

BaTiO₃ の相転移に伴う異常熱伝導度

井上政義(九大)

§ 1 Introduction

強誘電体 BaTiO₃ は温度 391°K, 283°K, 200°K にてそれぞれ相転移を示す。此処では, パラからフェロに移る, 391°k の相転移 (エントロピーの飛び 4 S は小さい) を問題にする。この相転移に伴って熱伝導度にはっきりとした dip が観測されている⁽¹⁾ (第1図)。

谷と津田氏⁽²⁾ は Silverman model (変位型強誘電体 AB O₃ の model) を用いて変位型強誘電体における音波の減衰常数を求めている。我々はこの減衰常数を用いて, BaTiO₃ の異常熱伝導度を調べた結果, 上記の実験と良い一致が得られた。これは熱を運ぶ acoustic phonons が, critical fluctuation をしている soft mode (optical) によって異常散乱される為に dip が表われると理解できる。

§ 2 相転移近傍の熱伝導度

BaTiO₃ における, 熱の carrier として acoustic phonons と optical phonons が考えられる。相転移近傍になると, 波数の小さい領域で, optical branches は acoustic branches に似てくるか, 波数が大きい (エネルギーも大きい) 領域では, acoustic phonons の群速度が optical phonons のそれより大きく, 温度は 390°k 近くなので, 波数の大きな phonons の population も高いので, optical phonons による熱伝導は無視できる。そこで acoustic phonons による熱伝導のみを考える。

熱伝導度 λ は良く知られた次の公式で表わされる;

$$\lambda = \frac{1}{V k T^2} \int_0^{\infty} (Q(t) Q^*) dt \quad \text{----- (1)}$$

$$Q = \sum_q \epsilon_q \frac{q_x}{q} C_s N_q, \quad \text{----- (2)}$$

$$N_q = b_q^* b_q, \quad \epsilon_q = \hbar C_s |q|, \quad \text{-----} (3)$$

ところで, $b_q^*(t)$ の時間依存を,

$$b_q^*(t) = b_q^*(0) e^{i\omega_q t + i\Delta\omega_q t - \gamma_q t} \quad \text{-----} (4)$$

とすれば,

$$N_q(t) = N_q e^{-2\gamma_q t} \quad \text{-----} (5)$$

(5)式を用い時間積分を行うと,

$$\lambda = \frac{\hbar^2 C_s^4}{2V k T^2} \sum_q q_x^2 \cdot n_q (n_q + 1) \frac{1}{\gamma_q} \quad \text{-----} (6)$$

ここで

$$q_x^2 = \frac{1}{3} q^2 \quad (\text{等方的}) \quad \text{-----} (7)$$

$$n_q + 1 \cong n_q \cong \frac{kT}{\hbar C_s |q|} \quad (\text{高温近似}) \quad \text{-----} (8)$$

とすれば,

$$\lambda \cong \frac{C_s^2 k}{6V} \sum_q \frac{1}{\gamma_q} \quad \text{-----} (9)$$

谷一津田氏⁽²⁾によれば damping constant γ_q は相転移近傍では次の様に表わされる。

$$\gamma_q = \frac{16kT\alpha^2 d}{m^3} (1 - \cos qd) \frac{1}{q}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[1 + \cos \left\{ \frac{C_s \sqrt{(F - C_s^2) F \{ (F - C_s^2) q^2 + 4G \}} - F (F - C_s^2) q}{2 F (F - C_s^2)} \cdot d \right\} \right] \\
& \times \left[1 + \cos \left\{ \frac{C_s \sqrt{(F - C_s^2) F \{ (F - C_s^2) q^2 + 4G \}} + F (F - C_s^2) q}{2 F (F - C_s^2)} \cdot d \right\} \right] \\
& \times \sqrt{F - C_s^2} \left[F \{ (F - C_s^2) q^2 + 4G \} \right]^{-3/2} \dots \dots \dots (10)
\end{aligned}$$

Where

$$G \equiv \xi \cdot (T - T_0), \quad \xi \equiv \frac{(ne)^2 a}{2 \epsilon_0 m d^3 \cdot b} \cdot C \dots \dots \dots (11)$$

$$F \equiv \xi \left\{ 1 - \frac{C}{4} \cdot (T - T_0) \right\}, \quad \xi \equiv \frac{(ne)^2 a}{2 \epsilon_0 m d^3 \cdot b} \cdot d^2 \dots \dots \dots (12)$$

- n : 単位イオン当りの charge 数
- a · b : イオンによる分極と関連した定数
- ε₀ : 自由空間の permittivity
- c : 比例定数
- d : 格子定数

この γ_q の表示を、相転移近傍としあの近似をし、変形を行うと

$$\gamma_q \cong \frac{32kT a^2 d^3}{F^{5/2} \cdot m^3} \cdot \frac{q}{(q^2 + \kappa^2)^{3/2}} \dots \dots \dots (13)$$

Where

$$\kappa^2 \equiv G/F \cong \frac{C}{d^2} (T-T_0) \quad \text{-----} \quad (14)$$

(13)式の γ_q を用いると,

$$\sum_q \frac{1}{\gamma_q} \cong \frac{F^{5/2} \cdot m^3 \cdot V}{320kT\alpha^2 d^2} \cdot q_D^3 \left\{ q_D^2 + \frac{5}{2} \kappa^2 \right\} \quad \text{-----} \quad (15)$$

$$q_D^3 \cong 6\pi^2 \frac{N}{V} \quad \text{-----} \quad (16)$$

$$\cong \frac{F^{5/2} \cdot m^3 \cdot N}{5kT\alpha^2 d^2} \left\{ q_D^2 + \frac{5}{2} \kappa^2 \right\} \quad \text{-----} \quad (17)$$

結局, 熱伝導度 λ は(9), (17)式から

$$\lambda \cong \frac{F^{5/2} \cdot m^2 \cdot \rho}{30kT\alpha^2 d^2} \left\{ q_D^2 + \frac{5}{2} \kappa^2 \right\} \quad \text{-----} \quad (18)$$

Where

$$\rho \equiv \frac{m \cdot N}{V} \quad \text{-----} \quad (19)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \cong 1.3 \times 10^{12} \text{ erg cm}^{-3}, \quad d \cong 2 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ m \cong 4 \times 10^{-23} \text{ gr}, \quad F \cong 10^{12} (\text{cm}^2/\text{sec}^2) \\ \rho \cong 5 \text{ gr/cm}^3 \end{array} \right. \quad \text{-----} \quad (20)$$

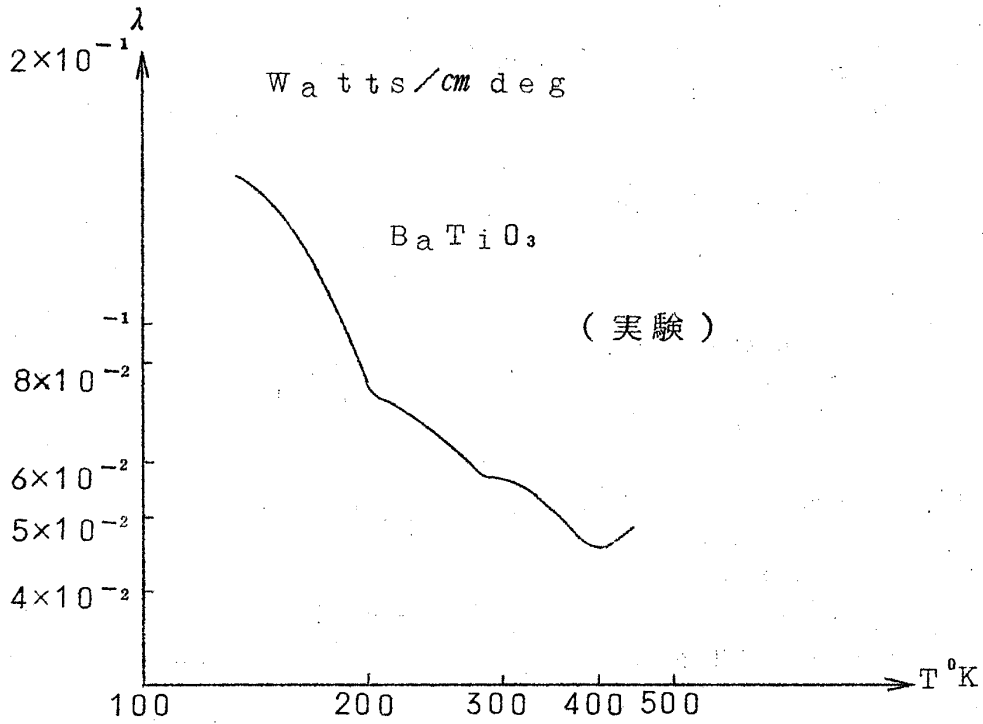
(18), (20)から

$$\lambda \sim 5 \times 10^{-2} \text{ Watts/cm deg} \quad \text{-----} \quad (21)$$

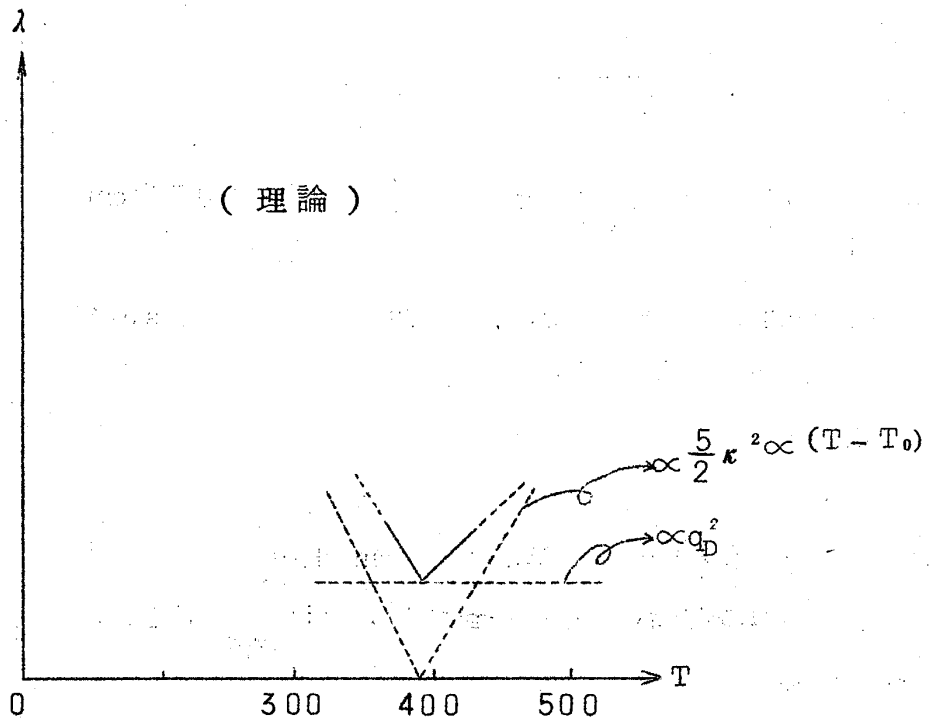
となり実験とおおよそ一致する。dip は第2図の様になり実験と良く合っている。

以上は para phase の話しであるが ferro phase では、結晶が cubic から tetragonal に変型すが、格子振動の様子は余り変らない事を、谷一津田⁽²⁾氏は簡単に論じている。だから、本質的な点は両 phase で変らないだろう。

第 1 図



第 2 図



References

- (1) A. J. H. Mante and J. Volger ,
Phys. Letters vol 24A no. 3 (1966) 139
- (2) 谷, 津田, 物性研究 Vol18 No.1 (1967) 39