

第2章 強誘電体の現象論

2.1 強誘電体の定義

(1) 古典的な定義: 外部電場 E が 0 でも電気分極 P (自発分極 P_s) が存在し、 P_s は E を反転することによって向きを変える。すなわち $D-E$ 履歴曲線を示す。これは強磁性体 (Ferromagnetics) と類似。そのために強誘電体 (Ferroelectrics) と呼ばれている。

電気分極を許す点群は、32 の点群の内 10。これを極性な (polar) 結晶系という。

32 の点群 = 中心対称性をもつもの (11)

+ 中心対称性をもたないもの (21)

= 極性をもつもの (10)

= 1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 4mm, 3m, 6mm

+ 極性を持たないもの (11)

= 222, -4, -6, 23, 432, -43m, 422,

-42m, 32, 622, -62m

強誘電体はパイロ結晶の部分群。電場によって P が逆転することは、電気分極をもたらす原子変位が、極性を持たないときの構造に比較してわずか。したがって温度をあげると、非極性相になるような温度が存在 = 転移点、キュリー温度 (点)。 T_c で誘電率がピークをもつ。(Curie-Weiss 則)

P_s の大きさ = $1 \sim 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

2.2 強誘電体研究の歴史

(1) ロッセル塩 ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), RS): 1894年にRSの誘電率、圧電率、電気光学効果がGoettingenによって測定。強誘電性の発見(チェコスロバキアのValasek, 1920頃)。強誘電体としては特異な性質をもつ: 強誘電性が2つの温度 (-18 と 24) の間でのみ起こる。

(2) KH_2PO_4 の強誘電性の発見。(Busch, Scherrer, 1935) 水素結合か関与

(3) KH_2PO_4 の強誘電性のSlater理論(1941)

(4) BaTiO_3 の強誘電性の発見 (Wul, Wainer, Ogawa, 1943)

(5) BaTiO_3 の現象論 (Devonshire, 1949)

(6) 最初の反強誘電性の発見 PbZrO_3 (Shirane, Sawaguchi, Takagi, 1951)

(7) 反強誘電性の現象論 (Kittel, 1951)

(8) 変位型強誘電体のソフトフォノンモード (Cochran, 1959)

(9) 水素結合型強誘電体のトンネリングモデル (Blinc, 1960)

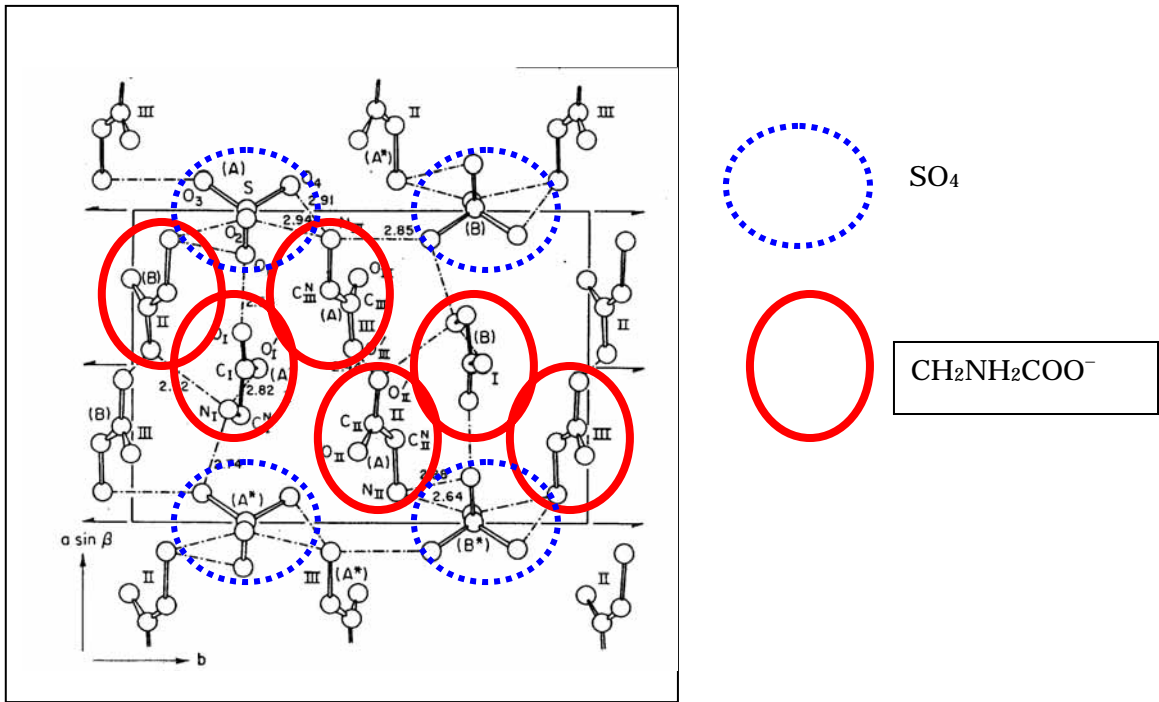
- (10) リラクサー(Smolensky, 1954-60)
- (11) ゾーン境界の相転移(1968-69), 整合 不整合相転移
- (12) 量子常誘電体(Muller, 1979)
- (13) 分域の物理と分域工学
- (14) ナノ強誘電体

2・3 強誘電体の例

(1) 2次の相転移を示す強誘電体 :

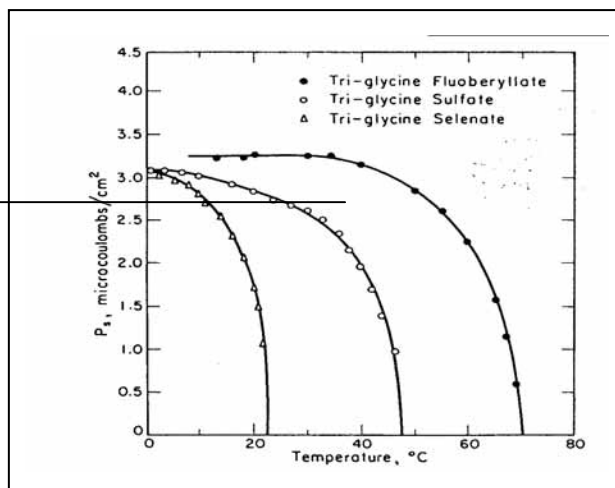
TGS(硫酸グリシン、Tri-glycine sulfate, $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$))

a. 結晶構造 (図 2 . 1) : 単斜晶系 $P2_1 \leftrightarrow$ 単斜晶系 $P2_1/m$ 、 $T_c=49^\circ\text{C}$

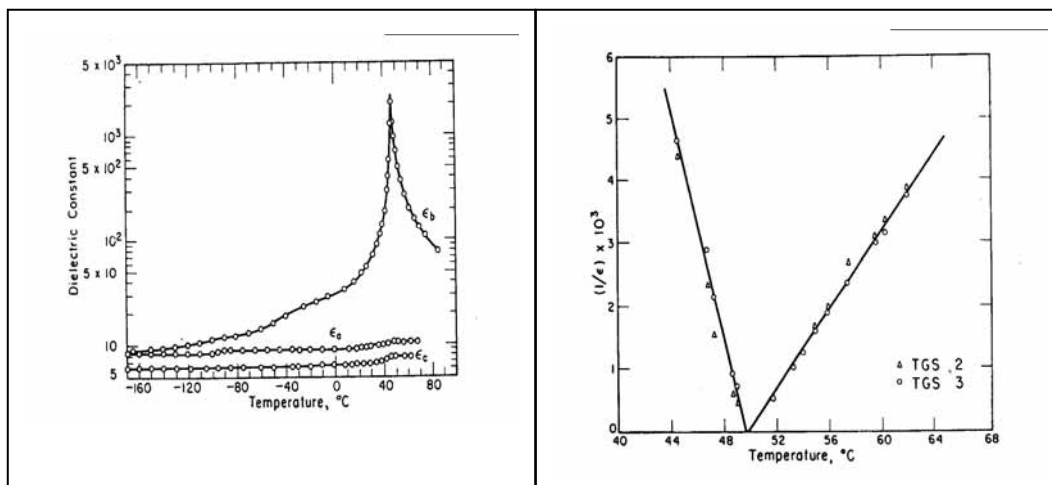


b. 自発分極 P_s の温度依存性
(図 2 . 2)

$$P_s \propto (T_c - T)^{1/2}$$



c. 誘電率および逆誘電率 (図2.3)

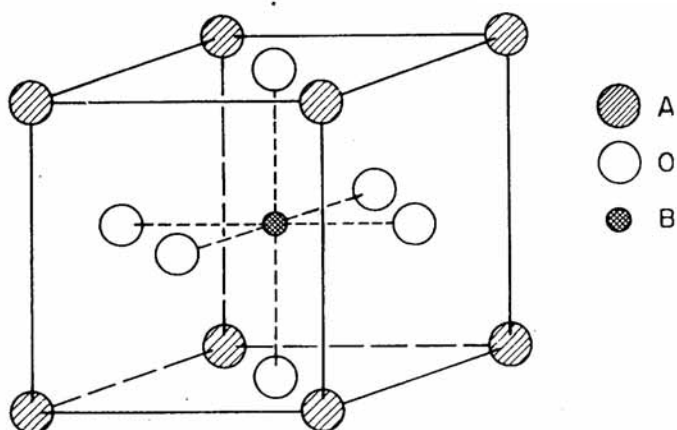


$$\varepsilon^{-1} = \frac{C}{(T - T_c)} \quad (T \geq T_c), \quad \varepsilon^{-1} = \frac{2C}{(T - T_c)} \quad (T < T_c)$$

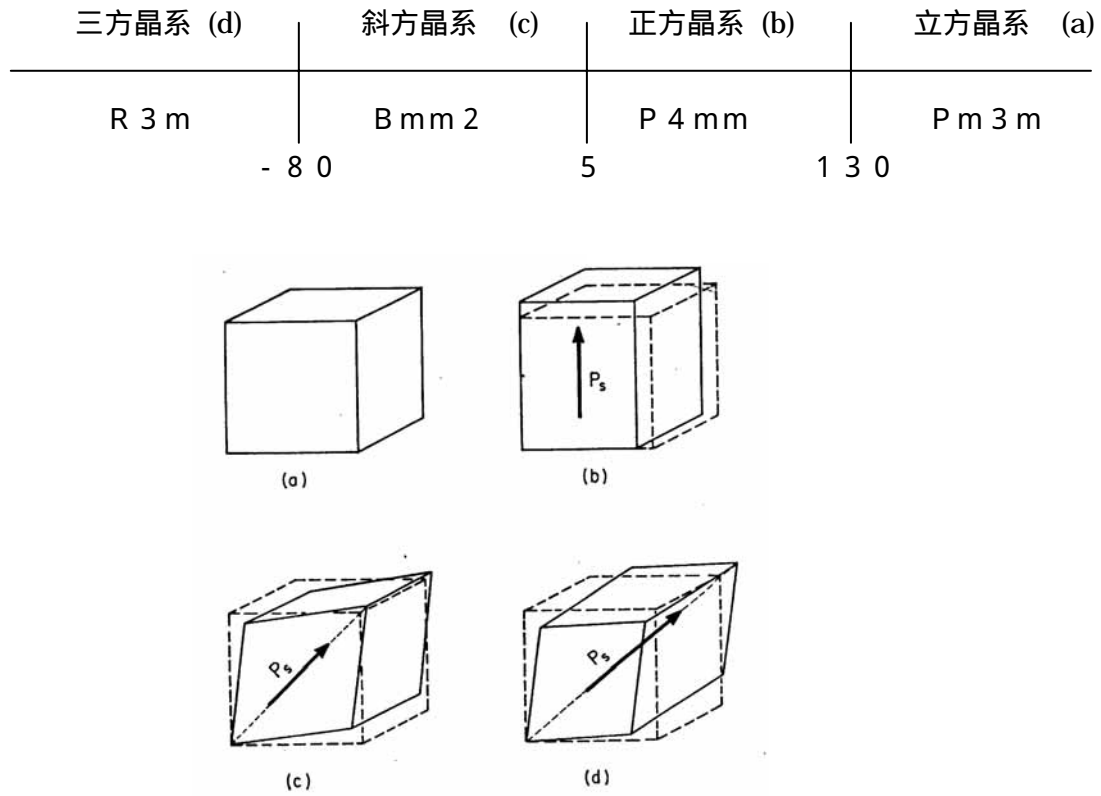
(2) 1次の相転移を示す強誘電体

BaTiO₃〔チタン酸バリウム〕の構造相転移

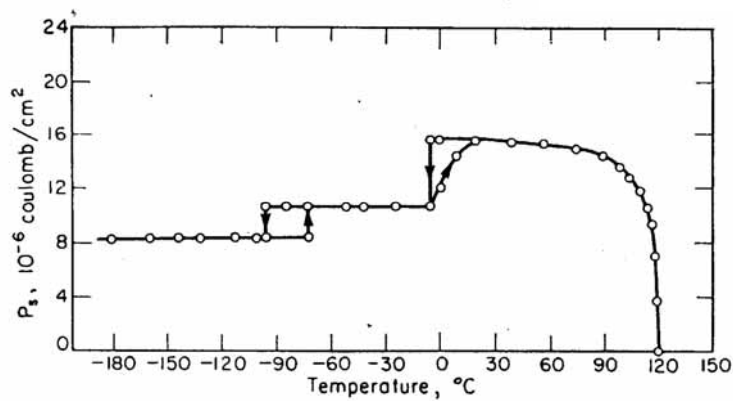
a. 結晶構造 (図2.4) ペロブスカイト構造ABO₃



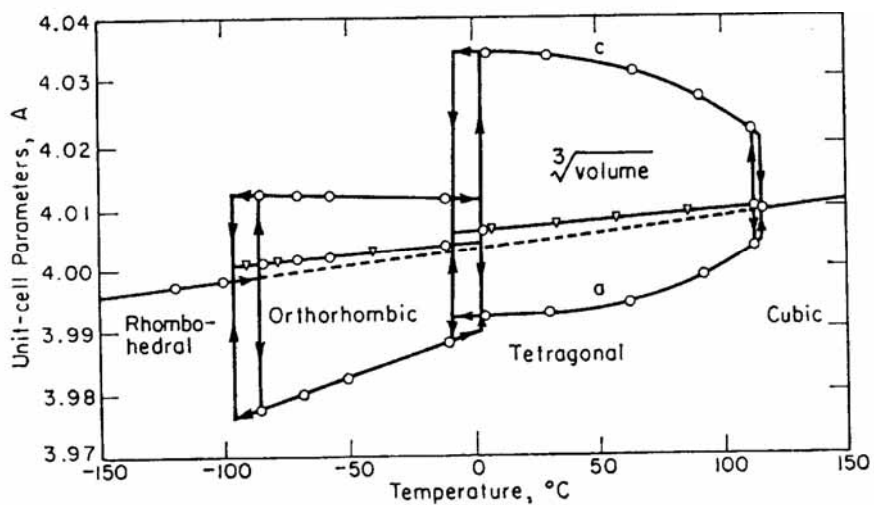
b. 逐次相転移、格子の変形と対称性の変化 (図 2 . 5)



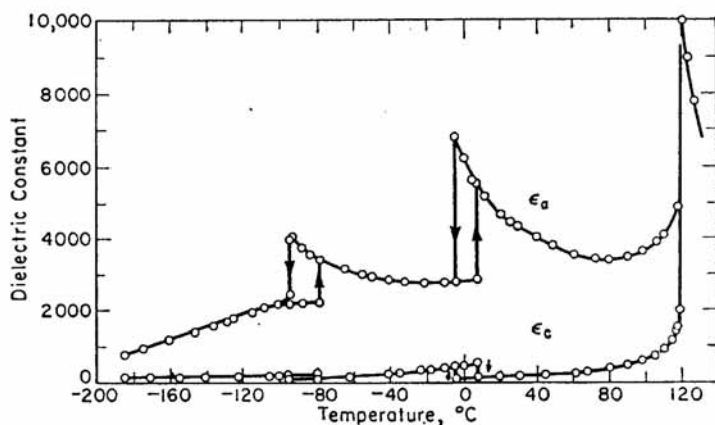
c. 自発分極の温度依存性 (図 2 . 6)



d. 格子定数の温度依存性 (図2.7)



e. 誘電率の温度依存性 (図2.8)



f. BaTiO₃ の立方晶 (点群m 3 mにおける各種テンソル量)

(ア) 2階テンソル (誘電率)

$$\begin{bmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_1 \end{bmatrix}$$

(イ) 3階テンソル

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(ウ) 4階テンソル

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix}$$

このような実験事実をどのようにして説明するか。

ミクロな理論（量子論的な取り扱い）は始まったばかり。もっとも有効な取り扱いは Landau 理論による現象論であった。まずこれからスタートしよう。

2.4 強誘電体の2次相転移の現象論

ここで説明する現象論は、Landau 理論と呼ばれている。Landau 理論の本質は、相転移に伴う対称性の変化に着目することにある。相転移に際して構造の変化はわずかであり、しかも連続的に変化する。しかし対称性は相転移点で不連続に変化する。

(重要なポイント)

(1) 秩序変数について：低対称相の構造は、高対称相の構造を、原子をわずかに変位させる、あるいはその分布をわずかに変化させることによってもたらされる。この変化の度合いを秩序変数で表す。

(2) 自由エネルギー F は、高対称相 G_0 の全ての対称要素 R の変換に対して不変でなければならない。すなわち

$$F(\eta) = F(\eta^*) \quad (2.1)$$

ここで

$$R \quad G_0 \quad R\eta = \eta^*$$

例えば単斜晶系の点群 $2/m$ から 2 への相転移を考える (TGS がその例)。 $2/m$ の対称要素は

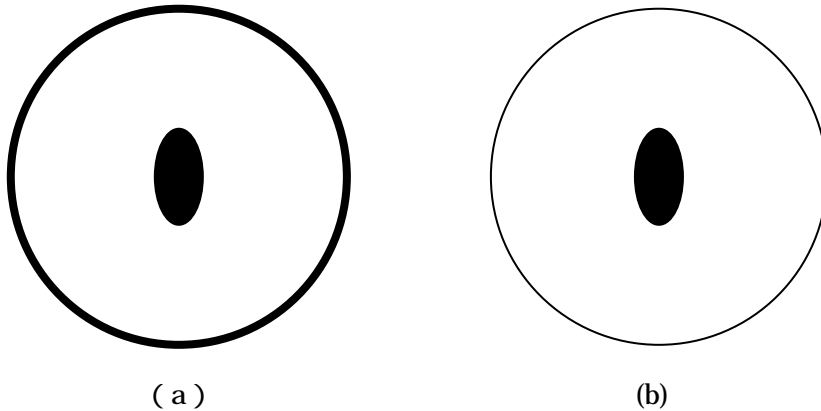


図 2 . 9 点群 2/m(a)および点群 2(b)の対称要素のステレオ図

表 2 . 1 点群 2/m の対称要素による座標の変換

2/m	1	2	m	-1
z	$+z$	$+z$	$-z$	$-z$
x	$+x$	$-x$	x	$-x$
y	$+y$	$-y$	y	$-y$
z^2	z^2	z^2	z^2	z^2

したがって、2 / mから2への相転移では、 z を基底とする（既約）表現が関与する。このとき秩序変数は座標 z と同じように変換する物理量、すなわち分極ならば P_3 成分。これを用いて F を不変にする最小の冪は P_3^2 であり、次の高次の項は P_3^4 である。すなわち自由エネルギーは秩序変数（この場合は z 軸を向いた分極） P を用いて次のように展開できる。

$$F = \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 \quad (2.2)$$

係数 α と β は一般的に温度の関数である。しかし $T > T_c$ (T_c は転移温度)で $P=0$ 、 $T = T_c$ で $P=0$ であることから、自由エネルギーは転移温度上では $P=0$ で極小をもち、一方転移温度以下では $P = \pm P_s$ で極小値をとる。これは α が $T > T_c$ で正、 $T = T_c$ で負であれば良い。このような関数でもっとも簡単なものは α_0 を正の定数として

$$\alpha = \alpha_0 (T - T_c) \quad (2.3)$$

したがって(2.2)式は次のように書くことができる。

$$F = \frac{1}{2} \alpha_0 (T - T_c) P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 \quad (2.4)$$

ここで β は $T = T_c$ で P が有限の値で最小値をもつためにその符号は正でなければならない。

演習問題 (2.1)

自由エネルギー F と P の関係を、温度 T をパラメータにして図示せよ。

(1) 自発分極の温度依存性

F を極小にする P が自発分極となる。 F の P に関する極小条件は

$$E = \alpha_0(T - T_c)P + \beta P^3 \quad (2.5)$$

でかつ

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = 2\alpha_0(T - T_c) + 3\beta P^2 > 0 \quad (2.6)$$

(2.5) 式より

$$P_s = 0 \quad \text{あるいは} \quad P_s = \pm \frac{\alpha_0}{\beta} \sqrt{T_c - T}$$

(2.6) の条件を考慮すると結局

$$P_s = 0 \quad (T > 0)$$

$$P_s = \pm \frac{\alpha_0}{\beta} \sqrt{T_c - T} \quad (T < T_c) \quad (2.7)$$

が得られる。 P_s の符号 \pm は 2 つの分域に対応する。この結果は、TGS の自発分極の温度依存性 (図 2.2) をよく説明する。

(2) 誘電率の温度依存性

電気感受率 χ は電場を結晶に加えたときの分極の変化により表わすことができる。すなわち

$$\epsilon_0 \chi = \frac{\partial P}{\partial E} \quad (2.8)$$

また電場が加わったときの自由エネルギーは双極子相互作用を考慮して

$$F = \frac{1}{2} \alpha_0(T - T_c)P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 - PE \quad (2.9)$$

これより F の極小条件は

$$E = \alpha_0(T - T_c)P + \beta P^3 \quad (2.10)$$

これより電気感受率は(2.8)式を用いて

$$(\epsilon_0 \chi)^{-1} = \frac{\partial E}{\partial P} = \alpha_0(T - T_c) + 3\beta P^2 \quad (2.11)$$

ここで P は(2.7)式で与えられるので

$$(\epsilon_0 \chi)^{-1} = \alpha_0(T - T_c) \quad (T > 0) \quad (2.12)$$

$$(\epsilon_0 \chi)^{-1} = 2\alpha_0(T_c - T) \quad (T < T_c)$$

この結果も TGS の誘電率の温度依存性をよく説明する。(比誘電率は $1 +$ であるが、強誘電体では 1 よりもはるかに大きいので $=$ としてよい)。

通常、実験結果は $T > 0$ で次の式を用いて整理する。

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{C}{T - T_c} \quad (2.13)$$

C をキュリー一定数 (Curie constant) T_c をキュリー温度と呼んでいる。

演習問題 (2.2)

2次相転移を示す強誘電体の転移にかかわる比熱を(2.4)式を用いて求めよ。

ここでエントロピーを S とすると

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{X,E}, \quad c = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X,E} \quad (2.14)$$

また c の温度依存性を図示せよ。

2.5 1次の相転移の現象論

1次相転移(first order phase transition)では、相転移温度において、結晶の分極 P 、格子定数(歪) x 、エントロピー S 、体積 V などが相転移温度において不連続を示す。一方、2次相転移(second order PT)では上記の量は転移温度では連続に変化する。しかしその温度勾配は不連続となる。

一般に転移の次数に関して、Ehrenfest は次のように定義している。

「 n 次の相転移とは、自由エネルギーの温度に関する微分において、 $(n-1)$ 階微分量が連続で、 n 階微分が不連続となる相転移をいう」

ここで自由エネルギーとして Gibbs F の自由エネルギーを考えてみよう。

$$F = U - TS - Xx - EP \quad (2.15)$$

ここで T 温度、 S エントロピー、 X 応力、 x 歪、 E 電場、 P 分極である。熱力学第1法則よりなされた仕事を W 、加えられた熱量を Q とすると

$$dU = d'Q + d'W \quad (2.16)$$

$$dW' = Xdx + EdP$$

$$d'Q = TdS \quad (2.17)$$

したがって

$$dU = TdS + Xdx + EdP \quad (2.18)$$

(2.15) と (2.18) より

$$dU = -SdT - x dX - PdE \quad (2.19)$$

したがって

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{X,E}, x = -\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_{T,E}, P = -\left(\frac{\partial F}{\partial E}\right)_{T,X} \quad (2.20)$$

これよりエントロピー、歪、分極が不連続となる相転移を1次相転移と呼ぶ。2次相転移はこれらの量が連続で、それをさらに微分して得られる量(比熱、弾性定数、誘電率)が不連続となる相転移のことを言う。

一次相転移は熱力学関数を6次の項まで展開し、その中で4次の項の係数を負にすることによって得ることができる。

$$F = \frac{1}{2} \alpha_0 (T - T_c) P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \delta P^6 - PE \quad (2.21)$$

ここで $\delta < 0$ かつ $\beta > 0$.

演習問題 (2.3)

P の関数として熱力学関数 F を温度 T をパラメータとして図示せよ。

平衡条件から

$$0 = \frac{\partial F}{\partial P} = \alpha_0 (T - T_c) P + \beta P^3 + \delta P^5 - E \quad (2.22)$$

外場 $E = 0$ のときの解は

$$P_s = 0 \quad \text{または}$$

$$P_s^2 = -\frac{\beta}{2\delta} \left[1 \pm \left\{ 1 - \frac{4\delta\alpha_0}{\beta^2} (T - T_0) \right\}^{1/2} \right] \quad (2.23)$$

ここで F の P に関する極小条件 $\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} > 0$ を満たすよう \pm は $+$ をとる。また電気感受率 χ は (2.22) から次式で与えられる。

$$\frac{1}{\epsilon_0 \chi} = \frac{\partial E}{\partial P} = \alpha_0 (T - T_c) + 3\beta P^2 + 5\delta P^4 \quad (2.24)$$

(2.23) より相転移を特徴付ける3つの特性温度 T_0, T_c, T_1 がある。

$$T_1 = T_0 + \frac{\beta^2}{4\alpha_0\delta}, \quad T_c = T_0 + \frac{3\beta^2}{16\alpha_0\delta} \quad (2.25)$$

$$P_s(T_c)^2 = -\frac{3\beta}{4\delta}, \quad P_s(T_1)^2 = -\frac{\beta}{2\delta}, \quad P_s(T_0)^2 = -\frac{\beta}{\delta} \quad (2.26)$$

また感受率は高温側 $+$ と低温側 $-$ の2つのブランチがある。特性温度での値は次式で与えられる

$$\begin{aligned}
T = T_0 : \quad \frac{1}{\chi^+} = 0, \quad \frac{1}{\chi^-} = \frac{2\beta^2}{\delta} \\
T = T_c : \quad \frac{1}{\chi^+} = \frac{3\beta^2}{16\delta}, \quad \frac{1}{\chi^-} = \frac{3\beta^2}{4\delta} \\
T = T_1 : \quad \frac{1}{\chi^+} = \frac{1\beta^2}{4\delta}, \quad \frac{1}{\chi^-} = 0
\end{aligned}
\tag{2.27}$$

演習問題 (2 . 4)

1次相転移の場合の自発分極 P_s の温度依存性 ((2 . 2 3) 式) および逆感受率の温度依存性 ((2 . 2 4) 式および (2 . 2 7) 式) を図示せよ。

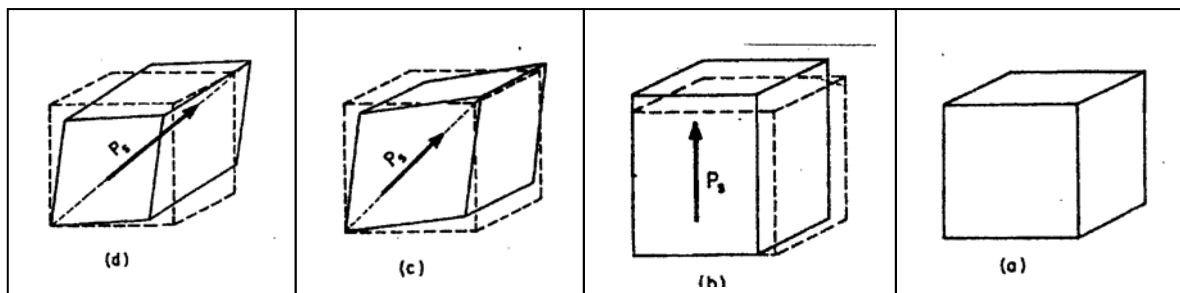
2 . 6 チタン酸バリウムの逐次相転移の記述

BaTiO₃の逐次相転移を説明するDevonshireの現象論を以下に紹介する。

A.F.Devonshire: Phil.Mag.40(1949)1040, 42(1951)1065.

逐次相転移、格子の変形と対称性の変化を現象論で説明する。

三方晶系(d)	斜方晶系(c)	正方晶系(b)	立方晶系(a)
点群 3 m	mm 2	4 mm	m 3 m
Ps//[111]	Ps//[101]	Ps//[001]	Ps=0



上図で示すように分極の向きは

立方晶: 0 正方晶//[001] 斜方晶//[110] 三方晶//[111]

と変化するので、秩序変数(分極) P はスカラーではなくベクトルとなる。そこで $P(P_1, P_2, P_3)$ として自由エネルギーを展開する。

自由エネルギーは、静電的エネルギー F_s 、弾性的エネルギー F_e 、結合エネルギー F_c からなるので

$$F = F_s + F_e + F_c$$

それぞれは、分極 $P_i (i=1 \sim 3)$ 、歪 $x_j (j=1 \sim 6)$ を用いて

$$\begin{aligned} F_s &= \frac{1}{2}\alpha(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \frac{1}{4}\beta_1^*(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) + \frac{1}{2}\beta_1^*(P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_3^2 + P_3^2 P_1^2) \\ &+ \{6 \text{ order terms}\} \\ F_e &= \frac{1}{2}c_{11}^P(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) + c_{12}^P(x_1 x_2 + x_2 x_3 + x_3 x_1) + \frac{1}{2}c_{44}^P(x_4^2 + x_5^2 + x_6^2) \\ F_c &= q_{11}(x_1 P_1^2 + x_2 P_2^2 + x_3 P_3^2) + q_{12}\{x_1(P_2^2 + P_3^2) + x_2(P_3^2 + P_1^2) + x_3(P_1^2 + P_2^2)\} \\ &+ q_{44}(x_4 P_2 P_3 + x_5 P_3 P_1 + x_6 P_1 P_2) \end{aligned} \quad (2.28)$$

今、外部応力 X を 0 とすると

$$X_j = 0 = \frac{\partial F}{\partial x_j} \quad (2.29)$$

より次式を得る。

$$\begin{aligned} c_{11}^P x_1 + c_{12}^P(x_2 + x_3) + q_{11} P_1^2 + q_{12}(P_2^2 + P_3^2) &= 0 \\ c_{22}^P x_2 + c_{12}^P(x_3 + x_1) + q_{11} P_2^2 + q_{12}(P_3^2 + P_1^2) &= 0 \\ c_{33}^P x_3 + c_{12}^P(x_1 + x_2) + q_{11} P_3^2 + q_{12}(P_1^2 + P_2^2) &= 0 \\ c_{44}^P x_4 + q_{44} P_2 P_3 &= 0 \\ c_{44}^P x_5 + q_{44} P_3 P_1 &= 0 \\ c_{44}^P x_6 + q_{44} P_1 P_2 &= 0 \end{aligned} \quad (2.30)$$

(3) を各 x_j について解くと

$$\begin{aligned} x_1 &= Q_{11} P_1^2 + Q_{12}(P_2^2 + P_3^2) \\ x_2 &= Q_{11} P_2^2 + Q_{12}(P_3^2 + P_1^2) \\ x_3 &= Q_{11} P_3^2 + Q_{12}(P_1^2 + P_2^2) \\ x_4 &= Q_{44} P_2 P_3 \\ x_5 &= Q_{44} P_3 P_1 \\ x_6 &= Q_{44} P_1 P_2 \end{aligned} \quad (2.31)$$

ここで

$$\begin{aligned}
Q_{11} &= \frac{-q_{11}(c_{11}^P + c_{12}^P) + 2q_{12}c_{12}^P}{(c_{11}^P - c_{12}^P)(c_{11}^P + 2c_{12}^P)} \\
Q_{12} &= \frac{q_{11}c_{12}^P - q_{12}c_{11}^P}{(c_{11}^P - c_{12}^P)(c_{11}^P + 2c_{12}^P)} \\
Q_{44} &= -\frac{q_{44}}{c_{44}^P}
\end{aligned} \tag{2.32}$$

(4) を (1) に代入すると、自由エネルギーは分極のみで書き下すことができる。ただしその係数の中には、束縛状態の弾性定数 c や電歪定数 q が入る。

$$\begin{aligned}
F &= \frac{1}{2}\alpha(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \frac{1}{4}\beta_1(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) + \frac{1}{2}\beta_2(P_1^2P_2^2 + P_2^2P_3^2 + P_3^2P_1^2) \\
&+ \frac{1}{6}\delta(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6)
\end{aligned}$$

(2.33)

ここで

$$\begin{aligned}
\beta_1 &= \beta_1^* + 2\frac{-q_{11}^2(c_{11}^P + c_{12}^P) + 4q_{11}q_{12}c_{12}^P - 2q_{12}^2c_{11}^P}{(c_{11}^P - c_{12}^P)(c_{11}^P + 2c_{12}^P)} \\
\beta_2 &= \beta_2^* + 2\frac{q_{11}^2c_{12}^P - 2q_{11}q_{12}c_{11}^P + 2q_{12}^2(-c_{11}^P + 2c_{11}^P)}{(c_{11}^P - c_{12}^P)(c_{11}^P + 2c_{12}^P)} - \frac{q_{44}^2}{c_{44}^P}
\end{aligned} \tag{2.34}$$

自由エネルギーの分極 P に関する安定条件

$$\frac{\partial F}{\partial P_i} = 0 \quad (i=1,2,3) \tag{2.35}$$

より次式を得る。

$$\begin{aligned}
\alpha P_1 + \beta_1 P_1^3 + \beta_2 P_1(P_2^2 + P_3^2) + \delta P_1^5 &= 0 \\
\alpha P_2 + \beta_1 P_2^3 + \beta_2 P_2(P_3^2 + P_1^2) + \delta P_2^5 &= 0 \\
\alpha P_3 + \beta_1 P_3^3 + \beta_2 P_3(P_1^2 + P_2^2) + \delta P_3^5 &= 0
\end{aligned} \tag{2.36}$$

したがって

$$\begin{aligned}
P_1 &= 0, \text{ or } \alpha + \beta_1 P_1^2 + \beta_2 (P_2^2 + P_3^2) + \delta P_1^4 = 0 \\
P_2 &= 0, \text{ or } \alpha + \beta_1 P_2^2 + \beta_2 (P_3^2 + P_1^2) + \delta P_2^4 = 0 \\
P_3 &= 0, \text{ or } \alpha + \beta_1 P_3^2 + \beta_2 (P_1^2 + P_2^2) + \delta P_3^4 = 0
\end{aligned}
\tag{2.37}$$

この解の組み合わせは $2 \times 2 \times 2 = 8$ あるが、その中で BaTiO₃ の逐次相転移を説明するものは次の4つである。

$$\begin{aligned}
P_1 &= P_2 = P_3 = 0 \\
P_1 &= P_2 = 0, \quad \alpha + \beta_1 P_3^2 + \delta P_3^4 = 0 \\
P_1 &= 0, \quad P_2 = P_3, \quad \alpha + (\beta_1 + \beta_2) P_3^2 + \delta P_3^4 = 0 \\
P_1 &= P_2 = P_3, \quad \alpha + (\beta_1 + 2\beta_2) P_3^2 + \delta P_3^4 = 0
\end{aligned}
\tag{2.38}$$

これはそれぞれ上から、立方晶、正方晶、斜方晶、三方晶に対応する。このときそれぞれの自由エネルギー F は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
F_c &= 0 \\
F_T &= \frac{1}{2} \alpha P_3^2 + \frac{1}{4} \beta_1 P_3^4 + \frac{1}{6} \delta P_3^6 \\
F_O &= \alpha P_3^2 + \frac{1}{2} (\beta_1 + \beta_2) P_3^4 + \frac{1}{6} \delta P_3^6 \\
F_R &= \frac{3}{2} \alpha P_3^2 + \frac{3}{4} (\beta_1 + 2\beta_2) P_3^4 + \frac{1}{2} \delta P_3^6
\end{aligned}
\tag{2.39}$$

これは図に示すように、係数の大きさを適当に選べば、BaTiO₃ の逐次相転移を説明する。

演習問題 (2.5)

$$F = \frac{1}{2} \alpha_0 (T - T_0) P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6$$

この熱力学関数で β が負の時 2 次相転移、 β が正の時 1 次相転移となるが、それでは $\beta = 0$ の時にはどのようなことになるか。このとき秩序変数の温度依存性を求めよ。これを臨界点という。また臨界点での比熱の温度依存性を求め図示せよ。