

第4章 強誘電相転移とソフトフォノン

4.1 ソフトフォノンの概念

どのようにして結晶が強誘電性を持つようになるかについて、その起因を大きく分類すると2つのカテゴリーがある。ひとつは変位型(displacive type)、もうひとつは秩序・無秩序型(order-disorder type)と呼ばれている。このうち、(2)のもっとも典型的な例が前章で学んだ KH_2PO_4 のプロトンの挙動に関連したモデルである。この他に、強誘電体 NaNNO_3 では、分極を担う NO_3 基がキュリー温度 T_c 以上では上向き、下向きものが等確率で存在し、平均の自発分極は0である。しかし T_c 以下では、いずれかの向きが次第に優勢となり、十分低温では完全にいずれかの向きとなる。このような秩序・無秩序相転移は、各サイトにダイポールが上向きの場合+1、下向きの場合には-1を対応させた Ising スピンモデルで記述できる。

一方、(1)の変位型では、格子振動の中で正と負の電荷をもつイオンの振動が、互いに反対で、しかも格子波の伝播する方向に垂直なモード(横型光学的格子振動モード)が関与する。このモード(TOモード)が T_c に近づくにつれ振動数が減少し、ついに0となって格子は不安定となる。このとき正負イオンの重心が相対的に変位して、対称性が低下し自発分極を発生させる。これをソフトフォノンと呼ぶ。このように強誘電相転移に格子振動が本質的な役割を果たすことを最初に指摘したのは、W.Cochran (Phys.Rev.Lett. 3(1959)412)とP.W.Andersonであった。したがってソフトフォノンモードはCochranモードとも呼ばれることがある。

この後、中性子非弾性散乱により、ソフトフォノンがいくつかの強誘電体で実際に観測された。

4.2 ソフトフォノンとLSTの関係式

ここではソフトフォノンがいかに強誘電相転移をもたらすかを、図4.1に示すような簡単な1次元モデルで考えてみよう。

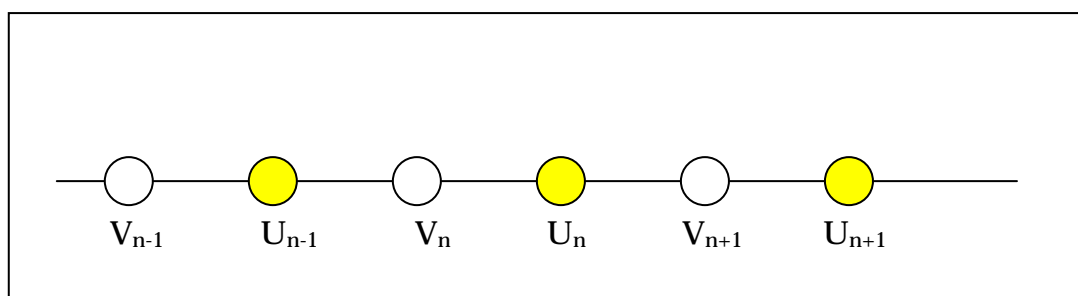


図4.1 2原子分子の格子振動

電荷が $+Ze, -Ze$, 質量が m, M の2つの原子の変位をそれぞれ U_i, V_j で表わす。運動方程式は次式で表わされる。ばね定数はすべてのボンドで同じであると仮定する。

$$m \frac{d^2 U_n}{dt^2} = \alpha(V_{n+1} + V_n - 2U_n) + Ze(E + \gamma P)$$

$$m \frac{d^2 V_n}{dt^2} = \alpha(U_n + U_{n-1} - 2V_n) - Ze(E + \gamma P)$$

(4.1)

ここでは各イオンに働く局所電場が考えた。今、全イオンの変位は一樣である、すなわち格子振動の波の波長は無限大、あるいは波数 $k=0$ (ブリュアン帯の Γ 点) であるとする。このとき $U_n = U, V_n = V$ とおけるので

$$m \frac{d^2 U}{dt^2} = 2\alpha(V - U) + Ze(E + \gamma P)$$

$$m \frac{d^2 V}{dt^2} = 2\alpha(U - V) - Ze(E + \gamma P) \quad (4.2)$$

となる。

上式の解を $U = U_0 \exp(i\omega t)$ 、 $V = V_0 \exp(i\omega t)$ とおくと

$$-\omega^2 m U = 2\alpha(V - U) + Ze(E + \gamma P)$$

$$-\omega^2 M V = 2\alpha(U - 2V) - Ze(E + \gamma P) \quad (4.3)$$

ここで換算質量 μ 、イオンの相対シフト $W = U - V$ を用いると(4.3)式から次式が導かれる。

$$-\omega^2 \mu W = -2\alpha W + Ze(E + \gamma P) \quad (4.4)$$

問4.1 式(4.4)を導け。

電気分極 P は $P = N(Ze)W$ なので

(4.5)

$\left(\frac{\alpha}{\mu}\right)$ は系の固有振動数 ω_0 の二乗であるので (4.5) 式は

$$P \left\{ -\omega^2 + \omega_0^2 - \frac{N(Ze)^2}{\mu} \gamma \right\} = \frac{N(Ze)^2}{\mu} E \quad (4.6)$$

いま

$$\omega_T = \left\{ \omega_0^2 - \frac{N(Ze)^2}{\mu} \gamma \right\} \quad (4.7)$$

(4.6) (4.7) 式より誘電率と格子振動の振動数の関係を与える次式が得られる。

$$\varepsilon(\omega) - 1 = \frac{N(Ze)^2}{\varepsilon_0 \mu} \frac{1}{(\omega_T^2 - \omega^2)} \quad (4.8)$$

$$\varepsilon(0) = 1 + \frac{N(Ze)^2}{\varepsilon_0 \mu \omega_T^2}, \quad \varepsilon(\infty) = 1 \quad (4.9)$$

から結局

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\omega_T^2 \{ \varepsilon(\omega) - \varepsilon(\infty) \}}{\omega_T^2 - \omega^2} \quad (4.10)$$

これを図示すると図4.1のようになる。

今、絶縁体結晶中を伝播する波を考える。真電荷は0であるから $\text{div} \vec{D} = 0$ 。

したがって一様な結晶中では

$$\text{div} \vec{D} = \varepsilon(\omega) \text{div} \vec{E} = 0 \quad (4.11)$$

ここで波が横波の場合には $(\vec{k} \cdot \vec{E}) = 0$ より $\text{div} \vec{E} = 0$ 。しかし縦波の場合には

$\text{div} \vec{E} \neq 0$ であるので、 $\varepsilon(\omega) = 0$ となる。そこで (4.10) 式で $\varepsilon(\omega) = 0$ となる振動

数は光学縦波フォノンの振動数 ω_L に対応する。これより

$$0 = \varepsilon(\infty) + \frac{\omega_T^2 \{ \varepsilon(\omega) - \varepsilon(\infty) \}}{\omega_T^2 - \omega_L^2} \quad (4.12)$$

したがって

$$\boxed{\frac{\omega_T^2}{\omega_L^2} = \frac{\varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)}} \quad (4.13)$$

この式は L S T (Lyddane-Sacks-Teller) の関係式と呼ばれている。

これはソフトフォノン ω_T と低周波誘電率の関係を示したもので、 ω_T が 0 に近づくと低い周波の誘電率 $\epsilon(0)$ は発散する。すなわち強誘電相転移が引き起こされることを示している。

TOフォノンはどのような時にソフトになるかは、(4.7)式をみていただきたい。

ω_T は原子変位をもとに戻そうとする短距離力(第1項)とさらにイオンを大きく変位させようとする長距離力(第2項)の拮抗により生じている。転移温度に近づくと長距離力が大きくなりその結果 ω_T は 0 に近づく。

これがソフトフォノンの起因である。

ここで $\omega_T^2 = \delta(T - T_0)$ とおこう。このとき(4.9) \ (4.10)式より、 $\epsilon = 0$ (低周波の場合) とすると次式を得る。

$$\epsilon(0) \approx \epsilon(\infty) + \frac{N(Ze)^2}{\epsilon_0 \mu} \frac{1}{\omega_T^2} = \epsilon(\infty) + \frac{N(Ze)^2}{\epsilon_0 \mu} \frac{1}{\delta(T - T_0)}$$

(4.14)

これは Curie-Weiss 則を表わしている。

今まで見てきたように、変位型の強誘電相転移では、1つのTOフォノンが転移温度に近づくとソフトになり、ついにはその振動数が0となって結晶格子は不安定となり相転移が起こる。フォノンは単位胞がN個の原子からなるとき、3N個の分枝をもつ。このうち3個が音響型であり、残りの3N - 3個は光学フォノンである。この中である特定のTOフォノンの振動数が他のものに比較して著しく低いものが存在する。このように励起エネルギーの低い状態が存在することは、基底状態が不安定であることを示しており、相転移しやすくことを意味している。

ソフトフォノンの原子変位 = 高温相の既約表現の中で、低温相を実現するものの基底。この基底は低温相では全対称表現の基底となっている。

Landau理論：

「低対称相で現れる原子の変位は、高対称相の空間群の唯一つの既約表現に属していなければならない」

4.3 BaTiO3の逐次相転移におけるフォノン

各フォノンに関係した原子変位は、群論の射影演算子法を用いて求めることができる。BaTiO3の場合、高温相で3重に縮退した $T_{1u}(\Gamma_{15})$ モードが関与している。このモードはSlaterモード(a)、Lastモード(b)、酸素8面体変形モード(c)の3つのモードの重ね合わせとなっている(図4.2)。

BaTiO3の逐次相転移はこの3重に縮退したモードが次々とほどけていく過程である。

4.4 Slater のカタストフィー理論

誘電体中で1分子が感じる局所場 E_{loc} は次式で与えられることを第1章で学んだ。

$$E_{loc} = E_0 + \gamma P \quad (4.15)$$

これより分極 P は単位体積あたりの双極子の数を N とすると

$$P = N\alpha(E_0 + \gamma P) \quad (4.16)$$

したがって

$$\epsilon_0 \chi = \epsilon_0 (\epsilon - 1) = \frac{N\alpha}{1 - (N\alpha\gamma)} \quad (4.17)$$

転移温度に近づくと、非調和性のために $N\alpha\gamma$ (特に χ) は大きくなり1に近づく。したがって誘電率は発散する。この考えは最初に Slater によって Slater のカタストロフと呼ばれている。

Slator の考え方の要旨

局所場係数 L の大きな位置にイオンが存在する。Lorentz 補正を L とすると(第1章式(1.18))

$$E = E_0 + \left(\frac{1}{3\epsilon_0} + L\right)P$$

L の値は、単位胞内の原子の位置による。例えば(0,0,0)および(1/2,1/2,1/2)の位置にある原子に対しては $L = 0$ である。ただし単位胞のとり方は、単純立方の副格子をとる。例えば、酸素八面体を構成する酸素 O_x, O_y, O_z が作る単純格子を考える(図4.2)。このとき、 O_z が作る単純格子と、Ti が作る単純格子は互いに(0,0,1/2)の位置にある。

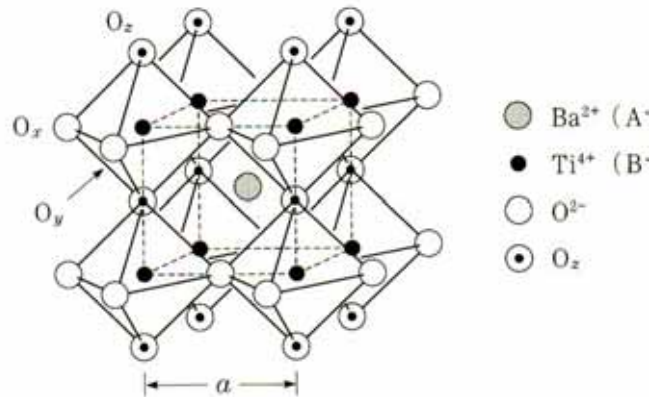


図4.2 BaTiO3 の構造：それぞれの原子からなる副格子に着目。

それをまとめると

x	y	z	$4 \epsilon_0 L$
0	0	0	0
1/2	1/2	1/2	0
0	1/2	1/2	4.33
1/2	1/2	0	-8.67
1/2	0	0	-15.0
0	0	1/2	30.08

が大きいイオンでは、 $N\alpha$ の温度依存性が小さくても ϵ_0 により大きく増幅され1に近づきやすい。例えばペロブスカイト結晶のBサイト(にあるTiでは、 ϵ_0 は理想的な立方対称の場合の $1/(3\epsilon_0)$ より約8倍となる。

電子分極 ϵ_e が $T > T_c$ で大きくなる理由は、イオンの感じるポテンシャルの非調和性に由来する。非調和性が大きくなると、イオンは外場によって大きく変位するので分極率は大きくなる。

4.5 量子常誘電体

ある種の誘電体、例えば $\text{SrTiO}_3(\text{O})$, $\text{KTaO}_3(\text{KTO})$, $\text{CaTiO}_3(\text{CTO})$ など、では温度下降とともに誘電率が Curie-Weiss 則にしたがって大きくなる。外挿すると STO では 35K, KTO では 10K が強誘電相転移温度となるはずである。しかし実際には STO では誘電率は 20,000 という大きな値をもつが温度に対して一定となる、KTO の場合にもどのような現象がみらる(図4.3)。

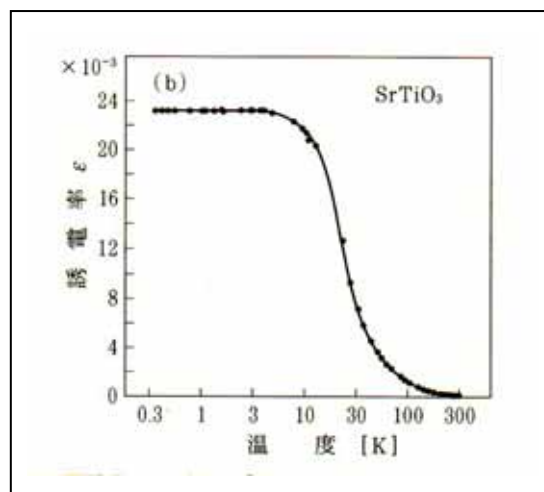


図4.3 量子常誘電体の誘電率の温度依存性

この現象は低温で量子ゆらぎ（零点振動）がTOフォノンのソフト化を阻害するためである。これによって強誘電相転移は起こらない。このような一群の結晶を“量子常誘電体 Quantum paraelectrics”と呼ぶ。

今、格子力学により結晶のポテンシャルエネルギー U をフォノンの基準振動 Q で4次まで展開する。

$$U = \frac{1}{2} \mu \sum_i \omega_{0i}^2 Q_i^2 + \sum_{ij} S_{ij} Q_i^2 Q_j^2 \quad (4.18)$$

フォノンモードが独立な位相をもって振動しているとする、 i サイトと j サイトの相互作用を表わしている第2項で

$$\sum_{ij} S_{ij} Q_i^2 Q_j^2 = \sum_i Q_i^2 (S_{i1} Q_1^2 + S_{i2} Q_2^2 + \dots) = N \sum_i S_i Q_i^2 \langle Q_j^2 \rangle \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \mu \sum_i \omega_{0i}^2 Q_i^2 + N \sum_i S_i Q_i^2 \langle Q_j^2 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \mu \sum_i \left\{ \omega_{0i}^2 + \frac{2NS_i}{\mu} \langle Q_j^2 \rangle \right\} Q_i^2 \end{aligned} \quad (4.20)$$

これより、相互作用を取り入れたフォノンの有効振動数 ω_j は

$$\langle \omega_j^2 \rangle = \omega_{0i}^2 + \frac{2NS_i}{\mu} \langle Q_j^2 \rangle \quad (4.21)$$

で与えられる。ここで

$$\omega_j \langle Q_j^2 \rangle \propto \hbar [1 + 2n(\omega_j, T)] \quad (4.22)$$

フォノンモードの占有数 $n(\omega_j, T)$ は次式で与えられる。

$$n(\omega_j, T) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_j / kT) - 1} \quad (4.23)$$

(4.22) (4.23) 式から次式を得る。

$$\langle Q_j^2 \rangle \propto \frac{\hbar}{\omega_j} \coth\left(\frac{\hbar\omega_j}{2kT}\right) \quad (4.24)$$

これを (4.21) 式に代入すると

$$\begin{aligned} \langle \omega_j^2 \rangle &= \omega_{0i}^2 + \frac{2NS_i}{\mu} \frac{\hbar}{\omega_j} \coth\left(\frac{\hbar\omega_j}{2kT}\right) \\ &= \omega_{0i}^2 + \frac{2NS_i}{\mu} \frac{\hbar^2}{kT_1} \coth\left(\frac{T_1}{2T}\right) \end{aligned} \quad (4.25)$$

$$T_1 = \frac{\hbar\omega_j}{k} \quad (4.26)$$

ここで、相転移を引き起こす TO フォノンに着目すると、その“裸の (bare) 振動数”はそもそもある温度 T_0 で不安定になるようなモードであるので、符号はマイナスである。

(4.26)

(1) 高温近似 ($T \gg T_1$)

$$\coth(x) \approx \frac{1}{x} \text{ を用いて}$$

$$\langle \omega_j^2 \rangle \approx \omega_{0i}^2 + \frac{4NS_i}{\mu} \frac{\hbar^2}{kT_1^2} T = \frac{4NS_i}{\mu} \frac{\hbar^2}{kT_1^2} [T - T_0] \quad (4.27)$$

ここで

$$A = \frac{4NS_i}{\mu} \frac{\hbar^2}{kT_1^2}, \quad \omega_{0i}^2 = -AT_0 \quad (4.28)$$

と置いた。

したがって TO フォノンの振動数は特性温度 (Curie 温度) に向かって 0 になる。

(2) 低温近似

$T \rightarrow 0$ で $x \rightarrow \infty$ 、 $\coth(x) \rightarrow 1$

となるので、

$$\langle \omega_j^2 \rangle \rightarrow \omega_{0i}^2 + A \quad (4.29)$$

すなわち一定の値に近づく。

演習問題 4.2

LSTの関係式(4.13)をもちいて誘電率は次式で与えられることを示せ。

$$\varepsilon = \frac{C}{(1/2)T_1 \coth(T_1/2T) - T_0} \quad (4.30)$$

また誘電率の温度依存性をT1をパラメーターとして図示せよ。
この式をバレット(Barrettの式)と言う。

J.H.Barrett: Phys.Rev.**86**(1952)118.