



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	硫酸アンモニウムの相転移 : フェリ的強誘電性
Author(s)	塩崎, 洋一; 小野寺, 彰
Citation	日本結晶学会誌, 25(4), 203-211 https://doi.org/10.5940/jcrsj.25.203
Issue Date	1983
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/56968
Type	journal article
File Information	25_203.pdf



硫酸アンモニウムの相転移

——フェリ的強誘電性——

北海道大学・理学部 塩崎 洋一, 小野寺 彰

Yoichi SHIOZAKI and Akira ONODERA : Phase Transition in Ammonium Sulfate
——ferrielectric nature——

Ferrielectric behaviour in ammonium sulfate has been studied by means of two methods. One of them is measurements of the temperature dependence of X-ray Bragg reflection intensities, and a qualitative interpretation of them was made. It is suggested that there are two kinds of independent order parameters. The other is crystal structure analyses of solid solutions $(\text{NH}_4)_{2(1-x)}\text{R}_{2x}\text{SO}_4$, $\text{R}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. Occupation parameters of the ammonium ions corresponding to the two kinds of the crystallographically independent cation sites were successfully obtained, which can explain the spontaneous polarizations of the solid solutions by using an expanded Kittel's antiferroelectric free energy. The improper ferroelectric-like free energy function previously proposed seems unnecessary. [J. Cryst. Soc. Japan. 25, 203 (1983)].

1. はじめに

硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の強誘電性は 1956 年 Matthias らによって発見された¹⁾. 以来, この結晶の示す強誘電性は, 以下に簡単に述べるように, 種々の興味ある性質を示すため, その相転移機構解明に向けて多数の研究がなされている.

強誘電体の教科書によれば²⁾, チタン酸バリウム BaTiO_3 は変位型強誘電体の代表であり, 硫酸グリシン $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (略称 TGS) は規則不規則型強誘電体の代表である. これらの物質とくらべると, 硫酸アンモニウムは誘電率の値が大変小さく, 相転移点における異常も大きくない³⁻⁵⁾. 即ち, Curie-Weiss 定数が 3 ~ 4 桁小さい. 自発分極 P_s の値も 1 ~ 2 桁小さく $P_s \approx 0.5 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$ である³⁾. (BaTiO_3 では $P_s \approx 0.25 \text{ C/m}^2$, TGS では $P_s \approx 4.5 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$). 更に奇妙なことは, 自発分極の温度依存である. これは Unruh⁶⁾ によって発見されたもので, 転移温度の数度以下で自発分極値が最大となり, それ以下の温度では単調に減少し, 遂にはその符号が変わるというものである (第 7 図参照). この現象はロッシェル塩等 2, 3 の強誘電体に見られるように, 低温側に更に別な相が存在するというのではない. このような振る舞いは, フェリ磁性体の自発磁化を連想させるもので, Landau 流の現象論では扱えない.

このような状況の下で, 硫酸アンモニウムの相転移の現象論的扱いは, 分極を相転移パラメータとはせず, 別種の相転移パラメータを導入し, これと分極との結合項を置くことによ

って自発分極発生を説明する間接型強誘電体として捉えようとするところから出発した^{7,8)}。現状では、結晶学的に非等価な2種類の NH_4^+ イオンの配向に対応させて、分極 P_1 , P_2 をパラメータとし、式(1)のように熱力学ポテンシャルを組んで種々の考察がなされている^{9,10)}。

$$\Phi = \frac{1}{2} \alpha_1 P_1^2 + \frac{1}{4} \beta P_1^4 + \frac{1}{6} \delta P_1^6 + \frac{1}{2} \alpha_2 P_2^2 + \gamma_1 P_1 P_2 + \gamma_2 P_1^3 P_2 + \dots \quad (1)$$

ここでは P_1 のみが相転移パラメータとみなされている。即ち係数 α_1 は $\alpha_1 = a_1(T - T_1)$ なる温度依存性を持つが、係数 α_2 は温度依存をしない定数と考えられている。

Schlemper らの中性子線回折による結晶構造解析¹¹⁾によれば、相転移が秩序—無秩序型のものであることを支持してはいない。O'Reilly らの NMR によれば、 NH_4^+ イオンは永久双極子を持っており、その配向運動が相転移と関係があることを示している¹²⁾。また、ここでは NH_4^+ イオンの形が常誘電相に於ても歪んでおり、 NH_4^+ イオンが永久双極子を有することも示している。このような NH_4^+ イオンの歪みは Schlemper らの中性子線結晶構造解析¹¹⁾でも結論されている。また最近の Hasebe による強誘電相における X 線結晶構造解析¹⁷⁾でも示されている。Jain らは点電荷モデルを用いた計算から、2種類の永久双極子を持った NH_4^+ イオンが反平行に配列しているというフェリの自発分極発生機構を提案した¹³⁾。この場合、実験的検証には、2種類の NH_4^+ イオンの寄与が区別して考察できることが大切であり、効果的方法として $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ 等の混晶系の研究が行われるようになった。混晶系の最初の研究は A. Sawada らによって手掛けられ、この点で見事な成功を収め、2種類の NH_4^+ イオンに明確な相異が存在することを示した¹⁴⁾。最近、S. Sawada らによって硫酸アンモニウムに $D-E$ 三重履歴曲線の現われることが報告され、これがフェリ的強誘電性に起因するとの解釈が与えられ¹⁵⁾、増々この物質のフェリの性質に関心が注がれるようになった。

以下に、我々の研究室で硫酸アンモニウムの X 線回折実験から得られた事柄を紹介し、誘電的性質との関係について考察したことと合わせて述べたい。ここでは、熱力学ポテンシャルに二つのパラメータ P_1 , P_2 を導入する際、前述の様に P_1 , P_2 の役割を区別することなく、A. Sawada らによって導入された対称性のよい熱力学ポテンシャル¹⁴⁾で扱うことを試みている。

2. ブラッグ反射強度の温度依存性

硫酸アンモニウムの自発分極が奇妙な温度依存性を示すこと、永久双極子を持つ NH_4^+ イオンの配向が自発分極と関係があるらしいこと等から、硫酸アンモニウムの X 線回折強度の温度変化に興味を持たれる。

よく知られているように、規則—不規則型相転移をする強誘電体 TGS では、ブラッグ反射強度の温度依存性は

$$I = |\langle F \rangle|^2 = A^2 + S^2 B^2 \quad (2)$$

のように表すことができる¹⁶⁾。A, B は TGS の統計単位*を単位胞とした時の構造因子の実数部と虚数部である。原点は統計単位が+方向を向いた時の構造因子を F_+ 、一方向を向いた時を F_- とすると、

$$F_+ = A + iB, \quad F_- = F_+^* \quad (3)$$

* TGS は常誘電相の空間群が $P2_1/m$ 、強誘電相のそれは $P2_1$ 、 $Z=2$ であるが、ここでは単位胞の大きさを通常の $1/2$ 、即ち $Z=1$ のように考えている。

$$= \frac{1}{N} (N_+ F_+ [\text{NH}_4^+(1)] + N_- F_- [\text{NH}_4^+(1)]) \quad (5)$$

N は単位胞の数, N_+ は+極性にある $\text{NH}_4^+(1)$ イオンの数, $F_+ [\text{NH}_4^+(1)]$ はこのときの散乱振幅である。-極性にある時の $\text{NH}_4^+(1)$ イオンの散乱振幅は, 第1表を用いて

$$F_- [\text{NH}_4^+(1)] = F_+^* [\text{NH}_4^+(1)] \exp(i\pi l) \quad (6)$$

であることがわかる。 $\text{NH}_4^+(1)$ イオンの配向を表す秩序度パラメータを

$$S_1 = (N_+ - N_-)/N \quad (7)$$

とし,

$$F_+ [\text{NH}_4^+(1)] = A_1 + iB_1 \quad (8)$$

と書けば, (5)は

$$\left. \begin{aligned} \langle F [\text{NH}_4^+(1)] \rangle &= A_1 + iS_1 B_1 & \text{for } l=2n \\ &= S_1 A_1 + iB_1 & \text{for } l=2n+1 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

と表せることがわかる。同じ扱いが $\text{NH}_4^+(2)$ イオンについてもできる。 $\text{NH}_4^+(2)$, SO_4^{2-} の散乱振幅の実数部, 虚数部をそれぞれ A_2 , B_2 , A_0 , B_0 で表すと, 単位胞の散乱振幅(4)は次のように表せる。

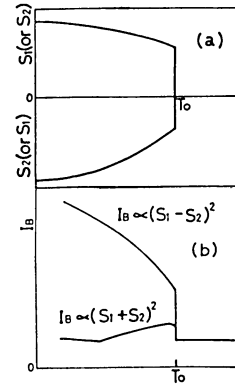
$$\left. \begin{aligned} \langle F \rangle &= (A_1 + iS_1 B_1) + (A_2 + iS_2 B_2) \\ &\quad + (A_0 + iB_0) & \text{for } l=2n \\ &= (S_1 A_1 + iB_1) + (S_2 A_2 + iB_2) \\ &\quad + (A_0 + iB_0) & \text{for } l=2n+1 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

以上のようなモデルに基づいて硫酸アンモニウムの NH_4^+ イオンの配向を見ることができかどうかは, ブラッグ反射の温度変化を測定して, (10)と比較すればよい。 A_j , B_j ($j=0, 1, 2$)は温度因子を含むため, 温度の関数であるが, 転移点領域での温度変化は長距離秩序度 S_1 , S_2 の方が激しい。従って, 温度変化の概略を見るには次のような形で実験値と対応させてみる。

$$\left. \begin{aligned} I_B &\propto (S_1 + kS_2)^2 & \text{for } l=2n \\ &\propto (S_1 + k'S_2)^2 & \text{for } l=2n+1 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

ここで $k = B_2/B_1$, $k' = A_2/A_1$ である*。

2種類の長距離秩序度 S_1 , S_2 の温度変化はフェリ誘電体の場合, 第2図(a)のように期待できるから, 特別な場合として $k = \pm 1$, $k' = \pm 1$ の場合は, 第2図(b)に示されるような強度変化を期待できることとなる。実際, A_0 , B_0 の小さいブラッグ反射の中から, このような強度依存をするものを見つけることができる。Schlemper¹¹⁾およびHasebe¹⁷⁾の構造解析で得られたパラメータを用いて, 各イオンの散乱振幅の実数部, 虚数部を計算し, A_0 , B_0 の値が小さく, $k \approx 1$ のもの, そうでないものをさがしてみる。その例として(7 3 4), (4 11 2)の計算値を第2表に示す。第3図(a)はこの計算値から得られる強度変化を示したもので, 第3図(b)は反射強度温度依存性の実測値である。このことから硫酸アンモニウムの2種類の NH_4^+ イオンの配向パラメータが第2図(a)に示される長距離秩序度



第2図 (a)フェリの誘電体における2種類の長距離秩序度の温度依存性。(b) $k \approx \pm 1$ 又は $k' \approx \pm 1$ の時に期待されるブラッグ反射強度の温度依存性。

* $I_B \propto (S_1 + kS_2 + b_0)^2$ 又は $(S_1 + k'S_2 + a_0)^2$, $b_0 = B_0/B_1$, $a_0 = A_0/A_1$, とするのが正確な表現である。

ここでは, A_0 , B_0 の寄与, すなわち SO_4^{2-} による寄与の小さい反射を選んで2つの秩序度 S_1 , S_2 の効果を見ようとしている。

第2表 Schlemper ら¹¹⁾, Hasebe¹⁷⁾のパラメータで計算した構成イオンのX線散乱振幅。
Aは実数部, Bは虚数部を表す。

h	k	l ($l=2n$)	NH ₄ (1)		NH ₄ (2)		SO ₄		Temp.	Ref.
			A ₁	B ₁	A ₂	B ₂	A ₀	B ₀		
7	3	4	0.35	0.02	4.17	1.09	6.84	-3.42	-140°C	17
			0.12	0.11	4.04	-0.49	5.51	-3.99	-93°C	11
			0.74	0.0	0.52	0.0	-3.11	0.0	R T	11
4	11	2	-4.66	0.37	2.38	0.30	6.33	2.98	-140°C	17
			-5.18	0.87	3.04	0.66	5.04	3.55	-93°C	11
			-1.71	0.0	3.01	0.0	2.55	0.0	R T	11

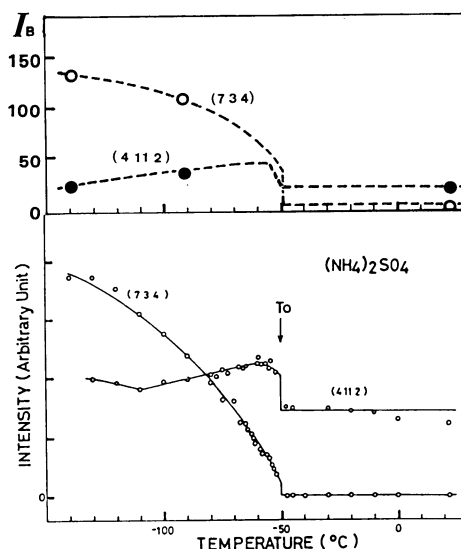
S_1, S_2 に対応しているとみなせる。

3. 混晶による研究

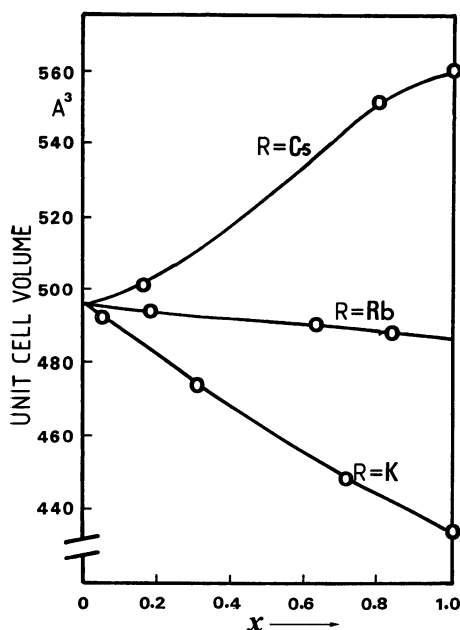
前述のようにフェリ的強誘電性が2種類のNH₄⁺イオンの配向に起因するものであれば, これらイオンを球状イオンで置換した場合, 硫酸アンモニウムの誘電性は変化するものと予測される。この観点から, A. Sawada らによって最初(NH₄)₂SO₄-K₂SO₄混晶の誘電性が調べられた¹⁴⁾。その結果2種類のうち一方が優先的にK⁺イオンに置き換えられると考えれば, この混晶系の誘電的性質が都合よく説明できることがわかった。その後K₂SO₄, Rb₂SO₄, Cs₂SO₄との混晶の研究が広く行われ, いずれも硫酸アンモニウムのフェリ的誘電性の起源をNH₄⁺イオンの配向に求めようとする考えを直接または間接的に支持する結論を得ている^{10, 18-21)}。しかし, いずれの研究も

自発分極, 誘電率, NMR, ESRの測定によるものなので, 2つのNH₄⁺イオンの役割を定量的に議論するのは困難である。X線回折によれば, NH₄⁺サイトの散乱振幅の変化に注目して結晶構造解析を行えば, 置換率を定量的に知ることができる。我々はここに注目してX線回折実験を行い, 混晶の自発分極値をフェリ的モデルで定量的に説明することを試みた。

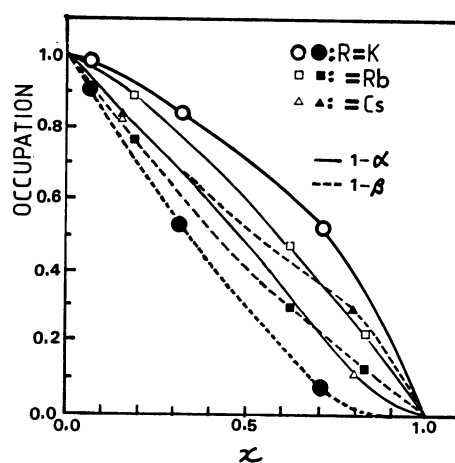
以下の混晶単結晶が準備された: (NH₄)_{2(1-x)}R_{2x}SO₄, R=Kについては $x=0.051, 0.31, 0.70$, R=Rbについては $x=0.18, 0.62, 0.83$, R=Csについては $x=0.16, 0.80$ 。このパラメータ x は, 重量分析により有効数字2桁余り迄決定され, 3桁目で四捨五入されている。どの結晶もワイゼンベルグ写真でX線回折パターンを見ると均一な混晶単結晶になっているのが確認できる。消滅則は硫酸アンモニウムのものと同じである。これら混晶の単位胞の体積とパラメータ x との関係を第4図に示す。この図はK⁺, Rb⁺, Cs⁺のイオン半径とNH₄⁺のイオン半径の違いを反映しているものである。硫酸アンモニウム結晶において, NH₄⁺(1)イオンの占める体積はNH₄⁺(2)イオンの占める体積より大きい。またK⁺, Rb⁺, Cs⁺のイオン半径とNH₄⁺イオンの半径の大小と関連して, どちらのNH₄⁺イオンが置換されやす



第3図 (a) Schlemper ら¹¹⁾ 及び Hasebe¹⁷⁾ のパラメータで計算されるX線ブラッグ反射強度の温度依存性。(b) X線ブラッグ反射強度の温度変化実測値。



第4図 混晶 $(\text{NH}_4)_{2(1-x)}\text{R}_{2x}\text{SO}_4$, $\text{R}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ の単位胞体積とパラメータ x .



第5図 混晶 $(\text{NH}_4)_{2(1-x)}\text{R}_{2x}\text{SO}_4$ における2つの陽イオンサイトの NH_4^+ の占有率.

いかということが推測できる。この議論は Hirabayashi らの論文²¹⁾に詳しく述べられている。後述する我々の結果も、彼等の議論と定性的に一致する。

2種の NH_4^+ イオンのアルカリ金属イオンによる置換率を α , β と表す。 α , β はそれぞれ Schlemper ら¹¹⁾による $\text{NH}_4^+(1)$, $\text{NH}_4^+(2)$ サイトに対応したものとする。

混晶を $(\text{NH}_4)_{2(1-x)}\text{R}_{2x}\text{SO}_4$ と表す時、パラメータ x と置換率 α , β には

$$\alpha + \beta = 2x, \quad 0 \leq \alpha, \beta \leq 1 \quad (12)$$

の関係がある。水素原子による散乱振幅を無視し、アルカリ金属イオンの散乱振幅を f_R と表すと、 $\text{NH}_4^+(1)$ サイトの散乱振幅は

$$f_1 = (1 - \alpha)f_N + \alpha f_R \quad (13)$$

$\text{NH}_4^+(2)$ サイトの散乱振幅は

$$f_2 = (1 - \beta)f_N + \beta f_R \quad (14)$$

と表される。したがって α または β をパラメータとして結晶構造解析を行えば、2つのサイトについての置換率が求められる。

準備したすべての混晶単結晶を直径約 0.3mm 程度の球状に整形し、4軸型回折計を用いて回折データを測定し、吸収補正を行った後、解析を行った。結果の詳細を述べることは省き、ここではフェリの誘電性の議論に関係するところのみを述べる。第5図に得られた置換率 α , β を示す。横軸にはパラメータ x , 縦軸には各サイトにおける NH_4^+ の占有率 $(1 - \alpha)$, $(1 - \beta)$ を示す。

ここで得られた占有率 $(1 - \alpha)$, $(1 - \beta)$ の意味を A. Sawada らが Weiss 近似を用いて組み立てた Helmholtz の自由エネルギー関数¹⁴⁾に基づいて考察する。

$$F = -\frac{1}{2}aP_1^2 - bP_1P_2 - \frac{1}{2}cP_2^2$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{4} kTN \sum_{i=1}^2 [(1+S_i) \ln(1+S_i) \\
& + (1-S_i) \ln(1-S_i) - 2\ln 2]
\end{aligned} \quad (15)$$

ここで P_1, P_2 は $\text{NH}_4^+(1)$ および $\text{NH}_4^+(2)$ の持つ永久双極子 μ_1, μ_2 の配向から生じる分極に対応する. S_i は次のように定義される μ_1, μ_2 の配向に関する秩序度パラメータである.

$$S_i = 2P_i / N\mu_i \quad (i=1, 2) \quad (16)$$

P_1, P_2 が低温で反平行になるためには $a, c > 0, b < 0$ である. この時転移温度は

$$\begin{aligned}
T_c = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{N\mu_1^2}{2k} a + \frac{N\mu_2^2}{2k} c \right) \right. \\
\left. + \sqrt{\left(\frac{N\mu_1^2}{2k} a - \frac{N\mu_2^2}{2k} c \right)^2 + 4 \frac{N\mu_1^2}{2k} \frac{N\mu_2^2}{2k} b^2} \right\}
\end{aligned} \quad (17)$$

と求められる. ここで

$$C_1 = N\mu_1^2 / 2k, \quad C_2 = N\mu_2^2 / 2k \quad (18)$$

を導入し, 自由エネルギー (15) を P_1, P_2 の冪展開の形に書く.

$$\begin{aligned}
F = \frac{1}{2C_1} (T - aC_1) P_1^2 + \frac{1}{2C_2} (T - cC_2) P_2^2 - bP_1P_2 \\
- NkT \ln 2 + \frac{T}{12C_1} \left(\frac{1}{N_1\mu_1} \right)^2 P_1^4 \\
+ \frac{T}{12C_2} \left(\frac{1}{N_2\mu_2} \right)^2 P_2^4 + \frac{T}{30C_1} \left(\frac{1}{N_1\mu_1} \right)^4 P_1^6 \\
+ \frac{T}{30C_2} \left(\frac{1}{N_2\mu_2} \right)^4 P_2^6 + \dots
\end{aligned} \quad (19)$$

ここで次のようにパラメータを導入する.

$$\left. \begin{aligned}
f_0 &= -NkT \ln 2, \\
f_1 &= (T - aC_1) / 2C_1, \quad f_2 = (T - cC_2) / 2C_2 \\
h_1 &= \frac{T}{12C_1} \left(\frac{1}{N_1\mu_1} \right)^2, \quad h_2 = \frac{T}{12C_2} \left(\frac{1}{N_2\mu_2} \right)^2 \\
g &= -b
\end{aligned} \right\} \quad (20)$$

これによって, 自由エネルギー (19) は

$$F = f_0 + f_1 P_1^2 + f_2 P_2^2 + g P_1 P_2 + h_1 P_1^4 + h_2 P_2^4 \quad (21)$$

となる. これは Kittel が反強誘電体に対して与えた自由エネルギー関数²²⁾

$$F(P_a, P_b, T) = f_0 + f(P_a^2 + P_b^2) + g P_a P_b + h(P_a^4 + P_b^4) \quad (22)$$

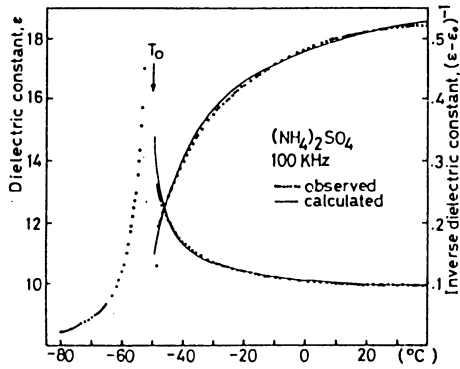
の係数 f を f_1, f_2 に, h を h_1, h_2 に拡張した形になっている. ここでは扱いを簡単にするために, 次のように $h_1 = h_2$ とおいた自由エネルギー関数を用いることにする.

$$\left. \begin{aligned}
F &= f_0 + f_1 P_1^2 + f_2 P_2^2 + g P_1 P_2 + h(P_1^4 + P_2^4) \\
\text{ただし } f_1 &= (T - T_1) / 2C_1, \quad T_1 = C_1 \lambda_{11} \\
f_2 &= (T - T_2) / 2C_2, \quad T_2 = C_2 \lambda_{22}
\end{aligned} \right\} \quad (23)$$

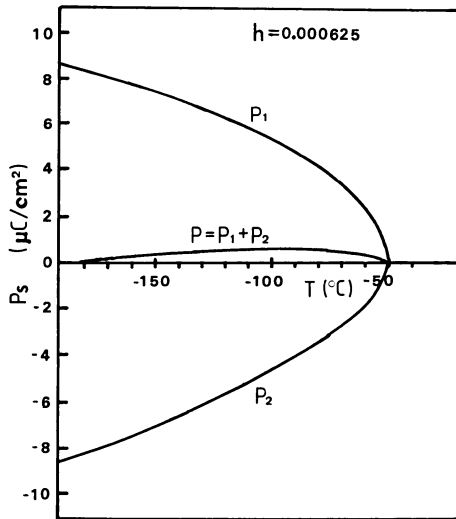
ここに現われるパラメータは第 6 図に示される誘電率を説明できるように求めた. それらは $C_1 = 2387, C_2 = 413, \lambda_{11} = -0.432, \lambda_{22} = -0.263, g = 0.637$ である. h は自発分極 P を

$$P = P_1 + P_2 \quad (24)$$

とし, 実測値と比較して決める. ここでは $h = 0.000625$ が選ばれた. 第 7 図にその時の自発分極の温度変化を示す.



第6図 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の誘電率と逆誘電率. $f=100\text{kHz}$. 実線はフェリのモデル, 式(23)をもとにした計算値.



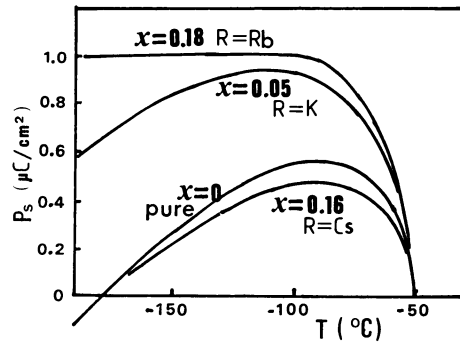
第7図 フェリのモデル, 式(23)によって計算された2つの長距離秩序度 P_1 , P_2 と自発分極 P .

混晶の場合, 自発分極はアルカリ金属イオン置換率 α , β が小さい時,

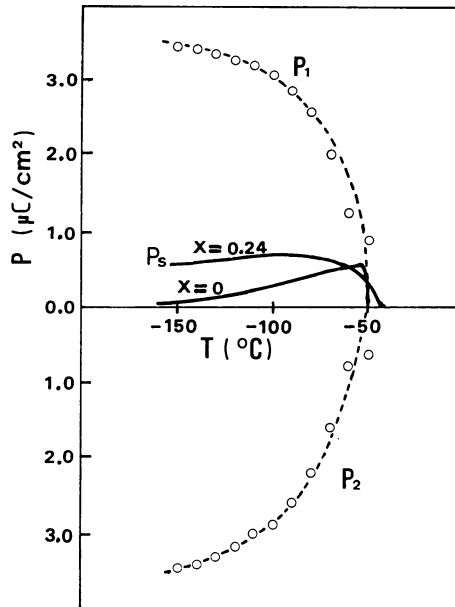
$$P = (1-\alpha)P_1 + (1-\beta)P_2 \quad (25)$$

と表せるであろう. 結晶構造解析から得られた α , β の値と第7図に示す P_1 , P_2 を用いて, 混晶の自発分極を第8図のように求めることができる. この様子は定性的に混晶の自発分極^{10,14,19)}を良く再現している.

これは $\text{NH}_4^+(1)$ イオンの配向が P_1 に, $\text{NH}_4^+(2)$ イオンの配向が P_2 に対応することも示している. 混晶の自発分極測定値と構造解析で得られた α , β を用いて P_1 , P_2 を求めることもできる. 第9図は, Ohi ら¹⁰⁾ の Rb 混晶の自発分極値と硫酸アンモニウムの自発分極値から P_1 と P_2 を求めたものを示している. 以上のことから, 硫



第8図 長距離秩序度 P_1 , P_2 (第7図), 占有率 $(1-\alpha)$, $(1-\beta)$ (第5図) を用いて計算した混晶 $(\text{NH}_4)_{2(1-x)}\text{R}_2\text{xSO}_4$ の自発分極値.



第9図 純粋な硫酸アンモニウムの自発分極と混晶 ($\text{R}=\text{Rb}$, $x=0.24$) の自発分極より求められた長距離秩序度 P_1 , P_2 . 式(24), (25) より, 連立方程式 $P_s(x=0)=P_1+P_2$, $P_s(x=0.24)=0.84P_1+0.68P_2$ から求められたもの. 自発分極の測定値 P_s ($x=0$), $P_s(x=0.24)$ は Ohi ら¹⁰⁾ による.

酸アンモニウムの相転移を論ずるとき, パラメータ P_1, P_2 は (23) の自由エネルギー関数で扱われるように, 共に同等な相転移パラメータとみることができる.

4. ま と め

以上, 最近行った硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ のフェリ的誘電性に関する研究のうち, 主としてX線回折的手法による部分を紹介した. Unruh によって示唆されたように, フェリ的誘電性は2種類の NH_4^+ イオンの配向と直接関係がある. 現象論的扱いにおいては, 二つの独立な相転移パラメータは A. Sawada ら¹⁴⁾ によって考えられたように, NH_4^+ イオンの配向に対応する. 間接型強誘電体で行われるように, 2種類の P_1, P_2 のうちどちらかが自発分極発生の引き金となるという考えは必要がないようである.

中性子線回折による結晶構造解析¹¹⁾の結果だけからは NH_4^+ イオンの disorder を議論することはできない. 最近の Hasebe の詳しいX線結晶構造解析¹⁷⁾では, NH_4^+ イオンの disorder も示されている. また, SO_4^{2-} の形状は常誘電相, 強誘電相を通して, ほぼ正四面体であることも示されている. SO_4^{2-} の構造因子への寄与の少ないブラッグ反射を選んで精度のよい測定をして, 二つの秩序度を正確に求めてみるのも興味ある問題であろう.

文 献

- 1) B. T. Matthias and J. P. Remeika : Phys. Rev. **103**, 262 (1956).
- 2) 例えば三井利夫編著: 強誘電体, 槇書店 (1969).
- 3) S. Hoshino, K. Vedam, Y. Okaya, and R. Pepinsky : Phys. Rev. **112**, 405 (1958).
- 4) H. Ohshima, and E. Nakamura : J. Phys. Chem. Solids **27**, 481 (1966).
- 5) H. G. Unruh : Phys. Lett. **17**, 8 (1965).
- 6) H. G. Unruh : Solid State Commun. **8**, 1951 (1970).
- 7) T. Ikeda, K. Fujibayashi, T. Nagai and J. Kobayashi : Phys. Status Solidi (a) **16**, 279 (1973).
- 8) V. Dvorak : Ferroelectrics **7**, 1 (1974).
- 9) V. Dvorak and Y. Ishibashi : J. Phys. Soc. Japan **41**, 548 (1976).
- 10) K. Ohi, J. Osaka and H. Uno : J. Phys. Soc. Japan **44**, 529 (1978).
- 11) E. O. Schlemper and W. C. Hamilton : J. Chem. Phys. **44**, 4498 (1966).
- 12) D. E. O'Reilly and T. Tsang : J. Chem. Phys. **46**, 1291 (1967).
- 13) Y. S. Jain and H. D. Bist : Phys. Status Solidi (b) **62**, 295 (1974).
- 14) A. Sawada, S. Ohya and Y. Ishibashi : J. Phys. Soc. Japan **38**, 1408 (1975).
- 15) S. Sawada, T. Yamaguchi and N. Shibayama : J. Phys. Soc. Japan **48**, 1395 (1980).
- 16) I. Shibuya and T. Mitsui : J. Phys. Soc. Japan **16**, 479 (1961).
- 17) K. Hasebe : J. Phys. Soc. Japan **50**, 1266 (1981).
- 18) M. Kasahara, K. Sasakawa and I. Tatsuzaki : J. Phys. Soc. Japan **39**, 1022 (1975).
- 19) H. G. Unruh and O. Ayere : Ferroelectrics **12**, 181 (1976).
- 20) R. Abe, N. Shibata and K. Dejima : Ferroelectrics **20**, 217 (1978).
- 21) K. Hirabayashi and R. Abe : J. Phys. Soc. Japan **48**, 520 (1980).
- 22) C. Kittel : Phys. Rev. **82**, 729 (1951).