

二原子結晶系の強誘電性の新たな展開

New Aspect and Innovation of Ferroelectricity in Binary Crystals

北大理 小野寺 彰

Hokkaido Univ., Akira Onodera (E-mail: onodera@jphys.sci.hokudai.ac.jp)

1. はじめに: 簡単な構造をもつ二原子結晶では一般に、復元力 (Short-Range Force) が 静電気力 (Long-Range Force) より大きく、強誘電性を示さないものが多い。純粋二原子系で強誘電性が知られるのは極性分子からなる HCl 群のみである。しかし格子力学の観点からは、電子系、混晶化、薄膜化などにより復元力を制御することで強誘電性が発現し得る。

2. 二原子結晶の強誘電基礎論: 強誘電体初期の研究では、二原子結晶について示唆的な議論がなされている。Cochran は強誘電体の相転移を格子力学の立場から論じた。二原子結晶では optic と acoustic の振動モードがある。optic mode が分極 (つまり、我々の期待する強誘電性) に関係する振動モードである。もし、optic mode の振動数が何らかの原因で不安定化すると結晶は相転移を起こし強誘電体になる。Cochran はまず、アルカリ・ハライド結晶に Shell model を応用した。負イオンは分極率やイオン半径が大きいイオン core と外殻電子 (shell) に分け、正イオンとは shell を通じて相互作用すると考える。正イオンと shell はバネ定数 R_0 、core と shell は k で結び付いている。このモデルでは、電子分布の overlap や covalency は shell 部に押し込められている。この系の運動方程式を解くと Transverse Optic mode の振動数 ω_{TO} は

$$\mu\omega_{TO}^2 = R_0' - \frac{4\pi(\epsilon+2)}{9V}(Z'e)^2, \quad \left(R_0' = \frac{kR_0}{k+R_0} \leq R_0 \right)$$

ただし、 R_0' はで実効的バネ定数である。LST 則 ($\epsilon/\epsilon_\infty = \omega_{LO}^2/\omega_{TO}^2$) から、誘電率 ϵ が発散して相転移を起こすには、 ω_{TO} がゼロになればよい (Cochran の "Soft mode theory"). この理論によれば、二原子結晶の復元力 R_0' 項と静電気力項は同オーダーであるものの R_0' 項の方が大きく、残念ながら強誘電体にならない。しかし、純粋な結晶では無理でも、混晶化や格子歪により R_0' の値を制御出来れば強誘電体になり得る。

3. AB 型強誘電体: AB 型結晶でよく調べられたのは、IV-VI 族 Narrow gap 半導体 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ で電子格子相互作用で説明される。ついで、II-VI 族半導体の $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 、 $Zn_{1-x}Li_xO$ の強誘電性が見出された。この混晶の構造変化、誘電異常は小さく、 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ と異なりソフトモードは見られない。最近、アルカリ酸化物 (MgO、CaO、SrO、BaO) や HfO_2 - ZrO_2 混晶や薄膜で、ペロフスカイト強誘電体と遜色のない強誘電性が報告されている。混晶化 (chemical pressure) や薄膜化 (格子歪) に敏感な ω_{TO} (すなわち R_0') が変化し強誘電性を発現すると理解される。

二原子結晶系は物理的な興味の他に実用面でも可能性ある次世代電子材料といえる。シリコン素子と組み合わせた機能性素子への応用も考えられ、材料設計の新視点として注目される。