



大阪大学  
ナノ高度学際教育研究訓練プログラム  
「社会人教育プログラム」

# 強誘電体・圧電体デザイン

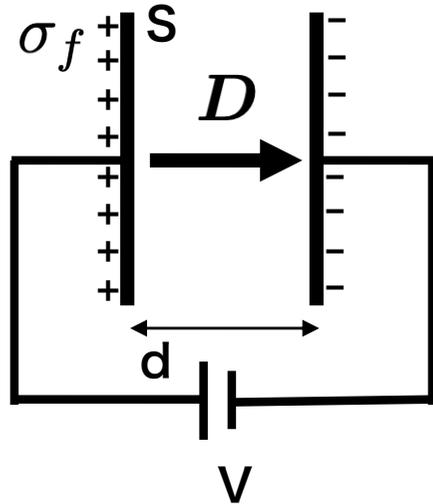
大阪大学  
スピントロニクス学術連携研究教育センター  
小口 多美夫

# アウトライン

- 誘電体の基礎
- 強誘電体の電子論
  - ▶ 断熱ポテンシャル
  - ▶ 電気分極
    - 例：強誘電体 $\text{BaTiO}_3$
- 圧電体の探索

# 誘電率と電気分極

## 平板コンデンサー



### 電束密度

$$D = \epsilon_0 E \quad |D| = \sigma_f \quad \text{面電荷密度}$$

### 電荷

$$Q = \sigma_f S$$

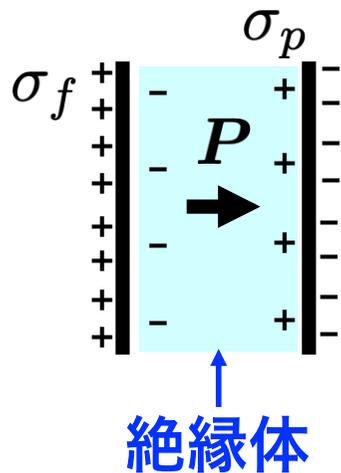
(C/m<sup>2</sup>)

### 電場

$$|E| = \frac{V}{d} = \frac{\sigma_f}{\epsilon_0}$$

### 静電容量

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon_0 S}{d}$$



### 電気分極

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon \epsilon_0 E$$

$$P = \epsilon_0 \chi E$$

$\uparrow$   
 $\sigma_f$

$\uparrow$   
 $\sigma_p$

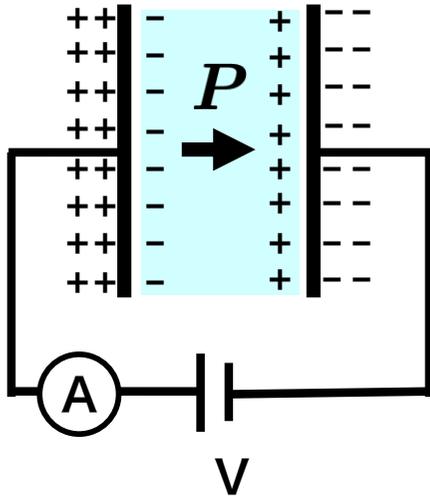
$\uparrow$   
比誘電率

$\uparrow$   
感受率

電場は分極Pの分だけ小さくなる：反電場

# 誘電率と電気分極

$$\sigma_f + \sigma_b$$



$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon \varepsilon_0 E$$

$$|D| = \sigma_f + \sigma_b$$

$$|E| = \frac{\sigma_f + \sigma_b}{\varepsilon \varepsilon_0} = \frac{\sigma_f}{\varepsilon_0}$$

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d}$$

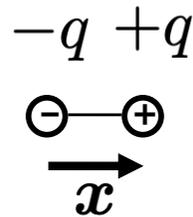
比誘電率

$$\varepsilon = 1 + \chi = \frac{\sigma_f + \sigma_b}{\sigma_f}$$

電荷量の移動（電流）を測定することで  
誘電率や電気分極を求めることができる

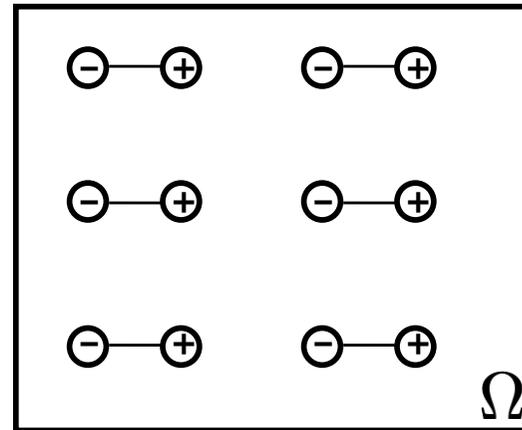
# 電気双極子と分極

電気双極子  $p = qx$



分極：双極子密度

$$P = \frac{1}{\Omega} \sum_i p_i \quad (\text{C/m}^2)$$



局在イオン（点電荷）模型

$$P = \frac{e}{\Omega} \sum_n Z_n^* R_n$$

↑  
有効電荷

空間反転操作

$$r \rightarrow -r \Rightarrow P \rightarrow -P$$

反転対称性をもつ系に  
分極はない

# 結晶系と点群

	鏡面	n回 回転軸					反転中心	n回 回反軸			
記号	m	1	2	3	4	6	$I/\bar{1}$	$\bar{2}$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
Graphical Symbol			●	▲	◆	●	○	○	▲	◇	⬠

結晶系	点群
立方晶	$m\bar{3}m$ , $\bar{4}3m$ , $432$ , $m3$ , $23$
六方晶	$6/mmm$ , $\bar{6}m2$ , $6mm$ , $622$ , $6/m$ , $\bar{6}$ , $6$
三方晶	$\bar{3}m$ , $3m$ , $32$ , $\bar{3}$ , $3$
正方晶	$4/mmm$ , $\bar{4}2m$ , $4mm$ , $422$ , $\bar{4}/m$ , $\bar{4}$ , $4$
直方晶	$mmm$ , $mm2$ , $222$
单斜晶	$2/m$ , $m$ , $2$
三斜晶	$\bar{1}$ , $1$

反転対称性あり

反転対称性なし

極性

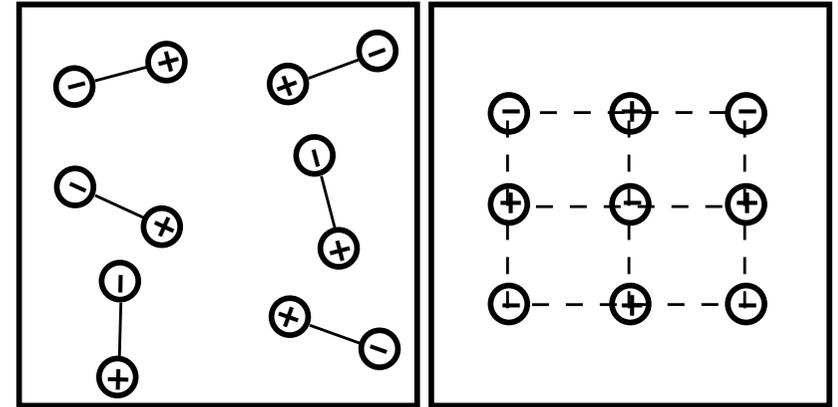
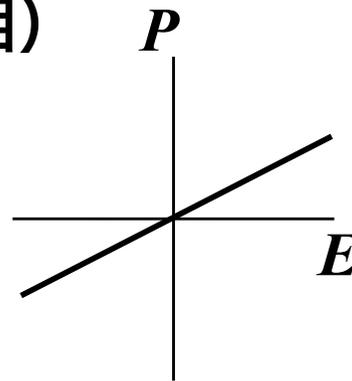
極性・カイラル

カイラル

# 常誘電体と強誘電体

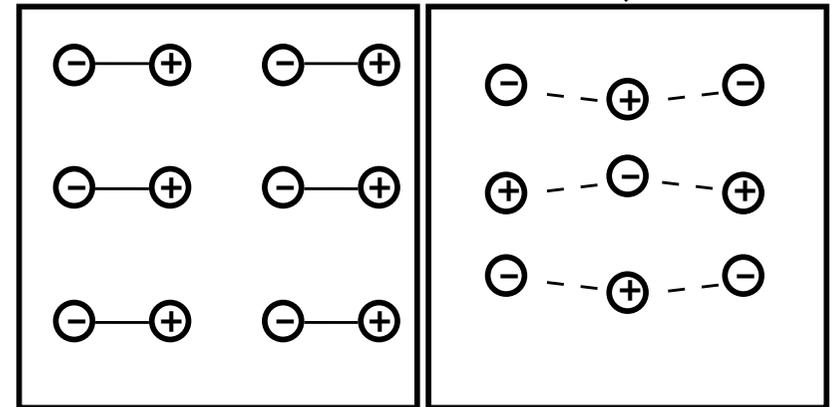
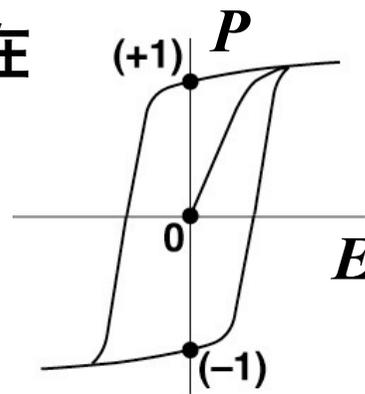
- 常誘電体 (常誘電相)

$$P = \epsilon_0 \chi E$$



- 強誘電体 (強誘電相)

- 自発的分極の存在
- 不揮発性メモリ



規則-不規則型

変位型



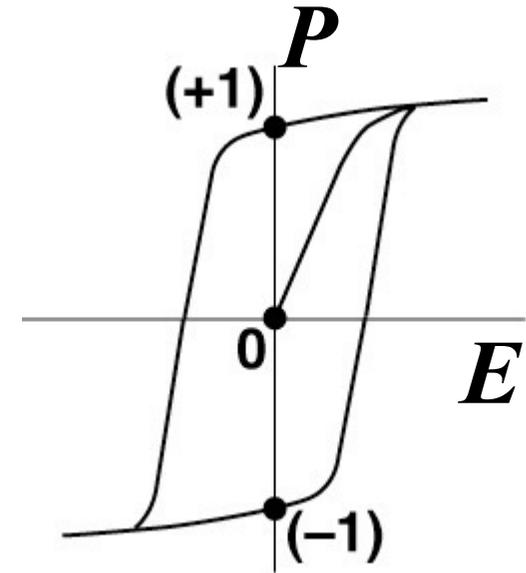
# 強誘電体の電子論

強誘電体

自発的電気分極の存在

古典的解釈

イオン電荷による電気双極子



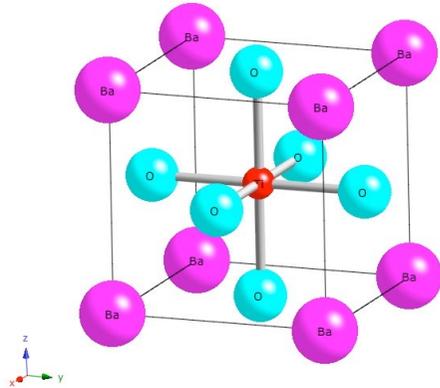
本質的な要因 → 電子論の必要性

- 空間反転対称性を破る原子変位
- 電子密度分布の詳細な応答

# BaTiO<sub>3</sub>

常誘電相

$Pm\bar{3}m$



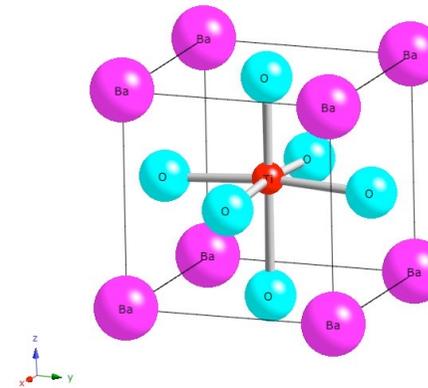
$c/a = 1.00$

403K



強誘電相

$P4mm$



$c/a \sim 1.01$

↑  $P_s$  自発分極

強誘電相への不安定化  
反転対称性の自発的破れ  
Why?

原子変位

$$u(\text{Ti}) = 0.054\text{\AA}$$

$$u(\text{O1}) = -0.097\text{\AA}$$

$$u(\text{O2}) = -0.061\text{\AA}$$

# 断熱ポテンシャル

- 断熱近似：電子系と原子核系の運動の分離

- 原子核系

$$\left[ -\sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 + \sum_{n>n'} \frac{Z_n Z_{n'} e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}|} + E_e(\{\mathbf{R}_n\}) \right] \phi(\{\mathbf{R}_n\}) = \mathcal{E} \phi(\{\mathbf{R}_n\})$$

- 電子系

断熱ポテンシャル

$$\mathcal{H}_e \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_n\}) = E_e(\{\mathbf{R}_n\}) \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_n\})$$

$$\mathcal{H}_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \left[ -\sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} \right]$$

外場：  
静止した原子核  
のつくる場

- 密度汎関数理論（局所密度近似）

- 有効場中の一電子問題

# 断熱ポテンシャル

- 断熱ポテンシャル (全エネルギー)

$$E(\{\mathbf{R}_n\}) = + \sum_{n>n'} \frac{Z_n Z_{n'} e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}|} + E_e(\{\mathbf{R}_n\})$$

- 原子に働く力 → 構造最適化, 動力学

$$\mathbf{F}_n(\{\mathbf{R}_n\}) = -\nabla_n E(\{\mathbf{R}_n\})$$

- 力の定数 → 格子振動, 構造の安定性

$$k_{n\alpha, n'\beta}(\{\mathbf{R}_n\}) = \frac{\partial^2}{\partial R_{n\alpha} \partial R_{n'\beta}} E(\{\mathbf{R}_n\})$$

# フォノン計算

- 原子座標

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_{l\nu} = \underline{\mathbf{R}_l} + \underline{\boldsymbol{\tau}_\nu}$$

格子ベクトル      単位胞内の座標

- 原子変位

$$\mathbf{u}_{l\nu} = \mathbf{R}_{l\nu} - \underline{\mathbf{R}_{l\nu}^{(0)}}$$

平衡位置

- 調和近似 (波数ベクトル  $\mathbf{Q}$ , 角振動数  $\omega$ )

$$\mathbf{u}_{l\nu} = \mathbf{u}_\nu e^{i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_l - \omega t)}$$

- Blochの定理

$$\mathbf{u}_{l'\nu} = \mathbf{u}_{l\nu} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l)}$$

# フォノン計算

- 原子に働く力

$$\begin{aligned} F_{l\nu\alpha} &= - \sum_{l'\nu'\beta} k_{l\nu\alpha,l'\nu'\beta} u_{l'\nu'\beta} \\ &= - \sum_{\nu'\beta} \bar{k}_{\nu\alpha,\nu'\beta}(\mathbf{Q}) u_{l\nu'\beta} \end{aligned}$$

$$\bar{k}_{\nu\alpha,\nu'\beta}(\mathbf{Q}) = \sum_{l'} k_{l\nu\alpha,l'\nu'\beta} e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l)}$$

- 運動方程式

$$-\omega^2 \underline{M_\nu} u_{\nu\alpha} = - \sum_{\nu'\beta} \bar{k}_{\nu\alpha,\nu'\beta}(\mathbf{Q}) u_{\nu'\beta}$$

質量

# フォノン計算

- 動的行列

$$D_{\nu\alpha,\nu'\beta}(\mathbf{Q}) = (M_\nu M_{\nu'})^{-1/2} \bar{k}_{\nu\alpha,\nu'\beta}(\mathbf{Q})$$

- 線形問題

$$\sum_{\nu'\beta} [D_{\nu\alpha,\nu'\beta}(\mathbf{Q}) - \omega^2 \delta_{\nu\nu'} \delta_{\alpha\beta}] u_{\nu'\beta} = 0$$

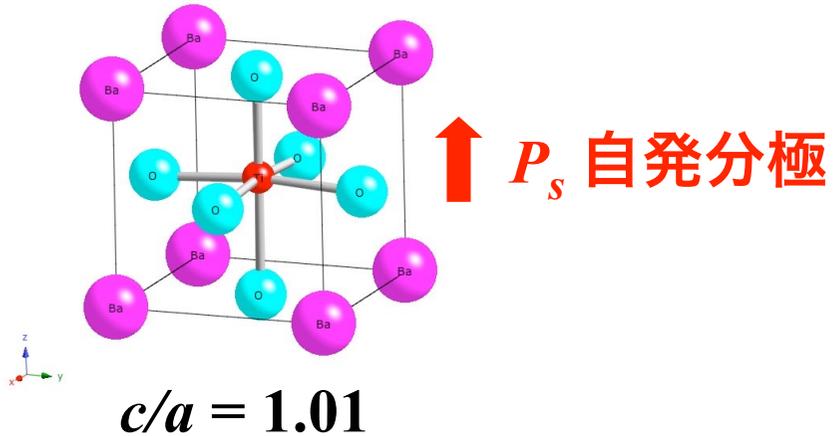
- 固有値

$$\omega^2(\mathbf{Q}) \geq 0 \quad \text{振動モード}$$

$$\omega^2(\mathbf{Q}) < 0 \quad \text{ソフトモード (不安定化)}$$

# BaTiO<sub>3</sub>

$P4mm$



イオン模型 : Ba<sup>2+</sup> Ti<sup>4+</sup> O<sup>2-</sup>

$$P_S = \frac{e}{\Omega} \sum_n Z_n^* u_n = 0.16 \text{C/m}^2$$

実験値 :  $P_s = 0.27 \text{C/m}^2$

原子変位

$$u(\text{Ti}) = 0.054 \text{\AA}$$

$$u(\text{O1}) = -0.097 \text{\AA}$$

$$u(\text{O2}) = -0.061 \text{\AA}$$

電気分極の増大  
電子の応答  
Why?

# 巨視的分極：マーチンの指摘

Phys. Rev. B 9, 1998 (1974).

- 第一原理計算により，精度よく電子密度分布が求められるようになってきた。
- 電子密度分布は空間的に広がっていて格子変形や原子変位に対して敏感に応答する。
- 分極を決定するためには、単位胞中の電荷分布の知識だけでは十分ではない。

$$\mathbf{P} = \frac{1}{\Omega} \int_{\text{cell}} \mathbf{P}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad \nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r})$$

$$\mathbf{P} = \frac{1}{\Omega} \int_{\text{cell}} \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{\Omega} \int_{\text{surface}} \mathbf{r} [\mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S}]$$

# 巨視的電気分極の理論

Resta, *Ferroelectrics* 136, 51 (1992).

- 周期的な電荷分布における電気双極子は、電荷分布が中性の局在分布に分解できない限り、そもそも定義されない。
  - ✓ 分極  $P$  の絶対値はそもそもバルクの性質ではなく、 $P$  の変化量が実際の実験における観測量に対応する。

# 巨視的電気分極の理論

Resta, *Ferroelectrics* 136, 51 (1992).

- 分極の観測：断熱的状态変化に伴う電流

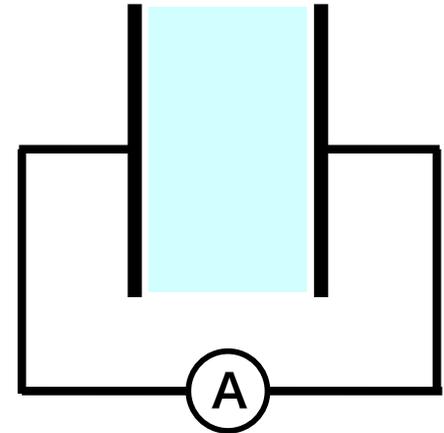
$$\lambda \rightarrow \lambda + d\lambda \quad \mathbf{J}(\lambda) = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \lambda}$$

- 一次摂動による分極の変化

$$\Delta \mathbf{P} = \int_0^1 \mathbf{J}(\lambda) d\lambda = \int_0^1 \left( \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \lambda} \right) d\lambda$$

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \lambda} = \frac{i\hbar e}{m \Omega} \sum_{\mathbf{k}, i \neq j} \frac{\langle \psi_i^{\mathbf{k}}(\lambda) | \mathbf{p} | \psi_j^{\mathbf{k}}(\lambda) \rangle \langle \psi_i^{\mathbf{k}}(\lambda) | \frac{\partial V}{\partial \lambda} | \psi_j^{\mathbf{k}}(\lambda) \rangle}{(E_i^{\mathbf{k}}(\lambda) - E_j^{\mathbf{k}}(\lambda))^2}$$

$$\mathcal{H}(\lambda) \psi_i^{\mathbf{k}}(\lambda) = \left[ \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\lambda) \right] \psi_i^{\mathbf{k}}(\lambda) = E_i^{\mathbf{k}}(\lambda) \psi_i^{\mathbf{k}}(\lambda)$$



# 巨視的電気分極の理論

King-Smith & Vanderbilt, Phys. Rev. B 47, 1651 (1993).

$$\frac{\partial P_\alpha}{\partial \lambda} = -\frac{ie}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}, i}^{\text{occ.}} \left[ \left\langle \frac{\partial u_i^{\mathbf{k}}(\lambda)}{\partial k_\alpha} \middle| \frac{\partial u_i^{\mathbf{k}}(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial u_i^{\mathbf{k}}(\lambda)}{\partial \lambda} \middle| \frac{\partial u_i^{\mathbf{k}}(\lambda)}{\partial k_\alpha} \right\rangle \right]$$

$$\psi_i^{\mathbf{k}}(\lambda) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_i^{\mathbf{k}}(\lambda)$$

$$\Delta P = \int_0^1 \left( \frac{\partial P}{\partial \lambda} \right) d\lambda = P^{(1)} - P^{(0)}$$

$$P_\alpha^{(\lambda)} = \frac{2ie}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}, i}^{\text{occ.}} \left\langle u_i^{\mathbf{k}}(\lambda) \middle| \frac{\partial}{\partial k_\alpha} \middle| u_i^{\mathbf{k}}(\lambda) \right\rangle$$

**ベリー一位相**  $\phi_{\mathbf{k}_\perp}^{(\lambda)} = i \sum_i^{\text{occ.}} \int dk_\alpha \left\langle u_i^{\mathbf{k}(\lambda)} \middle| \frac{\partial}{\partial k_\alpha} \middle| u_i^{\mathbf{k}(\lambda)} \right\rangle$

# 巨視的分極の計算

- 分極の変化

$$\Delta P = \int_0^1 \left( \frac{\partial P}{\partial \lambda} \right) d\lambda = P^{(1)} - P^{(0)}$$

$$\Delta P = \Delta P^{\text{ion}} + \Delta P^{\text{el}} \quad \text{イオン} = \text{原子核} + \text{コア電子}$$

- 局在的電荷分布

$$\Delta P^{\text{ion}} = \frac{e}{\Omega} \sum_{\nu} Z_{\nu}^* \mathbf{u}_{\nu}$$

$$Z_{\nu}^* = Z_{\nu} - N_{\text{core}} \quad \text{イオン電荷}$$

$$\mathbf{u}_{\nu} \quad \text{原子変位}$$

# 巨視的分極の計算

- 電子密度に重ならない場合

$$\Delta P^{\text{el}} = -\frac{e}{\Omega} \int \mathbf{r} \left[ n_a^{(1)} - n_a^{(0)} \right] d\mathbf{r}$$

電子密度が0のところ積分境界を選ぶと、ひとつの単位胞の積分だけで計算可能→局在電荷と同じ

- 局在した軌道（ワニア関数）で表示できるとき

$$n_a^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = 2 \sum_n \left| a_n^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \right|^2$$

$$\Delta P^{\text{el}} = -\frac{2e}{\Omega} \sum_n \left( \bar{\mathbf{r}}_n^{(1)} - \bar{\mathbf{r}}_n^{(0)} \right) \quad \bar{\mathbf{r}}_n^{(\lambda)} = \int \mathbf{r} \left| a_n^{(\lambda)} \right|^2 d\mathbf{r}$$

ワニア関数の重心

# ベリー位相

Berry, PRSL A 392, 45 (1984).

- 断熱的過程に伴う位相：ハミルトニアンの幾何学的性質から帰着

- 時間依存の摂動論

$$i\hbar|\dot{\Psi}(t)\rangle = \mathcal{H}(t)|\Psi(t)\rangle$$

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_m |m(t)\rangle a_m(t)$$

$$\mathcal{H}(t)|m(t)\rangle = E_m(t)|m(t)\rangle$$

$$i\hbar\dot{a}_n(t) = E_n(t)a_n(t) - i\hbar \sum_m \langle n(t)|\dot{m}(t)\rangle a_m(t)$$

- 断熱近似 (m=nのみ)

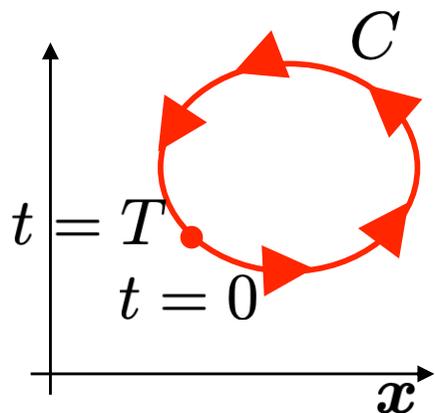
$$a_n(t) = a_n(0) \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt' \right] \exp [i\gamma_n(t)]$$

$$\gamma_n(t) = i \int_0^t \langle n(t')|\dot{n}(t')\rangle dt'$$

## ベリー位相

- 時間依存性はあるパラメータ  $\boldsymbol{x}(t)$  を通じて決まる
- 時間  $T$  でパラメータ空間を一周し元へ戻る過程

$$\begin{aligned}\gamma_n(T) &= i \int_0^T \langle n(\boldsymbol{x}(t')) | \dot{n}(\boldsymbol{x}(t')) \rangle dt' \\ &= i \oint_C \langle n(\boldsymbol{x}) | \nabla_{\boldsymbol{x}} n(\boldsymbol{x}) \rangle \cdot d\boldsymbol{x}\end{aligned}$$



# ブロッホ関数のベリー位相

Zak, PRL 62, 2747(1989).

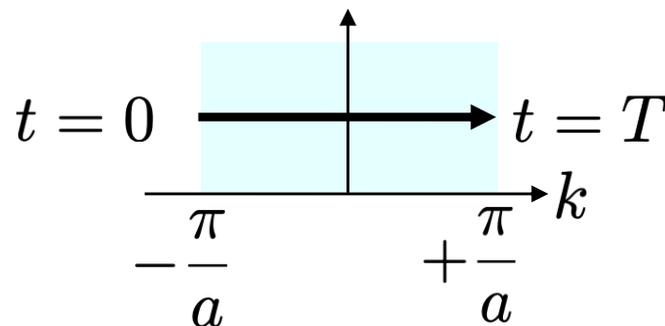
- ベクトルポテンシャル中の一次元ブロッホ状態

$$i\hbar\dot{\psi}(x,t) = \left[ \frac{1}{2m} \left( p - \frac{e}{c} A(t) \right)^2 + V(x) \right] \psi(x,t) \quad V(x+a) = V(x)$$

$$\left[ \frac{1}{2m} \left( p - \frac{e}{c} A(t) \right)^2 + V(x) \right] \phi_n(x,t) = \varepsilon_n(t) \phi_n(x,t)$$

- 一般化されたブロッホ関数

$$\phi_n(x,t) = e^{ikx} u_n(x, k(t)) \quad k(t) = k - \frac{e}{\hbar c} A(t)$$



$$\begin{aligned} \gamma_n &= i \int_0^T \langle \phi_n(k(t')) | \dot{\phi}_n(k(t')) \rangle dt' \\ &= i \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} \langle \phi_n(k) | \frac{\partial}{\partial k} \phi_n(k) \rangle dk \end{aligned}$$

## ベリー位相とワニア関数

- **ワニア関数（簡単のため一次元）**

$$a_i(x - X_l) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ik(x-X_l)} u_i(x, k)$$

$$u_i(x, k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{-ik(x-X_l)} a_i(x - X_l)$$

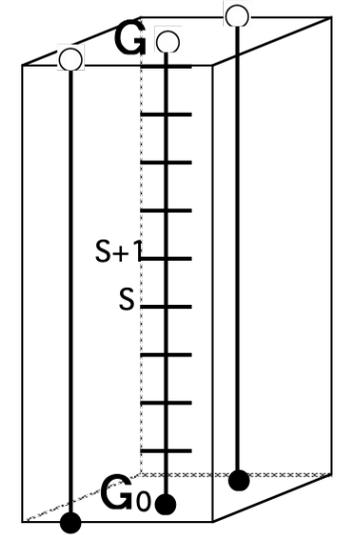
$$\frac{\partial}{\partial k} u_i(x, k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l -i(x - X_l) e^{-ik(x-X_l)} a_i(x - X_l)$$

- **ベリー位相**

$$\gamma_i = i \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \left\langle u_i(k) \left| \frac{\partial}{\partial k} u_i(k) \right. \right\rangle dk$$

$$= \left( \frac{2\pi}{a} \right) \int x |a_i(x)|^2 dx \quad \text{ワニア関数の重心}$$

# ベリー位相を用いた分極の計算



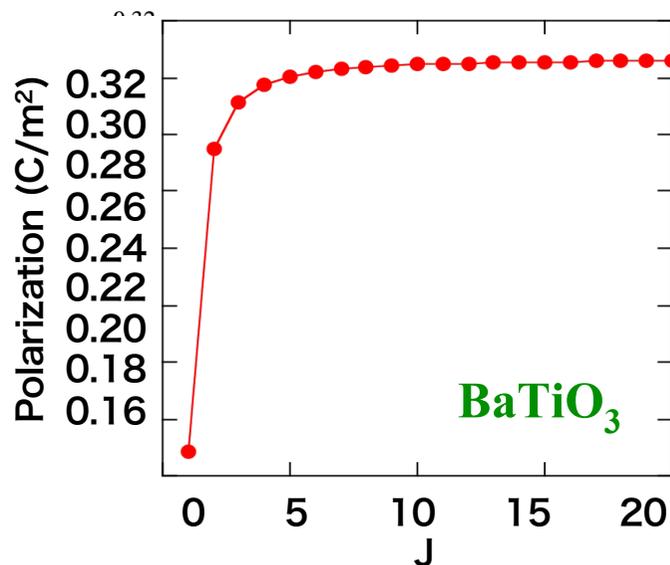
- 3次元の表式

$$P_{el}^{(\lambda)} = \frac{-2ie}{(2\pi)^3} \sum_n \int d^3\mathbf{k} \langle u_n^{(\lambda)}(\mathbf{k}) | \nabla_{\mathbf{k}} u_n^{(\lambda)}(\mathbf{k}) \rangle$$

$$= \frac{2e}{(2\pi)^3} \int d^2\mathbf{k}_{\perp} \gamma^{(\lambda)}(\mathbf{k}_{\perp})$$

$$\gamma^{(\lambda)}(\mathbf{k}_{\perp}) = \text{Im} \left\{ \lim_{J \rightarrow \infty} \prod_{s=0}^{J-1} \det S_{ij}^{(\lambda)}(k_s, k_{s+1}) \right\}$$

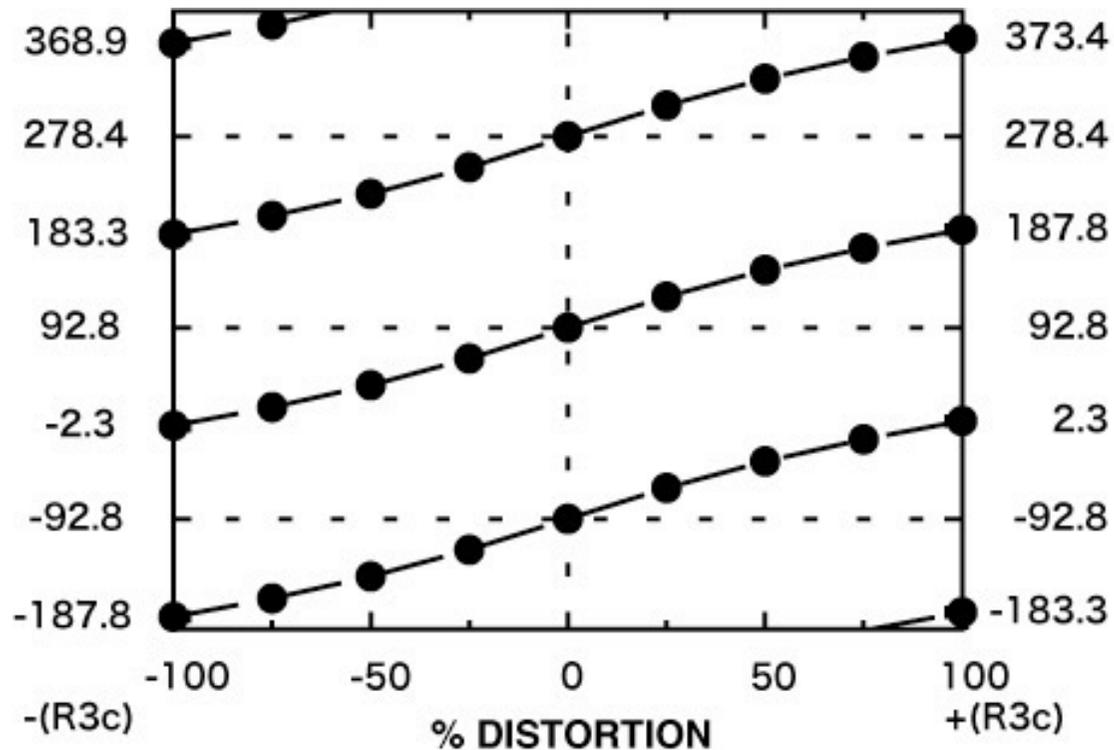
$$S_{ij}^{(\lambda)}(k_s, k_{s+1}) = \langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}_{\perp}, k_s) | u_j^{(\lambda)}(\mathbf{k}_{\perp}, k_{s+1}) \rangle$$



- 分極方向の刻み数に関する収束

# 分極の任意性の問題

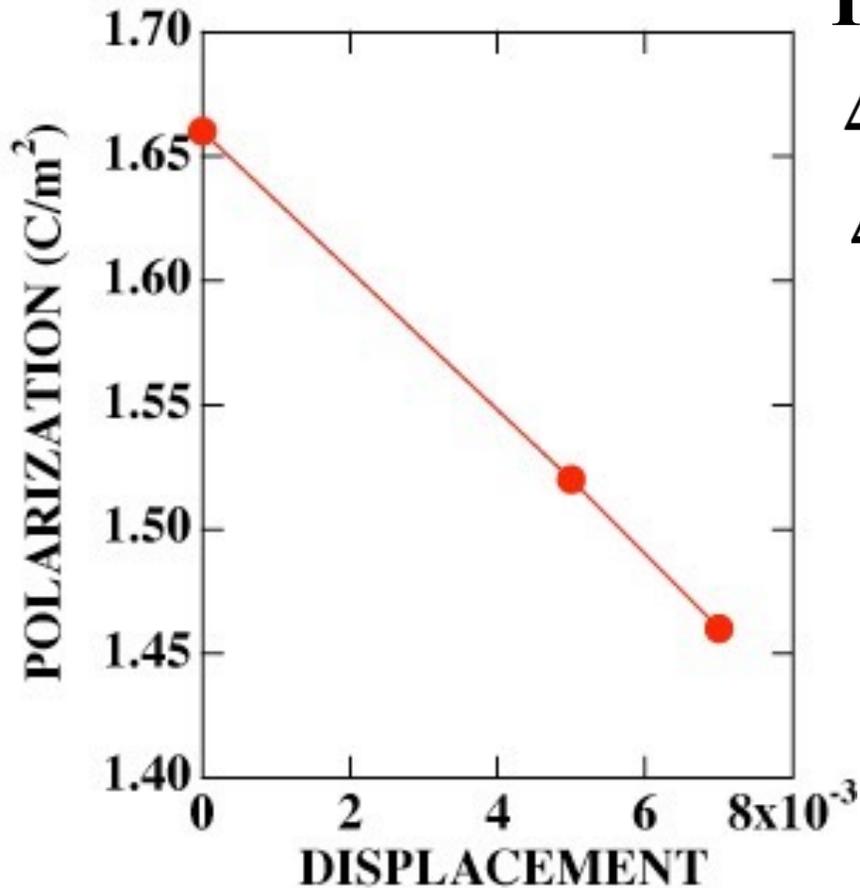
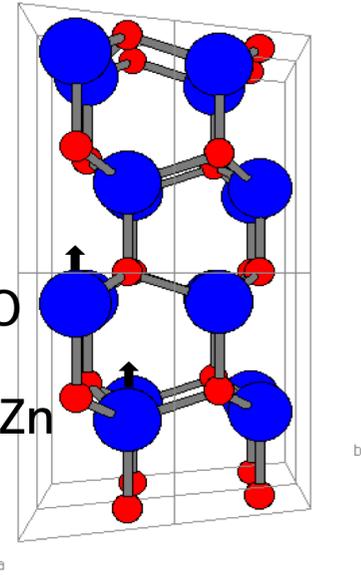
$$\frac{eR}{\Omega} \sim \frac{1.6 \times 10^{-19} \text{C} \cdot 4 \times 10^{-8} \text{cm}}{(4 \times 10^{-8}) \text{cm}^3} = 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$$



**BiFeO<sub>3</sub>の分極**

PRB 71, 014113 (2005)

# ZnO



Ishii, TO (unpublished)

$$\Delta P_{\text{ion}} = +14.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$$

$$\Delta P_{\text{el}} = -19.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$$

$$\Delta P_{\text{ion}} + \Delta P_{\text{el}} = -4.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$$

Posternak  $-5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

Vanderbilt  $-5.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

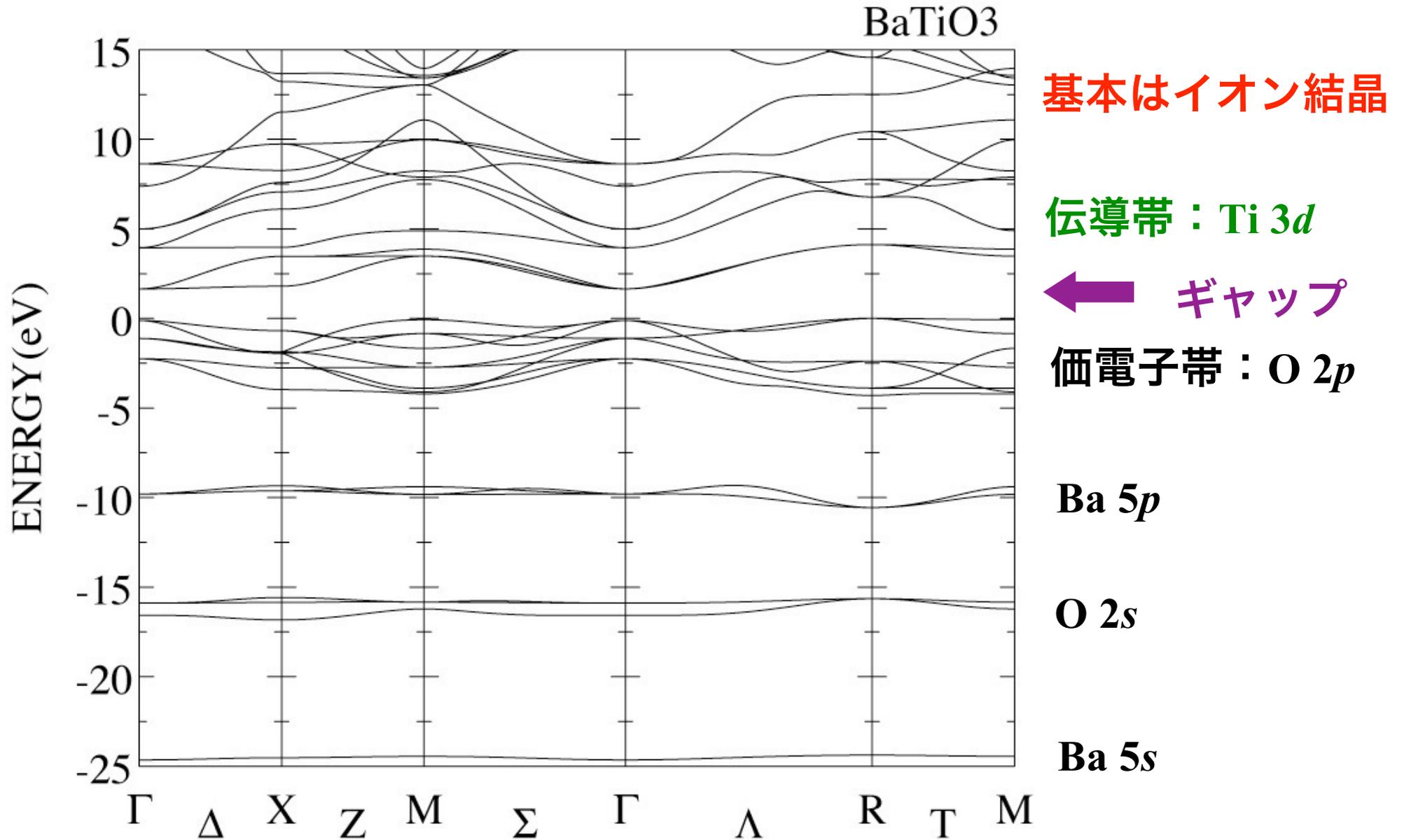
*experiment*  $-7 \pm 2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

$$\Delta \mathbf{P} = \frac{e}{\Omega} Z^* \mathbf{u} \Rightarrow Z^* = -1.99 \quad \text{ボルの有効電荷}$$

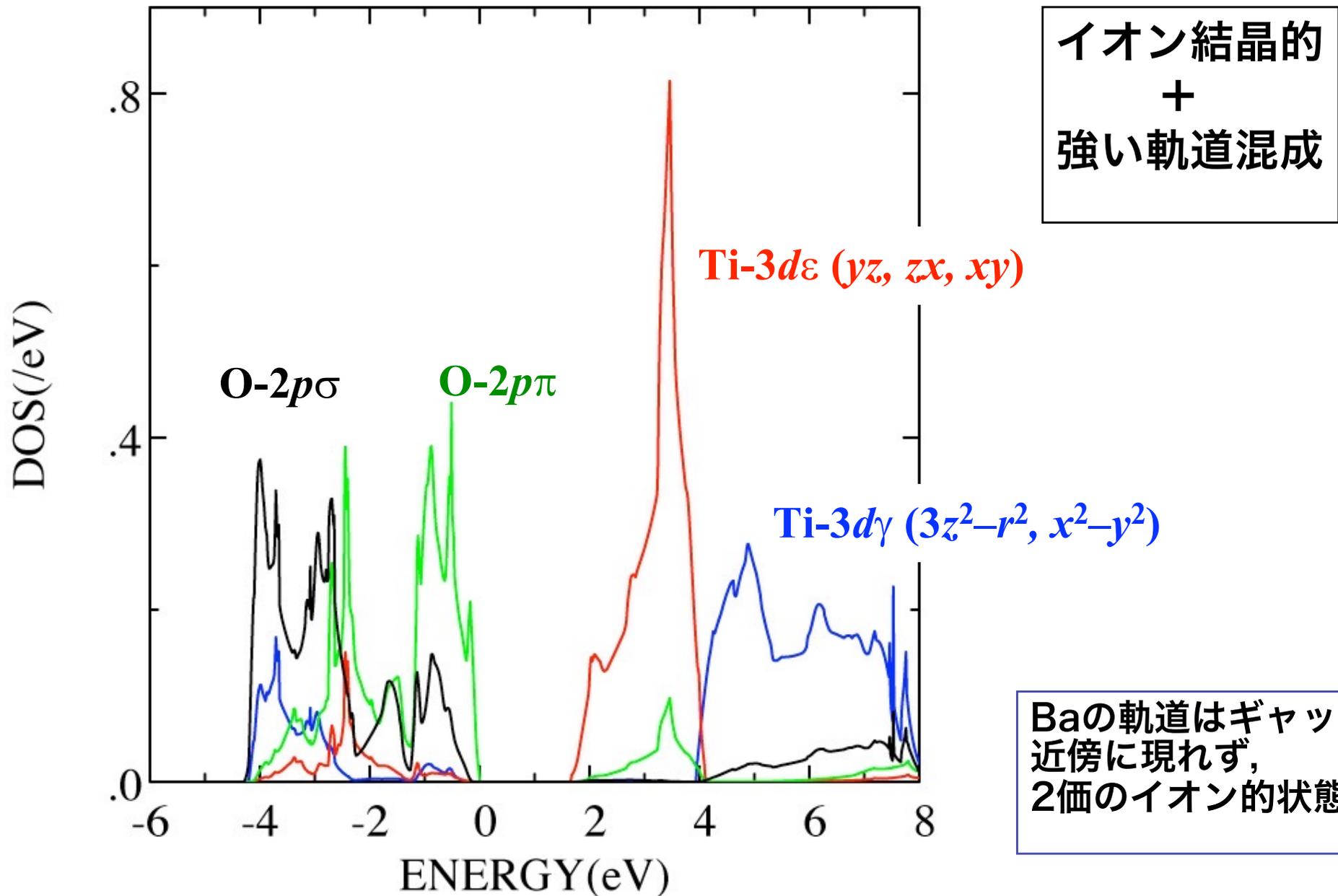
# 強誘電体 BaTiO<sub>3</sub> の電気分極

- 正方晶 (イオン模型 0.16 C/m<sup>2</sup>)
  - 0.31 C/m<sup>2</sup> Ishii, TO
  - 0.28 C/m<sup>2</sup> Zhong, Vanderbilt
  - 0.27 C/m<sup>2</sup> experiment
- 三方晶
  - 0.37 C/m<sup>2</sup> Ishii, TO
  - 0.43 C/m<sup>2</sup> Zhong, Vanderbilt
  - 0.33 C/m<sup>2</sup> experiment

# 立方晶BaTiO<sub>3</sub>のバンド構造

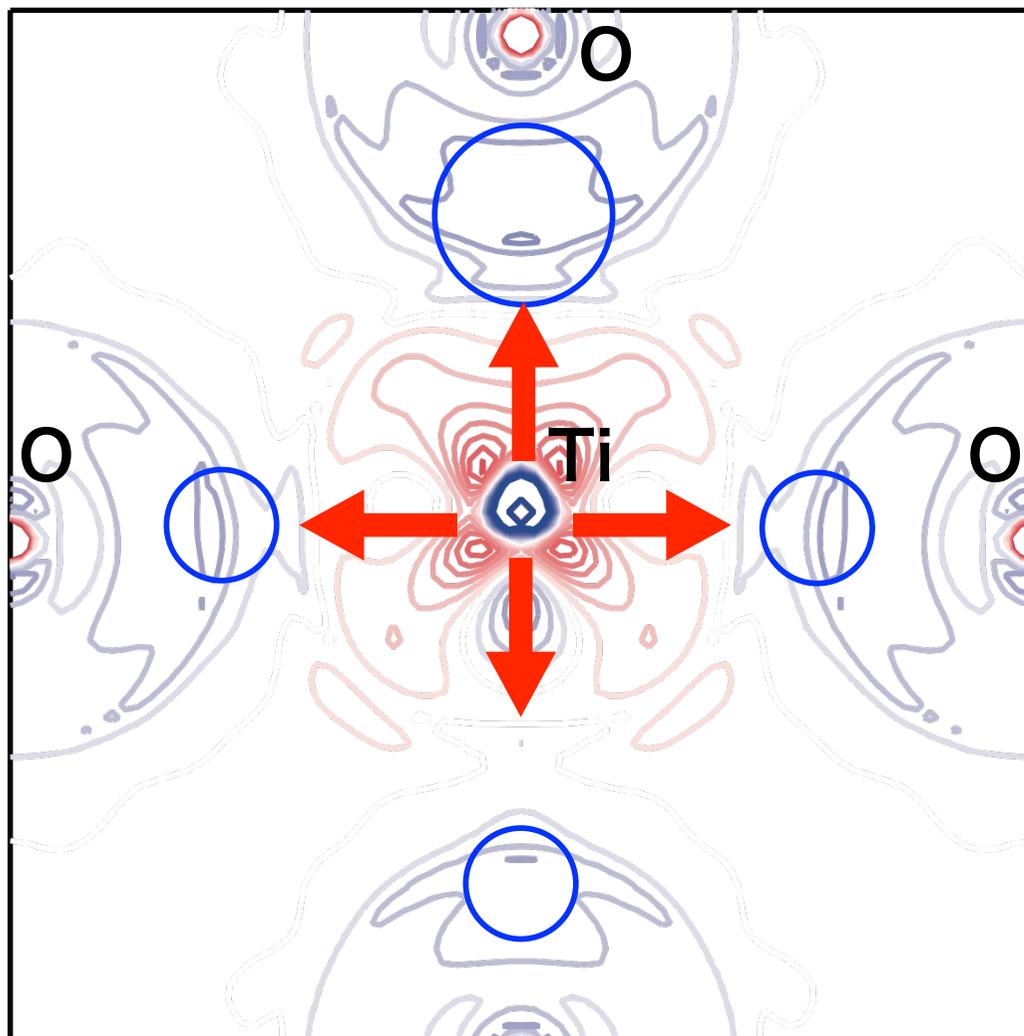


# 立方晶BaTiO<sub>3</sub>の状態密度



# 正方晶BaTiO<sub>3</sub>の電子密度

$$\Delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - \sum_{\nu} n_{\nu}^{atom}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu})$$



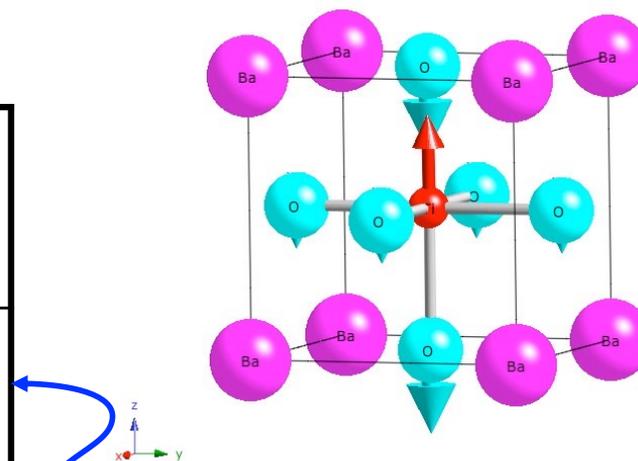
赤：電子密度の減少  
青：電子密度の増加

TiからOへの電荷移動  
→ イオン結合性

Ti-O間の結合電荷  
→ 共有結合性

# 立方晶BaTiO<sub>3</sub>におけるフォノンモード

$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	Ba	Ti	O1	O2	O2'
186i	-0.01	-0.62	1	0.51	0.51
0	1	1	1	1	1
165 180*	-0.66	1	0.78	0.97	0.97
277	0	0	0	1	-1
458 482*	-0.01	0.16	1	-0.69	-0.69



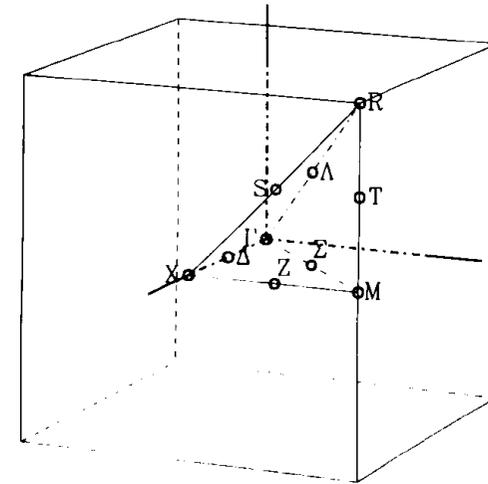
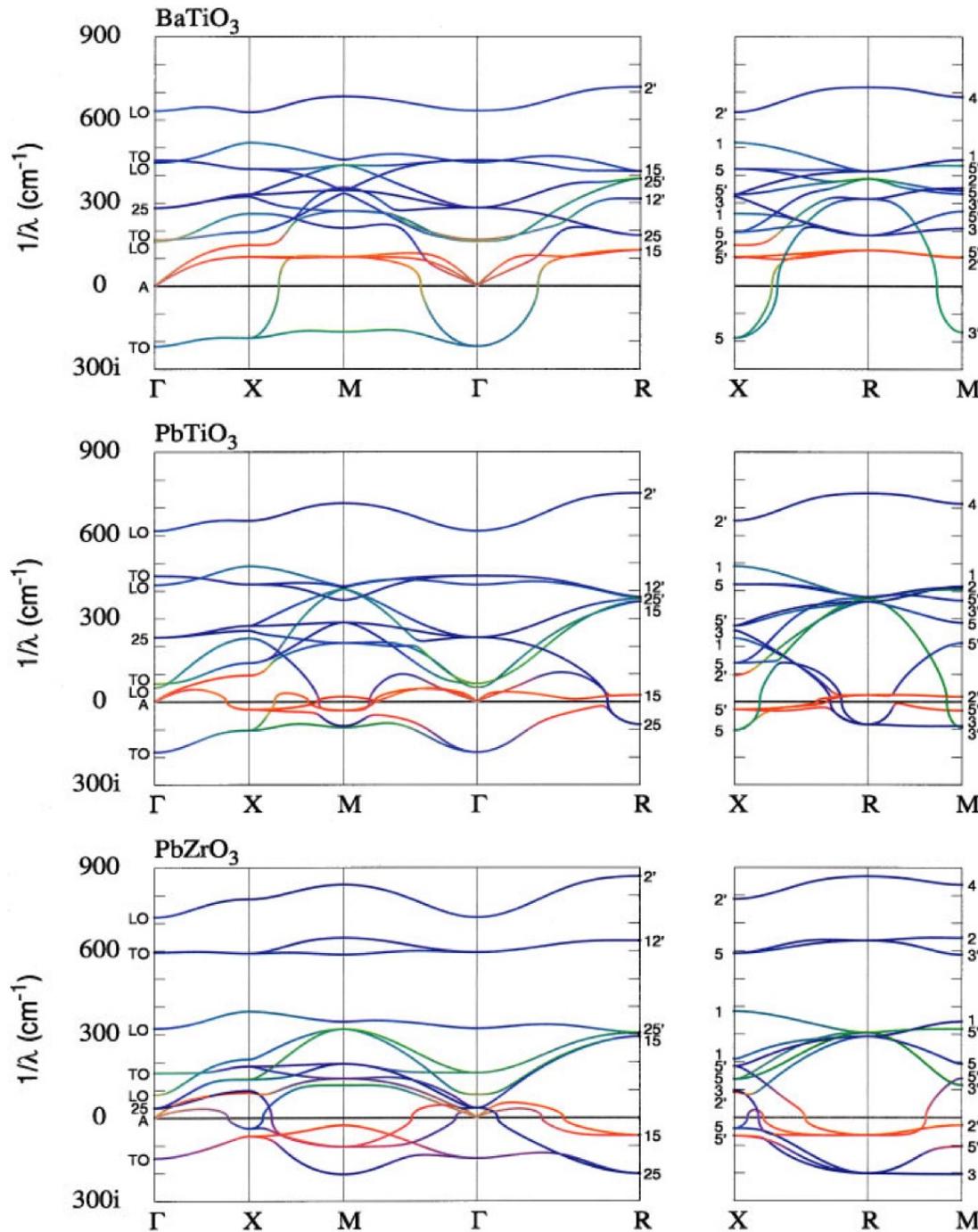
ソフトモード

Ba<sup>2+</sup>イオンはソフトモードに参加していない

\*IR @395K

$a = 4.00\text{\AA}$

# Phonon Band of Perovskite Oxides: $ABO_3$



**Eigenvector:**

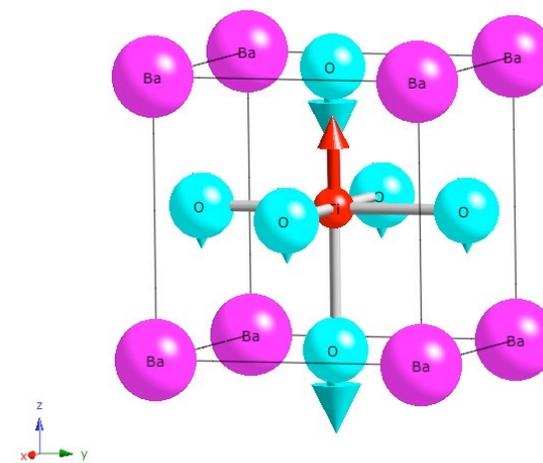
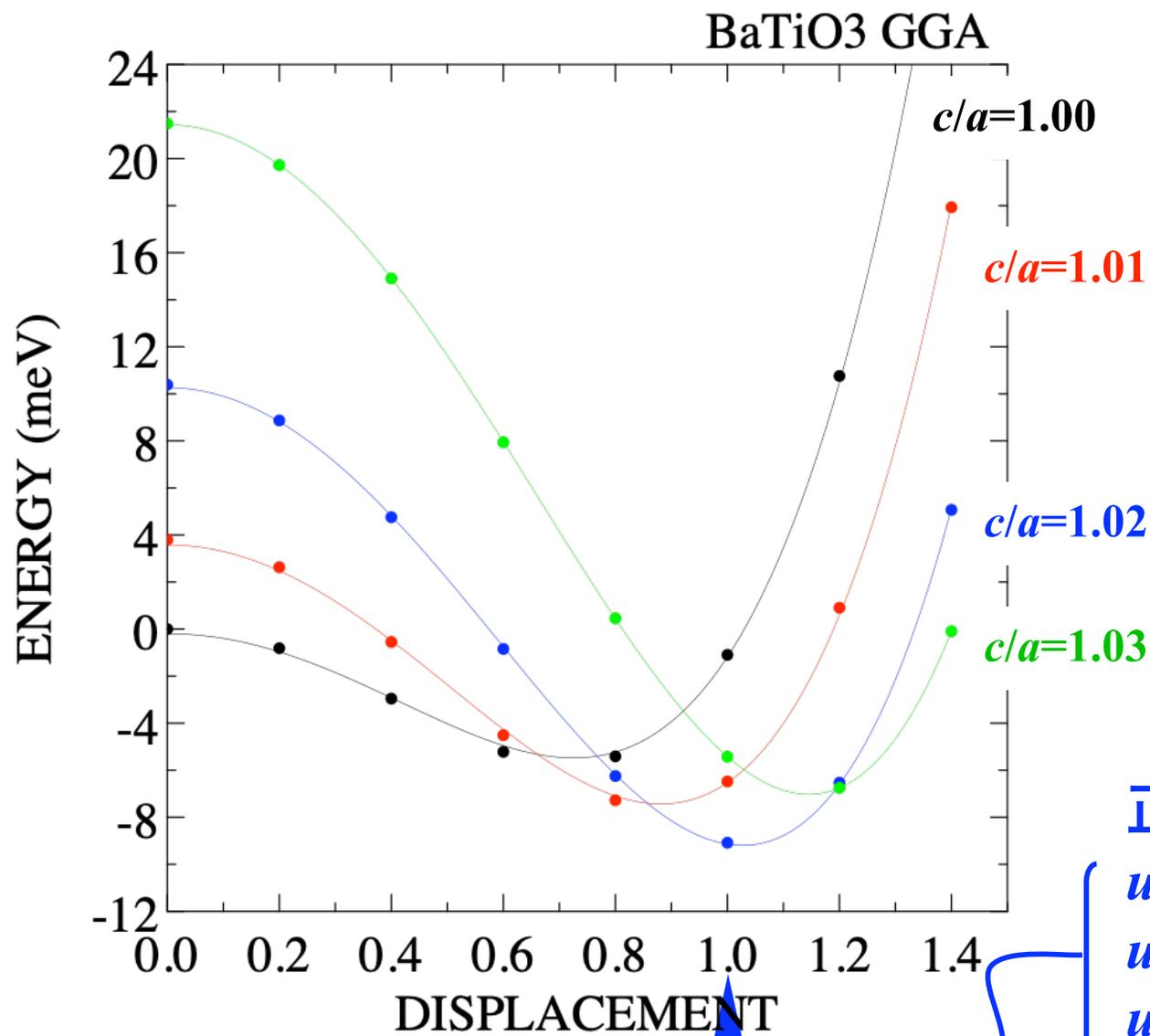
**red: A**

**green: B**

**blue: O**

Phys. Rev. B 60, 836 (1999).

# BaTiO<sub>3</sub>原子変位によるエネルギー変化



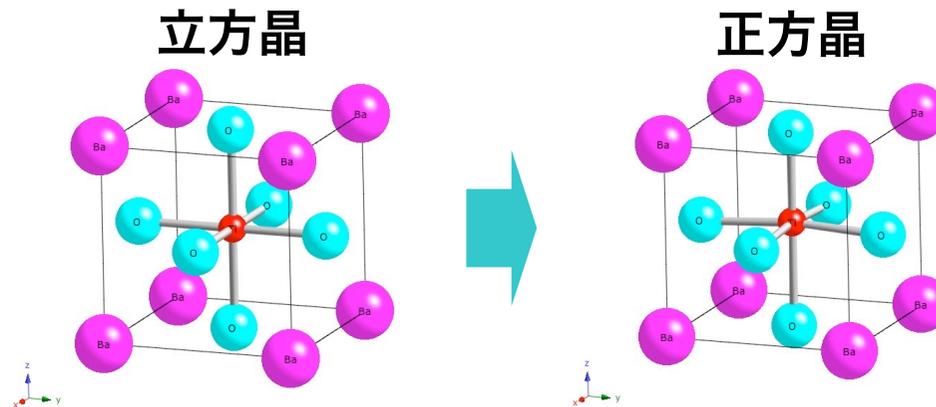
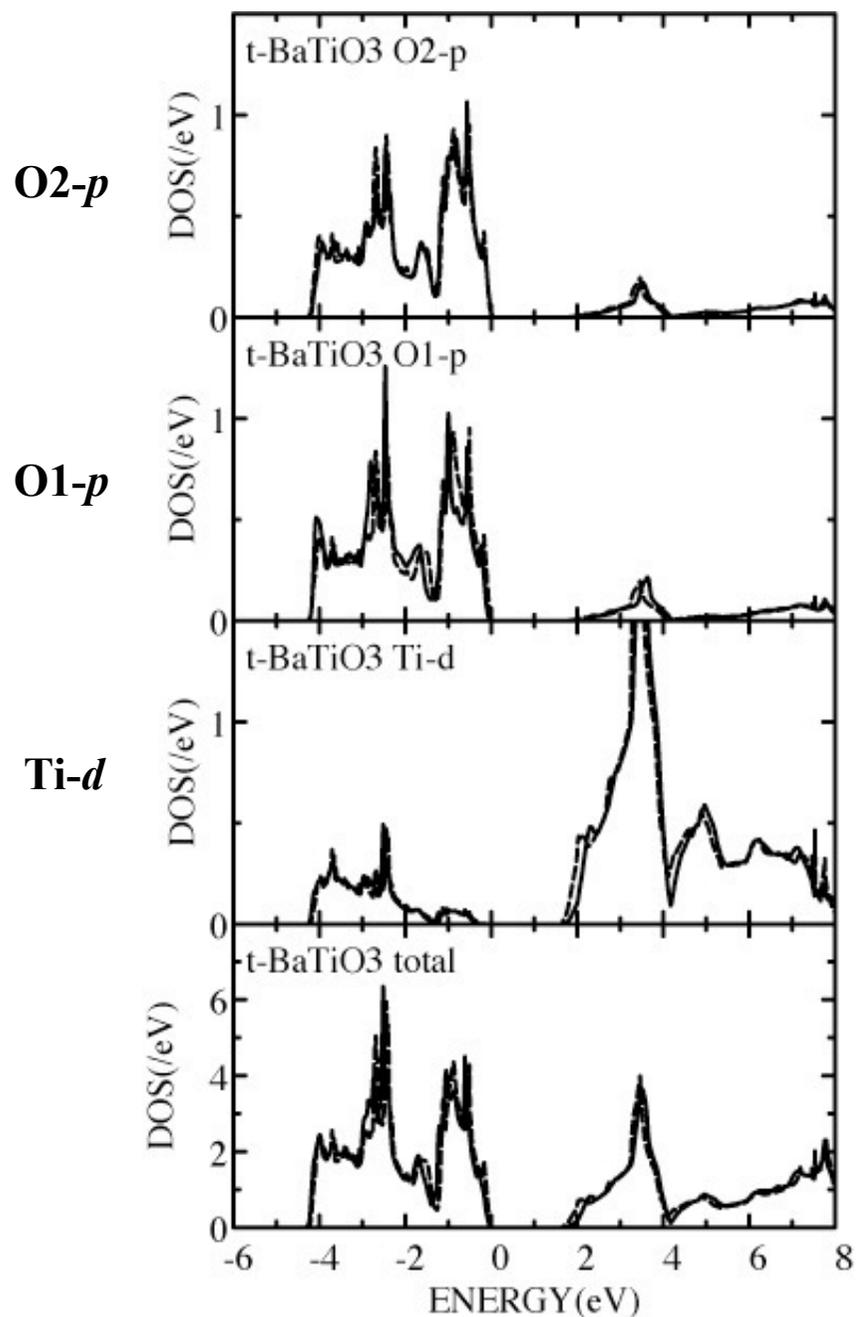
正方晶原子変位

$$u(\text{Ti}) = 0.054 \text{ \AA}$$

$$u(\text{O1}) = -0.097 \text{ \AA}$$

$$u(\text{O2}) = -0.061 \text{ \AA}$$

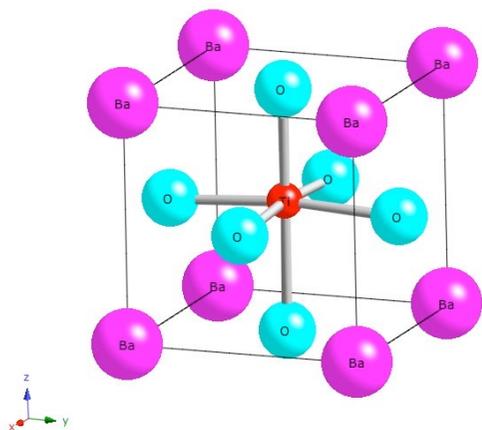
# BaTiO<sub>3</sub>原子変位による電子状態の変化



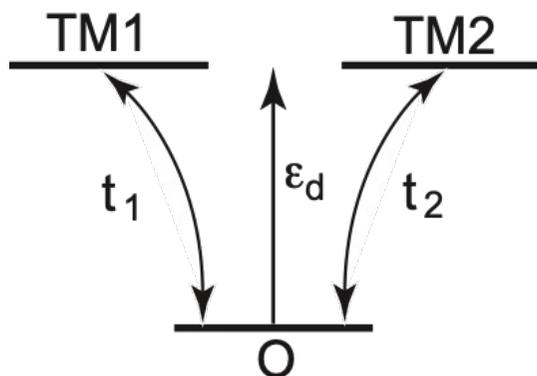
変位により軌道混成が増大  
 → バンドのシフト  
 エネルギー利得

破線：変位なし（立方晶）  
 実線：変位あり（正方晶）

# 強誘電性への不安定化



典型的な酸化物の構造



## 3サイト模型

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_{ela}$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\sigma} \varepsilon_d (d_{1\sigma}^{\dagger} d_{1\sigma} + d_{2\sigma}^{\dagger} d_{2\sigma})$$

$$\mathcal{H}_t = t_1 \sum_{\sigma} (d_{1\sigma}^{\dagger} p_{\sigma} + h.c.)$$

$$+ t_2 \sum_{\sigma} (d_{2\sigma}^{\dagger} p_{\sigma} + h.c.)$$

$$\mathcal{H}_{ela} = \frac{\lambda}{2} x^2$$

# 強誘電性への不安定化

## Oイオンの変位に伴う飛び移り積分の変化

$$t_1 = -t(1 + \underline{\delta} \cdot x) \quad t_2 = +t(1 - \underline{\delta} \cdot x)$$

電子格子結合係数

## tの4次までの範囲でのエネルギー変化

$$\Delta E = \left[ -\frac{8t^2\delta^2}{\epsilon_d} + \frac{32t^4\delta^2}{\epsilon_d^3} + \lambda \right] \frac{x^2}{2} + \frac{32t^4\delta^4}{\epsilon_d^3} \frac{x^4}{4}$$

変位xの2次項係数が負 → 不安定化条件

$$\left| \frac{t}{\epsilon_d} \right| \ll 1$$

$$\frac{8t^2\delta^2}{\epsilon_d} > \lambda$$

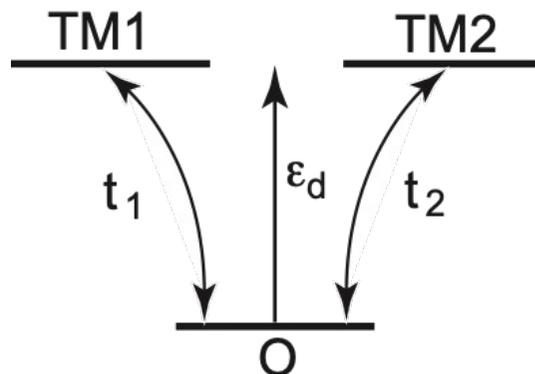
$\delta$ が大きく  
 $\lambda$ が小さい

# 強誘電性への不安定化

## 平衡変位

$$x^2 = \frac{\varepsilon_d^3}{32t^4\delta^4} \left[ \frac{8t^2\delta^2}{\varepsilon_d} - \lambda \right]$$

不安定化の条件を満たすためには  $\varepsilon_d$  に比べて適度な大きさの飛び移り積分  $t$  が必要



- $\delta$  が大きく
- $\lambda$  が小さい
- $\varepsilon_d$  に比べて適度な  $t$

イオン結合性と共有結合性

# 強誘電性への不安定化

## 結合係数 $\delta$

$$t(R) \propto R^{-(l+l'+1)} \approx t(R_0) \left( 1 - \frac{l+l'+1}{R_0} x \right)$$

- 軌道の種類
- 局所構造

## 弾性定数 $\lambda$

$$\mathcal{H}_t = \frac{\lambda}{2} x^2 \quad \bullet \text{ 局所構造 変位に対する周辺の寛容度}$$

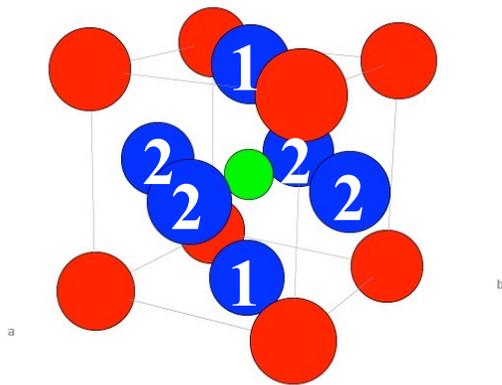
- perovskite構造における寛容度

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad t > 1 \text{ Bイオンの強誘電的不安定化}$$
$$t < 1 \text{ Aイオンの反強誘電的不安定化}$$

# ボロンの有効電荷

$$\Delta\mathbf{P} = \frac{e}{\Omega} \mathbf{Z}^* \mathbf{u}$$

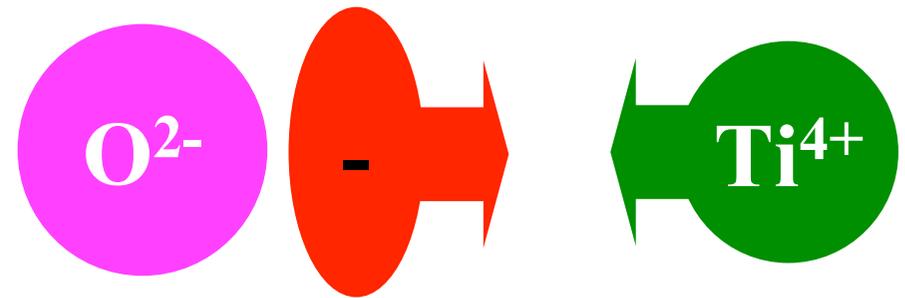
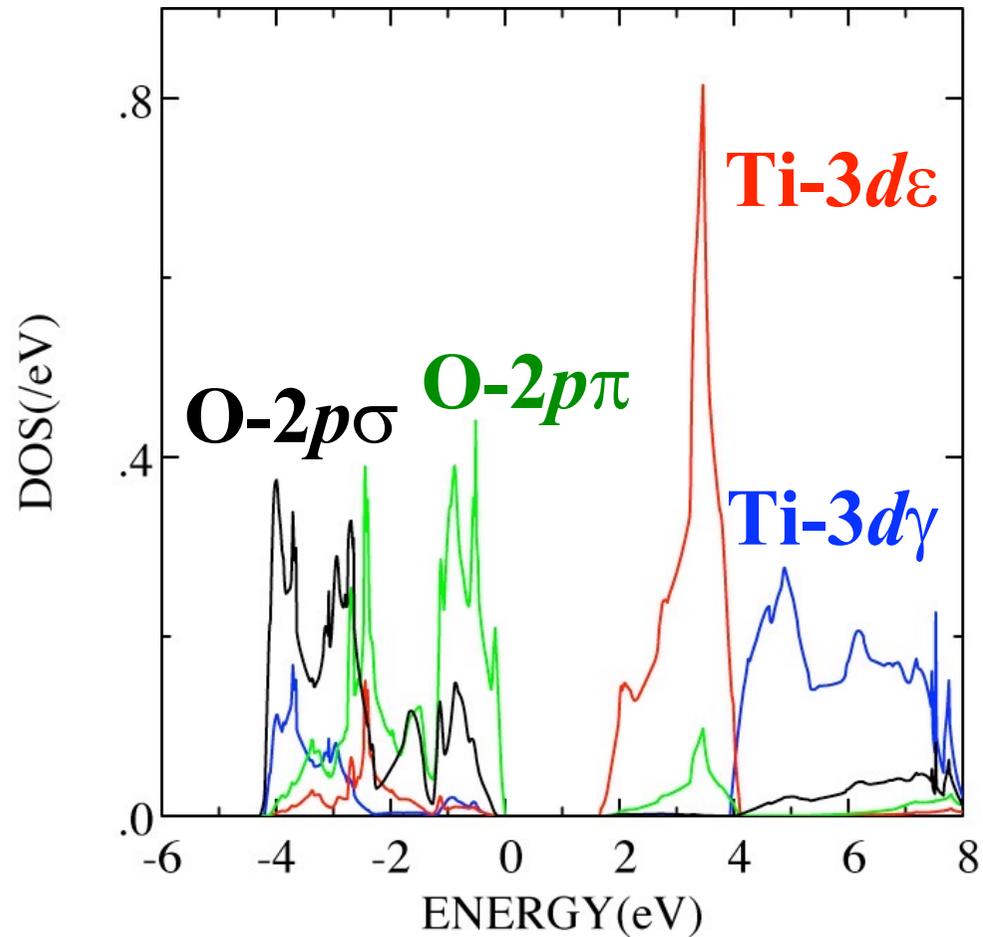
$$\mathbf{u} // \langle 001 \rangle$$



	<i>A</i>	<i>B</i>	O1	O2
BaTiO <sub>3</sub>	2.75	7.16	-5.69	-2.11
SrTiO <sub>3</sub>	2.54	7.12	-5.66	-2.00
CaTiO <sub>3</sub>	2.58	7.08	-5.65	-2.00
KNbO <sub>3</sub>	1.14	9.23	-7.01	-1.68
NaNbO <sub>3</sub>	1.13	9.11	-7.01	-1.61
PbTiO <sub>3</sub>	3.90	7.06	-5.83	-2.56
PbZrO <sub>3</sub>	3.92	5.85	-4.81	-2.48
BaZrO <sub>3</sub>	2.73	6.03	-4.74	-2.01

Zhong, Vanderbilt, PRL 72 (1994) 3618.

# 有効電荷の増大機構



Ti-3d と O-2p 軌道  
間の共有結合を介して  
原子変位が結合電荷の  
移動を誘発させる

# Pbの役割

- 孤立電子対の存在

$[6s]^2$  もしくは  $[6sp]^2$  の反発

70年代からの定説（特に化学分野で）

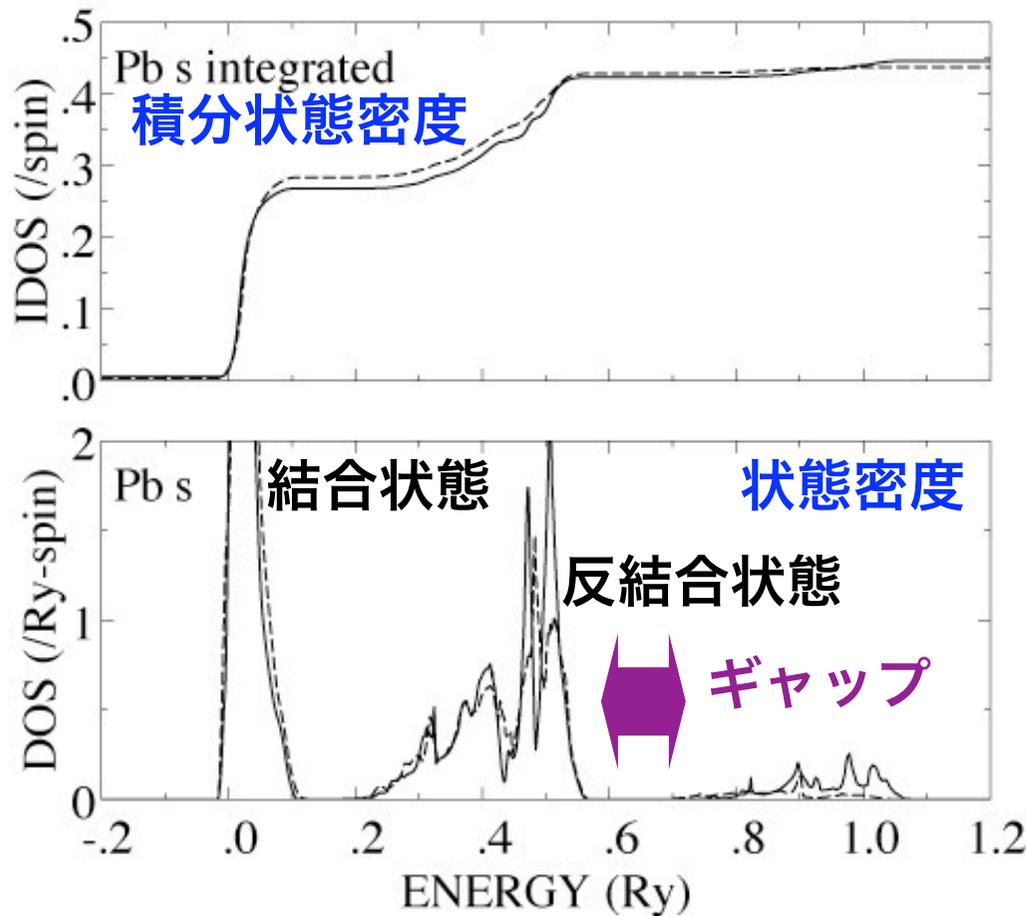
- 酸素 $2p$ 軌道との共有結合（Ti- $3d$ に類似）

$6s=O-2p$       Cohen (1992-)

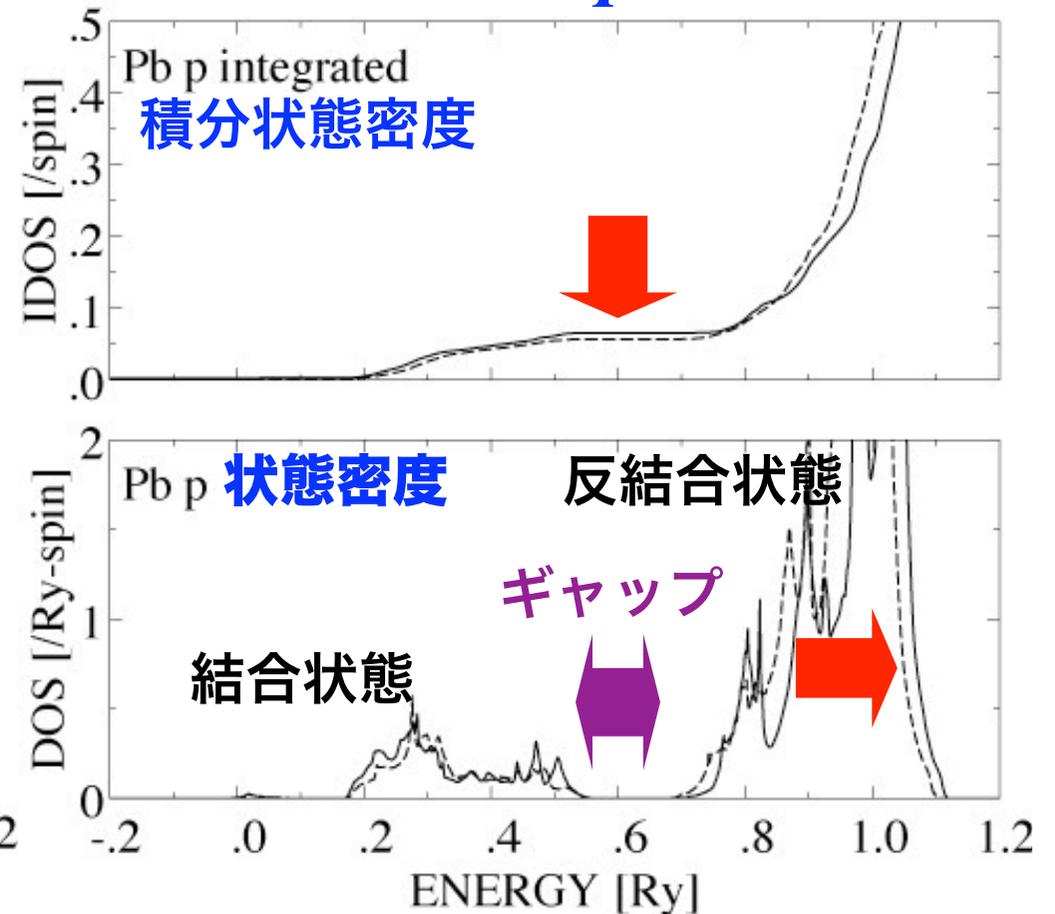
$6p=O-2p$       Miyazawa (2000-)

# PbTiO<sub>3</sub> : Pbの役割

## Pb-6s



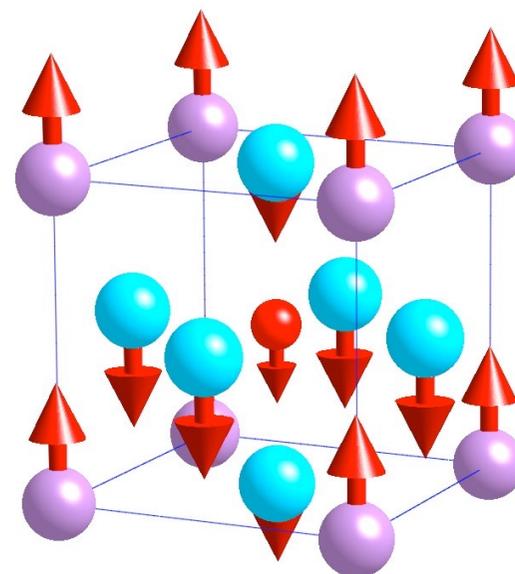
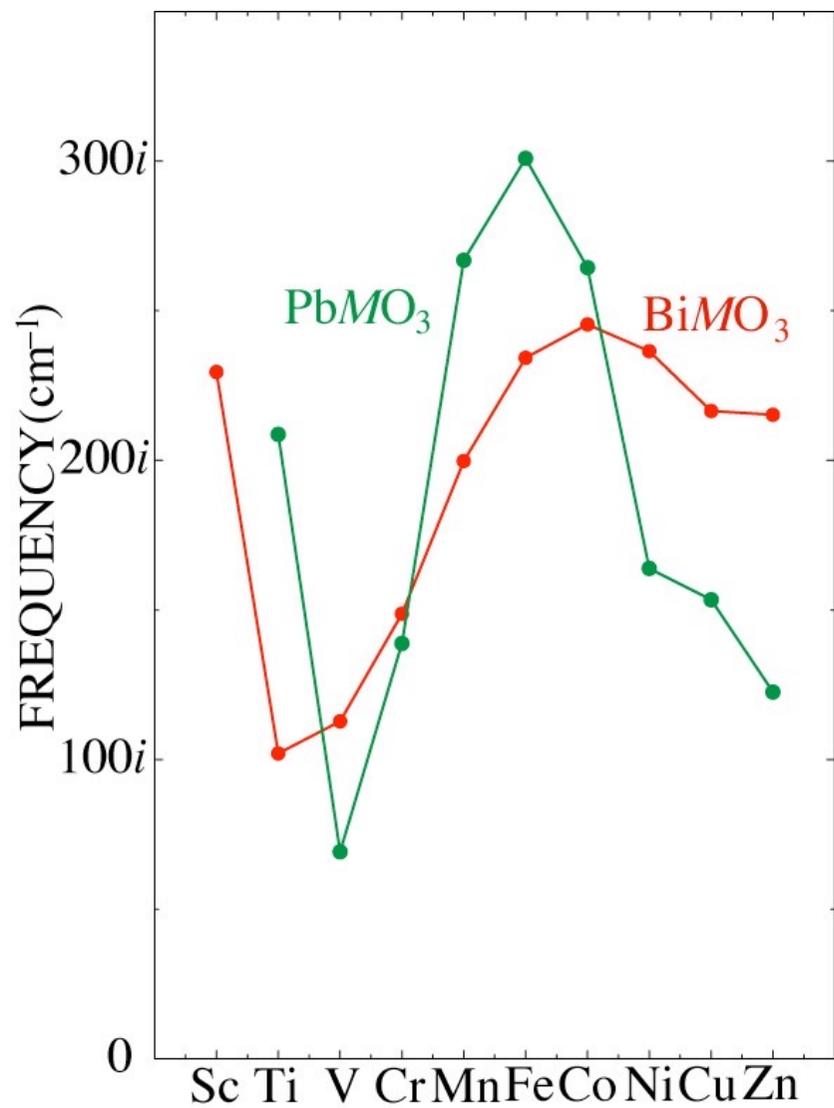
## Pb-6p



結合・反結合状態における  
Pb-6s成分はほとんど占有

結合状態におけるPb-6p成分  
だけが占有→共有結合性

# ソフトモード：立方晶 $\text{PbMO}_3$ ， $\text{BiMO}_3$



# 強誘電体の電子論に関するまとめ

- 電子論の重要性
  - 断熱ポテンシャルに関する詳細な情報
  - 電気分極の量子力学的記述
- 強誘電体  $\text{BaTiO}_3$ 
  - イオン結合性と共有結合性
  - 強誘電性への不安定化
  - ボルンの有効電荷

## 参考

- 解説
  - 寺倉清之：固体物理 35, 620 (2000).
  - R. Resta: Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 11, R69 (2003).
  - M. Dawber, K.M. Rabe, and J.F. Scott: Rev. Mod. Phys. 77, 1083 (2005).
- 誘電体の基礎
  - 高重正明：“物質構造と誘電体入門” (裳華房,2003)