

3. BaTiO₃の自発分極と圧電性

古 谷 充

チタン酸バリウムはペロフスカイト型の構造をもち、変位型の強誘電体として知られている。120°Cに強誘電相転移点をもち、120°C以上ではCubicの常誘電相、120°C以下0°Cまではtetragonalの強誘電相となる。ここではkinaseらによる従来のTiの位置が変位する双極子モデルではなく、Ti、Ba、Oのそれぞれが変位するモデルを考える。そこでまず第一に強誘電相における自発変位と自発変形を求める。これには外電場がかかっていない状態でポテンシャル

$$U = U_1 + U_2 + U_3$$

を求める。ただし U_1 はクーロン、ファンデルワールス、オーバーラップエネルギーの和であり、 U_2 はイオン変位によるファンデルワールス、オーバーラップエネルギーの増加分、 U_3 は双極子相互作用エネルギーである。このエネルギーはイオンシフト x_i ($i = \text{Ti, Ba, O}$) (ただし横の酸素を原点にとった場合の各イオンの変位) と d_j ($j = x, y$) (x, y 方向の格子変形率) の関数として表わすことができる。そこで

$$\partial U / \partial x_i = 0, \quad \partial U / \partial d_j = 0$$

なる5つの連立方程式の解を求めることで、自発変位 x_i^s 、自発変形 d_j^s を求めることができる。

次に圧電定数を計算する。ここではいわゆる逆圧電定数、つまり格子変形の外電場に対する比例定数を求めることである。ここでのポテンシャルは

$$U_E = U + U_4 + U_5$$

とされる。ただし、 U_4 は外場によるイオンの強制変位エネルギー、 U_5 は構成イオンの分極エネルギーである。そこで

$$\partial U_E / \partial x_i = 0, \quad \partial U_E / \partial d_j = 0$$

の式に

$$x_i = x_i^s + \xi_i E, \quad d_j = d_j^s + d_{ij} E$$

を代入すること、 ξ_i 、 d_{ij} がそれぞれ求められる。

以上求めた x_i^s 、 d_j^s 、 ξ_i 、 d_{ij} はTi、Ba、Oの有効電荷をそれぞれ2e、e、-eとしたとき、Tiの関数として求めることができる。この e は統計力学的平均を代入したもので、温度に依存するものである。これらの計算結果を用いて、誘電率等の物理量を計算することができる。