

ナノ強誘電体のサイズ効果とは何か? : 極微小化から見る強誘電性基礎

渡部, 行男
九州大学

<https://hdl.handle.net/2324/26457>

出版情報 : 固体物理. 38 (2), pp.95-108, 2003-02. アグネ技術センター
バージョン :
権利関係 : (C) AGNE Gijutsu Center Inc.



ナノ強誘電体のサイズ効果とは何か？ ——極微小化から見る強誘電性基礎——

九州大学 渡部行男

§1 はじめに

無機固体の多くの物性は、ある大きさ以上の規則的な集合によって出現し、特に、強誘電性や磁性のような協同現象(構成粒子がお互いに協力しあって起こる現象)では、微小限界のサイズに関心が持たれてきた。誘電体は電界効果、電荷蓄積、分子機械の要であり、原理的問題にも関係する高度な微細化が進んでいる。本稿は、現時点の強誘電体の有限サイズ効果を概観し、関係する概念を整理し、磁性・表面・半導体などの物理と関係付け、微小強誘電体やそのごく表面付近の新しい研究方法として考察する。また、強誘電体の微小極限を複合構造(内部構造を持つ物体)と見なす必要性や、表面から数格子厚み程度の層の重要性を論じる。

§2 微小化の背景と意味

「物質や生命の最小単位は何か？」現時点では生物では素粒子や原子を最小単位として語るのは困難に思える。同様に、「身近な物質や固体物性の基本単位・最小構造(究極の物質)は何か？」も、必ずしも、原子や素粒子ではなく、少数原子の集団であると思える。このようなナノスケールの領域は、分子を主体とする化学と、無限個($N \rightarrow \infty$)の原子・格子を基礎とした固体物理の境界領域とみなせる。

従来からの有機分子合成に加えて、通常はマクロスケールの連続体($N \rightarrow \infty$)として存在する物質を用いて比較的少数($N \ll \infty$)の原子や格子からなる人工構造(artificial atom)を高精度に形成し測定する技術が急速に進展している。その直接の原動力は、操作プローブ顕微鏡(SPM)などの原子操

作測定法¹⁾の発明であるが、背景には、量子力学的第一原理計算のような原子レベルの個別的な物質理解の進展と、電子工業での微細化への要請がある。特に、半導体では、微細化が、高集積・高速・低コスト・高生産性につながり、近年の携帯化の要請にも合う。このため、あらゆる電子機能物質を薄膜化する試みが30年以上前から進行している。今後は、実生活の電子材料にも、ミクロン以下の物質の方が、目で見える大きさの物質(バルク)より一般的になり、その理解がさらに重要になると思える。

固体物理で電子の閉じ込めや乱れの効果などは議論されてきたが、 $N \ll \infty$ への移行には原理的問題がある。すなわち、これまでのミクロンサイズでは、本質的な変更が不要な場合が多かったが、近年ナノスケール(1辺10格子レベル以下)の人工構造で欠陥や乱れが低減できるようになり、熱力学を含むような原理的問題に発展する可能性がでてきた。この一部の現象は、磁気秩序と次元性の問題(§10)として古くから研究されている。また、半導体物理では、次元性または、初等量子力学の閉じ込め効果として研究され、半導体内でも超伝導のように電子波動関数の位相が揃うことさえ見られる²⁾。ここでは、半導体材料の違いよりも、清浄さ、大きさなどの構造パラメーターがより本質的に見える。実際、企業での素子や材料研究では、バルク材料間の物性の差より、構造や微細加工性などの重要性が実感される。これらの現象は10 nm–10 μ m 程度(ナノメートル nm=10⁻⁹ m)の薄膜または表面で経験することであるが、今後進展する3次元的な微細化や極薄膜化では、サイズや構造が、絶縁体と金属、常誘電体と強誘電体など³⁾の物性の大枠より本質になる可能性がある。

なお、強誘電体の微小化には、メモリーの小規模実用化や大規模化の問題などが関係するが⁴⁾、これに限らず、極微小化は重要で不可避な方向と考える。

§3 ナノ強誘電体と電界効果

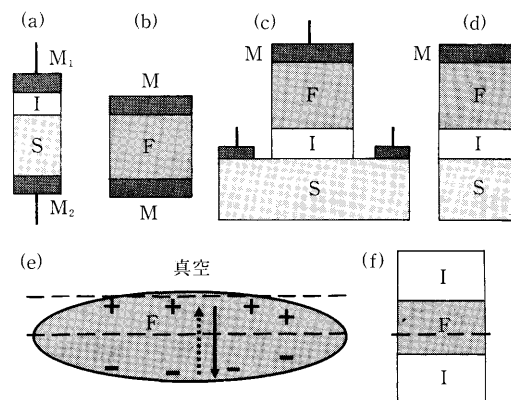
強誘電体は外部電場無しでも分極(自発分極 P_S)が存在し、応力や電場により P_S が制御でき、多くの場合極めて高い誘電率を持つ。単純には、自発分極は結晶構造と関係するので電場により伸縮する。強誘電体は温度を上げると常誘電体相に相転移するが、等方的圧力印加によっても起こることが多く、一般に強誘電体相は常誘電体相より結晶の対称性が低い。

強誘電体の微小体の応用には⁵⁾、1) 既存の DRAM 構造で自発分極を利用する不揮発メモリー (DRAM: ダイナミックランダムアクセスメモリーの略称で、一般的なコンピュータのメモリーが該当する)、2) DRAM の誘電体を強誘電体で置き換えるもの、3) 電界効果型トランジスタ (FET) のゲートに強誘電体を組み込むもの、4) 変調可能なマイクロ波用フィルター、5) 焦電センサーアレイ、6) 圧電効果を利用した様々なナノアクチュエーター (分子機械、アレイ) などがある。また、他の重要な応用分野には、Si の FET (MOS) のゲート絶縁膜を SiO_2 より誘電率の高い誘電体 (Ta_2O_5 , ZrO_2 など) で代替しようとする試みがある。なお、実用されている強誘電体は、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ などのペロフスカイト構造と呼ばれる結晶構造を持つもので、酸化物高温超伝導体 (high- T_c) や大きな磁気抵抗を示す Mn 酸化物⁶⁾ と同様の結晶構造を持つ。また、強誘電体では、原子運動や結晶格子の理解と分域 (自発分極の向きが揃った領域) の 2 つのスケールの重要性が知られているが、微小化につれて、電子分布や電子格子結合、以下に論じるような nm の表面物性も総括的に考えねばならない。このように、単純な物性と思われがちな強誘電性の本来の複雑さが nm スケールで顕在化する。これは、簡略には、バルク物質は一単位格子の理解に還元できるが、ナノスケール物質は複数

種類の格子とその総合体の理解が必要となるためである。

上記の例も含めて、すべての電子素子には電子の移動と静止の制御が必要である。極微小化に伴い微小構造内の電子の移動は容易になり、通常興味を持たれる電子の非局在化の機構 (伝導性) より、静止 (絶縁性) の機構が本質的と思える。特に、高絶縁性と強誘電体バルク並みの高誘電率が厚み 10 nm 以下の薄膜で実現できれば、革命的な波及効果が予想される。この理由のひとつは、最近注目され始めた電界効果である。

電界効果とは、広義には、電気伝導や Stark 効果など、電場があることによる効果すべてが含まれる。しかし、以下では、電場によって電子やホールが誘起されたり、再配分される効果に限定する。この典型的な応用例は、液晶ディスプレイに使われている TFT (薄膜トランジスタ) および DRAM や論理回路の大規模集積回路 (LSI) 中の FET であり、第 1 図 (c) で F 層を削除した構造を持つ。この構造を模式化すると、第 1 図 (a) の金属 M_1 / 絶縁体 I / 半導体 S / 金属 M_2 構造となり、 M_1 - M_2 間に電圧を加えると I/S 界面に電荷層ができる。この電荷層が適当な条件下では伝導層と



第 1 図
FET/電界効果の説明(a)とナノ強誘電体の分類(b)-(e).
(b) キャパシター構造 (M/F/M).
(c) MFIS 型 FET [(a)に F 層を挿入した構造].
(d) (c)のモデル化 (M/F/I/S).
(e) 真空中の微粉. ↓は電場(この場合は反電界 E_d)の向き, ↑は自発分極 P_S の向きを示す.
(f) (e)のモデル化 (I/F/I).
この分類は主に静電境界条件による。これに応力による分類(第13図)を追加する。

なる。すなわち電場により、半導体表面が絶縁体になったり、金属的になる。たとえば、電子誘起をバンド図で説明すると、電圧ゼロでの半導体の伝導帯底のエネルギーを E_C^0 とすると、電圧印加により、 $E_C(x) = E_C^0 - e\phi(x)$ (e : 素電荷, $\phi(x)$: 静電ポテンシャル) と変わる。表面で E_C がフェルミ・レベルより小さくなれば、表面に金属的電子層ができるような大きな変化が起こる。

電界効果は、以下の特徴を持つ: (1) 静電気の結合定数 ee が極めて大きい。すなわち、距離 r 離れた 2 つの素電荷の力 $F = ee/r^2$ (c.g.s.) が、磁力や重力の場合に比べて極めて大きい。化学結合程度のエネルギーが印加でき、物性を大きく変える、(2) 光と異なり配線により複雑な部位のどんな場所にも印加可能、(3) 単一原子などの極微小領域への印加が磁場/光などより遥かに容易、(4) 電界強度は印加領域のサイズに反比例するので微小化するほど重要な効果となる。ただし、利点 (1) は、疲労や絶縁破壊などの欠点にもつながる。誘電体は電界効果に不可欠であり、さらに、強誘電体では電界効果を保存し続けることができる (携帯機器用のメモリーに利用可能)。このため、酸化物超伝導の展開として、強誘電体による金属絶縁体転移も以前から研究されている⁷⁾。

§4 様々なサイズ効果と極微強誘電体構造

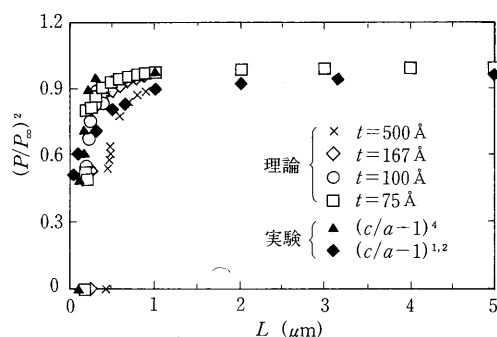
サイズ効果は 3 つに大別できる: 1) 電子 (とフォノンなど) 閉じ込めによる量子化。2, 1, 0 次元構造の量子効果 (量子井戸, 量子ドット, 金属クラスター): 電子バンドの変化と電子の波動関数のコヒーレンスなど、2) 結晶のサイズ効果 (finite size effect): 協同現象としての融解現象, 結晶構造の変化。3) 協同現象による電気物性におけるサイズ効果。3) は後に論じるので 1), 2) を簡単に説明する。1) は、有効質量 m の電子が一辺 L 領域に閉じ込められると、その方向の運動エネルギーは $\hbar^2 k^2 / 2m = (2\pi n \hbar / L)^2 / 2m$ (n : 整数) である。 L がマクロスケールの場合は、各バンド内では連続的なエネルギー分布であるが、 L がナノスケールになるとエネルギーレベルの間隔が広がり

(離散的なスペクトル)、このために特異な電子伝導や光過程などが起こる。フォノンなどでも同様である。また、荷電子の総数が数十以下のクラスターでは、原子数に依存した電子エネルギーの影響も報告されている。2) の例は、イオン結晶の静電気のような長距離力による場合には単純に理解できるよう、サイズを小さくすると結晶の凝縮エネルギーが減り、融点の減少が起こることなどである。半導体物理では、通常、サイズ効果とは 1) を指す。2), 3) は広義の協同現象で、物質を微小化するといずれも起こるが、人工構造を用いると 2) を抑制した状況でも 3) が検討できる。また、強誘電体物理としては、欠陥など作製要因を除いた極限での 3) に関心がある。

後述のように、ナノ強誘電体では、自発分極すなわち表面電荷の遮蔽され方が重要である。このため、ナノ強誘電体構造は、強誘電体、絶縁体、半導体、金属を F, I, S, M と略記して、M/F/M 構造 (第 1 図 (b)), S/F/S 構造, I/F/I 構造 (第 1 図 (f)) に大別でき、この逆順に表面電荷の効果が重大になる。なお、以下では、自発分極の終端面に I, S, M が接するとする。

I, S, M に応力や硬度を追加して定義することも重要である。M/F/M の例は、コンデンサー (LSI 中のキャパシターを含む) や大気中のナノ結晶 (表面吸着層のため)、柔らかく応力を持たない I 層を持つ I/F/I の例は、超真空中の理想的ナノ結晶 (通常の意味での微小極限) である。なお、M/F/I, M/I/F/I/M など F 層に直接接する物質が 2 種の場合、絶縁層 I や硬い物質が本質を決める。たとえば、M/F/I は I/F/I の半平面 (F 層の厚みを倍にする) で近似できる。このように物質の純粋な微小極限を考える際にも、広義のヘテロ構造を定義すべきと考える。

さて、強誘電性のサイズ効果は古くから研究されており、比較的最近まで、 $0.1 \mu\text{m}$ 程度の微粉や薄膜では強誘電性が消失するといった報告が多く^{8,9)}、理論的にも支持されていた。第 2 図の例では、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の BaTiO_3 微粉では室温で強誘電相が消失することを示す実験結果が理論で説明されている⁹⁾。また対照的に、ある大きさ以下の PbTiO_3 微粉では単一分域が増えるという電子顕



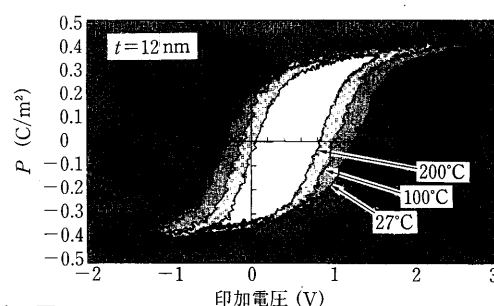
第2図

BaTiO₃ 微粉の自発分極 P_s の粒径依存性の計算値と c 軸長と a 軸長の比から求めた P_s 実験値の比較.
[Shih *et al.*: Phys. Rev. B 50, 15575⁹⁾, copyright 1994 by APS]

微鏡観察も報告されている¹⁰⁾.

しかし、試料作製の問題も大きい。たとえば、強誘電体薄膜では、基板と薄膜の界面にナノスケールの欠陥や乱れが検出された¹¹⁾。類似の問題として、high- T_c 薄膜素子にも問題があったが、原子層レベルのエピタキシャル界面制御で多くが解決できた(エピタキシャル：薄膜の格子が基板の格子に原子レベルで揃って形成されること)。この技術で従来のサイズ効果は除去できると思える¹²⁾。実際、この目論見はある程度成功し、エピタキシャル薄膜では、初期に膜厚 200 nm の BaTiO₃ で強誘電体の分極履歴曲線が観測され¹³⁾、近年は、膜厚 5 nm の Pb(Zr, Ti)O₃ で圧電性、膜厚 12 nm の BaTiO₃ で単結晶と同等以上の自発分極を示す履歴曲線が得られている¹⁴⁾(第3図)。さらに、初期の実験で示唆された¹³⁾ エピタキシャル膜のキュリー温度(T_c)上昇が明瞭に確認されている¹⁴⁾。また、3次元的小微小化(0次元化)も進展し、三辺が 100 nm 程度の強誘電体で、圧電履歴曲線と分極履歴曲線が得られている(第4図)¹⁵⁾。また、2格子の P(VDF-TrFE)有機薄膜で強誘電性ヒステリシスが観測されている¹⁶⁾。これらの結果は、従来のサイズ効果の報告の多くが試料や測定上の問題であることを示す。

しかし、誘電率などの感受率がサイズ(膜厚など)の減少と共に低下する問題は、解決できていない。すなわち、誘電率 ϵ と膜厚 t の間には普遍的に $1/\epsilon = 1/\epsilon_{\text{bulk}} + (1/\epsilon_{\text{int}} - 1/\epsilon_{\text{bulk}})t_{\text{int}}/t$ ($t \geq t_{\text{int}}$) が



第3図

SrRuO₃/SrTiO₃ 上の膜厚 12 nm BaTiO₃ エピタキシャル膜の分極履歴曲線.
[Yanase *et al.*¹⁴⁾, copyright 1999 by JSAP]

成立し(第5図)^{13,17)}、誘電率の温度(T)変化特性には相転移を明示するような発散が存在しない(添字 bulk, int はバルクの値、界面層の値を示す)(第6図)¹⁸⁾。これに関連する現象として、薄膜化によりフォノンが高振動数ヘシフトする現象(硬化)が観測されている¹⁹⁾。

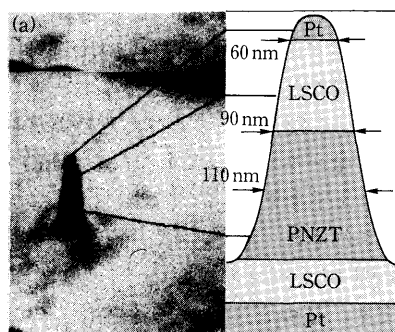
§5 サイズ効果の理論の現状

サイズ効果として有限化($N \ll \infty$)、表皮効果(表面緩和)、反電界を概説する。簡単のため Landau 自由エネルギー $F_{\text{bulk}} = \alpha P_s^2 + \beta P_s^4 + \gamma P_s^6$ がナノ領域まで用いられるとする。

(1) M/F/M 構造(第1図(b))

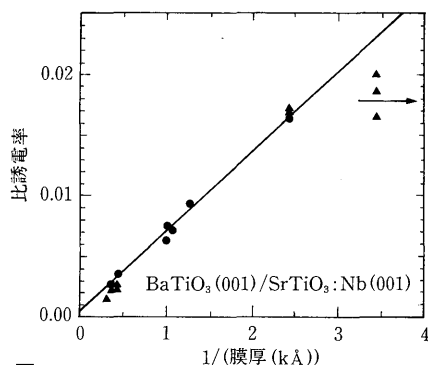
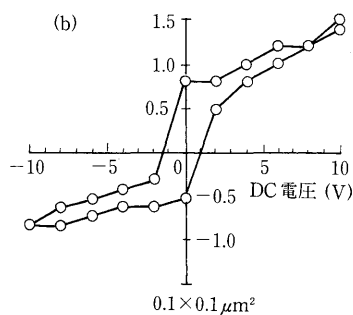
まず無応力状態として議論する。最も本質的なサイズ効果とは、微小化により自発分極を生み出す相互作用の変化、上式では係数 $\alpha\beta\gamma$ が微小化により変わることであり、協同現象であれば必ず存在する(厳密には、微小化による $\alpha\beta\gamma$ の変化は、 $N \ll \infty$ の協同現象の効果と、微小化による電子状態(§4の1)など)や強誘電性に関係なく格子定数が変わる(§4の2)など)結果、原子レベルの相互作用が変わるために起こるものに分類できる)。半現象論的な計算は、1辺 5 nm 以上の微粉ではこの効果が無視できることを示した²⁰⁾。

表面では、半平面で相互作用がないため、相互作用が変わる。したがって、表面では係数 $\alpha\beta\gamma$ が変わるため平衡状態の P_s が場所ごとに変わり($\nabla P_s \neq 0$)、非一様な自由エネルギーを考えるこ



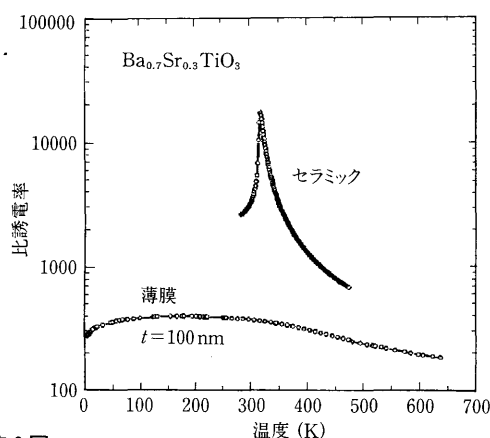
第4図

3方が約100 nmのPbTiO₃系エピタキシャル膜の電子顕微鏡像(a)と圧電特性(b).
[Ganpule *et al.*: Appl. Phys. Lett. 75, 3874¹⁵⁾, copyright 1999 by AIP]



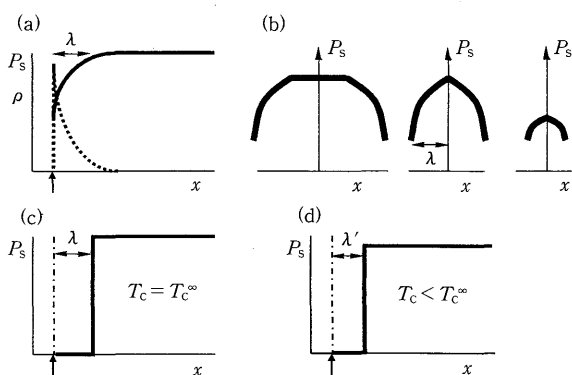
第5図

SrTiO₃:Nb上のBaTiO₃エピタキシャル膜の誘電率の逆数の膜厚の逆数への依存性¹³⁾. 誘電率が膜厚低下と共に低下し、臨界厚み t_{int} 以下では一定値50-60前後になる。下部電極を(La, Sr)₂CuO₄にしても同様。



第6図

(Ba, Sr)TiO₃の誘電率温度依存性のセラミックと薄膜での比較. [Shaw *et al.*: Appl. Phys. Lett. 75, 2129¹⁸⁾, copyright 1999 by AIP]



第7図 自発分極 P_s の表面緩和(表皮効果).

- (a) 膜厚方向での典型的な P_s (実線)と P_s による電荷密度 $\rho = dP_s/dx$ (点線). $\uparrow$ は表面の位置を示す.
- (b) 表皮効果による強誘電性の消失の説明.
- (c) (a)の単純なモデル化³⁹⁾.
- (d) (a)で平均的に T_c が下がることを含めた単純なモデル化.

となる($F' = F_{bulk} + \chi \nabla P_s^2$ (χ : 係数)). 応力が無視できる場合は、典型的には、第7図(a)に示される分布が考えられ、表皮効果と呼ばれる。この理論は、まず超伝導常接合の近接効果²¹⁾と磁性体表面へ適用され、KretschmerとBinderが強誘電体に導入し²²⁾、定式化などの改良が続いている²³⁾。強誘電性に基づく(すなわち本質的)表皮効果が生じる機構は、強誘電性相関領域に平均場近似(Thomas法)²⁴⁾を用いた誘電率低下の説明²⁵⁾や、磁性体の基本モデルであるIsingモデルによる安定極限の計算がある²⁶⁾。

さて、静電相互作用による強誘電体性の理解(Slaterモデル)²⁷⁾、すなわち、各原子を点電荷としてそのクーロン力を足し合わせる方式では、 P_s と安定性が結晶配列秩序 η と関係付けられ、強い表皮効果が予想される(η は、簡単には、

BaTiO₃ の Ti 位置の単位格子の中心からのずれベクトルをマクロ領域で平均したもの). しかし, 上記の Landau 自由エネルギーは, P_s を η に変えれば結晶相のエネルギーを表わし, その表皮効果が同様に導かれる. すなわち, 表皮効果自体は, すべての固体表面で起こることであり, それに付随して P_s の表皮効果が起こり得るので, P_s の表皮効果は, 強誘電性固有の相互作用によるとは限らない. エネルギースケールを考えると, 強誘電体でも一般の固体表面と同様の機構での表面原子緩和が本質で, 強誘電性相互作用による表皮効果は補足的である可能性が高い.

次に, 原因はともかく, 表皮効果ありきとして強誘電性がどう変わるかを M/F/M 構造で考える. 第 7 図 (b) に示されるよう自発分極方向の厚みが表皮効果 ∇P_s の典型長さ λ の 2 倍より薄くなると, 結晶構造がバルクからずれることが理解できる. 自発分極の値は, 自発分極により電極 M 内に誘起される遮蔽電荷で測定される. この遮蔽電荷 σ は,

$$\sigma = - \int_0^{l_f} dx P_s / l_f$$

であり²²⁾, 一樣な場合は $\sigma = -P_s$ が得られる. 表面緩和の効果を第 7 図 (c) のように簡単化して考えると $\sigma = -(1 - 2\lambda/l_f) P_s$ となり, 表面緩和により測定上の自発分極が減少し最終的には消失する. この結果は, 薄膜を薄くしていくと分極履歴曲線から求めた自発分極が減少しついに消失する実験結果を説明していると思われていた. なお, ほとんどの理論で λ は任意パラメーターである²⁸⁾ が, 実際は, この値が最も重要で, たとえば λ が 0.5 nm では実質的にサイズ効果が無いに等しい.

(2) I/F/I 構造 (第 1 図 (f))

高精度に制御されたナノ強誘電体結晶 (第 1 図 (e)) は, 通常の意味の微小極限の強誘電体である. ここで, 超高真空は無応力の絶縁体とみなせ, 静電的な問題を明示するために I/F/I と表記する. 第 1 図 (e) では, P_s の結果である表面電荷 σ を遮蔽するものが近くにないので, P_s と反対方向, すなわち, P_s を弱める方向に電場 E_d が生じる (電束密度 $D=0$ より $E_d + 4\pi P_s = 0$ (c.g.s.)).

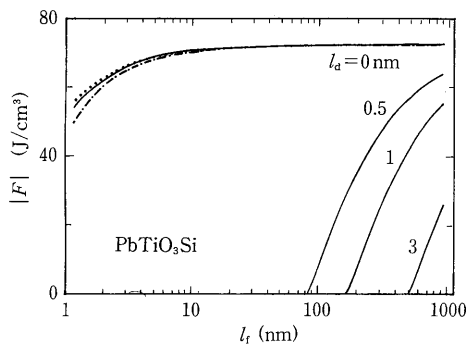
この電場は, P_s が下向きに変われば上向きで, P_s の向きによらずに常に P_s の反対方向になるため, 反電界と呼ばれる³⁾.

このような電場が存在すると静電界エネルギーにより全エネルギーが高くなる. 第 1 図 (e) の例では, 上下上下……と交互に並んだ領域 (分域) が形成されると, 静電エネルギー E_{ES} が減少し, 分域の幅 W がゼロの極限では, E_{ES} は最小値ゼロになる. しかし, W に反比例して分域を仕切る領域 (分域壁) の密度が増え, 分域壁形成エネルギー E_W が増える. この考えは, 磁性体の分域 (磁区) の古典論 (Kittel モデル²⁹⁾) であり, 分域幅 W は $E_{ES} + E_W$ を最小にするように決まると考える. ここで, 強誘電体平板の厚みを t とすると, $E_{ES} \propto W/t$, $E_W \propto 1/W$ の関係があるため, W は $\sqrt{t}$ に比例して t と共に減少する. なお, (1) の M/F/M で ∇P_s があると M/I/F/I/M と見なせ, ∇P_s の典型長さ λ が長い場合, 本質は I/F/I となる (または M/S/F/S/M). ただし, 長い λ (> 10 nm) を支持する結果はない³⁰⁾.

もし, 分域構造が単分域に制限されたり, 多分域化によるエネルギー低下では補えないほどに厚みが薄くなった場合は何が起こるか? Batra と Wurfel は, このような場合には, ある膜厚以下で強誘電相が不安定になるという理論を提案した³¹⁾. これは強誘電体に特有なサイズ効果で〈反電界不安定性〉と呼ばれ, かつて FET 型強誘電体メモリーの不安定の説明として受け入れられた. 近年の FET 型強誘電体メモリーは, 第 1 図 (c) のような M/F/I/S 構造が主流であるが, 絶縁体層 I を十分薄くすれば, 原理的問題はないと考えられている. 第 8 図は, Batra らの考えを M/F/I/S に拡張して得た結果で, 常識的には無視できる程薄い絶縁体厚み (3 nm) でも, 強誘電性が消失するという結果になる³²⁾. このように, 強誘電体厚み方向では 1 nm スケールの電荷分布が重要になる. 重要な点は, この理論は単純な静電気学そのものなので, 実験と違う場合には本質的な見直しが必要であることである.

(3) S/F/S 構造

S/F/S 構造は, I/F/I と M/F/M の中間である



第8図

金属/PbTiO₃/SiO₂/Si 構造内の強誘電相の安定化エネルギーの膜厚 l_r と厚み依存性 l_d (l_d 以下では不安定). 無応力として静電気学などよく認められている仮定のみを使って計算³²⁾.

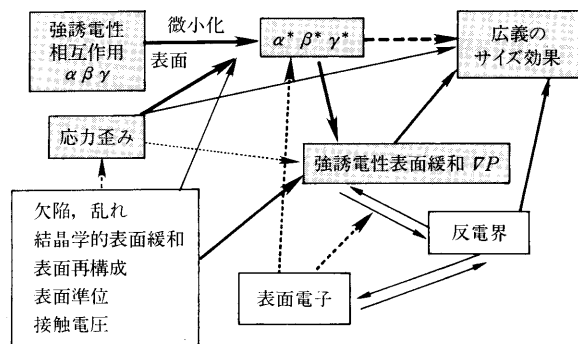
が, 強誘電体の安定性やサイズ効果からみると M/F/M に近い. なお, S/F 界面では自発分極により半導体内にキャリアが誘起される(電界効果)ことを利用した FET 強誘電体メモリーの応用があるが, 自発分極を定量的に直接測定する新しい実験手法ともみなせる.

第9図に以上の結果をまとめた.

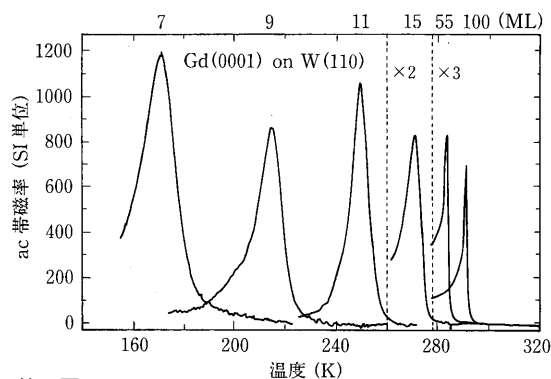
§6 ナノ強誘電体実験の課題

ナノ強誘電体は, 最表面に敏感である. 半導体工学では, ほとんどの問題は作製技術で解決できると考え成功してきた. この例には, 分子線エピタキシー(MBE)や超洗浄法に代表される1原子層レベルの制御技術がある. 磁性金属では, これに次ぐ制御が為されている. しかし, 強誘電体など多くの協同現象を示す物質は, 工業的微小化研究が遅れたため, 機械研磨した表面や粉砕による微粉作製など, ナノには不適切な手法が用いられることが多い.

また, 半導体や磁性体の表面と微小化で最も困難なのは, 最表面までの組成と結晶性の制御であり, この検出のため様々な表面分析解析法が開発された. そして, 最高品質のエピタキシャル薄膜であっても, 酸化物では1原子層レベルでは界面などに不完全さがあることが知られている. この問題は, 通常, 技術的問題と考えられる. たとえば, high- T_c 酸化物は Cooper 対²¹⁾の相関長が1格



第9図 強誘電体の広義のサイズ効果の諸要因とその相関関係.



第10図

W(110)のGd(0001)エピタキシャル膜の帯磁率 χ の膜厚依存性(ML=単原子層). 膜厚減少と共に T_c は下がるが, χ はほぼ不変で, 結果として室温の χ が上昇する膜厚範囲がある. χ のピーク幅膜厚依存性も小さい. [M. Farle *et al.*: Phys. Rev. B 47, 11571³³⁾, copyright 1993 by APS]

子レベルのため, 最表面1格子の乱れでも素子特性に影響するが, 作製法の改良によりかなり解決できている. 金属磁性膜のサイズ効果では, 成長モードまで含めた1原子層レベルの制御がなされ, たとえば, W(110)上のGd薄膜では厚み15単原子層まで, キュリー点の変化が少ない(帯磁率の極大値は増加)³³⁾(第10図).

このように, 半導体や金属磁性では, 最表面まで制御された十分な結晶性を確認し, その上に立って, 電子物性が議論される. 一方, 誘電体では, バルク強誘電相とその結晶構造が1対1に対応するため, 強誘電体の表面や微粉で結晶性が低下するのは, 強誘電性サイズ効果の現れであり必

然的であるという見方もある。この立場を取ると、最表面まで結晶性を制御した試料では、人為的に本質を消す可能性が懸念される。過去の微粉を用いた実験でも、著しい乱れや欠陥を含んだ表面層を本質として解析する立場(表皮効果の層)³⁴⁾と作製上の問題(dead layer)³⁵⁾と見る立場がある。前者の立場では、強誘電体のサイズ効果の実験的検出が極めて困難になる。

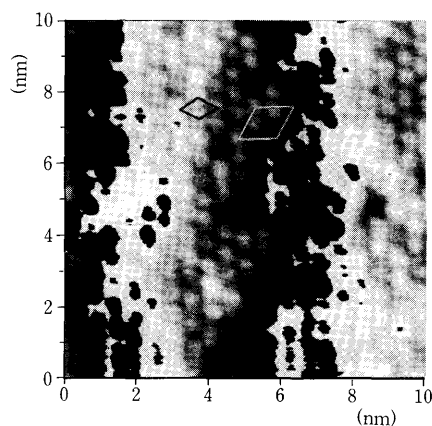
この判別には微粉最表面の化学分析が重要であるが、従来は困難であった。山本らは、BaTiO₃微粉の表面が立方晶(常誘電相)になっており、その原因は表面のBa欠損であることを示した³⁶⁾。また、還元したBaTiO₃単結晶でも乱れはない(第11図)³⁷⁾。これらの結果は、強誘電体でも最表面まで原子配列の乱れを極限まで抑制した試料が本来の自然に対応し、固有な特性の解明には、最表面まで1原子層レベルで制御する必要性を示唆する。

§7 代表的なサイズ効果の理解

上述の理論と考察を基に代表的構造の理解を試みる。

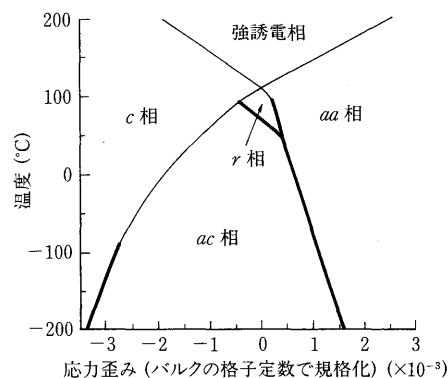
(1) M/F/M 薄膜構造：キャパシター型の巨大応力と凍結相

§4のようにM/F/Mでは、作製技術により2格子や12 nmまで明瞭な強誘電性が発現する。これから、原理的な限界、反電界不安定性、表皮効果(表面緩和)による制限は小さいと思える。一方で、線形感受率には顕著な膜厚依存性がある。ここで、表皮効果を第7図(c)より少しよい近似(第7図(d))で考えると、キュリー点の低下のため室温の誘電率は上昇するはずであり、実際、磁性膜では薄くなるにつれ室温の磁化率が増大している膜厚範囲がある(第10図)。しかし、微粉を含めて強誘電体の実験はこの反対である。このため、現在までの実験では、明らかに強誘電性が起源である表皮効果は見えていないと思える。さらに、PbTiO₃のM/F/M構造は、応力無しで厚さ2格子まで強誘電性を保つという第一原理計算結果もある³⁸⁾。

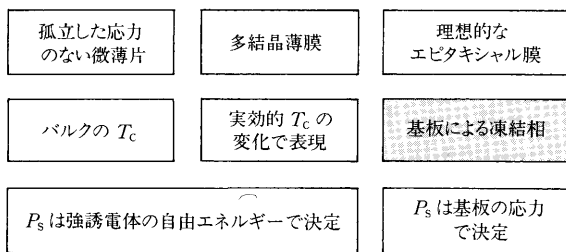


第11図
走査トンネル顕微鏡(STM)による還元処理したBaTiO₃(111)面の最表面原子配列と表面再構成。最表面まで乱れなく原子が配列し、菱形が(1×1)超構造に対応する。このフーリエ変換では弱い($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°超構造が見られる。[Hagendorf *et al.*: Surf. Sci. 436, 121³⁷⁾, copyright 1999 by Elsevier]

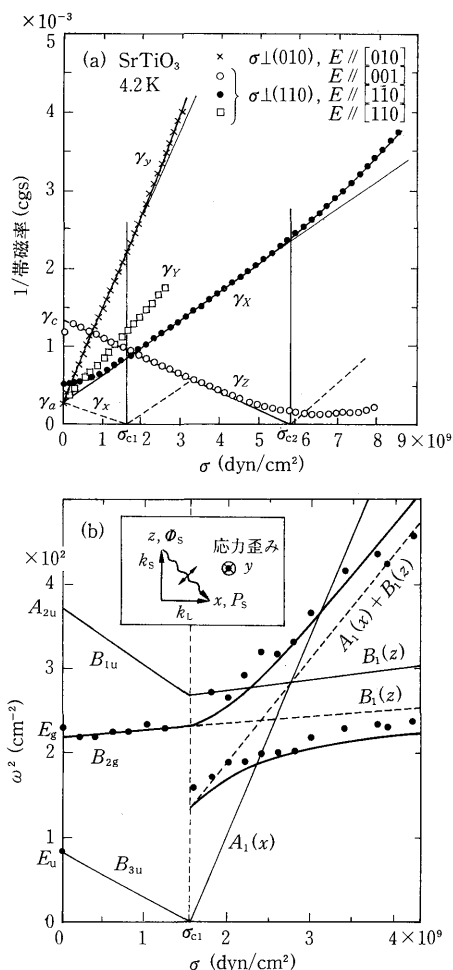
実験をそのまま見ると、高結晶性のエピタキシャル膜では T_c が上昇しているが、これは、通常の c 軸配向膜(P_s が面に垂直)では面内歪み S が $f_1(S)P_s^2, f_2(S)$ (f_1, f_2 : 任意関数)の形でランダウ・エネルギーに入るため、 P_s で整理すると α が減る、すなわち T_c が増えることで説明できる^{20,39)}。Pertsevらは基板からの歪応力を広範囲に考察し、薄膜では応力により幾つかの結晶相が生じることを示した⁴⁰⁾(第12図)。この考えを強誘電体の



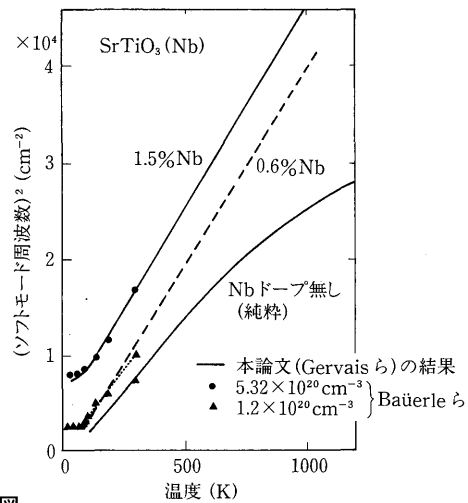
第12図
基板からの一様な応力を受けたBaTiO₃エピタキシャル膜の相図のLandau理論による計算結果。
[N. A. Pertsev *et al.*: Phys. Rev. Lett., 80, 1988⁴⁰⁾, copyright 1998 by APS]



第13図 基板の応力効果の分類^{39,41)}。応力が高い場合は、凍結相となり、分域構造などの相自体の持つ性質(自発分極値, 相転移)以外の特性の議論のみ意味がある。なお、応力緩和による非一様性も重要である。



第14図 SrTiO_3 の一軸性圧力 σ による強誘電性誘起。誘電率 (a) とソフトモードを含むフォノン周波数 ω (b) のいずれでも、強誘電性誘起が示される。 A_1 , B_{2g} などはラマン散乱での対称性の記号。
[Uwe and Sakudo: Phys. Rev. B 13, 271⁴²⁾, copyright 1976 by APS]



第15図 SrTiO_3 のソフトモードフォノンの Nb 添加による硬化(高周波数シフト)。[F. Gervais *et al.*: Phys. Rev. B 47, 8187⁴⁶⁾, copyright 1993 by APS]

電気特性から見直すと、巨大応力(GPa)による凍結相(frozen phase)(第13図)⁴¹⁾として、自発分極は存在するが線形感受率の T_c での変化がボケることが説明できる。膜厚低下によるサイズ効果と解釈されがちなフォノン硬化¹⁸⁾も過去の圧力効果の実験(第14図)⁴²⁾で説明できそうである。また、誘電率の絶対値の問題は、微妙な問題で解決していないが、基板の極く近傍数格子厚みの凍結相的な層でも説明できる。

しかし、同一物質上の基板上に形成したエピタキシャル薄膜の誘電率もバルク値よりかなり低く、薄膜の初期核形成など⁴³⁾の効果や結晶性の不完全さの影響が考えられる。これを支持する実験に、薄膜形成時の基板温度1000℃を以上にした場合の著しい誘電率改善がある⁴⁴⁾。また、欠陥による応力効果も理論的に予測され⁴⁵⁾、ソフトモードと呼ばれる誘電率と相転移に関するフォノンの硬化が観測され(第15図)⁴⁶⁾、誘電率低下の原因になる可能性を示唆している。このように、誘電率の低下には様々な歪み応力が寄与し、現在、強誘電性に本質的なサイズ効果を明示する実験はないと思える。応力問題の解決後には、より本質の問題として、M層からの波動関数しみだし効果⁴⁷⁾がある。また、多くの実験が強誘電体また誘電体

の界面近くに実効的な電界が存在することを示唆しているが^{13,14,44)}が、現状の薄膜では、二義的な効果と思える。

このような薄膜での応力の重要性は、それが化学結合と同程度のエネルギーに達し、静電エネルギーや強誘電性相互作用のエネルギーより遥かに大きいためである。また、緩慢な相転移を示し長距離秩序がないといわれるリラクサー型強誘電体⁴⁸⁾では、薄膜での誘電率低下が少ないのでは？と期待されるが、実験では他の誘電体と同様に極薄膜化で誘電率が低下する⁴⁹⁾。しかし、これを応力効果とすると理解できる。また、この効果からリラクサーの機構も別の考えが可能かもしれない。さらに、強誘電性を格子と電荷の結合系と見なせば、巨大な応力効果はもっともであり、同様に、格子/軌道とスピンの結合したMn系ペロフスカイトでは、薄膜化で磁気抵抗特性が著しく変化し⁵⁰⁾、応力効果と考えられる。

(2) I/F/I 構造：M/F/I/S 電界効果素子の謎および超格子の解釈

大気中の微粉は、表面に吸着層があるのでM/F/Mと見なせるが、実験では比較的大きな微粉でも T_c 低下が見られる。これは、前述のように微粉の最表面の化学量論比と結晶性制御の問題の可能性が高い。薄膜では同じ問題が様々な測定により明示されて解決が進んでいるが、微粉では困難であったためと思える。また、応力歪みの寄与も考えられ、今後、微粉の新しい作製法が重要と思える。なお、強誘電体/常誘電体超格子を用いて、I/F/Iのサイズ効果を論じることがある⁵¹⁾が、むしろ、人工制御をした合金と見なすべきである。また、誘電体超格子の誘電特性はI/F界面の欠陥の効果を十分考慮する必要がある⁵²⁾。

真空中の理想的微粉I/F/Iの本質は、電子応用上重要なM/F/I/S構造(自発分極は膜厚方向とする)⁵³⁾で解明できる(第1図(d),(f))。この場合、強誘電体が遮蔽電荷から明瞭に隔離されるため反電界がありかつ漏出し電束を半導体層で検出できるため、従来にない実験ができる。この強誘電相の安定性には、応力歪みの寄与が大きいと考えられる。しかし、応力効果が弱いと推定される

場合にも準安定な単一分域に近い分極状態が観測されることは、単純な理論計算(第8図)と矛盾する。また、反電界 E_d は遮蔽されなければ、磁性与異なり、巨大なエネルギー($4\pi P_s \approx 100$ MV/cm)であり、容易に強誘電性を壊したり化学結合に影響する大きさになる。また、前述のように、微小なI/F/I構造の強誘電体では、反電界が分域形成で回避されると考えられるが、分域幅の変化によりエネルギーが大きく変わることになり、その最小値での分域構造に固定化してしまうことになる。こうなると、ナノ強誘電体では、絶縁破壊しない程度の電界で分極反転しかつ反転した分域が安定に存在することが極めて困難になり、応用が著しく制限される。

この問題を、M/F/I/S構造でF/I/Sに注目し、半導体Sが限りなく金属に近いとして考えてみる。これは、F/I/Mとなるが、ペロフスカイト型強誘電体のバンドギャップは3-4 eVであり第1図(a)のようなS/I/M構造となる。これはMOS電界効果素子⁵⁴⁾の構造そのもので、MOSでS層にキャリアが生じるように、反電界による電界効果で $S'=F$ 層にキャリアが生成しうる。このキャリアにより、欠陥がなくても、巨大な反電界が遮蔽されうる。この仮説を支持するのは、 $Pb(Ti, Zr)O_3$ の自発分極による電界効果により、同じペロフスカイトでバンドギャップが約2 eVの La_2CuO_4 内に長期的にキャリアが誘起されたことである⁷⁾。

この仮説を基にしたランダウ理論^{5,39)}は実験の多くを説明するが、同時に、強誘電体と絶縁体(または強誘電体)の界面や真空中の強誘電体の清浄自由表面に、自発的に極く薄い(nm程度)高密度の電子層が存在することを予測する (§9)。単純化したモデルで、第一原理計算を行うとこの予測と一致する⁵⁵⁾が、モデルを精緻にすると結論が出ず⁵⁶⁾、未解決の問題である。

§8 強誘電体の極く表面付近とその特異性

自発分極の有無に係らず、固体表面は、化学結合状態が表面で変わるため再構成される⁵⁷⁾。誘電

体ではこのような研究が少なく、ほぼ SrTiO₃ と BaTiO₃ に限られ、終端原子ブロック種(最表面の原子)、表面超構造、表面緩和^{37,58)}、とこれらに伴う表面電子状態などが報告されている。また、SrTiO₃ 最表面の原子配列は強誘電体的と報告されている⁵⁹⁾が、電気特性は未確認で分極反転できないと考えられるため、通常の強誘電性とは対応し難い。今後、SPM によるナノスケールの強誘電体物性の測定法と組み合わせることで、これらの表面物理の結果が重要になり、表面原子の再構成などを考慮した強誘電体サイズ効果の考察が必要と思える。

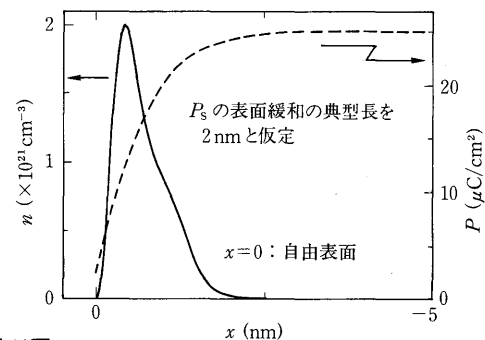
エピタキシャルな積層膜では、強誘電体の表面を同一結晶構造の他物質で覆えるので、表面原子の再構成を抑制して強誘電体の表面第一層まで内部とほぼ同じ配列のナノ強誘電体を作製できる可能性がある。たとえば M/F/M 構造では、F と基板が SrTiO₃, M が SrRuO₃ のように、強誘電体 F 層と M 層、基板の面内の格子定数をほとんど同じにする。この際、1 格子レベルの初期核形成の制御が必須である。また、サイズ効果の研究にこの構造を用いることは、表面の結晶構造への強誘電性の寄与は少ないと仮定することになる。さらに、結晶配列秩序 η の表皮効果 (§5) を抑制でき、自発分極の表皮効果から純結晶学的な要因を除ける可能性がある。また、I/F/I で同様の考えを使えば、結晶学的な効果を抑制して、反電界の効果をとり出せる。

これらは、結晶構造を人為的に規定して電気秩序とその相互作用のサイズ効果のみ考えることになり、結晶構造とその相転移を中心課題とする多くの強誘電体研究からは逸脱している。しかし、ヘテロ構造すなわち境界条件を原子 1 層のレベルで規定して、それぞれの拘束条件下でのサイズ効果を定義することで各効果の分離ができる。

§9 強誘電体表面の電子系

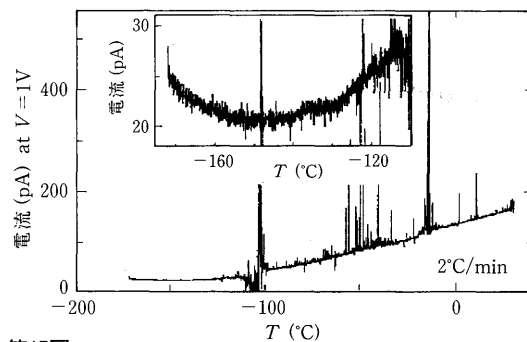
強誘電体自由表面の反電界が極めて大きいことを考えると、何らかの異常の存在が推測され、1955年に指摘されている⁶⁰⁾。また、ロシアでは、70年代頃、強誘電体表面から電極を離した場合や

p 型と n 型の強誘電体の接合を理論的に考察して、強誘電体表面に電荷層ができる可能性が議論された^{61,62)}。しかし、半導体物理として不十分な定式化やエネルギー的安定性の考察の欠如、一部の誤った結果などのために認知されなかった。また現在から見ると大きな長さのスケールを基礎としていたため、見落とした点があると思える。これと独立に、M/F/I/S 素子の問題を考えて、問題設定上、nm スケールの重要性を意識した定式化が行われた³⁹⁾。しかし、この電子層を理解するには、表面緩和を含めて nm スケールの電子分布を知る必要がある。この状況は、Si/SiO₂ (MOS) 反転層の電子分布の理^{63,64)}を利用して定



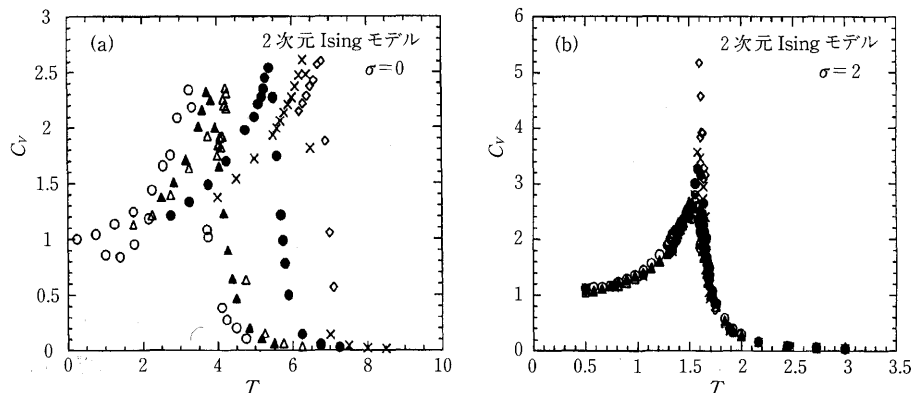
第16図

表面緩和と電子の閉じ込め効果などの nm の特異性を考慮して計算した BaTiO₃ 表面の電子密度と自発分極分布⁶⁶⁾。x=0 が強誘電体としての最表面(強誘電性が消失する表面)。



第17図

超高真空中で分極制御した BaTiO₃ 表面の電気伝導の温度依存性⁶⁵⁾。小枠は低温部の拡大。スパイクは、雑音ではなく BaTiO₃ からの電流で、自発分極の温度変化で、自発分極に引き寄せられた電子が放出されていると考えられ、大きなスパイクは相転移点で起こっている。



第18図 長距離力を持った2次元 Ising モデルによる比熱のサイズ依存の計算結果.

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j \quad (1 \leq i, j \leq L) \quad J_{ij} = 1/|i-j|^{2+\sigma}.$$

$L \times L$ が系のサイズで, $L=8(\bigcirc)$, $10(\blacktriangle)$, $12(\triangle)$, $20(\bullet)$, $30(\times)$, $36(\diamond)$.

短距離力(b)ではサイズ依存がほとんどないが, 長距離力(a)では顕著. 図の T は, 最近接相互作用のエネルギー J で規格化した温度 ($k_B T/J$).

[Bayong and Diep: Phys. Rev. B **59**, 11919⁷⁷⁾, copyright 1999 by APS]

式化でき, nm 厚みの電子層が強誘電性を示す最表面から数格層下に存在すると予測される. このために最表面での電子捕獲が抑制され, 表面電気伝導が起こりえる(第16図)^{65,66)}. この原理実験として, 原子ステップが確認できる高い表面結晶性を持った BaTiO₃ 単結晶の自由表面の電気伝導が超高真空中で測定された(第17図)⁶⁶⁾. この伝導は, 分極特性・電圧特性・経時変化などから, 自発分極による表面電気伝導であると結論された. これは理論予測を支持するが, 実験の伝導電子密度は理論より数桁以上小さく, 分極構造を変えるには至らない. なお, 表面電子系の存在を間接的に示唆する電子放出⁶⁷⁾や発光⁶⁸⁾が知られており, 特に, 真空中で温度を変えるだけで電子が放出される現象とその応用が発表され⁶⁹⁾, 何らかの電子層の存在は確定しつつあり, 応用につながる可能性もでてきた.

この表面電子系の物性は, ナノ強誘電体の理解に本質的であるが, ごく基本的なことがわかったのみで, 今後, 自発分極を結合した新しい2次元電子系, 電子が共存する表面強誘電体相として研究が期待される. 後者の視点では, 強誘電性の起源として共有結合⁷⁰⁾や従来言われている長距離静電相互作用への, 自由電子の影響に興味を持たれる⁷¹⁾.

§10 ナノ強誘電体と低次元磁性から見る強誘電性基礎

強誘電体サイズ効果の理論の一部は, 協同現象の次元性の一般論^{72,73)}からも導ける. ただし, 強誘電体では, 応力と最表面の静電特性の影響が顕著なため, 実験に直結させ難い場合もある. 基板や格子間の応力などにより分極方向が規定されている薄膜は, 2次元の Ising モデルが適用できると思える. この場合, Onsager の結果から, 静電気力のような長距離力が無くても相転移が起こり⁷²⁾, §7 の解釈を支持する. 一方, 分極方向に制限がなければ, 等方的な1, 2次元 Heisenberg モデルの場合, 近接力のみでは相転移は起こらない⁷⁴⁾, この視点でナノ強誘電体の線形感受率の温度依存性を検討するには, 試料の改善が必要である. また, 短距離力のみでの1次元 Ising-Heisenberg モデルでは, 線形感受率の発散で定義される厳密な相転移⁷⁵⁾は起こらない⁷²⁾が, 少数子のスピン系でも磁気秩序に特有な相互作用 J が, 帯磁率の緩やかなピークとして現れる⁷⁶⁾. なお, 層内に分極方向がある層状強誘電体の薄膜では Kosterlitz-Thouless 転移⁷³⁾が関係するかもしれない.

これらを応用すると, サイズ依存から強誘電性相互作用を考察でき, 長距離力が本質的であれば

サイズ効果が大きく、非本質的であれば小さいと予想される。第18図は比熱の計算結果で、この予想に合う⁷⁷⁾。なお、この結果からは強誘電体の Ising モデルの結果²⁶⁾は当然である。さて、従来の実験では、強誘電体は他物質に比べて極端に大きなサイズでサイズ効果が見られ、長距離力を起源とする強誘電性と一致しているように思えた。最近では、強誘電体の限界サイズも、他物質のものに漸近しており、近年の共有結合などの近距離力を中心とする視点と一致する。また、この考えは、前節の自由電子と強誘電性の共存からも支持される。今後、さらに微細化が進み0, 1次元と見なせる構造ができると思えるが、たとえば、有機磁性では、磁化曲線が履歴を持つこと⁷⁸⁾や緩慢な帯磁率ピークでも磁性と呼ぶ場合があるので、ナノ領域の強誘電性も準長距離秩序などで広く定義してもよいのではないかと思える。

§11 結語

純粋な微小極限でなくヘテロ構造としての広義サイズ効果を、幾つかの極限構造(環境)に整理して論じた。これには、量子力学観測の問題のような測定対象の原理的敏感さが関係する。今後、電子産業が提供するナノ強誘電体には、従来フォノンと構造相転移の印象が強い強誘電体物理に、様々な物性の合流点として多様な視点からの研究が期待される。

〔参考文献〕

- 1) G. Binnig and H. Rohrer: Rev. Mod. Phys. **71** (1999) S324.
- 2) R. E. Prange and S. M. Girvin 編: “*The Quantum Hall Effect*” (Springer, 1987).
- 3) キッテル: 固体物理学入門(下) 第7版, 第13章(丸善, 1998); ランダウ リフシッツ: 電磁気学1, 第2章(東京図書, 1996).
- 4) たとえば, 彦坂, 恵下: 応用物理 **71** (2002) 1120.
- 5) 渡部: 固体物理 **33** (1998) 223.
- 6) G. H. Jonke: Physica (Amsterdam) **22** (1956) 707; G. H. Jonker and J. H. van Santen: Physica (Amsterdam) **16** (1950) 337; 十倉: 応用物理 **65** (1996) 230.
- 7) Y. Watanabe: Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 1770; 応用物理 **65** (1996) 274.
- 8) V. P. Dudkevich, V. A. Bukreev, V. M. Mukhortov, Y. I. Golovko, Y. G. Sindeev, V. M. Mukhortov, and E. G. Fesenko: Phys. Stat. Sol. (a) **65** (1981) 463.
- 9) W. Y. Shih, W. H. Shih and I. A. Aksay: Phys. Rev. B **50** (1994) 15575.
- 10) S. B. Ren, C. J. Lu, J. S. Liu, H. M. Shen, and Y. N. Wang: Phys. Rev. B **54** (1996) R14337.
- 11) たとえば, T. Hase, T. Sakuma, Y. Miyasaka, K. Hirata, and N. Hosokawa: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 4061.
- 12) R. Ramesh, A. Inum, W. K. Chan, B. Wilkens, K. Myers, R. Remsching, D. L. Hart, and J. Tarascon: Science **252** (1991) 944; H. Terauchi, Y. Watanabe, H. Kasatani, K. Kamigaki, Y. Yano, T. Terashima and Y. Bando: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 2194.
- 13) Y. Watanabe, Y. Matsumoto, H. Kunitomo, M. Tanamura and E. Nishimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 5182.
- 14) N. Yanase, K. Abe, N. Fukushima and T. Kawakubo: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 5305.
- 15) C. S. Ganpule, A. Stanishevsky, S. Aggarwal, J. Melngailis, E. Williams, R. Ramesh, V. Joshi, and Carlos Paz de Araujo: Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 3874.
- 16) A. V. Bune, V. M. Fridkin, Stephen Ducharme, L. M. Blinov, S. P. Palto, A. V. Sorokin, S. G. Yudin, A. Zlatkin: Nature **391** (1998) 874.
- 17) C. S. Hwang: J. Appl. Phys. **92** (2002) 432; Y. Miyasaka and S. Matsubara: Proc. 7th. Int. Symp. Appl. Ferroelectr. (IEEE, New York, 1991) 3556.
- 18) T. M. Shaw, Z. Suo, M. Huang, E. Liniger and R. B. Laibowitz, J. D. Baniecki: Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 2129.
- 19) L. Sun, Y. Chen, L. He, C. Ge, D. Ding, T. Yu, M. Zhang, and N. Ming: Phys. Rev. B **55** (1997) 12218; A. A. Sirenko, C. Bernhard, A. Golnik, A. M. Clark, J. Hao, W. Si, X. X. Xi: Nature **404** (2000) 373.
- 20) A. J. Bell: Ferroelectrics Lett. **15** (1993) 133.
- 21) de Gennes: “*Superconductivity of Metals and Alloys*” (Addison-Wesley, 1966, 1989) pp. 227.
- 22) W. R. Kretschmer and K. Binder: Phys. Rev. B **20** (1979) 1065.
- 23) D. R. Tilley and B. Žekš: Solid State Commun. **49** (1984) 823; L. Ong, J. Osman and D. R. Tilley: Phys. Rev. B **63** (2001) 144109; 石橋ら(投稿中).
- 24) M. E. Lines and A. M. Glass: “*Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*” (Oxford, 1977); M. E. Lines: Phys. Rev. B **5** (1972) 3690.
- 25) C. Zhou and D. M. Newns: J. Appl. Phys. **82** (1997) 3081.
- 26) C. L. Wang, Y. Xin, X. S. Wang, and W. L. Zhong: Phys. Rev. B **62** (2000) 11423.
- 27) R. Feynmann: フェインマン物理学Ⅲ (岩波書店, 1969) pp. 141.
- 28) W. L. Zhong, B. D. Qu, P. L. Zhang and Y. G. Wang: Phys. Rev. B **50** (1994) 12375; B. Jiang and L. A. Bursill: Phys. Rev. B **60** (1999) 9978.
- 29) たとえば, 近角: 強磁性体の物理(下), 第6章(裳華房, 1984).
- 30) Y. Watanabe: Phys. Rev. B **59** (1999) 11257; Y. Watanabe and D. Sawamura: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 6162.
- 31) I. P. Batra, P. Wurfel and B. D. Silverman: Phys. Rev. Lett. **30** (1973) 384.
- 32) Y. Watanabe: J. Appl. Phys. **83** (1998) 2179; Erratum: J.

- Appl. Phys. **84** (1998) 3428.
- 33) たとえば, M. Farle, K. Baberschke, U. Stetter, A. Aspelmeier and F. Gerhardter: Phys. Rev. B **47** (1993) 11571.
 - 34) K. Ishikawa, K. Yoshikawa, and N. Okada: Phys. Rev. B **37** (1988) 5852; B. Jiang, J. L. Peng, L. A. Bursill, and W. L. Zhong: J. Appl. Phys. **87** (2000) 3462.
 - 35) M. H. Frey and D. A. Payne: Phys. Rev. B **54** (1996) 3158.
 - 36) T. Yamamoto, H. Niori and H. Moriwake: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 5683.
 - 37) Ch. Hagendorf, K.-M. Schindler, T. Doege and H. Neddermeyer: Surf. Sci. **436** (1999) 121.
 - 38) Ph. Ghooze and K. M. Rabe: Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 2767.
 - 39) Y. Watanabe: Phys. Rev. B **57** (1998) 789; Y. Watanabe and A. Masuda: Ferroelectrics **217** (1998) 53.
 - 40) N. A. Pertsev, Zembilgotov, and A. K. Tagantsev: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 1988.
 - 41) Y. Watanabe and A. Masuda: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 5610.
 - 42) H. Uwe and T. Sakudo: Phys. Rev. B **13** (1976) 271.
 - 43) たとえば, 金原, 藤原: “薄膜”, 第2章(裳華房, 1982).
 - 44) M. Lippmaa, N. Nakagawa, M. Kawasaki, S. Ohashi, Y. Inaguma, M. Itoh, and H. Koinuma: Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 3543.
 - 45) A. P. Levanyuk, S. A. Minyukov, and M. Vallade: J. Phys.: Condens. Matter **9** (1997) 5313.
 - 46) F. Gervais, J.-L. Servoin, A. Baratoff, J. G. Bednorz, and G. Binnig: Phys. Rev. B **47** (1993) 8187.
 - 47) A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul and H. Y. Hwang: Nature **419** (2002) 378.
 - 48) たとえば, 八木, 寺内: 固体物理 **35** (2000) 633.
 - 49) N. J. Donnelly, G. Catalan, C. Morros, R. M. Bowman, and J. M. Gregg: J. Appl. Phys. **91** (2002) 6200; M. Tyunina and J. Levoska: Phys. Rev. B **63** (2001) 224102.
 - 50) R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer: Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 2331; H. S. Wang, E. Wertz, Y. F. Hu, and Qi Li: J. Appl. Phys. **87** (2000) 6749.
 - 51) E. D. Specht, H.-M. Christen, D. P. Norton, and L. A. Boatner: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 4317.
 - 52) D. O'Neill, R. M. Bowman, and J. M. Gregg: Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 1520.
 - 53) たとえば, H. Sugiyama, T. Nakaiso, Y. Adachi, M. Noda and M. Okuyama: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 2131; 石原: 応用物理 **69** (2000) 1090.
 - 54) たとえば, S. M. ジー: “半導体デバイス”, 第5章(産業図書, 1987).
 - 55) R. E. Cohen: Ferroelectrics **194** (1997) 323.
 - 56) B. Meyer and D. Vanderbilt: Phys. Rev. B **63** (2001) 205426; L. Fu, E. Yaschenko, L. Resca, and R. Resta: Phys. Rev. B **60** (1999) 2697.
 - 57) たとえば, A. Zangwill: “Physics at Surface”, 第3章(Cambridge, 1990).
 - 58) Q. D. Jiang and J. Zegenhagen: Surf. Sci. **425** (1999) 343; T. Ohnishi K. Takahashi, M. Nakamura, M. Kawasaki, M. Yoshimoto and H. Koinuma: Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 2531; N. Erdman, K. R. Poeppelmeier, M. Asta, O. Warschkow, D. E. Ellis and L. D. Marks: Nature **419** (2002) 55.
 - 59) N. Bickel, G. Schmidt, H. Heinz, and K. Muller: Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 2009; V. Ravikumar, D. Wolf, and V. P. Dravid: Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 960.
 - 60) W. Kanzig: Phys. Rev. **98** (1955) 549.
 - 61) B. M. Vul, G. M. Guro, and I. I. Ivanchik: Sov. Phys. Semicond. **4** (1970) 128; V. B. Sandomirskii, Sh. S. Khalilov, and E. V. Chenskii: Sov. Phys. Semicond. **16** (1982) 279.
 - 62) V. M. Fridkin: “Ferroelectric Semiconductors” (Prenum, New York, 1980).
 - 63) T. Ando, A. B. Fowler, and F. Stern: Rev. Mod. Phys. **54** (1982) 437.
 - 64) 物理学会編: “半導体超格子の物理と応用” (培風館, 1984).
 - 65) Y. Watanabe and A. Masuda: Ferroelectrics **267** (2002) 379.
 - 66) Y. Watanabe, M. Okano, and A. Masuda: Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 332.
 - 67) G. Rosenman, D. Shur, Ya. E. Krasik, and A. Dunaevsky: J. Appl. Phys. **88** (2000) 6109.
 - 68) K. Teranishi, S. Suzuki and H. Itoh: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 5766; G. G. Harman: Phys. Rev. **111** (1958) 27.
 - 69) I. K. Yoo: Abst. 4th Japan-Korea conf. Ferroelectr. O3-4 (2002, Osaka).
 - 70) R. E. Cohen: Nature **358** (1992) 136.
 - 71) K. Kristoffel and P. Konsin: Ferroelectrics **6** (1973) 3; 東辻, 松原: 固体物理 **26** (1991) 629.
 - 72) 小口: “磁性体の統計理論” (裳華房, 1970).
 - 73) P. Chaikin and T. Lubensky: “Principles of Condensed Matter Physics” (Cambridge, 1995).
 - 74) N. D. Mermin and H. Wagner: Phys. Rev. Lett. **17** (1966) 1133; F. J. Dyson: Commun. Math. Phys. **12** (1969) 212.
 - 75) アンダーソン: “凝縮系物理学の基本概念”, 第2章(吉岡書店, 1985).
 - 76) J. C. Bonner and M. E. Fisher: Phys. Rev. **135** (1964) A640.
 - 77) E. Bayong and H. T. Diep: Phys. Rev. B **59** (1999) 11919.
 - 78) たとえば, J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, and R. Ziolo: Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 3830.