

9. KNiF_3 の格子振動の温度変化

高岡 俊英

〈序〉

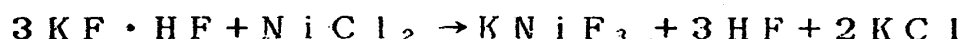
立方ペロブスカイト型イオン結晶は、波数 $K=0$ において5つの格子振動モードをもっている。3つのモードは赤外活性、1つは音響モード、あとの1つは赤外不活性であることがわかっている。3つの赤外活性モードは、波数 $100\sim500\text{ cm}^{-1}$ (遠赤外領域) の間に3つの吸収ピークとして測定される。立方ペロブスカイト型フッ化イオン結晶の中で、 KNiF_3 、 KMgF_3 、 KZnF_3 に注目する。これらの結晶は低温になっても立方晶の形は変化しない。

また、 KNiF_3 は反強磁性体で、ネール温度 ($T_N \sim 270\text{ K}$) 以下で副格子磁化の期待値を持つようになる。そのため Ni^{2+} イオン間に働いている超交換相互作用の変位に対する二階微分が、short-range の力定数に加わってきて Ni イオンに対するフッ素イオンの変角振動数に影響を与えることが期待できる。

磁性を持たない KMgF_3 、 KZnF_3 と比較して影響がどの程度であるか考察してみる。

〈試料作製〉

上記した試料は、フラックス法により作製した。 KNiF_3 の反応式は、



塩化ニッケルは、親水性があるので大気中では結晶水を持っている。その結晶水をとばし、0.18モル (14.06 g) のフッ化水素カリウムを白金のルツボに入れその上に0.06モル (7.78 g) の塩化ニッケルを入れた。そのルツボを電気炉に入れ図2に示すプログラムシートによって温度コントロールをした。図2にある丸印は、水をとばす為に使ったアルゴンを流すのをやめた時間である。このあと電気炉中はアルゴン雰囲気にしてある。作製した試料は粉末X線回折法で格子定数を測定し文献値と比較してできているか調べた。その他2つの試料も同じように作製した。

〈実験〉

これらの試料のスペクトルは、遠赤外線領域にあるのでポリエチレンに単結晶を粉末にしたものを埋めて薄く伸ばしクライオスタットの試料ホルダーに取り付けた。クライオスタット中は真空度を、 $2 \times 10^{-5}\text{ torr}$ 程度にしラジエーションシールドを付けて試料に直接輻射が当たらないようにしてある。試料の温度は、液体ヘリウムとヒーターによる熱伝導によって変化させ、試料の中心に $\text{AuFe}-\text{CrOmel}$ の熱電対を使って測定した。分光器は、Digilab社のFTS-20を使用した。ビームスプリッターにマイラー ($6\text{ }\mu\text{m}$ 厚)、光源は水銀燈、可動鏡はエアベアリングを使用してあり内部は窒素で置換してある。分解能を 2 cm^{-1} に

して透過吸収スペクトルを測定した。

〈考察〉

結果は下の図3, 4に示した。 KNiF_3 の ν_1 は、ネール温度付近から低温側で正のシフトをしていることが認められるが、 KZnF_3 にはそのようなシフトは認められない。しかしその変化は微小であり反強磁性体の副格子磁化のスピン期待値に対応するブリルアン関数に関係しているかははっきりとはわからないが、超交換相互作用による力定数の変化があることはわかる。

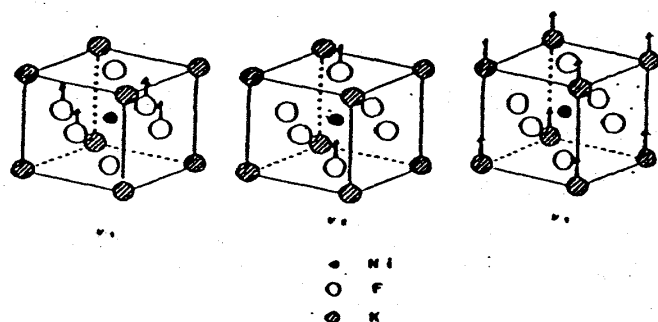


図1 赤外活性モード

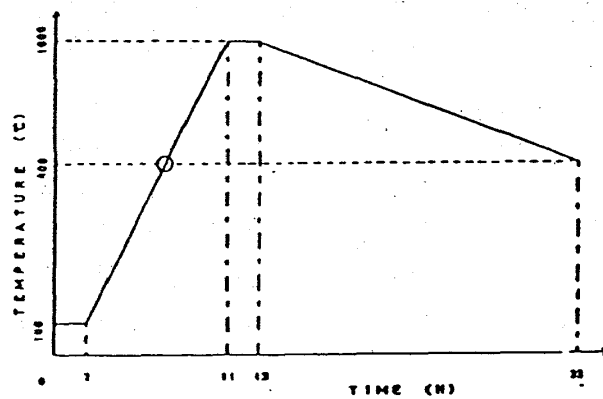


図2 プログラムシート

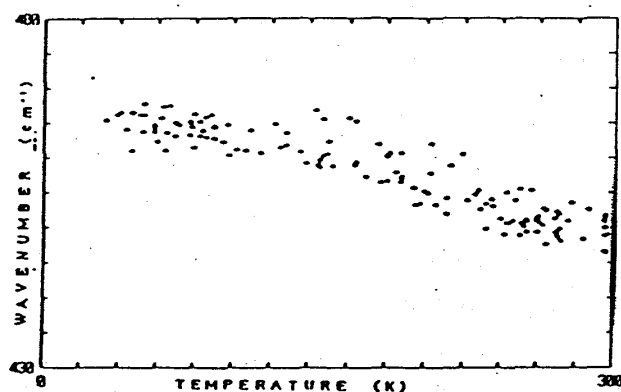


図3 KNiF_3 ν_1

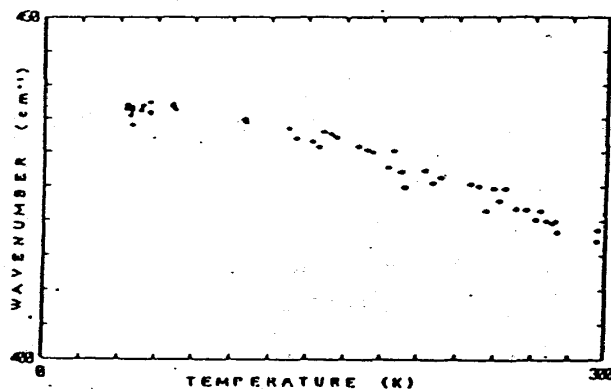


図4 KZnF_3 ν_1

〈参考文献〉

- 1) I. Nakagawa : Appl. Spect. Rev. 8(2)(1974)229-284
- 2) A. Tsuchida : J. Phys. Soc. Jpn. 21(12)(1966)2497
- 3) K. Sintani, Y. Tomono, A. Tsuchida and K. Siratori : J. Phys. Soc. Jpn. 25(1)(1968) 99-108