

BaTiO<sub>3</sub> 系強誘電材料マルチスケール数値シミュレータ  
作業報告書

Advanced Algorithm & Systems

平成 25 年 2 月 15 日

## 目次

1	はじめに	2
2	作業の概要	2
3	当初のモデル案からの主な変更箇所および仕様に関する注意点	2
4	計算テストの結果	3
4.1	欠陥の無い系での計算テスト	4
4.1.1	単一ドメイン分極の計算テスト	4
4.1.2	180度ドメイン分極の計算テスト	9
4.1.3	初期分極がランダムな場合の計算テスト	11
4.2	欠陥有りの計算テスト	15
4.2.1	単一ドメイン分極の計算テスト	15
4.2.2	180度ドメイン分極の計算テスト	17
4.2.3	初期分極がランダムな場合の計算テスト	20
4.3	多結晶系での計算テスト	21
5	現時点での問題点	24
5.1	欠陥数密度の影響力が小さいという問題	24
5.2	欠陥数密度の時間変化がほとんど起らないという問題	25
	参考文献	26

## 1 はじめに

本稿は BaTiO<sub>3</sub> 系強誘電材料の誘電特性等を調査するためのマルチスケール数値シミュレータ開発における作業報告書である。

## 2 作業の概要

- 別稿「計算モデル説明書」を作成し、それに記述したモデルの計算を行うソルバーを開発した。
- 別稿「プログラム使用マニュアル」および「チュートリアル」を作成した。
- 計算テストを行い、electric hysteresis loop および butterfly loop の計算、分極ベクトルおよび欠陥数密度の可視化ができることを確認した。(4 節)
- 結晶粒成長予測シミュレータのモデルを検討し、別稿「結晶粒成長予測シミュレータ 計算モデル説明書」を作成した。
- その記述に従ってソルバーを開発し、併せて別稿「結晶粒成長予測シミュレータ プログラム使用マニュアル」および「結晶粒成長予測シミュレータ チュートリアル」を作成した。
- 結晶粒成長予測シミュレータと BaTiO<sub>3</sub> 系強誘電材料マルチスケール数値シミュレータの両者を用いた計算のテストを行った。(4.3 節)
- 現時点での問題点をまとめた。(5 節)

## 3 当初のモデル案からの主な変更箇所および仕様に関する注意点

当案件の検討を開始した時期にモデルの内容についての打ち合せを行ったが、シミュレータの性能を高める目的から、主に以下の点で変更を行った。

- 自由エネルギーのバルク項について自発分極の 6 次の項までを考慮する予定であったが、8 次まで考慮することにした。これは、自発分極が発散しないようにするためである。
- 格子欠陥による分極ベクトルの向きを常に自発分極の向きにはしないようにした。これは、論文 [1] の結果により近づけるためである。

なお、これらの点を含めたモデルの詳細は「BaTiO<sub>3</sub> 系強誘電材料 マルチスケール数値シミュレータ 計算モデル説明書」に記述した。

また、以下の点は弊社の判断で仕様として決定した項目であるが、発注者の使用感によっては修正や変更の必要があると思われる点である。

- 基本的には 3 次元空間での計算を対象としたアルゴリズムとなっている。ただし、初期条件となる分極ベクトルの向きをランダムで与える部分だけは、2 次元平面内でランダムとなるような選択肢も用意してある。
- ヒステリシスループおよびバタフライカーブを描くための出力データは電場を掛けた向きを基準とした値を出力するようにした。また、出力形式は CSV 形式とした。

- 分極ベクトルや欠陥数密度などの可視化のための出力形式は VTK legacy 形式とした。この形式はフリーの可視化ソフトウェア ParaView などで可視化できる。

出力ファイルの詳細については「BaTiO<sub>3</sub> 系強誘電材料 マルチスケール数値シミュレータ プログラム使用マニュアル」を参照のこと。

## 4 計算テストの結果

この節では計算テストの結果を載せる。主に論文 [1] の結果との比較を行うが、我々のモデルは論文 [1] のそれとは等しくない（特に我々は自由エネルギー密度の勾配項が大幅に単純化されている）ことに注意が必要である。

特に断わりの無い限り、以下の入力ファイルを基準とした計算を行っている。（入力値の欄に「 」と書かれている所は、系によって変更がある。）

---

```

Normalization of polarization (C m^-2) : 0.26
system temperature (K) : 300.0
coefficient of alpha_1 (10^5 C^-2 m^2 N) : 4.124
Curie temperature (K) : 388.0
alpha_11 (10^7 C^-4 m^6 N) : -20.97
alpha_12 (10^7 C^-4 m^6 N) : 797.4
alpha_111 (10^7 C^-6 m^10 N) : 129.4
alpha_112 (10^7 C^-6 m^10 N) : -195.0
alpha_123 (10^7 C^-6 m^10 N) : -250.0
alpha_1111 (10^8 C^-8 m^14 N) : 386.3
alpha_1112 (10^8 C^-8 m^14 N) : 252.9
G_11 (10^-7 C^-2 m^4 N) : 0.6
C_11 (GPa) : 178.00
C_12 (GPa) : 96.399
C_44 (GPa) : 122.00
Q_11 (C^-2 m^4) : 0.10
Q_12 (C^-2 m^4) : -0.034
Q_44 (C^-2 m^4) : 0.029
kappa (non-dim) : 5000.0
volume of unit cell (Ang^3) : 64.3195
polarization by an defect (C m^-2) : 0.515
defect mobility (m^2 s^-1 J^-1) :
defect valency (non-dim) : 1.0
division number for x direction : 64
division number for y direction : 64
division number for z direction : 1
periodic size of x direction (10^-6 m) : 3.3
periodic size of y direction (10^-6 m) : 3.3

```

```
periodic size of z direction (10-6 m) : 3.3
file for local axis directions (if exists) :
random seed : 123
Type of initial polarization pattern :
Maximum size of initial polarization (C m-2) : 0.01
Maximum size of initial defect number density (nm-3) :
time step for polarization (non-dim) : 0.03
time step for defect number density (non-dim) : 0.10
maximum number of iteration : 1000
maximum applied electric field (kV/cm) :
direction of applied electric field :
number of applied electric field bin (5n+1, recommend) : 151
prefix of output files :
```

---

またこの節では以下の記号や用語を用いる。

- 自発分極ベクトルの空間平均値： $\bar{P}$
- 印加電場ベクトル： $E_{\text{appel}}$
- 自発分極の「大きさ」： $\bar{P}$  の  $E_{\text{appel}}$  方向の成分値。
- 垂直ひずみ： $\epsilon := \epsilon_{ij} \hat{E}_{\text{appel},i} \hat{E}_{\text{appel},j}$ <sup>1</sup>。

## 4.1 欠陥の無い系での計算テスト

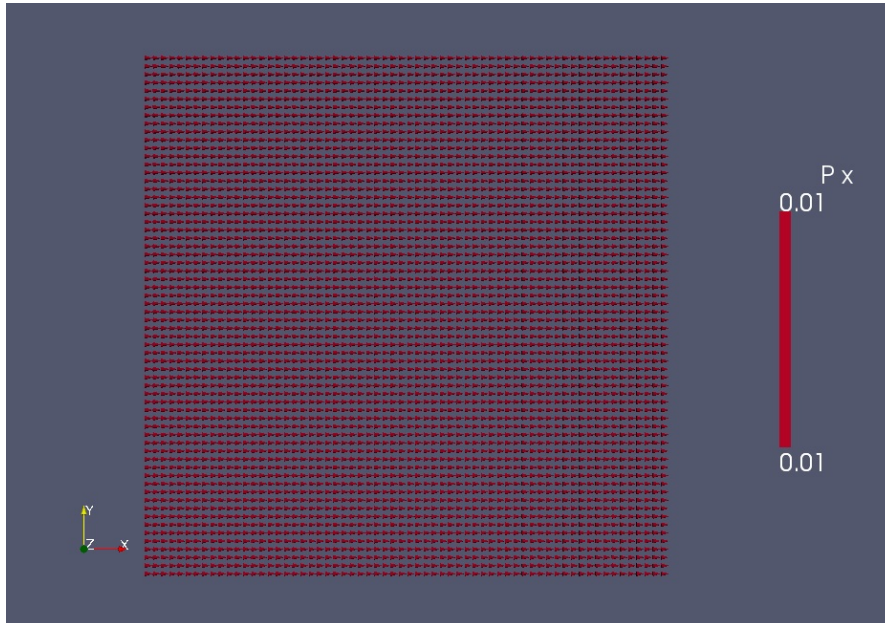
はじめに欠陥が無い系（欠陥数密度が至る所でゼロの系）で計算テストを行った。

### 4.1.1 単ドメイン分極の計算テスト

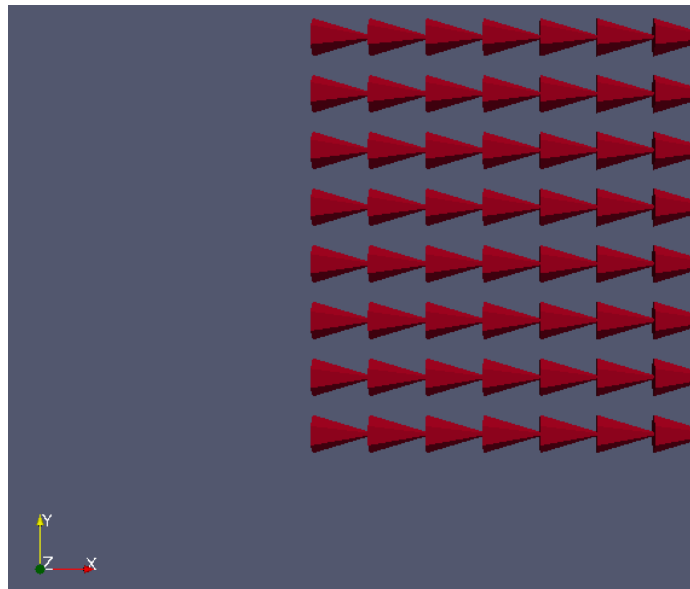
計算の初期条件として、下図のように分極ベクトルを  $x$  軸の正の方向に向ける。

---

<sup>1</sup> $\hat{a}$  はベクトル  $a$  の方向を向く単位ベクトルを現わす。



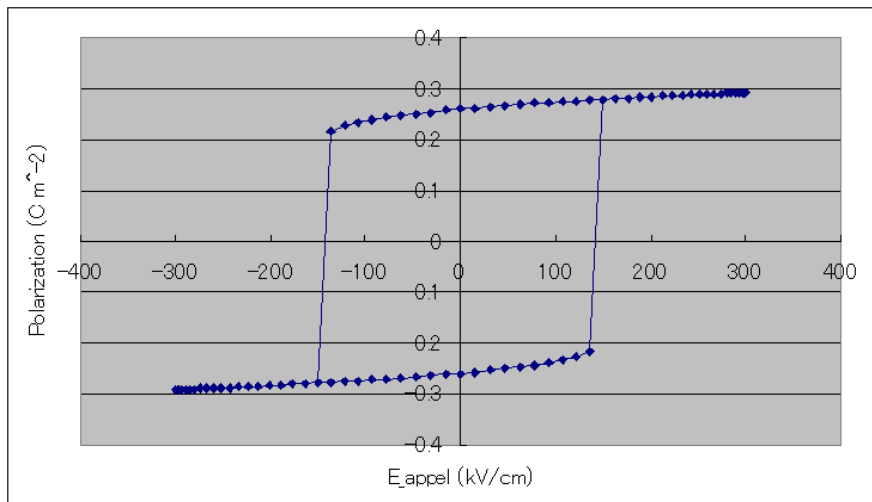
この図は、下図のように拡大すると分かるように錐が配置されている。錐の向きは分極ベクトルの向きに、色は分極の大きさに対応している。



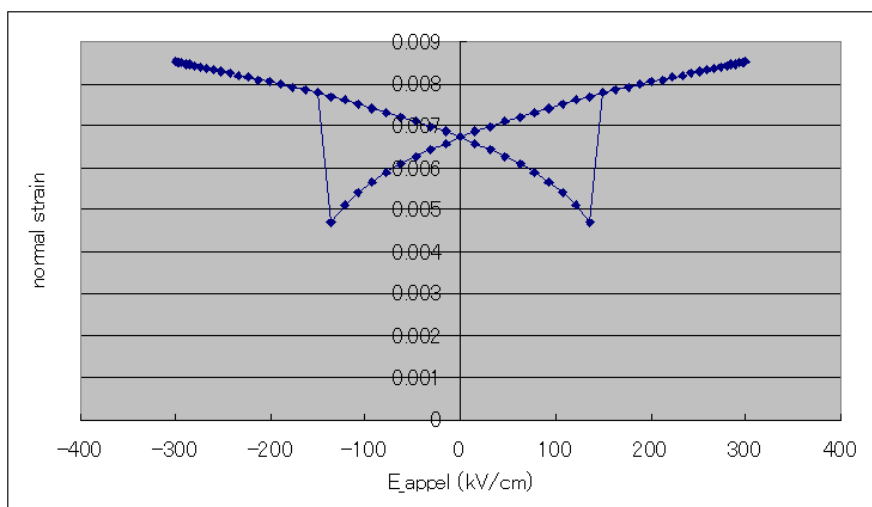
この状態で計算を開始すると印加電場がゼロであっても、全ての分極ベクトルが  $x$  軸の正の方向に向いた状態が安定な状態となる。これは、欠陥数密度が至る所でゼロである点を除けば、論文 [1] III C 節の状況に等しいと言える。

この状態から非ゼロな電場を周期的に変化させながら印加した。印加電場の向きは  $x$  軸の正の方向に向けた場合と、 $y$  軸の正の方向に向けた場合の 2 通りで行った。

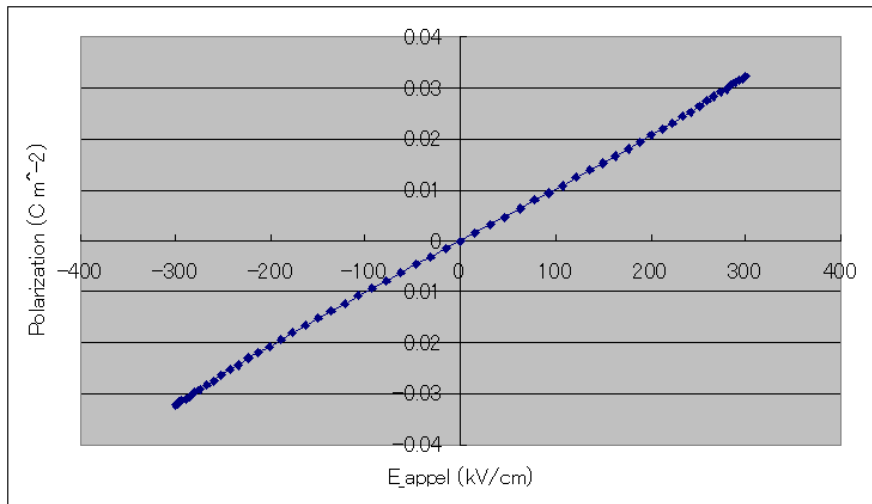
印加電場の向きを  $x$  軸の正の方向に向けた場合の、自発分極の「大きさ」のヒステリシスループは以下の図の通り。



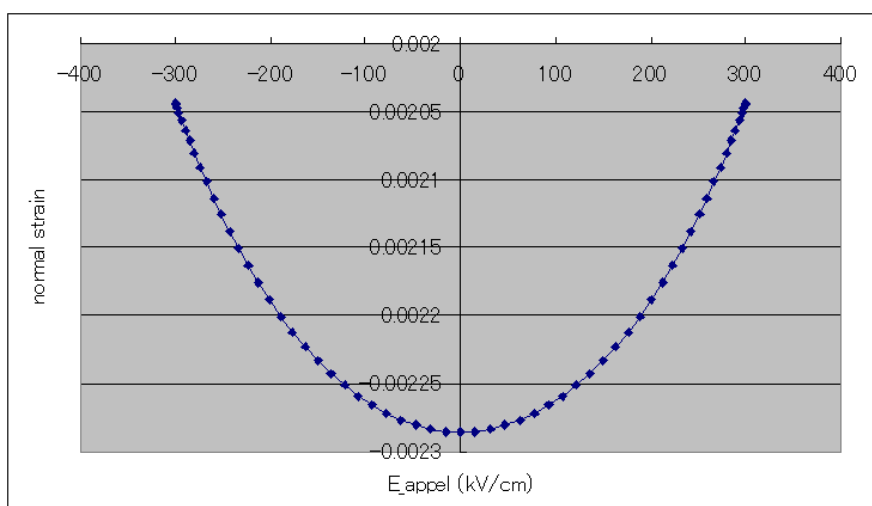
同様に垂直ひずみの変化（バタフライループ）は以下の図の通り。



一方、印加電場の向きを  $y$  軸の正の方向に向けた場合の、自発分極の「大きさ」の変化は以下のとおり。 $x$  軸の正の方向に向けた場合と振舞いが変わり、値の振れ幅も一桁程小さい。おそらく、外場の強さが分極の向きを  $90^\circ$  変える程大きくないためだと思われる。



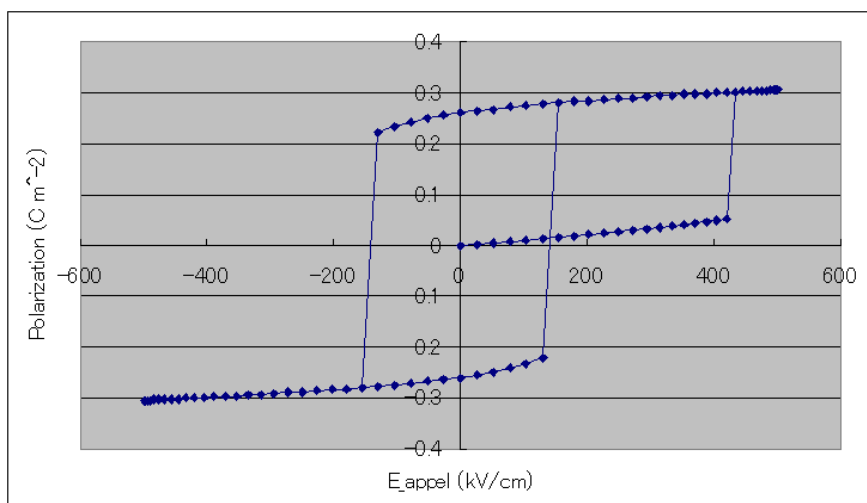
垂直ひずみの変化も同様である。



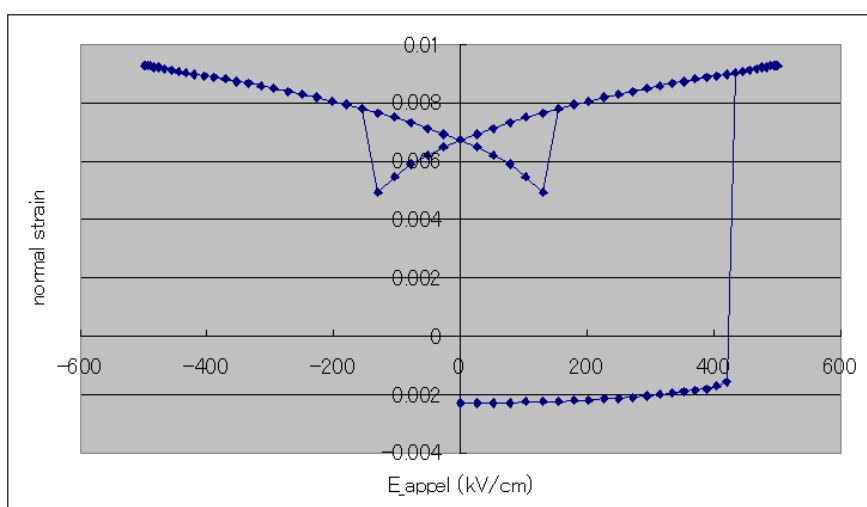


この推測が正しいかどうかを確かめるため、印加する電場の最大値を大きくして計算することにした。結果は以下の通り。

はじめに自発分極の「大きさ」の変化。予想通り、 $|E_{\text{appel}}| \sim 400$  kV/cm 辺りで転移が起り、以降は印加電場の向きを  $x$  軸の正の方向に向けた場合と同じヒステリシスループを辿るようになる。

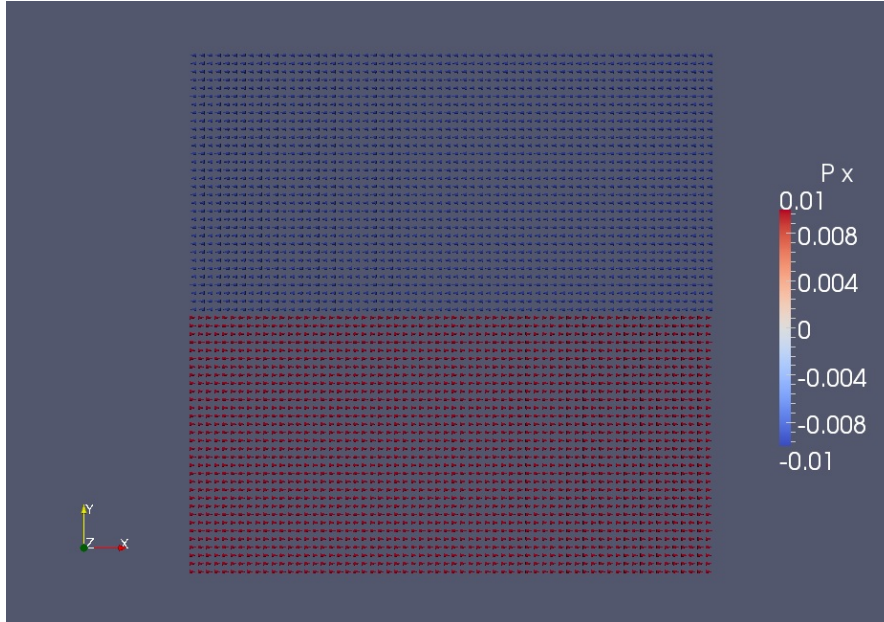


垂直ひずみのバタフライループについても同様である。



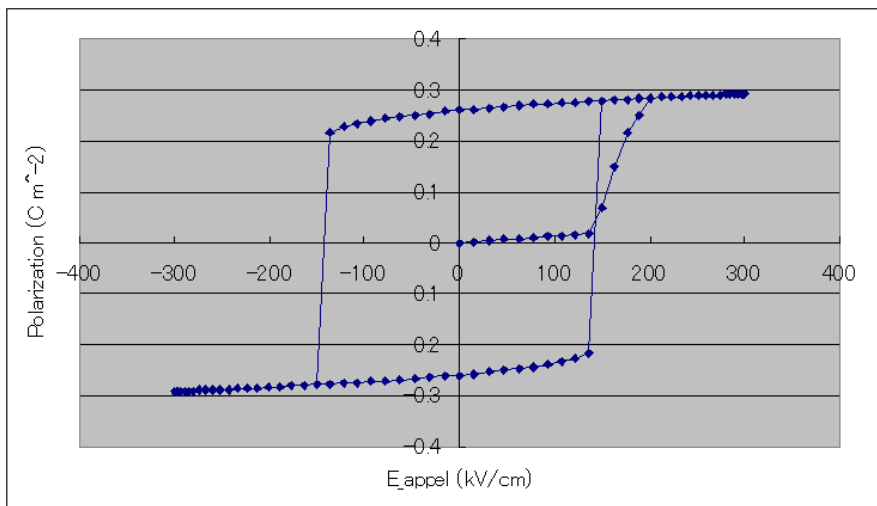
#### 4.1.2 180度ドメイン分極の計算テスト

分極ベクトルの初期値として、下図のように、領域の下側 ( $y$  座標の小さい方) では  $x$  軸の正の方向、上側 ( $y$  座標の大きい方) では  $x$  軸の負の方向に向け、前節と同様の計算を行った。



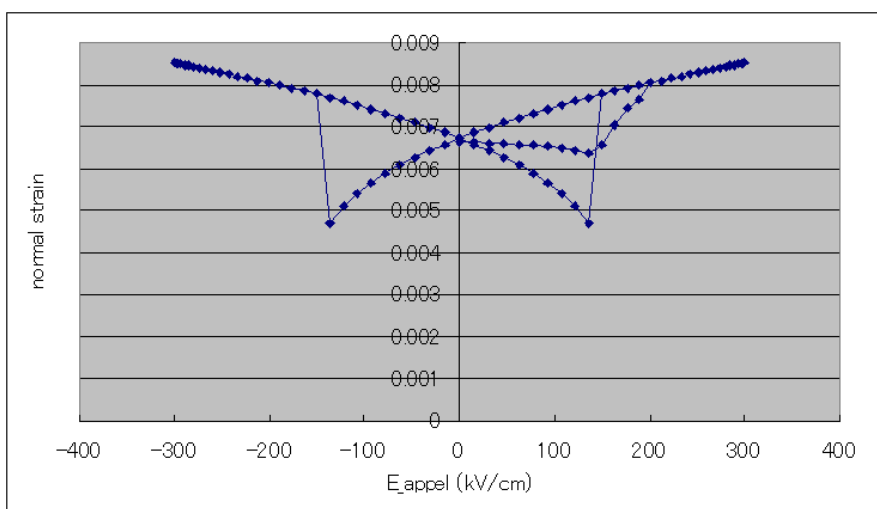
これは、欠陥数密度が至る所でゼロである点を除けば、論文 [1] III B 節と同様な状況と言える。

印加電場の向きを  $x$  軸の正の方向に向けた場合の、自発分極の「大きさ」のヒステリシスループは以下の図の通り。

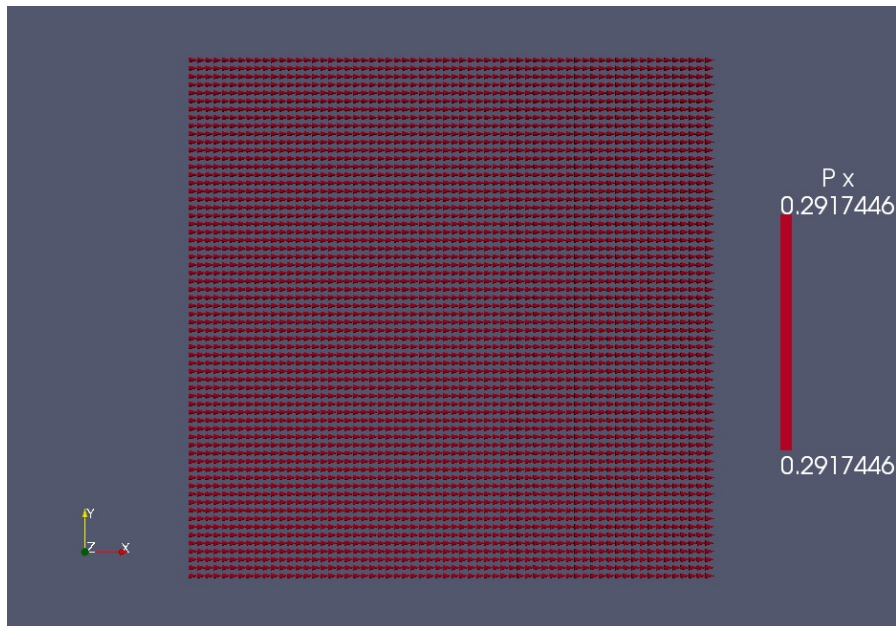


計算開始時の系全体の分極がゼロであるため「立ち上がり方」こそ異なるものの、「相転移」が済んでしまえば、前節と同じヒステリシスループをたどるようになる。

垂直ひずみの変化（バタフライループ）も下図のようになり同様の解釈で説明できる。



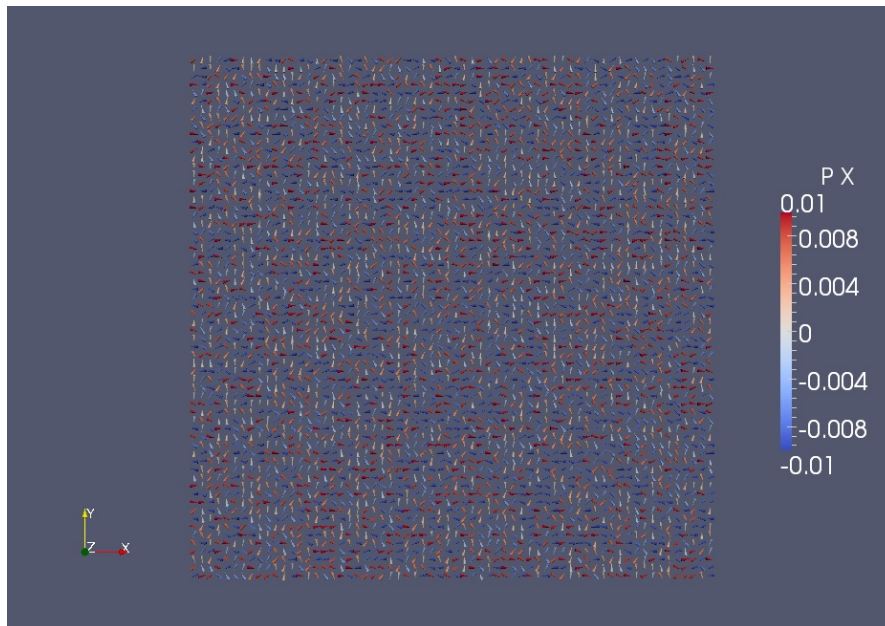
印加電場の大きさが+300 kV/cm のときの分極ベクトル場の様子を以下に示す。初期条件は壊され、全て  $x$  軸の正の方向を向いていることが分かる。



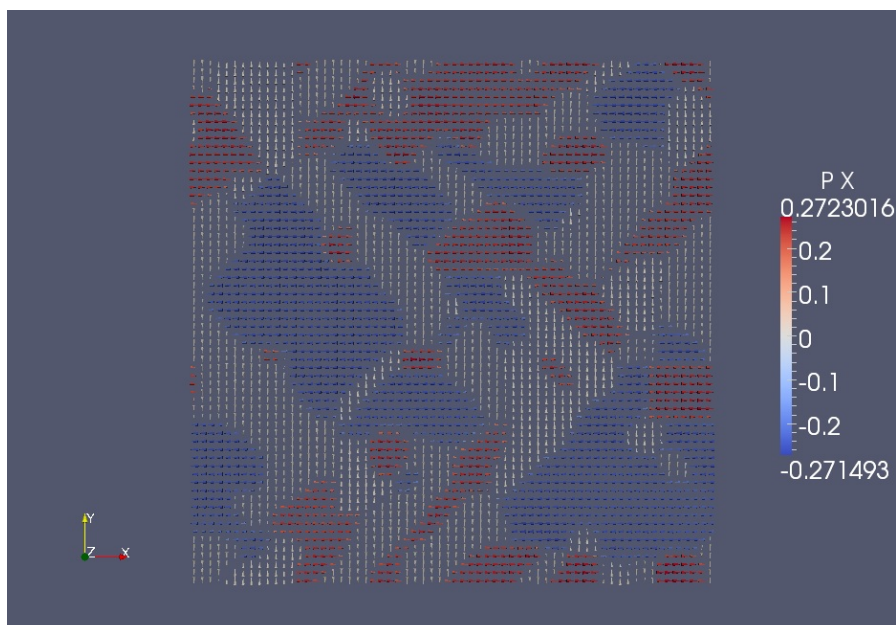
印加電場の向きを  $y$  軸の正の方向に向けた場合の計算も行った。ここではその結果を載せないが、この場合もほぼ前節同様の振舞いをするのが分かった。

#### 4.1.3 初期分極がランダムな場合の計算テスト

計算の初期条件として、下図のように分極ベクトルをランダムな方向に向け、同様の計算を行った。(ランダムな方向は2次元的にも3次元的にも生成できるようになっているが、本書では2次元的に生成している。下図は初期分極ベクトルの  $x$  成分の値に依存して色をつけているが、これにより下図がランダムであることが分かると思う。)



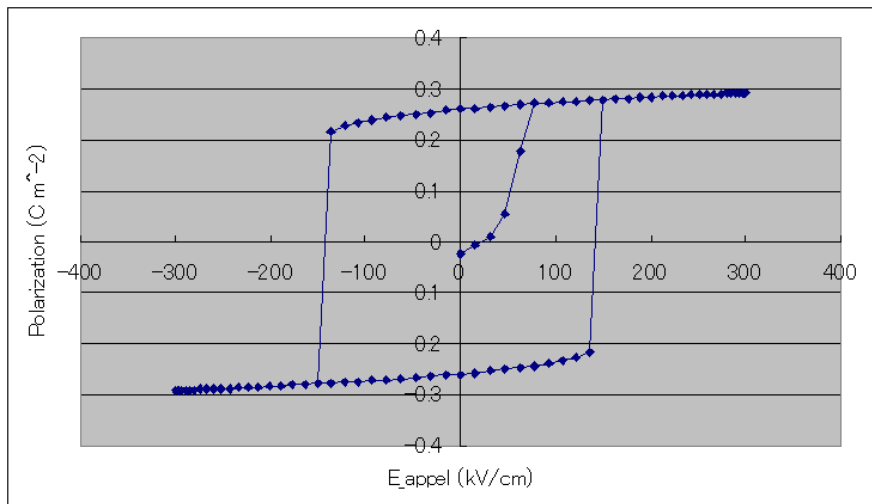
この状態からまず印加電場の大きさが  $0 \text{ kV/cm}$  のときの安定状態を計算する。安定状態での分極ベクトル場の様子は下図の通り。初期状態でランダムな方向を向けておいた状態から、このような構造を持つ状態が自然と生成される。



(ただし、論文 [1] III A 節第一段落に書かれているような、サイズや形状の揃ったきれいな構造パターンは生成されない。このモデルの範疇でパターンをきれいにするためには、そのような初

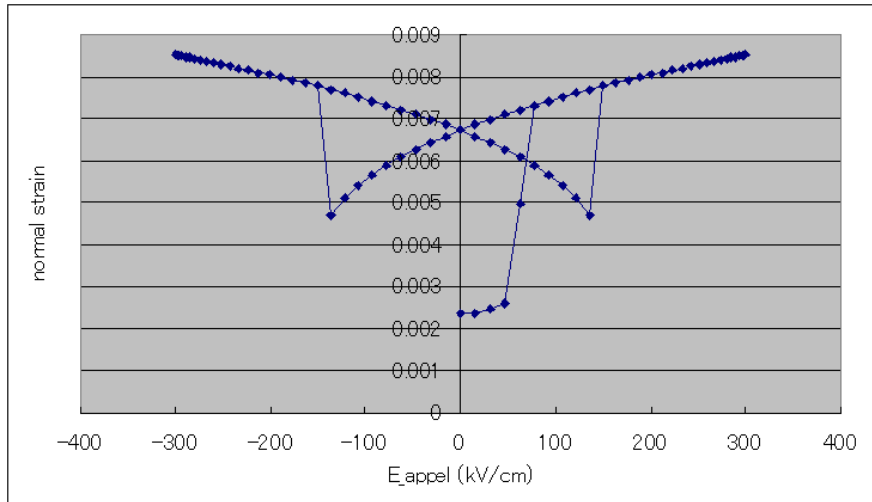
期条件を与える必要があると考えられる<sup>2</sup>。)

印加電場の向きは、これまでと異なり  $x$  軸の正の方向に向けた場合のみで行った。  
自発分極の「大きさ」のヒステリシスループは以下の図の通り。



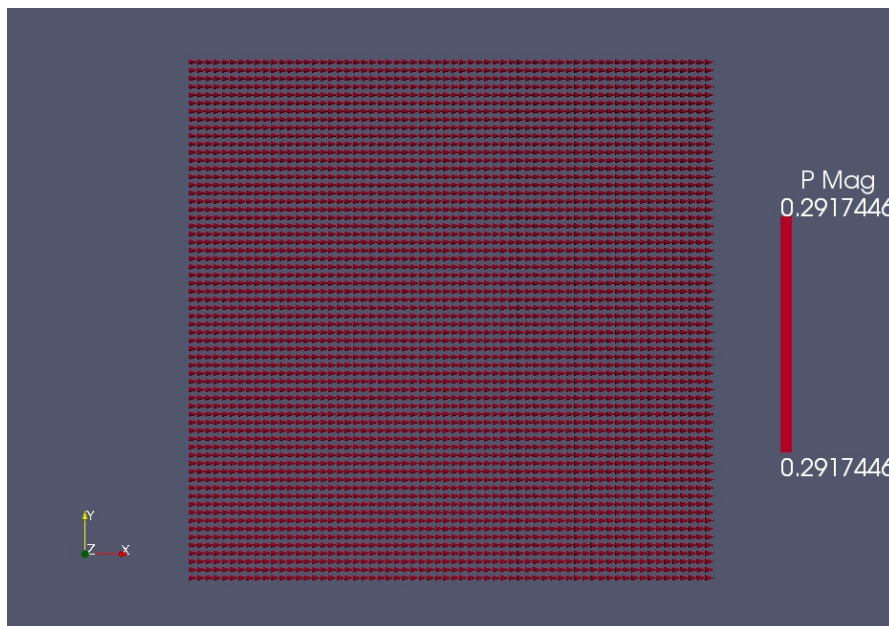
また垂直ひずみの変化 (バタフライループ) の変化は以下の通り。

<sup>2</sup>本シミュレータではそのような初期条件を与えることもできる。



この初期条件の場合も、系全体を見渡したときの分極の向きが計算開始時にまちまちであることから、ループの「立ち上がり方」がこれまでの場合と異なるものの、「相転移」が済んでしまえば、これまでの結果と同じループをたどるようになることが分かる。

参考までに印加電場の大きさが+300 kV/cmのときの分極ベクトル場の様子を載せる。多くのドメインを有していた系が一様な系となり、分極ベクトルも全て  $x$  軸の正の方向を向いている。

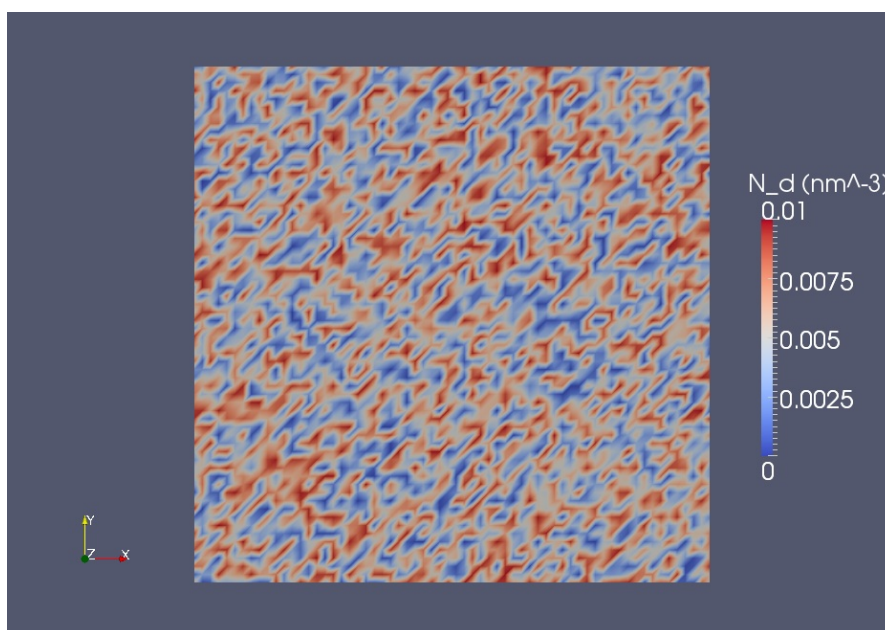




## 4.2 欠陥有りの計算テスト

4.1 節と同様の計算を、欠陥の平均数密度が有限の場合に行った。分布については一様分布としている<sup>3</sup>。) また数密度が時間変化しない場合とする場合の両方を計算したが、違いはほとんど見られなかった。(欠陥数密度自体の変化がほぼ見られない<sup>4</sup>。) 以下では数密度が時間変化しない場合の結果を載せる。

なお、欠陥数密度の(初期)分布は例えば以下のようにになっている。(欠陥の平均数密度が  $5 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-3} (= 5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3})$  の場合。)



### 4.2.1 単ドメイン分極の計算テスト

この節の計算は、論文 [1] III C 節の状況に対応している。ただし欠陥の平均数密度は  $5 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-3} (= 5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3})$  である。

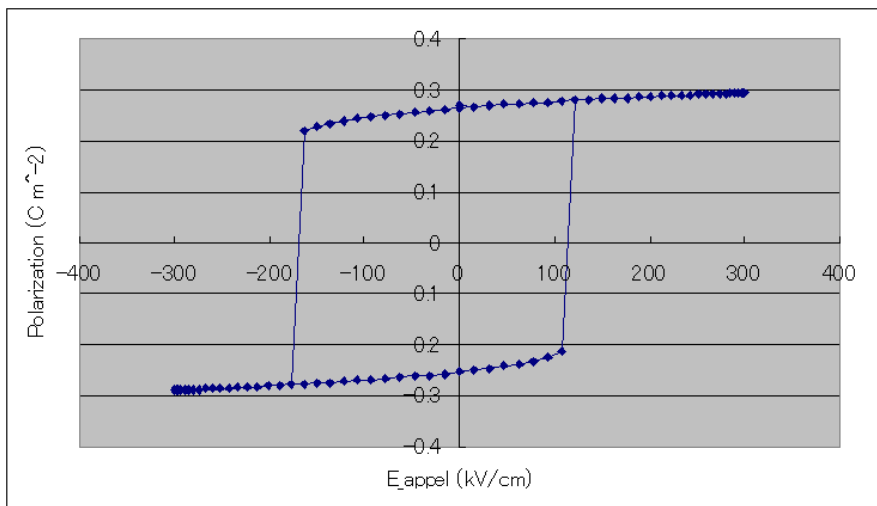
印加電場の向きを  $x$  軸の正の方向に向けた場合の、自発分極の「大きさ」のヒステリシスループは以下の図の通り<sup>5</sup>。

<sup>3</sup>欠陥の平均数密度が例えば  $5 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-3}$  の場合ならば、分布は  $(0-10) \times 10^{-3} \text{ nm}^{-3}$  の一様分布とした。ただし、論文 [1] には分布の幅について書かれていないため、この範囲では大きいかもしれない。

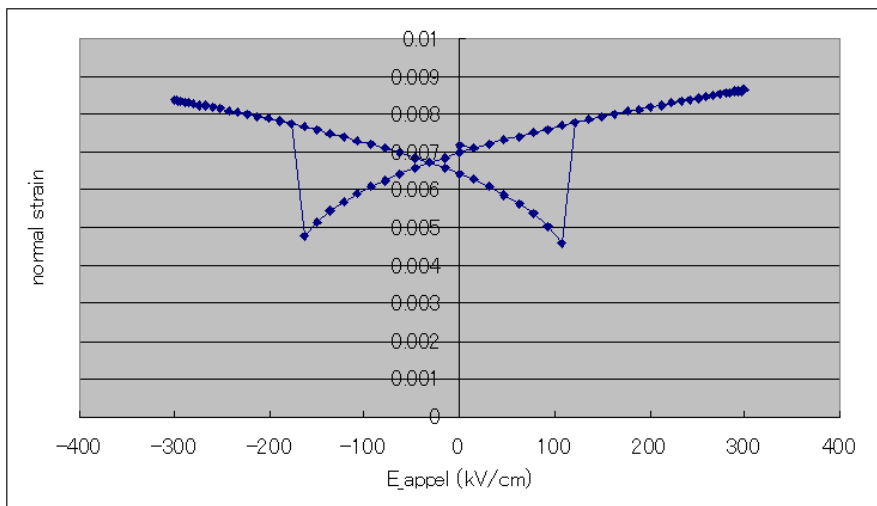
<sup>4</sup>この点について 5 節で少々触れる。

<sup>5</sup>以下、欠陥の平均数密度が有限の場合の結果の図において、印加電場の大きさがゼロの時に、ループからややずれた位置に点が存在することに気付くであろうが、これは計算開始時の安定状態の計算とそれ以降の安定状態の計算において、欠陥数密度の影響の取り入れ方が異なるためである。この取り入れ方のモデルの詳細は「計算モデル説明書」に記述されている。





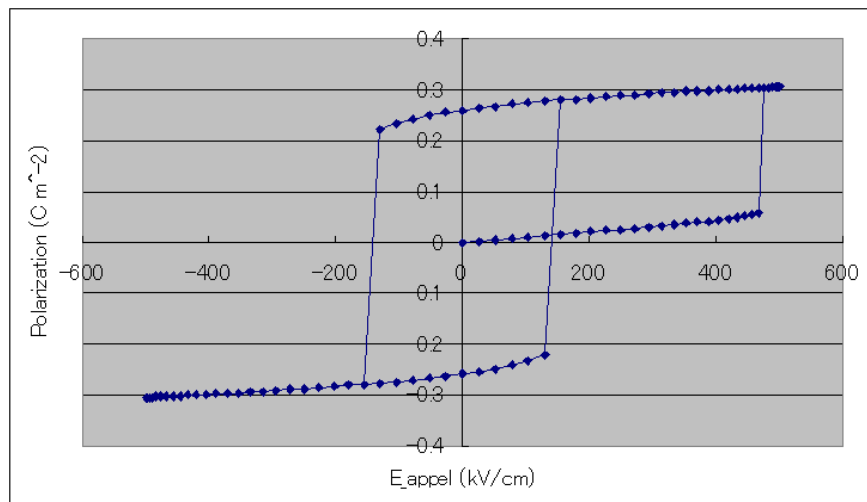
同様に垂直ひずみの変化（バタフライループ）は以下の図の通り。



両者とモループが印加電場の大きさの軸の負のほうへシフトしている。これは欠陥が存在することにより生じる分極および双極子場が印加電場を「支え」ているためである。（今のモデルでは、欠陥による双極子場の向きは印加電場がゼロのときの分極ベクトルの向きであるとしている。そし

て、この節の計算条件でのそれは、全空間に渡って  $x$  軸の正の方向である。) なお、シフトの大きさは論文 [1] 図 8 と比べて小さい<sup>6</sup>。

印加電場の向きを  $y$  軸の正の方向に向けた場合の、自発分極の「大きさ」のヒステリシスループは以下の図の通り。



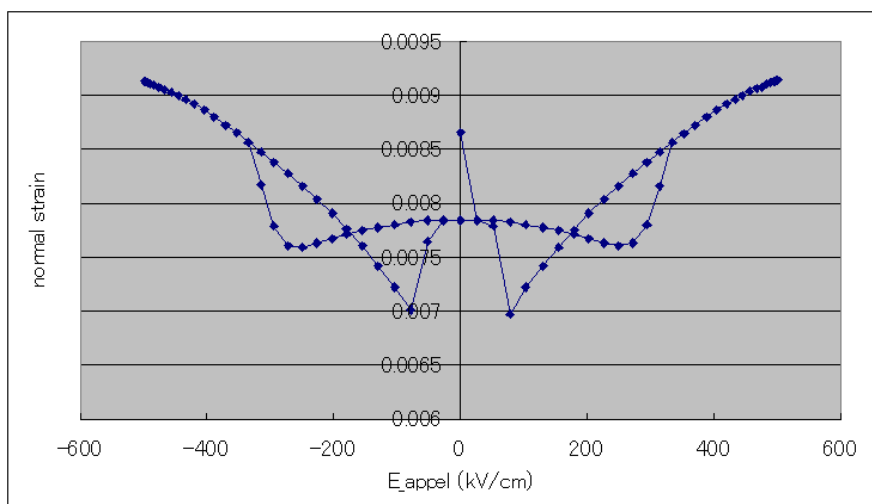
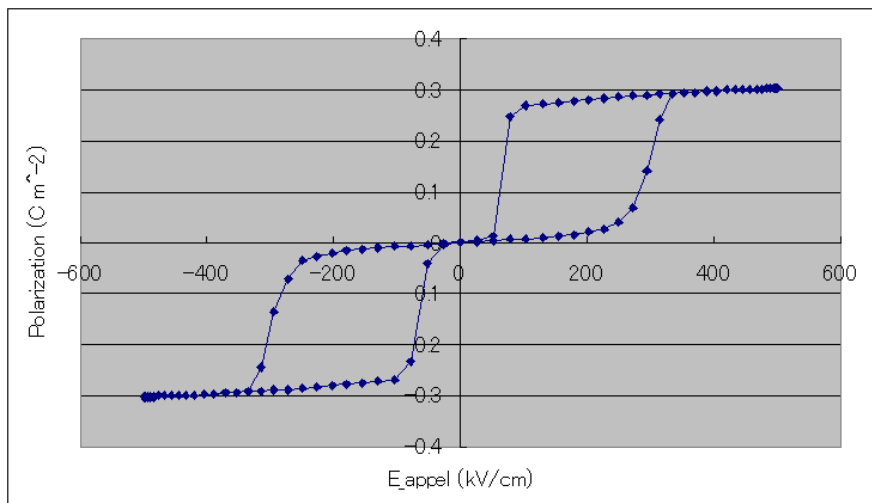
4.1.1 節の場合よりも転移する印加電場の大きさがやや大きい。これは、欠陥による双極子場が存在するため、より強い電場を加えなければ分極ベクトルの向きを変えることができないためであろう。またループの中心はシフトしていないが、これは印加電場の向きと欠陥による場の向きが直交しており、印加電場を後押し/妨害しないからだと考えられる。

#### 4.2.2 180度ドメイン分極の計算テスト

この節の計算は、論文 [1] III B 節の状況に対応している。

印加電場の向きを  $x$  軸の正の方向に向けた場合の自発分極の「大きさ」のヒステリシスループ、および、垂直ひずみの変化 (パタフライループ) は下図の通り。この計算での欠陥の平均数密度は  $3 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-3} (= 3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})$  である。

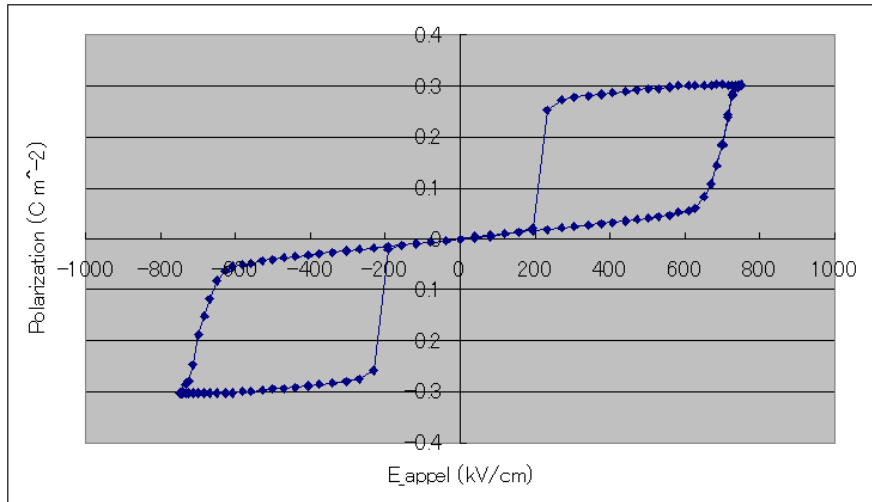
<sup>6</sup>この点については 5 節で少々触れる。



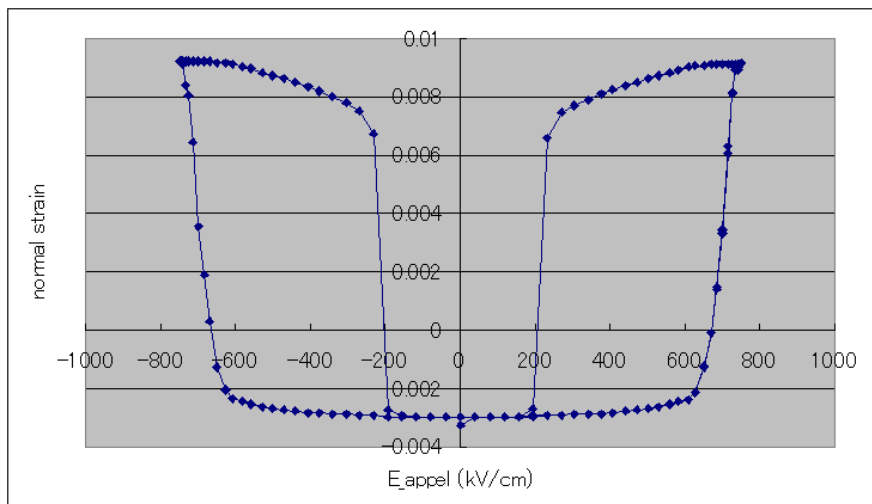
定量的には異なる<sup>7</sup>が定性的には論文 [1] 図 6 の青線のような振舞いを見せている。

印加電場の向きを  $y$  軸の正の方向に向けた場合の、自発分極の「大きさ」のヒステリシスループは以下の図の通り。この計算での欠陥の平均数密度は  $7.5 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-3} (= 7.5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})$  である。

<sup>7</sup>この点について 5 節で少々触れる。



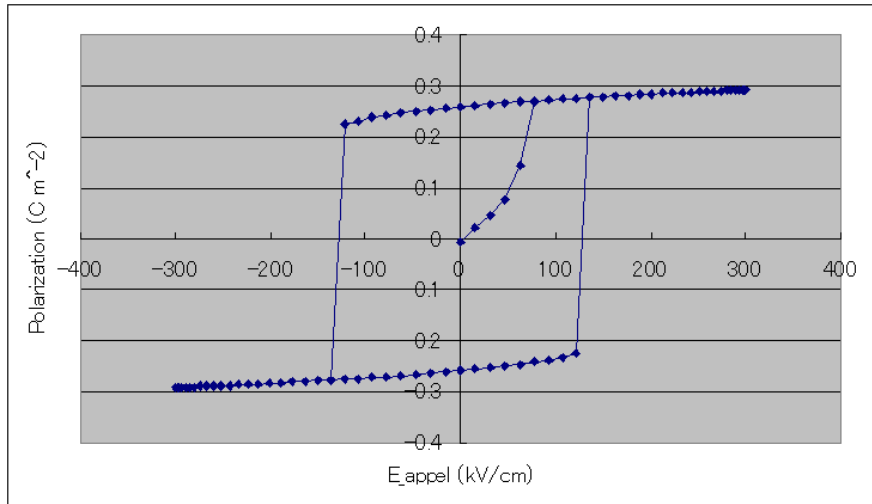
同様に垂直ひずみの変化（バタフライループ）は以下の図の通り。



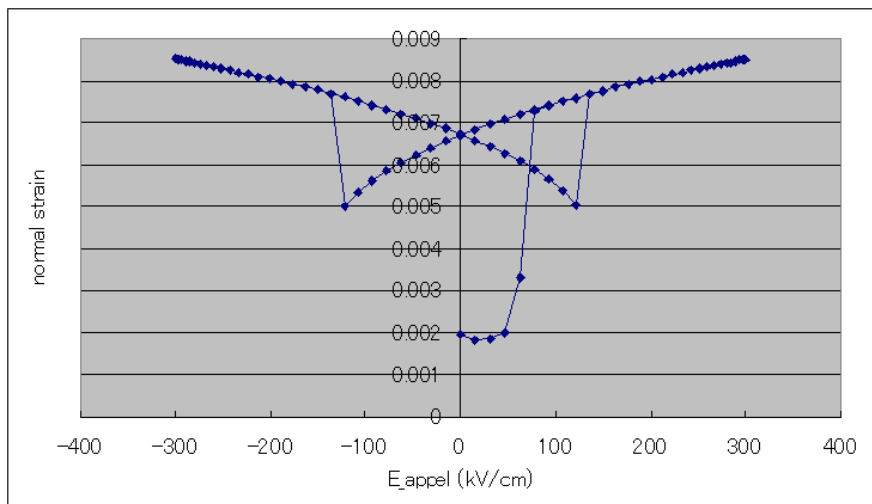
この場合も定量的には異なるが定性的には論文 [1] 図 7 の赤線や青線のような振舞いを見せている。

#### 4.2.3 初期分極がランダムな場合の計算テスト

自発分極の「大きさ」のヒステリシスループは以下の図の通り。



また垂直ひずみの変化（パタフライループ）の変化は以下の通り。

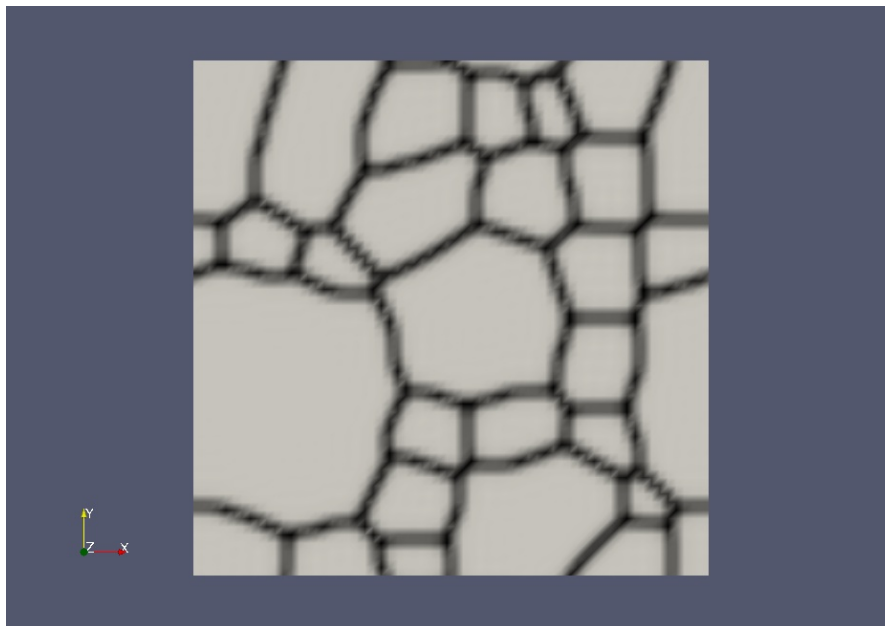


この場合、4.1.3 節の結果とあまり変わらない。欠陥による双極子場の向きがほぼランダムであり、系全体で見た場合にその影響が打ち消されるためと考えられる。

### 4.3 多結晶系での計算テスト

論文 [2] のような多結晶系での計算も行った。

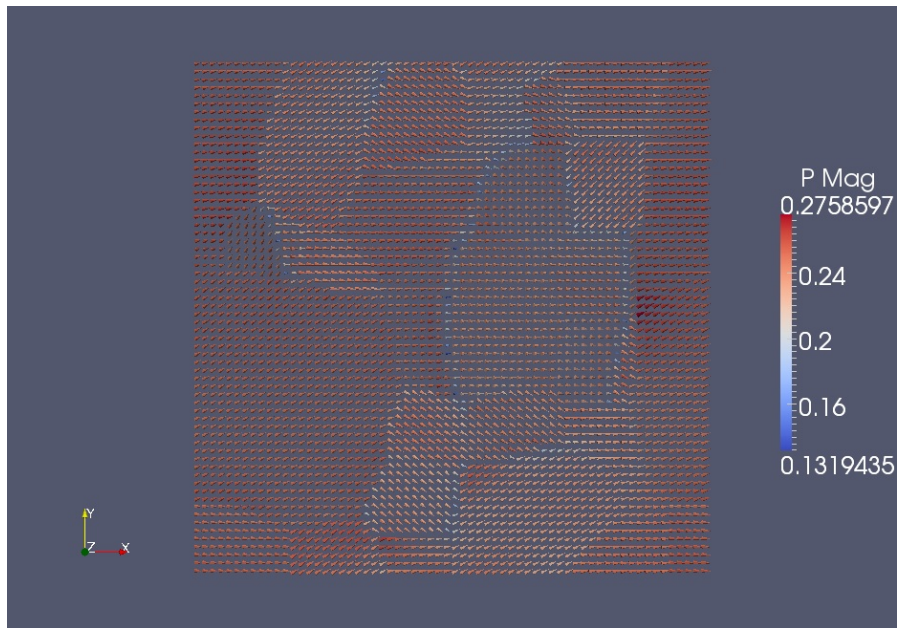
始めに多結晶構造のシミュレーションを「結晶粒成長予測シミュレータ」で行い、以下の図のような結果を得た。(黒い部分が結晶粒の境界である。)



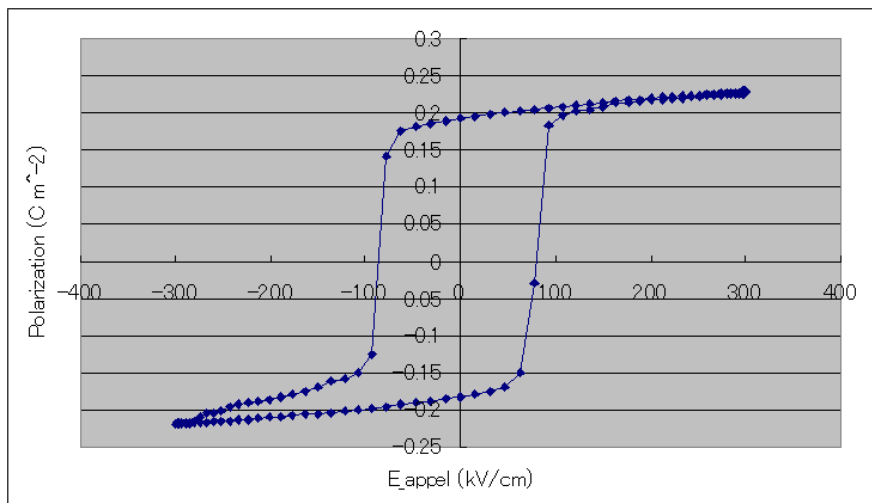
この一つ一つの結晶粒に結晶軸の向きを 3 次元的<sup>8</sup>にランダムに割り当てることで多結晶状態を表現する。

その上で、4.1.1 節の初期条件のように、分極ベクトルを  $x$  軸の正の方向に向けた状態で印加電場の大きさが  $0 \text{ kV/cm}$  のときの安定状態を計算する。安定状態での分極ベクトル場の様子は下図の通り。初期条件が一樣であっても結晶粒の向きが異なるため、安定状態では分極ベクトルの向きに構造が現われる。

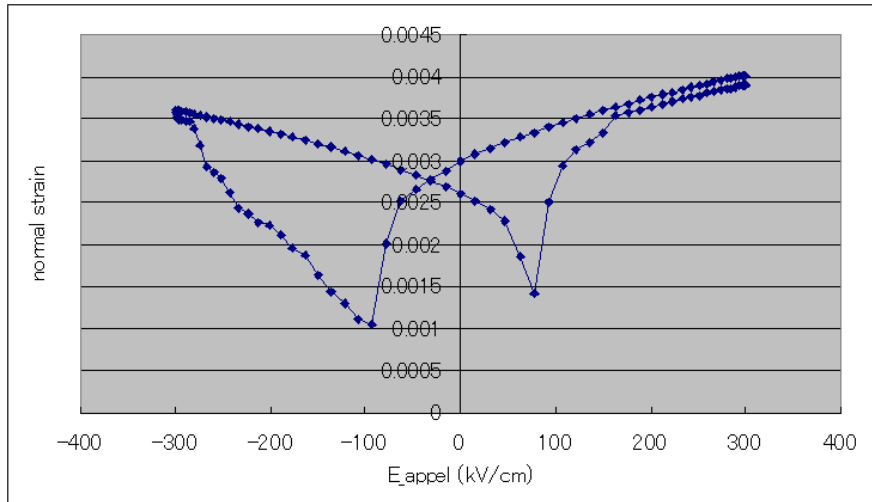
<sup>8</sup>結晶軸の向きのランダムネスに対しては、2 次元的に与える機能は搭載していない。



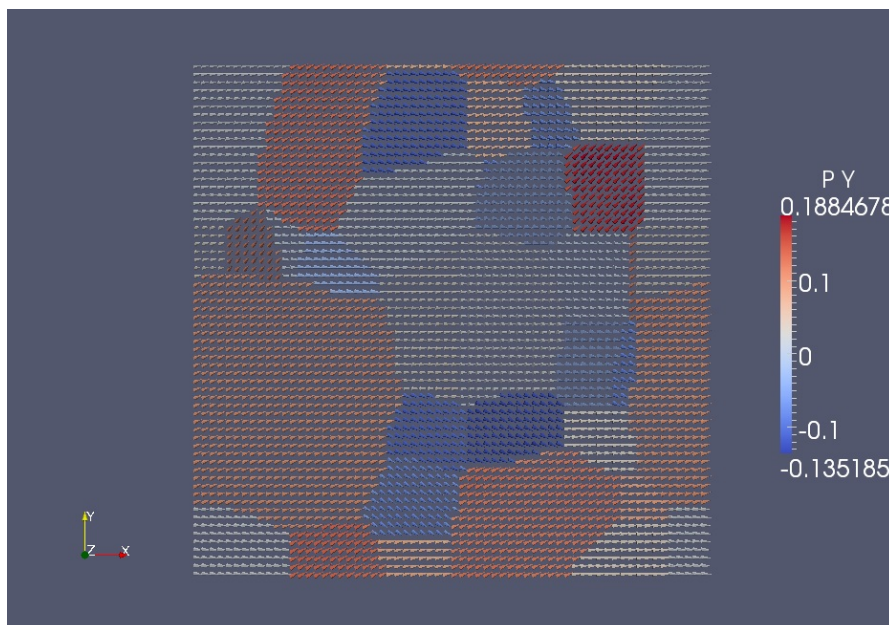
この状態から印加電場の大きさを变化させた計算を行った。自発分極の「大きさ」のヒステリシスループは以下の図の通り。



また垂直ひずみの変化（パタフライループ）は以下の通り。



参考までに印加電場の大きさが+300 kV/cm のときの分極ベクトル場の様子を載せる。(色は分極ベクトルの  $y$  成分に依存してつけている。)これまでの例と異なり、分極ベクトルが必ずしも印加電場の方向に沿うわけではなく、結晶軸の影響を強く受けるという結果になっている。





## 5 現時点での問題点

主に以下の2点が挙げられる。

- 欠陥数密度の影響力が論文 [1] に比べて小さい。(我々のシミュレータでは論文 [1] に書かれている値よりも大きな数密度を設定しないと同等な結果が得られない。)
- 欠陥数密度の時間変化を計算させても、値がほとんど変化しない。(この際、移動度の値を数桁程変化させても目に見える違いは得られないことも確認している。)

以下では、これらの問題についての考察を簡単に行う。

### 5.1 欠陥数密度の影響力が小さいという問題

はじめにこの問題について考察する。例えば 4.2.1 節で示したヒステリシスループやパタフライカーブについて、それらのシフト量と条件として与えた欠陥数密度の平均値の関係が論文 [1] と比べて弱いという問題である。

同節で述べたように、欠陥によって生じる分極場が印加電場を「支え」ていることのみでループ等のシフト量を説明することができるならば、結果が一致していないのは欠陥数密度の値を分極場の大きさに変換する箇所に誤りがあるせいであると考えられるが、このことを考察する。

論文 [1] の式 (2) および (12) から、欠陥による電場の大きさと欠陥数密度の関係式は

$$|E_{\text{defect}}| = \frac{C_0}{\pi\kappa_0} N_{\text{defect}} V_0 P_{\text{defect},0} \quad (1)$$

となる。ここで、 $C_0$  は欠陥による局所的な分極と欠陥による電場の大きさの比例係数、 $\kappa_0$  は真空の誘電率、 $N_{\text{defect}}$  は欠陥数密度、 $V_0$  は結晶の単位胞の体積、 $P_{\text{defect},0}$  は欠陥一つ当たりの分極の大きさである。これらに、論文 [1] に書かれている値<sup>9</sup>など

$$C_0 = 1.02 \quad (2)$$

$$\kappa_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1} \quad (3)$$

$$N_{\text{defect}} = 10^{-24} \text{ m}^{-3} \quad (4)$$

$$V_0 = 64.32 \text{ \AA}^3 \quad (5)$$

$$P_{\text{defect},0} = 0.515 \text{ C m}^{-2} \quad (6)$$

を代入すると

$$|E_{\text{defect}}| \sim 12.2 \text{ kV/cm} = 1.22 \text{ kV/mm} \quad (7)$$

となることが分かる。この数値がヒステリシスループやパタフライカーブのシフト量のおおよその値であると考えられる。欠陥数密度の値が  $N_{\text{defect}} = 10^{-24} \text{ m}^{-3}$  というのは、論文 [1] の図 8 などと同程度の値であるが、その図のシフト量とここでのラフな見積り量とを、数密度の違いを考慮しつつ比較すると論文 [1] のほうが 3-4 倍程大きい。一方、我々の計算結果 (4.2.1 節で示したループ等) は 1/2 倍程の大きさである。我々のコードによる結果のほうがラフな見積り量に近く、また、

<sup>9</sup>論文 [1] では  $P_{\text{defect},0}$  の単位を  $\text{V m}^{-2}$  と書いている。そこで引用されている論文を孫引きしていないが、我々は単なる誤植と解釈して  $\text{C m}^{-2}$  とした。なお、この値を用い、論文 [1] や本文と同様の考え方で、欠陥による分極の大きさを見積ると、 $|P_{\text{defect}}| \sim 3.31 \times 10^{-5} \text{ C m}^{-2}$  となり、論文 [1] の式 (10) 以下にある記述「欠陥による分極は自発分極よりも 3 桁程小さい」とそれ程矛盾しない値となる。(今の場合、自発分極の値は  $0.26 \text{ C m}^{-2}$  程度である。)

式 (7) の値を基準に考えれば、論文 [1] のコードと我々のコードの「間違い」は同程度と言えなくもない。つまり、この点に関しては問題ではないと考えている。

また、欠陥数密度を大きくしなければ論文 [1] と結果が異なる点は、180 度ドメインでの計算 (4.2.2 節) にも現われている。2 重ループの結果を我々のコードで得るためには、論文 [1] に書かれている欠陥数密度よりも数倍から数十倍大きい値を入力しなければならないという結果になっている。(4.2.2 節での欠陥数密度よりもやや小さな値で計算すると 2 重ループにはならないことを確認している。)

この計算の場合は初期の自発分極および欠陥による分極の向きが不連続であるため、自由エネルギー密度の勾配項の影響が考えられる。この項における我々のモデルは当初の計画に従い、論文 [1] のそれよりも大幅に単純化されている。もしも、この単純化が結果の大きな違いを生んでいるのであれば、こちらの問題はこの項のモデルを論文 [1] に合わせることで解決できる可能性が高い。

## 5.2 欠陥数密度の時間変化がほとんど起らないという問題

問題点の后者については論文 [1] で採用された具体的な方法 (計算式およびパラメータ値) が確認できないため、原因の調査が難しい。

引用されている論文 [5] には論文 [1] と同程度の情報しか書かれていない。その上論文 [5] は酸素空孔の影響を点電荷として扱っており、この論文の結果を手掛かりに調べるという手段も取りにくい。(点電荷としての影響はマクスウェル方程式に取り込まれ、電場や静電ポテンシャルの値を変えろという形で現われる。)

一方、論文 [3] や [7] には、論文 [1] の式 (14) (欠陥数密度の時間発展方程式) に対応したより詳しい式が書かれている。(我々の計算式は論文 [3] での記述を参考にしている。)しかし、その式を用いた解析は行われておらず、これらの論文の結果も我々のプログラムの妥当性を確かめるのには利用できない。

また、論文 [6] には論文 [1] の式 (14) と同等の式が書かれており、その式を用いた解析を行ったとも書かれている。しかし、この論文では、論文 [5] 同様、酸素空孔の影響を点電荷として扱っているため、やはり結果を比較する所からの原因究明は難しい。

この問題に関しては、論文 [1] に書かれていることにも疑問が生じる。II.C 節に酸素空孔の拡散は分極ベクトルの時間発展に比べて遅いと書いておきながら、II.D 節の終わりで、酸素空孔数密度の時間刻み幅を分極ベクトルのそれよりも小さく設定している。(酸素空孔の拡散が分極ベクトルの発展に比べて遅いということは、酸素空孔の数密度は時間変化がより小さいということである。よって、時間刻み幅を小さくして、頻繁に時間変化を追う必要はないということになる。)また、やはり II.C 節に酸素空孔 (数密度) の変化は拡散過程によって起ると書いているにもかかわらず、III.A 節では酸素空孔の再配置において非一様な電場が存在することの重要性を掲げている。

単に、論文 [1] の III.A 節と同様の結論を得ることを考えるならば、欠陥の移動度の値を大きく (例えば無次元化した欠陥の拡散係数の値が 1 のオーダー程度になるように) 設定すればよいと考えられる。しかし、これは実験的に見積られる酸素空孔の移動度の値よりも大きな値を用いることになるであろう<sup>10</sup>。

また、時間発展方程式の解法が semi-implicit であることから、拡散係数の値を大きくすれば時間刻み幅を小さくする必要があり、その結果論文 [1] に書かれている値よりも十分小さな時間刻み幅となるであろう。

<sup>10</sup>我々は論文 [4] による拡散係数を元にして酸素空孔の移動度を見積った。詳細は「計算モデル説明書」に記述した。

さらに、我々のモデルでは欠陥の移動度と欠陥の拡散係数は比例関係にあるため、欠陥の移動度の値を大きくすることは、酸素空孔の拡散が分極ベクトルの発展に比べて遅いという論文 [1] の主張とも矛盾していくことになる。

ただし、本節の冒頭に書いたように、論文 [1] の結果を再現することができるだけの情報が得られない限り、この問題の原因を追求していくことは難しいと思われる。

なお静電ポテンシャルに関して、分布の様子はともかく、数値の大きさについては、欠陥の移動度の値を大きくしなくとも論文 [1] の図 4(a) とそれ程変わらない(何桁も大きかったり小さかったりはしない) 値となっていた。論文中 (III.A 節) に書かれている分極場の値 ( $\sim 5.1$  MV/m) についてもほぼ同程度の数値になることを確認している。

## 参考文献

- [1] Oxygen-vacancy-induced memory effect and large recoverable strain in a barium titanate single crystal, Y. Zhang, J. Li, and D. Fang, Phys. Rev. B 82, 064103 (2010)
- [2] Effect of grain orientation and grain size on ferroelectric domain switching and evolution: Phase field simulations, S. Choudhury, Y. L. Li, C. Krill III, and L. Q. Chen, Acta Materialia 55 (2007) 1415-1426
- [3] The influence of oxygen vacancies on domain patterns in ferroelectric perovskites, Y. Xiao, Ph. D. thesis, Caltech University, 2005 (<http://thesis.library.caltech.edu/8/>)
- [4] Visualization of Grain Boundary as Blocking Layer for Oxygen Tracer Diffusion and a Proposed Defect Model in Non Doped BaTiO<sub>3</sub> Ceramics, Ken Watanabe, Isao Sakaguchi, Shunichi Hishita, Naoki Ohashi, and Hajime Haneda, Appl. Phys. Express 4 (2011) 055801
- [5] Interaction of O vacancies and domain structures in single crystal BaTiO<sub>3</sub>: Two-dimensional ferroelectric model, L. Hong, A. K. Soh, Q. G. Du, and J. Y. Li, Phys. Rev. B, 77, 094104 (2008)
- [6] Depletion layers and domain walls in semiconducting ferroelectric thin films, Y. Xiao, V. B. Shenoy and K. Bhattacharya, Phys. Rev. Lett., 95, 247603 (2005)
- [7] A continuum theory of deformable, semiconducting ferroelectrics, Y. Xiao and K. Bhattacharya, Arch. Rat. Mech. Anal., 189, 59-95 (2008)