

間接型強誘電性

— Introductory Talk —

早大理工 小林 謹 三

§ 1. はじめに

強誘電相転移の秩序変数が分極 P を発生させるものではなく、 P は副次的に秩序変数との結合によって発生するような強誘電体を間接型強誘電体（以後 IPF 体と略称する）という。このような強誘電体が存在するであろうことはかなり以前¹⁾より予想されていたが、明確に定義が下され、²⁾その後それに特有な物理的性質が明らかにされたのは近々5年以内のことである。IPF 体の第一の特徴は、その物理的性質が従来の現象論³⁾によって理解されてきたものと全く異なるものであることだ。この意味で IPF 性の解明は結晶物理学上重要である。もち論、IPF 性とはすでに知られた現象を別の立場から表現したというようなものではない。IPF 性と構造的相転移との関連は密接で IPF のトリガー機構はまさに構造的相転移の機構である。前者の特徴は最後に P をもたらす点である。

IPF の物理的性質がいかに通常の強誘電体と異なった振舞いをするかは、すでに解説⁴⁾されているから、ここに特質を略記するに留める。

(1) 誘電的性質：キュリーワイス則が成立しない。成立してもその温度範囲がせまい。一次転移の場合、外部電界によっても転移点の変化はほとんどみられないが、誘電率は急激に減少する。

(2) 電気・機械的性質：電界と歪との間に通常の圧電、電歪の関係が成立せず、電歪定数はキュリー点近傍でピークを示す。また自発分極値より求めた電歪定数は通常の強誘電体の値とくらべると二桁以上も大きい。

(3) 光学的性質：電気光学定数も全く(2)と同じ性質を示す。とくに PbTiO_3 の現象⁵⁾は興味深く再検討に値しよう。また電気旋光係数も同じ性質を示す。

(4) 熱的性質：Nakamura-Mitsui⁶⁾の分類を再検討する必要がある。

§ 2. 間接型強誘電性の起因

IPF 性の起因は(1)秩序変数(以後 θ と略記する)発生の起因, (2) θ と P との結合機構に分けられる。(1)は構造相転移の起因であるが, (2)によって再び饋還され, 発生が制御される。このような立場から概観してみよう。

1) フォノンとの結合: 低温で不安定なある TO モード ($\vec{q} = 0$) がある温度 T_0 以上でフォノンの平均エネルギーの増加と, フォノン間の非調和干渉によって安定化する場合が変位型強誘電転移である。この場合, 調和近似のハミルトニアンは短距離力による正の部分と長距離力(双極子力)の負の項の和として表わされ, 両者の釣合が平衡状態を決定する。しかしながら, フォノン型(格子力学的)構造的転移は双極子力がなくても起る。これはフォノン間に非調和ポテンシャルが存在するとし, 非調和対を擾動として取扱えばよい。例えば 4 フォノン過程の場合, 自己エネルギーは非調和相互作用の一次効果によってもたらされ, Dyson 方程式の非対角要素をフォノン・エネルギーに比べて無視し, 各基準モードに自己エネルギーを繰込んで再基準化して再び独立化する。このようにすると ω に温度依存性が発生し, ある基準振動 \vec{q}_j について

$$\omega_T^2(\vec{q}_j) = K(T - T_0) \quad (1)$$

の型となり, $T = T_0$ において, このフォノンが凍結し, 構造相転移が起る。

この典型的な例として, $\text{GMO}^{7)}$, $\text{NH}_4\text{-R}$ 塩がある。前者は M 点 ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) におけるソフトフォノン凍結によって生ずる歪が圧電係数との一次結合によって P_S が発生するものと理解されている。

2) マグノンとの結合: (i) スピン波; 典型的なのは $\text{KDP}^{9)}$ にみられるトンネル集団運動である。これと格子系との結合によって $\text{K}^+(\text{PO}_4)^-$ の TO モードが凍結し強誘電性が発生する。¹⁰⁾ この場合 H とイオンとの間に働く力はクーロン力で, 従って水素結合と平行な波数ベクトルの TO モードが強く結合する。

(ii) マグノン: 電気磁気効果を通して結合する可能性がある。 $\text{N}_i\text{-I-ボラサイト}^{11)}$ がこの例とも考えられるが, 実証されていない。

3) 電子-格子相互作用: Jahn-Teller 効果による転移により歪が発生し, それを通して分極が発生する可能性がある。

§ 3. 間接型強誘電体の特徴と現象論

構造的相転移に関する秩序変数 θ に共やくの強度因子 θ は巨視的に制御することができない場合が多い。例えば、B帯境界点にソフト化するフォノン、あるいはHのトンネル集団運動に対応する圧縮率を直接測定する手段をわれわれはもたない。ところがIPF体においては θ -P の結合があるから、間接的に E を用いて制御することができる。例えば、スピン波と結合する IPF 体を取りあげると、その圧縮率 χ_θ は転移点において発散する。¹²⁾

一方 χ_θ は

$$\chi_\theta = \left(\frac{\partial \theta}{\partial E}\right)_T \left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_T = \eta_\theta \left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_T \quad (\text{応力一定}) \quad (2)$$

の関係があるから、 χ_θ の発散に連動して、 η_θ の発散が起る。

そしてさらに $\eta_P = \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T$ もまた狭い温度範囲で発散することになる。このとき θ -P 結合の強さが η_θ , η_P 両者の挙動を決定する。 η_P の発散は Lyddane-Sachs-Teller の関係からも明らかなように、ある TO モード ($\vec{q} = 0$) のキュリー点近傍におけるソフト化を誘起する。この現象は重要で、フォノンのソフト化を観測して直ちにその結晶が変位型強誘電体と速断してはならないことを示している。

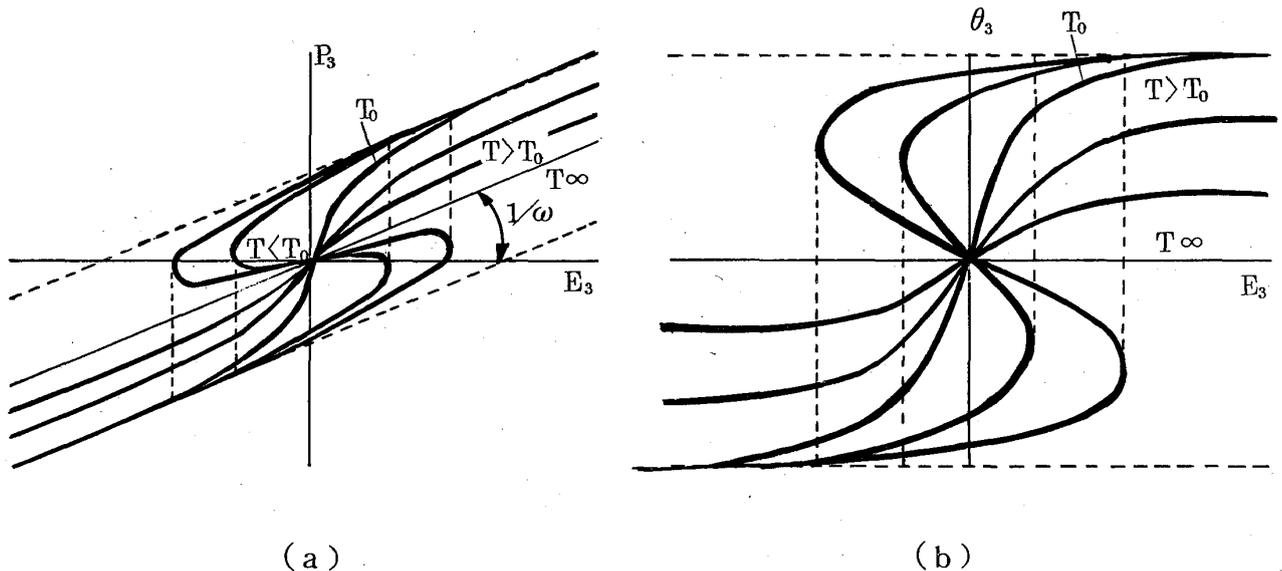


図 1

IPF 体の η_θ , η_P の性質は間接型強誘電性の起因の研究に役立つ。例えば η_P を測定することによって $P \sim E$ 関係は勿論, $\theta \sim E$ 関係も実測することができる。それらは, 例えば図 1 (a), (b)¹³⁾ のようになり, 電界を印加した静的構造解析によっても θ の知見を知りうることを示している。

現象論を展開するに際して, Landau 理論¹⁴⁾ が重要な指針を与えてくれる。しかしながら, この理論は連続転移に関するもので, 一次転移の結晶 (今まで知られた間接型強誘電体の大部分) に対しては充分の注意が必要であろう。この意味で二次転移を示す DSP は, その物理的性質が IPE 性を考慮に入れた現象論によってよく説明できるかどうかを見究める上に好適である。そこでこの物質に対する現象論¹⁵⁾ の結果を簡単に紹介しよう。

この結晶の転移における空間群の変化は C_4^2 (低温) $\rightleftharpoons D_4^4$ (高温)^{16,17)} で, D_4^4 の τ^2 既約表現が低温型の発現に対応する。そこで熱力学函数 A を T, P, θ と応力 X で次のように展開する。

$$\begin{aligned}
 A(T, X, P_3, \theta) = & \frac{1}{2} \beta (T - T_\theta) \theta^2 + \frac{1}{4} \tau \theta^4 + \frac{1}{2} \omega P_3^2 + f \theta P_3 \\
 & + \frac{1}{2} \{ s_{11}^P (X_1^2 + X_2^2) + s_{33}^P X_3^2 \} + \{ s_{13}^P (X_1 X_3 + X_3 X_2) + s_{12}^P X_1 X_2 \} \\
 & + \frac{1}{2} \{ s_{44}^P (X_4^2 + X_5^2) + s_{66}^P X_6^2 \} - \{ Q_{13} (X_1 + X_2) + Q_{33} X_3 \} P_3^2 \\
 & - \{ R_{13} (X_1 + X_2) + R_{33} X_3 \} \theta^2 \quad (3)
 \end{aligned}$$

この結果,

$$\eta_\theta = - \frac{f}{\beta \omega} \frac{1}{T - T_0 + 3 \frac{\tau}{\beta} \theta^2}, \quad \eta_P = \frac{1}{\omega} + \frac{1}{\beta} \left(\frac{f}{\omega} \right)^2 \frac{1}{T - T_0 + 3 \left(\frac{\tau}{\beta} \right) \theta^2} \quad (4)$$

となる。ただし,

$$T_0 = T_\theta + \frac{1}{\beta} \frac{f^2}{\omega} \cdot (f \text{ はきわめて小さい}) \quad (5)$$

η_P の測定より実際 $\theta \sim E$ の関係が求められた。また η_P, η_θ の温度依存性を図 2 に示す。また (η_P / η_θ) を含む物理量, 例えば電歪, 電気旋光係数においてはキュリー点

近傍においてピークが観測される筈であり、図3はそれに対応する Q_{33} の異常が事実発生し、理論値（実線）ときわめてよい一致を示すことを示す。電気旋回係数においてもこの異常がみられたが、ここでは省略する。このようにして DSP は誘電的性質、電気-機械的性質、光学的性質すべてについて現象論と定量的により一致を示すことが明らかとなった。

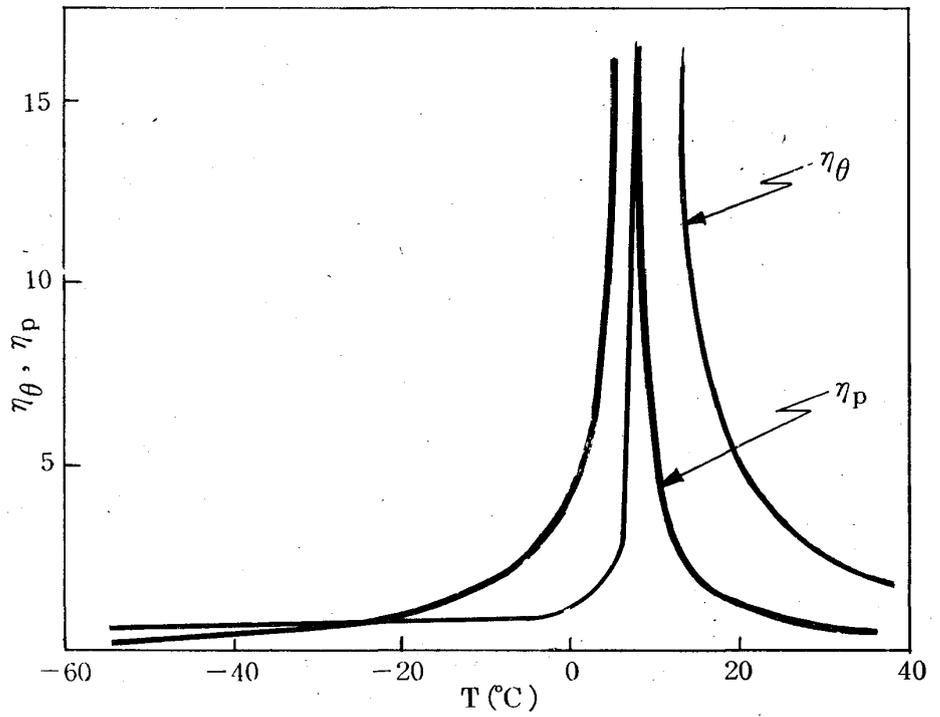


図 2

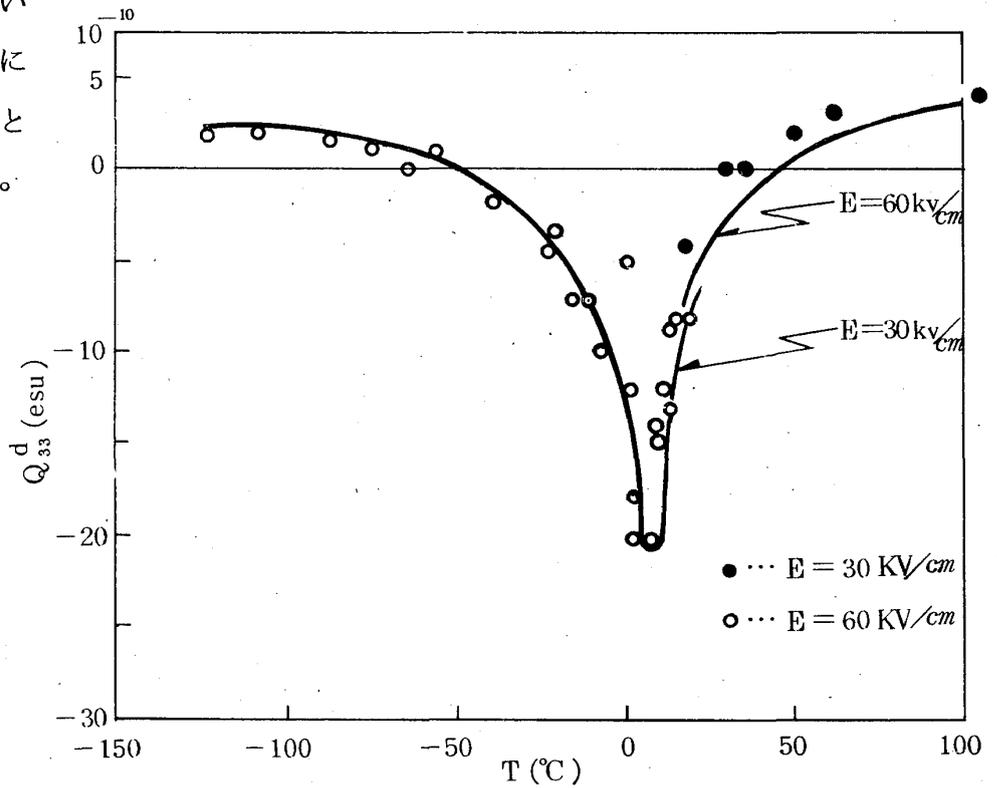


図 3

参 考 文 献

- 1) V.L. Indenbom, *Izv. A.N. USSR* 24 (1960) 1180.
- 2) V. Dvorak, *J. Phys. Soc. Japan, Suppl.* 28 (1970) 252.
- 3) A.F. Devonshire, *Phil. Mag.* 40 (1949) 1040.
- 4) 小林謙三, *日本結晶学会誌* 14 (1972) 285.
- 5) G. Shirane, R. Pepinsky and B.C. Frazer, *Acta Cryst.* 9 (1956).
- 6) E. Nakamura, T. Mitsui and J. Furuichi, *J. Phys. Soc. Japan* 18 (1963) 1477.
- 7) J.D. Axe, B. Dorner and G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.* 26 (1971) 519.
- 8) A. Sawada and Y. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan* 33 (1970) 1071.
- 9) M. Tokunaga and T. Matsubara, *Progr. Theor. Phys.* 36 (1966) 857.
- 10) K.K. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Japan* 24 (1968) 497.
- 11) E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid and H. Stossel, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 1404.
- 12) 例えば, H.E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (1971) p.98.
- 13) J. Kobayashi and E. Ascher, *Phys. Lett.* 38A (1972) 47.
- 14) L.D. Landau, *Soviet Phys.* 11 (1937) 545.
- 15) J. Kobayashi, Y. Enomoto and Y. Sato, *Phys. Status Solidi (b)* 50 (1972) 335.
- 16) H. Maruyama, Y. Tomiie, I. Mizutani, Y. Yamazaki, Y. Uesu, N. Yamada and J. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Japan* 23 (1967) 899.
- 17) I. Mizutani, Y. Yamazaki, Y. Uesu, N. Yamada, J. Kobayashi, H. Maruyama and Y. Tomiie, *J. Phys. Soc. Japan* 23 (1967) 900.