。前者は分極反転に付随して各種光学定数の符号も逆になった構造とするので、さまざまな機能が生まれ、あるいは特性が向上する。なかでも強誘電体非線形光学結晶によるレーザー光の第2高調波発生（Second Harmonic generation: SHG）がその代表的現象である。従来非線形結晶を用いた波長変換は「複屈折位相整合（Birefringent Phase-Matching: BPM）法」が主であった。この方法では波長分散を補償するだけの複屈折が要求されるため複屈折性が大きくて波長分散の小さい結晶に限定され、用いる結晶の非線形光学定数や結晶方位に制約がある。この制約を打破する方法として提案されたのが周期的分極反転構造による「擬位相整合（Quasi-Phase Matching: QPM）法」である。効率などの基本特性や集積性などの展開性においてもBPMに優れ、次世代の波長変換デバイスとして期待されている。また分極を交番反転させた積層を電極に用いる圧電トランスにおいてもハイパワー化が図れることから実用になっている。後者②は自発分極の反転で表面に現れる電荷の符号が逆になることを利用することになる。その代表的なデバイスがFeRAM（Ferroelectric RAM）であろう。また、圧電セラミックスにおいても分極反転構造を作ることで

飛躍的に圧電特性が向上する「巨大圧電効果」が発現することが見い出され、ドメイン形状やその分極制御に大きな感心もたれてきている。分極反転に伴い必然的に格子変形を伴うのでその変形量を積極的に利用するアクチュエータなどでも実用になっている。さらにセラミックスにアクセプターをドーピングすることで分域壁の移動が抑制されることが判ってから、抗電界を増加させる分域制御技術となって開花し、デバイスに向けた取組みも進展している。本書はこの「分極(分域)構造」を人為的に制御して新たな物性やデバイスを実現する分極反転エンジニアリングが中心的話題である。

本書のもう一つの試みは、分極あるいは分域構造という共通の横串で光非線形性と圧電性という一見異なった領域を眺めてみることにある。応用の異なる両分野においてテクノロジードライバともいえる「分極反転」という「極構造」制御を、新しい材料開発やデバイス開発に役立たせることを意図するものである。これらデバイスの基礎となる分極反転に関しては、デバイス動作原理や先導的成果の情報収集に現在は多くの徒勞をとまっており、基礎から応用までを概観できる成書が望まれていると認識して本書の刊行を企画した次第である。ただハンドブック的になり同じような記述が重複したり掲載に間に合わなかった分野もあったが、光材料と圧電材料に共通した物性発現について理解を深め、新たな学際分野のきっかけとなることを期待する次第である。

最後に、本書の監修の意図をご理解いただき多忙なか玉稿を頂いた著者の方々、そして出版に際して大変ご尽力頂いた朝オプトロニクス社の編集長 川尻多加志氏、編集部 加納久裕氏に感謝の意を表します。

2005年3月

宮澤 信太郎
栗村 直

監修者

(敬称略)

- 宮澤 信太郎 早稲田大学 各務記念材料技術研究所 客員教授
栗村 直 独立行政法人 物質・材料研究機構 物質研究所 光学単結晶
グループ/ナノマテリアル研究所ナノシンセシスグループ
(併任) 主任研究員

著者

(50音順, 敬称略)

- 足利 欣哉 沖電気工業株式会社 シリコンソリューションカンパニー
研究本部 デバイス研究部 FeRAM 1T
石月 秀貴 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 分子科学研究所
分子制御レーザー開発研究センター 助手
伊藤 弘昌 東北大学 電気通信研究所 所長/応用量子光学分野 教授
上江洲 由晃 早稲田大学 理工学術院 物理学科 教授
尾崎 徹 広島工業大学 工学部 電子・光システム工学科 教授
越智 篤 日本電気株式会社 生産技術研究所
北村 健二 独立行政法人 物質・材料研究機構 物質研究所 光学単結晶
グループ ディレクター/ナノマテリアル研究所 ナノシン
セシス&エンジニアリンググループ ディレクター
栗村 直 独立行政法人 物質・材料研究機構 物質研究所 光学単結晶
グループ/ナノマテリアル研究所ナノシンセシスグループ
(併任) 主任研究員
小岩 一郎 沖電気工業株式会社 シリコンソリューションカンパニー
研究本部 デバイス研究部 FeRAM 1T
近藤 高志 東京大学 大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 助教授
佐々木 雄三 東北大学 電気通信研究所 応用量子光学分野 日本学術振興

会特別研究員

- | | |
|--------|--------------------------------------|
| 栖原 敏明 | 大阪大学 大学院工学研究科 電子工学専攻 教授 |
| 長 康雄 | 東北大学 電気通信研究所 情報デバイス研究部門 教授 |
| 鶴見 敬章 | 東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻 教授 |
| 中村 優 | 独立行政法人 物質・材料研究機構 物質研究所 光学単結晶
グループ |
| 水内 公典 | 松下電器産業株式会社 メディア制御システム開発センター |
| 皆方 誠 | 静岡大学 電子工学研究所 新領域創成部門 教授 |
| 宮澤 信太郎 | 早稲田大学 各務記念材料技術研究所 客員教授 |
| 村田 博司 | 大阪大学 大学院基礎工学研究科 システム創成専攻 助教授 |
| 山下 洋八 | 株式会社 東芝 研究開発センター 研究主幹 |
| 山本 満 | 日本電気株式会社 生産技術研究所 |
| 和田 智志 | 東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻 助教授 |

第 **I** 章

分極反転デバイスへの背景

1.1

強誘電体の分域の概念

1.1.1 強誘電体と分域構造

強誘電体とは、外部電場を加えなくとも電気分極をもち（これを自発分極 P_s という）、しかもその向きが外部電場によって反転する結晶のことをいう¹⁻⁴⁾。これらの結晶は、電気分極のような極性ベクトルの存在を許す10個の点群（三斜晶系 C_1 (1)、単斜晶系 C_2 (2)、 C_s (m)、斜方晶系 C_{2v} (mm2)、三方晶系 C_3 (3)、 C_{3v} (3m)、正方晶系 C_4 (4)、 C_{4v} (4mm)、六方晶系 C_6 (6)、 C_{6v} (6mm))のいずれかに属する。したがってこれらの結晶は焦電性 (pyroelectricity) を有する。結晶の対称性により等価な P_s の向きは複数個ある。これらについては第5章5.2.1に記述されているので参照願いたい。簡単のため、向きが 180° 異なる正負の P_s が存在する場合を考えよう。この等価な P_s をもつ状態はエネルギー的には等しいので、実際の結晶はこのような方位の異なる分極をもつ領域からなる。この領域のことを分域 (ドメイン; domain)、また方位の異なる領域が存在する状態のことを分域構造という。分極方向が一方に揃った状態を単分域、そうでない場合を多分域という。強誘電体で観測される図1の*D-E*履歴曲線は、多分域構造が電場によって単分域となる過程を表している。分域境界（これを分域壁という）では分極の勾配がもたらす表面エネルギーが存在する。したがって多分域構造をとるよりも単分域構造をとるほうがエネルギー的には有利であるが、実際の結晶は欠陥の存在などによる不均一性のため、多分域構造をとることが多い (エントロピー効果)。分域構造の形成には、試料が平板状か柱状か、

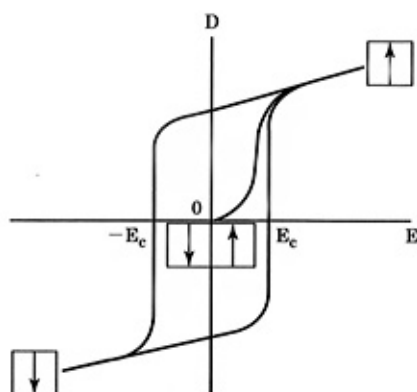
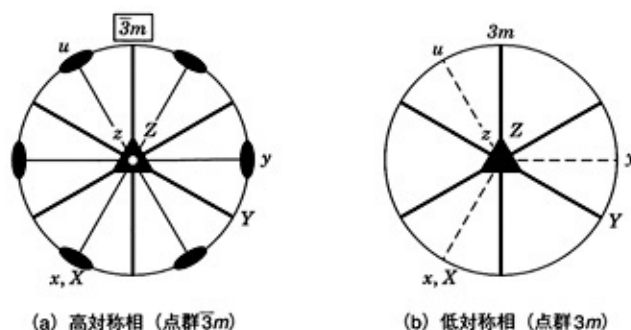


図1 典型的な強誘電体のD-E履歴曲線

試料の両端につけた電極が短絡されているか、開放されているかも大きな要因となる。これは P_s が作る反電場の作用によるものである。また分域の大きさは、強誘電転移温度からゆっくりと温度を下げるか、あるいは急激に温度を下げるかによっても異なる。一般にゆっくりと温度を下げた方が、大きな分域が発生する。これは分域を反転させるときに超えなければならないポテンシャルの障壁が、転移温度に近いほど低いためである。

1.1.2 分域構造と対称性

強誘電相転移に伴って、結晶は高対称相から低対称相へと変化する。この時発生する分域構造は、相転移によって失われた対称要素によって結びついている。これをCurieの法則という。これは次のような熱力学的な考察から導かれる。今簡単なため $+P_s$ と $-P_s$ の2種類しか存在しない強誘電体を考えよう。高対称相で仮想的に P_s の存在を仮定すると、 P_s の向きを不変に保つ対称要素と反転させる対称要素とがある。一方、低対称相では P_s が不変な対称要素のみから成

図2 LiNbO_3 の対称性をあらわすステレオ図

ここで x, y, z, u は三方晶の結晶軸, X, Y, Z は直交するテンソル主軸を表している。

り立っている。このことは、相転移によって失われた対称要素（この場合には P_s の符号を反転させる対象要素）によって分域が結びついていることを示している。 P_s の向きが 180° 以外の場合にも同じことが結論される。これについても第5章5.2.1で述べられている。また逆に可能な全ての分域構造をもつ結晶では、相転移によって失われた対称性は回復し、高対称相と同じになる。 LiNbO_3 の場合の対称要素を図2に示した。高対称相は三方晶系の点群 $\bar{3}m(D_{3h})$ 、低対称相（強誘電相）は同じく三方晶系の点群 $3m(C_{3v})$ に属する。図2から明らかのように、強誘電相転移により失われた対称性は y 軸方向の2回の回転軸であり、この2回の回転軸によって正負分域（ $+P_s$, $-P_s$ ）は結びつけられている。

1.1.3 分域形成の熱力学

強誘電体の相転移はLandauの2次の相転移理論⁵⁾により現象論的に記述することができる。ここでも LiNbO_3 のような一軸性強誘電体の場合を考えよう。Landau理論では自由エネルギー F を高対称相の

秩序変数（強誘電体の場合は電気分極 P ）で展開する。この時高対称相の全ての対称要素を作用させても不変な項のみが許される。 P の2次、4次の項がそれであって、 P が転移温度で連続的に変化する2次相転移の場合、 F は次のように表される。

$$F = \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{2} \beta P^4 \quad (1)^*)$$

F を最小にする P がその温度で現れる自発分極であるが、転移温度を T_0 とすると高対称相 ($T \geq T_0$) では $P=0$ 、低対称相 ($T < T_0$) では $P \neq 0$ でなくてはならない。これより P の2次の係数 α は、 $\alpha > 0$ ($T > T_0$)、 $\alpha < 0$ ($T < T_0$) となることが要請される。もっとも簡単には

$$\alpha = \alpha_0(T - T_0) \quad (2)$$

と置けばよい。このとき、 F は図3のように温度変化する。低対称相

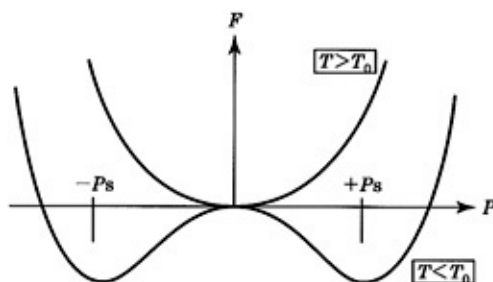


図3 自由エネルギー F の温度変化(式(1))

*) F は格子歪 x によってもたらされる弾性エネルギーや、 x と P の結合項も当然含まれる。しかし格子歪に関する F の極小条件から x は P で表すことが出来る。この関係式を用いれば、 F は P だけで(1)式のように表される。このとき(1)式の係数は束縛状態の弾性定数や結合定数(圧電定数や電歪定数)を含んでいる。

では2つの極小が現れるが、これを与えるのが正負の自発分極 $+P_s$ 、 $-P_s$ である。上の議論は P が空間的に一様である場合、すなわち単分域の場合を考えた。分域構造がある場合、 P は場所 r の関数となる。このとき自由エネルギー密度 $f(r)$ には P の勾配に関する項が入ってくる²⁾。すなわち

$$f(r) = \frac{1}{2} \alpha_0 (T - T_0) P^2(r) + \frac{1}{4} \beta P^4(r) + \frac{1}{2} \delta (\text{grad} P)^2 \quad (3)$$

ここで $\delta > 0$ である。自由エネルギー F はこの $f(r)$ を空間積分して得られる。

$$F = \int f(r) dr \quad (4)$$

$\delta > 0$ であるので、 P に空間的な変動があると F は増加する。今、空間に2種類の分域、 $+P_s$ と $-P_s$ が存在する1次元系を考えよう。 $x=0$ を分域境界とすると、ここで分域は階段状に変わる。このとき、 $\text{grad}(P)$ は無窮大となるので、エネルギーは無窮になってしまう。この問題は P が空間的に連続的に変化するとして回避できる。今、(4)式を最小にする P の解を求めて見よう。これは変分法の問題で解は次のEuler-Lagrange方程式で与えられる。

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial (\partial P / \partial x)} \right) - \frac{\partial f}{\partial P} = 0 \quad (5)$$

これより(3)式を用いて次式を得る。

$$\delta \frac{d^2 P}{dx^2} - \alpha_0 (T - T_0) P - \beta P^3 = 0 \quad (6)$$

この解は