

7. 混晶系 $(\text{NH}_4)_{2(1-x)}\text{R}_{2x}\text{SO}_4$ ($\text{R}=\text{Rb}, \text{Cs}$) の 室温における X 線結晶構造解析

吉田正子

硫酸, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は, 1956年, -50°C 以下で強誘電体となることが発見された¹⁾

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は, 通常の変位型強誘電体, 規則・不規則型強誘電体とくらべると Curie-Weiss 定数が小さいなどの特異な性質を示す²⁾。また自発分極は温度の低下とともに減少し, -190°C 付近で, その符号が変る³⁾。この自発分極の振舞は, フェリ磁性体の自発磁化が示す多様な温度依存に対応するようにみえるため, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ はフェリ誘電体ではないかと考えられている。その検証として三重履歴曲線の観測などがある⁴⁾。また $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と R_2SO_4 ($\text{R}=\text{Rb}, \text{Cs}, \text{K}$) の混晶の自発分極の温度依存も $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ のフェリ誘電的性質を示している^{5), 6)}

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と R_2SO_4 は, 室温において空間群 Pnam に属し, その混晶は, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の NH_4^+ が R^+ によって置換されたものである。 NH_4^+ には, 互いに結晶学的に非等価な二種類のものがある。それらを $\text{NH}_4^+(\alpha)$, $\text{NH}_4^+(\beta)$ と区別すると, R^+ の二種類の site における占有確率 α , β は, 異った値を持つ。そこで今回, X線結晶構造解析を, $(\text{NH}_4)_{2(1-x)}\text{Rb}_{2x}\text{SO}_4$ ($x=0.18, 0.62, 0.83$) と $(\text{NH}_4)_{2(1-x)}\text{Cs}_{2x}\text{SO}_4$ ($x=0.16, 0.80$) について行い, α と β を定量的に決めた。結果は, $\text{R}=\text{Rb}$ の混晶では, $\alpha < \beta$ となり, $\text{R}=\text{Cs}$ の混晶では, $x \lesssim 0.3$ のものは $\alpha \approx \beta$ で, x がその値より大きなものは $\alpha > \beta$ になることがわかった。この結果は, ESR の実験結果と定性的に一致する⁷⁾。 $\text{R}=\text{K}$ の混晶についてはすでに $\alpha < \beta$ であることが報告されている⁸⁾。この α , β を用いると $\text{R}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ の混晶の自発分極が定性的に説明できる。 x による転移温度の変化は, 結晶内の相互作用と関連して興味のある問題であるが, 今後の問題として残されている。

参 考 文 献

- 1) B. T. Matthias and J. P. Remeika : Phys. Rev. **103** (1956) 262.
- 2) A. T. Anistratov and V. G. Martynov : Soviet Physics-Crystallography **15** (1970) 256.
- 3) H. G. Unruh : Solid State Commun. **8** (1970) 1951.
- 4) S. Sawada, T. Yamaguchi and N. Shibayama : J. Phys. Soc. Jpn. **48** (1980) 1395.

- 5) A. Sawada, S. Ohya, Y. Ishibashi and Y. Takagi : J. Phys. Soc. Jpn. 38 (1975) 1408.
- 6) K. Ohi, J. Osaka and H. Uno : J. Phys. Soc. Jpn. 44 (1978) 529.
- 7) K. Hirabayashi and R. Abe : J. Phys. Soc. Jpn. 43 (1977) 721.
- 8) Y. Shiozaki, S. Koh and E. Sawaguchi : J. Phys. Soc. Jpn. 43 (1977) 721.
- 9) A. Onodera, Y. Sugata and Y. Shiozaki : Solid State Commun. 27(1978) 243.

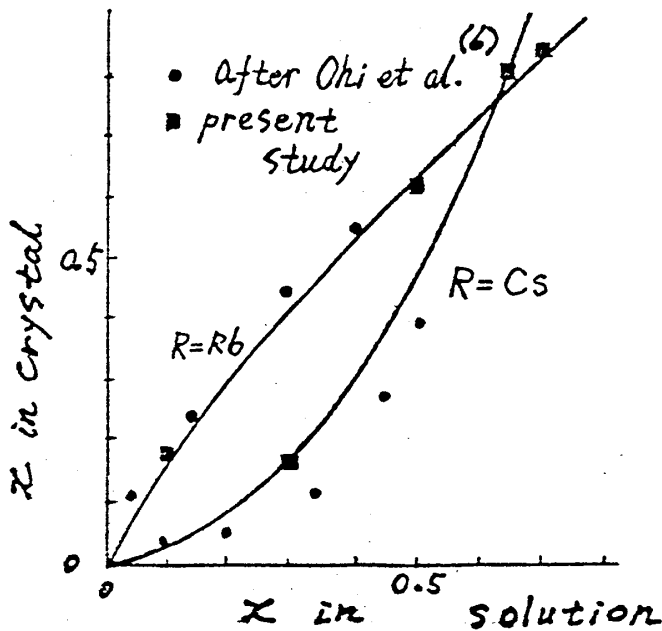


Fig. 1 $(\text{NH}_4)_{2(1-x)}\text{R}_{2x}\text{SO}_4$ における溶液中と結晶中の x の比較

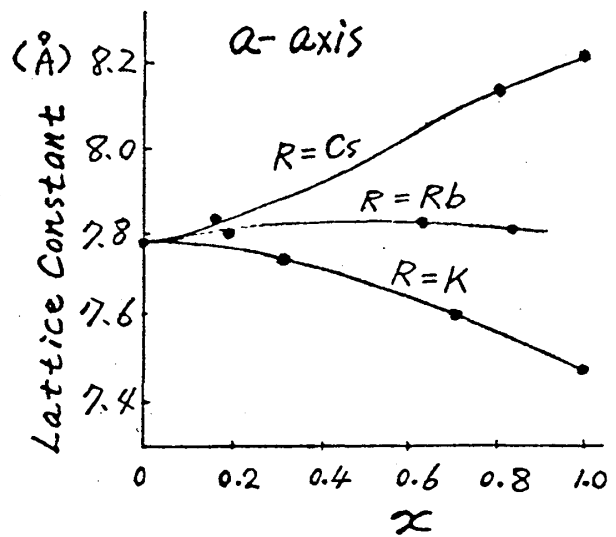
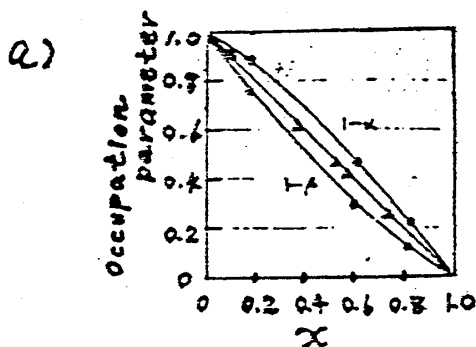
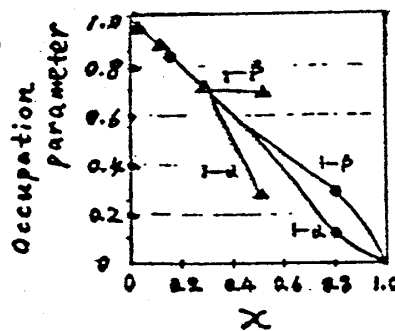


Fig. 2 $(\text{NH}_4)_{2(1-x)}\text{R}_{2x}\text{SO}_4$ の格子定数の x 依存



	$x=0.18$	$x=0.62$	$x=0.83$
α	0.12	0.53	0.77
$1-\alpha$	0.88	0.47	0.21
β	0.24	0.71	0.87
$1-\beta$	0.76	0.29	0.13



	$x=0.16$	$x=0.80$
α	0.16	0.89
$1-\alpha$	0.84	0.11
β	0.16	0.71
$1-\beta$	0.84	0.29

▲ R. Abeらによる ESR の実験結果⁷⁾
● Present study

Fig. 3 Occupation parameter の x 依存

(a) $(\text{NH}_4)_{2(1-x)}\text{Rb}_{2x}\text{SO}_4$

(b) $(\text{NH}_4)_{2(1-x)}\text{Cs}_{2x}\text{SO}_4$

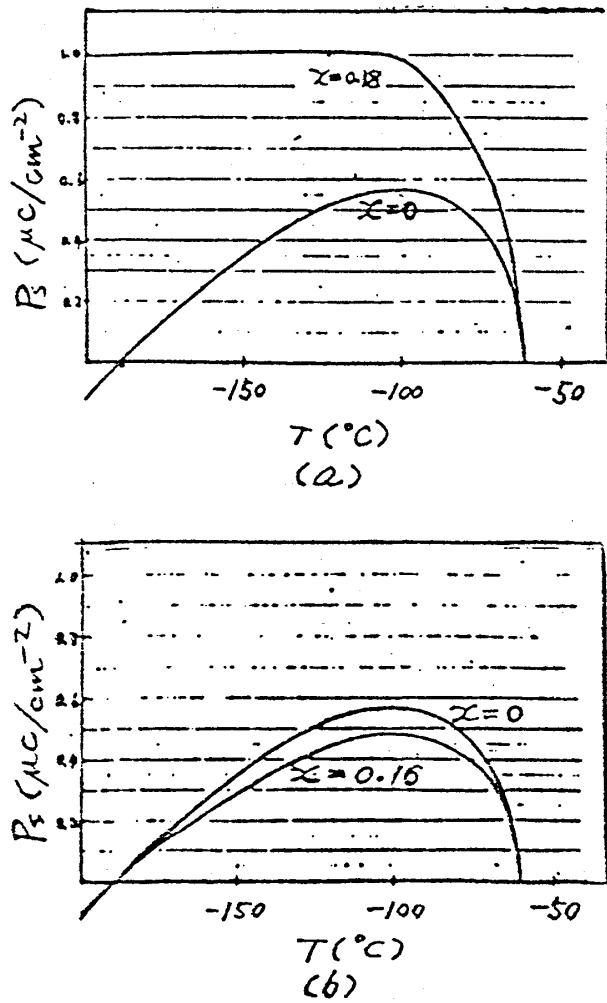


Fig. 4 $(\text{NH}_4)_{2(1-x)}\text{R}_{2x}\text{SO}_4$ の自発分極の計算結果 (a) $\text{R}=\text{Rb}$ (b) $\text{R}=\text{Cs}$ Ferrielectric model の自由エネルギー⁹⁾ を使って計算した。

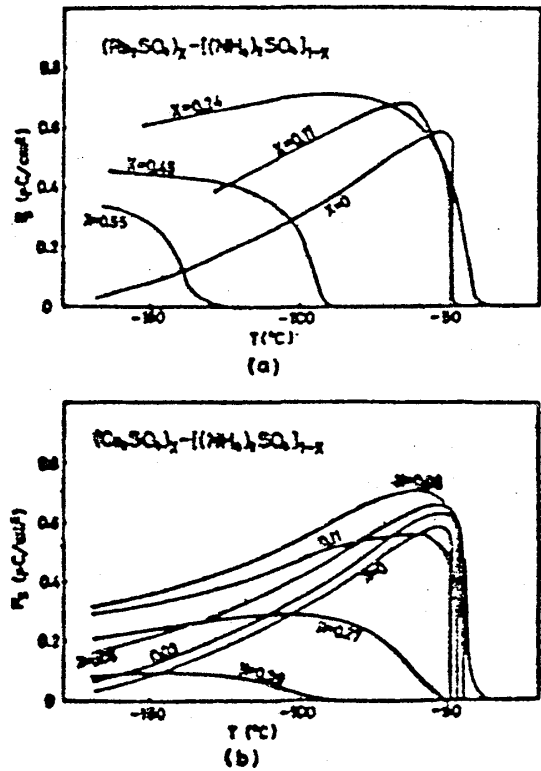


Fig. 5

Temperature dependence of spontaneous polarization (a) $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ system and (b) $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ system. after Ohi et al.⁶⁾

○ 東北大学理学部物理学専攻

1. HgI_2 , HgBr_2 およびその混晶における構造相転移とラマン散乱 岩 淵 達 郎
2. 黒リンの格子振動の理論的研究 金 田 千穂子
3. A_{15} 型超伝導体 $\text{Nb}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ge}_x)$ の
混合状態における磁束分布の実験研究 小 菊 史 男
4. 酸素を含むシリコン中の転位の電子状態のホール効果測定による研究 小 口 政 充