

要 旨

現下の物質科学の最も重要な問題の一つである強誘電相転移機構を調べるため、サルジェら [Z. Phys. B 82, 399 (1991)] により提起された一般的定式を基にした、ひとつの問題解決策を採用する。非調和な局所ポテンシャル中にある量子的粒子という単純化された微視的モデルを考える。それは局所ポテンシャルに対して準調和近似を施し、かつ相互作用は平均場の相互作用で置き換えた準調和モデルというべきものである。自己ポテンシャルが双モース型ポテンシャルの場合、厳密な実効ポテンシャルが導かれる。モデルに要求される状況、すなわち置かれた環境中の安定な位置や局所的電子不安定性をモデルに適合させるよう、局所ポテンシャルの極小をシフトさせたり、ポテンシャルの丘を盛り上げたりすることが可能となるように、このモデルはいくつかの重要な特徴を解析的にとりいれることができる。秩序変数、分散値、そして実効的なソフト振動数は、ポテンシャルのパラメータを使って解析的な表式として与えられ、その結果、多くの強誘電体において秩序・無秩序型あるいは変位型とかの典型的な挙動に必ずしもとらわれず、両者に共通の特徴を示すものだとすることを説明する。繰り込んだ振動数を持つ局所的な系として非調和部分を繰り込みの過程で表現させた非調和モデルは、当初は変位型の系で使われたが、今や秩序・無秩序系に対しても使用される。計算された特性的な諸量の熱力学的な性質は、一次、二次あるいは三重臨界点を持つ相転移の構造相転移を起こすことを示す。低温における構造相転移の機構が記述され、強誘電性の展開と相転移に対する量子効果が調べられている。結晶中の相転移の多様性の起源もまた議論されている。

理論の適用例としてKDPにおける H_2PO_4 分子の挙動が議論され、高圧下かつ低温での秩序相の消滅が議論される。KDPとDKDP結晶の違いが、提案されたモデルで成功裏に表現される。その結果、(自発分極の発生を伴う)強誘電性を導く主要な機構は水素結合のプロトンの秩序化ではあるが、それは PO_4 イオンの局所的な歪みによるものである。また、Kの運動は無視しうることが分かる。とりわけDKDPでは強誘電相はKDPの3倍も高圧側で消滅するという大きな同位体効果が、得られた相図では満足されていることが分かる。さらに相転移温度 T_c に対する量子効果は相転移が低温で起こる場合が強力な確証をもって示される。双極小ポテンシャルのプロトン(および重水素)系ではプロトンのトンネルが本質的ではあるが、 T_c の減少はトンネルモデル以外の量子効果を基礎に説明されるべきである。水素結合のプロトンの秩序化の機構はKDP型結晶の自発分極を導く主要な機構として現れ、KDP/DKDPの相転移は

三重臨界的である。また、ハミルトニアンの中のモデルパラメータの僅かな変化は相転移の熱力学的描像に大幅な変化をもたらし、これは実験的に確認されているところであり、かつ、このモデルが他のKDP型結晶に適用しうることを示す。このモデルは上記の大きな同位体効果応答と、その幾何学的効果との関係の、物理的起源の図式的理解を構築する。

一方、準調和近似を双モース型の局所ポテンシャル中の量子的粒子へ拡張して、 SrTiO_3 において酸素の同位体置換で引き起こされる強誘電相転移を記述するモデルが展開される。理論は有限温度における変分原理の方法を使い、ゼロ点振動で顕わになる量子効果を重要視する。 $\text{SrTi}({}^{16}\text{O}_{1-x}{}^{18}\text{O}_x)_3$ [以下、ST018-x と表す] における強誘電-常誘電相転移が解析され、 x - T_c 相図が実験と比較され、モデルの定量的な妥当性は大変よい一致をみることが確認できる。量子揺らぎを通しての量子効果を制御する明解な方法をつくることはたいへん重要であり、このことは量子的電子デバイスの応用に、さらに強誘電物質と酸化物の新規性質を探索する上で有用である。そこで、量子力学的効果と ST018-x 系の強誘電性の展開を理論的に明示する。ここで強誘電相転移は量子効果（揺らぎ）を抑制することに直接関係していることは明らかであり、それが強誘電的相互作用を支配的にする。組成イオンの質量が重要であり、 SrTiO_3 に酸素同位体を置換することは、質量効果が支配的ではあるが、幾つかの効果があることを理論は示している。

さらに、ST018-x 系でのソフトモードの振る舞いと相転移に対する理論的描像は置換率 x が 0 から 1 の範囲で調べられている。量子的粒子の準調和近似モデルと、一方では支配的な質量効果および単位胞の体積効果と結合させ、他方では質量効果、体積効果および強誘電的歪みと結合させて、この研究は実行された。そして $x_c \doteq 0.32$ という値以下では強誘電相転移は起こらず、モードのソフト化だけが見られる。置換率が増加し $x \geq x_c$ になると ST018-x 系のソフトモードは強誘電相転移点で完全にソフト化し、強誘電相内ではソフトモードの挙動は堅いものとなる。従って、顕著なソフトモード型の量子相転移機構が観測され、ST018-x 系では二次転移で変位型の相転移であると認識される。また、量子効果が低温領域を支配し、強誘電的歪み及び強誘電性の発展はソフトモード動力学の量子論的から古典論的な挙動へのクロスオーバーを示す。さらに解析的な計算結果は量子効果の起源、および強誘電相転移への依存性と最低振動数極性フォノン（ソフトモードの振動数）への依存性を示す。

Abstract

In order to investigate the ferroelectric phase transition mechanism which still constitutes one of the most important problems of the modern material science, another approach is adopted based on the general formalism presented by Salje et al. [Z. Phys. B 82, 399 (1991)]. A simple microscopic model of a quantum particle within an anharmonic local potential is considered. A quasiharmonic model is then proposed by applying a quasiharmonic approximation to the local potential, and the interaction is replaced by the mean field one. The rigorous effective potential is reduced from a double Morse-type potential. The model takes analytically into account some important aspects such as the possibility for the model to shift the minima of the local potential and hump, so to adjust the model to a desired context, i.e. the stable positions and local electronic instability of the environment. The order parameter, the variance, and the effective soft frequency are given by analytic equations with potential parameters explaining well why many ferroelectric substances do not allow necessary typical behavior in either order-disorder or displacive case, and are now exhibited features common to them. The quasiharmonic model, which represents the system through the renormalization process of the anharmonic part, by a quasiharmonic system with the renormalized frequency, and at first only used for displacive systems, is now used for order-disorder systems. Thermodynamic properties of calculated characteristic quantities show the occurrence of the structural phase transition, which is either a second-order, a first-order or a tricritical phase transition. The structural phase transition mechanism at low temperature is described, and the quantum effect on the evolution of the ferroelectricity and phase transition is investigated. The origin of the diversity of the phase transition type in crystals is also discussed.

As an application, a molecular motion of H_2PO_4 in KDP is considered and the disappearance of the ordered phase at low temperature under high pressure is discussed. The difference between KDP and DKDP crystals are described successfully by the present model. Accordingly, although the ordering of protons on hydrogen bonds is the principal mechanism leading to ferroelectricity (spontaneous polarization), it is due to the local distortion of PO_4 ions. Also it appears that motion of K is negligible. Amongst other things is the large isotope effect because ferroelectric state vanishes in DKDP at a pressure over threefold than in KDP for which the obtained phase diagram seems to satisfy. Moreover, the quantum effect on transition temperature T_c is demonstrated with strong evidence if transition takes place at low temperature and, although the proton tunneling is essential in the proton (deuteron) system with double minimum potential,

the decrease of T_c should be explained on the basis of quantum effects other than tunneling model. The mechanism of ordering of protons on hydrogen bonds appears as the principal mechanism leading to the spontaneous polarization in KDP-type crystals and the phase transition in KDP/DKDP is tricritical one. Also, a slight change of the model parameters of the Hamiltonian brings about a substantial change in the thermodynamic picture of the phase transition which has been confirmed experimentally and shows that the model can be applied to others KDP-type crystals. The model builds up a picturized understanding on the physical origins of the above huge isotope effect response and its connection to geometrical effects.

On the other hand, by extending the quasiharmonic approximation to a quantum particle still within a local potential of the double Morse type, a model describing the ferroelectric phase transition in SrTiO_3 induced by oxygen isotope replacement is developed. The theory uses the variational principle method at finite temperature with emphasis on the quantum effect manifested in zero-point vibration. The ferroelectric-paraelectric transition in $\text{SrTi}({}^{16}\text{O}_{1-x}{}^{18}\text{O}_x)_3$ (abbreviated as STO18- x , hereafter) is analyzed and the x - T_c phase diagram is compared with the experimental one in order to confirm the qualitative validity of the model in good agreement. Because it seems very important to make a clear method to control quantum effects through quantum fluctuations, which would be useful for the quantum electronic devices applications and for further exploring new properties of ferroelectric materials and oxides, the quantum mechanical effect and the evolution of the ferroelectricity in STO18- x system are also demonstrated theoretically. Here is clear that the ferroelectric transition is directly related to the suppression of the quantum effects (fluctuations) to induce ferroelectric interactions domination. The study also shows the importance of the mass of component ions and that oxygen isotope substitution in SrTiO_3 has several effects even if the mass effect is predominant one.

Then, a theoretical picture for soft mode behavior and the phase transition in STO18- x system is investigated throughout the concentration range x , from 0 to 1. The approach is realized also through combining the quasiharmonic approximation model of the quantum particle model with the predominant mass effect and the cell volume effect in one hand, and mass effect, the cell volume effect and ferroelectric distortion in other hand. It is found that below $x_c \cong 0.32$, there is no ferroelectric phase transition but only the softness of the soft mode, and as the exchange rate x increases, the soft mode of STO18- x system shows a perfect softening at the ferroelectric phase transition for $x \geq x_c$; and thereafter soft mode behavior stiffens in the ferroelectric phase. Accordingly, a pronounced soft mode-type quantum phase transition mechanism is observed and the

displacive-type phase transition is recognized in STO18- x system of second-order type. It is also found that the quantum effects govern the low temperature regime, the ferroelectric distortion and the evolution of the ferroelectricity, demonstrating the crossover of soft mode dynamics from quantum to classical one. Furthermore, the analytical results demonstrate the origin of quantum effect and its dependence on the ferroelectric phase transition and on the lowest-frequency polar phonon (soft mode frequency).