

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, その符号が変わる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 ($\text{R}=\text{Rb}, \text{Cs},$
 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.

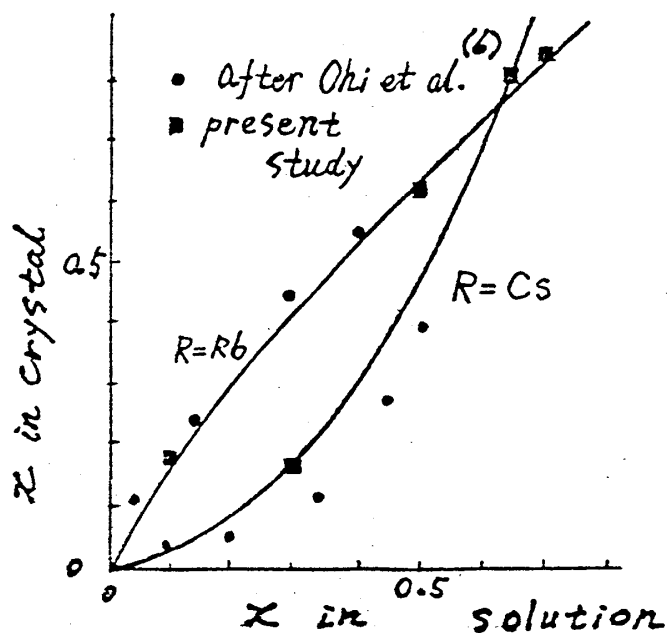


Fig. 1 $(\text{NH}_4)_{2(1-x)}\text{R}_{2x}\text{SO}_4$ における溶液中と結晶中の x の比較

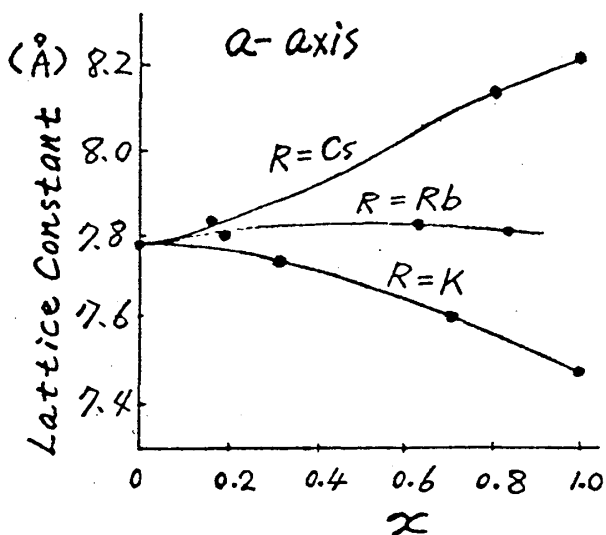
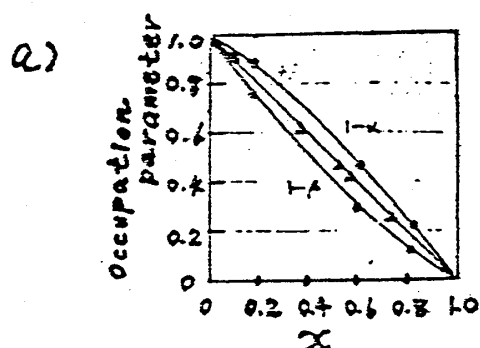
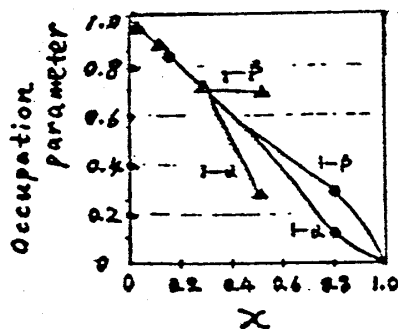


Fig. 2 $(\text{NH}_4)_{2(1-x)}\text{R}_{2x}\text{SO}_4$ の格子定数の x 依存



	$x=0.18$	$x=0.62$	$x=0.83$
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) $(\text{NH}_4)_{2(1-x)}\text{Cs}_{2x}\text{SO}_4$

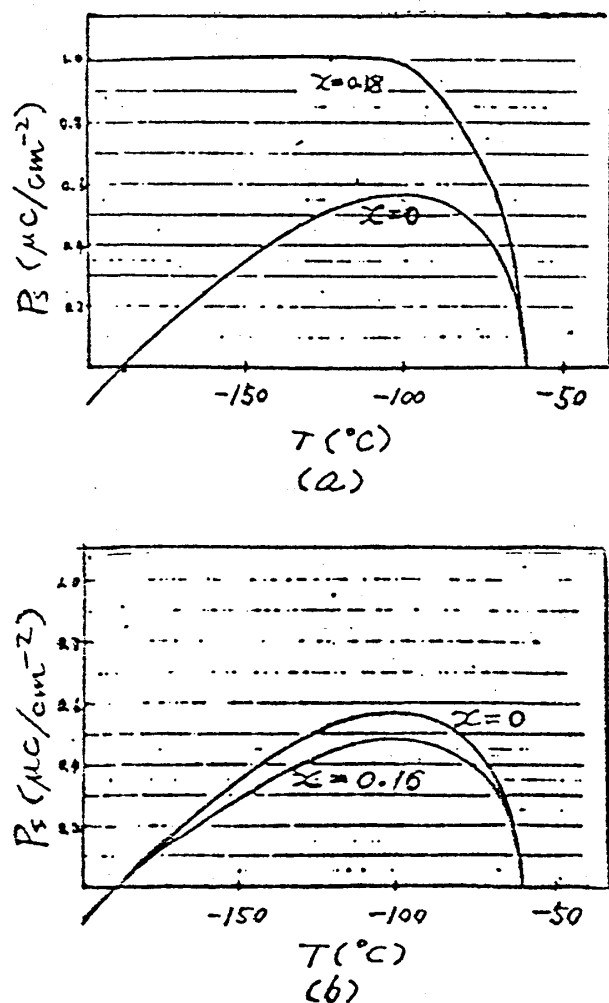


Fig. 4 $(\text{NH}_4)_{2(1-x)}\text{R}_{2x}\text{SO}_4$ の自発分極の計算結果 (a) $\text{R}=\text{Rb}$ (b) $\text{R}=\text{Cs}$ Ferrielectric model の自由エネルギー⁹⁾ を使って計算した。

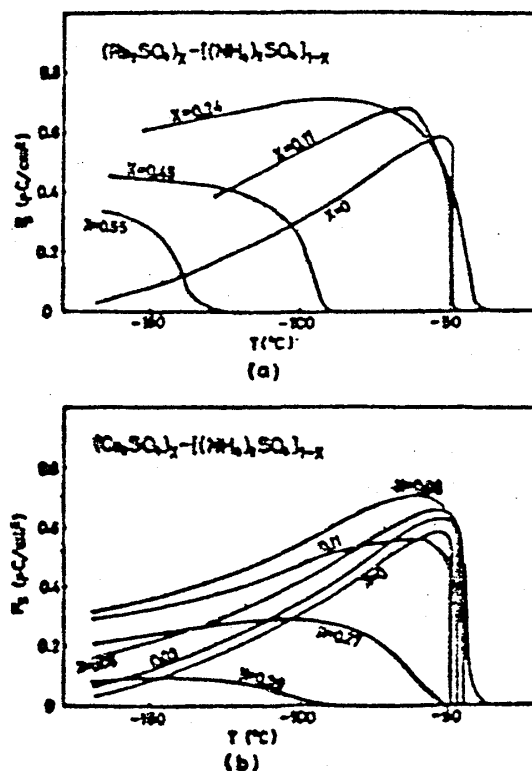


Fig. 5

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