

## 強誘電体における不安定機構

藤井 勝彦・山下 俊明\*

岡山理科大学総合情報学部コンピュータシミュレーション学科

\*岡山理科大学大学院総合情報研究科修士課程シミュレーション科学専攻

(2006年9月4日受付、2006年11月6日受理)

強誘電体結晶の不安定化（ソフト化）が有限温度の変分法を用いて研究されている。結晶中のイオン間相互作用ポテンシャルとして Morse 型ポテンシャルが採用される。試行ポテンシャルは分子場を伴った非調和振動子 ( $Au^4+Bu^2$ , AとBは温度に依存する) によって表される。温度が上昇するとき、調和性の衰退と非調和性の成長につれて不安定化が起こり、強誘電的秩序が不安定化の傾向を抑制することを示す。

### 1. Introduction

2原子イオン結晶に対する有名な関係式  $\epsilon(0)/\epsilon(\infty)=\omega_L^2/\omega_T^2$  が Lyddane, Sachs, Teller (LST) によって見出された。<sup>1)</sup>  $\epsilon(0)$ と $\epsilon(\infty)$ は静的および高振動数での誘電率を表し、 $\omega_L$ と $\omega_T$ はそれぞれ縦波と横波の光学モードの角振動数を意味する。ソフトモードの概念は L S T 関係式の結果として Cochran によって提案された。これは $\epsilon(0)$ がキュリー則に従った変化をするということが $\omega_T^2 \propto T - T_i$ と表される横波光学モードが存在することを主張する。<sup>2-3)</sup> 彼はこの不安定化がイオン間の短距離反発力と Lorentz 場との相殺によって起こるということを殻モデルに基づいて現象論的に提案した。そのとき、これらの力は温度に依存してもよいことが仮定されている。ソフトモードの出現について最初の決定的な実験の検証は Barker と Tinkham による赤外線を用いた SrTiO<sub>3</sub> 結晶の研究である。<sup>4)</sup>

非調和振動子系における熱力学的な量が正確に計算されて以来、強誘電体の構造相転移の研究は、特に動的感受率について盛んに行われてきた。<sup>5-8)</sup> 我々は、前の論文で強誘電的秩序の無いときの結晶の不安定メカニズムを研究した。<sup>7)</sup> 本論文では強誘電的秩序が不安定現象にどのような影響を及ぼすかを研究し、イオン間相互作用ポテンシャルの特有定数を用いてソフトモードの振動数を表すことを目的とする。

有限温度の変分法を適用するにあたり、<sup>8)</sup> 強誘電的相互作用の存在する非調和振動子系が試行ポテンシャルとして採用されている。最初に、強誘電的秩序パラメータと転移温度が平均場近似を用いて得られる。次に、実際の結晶ポテンシャルとして Morse 型ポテンシャルが用いられているが、その平均値は試行ポテンシャルのもとに計算される。最後に、試行ポテンシャル中に含まれた温度変化する変分パラメータの最適値が結晶の自由エネルギーを最小にする変分問題として導出される。

結晶は強い非調和性があるときのみソフト化を起こし、強誘電的秩序がソフト化を抑制することが見出される。強誘電的秩序の消失する温度とソフト化が起こる温度が等しいという条件のもとで、従来の振動子系で習慣的に導入される強誘電的相互作用の大きさが物質ごとに違う Morse 型結晶ポテンシャルの固有の定数によって評価できることが示される。

### 2. 公式化と結果

有限温度の変分法を強誘電体の不安定化を解析するために用いるとき、強誘電的相互作用をもった非調和振動子系を試行ポテンシャルとして採用するのが適している。強誘電的相互作用の大きさを  $J$ 、配位数を  $z$  とする。イオン変位  $u_i$  と  $u_j$  に対する試行ポテンシャルは次式で表される。

$$V_{rr} = A(u_i^4 + u_j^4) + B(u_i^2 + u_j^2) - \gamma(u)(u_i + u_j) + \frac{1}{2} \gamma(u)(\langle u_i \rangle + \langle u_j \rangle), \quad (1)$$

ただし  $\gamma = Jz$  である。分子場の重複が最後の項で補正されている。

$G(T, \phi)$ を次式によって定義する。

$$\int_{-\infty}^{\infty} du \exp\left[-\frac{V_0}{k_B T} + \phi u\right] \equiv \exp[G(T, \phi)], \quad (2)$$

$$V_0 = Au^4 + Bu^2, \quad (3)$$

ここで $\phi = \gamma \langle u \rangle / k_B T$ である。 $G(T, \phi)$ は次式のように $\phi^2$ に対して級数展開できる。

$$G(T, \phi) = G(T, 0) + \frac{\langle u^2 \rangle_C}{2!} \phi^2 + \frac{\langle u^4 \rangle_C}{4!} \phi^4 + \dots \quad (4)$$

$G(T, 0)$ はポテンシャル $V_0$ に対する分配関数に対応する。運動エネルギーは本研究では意味をなさないので省略する。

$$G(T, 0) = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) \left(\frac{B t^{1/2}}{2A}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{2\delta}{t^{1/2}} + \frac{1}{2t} + \dots\right), \quad (5)$$

$t \equiv 4Ak_B T / B^2$ と定義されている。 $\Gamma$ はガンマ関数であり、 $\delta \equiv \Gamma(3/4) / \Gamma(1/4) = 0.338$ である。式(5)は $t \gg 1$ に制限されるときに与えられる表式である事に注意が必要である。本論文ではソフト化現象が起こらない $t \ll 1$ の場合を議論しない。強誘電的秩序のない場合( $\langle u \rangle = 0$ )、6次までのキュムラント $\langle \dots \rangle_C$ が次式によって与えられる。

$$\langle u^2 \rangle_C = \langle u^2 \rangle_0,$$

$$\langle u^4 \rangle_C = \langle u^4 \rangle_0 - 3 \langle u^2 \rangle_0^2, \quad (6)$$

$$\langle u^6 \rangle_C = \langle u^6 \rangle_0 - 15 \langle u^4 \rangle_0 \langle u^2 \rangle_0 + 30 \langle u^2 \rangle_0^3.$$

モーメント $\langle \dots \rangle_0$ はポテンシャル $V_0$ のもとでの平均値を意味し、次式のように定義されている。

$$\langle X(u) \rangle_0 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} du X(u) \exp\left[-\frac{V_0}{k_B T}\right]}{\int_{-\infty}^{\infty} du \exp\left[-\frac{V_0}{k_B T}\right]}. \quad (7)$$

任意のモーメント $\langle u^{2n} \rangle_0$ は最低次のモーメント

$$\langle u^2 \rangle_0 = \frac{B}{2A} \left[ \delta t^{1/2} - \frac{(1-4\delta^2)}{2} + 4\delta^3 \frac{1}{t^{1/2}} + \dots \right]. \quad (8)$$

から容易に得ることができる。奇数次のモーメントはない。 $\langle u^2 \rangle_0$ の温度変化から、エネルギー等分配則が非調和効果によって破られていることがわかる。より高次のキュムラントの温度依存性については次式で与えられる。

$$\langle u^4 \rangle_C = -\frac{(12\delta^2-1)B^2}{16A^2} t + \frac{\delta(1-6\delta^2)B^2}{2A^2} t^{1/2} - \frac{(144\delta^4-16\delta^2+1)B^2}{16A^2} + \dots, \quad (9)$$

$$\langle u^6 \rangle_C = \frac{3\delta(10\delta^2-1)B^3}{8A^3} t^{3/2} + \frac{(720\delta^4-144\delta^2+5)B^3}{32A^3} t + \dots.$$

強誘電的秩序をもつ試行ポテンシャル  $V_{tr}$  のもとで得られる  $u$ 、 $u^2$ 、 $u^4$  の平均値は  $G(T, \phi)$  を用いて導出できる。

$$\langle u \rangle = \frac{dG}{d\phi}, \quad (10)$$

$$\langle u^2 \rangle = \frac{d^2G}{d\phi^2} + \left( \frac{dG}{d\phi} \right)^2, \quad (11)$$

$$\langle u^4 \rangle = \frac{d^4G}{d\phi^4} + 4 \frac{d^3G}{d\phi^3} \frac{dG}{d\phi} + 3 \left( \frac{d^2G}{d\phi^2} \right)^2 + 6 \frac{d^2G}{d\phi^2} \left( \frac{dG}{d\phi} \right)^2 + \left( \frac{dG}{d\phi} \right)^4. \quad (12)$$

強誘電的秩序パラメータ  $\langle u \rangle$  は式 (10) に式 (4) を代入して得られ、次式から導出することができる。

$$\langle u \rangle \left( 1 - \frac{\gamma}{k_B T} \langle u^2 \rangle_C \right) = \frac{\langle u^4 \rangle_C}{6} \left( \frac{\gamma}{k_B T} \right)^3 \langle u \rangle^3 + \dots \quad (13)$$

強誘電体の転移温度は次式によって与えられる。

$$k_B T_C = \frac{\delta^2 \gamma^2}{A} \left( 1 - \frac{1-4\delta^2}{2\delta^2} \frac{B}{\gamma} \right), \quad (14)$$

ただし、 $\gamma \gg B$  である。転移温度の近傍における  $\phi^2$  は次式によって与えられる。

$$\phi^2 = \frac{24A}{(12\delta^2-1)\gamma} \frac{k_B T_C - k_B T}{k_B T}. \quad (15)$$

$u^2$ 、 $u^4$ の平均値は次式によって表される。

$$\langle u^2 \rangle = \langle u^2 \rangle_C + \left( \langle u^2 \rangle_C^2 + \langle u^4 \rangle_C / 2 \right) \phi^2 + \dots, \quad (16)$$

$$\langle u^4 \rangle = \langle u^4 \rangle_C + 3 \langle u^2 \rangle_C^2 + \left( \langle u^6 \rangle_C / 2 + 7 \langle u^4 \rangle_C \langle u^2 \rangle_C + 6 \langle u^2 \rangle_C^3 \right) \phi^2 + \dots. \quad (17)$$

$\langle u^2 \rangle$ と $\langle u^4 \rangle$ の温度変化から  $V_0$  の平均値は次式によって与えられる。

$$\langle V_0 \rangle = \frac{B^2}{16A} t + \frac{\delta B^2}{4A} t^{1/2} - \frac{(1-4\delta^2)B^2}{8A} + \left( \frac{\delta B^3}{32A^2} t^{3/2} - \frac{\delta^3 B^3}{8A^2} t^{1/2} \right) \phi^2. \quad (18)$$

式(18)に式(13)から求められる $\langle u \rangle$ を用いれば $\langle V_{tr} \rangle$ を得る。試行系におけるイオン対あたりの自由エネルギーは次式によって与えられる。

$$F_{tr} = -2k_B T G(T, \phi) = -\frac{B^2}{2A} t [\ln Z_{tr} + g], \quad (19)$$

ここで、 $\ln Z_{tr}$ と $g$ は次式である。

$$\ln Z_{tr} = \frac{1}{4} \ln \frac{B^2}{4A^2} t - 2\delta \frac{1}{t^{1/2}} + \frac{1-4\delta^2}{2} \frac{1}{t} + \frac{8\delta^3}{3} \frac{1}{t^{3/2}}, \quad (20)$$

$$g = \frac{\langle u^2 \rangle_C}{2!} \phi^2 - \frac{B^2 t}{8\gamma A} \phi^2 + \frac{\langle u^4 \rangle_C}{4!} \phi^4 + \dots. \quad (21)$$

以上で試行系に必要な熱力学的な量はすべて得られた。

実際の結晶ポテンシャルとして、Morse型のポテンシャルを採用する。

$$V_M = D \{ \exp[-2\alpha(x-x_0)] - 2\exp[-\alpha(x-x_0)] \}, \quad (22)$$

右辺第1項が斥力、第2項が引力に相当する。 $D$ はポテンシャルの深さ、 $x_0$ はポテンシャルの最小値の位置を意味し、 $x$ は隣接しているイオン $i$ と $j$ の間の距離を示し、次式のように表される。

$$x = a_{ij} + u_i - u_j, \quad (23)$$

$a_{ij}$ はイオン間の平均距離である。イオン間の相互作用は $V_M$ の中に含まれている。試行ポテンシャル $V_{tr}$ の下での結晶ポテンシャル $V_M$ の平均値は次式によって与えられる。

$$\langle V_M \rangle = D(T) \left\{ \exp[-2\alpha(a_{ij} - x_0(T))] - 2 \exp[-\alpha(a_{ij} - x_0(T))] \right\}, \quad (24)$$

ここで、 $D(T)$ と $x_0(T)$ は次式のようなになる。

$$D(T) = D \exp \left[ -2 \left( \langle u^2 \rangle_C + \frac{1}{2} \langle u^4 \rangle_C \phi^2 \right) \alpha^2 - \frac{7}{6} \left( \langle u^4 \rangle_C + \frac{1}{2} \langle u^6 \rangle_C \phi^2 \right) \alpha^4 \right], \quad (25)$$

$$x_0(T) = x_0 + 3 \left( \langle u^2 \rangle_C + \frac{1}{2} \langle u^4 \rangle_C \phi^2 \right) \alpha + \frac{5}{4} \left( \langle u^4 \rangle_C + \frac{1}{2} \langle u^6 \rangle_C \phi^2 \right) \alpha^3. \quad (26)$$

$V_M$ の中の $D$ と $x_0$ を $D(T)$ と $x_0(T)$ に置き換えたポテンシャルが実効的なポテンシャル $V_B$ と考えられる。イオン間の平均距離 $x_0(T)$ は温度の上昇と共に長くなり、実効ポテンシャルの深さ $D(T)$ は温度の上昇とともに浅くなるのが分かる。格子振動における熱振幅の増大が実効ポテンシャル $V_B$ を浅くし、この結果が熱振幅をさらに増大するようにフィードバックされ、最終的に結晶は不安定になると理解される。

結晶中のイオン対あたりの自由エネルギーは次式のように近似される。

$$F = F_r - \langle V_r \rangle + z \langle V_M \rangle, \quad (27)$$

平均操作は試行ポテンシャル $V_{tr}$ のもとで実行される。 $\partial F / \partial a_{ij} = 0$ から $a_{ij} = x_0(T)$ と $\langle V_M \rangle = -D(T)$ が導出される。変分パラメータ $A$ の最適値が自由エネルギーの変分式から得られ、強誘電的な転移温度( $k_B T_c \sim \delta^2 \gamma^2 / A$ )近傍の $A$ に対する表式は次式によって表される。

$$A = \frac{49\delta^2 \alpha^4 k_B T}{4} + \frac{7(12\delta^2 - 1)\alpha^2 B}{4} \left( 1 - a \frac{\gamma}{B} \right), \quad (28)$$

$$a = \frac{384\delta^2(1 - 6\delta^2)}{(1 - 8\delta^2)(12\delta^2 - 1)}.$$

式(28)の最初の項は非調和性の度合いを与えるパラメータ $A$ が温度の上昇とともに成長することを示している。式(28)の第2項に示されているように、強誘電的相互作用 $\gamma$ は $A$ を減少させて、結晶の不安定化を抑制していることが分かる。

$\lambda \equiv \alpha^2 k_B T / 2B (\gg 1)$ に対する決定方程式は、 $\partial F / \partial A = 0$  (あるいは $\partial F / \partial B = 0$ )に式(28)を代入することによって得られる

$$\frac{k_B T}{zD} = \frac{1}{21\delta^2} \left[ 1 + c - \frac{12\delta^2 - 1}{42\delta^2 \lambda} \right] \times \exp \left\{ -\frac{12\delta^2 + 1}{42\delta^2} \left[ 1 + d - \frac{24\delta^2 - 1}{42\delta^2(12\delta^2 + 1)\lambda} \right] \right\}, \quad (29)$$

ただし $c$ と $d$ は次式である。

$$c = \frac{64\delta^2(1-6\delta^2)}{7(1-8\delta^2)} \frac{\gamma}{\alpha^2 k_B T_C}, \quad d = \frac{128\delta^2(1-6\delta^2)}{7(144\delta^4-1)(1-8\delta^2)} \frac{\gamma}{\alpha^2 k_B T_C}. \quad (30)$$

結晶の不安定化温度  $T_i$  は、調和振動子のバネ定数に相当する  $B$  がゼロになる、すなわち式 (29) で  $\lambda$  が発散する温度で定義される。次式のように与えられる。

$$\frac{k_B T_i}{zD} = \frac{1+c}{21\delta^2} \exp\left[-\frac{12\delta^2+1}{42\delta^2}(1+d)\right]. \quad (31)$$

式(29)と式(31)から結晶の不安定化温度近傍の  $B$  の温度依存性が次式によって与えられる。

$$B = \alpha^2 k_B (T_i - T) \frac{882\delta^4(1+c)}{504\delta^4 - 66\delta^2 + 1 - c}. \quad (32)$$

式(28)と式(32)で示されるように、結晶の不安定化は温度の増大とともに調和性の衰退と非調和性の成長によって起こることがわかる。

ソフトモードの振動数を次の式を用いて評価する。

$$\omega^2 = A \langle u^2 \rangle + B. \quad (33)$$

式(33)に式(16)、(28)、(32)を代入すると次式を得る。(複雑化を避けるために  $\gamma=0$  とした)

$$\omega^2 = \frac{441(3+4\delta^2)\delta^4}{2(504\delta^4 - 66\delta^2 + 1)} \alpha^2 k_B \left\{ \frac{zD}{21\delta^2 k_B} \exp\left[-\frac{12\delta^2+1}{42\delta^2}\right] - T \right\}. \quad (34)$$

この結果は、ソフトモードの振動数を  $\omega^2 = C(T - T_i)$  と表したとき、「パラメータ  $C$  と  $T_i$  がイオン間の相互作用を用いて計算する問題がまだ残っている」<sup>9)</sup> という Cowley の指摘に答えている。すなわち、 $\omega^2$  と  $T_i$  が結晶ポテンシャルの定数  $\alpha$  と  $D$  で表されている。

強誘電的転移温度がソフト化の温度と等しいという条件の下で、強誘電的相互作用定数  $J$  は Morse 型結晶ポテンシャルの固有な定数によって表示できる。 $T_c = T_i$  (式(14)と(31)) の関係を用いると次式を得る。

$$\frac{\delta^2 \gamma}{A} = zD \frac{1+c}{21\delta^2} \exp\left[-\frac{12\delta^2+1}{42\delta^2}(1+d)\right]. \quad (35)$$

強誘電的相互作用と結晶ポテンシャルの間の関係は式(35)の中の  $A$  を不安定化温度における値  $A(=49\delta^2(2k_B T_i/4))$  を代入することによって得られる。

$$\gamma = \frac{\alpha^2 zD(1+c)}{6\delta^2} \exp\left[-\frac{12\delta^2+1}{42\delta^2}(1+d)\right]. \quad (36)$$

このように、式(31)によって与えられる不安定化温度  $T_i$  は  $c$  と  $d$  が  $1/\gamma$ 、 $D$  が  $\gamma$  に比例するので、 $\gamma$  の増大

とともに高くなるということが分かる。強誘電的相互作用 $-Ju_i u_j$ が Morse 型結晶ポテンシャル  $V_M$  に対して  $u_i - u_j$  の級数展開をして第 2 項と比較されるとき、それらの間の対応は次式のように得られる。

$$\gamma = 2\alpha^2 zD. \quad (37)$$

結晶ポテンシャルの係数  $D$  が実際の温度変化を表している  $D(T)$  に置き換えられるとき、強誘電的相互作用の実際の大きさが温度の増大につれて下がること分かる

### 3. Summary

Cochran によって提案された強誘電的相転移におけるソフトモードの概念は有限温度の変分法を用いることによって微視的観点から解析された。彼は、ソフト化の説明において、短距離力と長距離力が温度とともに変化すると仮定して、それらが転移温度で相殺すると提言した。本研究の理論では、非調和振動子によって記述される試行ポテンシャルの変分パラメータと Morse 型ポテンシャルによって表される結晶のポテンシャルが温度とともに変化する結果が必然的に出てくる。

試行系におけるイオン変位の 2 乗の平均値 $\langle u^2 \rangle$ は温度の増加とともに大きくなり、結晶ポテンシャルは実質的に浅くなる。この結果が $\langle u^2 \rangle$ を増加させるようにフィードバックされ、最終的に結晶は不安定化に向かう。結晶の不安定化は調和性が衰退し、非調和が温度の増加と共に成長するような温度領域で起こる。

結晶の不安定化（ソフト化）は強誘電的秩序によって抑制されることが分かった。不安定化温度近傍のソフトモードの振動数は Morse 型ポテンシャルの固有の定数を用いて表された。また、振動子モデルについて現在考えている強誘電的相互作用定数は物質に依存する Morse 型結晶ポテンシャルによって評価された。本論文では、結晶ポテンシャルを指数関数で表しているため、長距離的性質を持つ引力まで短距離力で記述している。今後、この点の改良を試みる予定である。

### 参考文献

- 1) R.H.Lyddane, R.G.Sachs and E.Teller: Phys. Rev. 59(1941)673.
- 2) W.Cochran: Phys. Rev. Lett. 3(1959)421.
- 3) W.Cochran: Ferroelectrics 35(1981)3.
- 4) A.S.Barker and M.Tinkham: Phys. Rev. 125(1962)1527.
- 5) Y.Onodera: Prog. Theor. Phys. 44(1970)1477.
- 6) Y.Nakajima and S.Naya: J. Phys. Soc. Jpn63(1994)3619.
- 7) K.Fujii and Y.Aikawa: Phys. Rev. 63(2001)104107.
- 8) N.S.Gills and T.R.Koehler: Phys. Rev. B4(1971)3971.
- 9) R.A.Cowley: Ferroelectrics 53(1984)27.

# Instability Mechanism in Ferroelectrics

*Katsuhiko FUJII and Toshiaki YAMASHITA\**

*Department of Computer Simulation, Faculty of Informatics*

*\*Graduate School of Informatics*

*Okayama University of Science,*

*1-1 Ridai-chou, Okayama 700-0005, Japan*

(Received September 4, 2006; accepted November 6, 2006)

The instability (softening) of the ferroelectric crystal is studied in the variational method at finite temperature. The Morse type potential is adopted as the interaction potential between ions in the crystal. The trial potential is represented by the anharmonic oscillator ( $Au^4 + Bu^2$ , where  $A$  and  $B$  may depend on temperature) in the molecular field. It is shown that the instability takes place as the harmonicity declines and the anharmonicity grows up with increasing temperature and the ferroelectric order suppresses the tendency of instability.

**Keywords:** ferroelectric; instability; soft mode; variational method.