

間接型強誘電体 KH_2PO_4 , KD_2PO_4 の相転移

早大理工 上江洲 由 晃

水素結合をもつ KH_2PO_4 結晶においては、プロトンのトンネル運動が格子の光学モードと結合して、この結合モードが転移点で不安定となり、相転移をおこすと考えられている。^{1), 2), 3)} このような観点に立てば、KDP の相転移機構は、転移パラメーターがそのまま分極である通常の強誘電体と本質的に異なっている。すなわち KDP においては、分極に寄与しないプロトンの秩序化が転移を直接に引き起こし、自発分極はこのプロトンとの結合によって二次的に発生する。従って、このようなプロトンの引き金機構をもつ KDP は「間接型強誘電体」の興味ある例と言える。一方、重水素置換した DKDP は、静的な秩序・無秩序転移をするという実験事実があるが、⁴⁾ KDP と DKDP の相転移機構の相異については、さらに詳しい実験的な検討が必要に思われる。

間接型強誘電体の現象論によれば、⁵⁾ 転移パラメーター (KDP の場合はプロトンの秩序パラメーター) と分極との結合の強弱が、結晶の誘電的性質および電気的性質の特異性を本質的に決定する。そこで KDP および DKDP の電気機械的性質にどのような特異性があらわれるかを調べるため、これらの結晶の格子歪の電界依存性をとくに転移点近傍で詳しく測定した。

測定は 10^{-7} の精度をもつ、高感度 X 線歪計によって行なった。この結果、KDP, DKDP とも、格子の膨脹に対応する歪に著しい特異性がみられた。すなわち、自発歪は格子の膨脹を示すのに対し、電界によって誘起した歪は逆に収縮を示す。これより電歪常数を求めると、自発歪に対する電歪常数は正で温度依存性はなく、一方印加電界によって誘起した歪に対する電歪常数は負で著しい温度依存性を示した (図 1)⁶⁾。この新しい現象は、通常の電歪効果では説明できなく、間接型強誘電体の現象論により初めて説明可能となった。この理論によれば、歪は分極との機械的結合による電歪の項の他に、プロトンとの機械的結合からくる特別な歪を含んでいる。さらに、電歪常数を計算すると 3 つの分枝、すなわち自発歪に対する Q^s 、常誘電相での誘起歪に対する $Q^d(\text{para})$ 、および強誘電相における誘起歪に対する $Q^d(\text{ferro})$ があり、それぞれ次式で与えられる。

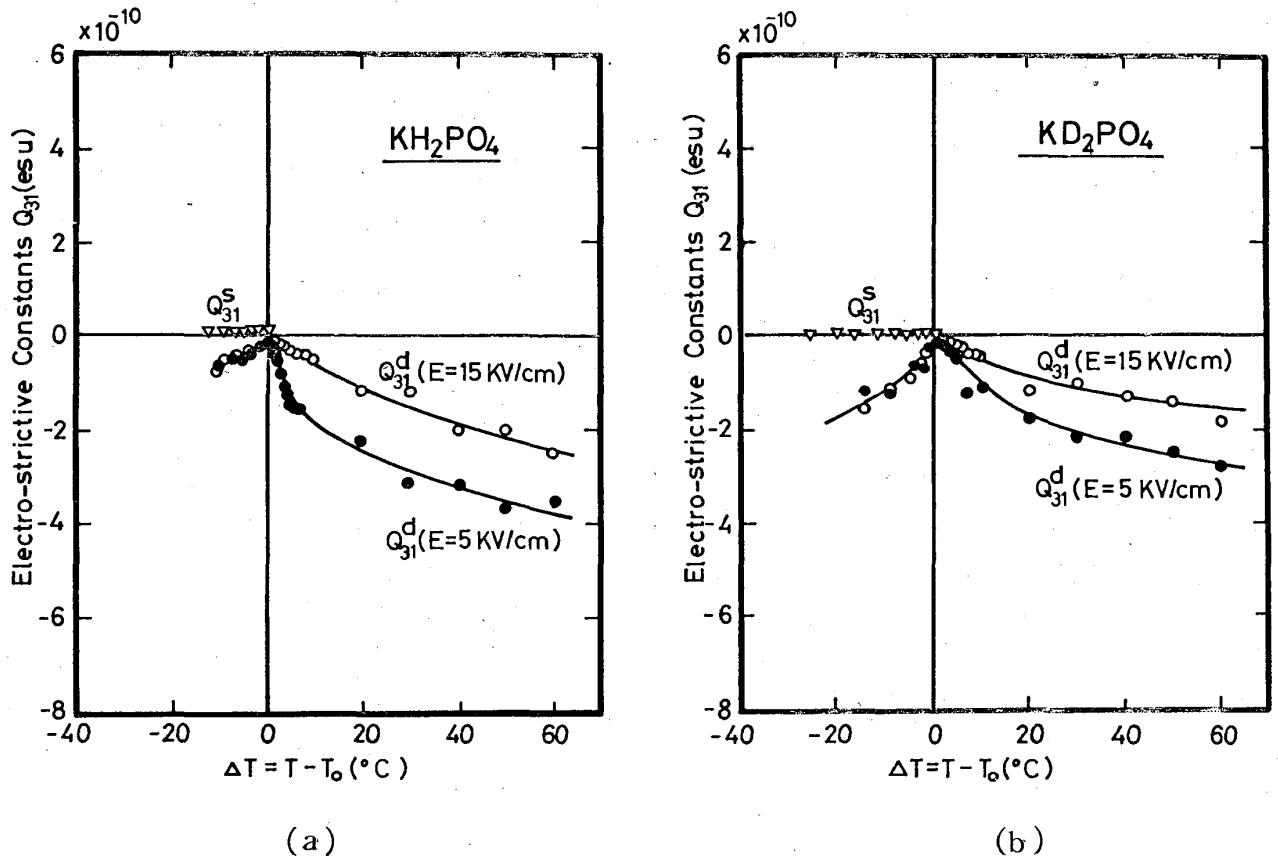


図 1

$$Q_{31}^s = Q_{31} + R_{31} (\omega/f)^2, \quad (1)$$

$$Q_{31}^d(\text{para}) = Q_{31} + R_{31} (f/\omega)^2 \frac{1}{(T - T_\theta)^2} \quad (2)$$

$$Q_{31}^d(\text{ferro}) = Q_{31} + R_{31} (\theta_s/R_s) (\eta_\theta/\eta_p) \quad (3)$$

これより Q^s は一定で温度依存性がないのに対し、 $Q^d(\text{para})$, $Q^d(\text{ferro})$ とも大きな温度依存性をもつことが示される。このようにして、間接型強誘電体の現象論により、KDP, DKDP の膨脹歪に対する特異な実験結果をよく説明することができた。

結論として、KDP, DKDP とも間接型強誘電体であることを実験的に初めて明らかにした。この結果は、KDP, DKDP の相転移機構には本質的な相異はなく、どちらもプロトン・フォノン結合モデルが正しいことを示しているように思われる。

参 考 文 献

- 1) J. Villain and S. Stamenkovic, Phys. Stat. Sol., 15 (1966), 585.
- 2) K. K. Kobayashi, J. Phys. Soc. Japan. 24 (1968), 497.
- 3) I. P. Kaminow and T. C. Damen, Phys. Rev. Letters, 20 (1968), 1105.
- 4) 例えば G. L. Paul, W. Cochran, W. J. L. Buyers and R. A. Cowley, Phys. Rev. B 2 (1970), 460.
- 5) J. Kobayashi, Y. Enomoto and Y. Sato, Phys. Stat. Sol., (b) 50 (1972), 535.
- 6) Y. Uesw, T. Tanaka and J. Kobayashi, Ferroelectrics. 7 (1974), 印刷中

コ メ ン ト 「 硫 安 の 自 発 分 極 の 温 度 依 存 性 」

東工大・理 弘 津 俊 輔

硫酸アンモニウムの自発分極 (P_s) の測定結果は, Hoshino ら¹⁾, Ikeda ら²⁾ によるものと Unruh³⁾ によるものとで, 温度依存性が非常に異なっている。われわれは, いくつかの測定法により, また試料の状態なども変化させて, P_s を測定したので, 以下にその結果を述べる。なお, 測定は東工大・理, 鈴木友信氏による。

〔1〕 試料: 単結晶は水溶液から育成した。微量の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を加えると, 比較的大きい結晶が得られるが, この添加物は P_s に影響を与えないことを確認した。試料は細いリードのみで保持し, 電極には銀ペーストを用いた。

〔2〕 測定方法: 以下の四つの方法を試みた。

① D-E 履歴曲線による方法。② 焦電荷測定。③ 焦電流測定。④ 分極反転による方法。⁴⁾