

17. チタン酸バリウムの圧電効果

齊 藤 啓 一

圧電効果は、結晶に圧力を加えるとその大きさに比例して、電場が生じる現象であるが、ここでは、結晶に電場を書けると格子に歪が生じる逆圧電効果からその比例定数である圧電定数を計算する。なお、チタン酸バリウムの各相のうち、tetragonal相とcubic相に限って議論する。

圧電効果は、従来、電気分極 P と応力 X に関する自由エネルギーの展開による現象論的説明がなされてきた。これに対するKinase, Takahasiによる双極子理論（以下 $K-T$ 理論）ではTiイオンの相対変位による双極子相互作用が圧電現象のみならず、強誘電性の本質であると指摘し、定量的な成果を得た。しかし、全イオン変位を考慮する議論はなされていないので、今回は、 $K-T$ 理論をTiイオンのみならず、構成イオン全体に着目して、結晶エネルギーをまず、外場のない状態で、

$$U = U_1 + U_2 + U_3$$

と記す。ここで、 U_1 はイオンシフトがない時の格子エネルギーで、Madelung, van der Waals', overlapの各エネルギーの和である。 U_2 はイオンシフトがある時のvan der Waals' overlapの各エネルギーのイオンの相対変位による変化分を示す。原点は横の酸素である。 U_3 は双極子相互作用エネルギーである。これに各変数による平衡条件 $dU/d(\text{変数})$ をとって、イオンの自発変位と格子の自発変形が求められる。結果を図1、図2に示す。

次に、結晶に外場をかけると各イオンは強制変位を受け、同時に格子も変形する。このもとでのエネルギー表示は

$$U_\epsilon = U + U_{\epsilon,xt} + U_{\epsilon,oi}$$

とかける。 $U_{\epsilon,xt}$ は外場によるイオンの強制変位エネルギー、 $U_{\epsilon,oi}$ は構成イオンの分極エネルギーである。この時、各イオン変位、格子変形率をそれぞれ、

$$X_i = X_i^0 + \xi E, \quad \Delta_i = \Delta_i^0 + d_{3,i} E$$

とおく。 $(i=Ti, Ba, O_x, j=x, y) U_\epsilon$ に関する平衡条件と、自発変位、自発変形を考慮に入れることにより、微視的な視点にたった圧電定数を決定することができる。

なお、温度変数として、双極子相互作用に現れる有効電荷を相当させている。

