

電子デバイス材料学

ELECTRONICS DEVICES AND MATERIALS

Atsunori KAMEGAWA

kamegawa@material.tohoku.ac.jp

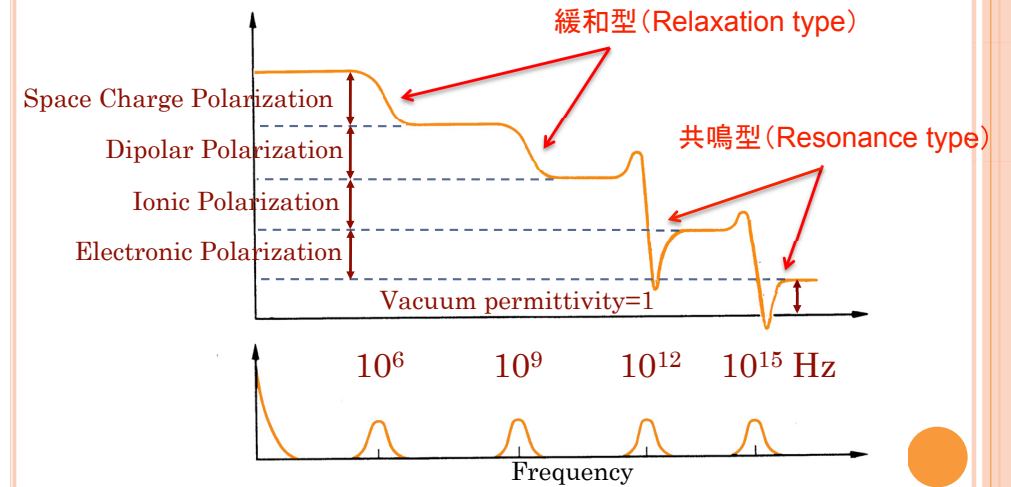
亀川 厚則



TOHOKU UNIVERSITY

前回の復習:誘電分散

DIELECTRIC DISPERSION



前回の復習:結晶の対称性と自発分極



圧電性

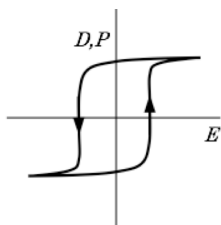
応力を加えることにより分極（および電圧）が生じる
逆に電圧を印加することで応力および変形が生じる
中心対称性を持たない20晶族(O族(432群)を除く)

焦電性

自発分極を有しており、（微小な）温度変化に応じて分極（およびそれによる電圧）が生じる
極性ベクトルを持つ10晶族(自発分極を有する)

強誘電性

外部からの電界によって自発分極の方向を反転させることのできるもの
分極が外部電場に対するヒステリシス特性を示す

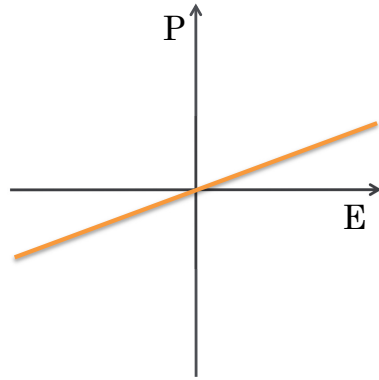


強誘電体と構造相転移

1. 強誘電性
2. 相転移
3. 1次相転移と2次相転移
 - Ehrenfest の分類
 - Landauの理論
4. 強誘電性と相転移
5. 強誘電体の相転移
 - 変位型強誘電体相転移
 - 規則不規則型強誘電体相転移

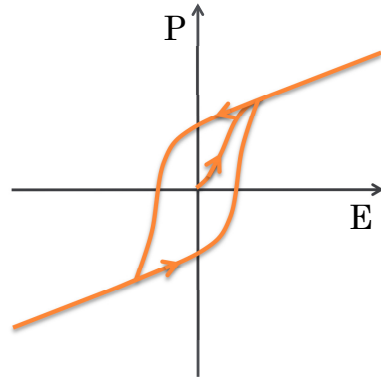
強誘電性: 分極反転(分極スイッチング)

常誘電性



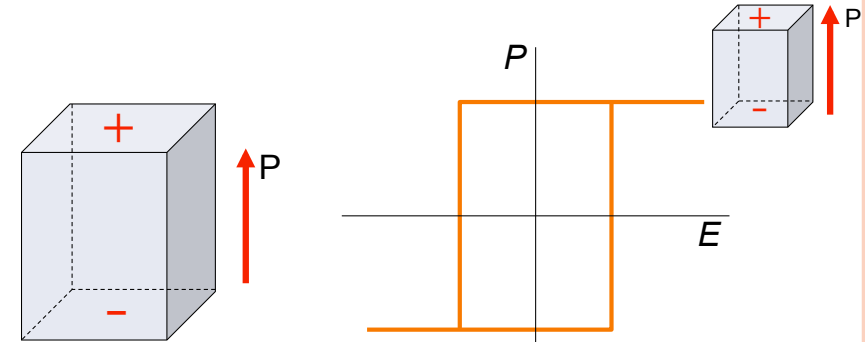
線形的な応答

強誘電性



電場に対して非線形な応答
⇒ ヒステレシス曲線

分極反転(分極スイッチング)



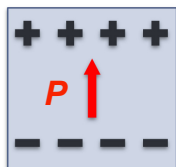
上下の面
◆ 2回軸 (C²)がない
◆ 鏡映面 (m)がない

極性構造

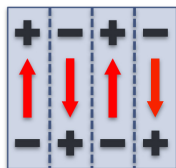
印加電場により
分極の向きを反転

分極反転 (強誘電体)
(Single domain crystal)

強誘電体の分域構造 FERROELECTRIC DOMAINS



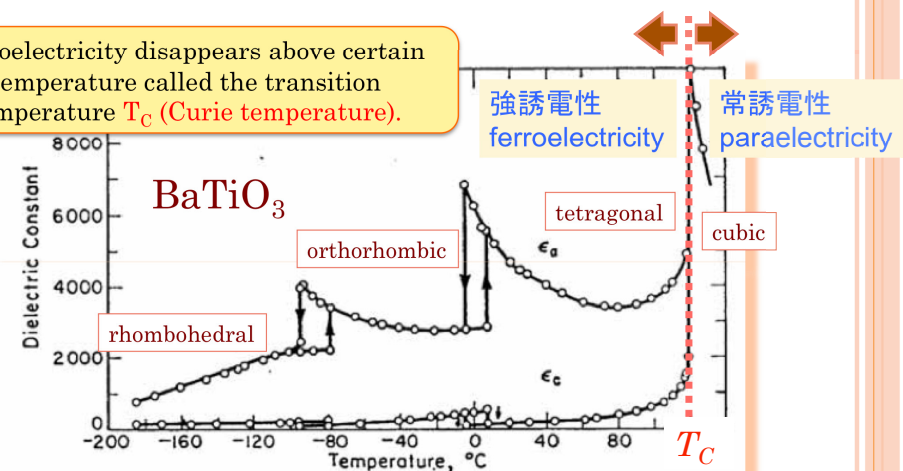
Single domain crystal:
エネルギー的には不安定
① Fabrication -heating above T_c
-cooling in an external E-field



Multi-domain crystal:
エネルギー的には比較的安定
① Controlled fabrication via E-field poling

強誘電体と CURIE 温度

Ferroelectricity disappears above certain temperature called the transition temperature T_c (Curie temperature).



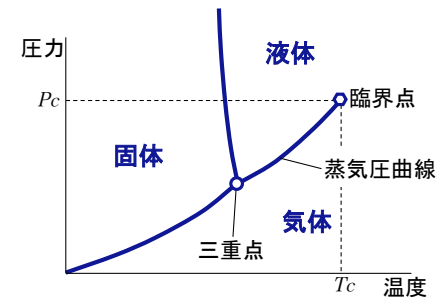
Above T_c the crystal is in a **paraelectric phase** where $\epsilon > 1$ and $\epsilon(T)$ decreases rapidly with increasing T , $P(E=0)=0$.

強誘電体と構造相転移

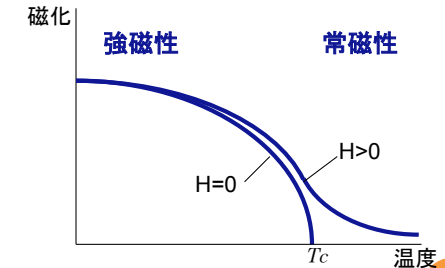
1. 強誘電性
2. 相転移
3. 1次相転移と2次相転移
 - Ehrenfest の分類
 - Landauの理論
4. 強誘電性と相転移
5. 強誘電体の相転移
 - 変位型強誘電体相転移
 - 規則不規則型強誘電体相転移

相転移(PHASE TRANSITION)

相転移：温度、圧力、外部磁場（、成分比）などの変化により物質が異なる相に移る現象

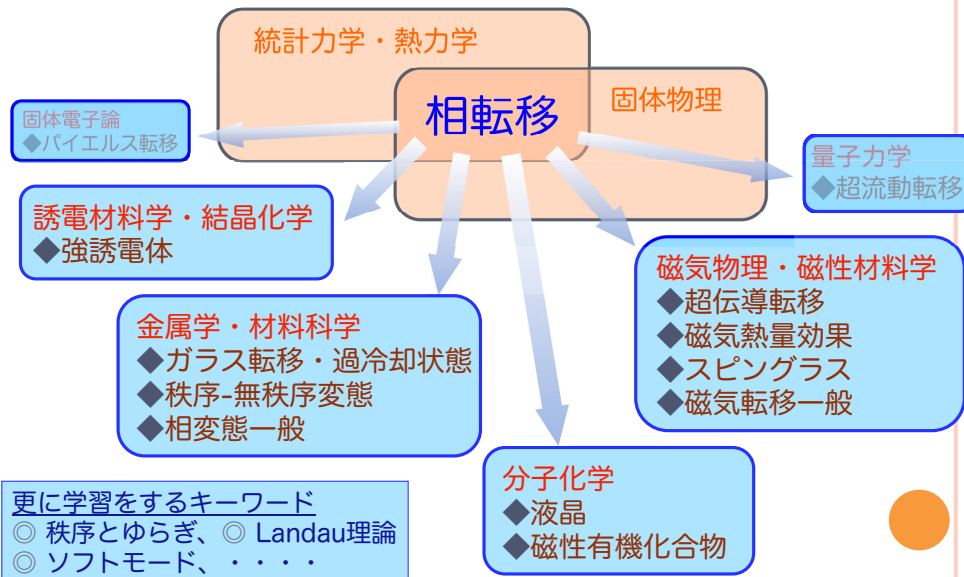


水(H₂O)の相転移



強磁性体の相転移

相転移を理解するということとは？



強誘電体と構造相転移

1. 強誘電性
2. 相転移
3. 1次相転移と2次相転移
 - Ehrenfest の分類
 - Landauの理論
4. 強誘電性と相転移
5. 強誘電体の相転移
 - 変位型強誘電体相転移
 - 規則不規則型強誘電体相転移

相転移の熱力学 ~EHRENFEST の分類~

Ehrendfestによる相転移分類の定義:

ギブスエネルギーGのn次微分が不連続になるものを
n次相転移 (n-th order phase transition)

Ehrendfest Classification

- first order phase transtion (1次相転移)
- second order phase transtion (2次相転移)
- n-th order phase transtion (n次相転移)

ノート:
 $dH = TdS + Vdp$

熱力学の復習

ギブスの自由エネルギー $G = H - TS = U + pV - TS$
全微分をとると $\Rightarrow dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$
(熱力学第1法則: $dU = TdS - pdV$ を適用)

$$dG = Vdp - SdT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

S, V \Rightarrow ギブスエネルギーの温度Tに関する1次微分

相転移の熱力学 ~EHRENFEST の分類~

エントロピーに不連続(値の跳び)が生じる場合

ギブスエネルギーの温度Tに関する1次微分

定圧のもとで相転移が T_{trns} で起こるとすると、

エントロピーの跳び: $\Delta_{\text{trns}} S$

$$\Delta_{\text{trns}} H = T_{\text{trns}} \Delta_{\text{trns}} S$$

エンタルピーの跳び: 1次相転移の潜熱

1次相転移の
大きな特徴!

ノート:
 $dH = TdS + Vdp$

相転移の熱力学 ~EHRENFEST の分類~

定圧比熱の定義: $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ より、

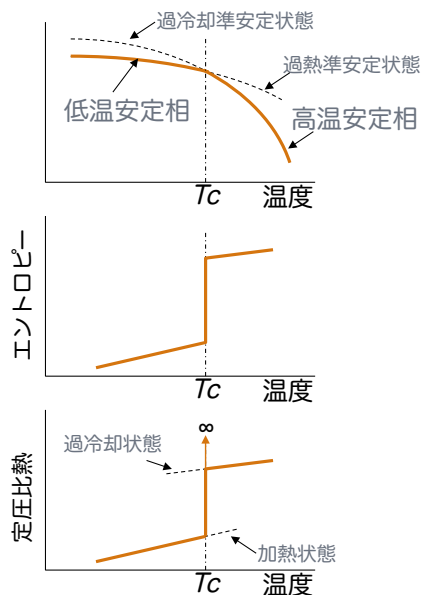
$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$$

$C_p \Rightarrow$ ギブスエネルギーの温度Tに関する2次微分
 \Rightarrow 1次相転移では、 C_p も不連続

ノート:
 $dH = TdS + Vdp$

1次相転移と熱力学的な理解

THE FIRST-ORDER PHASE TRANSITION



1次相転移

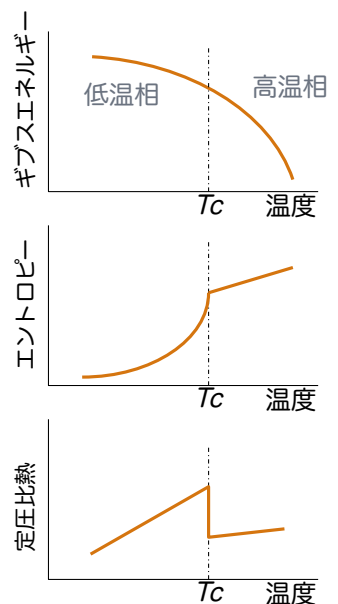
例) 氷の融解
 $T_c = 0^\circ\text{C}$: 氷と水の共存状態

低温相と高温相の共存
 ⇒ 1次相転移の特徴!

例) 過冷却現象
 相転移での熱履歴現象
 (温度変化によるヒステレシス)
 ⇒ 1次相転移の特徴!

2次相転移と熱力学的な理解

THE SECOND-ORDER PHASE TRANSITION



2次相転移

ギブスエネルギー：
 相転移温度で滑らかに変化

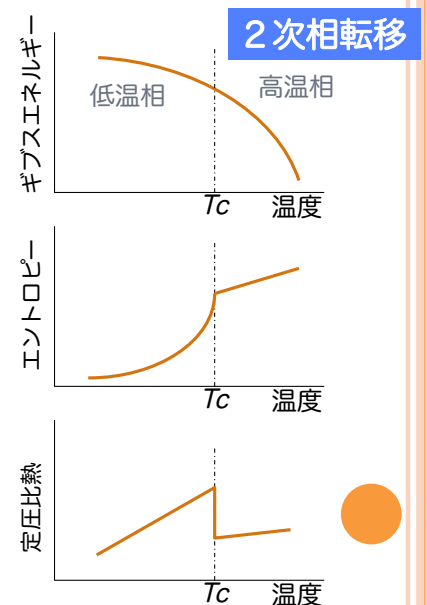
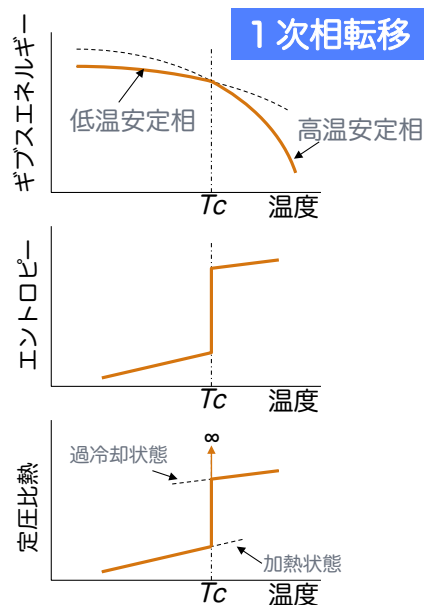
エントロピー：Gの1次微分
 連続的に変化

比熱：Gの2次微分
 不連続

潜熱は生じない!

1次相転移と2次相転移

EHRENFEST CLASSIFICATION



EHRENFEST による分類の弱点

MODERN CLASSIFICATION OF PHASE TRANSITIONS

Ehrenfest による分類の弱点:
 Ehrenfest の分類は、自由エネルギーが発散するような状態を考慮に入れていない

ex) 強磁性転位における比熱の無限大への発散 (λ 転位)

Modern classification of Phase Transitions

- 2次相転移(連続転位)
- ◆ 潜熱がない (転移熱が生じない)

強誘電体と構造相転移

1. 強誘電性
2. 相転移
3. 1次相転移と2次相転移
 - Ehrenfest の分類
 - Landauの理論
4. 強誘電性と相転移
5. 強誘電体の相転移
 - 変位型強誘電体相転移
 - 規則不規則型強誘電体相転移

相転移における ランダウ(LANDAU)の現象論

Landau理論における相転移：

相転移に伴う対称性の変化に着目。相転移に際して構造の変化はわずかであり、しかも連続的に変化する。しかし対称性は相転移点で不連続に変化する。

Free energy of Landau Theory

$$F(m) = F_0 + \frac{1}{2}am^2 + \frac{1}{4}bm^4 + \frac{1}{6}cm^6 + \dots - HM$$

秩序パラメータ：低対称相の構造は、高対称相の構造を、原子をわずかに変位させる、あるいはその分布をわずかに変化させることによってもたらされる。
この変化の度合いを**秩序パラメータ** m で表す。

SYMMETRY-BREAKING TRANSITION ~ INTRODUCTION TO LANDAU'S THEORY~

熱力学あるいは統計力学上の概念として、
相転移 (phase transition) とはが他の形態の相へ転移することである。

狭義での相転移とは、長距離拡散を伴わないで異なる対称性を有する相への変化を指す。

強誘電体工学、誘電体学では、相転移は狭義の方を指す。

Symmetry-breaking:

対称性の高い状態から低い状態への変化

一般に、高温相から低温相へは、対称性が低くなる

相転移と秩序パラメータ ORDER PARAMETER

Kadanoffによる相転移と関連する秩序パラメータ

転移の種類	秩序パラメータ
液体-固体	密度
強磁性	磁化
強誘電性	分極
超伝導	超伝導ギャップ
超流動	凝縮波動関数
相分離	密度

強誘電体と構造相転移

1. 強誘電性
2. 相転移
3. 1次相転移と2次相転移
 - Ehrenfest の分類
 - Landauの理論
4. 強誘電性と相転移
5. 強誘電体の相転移
 - 変位型強誘電体相転移
 - 規則不規則型強誘電体相転移



LANDAUの取り扱いにおける強誘電性の自由エネルギー

強誘電性の秩序パラメータ: 誘電分極, P

$$F(m) = F_0 + \frac{1}{2} aP^2 + \frac{1}{4} bP^4 + \frac{1}{6} cP^6 + \dots - EP$$

Simplifications: we neglect dependence of parameters on p and for simplicity only $a = f(T) = a_0(T-T_0)$



LANDAU理論における2次相転移

$$F(m) = F_0 + \frac{1}{2} aP^2 + \frac{1}{4} bP^4 + \frac{1}{6} cP^6 + \dots - EP$$

$b \geq 0 \rightarrow$ 2次の転位

Fの極小条件 \rightarrow 系が安定である条件

$$\frac{\partial F}{\partial P} = aP + bP^3 + \dots - E = 0 \quad \text{equation of state}$$

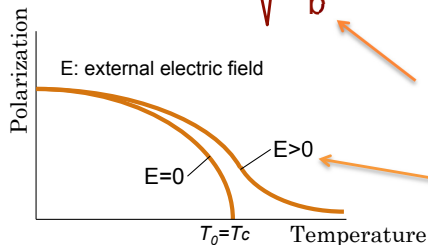
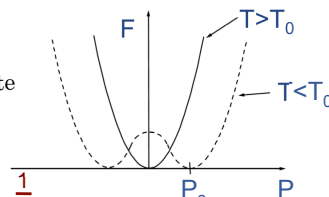
If E=0:

$$a + bP^2 = 0 \rightarrow P = \sqrt{-\frac{a}{b}} \rightarrow P = \sqrt{\frac{a_0}{b}} (T_0 - T)^{\frac{1}{2}}$$

Nontrivial solution; only if $T < T_0$, for $T > T_0 \rightarrow P = 0$

If E≠0:

cubic equation to solve $\rightarrow P \neq 0$ above T_c

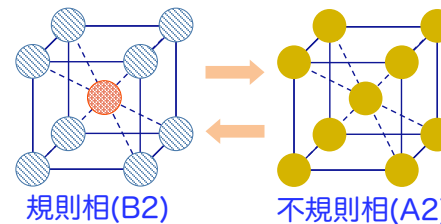


For your understanding of the Landau's 2nd order transition

2次相転移における秩序度

ORDER PARAMETER AND THE SECOND-ORDER PHASE TRANSITION

β 黄銅 β -brass (CuZn)

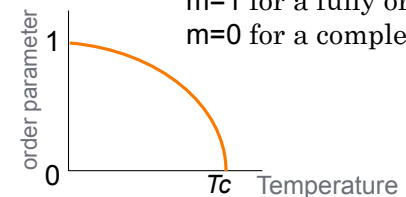


占有率 (Occupation fraction)
 Cu on body-center: $\omega(\text{Cu})$
 Zn on body-center: $\omega(\text{Zn})$
 When the occupation is random,
 $\omega(\text{Cu}) = \omega(\text{Zn}) = 0.5$
 Order parameter: m

$$m = \left\langle \frac{\omega(\text{Cu}) - \omega(\text{Zn})}{\omega(\text{Cu}) + \omega(\text{Zn})} \right\rangle$$

$m=1$ for a fully ordered state
 $m=0$ for a completely random state

- Cu
- Zn
- random occupation



LANDAU理論における1次相転移

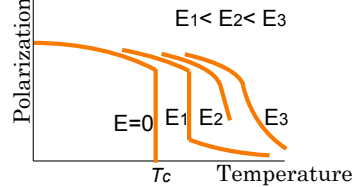
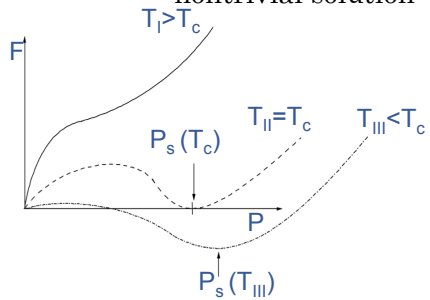
$b < 0 \rightarrow$ 1次相転移

We need term $+\frac{1}{6}cP^6$ in order to keep F positive.

If $E=0$: $\frac{\partial F}{\partial P} = 0 \rightarrow aP - |b|P^3 + cP^5 = 0 \rightarrow$ trivial solution $P=0$

nontrivial solution $\leftrightarrow a - |b|P^2 + cP^4 = 0$

@ T_c minimum of F appears at $P \neq 0$
 \rightarrow discontinuous jump of P from 0 to some value $\neq 0$ @ T_c



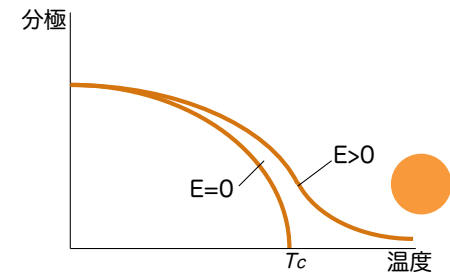
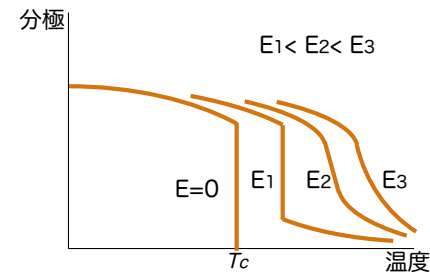
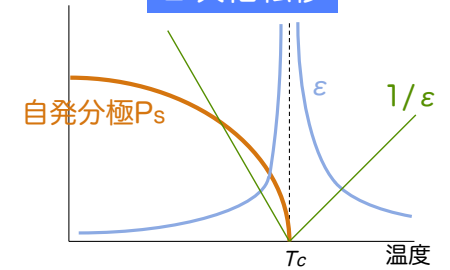
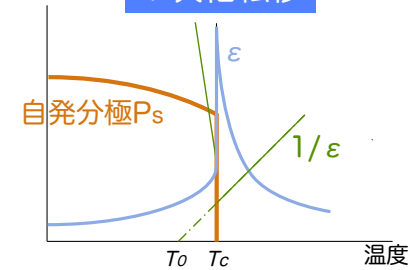
If $E \neq 0$: at some critical E_c discontinuous transition becomes continuous critical point defined by (T_c, E_c)

強誘電性と相転移の現象論

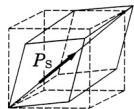
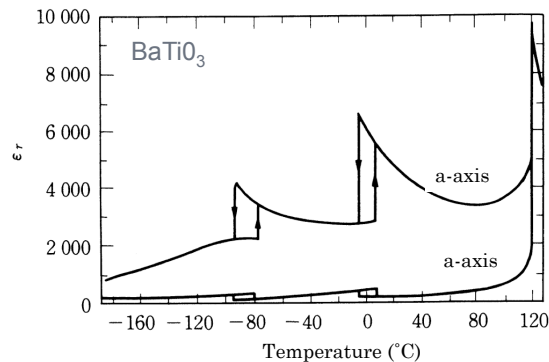
PHASE TRANSITION OF FERROELECTRICITY

1次相転移

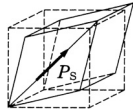
2次相転移



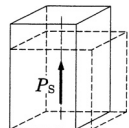
チタン酸バリウムは1次OR2次?



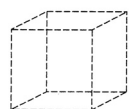
rhombohedral (C_{3v})
三方晶



orthorhombic (D_{2v})
斜方晶



tetragonal (C_{4v})
正方晶



cubic (O_h)
立方晶

強誘電体と構造相転移

1. 強誘電性
2. 相転移
3. 1次相転移と2次相転移
 - Ehrenfest の分類
 - Landauの理論
4. 強誘電性と相転移
5. 強誘電体の相転移
 - 変位型強誘電体相転移
 - 規則不規則型強誘電体相転移

強誘電体の相転移
~ACCORDING TO THE NATURE OF THE FERROELECTRIC PHASE TRANSITION~

- 変位型強誘電体相転移
Displacive Type
- 規則不規則型強誘電体相転移
(秩序無秩序柄)
Order-Disorder Type

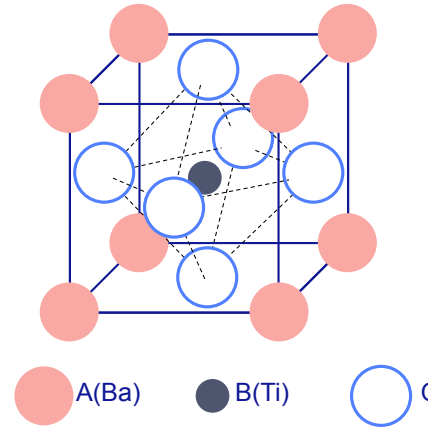


変位型強誘電体
DISPLACIVE TYPE

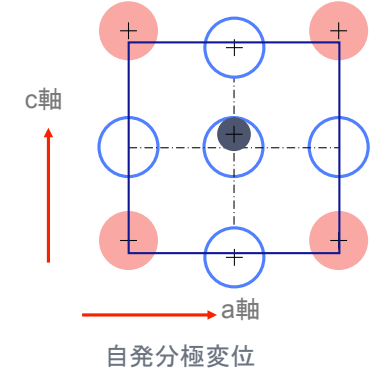
Perovskite-type Oxide, ABO_3

ex) $BaTiO_3$, $PbTiO_3$

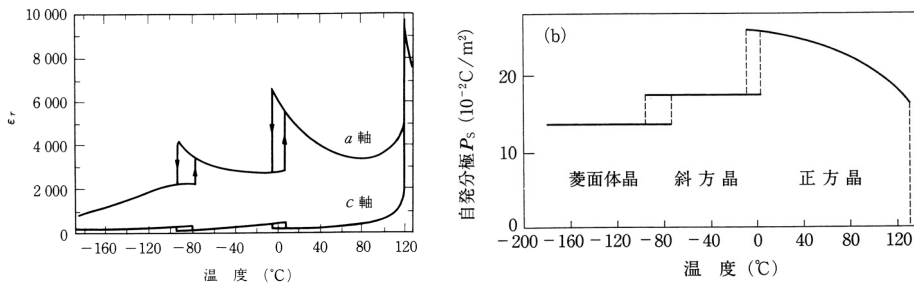
立方晶ペロブスカイト構造(Oh)



Projection of the ABO_3 structure on to the (010) plane

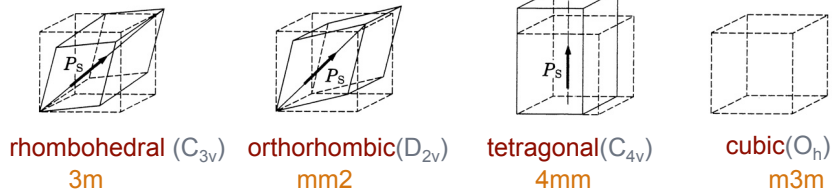
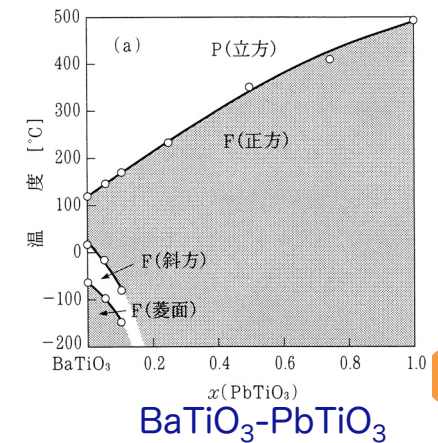
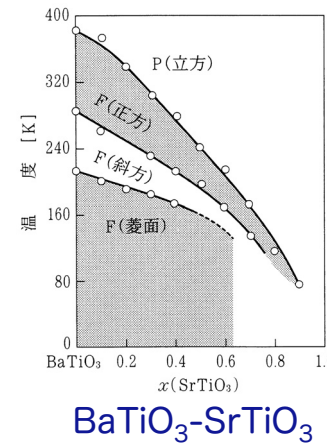


逐次相転移
SUCCESSIVE PHASE TRANSITION



ベガード則
VEGARD'S RULE

混晶系 (特にペロブスカイト型) における
相転移温度の組成依存性

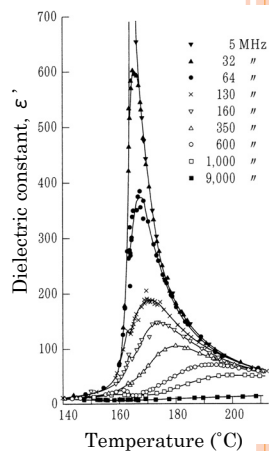
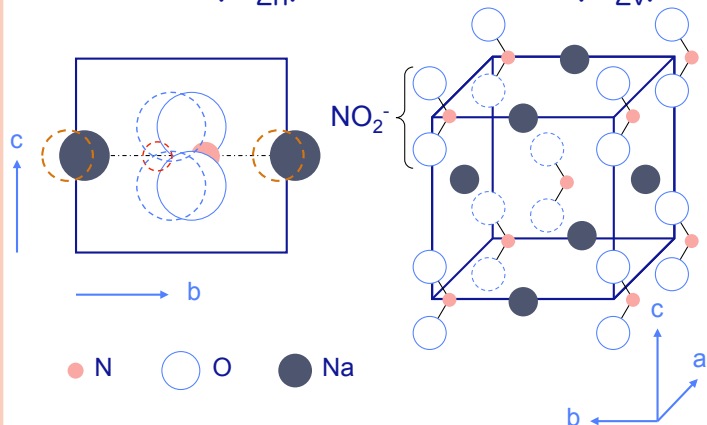


規則不規則型強誘電体 ORDER-DISORDER TYPE

亜硝酸ナトリウム; **Sodium Nitrite, NaNO_2**

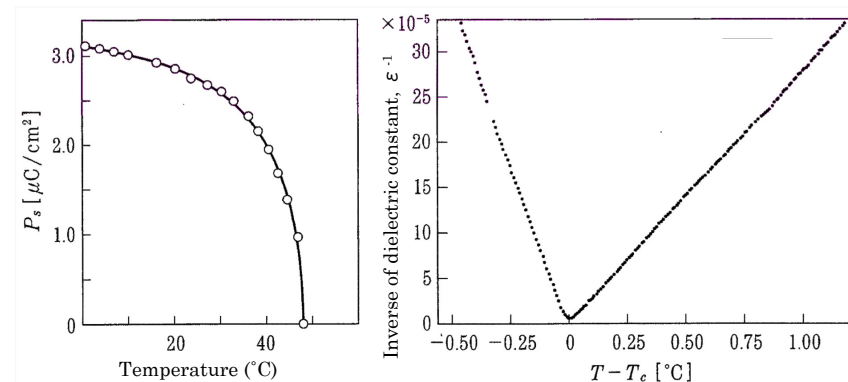
常誘電相(D_{2h})

強誘電相(C_{2v})



規則不規則型強誘電体 ORDER-DISORDER TYPE

TGS;硫酸グリシンtri-glycine sulfate, $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$



自発分極

逆誘電率

さらに理解を深める参考文献

- ◆ International Tables for X-ray Crystallographyの詳細、
230の空間群の座標、対称のデータブック
[International Tables for Crystallography, ICUr, KLUWER\(2002\)](#)
- ◆ 群論・対称操作の基本、構造相転移の詳細
強誘電体と構造相転移, 中村輝太郎編著, 裳華房(1988)
- ◆ 相転移の入門書
[Introduction to phase Transitions and critical Phenomena,](#)
H. E. Stanley, Clarendon Press(1971)
- ◆ Stanleyの教科書の和訳本 →説明の方法が少し古い
相転移と臨界現象, 松野孝一郎訳, 東京図書(1987)
- ◆ Landauの熱統計力学的手法を解説
統計物理学第3版, ランダウ著, 小林秋男ら訳, 岩波書店(1980)