

石橋善弘

$-P_{II} = P_p(T) \approx 0$)でも第2項, 第3項の寄与があり($x_3 \approx 0$), 自発分極が消失する下の転移点(Ⅱ相-Ⅲ相)で, x_3 がⅠ相から延長してきた値と一致することも当然のこととして説明できる。

なおⅢ相がもし超格子構造をなしていれば, はじめから大きな単位胞について考えればよく, 考え方の筋道はあまり修正されないで済むと思う。

K_2SO_4 と $(NH_4)_2SO_4$ の混晶

名大工 沢田 昭 勝

硫酸 $(NH_4)_2SO_4$ は極めてありふれた結晶であり, その結晶構造も単にアンモニウム基 NH_4^+ と硫酸基 SO_4^{--} という四面体分子だけから構成されており, その強誘電的相転移の機構も簡単に理解できそうにみえる。しかしながら実際には次のような極めて基本的な問題すら settle していないのが現状である。

① 転移は order-disorder か? 比熱や重水素共鳴からみると order-disorder model がもっともらしいが, この model は中性子による詳細な構造解析の結果と合わない。

② 分極の origin は何か? 磁気共鳴によれば分極の origin は, NH_4^+ が正四面体でなく歪んでいるため dipole moment をもつことによると言われているが, 赤外・ラマンの実験はこれを支持しない。

③ order parameter は何か? 非常に奇妙なことであるが, 自発分極 P_s は温度の低下と共に増大せず, 逆に減少してゆきある温度で零を切りその後符号すら変える。従ってこの場合 P_s は order parameter とは考えられない。

このような問題がはっきりしない一つの原因は NH_4^+ が四面体構造をもつことにあると思われ, NH_4^+ の代りにもっと簡単な K^+ イオンに置換することにより NH_4^+ の役割を知ることができる。図1は $[(NH_4)_{1-x}K_x]_2SO_4$ 混晶系のパイロ電荷の温度変化を示す。図から ① 純粋の硫酸 ($x=0$) と同様に K^+ が入っても濃度が

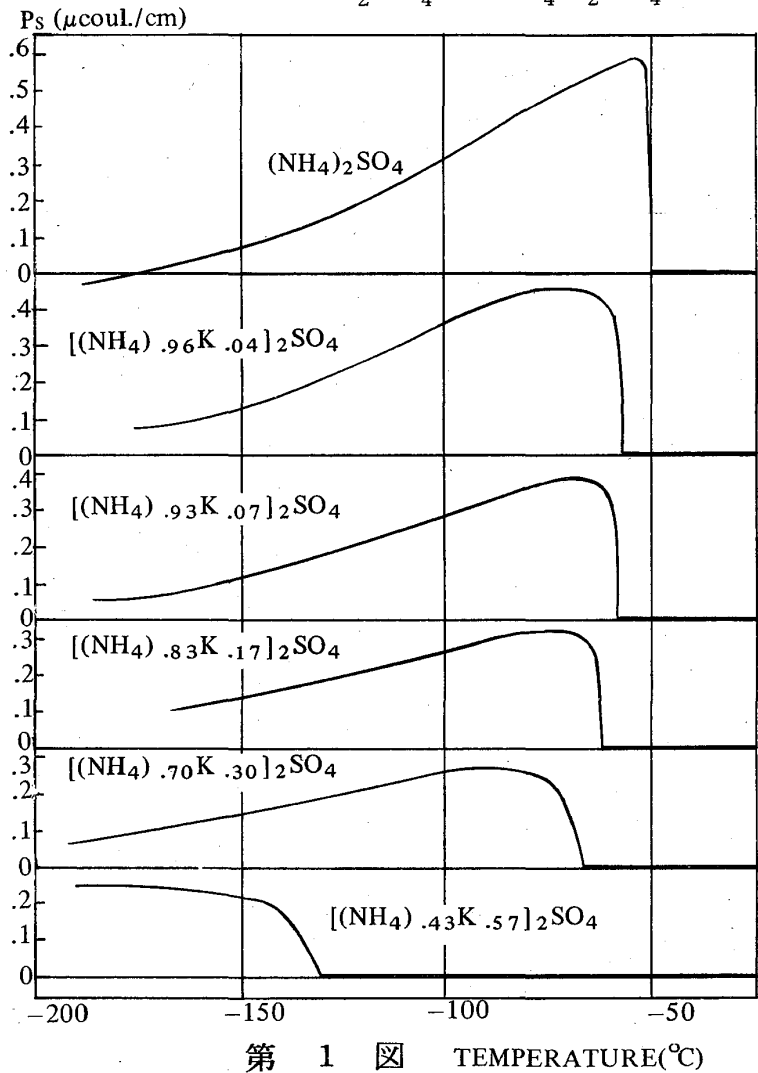
小さい間はパイロ電荷は温度と共に減少する。② K^+ の濃度を増すと転移点 T_c は低下し $x = 0.7$ 以上では強誘電相が現われない。③ K^+ の濃度を増すと自発分極の減少のしかたがゆっくりになる、ことがわかる。

この実験結果が硫安系の本質的な性質であると考えたとこれを説明する最も自然なモデルは Néel のフェリ磁性に類似したものであろう。

実際結晶中に二つの sublattice があり、その分極 P_1 と P_2 は互に反対方向をむきやすいと仮定し、全体の分極は $P_s = P_{1s} + P_{2s}$ で与え

られるとしてワイス近似で計算すると、図1に似た結果が得られる。このとき order parameter に対応する P_{1s} と P_{2s} は異なる温度依存性をもち、ある温度で互に compensate しあい、その点で全分極 P_s は零を横切る。

上で仮定したように硫安の強誘電相の構造がフェリ構造をしていることは結晶構造からみると可能であるが、実際そうになっているかどうか検証することは今後の課題である。強誘電相で三重履歴曲線が観測できればフェリ誘電体の十分条件となるが、絶縁破壊のため直接観測できなくても各々の sublattice の order parameter の温度変化が異なることを X 線などで測定できればフェリ構造を支持するものとなろう。



第 1 図 TEMPERATURE(°C)