

第5章 強誘電体の分域の概念

5.1 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）をもち、しかもその向きが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 のみ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。分極方向が一方向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。分域構造の形成には、試料が平板状か柱状か、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。

5.2 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。今簡単のため $+P_s$ 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。図2から明らかなように、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。

5.3 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 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。

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、 $\text{grad}(P)$ は無限大となるので、エネルギーは無限となってしまう。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

$$\xi = \sqrt{\frac{\delta}{\alpha_0(T_0 - T)}} \quad (7)$$

とおくと

$$P = \pm \sqrt{\frac{\alpha_0(T_0 - T)}{\beta}} \tanh\left(\frac{x}{2\xi}\right) \quad (8)$$

2ξ は P がほぼ半分になる原点からの長さであるので、分域壁の厚さの目安を与える量である（図 4）。(7) 式から温度が T_0 に近づくにつれて分域壁の幅は大きくなる。

5.4 分域成長のカイネティクス

多分域結晶に外部電場を加えると、分極は電場の向きにそろって行き、ついには単分域となる。この分域の平衡状態への緩和過程は、次のような P の緩和型の運動方程式で記述される。外部電場を 0 とすると、高対称相から低対称相に温度を急激に下げたときの分域形成過程が得られる。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial P} \quad (9)$$

これを TDGL 方程式 (Time-Dependent-Ginzburg-Landau 方程式) と呼ぶ。^{16/} z 方向に電場 E を加えた場合の自由エネルギー密度 f は (3) 式に静電エネルギー項 $-EP$ を加えて

$$f(r) = \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)P^2(r) + \frac{1}{4}\beta P^4(r) + \frac{1}{2}\delta(\text{grad}P)^2 - EP \quad (10)$$

となる。今 (x, y) 平面内で P が変化する 2 次元モデルで考えよう。このとき、TDGL 方程式は次式となる。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\alpha_0(T - T_0)P - \beta P^3 + E - \left(\delta_x \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \delta_y \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \right) \quad (11)$$

外部電場 E が 0 の場合のコンピュータシミュレーションの結果を示そう。^{17,8/} 計算は周期的な境界条件、初期条件は $P=0$ 付近で揺らいでいるランダムな値を使用する。図 5 は時間とともに平衡状態の分域構造に近づいていく過程を示している。ここで正負分域は黒白の領域で示されている。図 6 はコンピュータシミュレーションで求めた平衡状態での分域の大きさを示したもので、分域の大きさは自由エネルギーの係数に依存する。(a) に示すように P の勾配項の係数 δ を大きくしていくと、大きな分域構造が得られる。一方、(b) に示すように δ に

異方性をもたせると、縞状の分域構造が得られる。分域構造の大きさは、低対称相の温度がどの程度転移点からはなれているかにも依存する。温度が転移温度に近いときは、正負の分極間のポテンシャルは低く、大きな分域が発達しやすいが、離れているときにはポテンシャルは深くなり、分域構造は細くなる。この結果は図 7 に示されている。

5.5 分域壁の方向

分域と格子歪が線形的に結合した結晶、あるいは秩序変数が格子歪自身の場合（これを強弾性体と呼ぶ）、分域壁の方向を求めることが可能である。^{/8/} 分域壁では接する 2 つの分域の格子変形は同じでなければならない。この条件から次の式が導かれる。今この 2 つの分域の歪をそれぞれ ε_{ik} 、 ε'_{ik} とすると

$$\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (\varepsilon_{ij} - \varepsilon'_{ij}) x_i x_j = 0 \quad (12)$$

ただし x_i が自明以外の解をもつためには

$$\det \left| \varepsilon_{ij} - \varepsilon'_{ij} \right| = 0 \quad (13)$$

(13) 式と (14) 式をともに満たす x_i が分域壁の方位を表す。例えば強誘電体 KH_2PO_4 (KDP) および $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (GMO) の分域壁の方位を模式的に示したものが図 8 である。いずれの結晶も高対称相は正方晶系の点群 $-42m$ 、低対称相は斜方晶系の点群 $mm2$ に属する。したがって相転移に際して自発すべり歪 ε_{12} が発生する。この自発歪は自発分極と一次結合をする（圧電性を示す）ので P を反転させると、 ε_{12} の符号も反転する。したがって 2 つの分域に対する歪テンソルは

$$\begin{bmatrix} 0 & \varepsilon_{12} & 0 \\ \varepsilon_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{および} \quad \begin{bmatrix} 0 & -\varepsilon_{12} & 0 \\ -\varepsilon_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

で与えられる。これは (13) の条件を満たす。(12) から

$$(x, y, z) \begin{bmatrix} 0 & 2\varepsilon_{12} & 0 \\ 2\varepsilon_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = 0 \quad (14)$$

これより

$$\varepsilon_{12}xy = 0 \quad (15)$$

この解は $x=0$ と $y=0$ である。これは分域壁の方向が正方晶系の (y,z) 平面および (x,z) 平面であることを示しており、図 8 に示した観測結果と一致する。

5.6 自発分極とテンソル成分との結合

周期的反転分域を用いて擬似位相整合素子を作成する場合に、どのような 2 次の非線形光学係数 d_{ijk} (d 定数) を用いたらよいであろうか。勿論、 d の大きさに関しては今まで考えてきたような熱力学的な考察は無効である。しかし成分に関しては次のようなことが一般的に言える。自発分極が反転したとき、 d 定数が符号を変える条件は、 P と d との一次結合が、全ての対称操作によって不変であることが必要である。 n 階のテンソル量は、座標変換に対して座標の n 重積と同じように変換される。 d は 3 階のテンソルであるので座標の 3 重積と同じに変換される。このことから、例えば LiNbO_3 の場合、 d_{333} は z^3 と同じように変換させるので $P(//z)$ と d_{333} の積は z^4 と同じに変換され、これは全ての対称操作によって不変である。同様に $P(//z)$ と d_{311} は z^2x^2 と同じに変換されるので不変な項である。したがって d_{333} や d_{311} を用いて周期性反転分域を作ることが可能となる。このような取り扱いは栗村らにより最近提案されている水晶を用いた周期性反転分域構造にも適用される。/14/ この場合には、 d 定数と結合するのは歪テンソル成分である水晶の分域反転に関しては第 5 章 5.1.2 に詳しく述べられている。

5.7 まとめ

ドメインの研究は古い歴史をもつ。19 世紀末には P. Curie が分域構造の対称性に関して、今日 Curie の法則と呼ばれているような原理を見出している。/10/

分域構造の存在自体は、応答特性の再現性を消失させ、実験結果の解析を複雑にするので、単分域試料が好まれてきた。しかし最近では、擬似位相整合素子/11/あるいは履歴の無い特性をもつ圧電素子/12/に見られるように分域構造を積極的に利用したデバイスの研究が盛んに行われるようになってきている。基礎としても、分域の形成とその発展は、核形成・成長に関連した物理学の重要な分野であり、コンピュータの発達により Ginzburg-Landau 理論/13/あるいは分子動力学/14/を用いた計算機実験が盛んに行われるようになり興味深い結果が得られている。

文献

- /1/M.E.Lines and A.M.Glass: *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*,Clarendon Press, Oxford, 1977.
- /2/B.A.Strukov and A.P.Levanyuk: *Ferroelectric PPhenomena in Crystals*, Springer, 1997.
- /3/三井利夫編著：強誘電体、槇書店、1976.
- /4/中村輝太郎編著：強誘電体と構造相転移、裳華房、1988.
- /5/ランダウ、リフシッツ（小林秋男他訳）：統計物理学（下）、第14章、岩波書店.
- /6/A.Kuroda, Y.Uesu and Y.Yamada:Ferroelectrics, **219**,215(1998).
- /7/Y.Uesu, K.Ishikawa and Y.Yamada:Trans.Mat.Res.Soc.Jpn. **28**,91(2002).
- /8/J.Sapriel: Phys.Rev. **B12**, 5128(1975).
- /9/栗村直、M.M.Fejer、平等拓範、上江洲由晃、中島啓幾：応用物理， **69**, 548(2000).
- /10/P.Curie: Soc.mineral.France Bull. **7**,418(1884).
- /11/栗村直：固体物理、**29**,75(1994).
- /12/S.E.Park, S.Wada, L.E.Crosset al.:J. Appl. Phys. **86**,2746(1999).
- /13/S.Nambu and D.A.sagala: Phys.Rev.**B50**,5838(1994).
- /14/K.Parinski, Ferroelectrics, **191**,37(1997).

図の説明

図 1 : 典型的な強誘電体の D-E 履歴曲線。

図 2 : LiNbO_3 の対称性をあらわすステレオ図。(a) 高対称相 (点群 $-3m$)、(b) 低対称相 (点群 $3m$)

図 3 : 自由エネルギー F の温度変化 (式 (1))。

図 4 : 分域壁近傍の分極 P の空間変化 (式 (8))。

図 5 : TGDL 方程式から計算機実験で求めた分域成長の時間変化。

図 6 : TDGL 方程式から計算機実験で求めた平衡状態の分域の大きさ。

(a) (11) 式で $\delta_x = \delta_y$ とし、その大きさを 2 倍 (左端) から 4 倍 (右端) に変化させたときの分域構造。(b) δ の異方性を変えたときの分域構造。

$\delta_x/\delta_y = 1/2$ (左端) から $1/100$ (右端) に変化させた。

図 7 : 温度を変えたときの平衡状態の分域構造。温度が転移温度 T_0 の近く (左端) から離れていくにしたがって、分域の大きさは細くなる。

図 8 : 強誘電体 KDP と GMO の分域壁の方位。

図 1

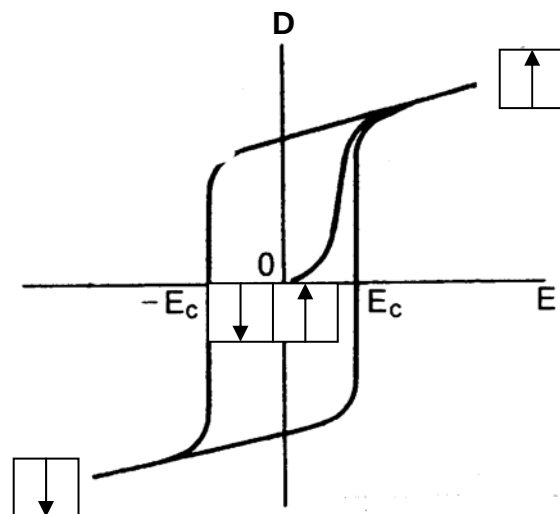


図 2

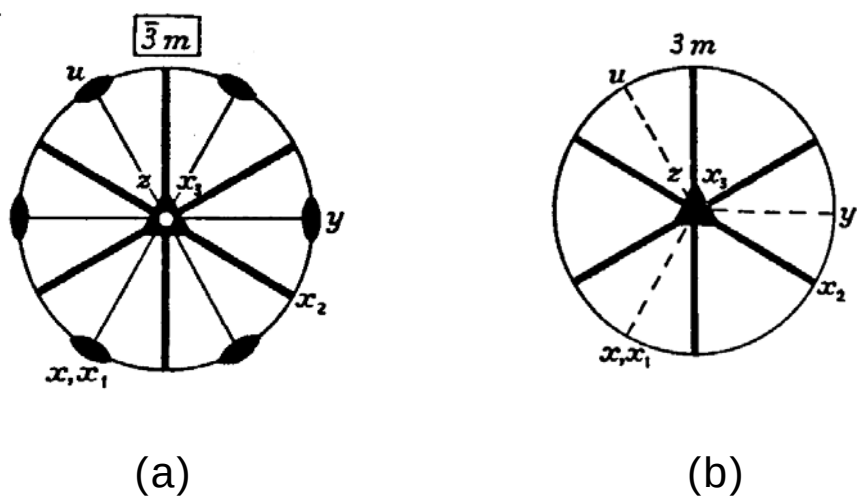


图 3

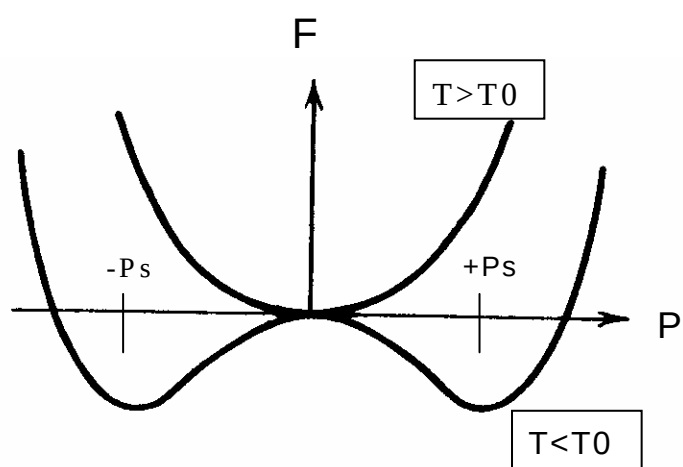


图 4

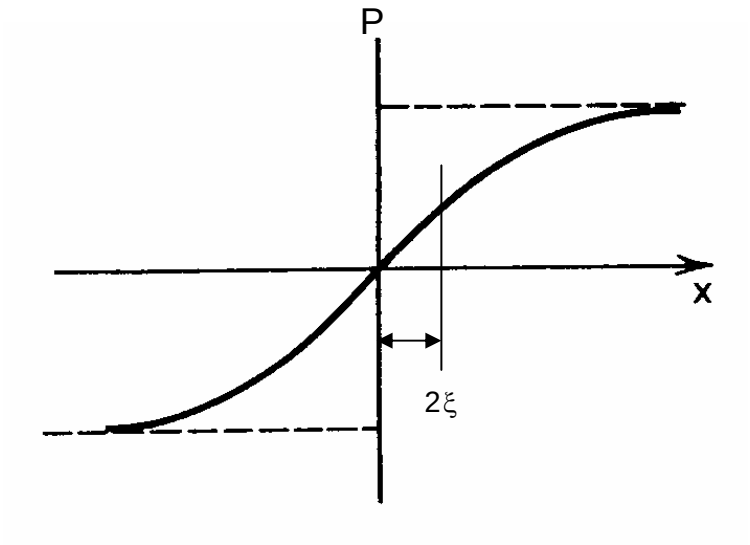


图 5

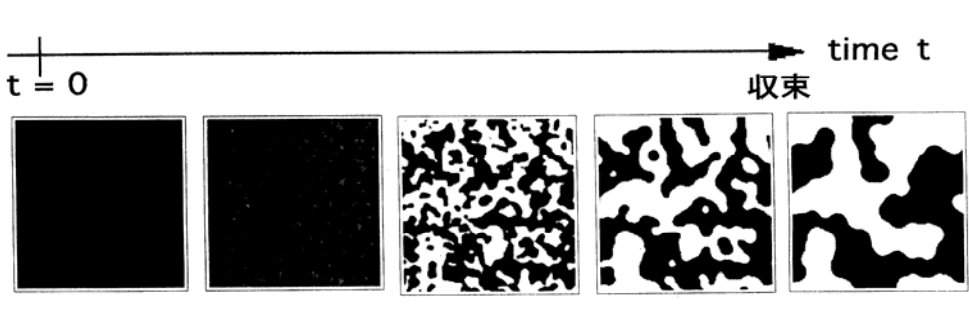


图 6

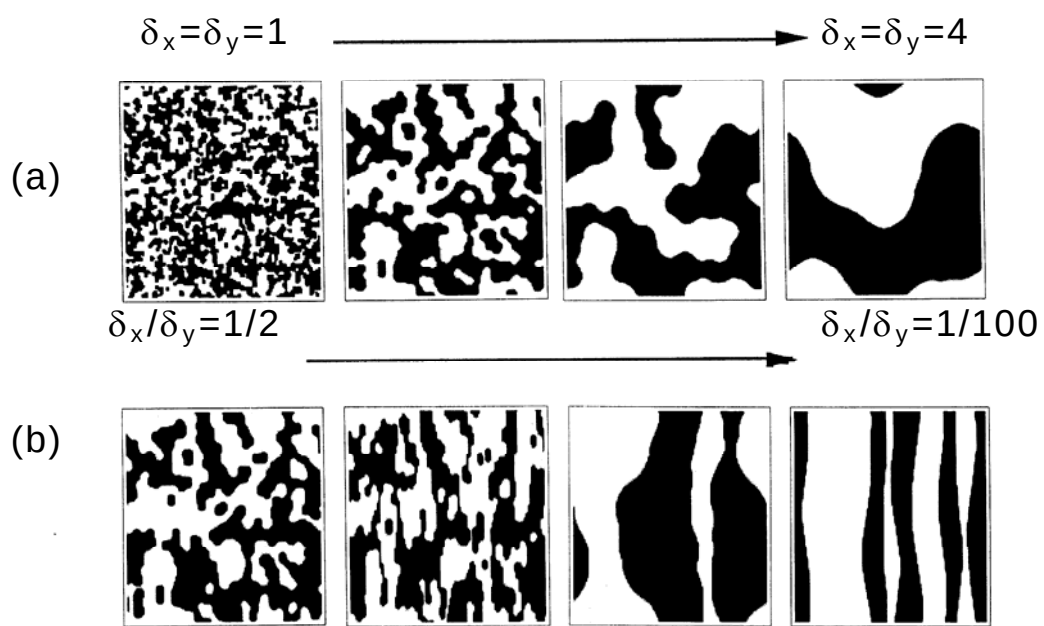


图 7

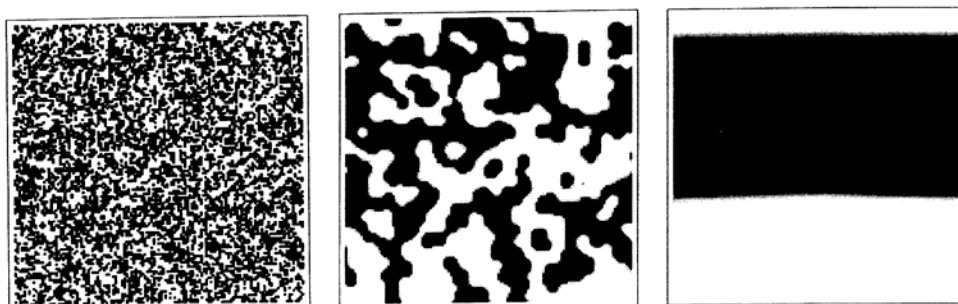
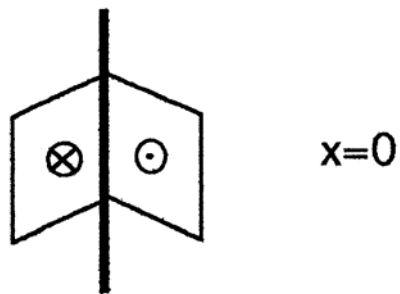
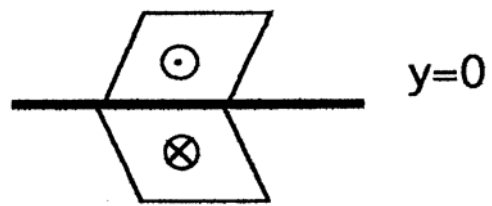


图 8



演習問題 (5. 1)

秩序変数 P が場所に依存する場合（ドメインが存在する場合）の自由エネルギー密度 $f(r)$ が次式で与えられている。

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

(1) 自由エネルギー $F = \int f(r) dr$ を最小にする P は次式 (Euler-Lagrange 方程式) を満たすことを、変分法

$$\delta F = \delta \int f(r) = 0$$

を用いて導け。

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

(2) これから P は

$$P = \pm \sqrt{\frac{\alpha_0 (T_0 - T)}{\beta}} \tanh\left(\frac{x}{2\xi}\right)$$

で与えられることを示せ。

解答

$$\delta F = \delta \int f(r) = 0$$

ここで $(grad P)_x = \frac{\partial P}{\partial x} = \dot{P}$ とおくと

$$\delta F = \int \left(\frac{\partial f}{\partial P} \delta P + \frac{\partial f}{\partial \dot{P}} \delta \dot{P} \right) dx$$

ここで $\delta \dot{P} = \frac{\partial}{\partial x}(\delta P)$ だから

$$\delta F = \int \left(\frac{\partial f}{\partial P} \delta P + \frac{\partial f}{\partial \dot{P}} \frac{\partial}{\partial x}(\delta P) \right) dx$$

右辺第2項に関して部分積分法を用いると

$$\begin{aligned} \delta F &= \int \left(\frac{\partial f}{\partial P} \delta P + \frac{\partial f}{\partial \dot{P}} \frac{\partial}{\partial x}(\delta P) \right) dx \\ &= \int \frac{\partial f}{\partial P} \delta P dx + \left[\frac{\partial f}{\partial \dot{P}} \delta P \right]_{-L}^L - \int \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial \dot{P}} \right) \right\} (\delta P) dx = 0 \end{aligned}$$

ここで端点は固定されているので $\delta P = 0$ ($x = L, -L$)。

これより

$$\int \left(\frac{\partial f}{\partial P} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial \dot{P}} \right) \delta P dx = 0$$