

参考文献

- 1) R. Kikuchi, Phys. Rev. **81** (1951) 988.
 - 2) R. Kikuchi, Prog. Theor. Phys. **S35** (1966) 1.
 - 3) K. Wada, T. Ishikawa, and A. Yamashita, Phys. Lett. **110A** (1985) 55.
 - 4) C. M. Van Baal, Physica **111A** (1982) 591.
- Y. Saito, and R. Kubo, J. Stat. Phys. **15** (1976) 233.

2. チオ尿素不整合相の電場効果のX線回折による測定

高 橋 功

序 論

チオ尿素は $E_{\text{bias}} = 0$ で -71°C から -104°C の間に不整合相をもつ強誘電体であり、不整合相では結晶中のチオ尿素分子が c 軸方向に、 $7c \sim 9c$ の周期で光学分枝の B_{3u} モードに対応する格子変調を起こしていることが明らかにされた¹⁾。重水化チオ尿素に E_{bias} を印加することにより、8倍、9倍の整合相が出現し、さらに高電場では幾つかの臨界点が存在することが発見された²⁾。今回はチオ尿素 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ の結晶に E_{bias} を加え、X線回折の実験を行ない、重水化チオ尿素にみられる様な諸特徴がチオ尿素にも存在するかどうかを調査し、さらに微視的な結晶構造の電場、温度による変化が、巨視的なオーダーパラメーター P にどの様に関係づけられるのかを、最も簡単な自由エネルギー²⁾ を用いて考察した。

実 験

プリセッション写真、四軸型回折計を用いて定性的、定量的な測定を行なった。高電場下での測定のため絶縁には特に注意した。四軸型回折計では各温度、電場で格子定数を測定し、(500)、(403)の主反射と衛星反射の積分強度と位置を E_{bias} をパラメーターにして温度を上昇させながら測定した。

結 果

図2に 30 kV/cm での(500)、(403)の積分強度を示した。図2では衛星反射は現われず、主反射は -90°C 付近で温度に対する勾配が変化し、 -90°C 以上でも存在する。図3は $E = 14\text{ kV/cm}$ での積分強度のグラフであり、 $E = 0$ では不整合中では測定されなかった主反射が $E \neq 0$ で存在している。図4、5は $E = 0$ 、 7 kV/cm での(500)衛星反射の位置から計算さ

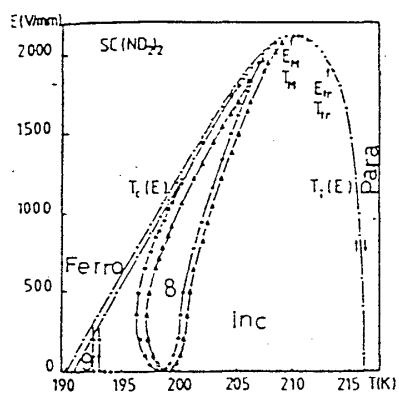


Fig.1²⁾

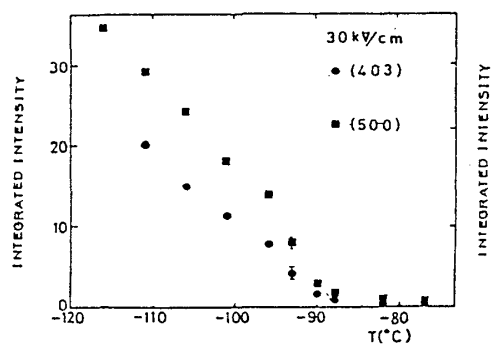


Fig.3

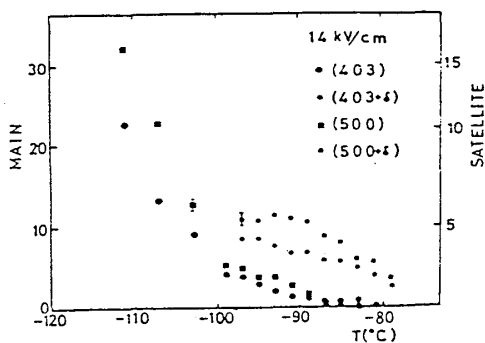


Fig.2

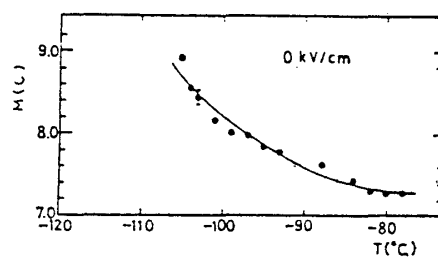


Fig.4

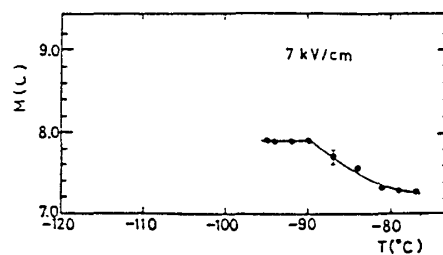


Fig.5

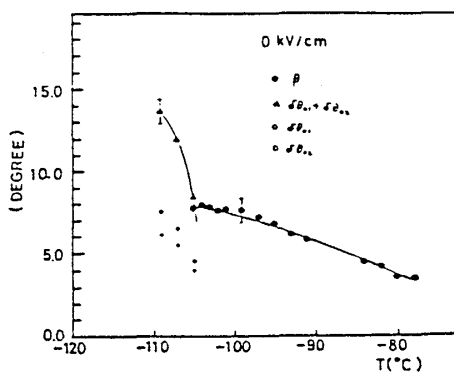


Fig.6

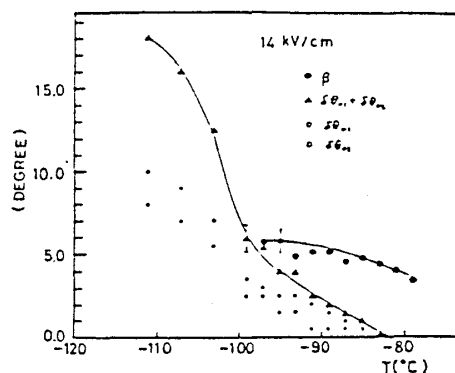


Fig.7

れた不整合構造の波長の温度依存のグラフである。

$E = 0 \text{ kV/cm}$ では、波長は温度に対して連続的に変化し、

$E = 7 \text{ kV/cm}$ では、強誘電-不整合相転移点 $T_C(E)$ は高温側にシフトし、

波長 $8c$ の領域が $T_C(E) \sim T_C(E) + 5^\circ\text{C}$ にかけて存在するのがわかる。

考 察

図 2 に示した臨界電場以上での測定は強誘電相から常誘電相に移行する際は、対称性の変化はなく、連続的に移行している事を示しており、重水化チオ尿素の複屈折率測定から定性的に得られる分極の電場依存性とも一致している。図 3 から $E \neq 0$ での不整合相の平均構造は $E = 0$ の場合とは異なり、 $n\text{-glide}$ を欠いた $\text{Pb}2m$ であることが明らかにされた。また図 4 に示すように重水化チオ尿素の場合と異なり、9 倍の整合相は存在してないことがわかった。

$E = 7 \text{ kV/cm}$ になると $T_C(E)$ が高くなり、8 倍の整合相が出現する。

これは重水化チオ尿素の相図 (図 1) と一致する。

測定された積分強度を用いて、巨視的なオーダーパラメーターと関係が深いと思われる sublattice 1 と 2 に属する分子の間の角度 $\delta\theta_{01} + \delta\theta_{02}$ と変調波の振幅 β の組を求めた (図 6, 7)。これから $\delta\theta_{01} + \delta\theta_{02}$ と β はオーダーパラメーター $P = P_0 + 2P_q \cos(qz)$ とした時の P_0 と P_q にそれぞれ対応すると考えられる。

自由エネルギーの計算から出る関係式 $P_0^2 + P_q^2 = A(T - T_0) + B_q^4$ が定性的に成り立っていることが示された。しかし、定量的に解析するには今回は P_0 と P_q の小さい領域のデータが不足していると思われる。

- 1) Y. Shiozaki, *Ferroelectrics*, **2** (1971) 245.
- 2) P. Lederer et al. *J. Physique Lett.* **45** (1984) 627.