

第 7 回

応用物理学実験

題目	強誘電体ヒステリシス曲線
----	--------------

氏 名 : 西原 翔

学 籍 番 号 : 1522068

学部学科学年 : 理学部第一部応用物理学科3年

共同実験者:1522064 中井空弥

提出年月日:2024 年 10 月 24 日

実験実施日:2024 年 10 月 04 日

2024 年 10 月 11 日

東京理科大学理学部第1部
応用物理学教室

1 Abstract

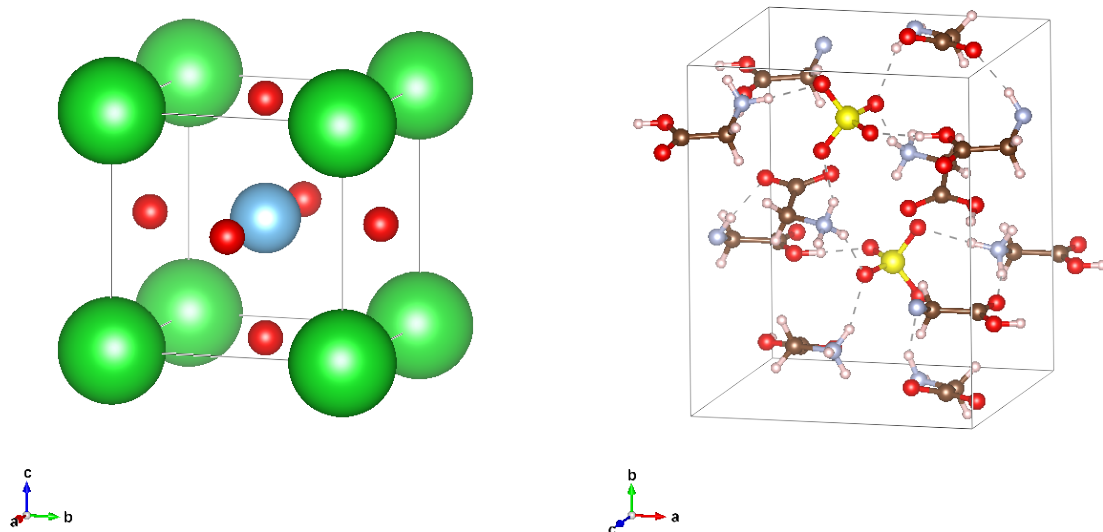
強誘電体はその自発分極の向きによって情報を保存するメモリとしてや、コンデンサとして現在役立てられている。この強誘電体の自発分極を持つという性質は温度を上げていくといずれ失われ、自発分極を持たない常誘電体へと相転移する。誘電体・強誘電体相転移をすることで知られる BaTiO_3 (BTO) と $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ (TGS) の外部電場に対する電束密度の応答を室温から相転移温度以上の温度の間で測定した。BTO は直前の状態に依存して変わるヒステリシス現象を強誘電相・常誘電相、両方において示し、TGS は強誘電相でのみ示した。この応答の違いは強誘電性の起源となる仕組みが違っていることを表している。これらの振る舞いを結晶の対称性を反映した自由エネルギーを用いて議論するランダウ理論の示す結果と比較した。また強誘電相における自発分極の簡便な導出方法を示し別の導出による結果と比較した。

2 Introduction

強誘電体は電場をかけずとも自発分極を持ち、また外部電場によってその向きを変えることができる。これはつまり不揮発性メモリとして利用することができる。またこれを用いたコンデンサはサイズに対する静電容量が大きくコンデンサとしての用途も期待できる。さらに、強誘電体はその結晶構造によるところが大きく、ひずみによって分極が変わる。これより圧力のセンサーとしても使うことができる素材である。そのためこれまでも強誘電体の性質やこれを応用したデバイスの研究が広く行われてきた。

そうした強誘電体は温度を上げていくと自発分極を持つという性質を失った常誘電体へと変化する。この相転移の様子をかけた電場への応答という点から測定していく。

今回、変位型強誘電体の代表として BTO, 規則不規則型強誘電体の代表として TGS を測定した。前者はセラミックコンデンサとして、後者は圧電センサーとして利用されている素材である。これら素材の結晶学的な性質をまとめる。



(a) BaTiO_3 の立方晶ペロブスカイト構造。空間群は $Pm\bar{3}m$, 格子定数は $a = 4.04 \text{ \AA}$ 。緑色が Ba, 青色が Ti, 赤色が O を表している。
(b) $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ の構造。空間群は $P2_1$, 格子定数は $a = 9.44 \text{ \AA}$, $b = 12.63 \text{ \AA}$, $c = 5.71 \text{ \AA}$, $\beta = 110^\circ$ 。cif データ [1] をもとに作成した。黄色と赤色の四面体が硫酸イオン、その他の黒色と青色からなる構造がグリシンである。

図 1: 今回測定した試料の結晶構造。VESTA[2] を用いて作成した。

2.1 試料の結晶構造

BaTiO₃

BaTiO₃ はペロブスカイト型酸化物 ABO₃ の一種であり、BTO と略される。理想的な立方晶ペロブスカイトの構造は金属原子 A が単位胞の各頂点、金属原子 B が単位胞の体心位置、酸素 O が面心位置を占有しているような構造である (図 1a)。A 原子と B 原子を置換することで格子定数や電子密度を変えることができ、物性を変え様々な機能を持たせることができる構造である。ただ、構成する金属原子や環境の温度・圧力によっては BO₆ の正八面体が傾いたり歪みが生じ、対称性の異なる結晶構造になる。BTO は絶対零度の基底状態から温度を上げていくと順に菱面体晶 (*R3m*), 直方晶 (*Amm2*), 正方晶 (*P4mm*), 立方晶 (*Pm3m*) へと変化する。

(NH₂CH₂COOH)₃ H₂SO₄

(NH₂CH₂COOH)₃ SO₄ は TGS と略され、アミノ酸であるグリシン NH₂CH₂COOH 3 つと硫酸 H₂SO₄ が集まったものである。(図 1b)。空間群は *P2₁*, 格子定数は $a = 9.44 \text{ \AA}$, $b = 12.63 \text{ \AA}$, $c = 5.71 \text{ \AA}$, $\beta = 110^\circ$ の単斜晶の結晶である。これは *b* 軸方向に沿って硫酸イオンとグリシンの層、アミノ基にプロトンがくっついているグリシン 2 つの層が水素結合によって交互に積層している構造である。

3 Methods

試料に E の電場をかけたときの試料中の電束密度 D_x の大きさを測定する回路の模式図は図 2 である。実際にはアンプ等が入っているが物理量の測定の仕組みにかかわる部分を抜き出している。 C_x がサンプルの静電容量、 C_s が標準コンデンサの静電容量で $C_s \gg C_x$ になるように標準コンデンサを選んである。50 Hz の三角波を入力として、これを記録するためにオシロスコープの Ch.1 で記録する。この 50 Hz の周期的な入力ではあるが、誘電体の配向分極と共鳴する振動数は 1kHz 程度のオーダーである (2OB 実験: 複素インピーダンス測定) のでこの入力は直流入力だとみなすことができる。また、 C_s の両端の電圧差をオシロスコープの Ch.2 で記録をする。このとき、試料にかかる電圧はオシロスコープの各チャンネルに入力される電圧を $V_{\text{Ch.1}}$, $V_{\text{Ch.2}}$ とすると、コンデンサ回路の電荷保存則より試料にかかる電圧 V_x と標準コンデンサにかかる電圧 $V_{\text{Ch.2}}$ は

$$V_x = \frac{C_s}{C_s + C_x} V_{\text{Ch.1}} \simeq V_{\text{Ch.1}} \quad (1)$$

$$V_{\text{Ch.2}} = \frac{C_x}{C_s + C_x} V_{\text{Ch.1}} \simeq \frac{C_x}{C_s} V_x \quad (2)$$

というように書ける。ここでコンデンサ表面の電荷と電束密度の間のガウスの法則により、平行版コンデンサの面積を A として

$$C_x V_x = Q_x = D_x A \quad (3)$$

というように書ける。そして試料にかかっている電場の大きさは平行版コンデンサの厚さを d として $E = V/d$ と書ける。これらをまとめると

$$E = \frac{1}{d} V_{\text{Ch.1}}, \quad D_x = \frac{C_s}{A} V_{\text{Ch.2}} \quad (4)$$

というようになり、オシロスコープの XY モードで表示させることで試料に電場 E をかけたときの試料中の電束密度 D_x の関係を表示・記録することができるのがわかる。

電束密度 D_x の温度依存性を見るため、実際の系では C_x は熱電対温度計と共に炉の中に入れ測定した。

4 Results (TGS)

TGS に自発分極の向きである [010] 方向に電場を加えたときの電束密度の振る舞いの測定結果を見ていく。ただし、ここでのデータはオシロスコープの測定ノイズやバルクハウゼン効果を無視するため、移動平均を取って平均値が 0 になるよう

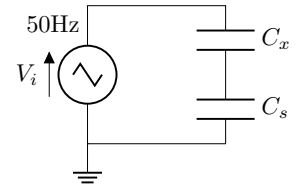


図 2: 電場に対する試料の電束密度の応答を調べる回路 (Sawyer-Tower 法)。 C_x がサンプルの静電容量、 C_s は標準コンデンサの静電容量。入力は 50 Hz の三角波。オシロスコープの Ch.1 で入力三角波の電圧を、Ch.2 で C_s の両端の電圧差を測定することで試料にかけた電場 E に対する応答である電束密度 D を測定できる。

に平行移動をしてある。図3は試料を特定の温度に保ったまま、入力電場の最大値を変えたときのヒステリシス曲線の様子である。電場の最大値が小さいときにはヒステリシス曲線の形が平行四辺形のような形からなめった形となっている。試料の自発分極の向きが入力電場の向きと揃うことなく電場が小さくなってしまうことが原因と考えられる。どれほど最大電場がどれほどの電場をかければよいかを考える。自発分極が入力電場と揃うのに必要な電場の強さは一定であるため、十分な電場がかかっているときには保持電場と最大電場の比 E_c/E は徐々に小さくなっていく。実際にこれをプロットしたのが図4である。点線を境目に E_c/E の値の変化の仕方が変わっていることから、TGS でヒステリシス曲線を見るとなったときには 5 kV/cm 以上の電場をかければよいとわかる。

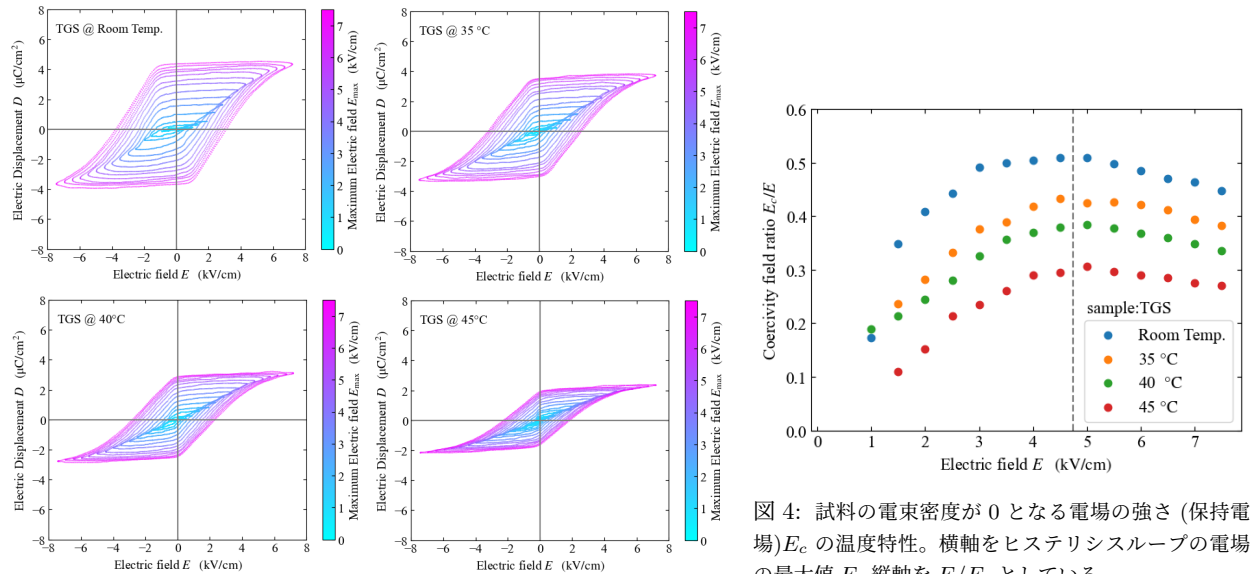


図4: 試料の電束密度が0となる電場の強さ(保持電場) E_c の温度特性。横軸をヒステリシスループの最大値 E , 縦軸を E/E_c としている。

図3: 各温度において、試料にかける最大電場を変えたときのヒステリシスループ。横軸が試料にかかっている電場 E , 縦軸が試料の電束密度 D , 色がヒステリシスループの最大電場を表している。

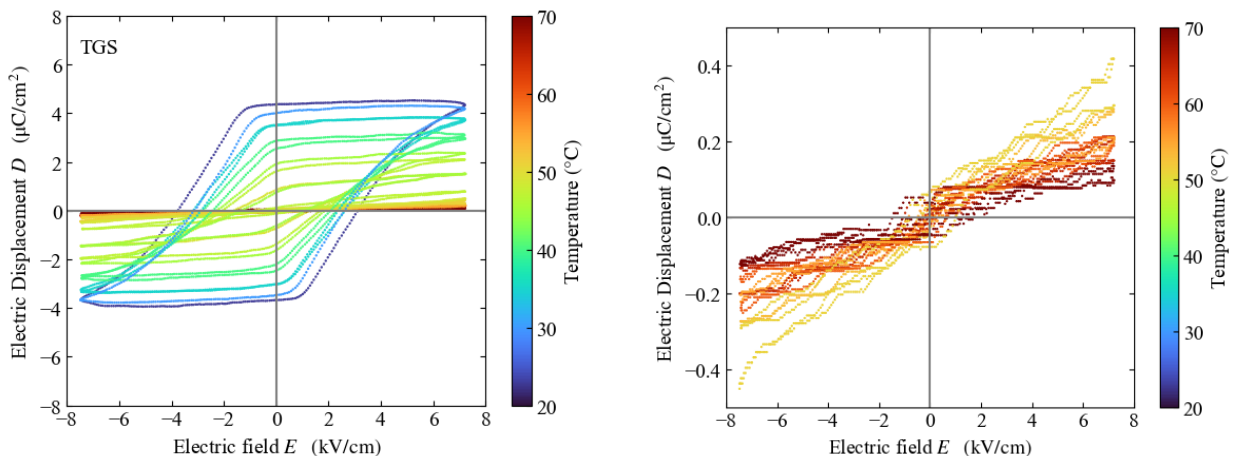


図5: 試料に書ける最大電場を 7.5 kV/cm としながら温度を変えたときのヒステリシスループの様子。色が温度を表している。50 °C 程度を境目にヒステリシスが潰れて直線状になっている。

図6: 試料に書ける最大電場を 7.5 kV/cm としながら温度を変え、直線状になる温度領域でのヒステリシスループの様子。

最大電場が 7.5 kV/cm 程度の入力電場のもとで温度を変えていったときのヒステリシスループの様子は図5のようになった。温度が上がると、ヒステリシスループがつぶれていき、50 °C を境目にヒステリシスループがつぶれて直線状になっている。これは電場をかけずとも分極が残る強誘電相から、入力電場に応じて分極が生じる常誘電相への相転移が生じている。直線状になっている部分を拡大して表示したのが図6である。おおよそ直線状になっているもの、がたつきが見られる。移動平均を取る前のデータを確認するとこれはオシロスコープのレンジ設定が悪く、分解能が足りてい

ないのが原因である。

5 Discussion (TGS)

5.1 ランダウ理論

ランダウ理論は系の自由エネルギーを系の対称性を顧慮しつつ相転移の様子を表す秩序変数を用いて表すことで、自由エネルギー最小の原理と関数の形から相転移を記述するものである。例えば反転対称のある系強磁性・常磁性相転移であれば秩序変数は磁化 M で反転対称性より自由エネルギーは M^2 の幂で書けることから

$$F = F_0 + a(T)M^2 + \frac{b(T)}{2}M^4 \dots \quad (5)$$

のように書くことができる。ただし、自由エネルギーが最小になるという条件から最高次の係数は $b(T) > 0$ でなければならない。

TGS の結晶の空間群は $P2_1$ であり、b 軸に関して自発磁化を持つ。強誘電・常誘電相転移では結晶のひずみも関わり合ってくるのが知られているのでこのひずみをヴォイトの表記を使って u_i , ($1 \leq i \leq 6$) と書くことにする。分極 p とひずみ u で表した自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F = F_0 &+ \frac{\alpha}{2}p_2^2 + \frac{\beta'}{4}p_2^4 + \frac{1}{2\chi_1}p_1^2 + \frac{1}{2\chi_3}p_3^2 + w \\ &+ (Q_{21}u_1 + Q_{22}u_2 + Q_{23}u_3 + Q_{25}u_5)p_2^2 \\ &+ (Q_{64}u_4 + Q_{66}u_6)p_1p_2 + (Q_{44}u_4 + Q_{46}u_6)p_3p_2 + \dots \end{aligned} \quad (6)$$

と書ける [3]。第 1 行目の第 3, 4 項は a 軸と c 軸の分極による項 (χ は電気感受率) 第 2, 3 行はひずみと分極の結合項である。w は弾性エネルギーでありその中身は単斜晶であることを考慮して

$$\begin{aligned} w = &\frac{c_{11}}{2}u_1^2 + \frac{c_{22}}{2}u_2^2 + \frac{c_{33}}{2}u_3^2 + \frac{c_{44}}{2}u_4^2 + \frac{c_{55}}{2}u_5^2 + \frac{c_{66}}{2}u_6^2 \\ &+ c_{13}u_1u_3 + c_{12}u_1u_2 + c_{23}u_2u_3 + c_{15}u_1u_5 + c_{25}u_2u_5 + c_{35}u_3u_5 + c_{46}u_4u_6 \end{aligned} \quad (7)$$

となる。これから平衡条件 $\partial F / \partial u_i = 0$ を使うと $u_1, u_2, u_3, u_5 \propto p_2^2$ がわかり、さらに $\partial F / \partial p_1, \partial F / \partial p_3 = 0$ を使うと $u_4, u_6, p_1, p_3 = 0$ がわかる。なので β' を取り直すことで

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2}p_2^2 + \frac{\beta}{4}p_2^4 \quad (8)$$

というように自由エネルギーを取り直すことができる。

$\partial F / \partial p_2 = 0$ の平衡条件を考えると

$$\beta p_2 \left(p_2^2 + \frac{\alpha}{\beta} \right) = 0 \quad (9)$$

となる。 $\beta > 0$ より $\alpha < 0$ であれば p_2 は有限の値を持つことがわかる。その有限の値 $p_2^2 = -\alpha/\beta$ をもとの自由エネルギーの式に入れると

$$F' = F_0 - \frac{\alpha^2}{4\beta} \quad (10)$$

より $p_2 = 0$ のときの自由エネルギーの値より小さくなることがわかる。自由エネルギー最小の原理と合わせると p_2 が有限の値を持つときにはこの値が実現されることが言える。つまり $\alpha < 0$ では結晶が b 軸方向に自発分極を持ち、 $\alpha > 0$ では自発分極を持たないことを表している。これより結晶の対称性だけで TGS が b 軸に自発分極を持つことが示せた。

簡単のため β は一定の値であるとして、 α のみが温度の依存性を持つとする。強誘電相から常誘電相へ変化する温度であるキュリー温度を T_c としたとき、 α の符号が T_c で変わるような最も単純な関数形は $\alpha = a(T - T_c)$ である。そうすると自発分極の温度依存性が

$$p_2(T) = \pm a(T - T_c)^{1/2} \quad (11)$$

であると分かる。この振る舞いは今回の測定結果 (図 8) と合致している。系の対称性からここまで説明できるのは興味深い結果である。

また、ランダウ理論によると自由エネルギーが 4 次の項までで書けるのは 2 次の相転移であることが知られる。なので TGS の相転移は 2 次の相転移であると考えられる。

5.2 保持電場 E_c の温度特性

試料の温度を変えたときのヒステリシスループの $D = 0$ との交点を調べることで保持電場 E_c の温度依存性を読み取ることができる。それをプロットすると図7のようになった。昇温過程と降温過程で振る舞いが違うのがわかる。冷却過程での温度計の示す値の様子を述べると、数値は単調に減少せずに時々上昇するような振る舞いが見られた。ゆっくり冷却をしていった場合は試料全体の温度は均一で、試料から熱が逃げていくので温度計の示す値は単調に減少していく。一方、冷却が速く試料中央と表面で温度差があるとき、表面付近にある温度計は試料の内部からの熱の流入と外部への熱の流出との両方の影響を受けるため、温度計の示す値は上下する。つまり冷却時のデータは試料自身の温度と温度計の温度のずれが大きくなっているためあまり信用できないというのがわかる。

なので昇温過程過程のデータのみを考察で考える。図7の強誘電相でのカーブを $E_c \propto (T_c - T)^a$ でフィッティングすると、 $T_c = 51.7^\circ\text{C}$, $a = 0.36$ になった。

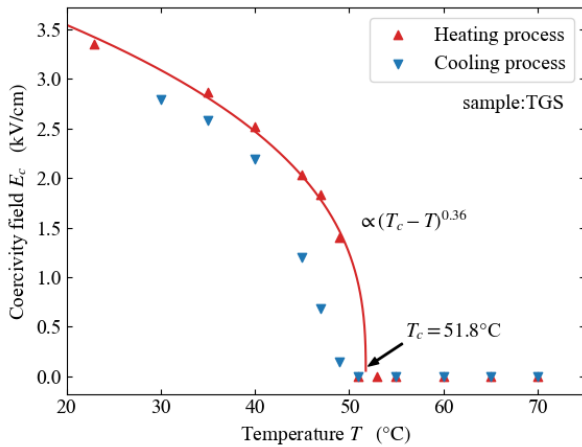


図7: 保持電場 E_c の温度依存性。昇温過程と降温過程でふるまいが違うのは測定に失敗したのが原因。

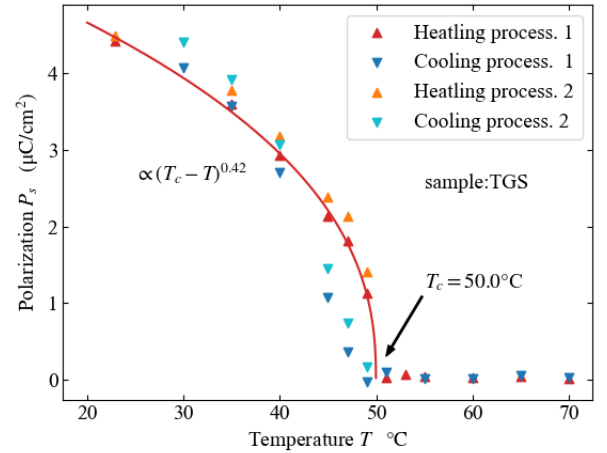


図8: 自発 P_s の温度依存性。ヒステリシスループから求める方法が2つあり(考察)それぞれの方法を1, 2としている。

この結果をランダウ理論と比較する。この系において、外場 E があるときの自由エネルギーは

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2} p_2^2 + \frac{\beta}{4} p_2^4 - p_2 E \quad (12)$$

となる。平衡条件 $\partial F / \partial p_2 = 0$ より

$$\alpha p_2 + \beta p_2^3 - E = 0 \quad (13)$$

保持電場 E_c は dp/dE が発散するような E のことである。この式を E で微分することによりこのときの分極 p_c が得られる。

$$(\alpha + 3\beta p^2) \frac{dp}{dE} = 1 \quad (14)$$

$$\rightarrow p_c^2 = \frac{-\alpha}{3\beta} \quad (15)$$

よって保持電場 E_c は

$$E_c = \alpha p_c + \beta p_c^3 = \pm \sqrt{\frac{-4\alpha^3}{27\beta}} \propto (T_c - T)^{3/2} \quad (16)$$

となる。

指数が完全に違うことから、保持電場を考える際には結晶の対称性以外の要素を取り入れなければならないことがわかる。そうしたときに考えられる要因としては試料の結晶性が悪く、不純物や欠陥を考慮しなければならないという点である。これにより分極の動き方が制限されるといったものであるが、これはバルクハウゼン効果としてヒステリシスループがわずかにがたつくといった要素として合えられると考えられるためここでは考えにくい。

ほかの要素として考えられるのは分域同士の双極子双極子相互作用によって分域の反転が生じにくくなるという機構が考えられる。分域内部の単位胞内での電子の偏りによる双極子モーメントは a 軸 c 軸平面内の隣接する単位胞にある電子との重なり積分により生じているが、分域構造のスケールでは量子力学的効果が失われ古典的な双極子双極子相互作用が支配的になる。なので外部電場を加えようとも分域同士の双極子相互作用によって反強誘電的な構造の保護が生じるため、 E_c の臨界指数がランダウ理論の予言よりも小さくなると考えられる。

この E_c 付近では分域構造が反強誘電性のように見えるという視点は興味深いものである。Ferro 的な試料であっても適切な履歴のもと E_c に相当する外場を加えるとこの近傍では antiFerro 的な振る舞いを見せることとなる。このように考えると antiFerro 的な状況でしか見つからないとされた現象が Ferro 的な物質でも引き起こすことができるため、探索できる物質が増えるのではないかと考えられる。

5.3 自発分極 P_s の求め方 1

強誘電体であることを特徴づける自発分極 P_s をヒステリシスループから求めることを考える。電束密度 D と電場 E , 分極 P の間の関係は

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (17)$$

である。これより $E = 0$ における電束密度の値が自発分極となる。しかし実際には分域構造のため、 $E = 0$ 出の電束密度 D の値は自発分極 P_s をそのまま表してはいない。そのため、工夫をする必要がある。

その方法の 1 つが E が十分大きいときから E が減少していく過程の部分を線形近似し、その直線の外挿によって求める方法である (課題 1)。 E が十分大きいときには分域構造はなく、自発分極はすべて同じ向きを向いていると考えられるので、電束密度 D と電場 E , 分極 P の間の関係式のうち P は一定となり、直線となる。なのでこの領域を線形近似すると、直線の傾きが誘電率、切片が自発分極となる。この方法を使って自発分極 P_s を求めたのが図 8 の 1 と付いているデータである。

この方法は最も素直な自発分極の導出の仕方であるが、測定データが多く、Excel で解析をするとなるとあまりにも煩雑でなおかつ線形近似を取る範囲の基準が不明瞭であることから自動化することも難しく、データ処理をする観点からはあまり良いものではないと考えられる。

5.4 ヒステリシスロス Δ の温度特性とこれを利用した自発分極 P_s の求め方

ヒステリシスループの面積 Δ はこのヒステリシスループを一周するのに必要なエネルギーである。これを求めるのに閉曲線を構成する座標 (x_n, y_n) が与えられたときにその閉曲線の内側の面積を求める公式

$$S = \frac{1}{2} \left| \sum_n (x_n y_{n+1} - x_{n+1} y_n) \right| \quad (18)$$

を利用して求めた。この公式はグリーンの公式を離散化したものに相当する。これをプロットすると図 9 のようになった。

ここでヒステリシスループの形状に注目するとおおよそ平行四辺形となっていることから

$$\Delta = 4E_c P_s \quad (19)$$

になることが期待され、実際に強誘電相で最大電場を変えたときのこの比率をプロットすると図 10 のようになる。確かに比率はほとんど 1 になっていてこの式が使えることがわかる。

つまり逆にいうとヒステリシスループの面積 Δ と保持電場 E_c を求めさえすれば自発分極 P_s の値が出ることになる。この方法で求めたのが図 8 の 2 と付いているデータである。別の方法で求めたのにも関わらず同じ振る舞いをしているのがわかる。

ヒステリシスループの面積 Δ はその試料全ての自発分極を反転させるのに必要なエネルギーのことであるので試料特有の量であり、 E_c もその試料特有の分域構造を反映した温度特性を示す。なのでこれはヒステリシスループの形状が平行四辺形からずれたときにも使えることが予想される。これは後ほど BTO の結果についてでも言及する。

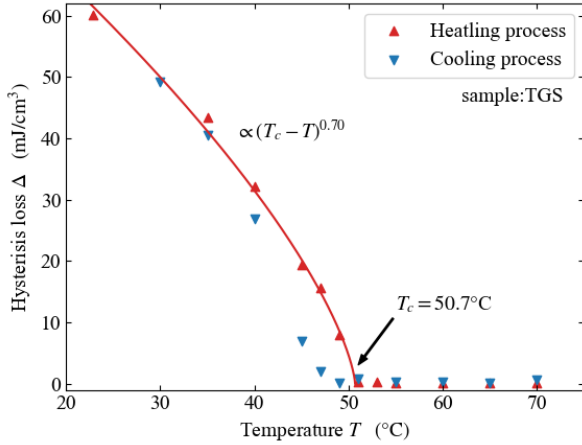


図 9: ヒステリシスループの面積 (ヒステリシスループを一周するのに必要なエネルギー) の温度特性

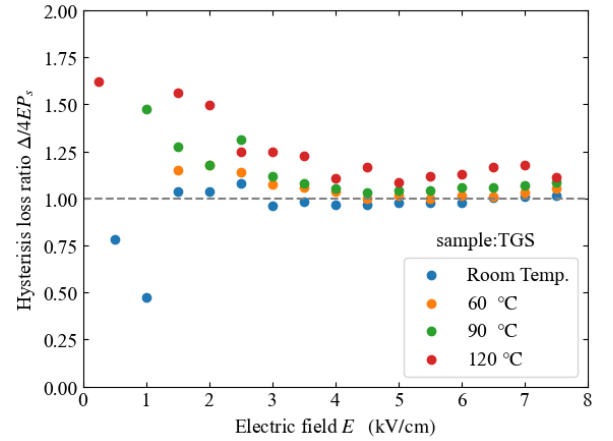


図 10: ヒステリシスループの面積 Δ と保持電場 E_c 、自発分極 P_s の間の関係。 $\Delta = 4E_c P_s$ が成り立っているのがわかる。

6 Results (BTO)

自発分極の向きが [001] の BTO に [111] 方向に電場を加えたときの電束密度の振る舞いの測定結果を見ていく。図 11 は試料を特定の温度に保ったまま、入力電場の最大値を変えたときのヒステリシス曲線の様子である。自発分極の向きと入力電場の向きが異なっているため TGS で見られた平行四辺形をせん断変形したような形となっている。どれほど最大電場がどれほどの電場をかければよいかを確認するため、TGS と同様に E_c/E の比をプロットしたのが図 12 である。BTO でヒステリシス曲線を見となったときには 0.7 kV/cm 以上の電場をかければよいとわかる。

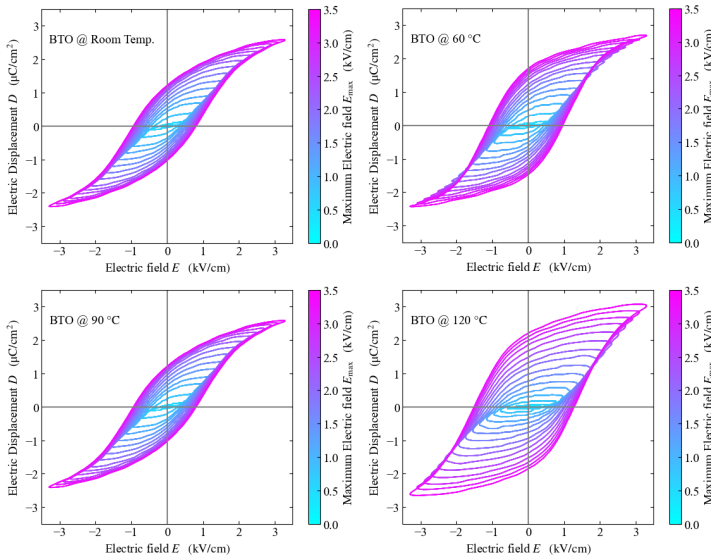


図 11: 各温度において、試料にかかる最大電場を変えたときのヒステリシスループ。横軸が試料にかかっている電場 E 、縦軸が試料の電束密度 D 、色がヒステリシスループの最大電場を表している。

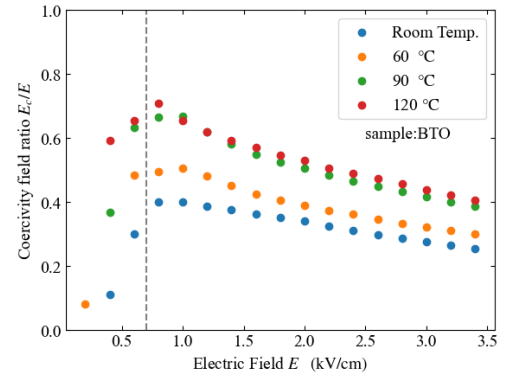


図 12: 試料の電束密度が 0 となる電場の強さ (保持電場) E_c の温度特性。横軸をヒステリシスループの電場の最大値 E 、縦軸を E/E_c としている。

最大電場が 3.5 kV/cm 程度を入力電場のもとで温度を変えていったときのヒステリシスループの様子は図 13 のようになった。温度が上がると、ヒステリシスループが大きくなる傾向があるが、120 °C を境目にヒステリシスループがつぶれた形状になっている。120 °C 以上のヒステリシスループ拡大して表示したのが図 14 である。おおよそ直線状の形はとるようになったものの、ヒステリシスループが確認できる。

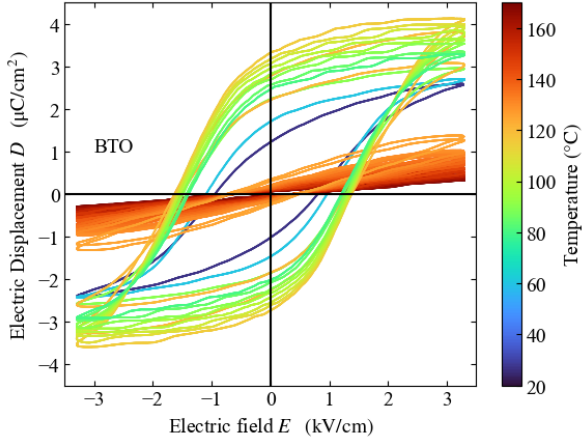


図 13: 試料に書ける最大電場を 3.5 kV/cm としながら温度を変えたときのヒステリシスループの様子。色が温度を表している。120 °C 程度を境目にヒステリシスが潰れて直線状になっている。

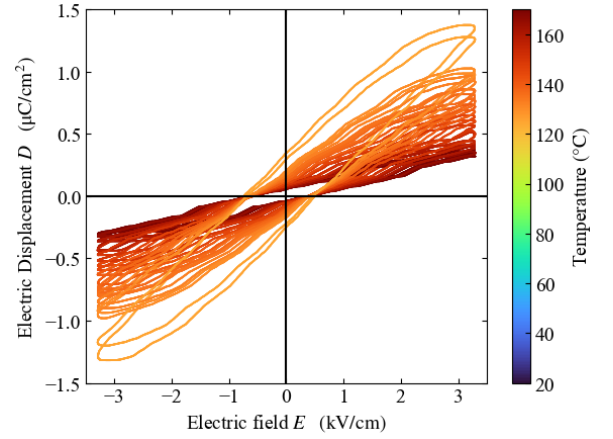


図 14: 120 °C 以上の温度領域でのヒステリシスループの様子。直線状にはなっているものの依然としてヒステリシスループが確認できる。

7 Discussion (BTO)

7.1 ランダウ理論

BTO の結晶の高温相の空間群は $Pm\bar{3}m$ であり、自由エネルギーは

$$\begin{aligned}
 F = & \frac{\alpha}{2}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) + \frac{\beta'_1}{4}(p_1^4 + p_2^4 + p_3^4) + \frac{\beta'_2}{2}(p_1^2 p_2^2 + p_2^2 p_3^2 + p_3^2 p_1^2) \\
 & + \frac{\gamma'_1}{6}(p_1^6 + p_2^6 + p_3^6) + \frac{\gamma'_2}{2}[p_1^4(p_2^2 + p_3^2) + p_2^4(p_3^2 + p_1^2) + p_3^4(p_1^2 + p_2^2)] + \frac{\gamma'_3}{2}p_1^2 p_2^2 p_3^2 \\
 & + \frac{c_{11}}{2}(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) + c_{12}(u_1 u_2 + u_2 u_3 + u_3 u_1) + \frac{c_{44}}{2}(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) + Q_{11}(u_1 p_1^2 + u_2 p_2^2 + u_3 p_3^2) \\
 & + Q_{12}[u_1(p_2^2 + p_3^2) + u_2(p_3^2 + p_1^2) + u_3(p_1^2 + p_2^2)] + Q_{44}(u_4 p_2 p_3 + u_5 p_3 p_1 + u_6 u_1 u_2)
 \end{aligned} \quad (20)$$

と書ける [3]。これから平衡条件 $\partial F / \partial u_i = 0$ を使うと

$$\begin{aligned}
 F = & \frac{\alpha}{2}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) + \frac{\beta_1}{4}(p_1^4 + p_2^4 + p_3^4) + \frac{\beta_2}{2}(p_1^2 p_2^2 + p_2^2 p_3^2 + p_3^2 p_1^2) \\
 & + \frac{\gamma_1}{6}(p_1^6 + p_2^6 + p_3^6) + \frac{\gamma_2}{2}[p_1^4(p_2^2 + p_3^2) + p_2^4(p_3^2 + p_1^2) + p_3^4(p_1^2 + p_2^2)] + \frac{\gamma_3}{2}p_1^2 p_2^2 p_3^2
 \end{aligned} \quad (21)$$

というように自由エネルギーを取り直すことができる。

$\partial F / \partial p_i = 0$ の平衡条件を考えると

$$\frac{\partial F}{\partial p_1} = \alpha p_1 + \beta_1 p_1^3 + \beta_2(p_2^2 + p_3^2)p_1 + \gamma_1 p_1^5 + \gamma_2[2p_1^2(p_2^2 + p_3^2) + p_2^4 + p_3^4]p_1 + \gamma_3 p_1 p_2^2 p_3^2 = 0 \quad (22)$$

$$\frac{\partial F}{\partial p_2} = \alpha p_2 + \beta_1 p_2^3 + \beta_2(p_3^2 + p_1^2)p_2 + \gamma_1 p_2^5 + \gamma_2[2p_2^2(p_3^2 + p_1^2) + p_3^4 + p_1^4]p_2 + \gamma_3 p_2 p_3^2 p_1^2 = 0 \quad (23)$$

$$\frac{\partial F}{\partial p_3} = \alpha p_3 + \beta_1 p_3^3 + \beta_2(p_1^2 + p_2^2)p_3 + \gamma_1 p_3^5 + \gamma_2[2p_3^2(p_1^2 + p_2^2) + p_1^4 + p_2^4]p_3 + \gamma_3 p_3 p_1^2 p_2^2 = 0 \quad (24)$$

これを BTO の 4 つの相を反映した対称性の元で解く*1。立方晶・菱面体晶ではこのとき分極の向きは等価であるので $p_1^2 = p_2^2 = p_3^2$ となる。立方晶では

$$p_1^2 = p_2^2 = p_3^2 = 0 \quad (25)$$

$$f_C = 0 \quad (26)$$

*1 正確には連立 5 次方程式を解くとそれぞれの対称性を反映した解が得られる

菱面体晶では

$$p_1^2 = p_2^2 = p_3^2 = r^2 \neq 0 \quad (27)$$

$$f_R = 3 \left(\frac{\alpha}{2} r^2 + \frac{\beta_1 + 2\beta_2}{4} r^4 + \frac{\gamma_1 + 6\gamma_2 + \gamma_3}{6} r^6 \right) \quad (28)$$

となる。正方晶・直方晶では1つの軸だけが違うので $p_1^2 = p_2^2 \neq p_3^2$ となる。正方晶では

$$p_1^2 = p_2^2 = 0, \quad p_3^2 \neq 0 \quad (29)$$

$$f_T = \frac{\alpha}{2} r^2 + \frac{\beta_1}{4} r^4 + \frac{\gamma_1}{6} r^6 \quad (30)$$

直方晶では

$$p_1^2 = p_2^2 = q^2 \neq 0, \quad p_3^2 = 0 \quad (31)$$

$$f_O = 2 \left(\frac{\alpha}{2} r^2 + \frac{\beta_1 + \beta_2}{4} r^4 + \frac{\gamma_1 + 3\gamma_2}{6} r^6 \right) \quad (32)$$

となる。各相を特徴づける秩序変数はそれぞれの相につき1つだけになっている。

このように自由エネルギーを作るときにひずみから考えることでなぜ6次まで考える必要があるかというのがわかる。それは4次の係数 β が格子のばね定数や分極とひずみのカップリングによる影響 (電歪定数) を取り込んでいる量になっていて、とくに電歪定数が大きいと自由エネルギーが不安定となる $\beta < 0$ となってしまう。実際にはそのような状態ではないので6次までとってやることで物理的に実現される状態となるからである。また、自由エネルギーが4次までの項だとこのように4つの相に変化するという対称性を表現することができないというのもわかる。

また、ランダウ理論によると自由エネルギーが6次の項までで書けるのは1次の相転移であることが知られる。なのでBTOの相転移は1次の相転移であると考えられる。

7.2 保持電場 E_c ・自発分極 P_s ・ヒステリシスロス Δ の温度特性

BTOにおける保持電場 E_c の温度依存性は図15のようになった。

この結果をランダウ理論と比較する。この系において、外場 E があるときの自由エネルギーは

$$F = \frac{\alpha}{2} p^2 + \frac{\beta}{4} p^4 + \frac{\gamma}{6} p^6 - pE \quad (33)$$

これをTGSと同じように dp/dE が発散するような電場として求めると、

$$E_c^2 = \frac{p_c^2}{25} \left(4\alpha - \frac{6\beta^2 p_c^2}{5} \right)^2 \quad (34)$$

$$p_c^2 = -\frac{3\beta}{5\gamma} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{20\alpha\gamma}{9\beta^2}} \right) \quad (35)$$

となる。この式の示す結果と図15は一致しない。

BTOの自発分極の大きさの温度特性をTGSの考察で述べた2通りの方法で求めてプロットしたのが図16である。別の方法でやったのにも関わらず同じ値を示しているのがわかる。また、昇温過程と降温過程で自発分極の大きさが異なっていて、降温過程の方が自発分極が大きくなっている。昇温過程ではBTOのc軸の向きが不均一な状態で自発分極を持っているのに対し、降温過程では一度、立方晶になってから正方晶になるためc軸の向きがそろった状態となる。なので自発分極が大きくなる。

BTOのヒステリシスループの面積であるヒステリシスロス Δ の温度依存性は図17のようになった。図16と図17の強誘電相ではほぼ線形になっている。また図15、図16、図17では低温から転移温度にかけて、値が大きくなる傾向があるのがわかる。相転移の一般論では秩序変数は温度が上がればその値は下がるはずである。この振る舞いは秩序変数の値の変化以上に温度上昇による分域の変化のしやすさが大きくなるため、自発分極の向きが揃うようになるからである。

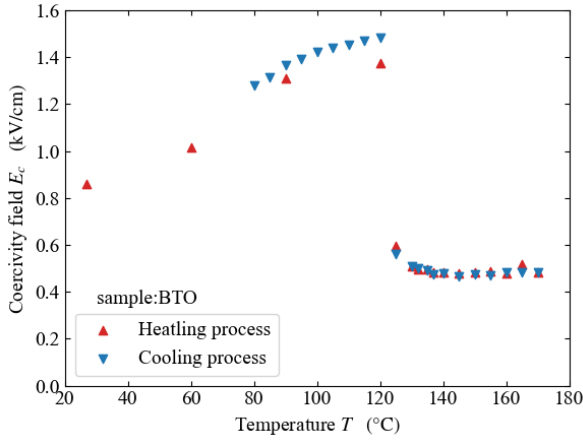


図 15: 保持電場 E_c の温度依存性。

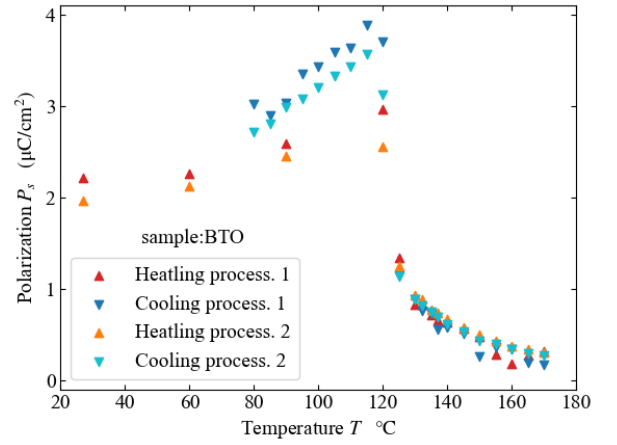


図 16: 自発 P_s の温度依存性。ヒステリシスループから求める方法が 2 つあり (考察) それぞれの方法を 1, 2 としている。

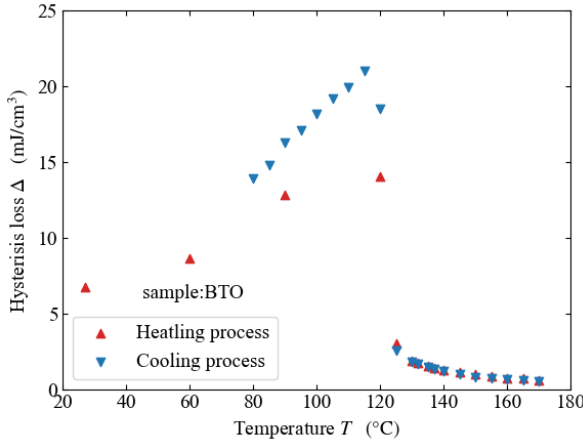


図 17: ヒステリシスループの面積 (ヒステリシスループを一周するのに必要なエネルギー) の温度特性

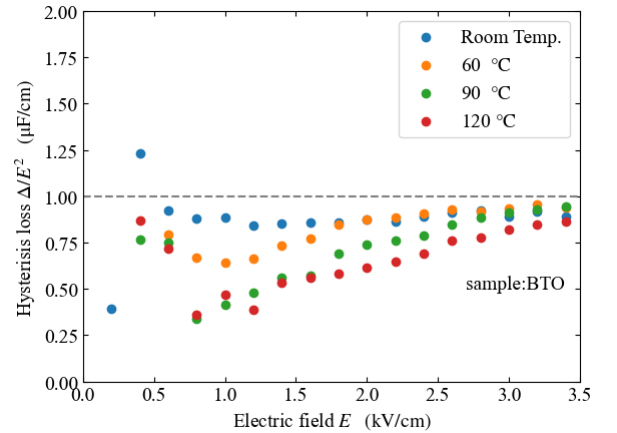


図 18: ヒステリシスループの面積 Δ と保持電場 E_c , 自発分極 P_s の間の関係。 $\Delta = 4E_c P_s$ が成り立っているのがわかる。

7.3 常誘電相でもヒステリシスループが直線状にならないことについて (課題 2)

BTO の常誘電相における誘電特性 (図 14) を見ると直線状になっていないことがわかる。保持電場 (図??), 分極の値 (図??) とあわせてみることで常誘電相でのループの形状について考えることができる。図 16 の常誘電相では温度の逆数に比例して分極が減っているのがわかる。これはキュリー則そのものであるため、乗誘電体の持つ性質であるというのがわかる。図 15 をみるとこの値は一定になっている。TGS でも見たように保持電場の温度特性は分域構造に関わっている。常誘電相でも残る分域構造に関連する構造として、BTO がセラミックスで結晶粒からなることがある。すると結晶粒の境目等で格子の欠陥が生じる。そこで電荷が中性にならず電流の担い手となるキャリアが生じるようになる。たとえば境目で Ti がなくなったとする。本来結晶中では Ti イオンとなり電子を供給するはずであったが供給されないこととなる。これはホールが増えたときみなせてキャリア増えた。

BTO の分極は Ti イオンが体心位置からずれることによって生じるものである。つまり、入力電場が Ti イオンを動かすだけではなく、電流を発生させるようになる。これは Sawyer-Tower 法で暗に仮定していた、誘電体の等価回路がコンデンサであることに反する。つまり、試料の等価回路はコンデンサ成分と抵抗成分が並列になったものと考えられる。この抵抗成分が入ったコンデンサの静電容量を複素数 C'_x で表すとすると並列回路のインピーダンスの合成により、

$$C'_x = C - j \frac{1}{\omega RC} \quad (36)$$

というようになる。これをオシロスコープに表示される電束密度の式である (6) 式に入れると、

$$D'_x = \frac{C_s}{A} V_{\text{Ch.2}} - j \frac{1}{\omega ARC} V_{\text{Ch.2}} \quad (37)$$

というように遅れの成分が生じるようになるのがわかる。これにより常誘電相であっても D-E 特性のグラフ (図 6) でループが見られることとなる。

8 Conclusion

TGS の持つ自発分極の温度特性は 2 次相転移に関するランダウ理論の示す結果と一致したが、保持電場に関してはランダウ理論の示す結果とは大きく異なった。また、BTO に関してはその構造相転移によって変わる結晶系の数が 4 であることをランダウ理論に適用すると、1 次の相転移であることがわかる。しかし、BTO の示す温度特性はランダウ理論の示す結果とは大きく異なった。これらランダウ理論と沿わない結果は両者とも分域構造にかかわっていると考えられる。

また、自発分極の求めた方について、ヒステリシスループの面積と保持電場の値を用いる方法を提案した。この方法はヒステリシスループの外挿による推定に比べ簡便であるうえに、外挿で得られる結果と大きく変わらないことが確認できた。

参考文献

- [1] Tsuneomi Kawasaki, Yoshiyasu Kaimori, Seiya Shimada, Natsuki Hara, Susumu Sato, Kenta Suzuki, Toru Asahi, Arimasa Matsumoto, and Kenso and Soai. Asymmetric autocatalysis triggered by triglycine sulfate with switchable chirality by altering the direction of the applied electric field. *Chem. Commun.*, Vol. 57, pp. 5999 – 6002, 2021.
- [2] K. Momma and F. Izumi. Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.*, Vol. 44, pp. 1272–1276, 2011.
- [3] 石橋善弘. 格子振動と構造相転移. 森北出版, 2023.

付録 A 誘電率の温度特性

今回測定したデータから誘電率の温度特性を求めることができる。これにはちゃんと法則があり、常誘電相ではキュリー則が成り立っていることが確認できる。

強誘電相での誘電率というのが問題である。ランダウ理論では強誘電相における誘電率を調べることができる。しかし、強誘電相ではヒステリシスを示すためどこにおける $\partial D / \partial E$ の値を調べればよいかは自明ではない。ここでは $E = 0$ での傾きをつかってプロットした。すると、特に BTO では何らかの規則性があり、しかもそれはキュリー則ではない規則性である。この振る舞いはなぜ生じているのだろうか。

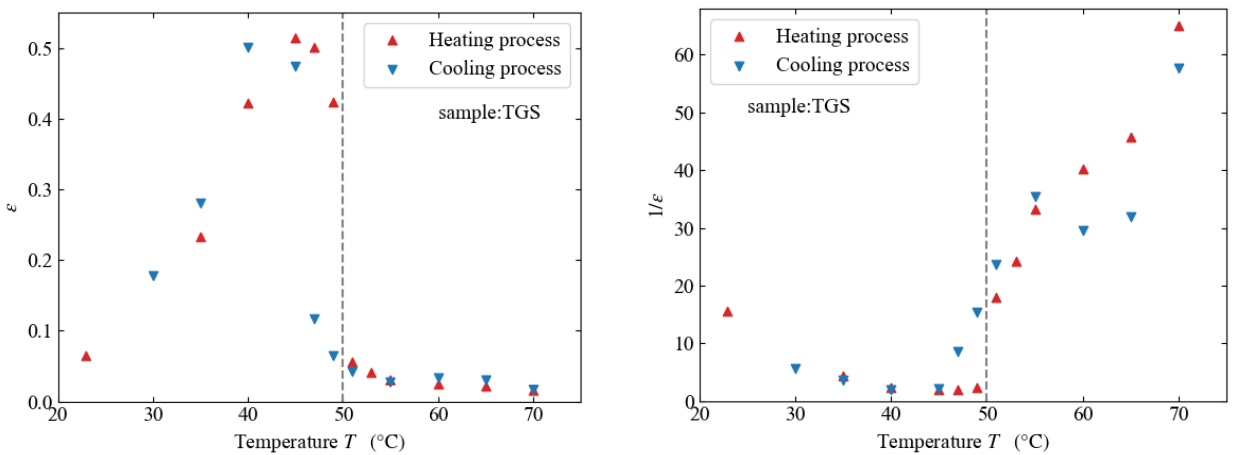


図 19: 誘電率の温度特性。破線が強誘電相と常誘電相の境目で各相によって求め方が異なっている。

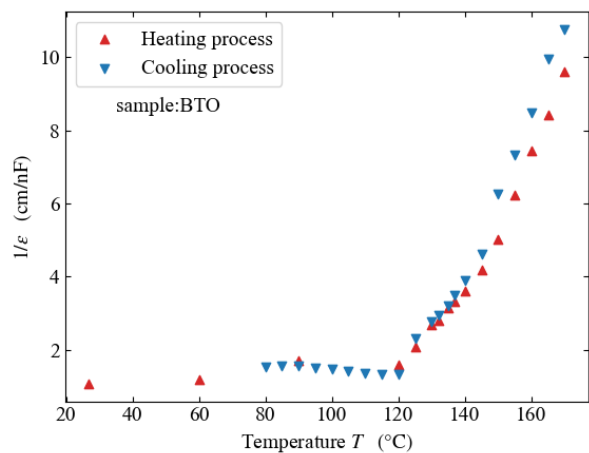
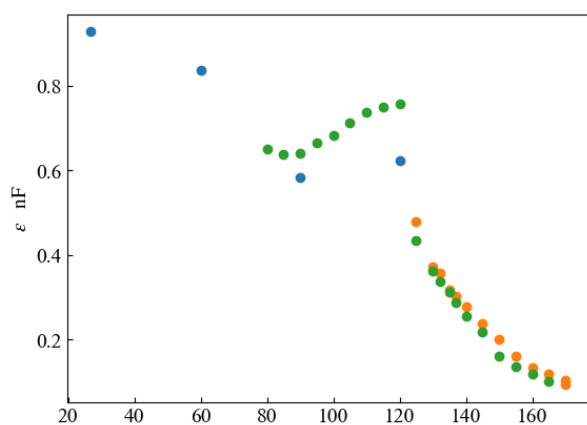


図 20: 誘電率の温度特性。破線が強誘電相と常誘電相の境目で各相によって求め方が異なっている。