



Title	Curie点近傍でのBaTiO ₃ の誘電率
Author(s)	塩崎, 洋一; 三井, 利夫
Citation	物性論研究 2集, 11(6), 419-426 https://doi.org/10.11177/busseiron1957.11.419
Issue Date	1962-07-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/91011
Type	article
Note	抜刷からの複製による
File Information	busseironkenkyu2_11_6_1962_419.pdf



[Instructions for use](#)

Curie点近傍でのBaTiO₃の誘電率北大理物理 塩崎 洋一
三井 利夫

(1962年6月24日 受理)

§1 まえがき

周知の様にBaTiO₃は高温で立方晶系に属するが、約120°C (Curie点)で正方晶系に転移して強誘電的となる。Devonshire¹⁾はこの転移の様相が結晶の自由エネルギーを分極Pでテイラー展開してP⁶迄とる近似でかなりよく説明できることを示した。その後Kittle²⁾はDevonshireの与えた自由エネルギーの表式を使うとCurie点のすぐ上での誘電率はCurie点のすぐ下での誘電率の4倍になることを指摘した、従ってこの誘電率の比が、実際にどの位になるかを調べると、Devonshireの式の近似度について或る程度概念が得られる筈である。以下に述べる研究はこの様な目的をもって行われたものである。実験は少々予備的なものであるが、この方面に興味をもたれる方に何等かの参考になればと考へ、誌上をかりて発表しておく次第である。

通常の方法で測定されたBaTiO₃単結晶の誘電率は次の様な理由で直ちにKittleの得た結論と比較できない。(1) Kittleの結論は等温誘電率に対してであるのに、普通のフリッツ法で測定される誘電率は断熱誘電率に近いと思われる。(2) Kittleの理論の誘電率は正方晶系ではC軸方向の誘電率にあたるが、電極をつける前に、結晶のC軸が電極面に垂直であったとしても、電極をつけ、かつ温度を変化させた場合、分域構造が変り電極面に垂直にa軸をもつ様な分域が見れるかもしれない。(3) Kittleの誘電率は自由結晶の誘電率であるが、各分域のC軸がすべて電極面に垂直な180°分域構造でもdomain clamp-

ing effect³⁾ のため実際に測定される誘電率は東薄結晶の誘電率に近いかもしれない。以下に述べる研究はこの様な点に留意して行われた。

§2 理論的考察

(i) Kittl の結論と高次項の影響

後での議論に便利な様に Kittl の理論の筋をたどり、又 Devonshire の自由エネルギーの表式で無視された高次項の誘電率への影響を考へておくこととする。立方晶系を基準にとり、単位体積の結晶が $[100]$ 方向に分極したことによる elastic Gibbs function の増加を G_1 とする。外力が働いていないとして、 G_1 を分極 P で展開すると P^3 及びそれ以上の高次項の和を $O(P^3)$ として

$$G_1 = \frac{1}{2} X P^2 + \frac{1}{4} \xi P^4 + \frac{1}{6} \zeta P^6 + O(P^3) \quad (1)$$

と書ける。 X , ξ , ζ , は一般に温度の函数である。逆帯電率は $(\partial^2 G_1 / \partial P^2)_T$ で与えられるが、Curie 点の上では $E=0$ に対し $P=0$ だから、Curie 点のすぐ上での逆帯電率 $X(+)$ は $\partial^2 G_1 / \partial P^2|_{P=0}$ で与えられ、(1) 式から

$$X(+)=X \quad (2)$$

となる。一方 Curie 点のすぐ下での自発分極を P_0 とすると、同じ温度での逆帯電率 $X(-)$ は、 $\partial^2 G_1 / \partial P^2|_{P=P_0}$ で与えられるから

$$X(-) = X + 3\xi P_0^2 + 5\zeta P_0^4 + O(P_0^6) \quad (3)$$

となる。 $O(P_0^6)$ は P_0^6 程度の微量を意味し、その正負は(1)式の $O(P^3)$ と同じである。今この $O(P^3)$ を無視すると、相転移に際しても G_1 は連続であるから、

$$\frac{1}{2} X P_0^2 + \frac{1}{4} \xi P_0^4 + \frac{1}{6} \zeta P_0^6 = 0 \quad (4)$$

を得る。他方電場 E は $(\partial q_1 / \partial P)_T$ で与えられるから一般に、

$$E = XP + \xi P^3 + \xi_5 P^5 + O(P^7) \quad (5)$$

となる。Curie 点のすぐ下では $E=0$ とおいて、 $O(P^7)$ を無視すると、

$$XP_c + \xi P_c^3 + \xi_5 P_c^5 = 0 \quad (6)$$

を得る。(4) 式と (6) 式から Curie 点をきめる式

$$16X\xi = 3\xi^2 \quad (7)$$

と

$$P_c^2 = -4X/\xi \quad (8)$$

が得られる。(7), (8) 式を使うと、(3) 式は

$$X(-) = 4X + O(P_c^6) \quad (9)$$

となり、従って (2), (4) 式より

$$X(-)/X(+) = 4 + O(P_c^6) \quad (10)$$

が得られる。これより $O(P_c^6)$ 従って (1) 式の $O(P^8)$ が正ならば、 $X(-)/X(+)$ は 4 より大きく、負ならば 4 より小さいこととなる。尚、 $X(-)$ と $X(+)$ に対応する誘電率は 1 に比較して非常に大きいから MKS 単位系を使い、 ϵ_0 を真空中の誘電容量とすると、 $\kappa(-)\epsilon_0 = 1/X(-)$ 等が得られ、(10) 式は

$$\kappa(+)/\kappa(-) = 4 + O(P_2^6) \quad (11)$$

となる。

(ii) 等温誘電率と断熱誘電率

§ 1 の (1) で述べた問題点をここで検討しておくこととする。今等温誘電率を κ_T 、断熱誘電率を κ_S とし、電場及び分極を一定にして測った単位体積当りの熱容量をそれぞれ C_E 、 C_p とすると、熱力学により⁴⁾ 次の関係が得られる。

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{C_E}{C_p} \quad (12)$$

$$C_p = C_E - \frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E^2}{\kappa_T \epsilon_0} \quad (13)$$

通常の比熱測定で得られるのは $E=0$ に対する C_E と考えてよいであろうから、上の二式から C_p を消去すると、

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = 1 + \frac{T}{C_E \epsilon_0 \kappa_S} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E^2 \quad (14)$$

となる。この式により、 κ_T/κ_S を求める際に、 $(\partial P/\partial T)_E^2$ は Merz⁵⁾ によって測定された P_s-T 曲線の接線勾配によつてきめ、Volger⁶⁾ によって測定されたモル当りの熱容量を Kay & Vousden の測定による格子常数⁷⁾ を用いて単位体積当りの熱容量になおして C_E を求めた。この κ_T/κ_S の計算の結果を温度に対する表にすると次の様になる。

温度 $^{\circ}C$	98	100	103	107	113	115	118
κ_T/κ_S	1.004	1.005	1.005	1.005	1.008	1.009	1.010

従って $(\partial P / \partial T)_E$, C_E などの大きく変化する Curie 点近傍でも $\sim 1\%$ の補正でよいわけである。従って §1 で述べた (1) なる問題点は實際上考慮しなくともよく、 $\chi_T = \chi_S$ とおいてよいこととなる。

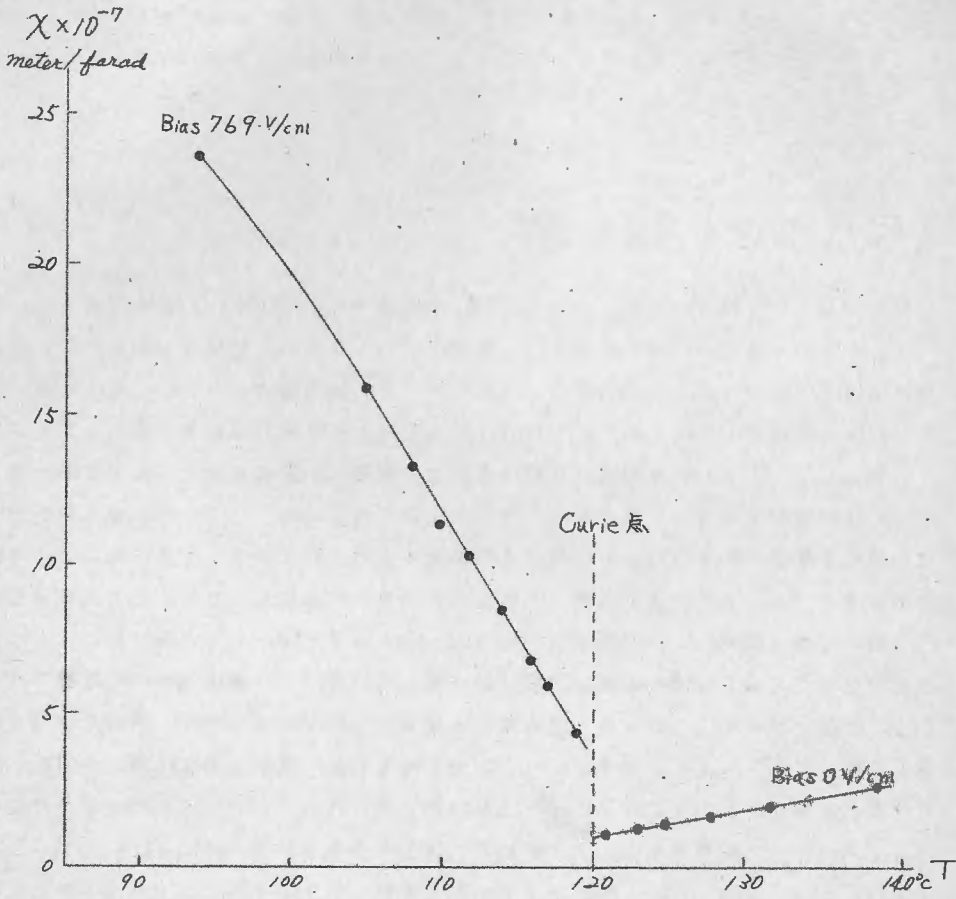
§3 実験結果と結論

面積 0.13 cm^2 、厚さ 0.26 mm の BaTiO₃ 単結晶 (Bell Telephone 研究所で作られたもの) の両面に真空中で銀を蒸着させ、交流フリッツを用いて誘電率を測定した。交流電場の振幅は 0.4 Volt/cm 、周波数は 1 kc であった。誘電率のピークから求めた試料結晶の Curie 点は 120°C であった。Curie 点以上での χ の測定値は Fig. 1 に示してある。§1 で述べた (2) と (3) の問題点を避けるため、静電バイアスを加えて結晶を単分域として、その誘電率を測ることを試みた。Fig. 1 に示した 120°C 以下の χ の値は実験中に加えた最大の電場 (769 V/cm) に対する測定値である。種々のバイアスに対してこの様な曲線を得て、 120°C での χ を求め、これをバイアス E の函数として示したのが Fig. 2 である。測定は同一試料について行った。Fig. 2 で 200 V/cm と 350 V/cm の間にある三つの値 (括弧で包んである) は他の結果とかなりかけ離れている。この理由は今の所明確ではないが、この三つの測定はこれらの一連の測定の最後の三測定であるので、試料を何度も転移点を通過してあたためたり冷やしたりした後であるため、電極と結晶の間に小間隔ができて誘電率が見かけ上小さくなったのではないかと思われる。この三つの測定値に対応する Curie 点以上での誘電率も小さい。それでこれらの三点を除き、Drougard と Young³⁾ の domain clamping effect に対する結果を参照して 350 V/cm 以上のバイアスに対し結晶は単分域であったとみなして、これらのバイアスに対する χ から Fig. 2 に点線で示した様に、バイアス 0 に対する外挿を行った。この外挿値は電極面に垂直に C 軸を持った単分域結晶の $\chi(-)$ にあたるものと考えてよいであろう。データがあまりよく一つの曲線にのらないので大体の $\chi(-)$ しか求められなかったが、 $\chi(-)$ が Fig. 2 の点線の間にあると考えてよさそうである。即ち、

$$0.4 \times 10^8 < \chi(-) < 0.6 \times 10^8$$

この値と Fig. 1 に示した Curie 点以上の χ の測定値から求めた

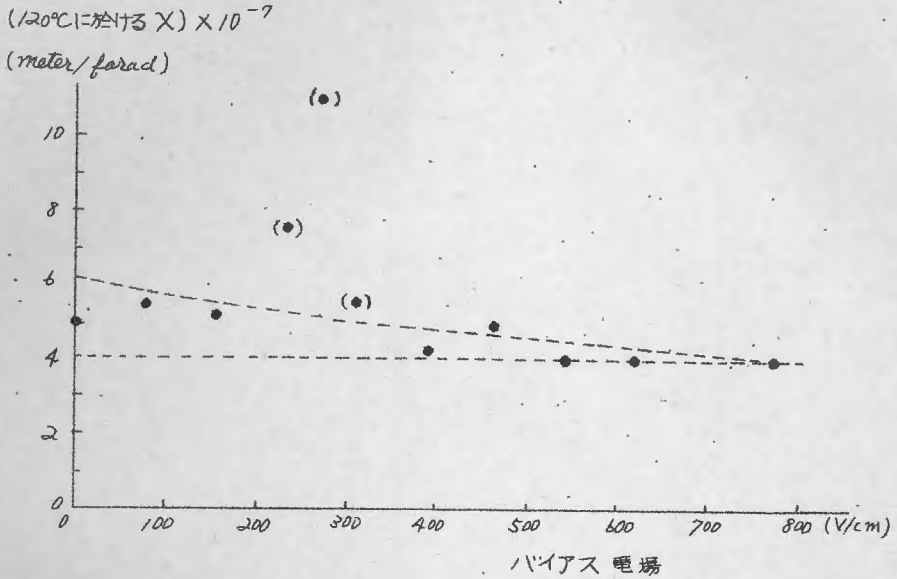
$$\chi(+)=0.7 \times 10^8$$



オ1図：逆帯電率 χ の温度依存

Curie点(120°C)以上の値はバイアス

0. Curie点以下のものはバイアス769 V/cmに対する値



オ 2 図 : 120°Cに於ける χ とバイアス電場との関係

から

$$4 \lesssim \chi(-) / \chi(+)< 6 \quad (15)$$

を得る。これを (11) 式と比較すると $O(P_0^2)$ 、従って (1) 式での $O(P^2)$ が正の値らしいことがわかる。このことを考慮して、Curie 温度に対して (15) 式の関係を図に描くとオ 3 図の如くなる。但し、実線は $O(P^2)$ を無視した場合で、点線は $O(P^2)$ を考慮した場合である。図では実測の P_0 を与える様に二つの曲線に対する χ , χ_1 , χ_2 は少し異ると考えている。(9) 式により実線に対する $dP/dE|_{P=P_0}$ は点線に対するものより大きい。 $\chi(-)/\chi(+)$ の値をより正確に決めることは現在塚田尚史君により計画されている。

おわりにバイアス電場発生装置の製作等について懇切な御教示をいただいた中村英二博士に感謝の意を表わす。

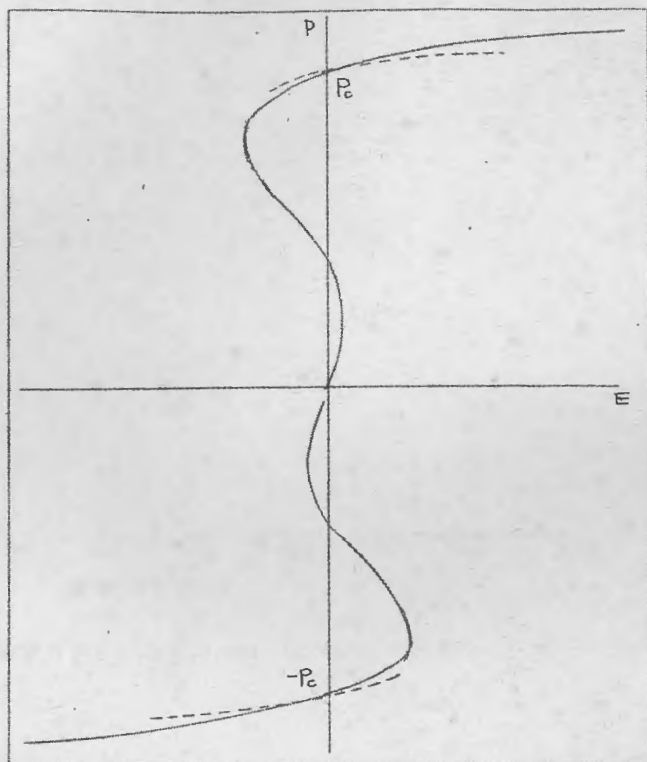


図 3 図 : Curie 点に於ける E と P の関係。

実線は (5) 式で $O(P)$ を無視した場合。

点線は無視しない場合。

文 献

- 1) A.F. Devonshire ; *Phil. Mag. Ser. 7*, 40, 1040 (1949)
- 2) C. Kittel ; *Phys. Rev.* 82, 729 (1951) 及び
 "Introduction to Solid State Physics" (John Wiley & Sons, 1956) P.199
- 3) M.E. Drougard and D.R. Young ; *Phys. Rev.* 94, 1561 (1954).
- 4) 高木 豊 ; 物性物理学講座「結晶物理学」(共立出版, 昭和33年) P.121.
- 5) W.J. Merz ; *Phys. Rev.* 91, 513, (1953).
- 6) J. Volger ; *Philips Research Repts.* I, 21 (1952).
- 7) H.F. Kay and P. Voudsen ; *Phil. Mag. Ser. 7*, 40, 1019 (1949).