

博士論文

炭酸鉄を中心とした各種無機結晶の高
温構造変化の X 線的研究

平成 22 年度

名古屋工業大学・未来材料創成工学専攻

学籍番号：18513315

王 俊

目次

第一章 緒論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 本研究の目的.....	2
1.3 相転移.....	2
1.4 本研究の概要.....	3
第一章の参考文献.....	5
第二章 高温単結晶 X 線回折計の温度検定.....	6
2.1 研究背景と目的.....	6
2.2 実験方法.....	6
2.2.1 金属融点を利用した法.....	6
2.2.2 極細熱電対を利用した実験.....	7
2.3 実験結果と考察.....	8
2.3.1 金属融点を利用した法.....	8
2.3.2 結晶位置近傍の温度分布.....	9
2.3.3 温度補正.....	9
まとめ.....	11
第二章の参考文献.....	12
第三章 単結晶 X 線回折法による LaAlO_3 の高温構造相転移の研究.....	18
3.1 研究背景と目的.....	18
3.2 実験方法.....	19
3.3 実験結果.....	20
3.3.1 LaAlO_3 の高温相転移.....	20
3.3.2 LaAlO_3 の熱膨張.....	22
まとめ.....	25
第三章の参考文献.....	26
第四章 単結晶 X 線回折法を用いた $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ 強誘電体結晶の高温構造変化.....	35
4.1 NKN の研究背景と目的.....	35
4.2 実験方法.....	36
4.3 実験結果と考察.....	37
4.3.1 斜方晶系における構造の精密化.....	37
4.3.2 正方晶系における構造の精密化.....	38
4.3.3 立方晶系における構造の精密化.....	39
4.3.4 単位胞体積の変化.....	40
4.3.5 格子定数の変化.....	40
4.3.6 結合距離の変化.....	41

4.3.7 自発分極変化	43
まとめ	47
第五章 FeCO ₃ の高温脱炭酸挙動	66
5.1 研究背景と目的	66
5.2 FeCO ₃ における過去の研究	67
5.3 実験方法	68
5.3.1 結晶の合成	68
5.3.2 X 線回折測定	68
5.3.3 SEM-EDS 分析	69
5.4 結果と考察	69
5.4.1 炭酸鉄の室温実験の結果	69
5.4.2 FeCO ₃ の熱分解及び生成物質	70
5.4.3 FeCO ₃ の高温構造変化	75
5.4.4 生成した α -Fe ₂ O ₃ の格子定数の温度依存性	79
5.4.5 FeCO ₃ の脱炭酸反応の考察	80
まとめ	85
第五章の参考文献	87
第六章 総括	114
謝辞	116

第一章 緒論

1.1 研究背景

機能性無機化合物の研究開発が幅広い領域において必要となっている。しかし、無機化合物の結晶構造は様々であり、まだ分かっていない部分も多く、しかも温度、圧力などの色々な環境において様々な変化している。これらの結晶構造を調べることによって無機化合物をもっと本質的に知り、またその過程から新しい性質や機能を発見し、さらには新物質の設計に結びつくことができれば機能性無機化合物の未来は広がる。ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)によると 2010 年まで既に 13 万件以上の無機材料の結晶構造の報告が登録されている[1]。既に報告されている無機化合物の多くは室温の結晶構造だけが調べられ、高温の構造変化及びそれに伴う機能性の変化などは研究されていない。

単結晶は固体物質の基礎的な物性測定、特に格子面の違いや結晶構造の方位性などに依存して変化する物性の評価に不可欠である[2]。従来、単結晶の合成が難しいと見られる物質が沢山あって、今まで粉末の構造解析法は多く利用されてきた。一方、単結晶試料は粉末試料に比べ構造解析で得られる情報量はずっと多い[3]。近年は単結晶の合成技術の発展や単結晶解析技術の進歩によりエピタキシャル薄膜の基盤材料など大型の単結晶も作れるようになっている。薄膜結晶の形状や結晶の配向を制御するためには、基板材料の保持温度や成膜温度における結晶構造の振る舞いを詳しく知る必要がある[4][5][6]。様々な無機化合物の機能性、特性と結晶構造の関連がガラッソーらによってグループ分けされた[7]。これらの材料の高温構造変化を把握すれば、材料の機能性や応用につながる情報が増える。

1.2 本研究の目的

近年はコンピュータの高性能化と構造解析のソフトウェアの発展により、単結晶構造解析は従来に比べもっと精密化され、スピードアップされている。高温における電子密度と原子構造の変化を調べ、物質の物理的性質を本質的に知るには高温単結晶 X 線構造解析法は有用的である。しかし、従来のポイント型検出器を用いた回折計では一つの測定に長い時間を要するため、高温構造の研究はあまり進んでいなかった。本研究室では電子密度分布解析用高温単結晶 X 線回折システムの開発により、高温単結晶 X 線構造解析の高スピードと高精度化を可能とした[8]。本研究ではこの特殊な装置を用いて、結晶構造に影響を与える重要なポイントの一つとなる温度に重点を置き、無機結晶の 2 次相転移、1 次相転移、熱分解（再編成型 1 次相転移）とそれに伴う結晶構造の変化を調べることを目的とした。

1.3 相転移

ある一つの系の全領域において化学組成が一定で、物理的な状態も一様であれば、この系を均一系といい、このような系は一つの相からなると表現される。温度や圧力などによって起こる相の変化を相転移または相変化という[2]。相転移には気相から液相間、液体から固体、固相間の相転移などがある。本研究での対象となる相転移は固相間の相転移に当てはまる。自由エネルギーの圧力または温度による 2 次微分が不連続になる相転移は 2 次相転移と呼ばれる。例としては比熱や磁化率、熱膨張率が転移点で不連続性を示す[9]。本研究における LaAlO_3 (第三章) の熱膨張係数の相転移点での不連続変化は 2 次相転移を示した。ギブスの自由エネルギーの圧力や温度による 1 次微分が不連続になる相転移を 1 次相転移という。1 次相転移は潜熱をしめし、高温相から低温相へ相転移するときには一般に過

冷却が起こり、低温相から高温相へ相転移する時には一般的に過過熱が起こる。したがって、相転移点 (T_c) を含むある温度範囲では、高温相と低温相の両相が共存することができる。本論文の第四章に述べる $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ の相転移付近における不連続変化と昇温過程と降温過程の相転移点の差はこれに相当する。

物質を構成する原子結合が切断され (イオン) の再配列をする構造変化を再編型相転移と呼び、1 次相転移に所属する。本論文の第五章に説明する FeCO_3 の熱分解は再編成型 1 次相転移に含まれる。

1.4 本研究の概要

第一章は緒論である。

第二章「高温単結晶 X 線回折計の温度検定」では、本研究の主たる実験手段となる単結晶 X 線回折計 (Smart APEX II, Bruker AXS) の高温装置の検定を行った。サンプル位置においた K 型熱電対と金属融点を利用する方法でサンプル位置の温度と高温ガスの制御温度との関係式を求めた。この結果から、サンプル位置に置かれた結晶の正確な温度を知ることができるようになった。

第三章「単結晶 X 線回折法による LaAlO_3 の高温構造相転移の研究」では、チヨクラルスキー (CZ) 法で合成された LaAlO_3 の単結晶の高温構造相転移と熱膨張率について述べた。本研究では LaAlO_3 の単結晶を用いて得られた初めての結果で、従来の粉末回折法による結果との比較・検討を行った。さらに基板材料となる時に重要な情報となる熱膨張について結晶構造の観点から調べた。

第四章「単結晶 X 線回折法を用いた $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ 結晶の高温構造変化」では NKK の構造変化と相転移を調べると共に相転移に伴う格子の変化と自発分極の温度依存性を調べた。

第五章「 FeCO_3 の高温脱炭酸挙動」では炭酸鉄の高温構造変化を調べ、高温脱炭酸の X 線その場観察を行った結果を述べている。炭酸鉄が脱炭酸するまでの構造変化を詳しく検討し、脱炭酸で生成した物質の同定と母結晶との方位関係について述べた。さらに、結晶学の観点から脱炭酸する際にどの反応が起きているかを検討し、生成物質と母結晶の方位関係の合理性について述べた。

第 6 章では、各章で論じた内容を総括した。

第一章の参考文献

- [1] ICSD ホームページ http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd_content.html
- [2] 田中 勝久、「固体化学」、東京化学同人 (2004) 53-87
- [3] 加藤 誠軌、「X 線回折分析」、内田老鶴圃 (1991) 297-323
- [4] W. H. Yang, D. S. Hou, C. Z. Li, H. Fan, H. Y. Yun, *Solid State Commun.* **75** (1990) 421-424
- [5] P. Feenstra, J.D. Budai, M. D. Galloway, L. A. Boatner, *Physica C* **162-164** (1989) 655-656
- [6] A. Lotnyk, S. Senz, D. Hesse, *Thin Solid films* **515** (2007) 3439-3447
- [7] F. S. ガラッソー著、加藤誠軌、植松敬三 訳、「ファインセラミックスの結晶化学—無機固体化合物の構造と性質—」、アグネ技術センター (1995)
- [8] N. Ishizawa, S. Kondo, H. Hibino, S. Igarashi, M. Nakamura, R. Saho, *Annual Report of Ceramics Research Laboratory 2006, Nagoya Institute of Technology*, **6** (2006) 12-18.
- [9] 中村輝太郎 「強誘電体と構造相転移」裳華房 (1992) 14-21

第二章 高温単結晶 X 線回折計の温度検定

2.1 研究背景と目的

我々が試作した高温単結晶 X 線回折計は、機能性無機材料の高温構造変化やそれに伴う物性の変化の研究に実用的であることを今までにいくつかの論文で示してきた[1-6]。一般に、回折計上の試料結晶は開放空間におかれているため、その温度を正確に知るのは難しい。また、高温ガスを結晶試料に吹き付けて温度を制御する吹付ガス方式ではこれに加えて試料周りの温度分布も結晶温度に影響する。これは結晶試料が回折計の ω 軸および ϕ 軸の周りで 360° 回転する自由度をもち、結晶支持棒からの伝熱効果が無視できないからである。本研究は高温回折実験の高精度化の一環として、結晶位置の温度校正と試料周りの温度分布の調査を目的として行った。図 2.1 左に高温単結晶 X 線回折計(Smart APEX II, Bruker AXS)を、同右に高温ガス吹付型試料加熱装置の断面図を示す。結晶試料に吹き付ける高温ガスの温度は図 2.1 右のガス出口付近にある温度センサーをモニターすることにより制御される。これをガス制御温度(t_{set})と呼ぶことにする。

2.2 実験方法

2.2.1 金属融点を利用した法

本実験に用いた金属は Sn (試薬, 片山化学工業(株), 粒状), Zn (試薬, 和光純薬工業(株), 粒状, 99.995%), Al(試薬, 高純度化学(株)ワイヤ状, 99.999%), キッチン用アルミホイル, Ag(ワイヤ状, 純度不明), および Ag(試薬, 高純度化学(株), 粒状, 99.999%)である。各試料を 0.5~1.5 mm の大きさに切断し、高温用セメント(Sauereisen cement, #970000, Niraco Co.)で直径 0.2 mm の石英キャピラリの先端

に接着した。これらを通常の試料と同様にゴニオメータヘッド(Huber Goniometer Heads Series 1000)に載せ、X線回折計(Smart APEX II, Bruker AXS)の中央にある結晶位置に置いた。高温ガス吹出口(図 2.1 右)と結晶位置の距離 z を 2 mm とし、シースガスを 6 L/min, 高温ガスの流量を 5 L/min とした。サンプルを 360 °/分のスピードで φ スキャンを行い(Simple scan), 回折スポットを観察し、回折スポットが消え、融体の X 線散乱パターンが確認される温度を融点とした。

2.2.2 極細熱電対を利用した実験

先端部径 50 μm の極細 K 型熱電対 (KFT-50-200-100, (株)アンベエスエムティ)を高温用セメントで事前に加工したステンレス治具に固定した(図 2.2 左)。高温ガス気流による振動を防ぐため、直径 0.3 mm の石英ガラスキャピラリで熱電対の先端を支えた (図 2.2 右)。

熱電対を付けたステンレスの治具をゴニオヘッドにのせ、先端部を結晶位置に合わせ、センタリングを行った。まず、高温ガス吹出口の中心(図 2.1 の高温装置の XYZ ステージを $x = -0.5, y = -2.5$)を結晶位置の真上に来るように目測で設定した。その後、熱電対先端を図 2.1 に示した回折計の水平面内の直径 6 mm の x - y 面内で 0.5 mm 間隔で走査し、各点における熱電対の温度をデジタルマルチメータ(岩通計測株式会社)で測定した。得られたデータから高温ガス流の x - y 面内の温度分布を求めた。そして一番高い温度を示した位置を結晶位置の真上になるように機械的な調整を行った。高温ガス吹出口を z 方向(ゴニオメータの垂直方向)に動し、 z 軸方向の温度変化を $z = 1 \sim 4$ mm の範囲で調べた。また、高温ガス設定温度(t_{set})を 100 °C 間隔で変化させ、結晶位置に置いた熱電対の示す温度 (t_{cryst}) と高温ガス設定温度 (t_{set}) との関係性を求めた。高温ガスの流量 (F)とシースガスの流量 (S)の割合は 5:5, 5:6, 6:5, 7.5:8 (いずれも単位は L/min)の 4 条件で行った。昇温ス

ピードはいずれも 30 °C/min とした。降温スピードは 900 °C～700 °Cまで 30 °C/min, 700 °C以下は 100 °C/min とした。高温ガス気流の温度分布測定を行う時の z の値は 2 mm に固定した。回折計の角度は “LFFT”位置 ($2\theta = 330^\circ$, $\omega = 150^\circ$) と “RIGHT”位置 ($2\theta = 330^\circ$, $\omega = 330^\circ$) の二ヶ所で実験を行った。

2.3 実験結果と考察

2.3.1 金属融点を利用した法

Sn, Zn, Al, Ag の融点は理科年表によるとそれぞれ 232, 419, 660, 961 °C と記載されている [7]。Sn 試料の回折パターンの変化を図 2.3 に示す。室温では Sn の微結晶からなる円環状の粉末パターンが観測された(図 2.3a)。230 °C 付近で溶融し、融体の散乱パターンが観測された(図 2.3b)。冷却すると結晶粒子数個からなる回折パターンが観測された(図 2.3c)。四つの Sn の試料で同様な実験を行い、いずれもガス設定温度が 230 °C 付近において溶融することを確認した。Zn の二つのサンプルは設定温度がそれぞれ 406 °C と 408 °C の時、回折スポットが消えた。Al と Ag が溶融するときのガス制御温度にはややばらつきがあったが、平均値はそれぞれ 642 °C および 929 °C であり、いずれも融点より低い値を示した。

Sn, Zn, Al および Ag 金属試料の溶融前後の写真を図 5 に示す。Ag のように、表面酸化がほとんど見られず、溶融時に瞬間的に外形が表面エネルギーの最も小さくなる球形に変化する物質では、溶融温度の判定が回折パターンの変化だけでなく、光学望遠鏡を通して肉眼でも可能なため、融点測定が容易であった。これに対して Zn のように、昇温とともに表面酸化が進行し、融体になっても溶融前の室温時の形状を維持している物質では、溶融点の判定を結晶の回折パターンから融体の散乱パターンへの変化にのみ頼らざるを得ず、融点測定の精度を上げることは難しかった。

2.3.2 結晶位置近傍の温度分布

試料近傍の x - y 面内における温度分布を図 2.5 に示す。図 2.5a はガス設定温度 (t_{set}) が $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、高温ガス流量 (F) が 5 L/min 、シースガス流量 (S) が 5 L/min 、 $z=2\text{ mm}$ の時である。図 2.5b-e は高温ガス流量とシースガス流量を変え、他は図 2.5a と同一条件である。流量を変えても温度分布に顕著な変化は見られなかった。図 2.5f はガス設定温度を $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、高温ガス流量とシースガス流量を各 6 L/min と 6 L/min とした場合である。この場合も $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ の場合と温度分布に大きな差は見当たらなかった。ただし、いずれの図でも温度分布の中心が $x = -0.5$, $y = -3.5$ の点の近くにあった。これは高温ガスノズルの中心位置が結晶中心位置の直上から少しずれていることを示している。またこの位置において ω を回したときの温度の変化を調べたところ、 $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ に収まっていた。これは他のどの設定よりももっとも変動の少ない値であった。そこで、高温ガスノズルの XYZ ステージを調整し、ノズルセンターを $x=-0.5$, $y=-3.5$ に来るように調整した。

調整後、さらに z を $1\sim 4\text{ mm}$ の範囲で 1 mm 間隔で変化させ、結晶位置の温度変化を調べた。その結果を図 2.6 に示す。この結果、 z が $2\text{--}3\text{ mm}$ の間での結晶温度の変化が比較的平坦になることを示している。最終的に $z=2\text{ mm}$ に固定した。

高温ガスとシースガスの流量は温度分布に与える影響は比較的小さかったが、流量が大きくなると、結晶を支えるシリカガラスキャピラリがやや振動するようになった。これは特にキャピラリの根本を直撃するシースガスの流量増加に起因すると思われた。そこで高温ガスとシースガスの流量を小さめの 5 L/min と 6 L/min に固定した。

2.3.3 温度補正

z を 2 mm に固定し、ガス設定温度は室温から $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲で $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ おきに結晶位置の温度を測定した。 Δt の温度依存性を金属の融点を利用した実験で得られ

た結果と共に図 2.7 に示す。両者は室温から 700 °C までの範囲で良い一致を示している。しかし 700 °C 以上では, K 型熱電対の起電力はあまり上昇しなくなった。これは 700 °C 以上の温度領域でおきる K 型熱電対の劣化によると推定された。そこで微小 K 型熱電対による 800 °C および 900 °C の結果を削除し, 金属融点の測定結果も含めて残ったすべてのデータ点を 3 次関数で近似して次の式を得た。

$$\Delta t = t_{\text{cryst}} - t_{\text{set}} = 2.4842 + 2.3299 * 10^{-2} t_{\text{set}} + 2.7441 * 10^{-5} t_{\text{set}}^2 - 1.5263 * 10^{-8} t_{\text{set}}^3 \quad (1)$$

ここで t_{cryst} は結晶位置の温度で, t_{set} はガス設定温度である。また, 高温 X 線単結晶回折実験に際して t_{set} から t_{crys} を知るための簡便な表を作成した(表 1)。

まとめ

電荷結合素子型二次元検出器をもつ高温単結晶 X 線回折計に設置された高温ガス吹付式試料加熱装置の温度の検定を行い、結晶位置近傍の温度分布を調べた。実験には、(1)各種金属の融点測定、(2)極細熱電対による温度測定、の2種類の方法を用いた。両者の測定から、結晶位置の温度(t_{cryst})は高温ガス制御温度(t_{set})よりもやや高く、その差 Δt は 300°C で 7°C 、 600°C で 20°C 、 900°C で 26°C と高温になるほど大きくなることがわかった。 t_{cryst} は制御温度 t_{set} の3次関数で近似し、実験時に便利な変換表を作成した。

第二章の参考文献

- [1] Ishizawa, N., Kondo, S., Hibino, H., Igarashi, S., Nakamura, M. and Saho, R., *Annual Report of Ceramics Research Laboratory 2006, Nagoya Institute of Technology*, **6**, 12-18 (2007).
- [2] Ishizawa, N., Tateishi, K., Kondo, S. and Suwa, T., *Inorg. Chem.*, **47**, 558-566 (2008).
- [3] Kondo, S., Tateishi, K. and Ishizawa, N., *Jap. J. Appl. Phys.*, **47**[1], 616-619 (2008).
- [4] Wang, J., Ishizawa, N., Mochizuki, K. and Kawaminami, S., *J. Flux Growth*, **5**[1], 2-5 (2010).
- [5] Ishizawa, N., Wang, J., Sakakura, T., Inagaki, Y. and Kakimoto, K., *J. Solid State Chem.*, **183**, 2731-2738 (2010).
- [6] Wang, J., Sakakura, T., Ishizawa, N. and H. Eba, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, (2011) in press. ‘
- [7] 理科年表, 国立天文台編, 丸善, pp484-485 (1989) [in Japanese].

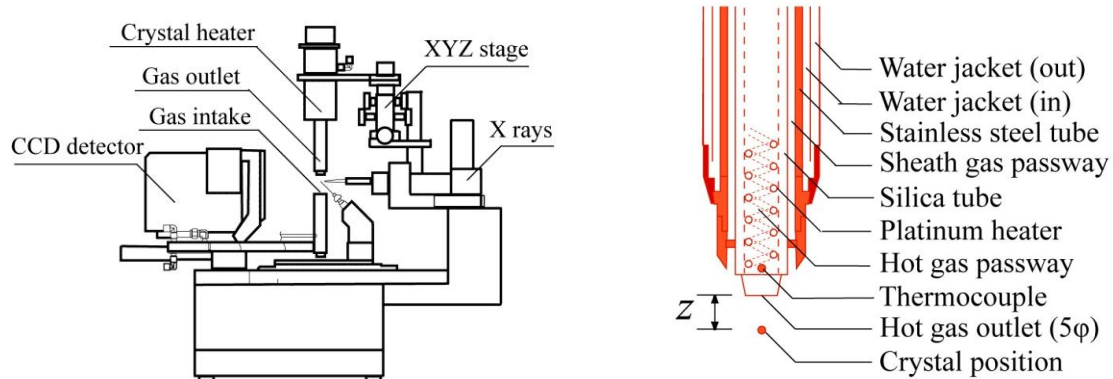


Fig. 2.1. Schematic diagram of the high-temperature single-crystal X-ray diffractometer and the hot-gas stream type crystal heater. (left) Cross section of the crystal heater near the gas outlet (right).

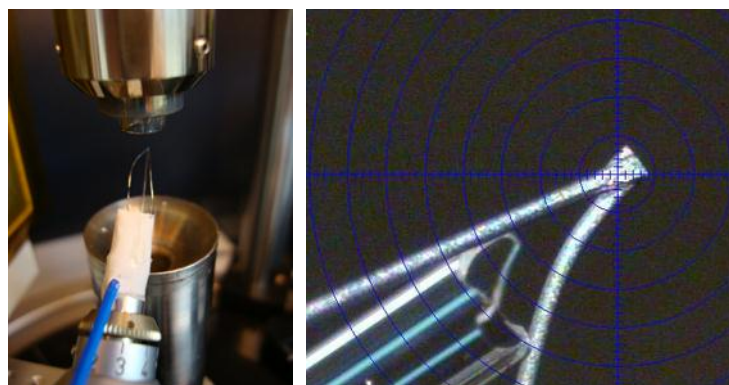


Fig. 2.2. Fine-gage K-type thermocouple at the crystal position in between the hot-gas outlet and the intake tube with a water jacket (left) and its magnification (right). The minimum division of the reticle is 20 μm.

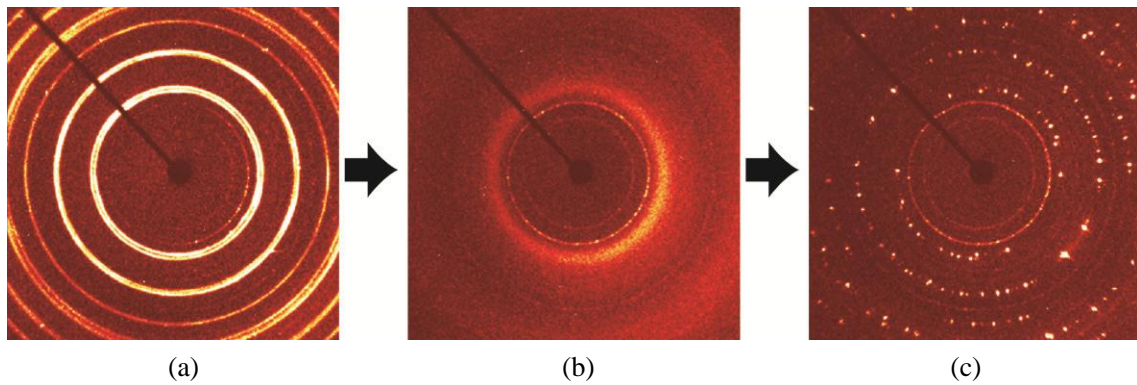


Fig. 2.3. Diffraction and scattering patterns of Sn metal sample taken at different temperatures; (a) crystalline powder ring at room temperature, (b) scattering pattern of melt at 230 °C, and (c) diffraction pattern of recrystallized particles at room temperature after cooling.

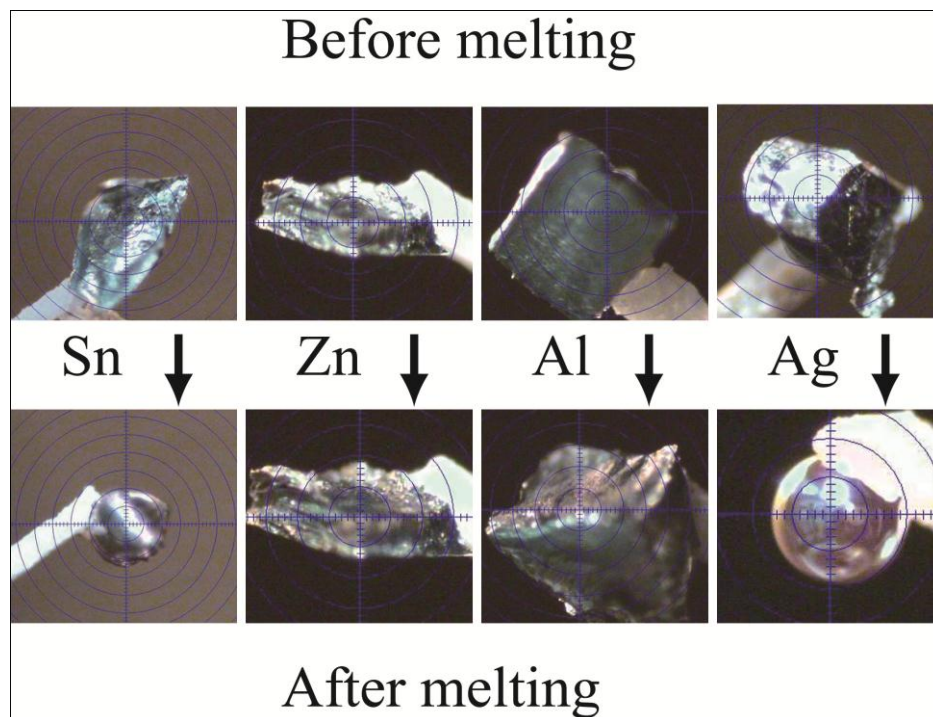


Fig. 2.4. Micrographs of metal samples before and after melting.

The minimum division of the reticle is 20 μm .

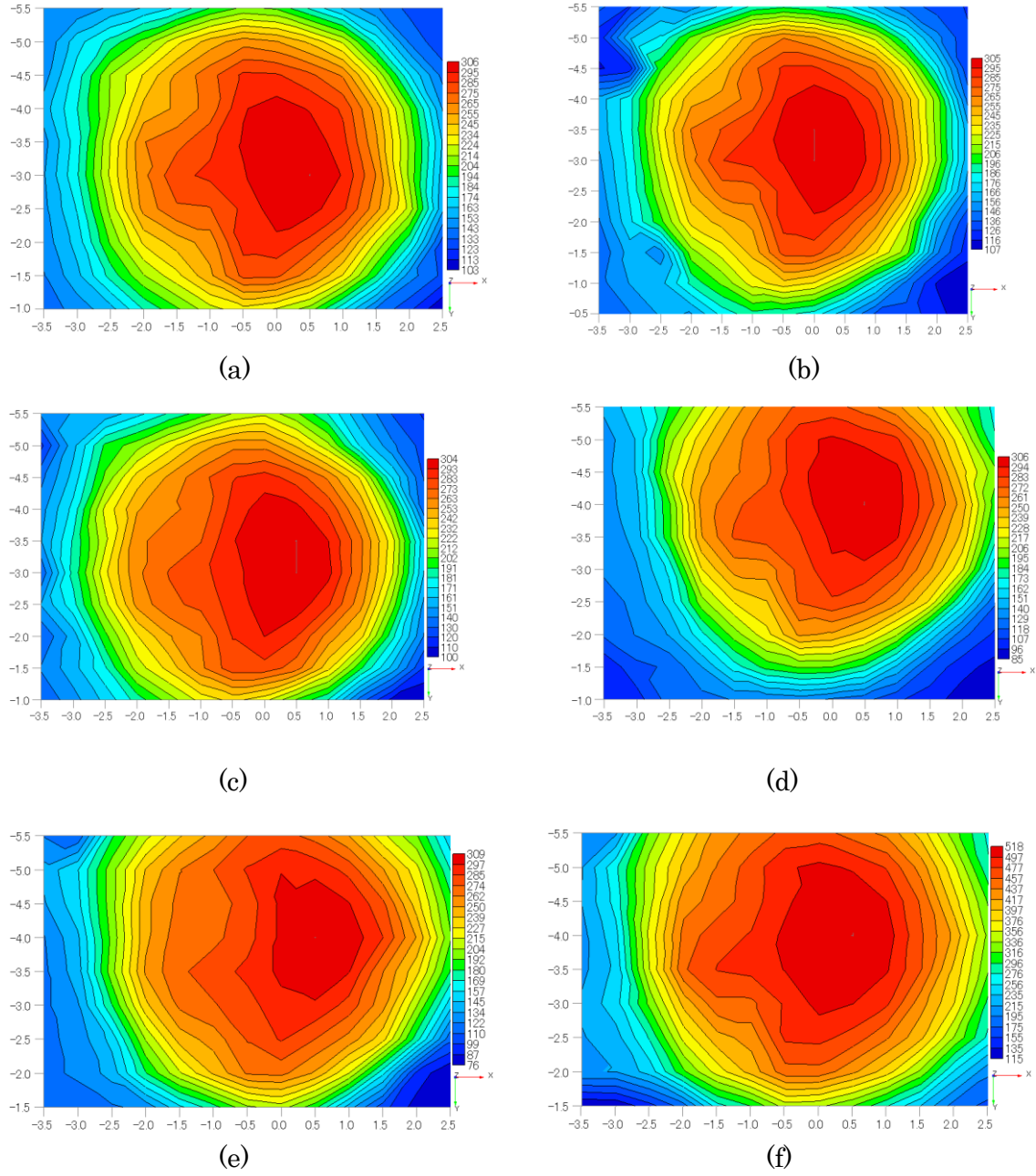


Fig. 2.5. Temperature distributions around the crystal on the x - y plane at $z = 2$ mm; (a) 300°C, $F=5$ L/min, $S=5$ L/min, (b) 300°C, $F=5$ L/min, $S=6$ L/min, (c) 300°C, $F=6$ L/min, $S=5$ L/min, (d) 300°C, $F=5$ L/min, $S=6$ L/min, (e) 300°C, $F=7.5$ L/min, $S=8$ L/min, (f) 500°C, $F=6$ L/min, $S=6$ L/min. ω at LEFT for (d), others are RIGHT.

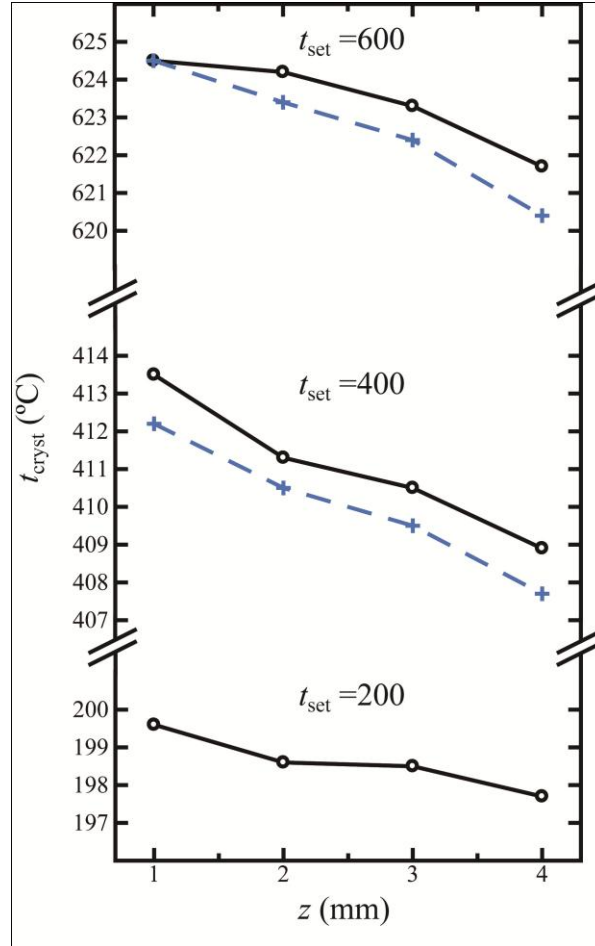


Fig. 2.6. Changes in temperature at crystal position as a function of distance (z) between crystal and nozzle. The hot gas flow (F) and sieth gas flow (S) for the solid black line at $t_{\text{set}}=200$ are 5 and 6 L/min, those for the solid black lines at $t_{\text{set}}=400$ and 600 are 5 and 7.5 L/min, those for the dashed blue lines at $t_{\text{set}}=400$ and 600 are 6 and 8 L/min.

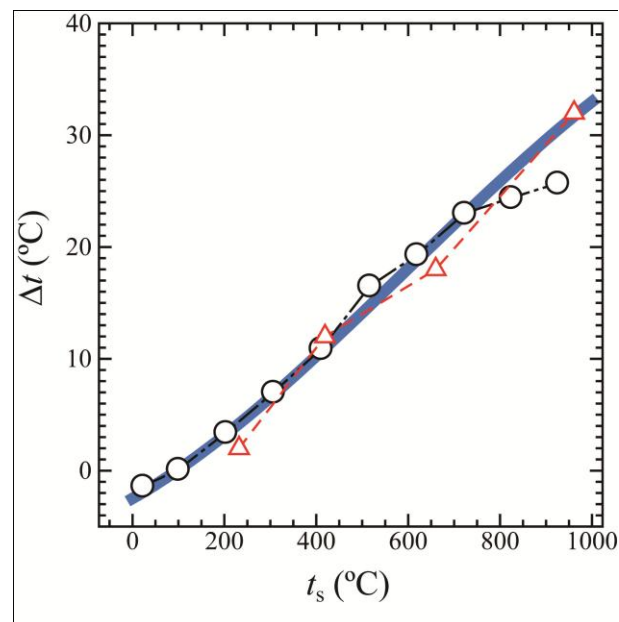


Fig. 2.7. Changes in Δt as a function of control temperature (t_{set}) of the hot gas stream: obtained by fine-gage thermocouple (open circles), and by melting of metals (open triangles). The solid blue line is a result of curve fitting using the third order polynomial eliminating the thermocouple data at $t_{set}=800$ and 900 °C are eliminated.

表 2.1 ガス制御温度($t_{set}/^{\circ}\text{C}$)と試料位置温度($t_s/^{\circ}\text{C}$)の関係

t_{set}	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	—	8	18	28	38	49	59	69	80	90
100	100	110	121	131	141	152	162	172	183	193
200	203	213	224	234	244	255	265	276	286	296
300	307	317	327	338	348	358	369	379	389	400
400	410	421	431	441	452	462	473	483	493	504
500	514	525	535	545	556	566	576	587	597	608
600	618	628	639	649	660	670	680	691	701	712
700	722	732	743	753	764	774	784	795	805	816
800	826	836	847	857	867	878	888	899	909	919
900	930	940	950	961	971	981	992	1002	1012	1023
1000	1033	1043	1054	1064	1074	1085	1095	1105	1115	1126

第三章 単結晶 X 線回折法による LaAlO_3 の高温構造相転移の研究

3.1 研究背景と目的

ペロブスカイト構造をとる LaAlO_3 はバンドギャップが 5-6 eV の絶縁体で、高誘電率 ($k > 20$) をもち、MOSFET の SiO_2 絶縁膜の代替材料と考えられている。 LaAlO_3 の結晶は低損失マイクロ波と多結晶の誘電共振として応用されている [1,2]。また、平滑な $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面では電子界面不整合が起き、界面の酸素欠陥濃度に依存して絶縁体、超伝導体、金属伝導体など多くの状態が観測され、注目されている [3]。 LaAlO_3 は 800 K 付近に三方晶系 ($R-3m$) と立方晶系 ($Pm-3m$) の間で 2 次の相転移を示す [4]。この相転移温度は $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ などの成膜温度領域 (750-850 K) に重なるため、界面構造制御に際してはこの温度領域における LaAlO_3 の構造変化と熱膨張の振舞を正確に知る必要がある。

従来の LaAlO_3 の相転移については粉末試料を用いた研究がほとんどだった。最近では薄膜基板材料として大型で良質な LaAlO_3 結晶が作られるようになり、単結晶法による研究も可能になった。しかし、 LaAlO_3 の単結晶を用いた相転移の研究は見当たらない。そこで、本研究ではシングルドメイン単結晶を用いて高温単結晶 X 線回折実験を行い、相転移点、熱膨張や結晶性の評価を行うことを目的とした。

3.2 実験方法

LaAlO_3 の単結晶は信光社によってチョクラルスキー(CZ)法で合成されたものである。我々は板状に切り出した透明な結晶を偏光顕微鏡で観察した結果ドメインサイズは単結晶 X 線回折実験に用いる 0.1 mm 程度の大きさよりも十分に大きいことがわかった。結晶を砕き、ボンド法で直径 80 μm の球形に整形し(図 3.1)、回折実験用の試料をいくつか作成した。室温における菱面体 LaAlO_3 の反射の消滅則について KEK のビームライン 14A の 4 軸回折計でチェックした[5]。実験室においては CCD を検出器とする X 線回折計(SMART APEX II Bruker) [6]を用い、室温から 1195K の間で X 線回折測定を行った。加熱した直径約 5 mm の窒素ガス気流(5 L/分)の中心に結晶を置き、ガス加熱温度を制御することによって試料温度を調整した。加熱ガス気流とその外側を覆う室温のシースガス気流は、試料から約 10 mm 離れたところに吸込み口をもつ水冷二重フレキシチューブを用いて系外へ排出した。試料温度とガス加熱制御温度との相違は試料位置に置いた先端部径 50 μm の K 型熱電対を用いて校正した。CCD 検出器は検出面積が 61x61 mm^2 と大きく、かつ結晶中心から約 60 mm の距離のところにあるため、検出器表面を厚さ 25 μm のポリイミドフィルムで覆って検出器を熱損傷から保護した。測定は $2\theta_{\text{max}} < 60^\circ$ の全空間の 99%以上の独立反射を含みかつ等価反射をなるべく多くとるようにして行った。各フレームデータの X 線の露光時間は 5 秒、走査幅は 0.3° 、各温度における測定時間は 2 時間とした。WinGX[7]に搭載されている SHELXL プログラム[8]を用いて構造精密化を行った。

多くの研究者が LaAlO_3 の室温における空間群を $R\bar{3}c$ と報告している[9-11]。最近、ラマン分光による純 LaAlO_3 の研究[12]と X 線回折法による Sr と Ti がダブルドープされた LaAlO_3 の研究[13]では $R3c$ 或いは $R\bar{3}$ の可能性があると報告してい

る。本研究では結晶構造の高温における変化と相転移及び熱膨張を調べることを重視し、Chakoumakos ら[9]と Howard ら[10]と同じように、相転移点以下と以上でそれぞれ三方晶系 ($R\bar{3}c$) と立方晶系 ($Pm\bar{3}m$) で仮定して構造解析を行った。各温度における格子定数、酸素 x パラメーター、酸素八面体の回転及び歪みの温度変化から相転移点と転移次数を推定した。格子定数の実測値から熱膨張を 2 次関数で近似し、熱膨張係数の温度依存性について検討した。

3.3 実験結果

3.3.1. LaAlO_3 の高温相転移

LaAlO_3 の相転移について Howard ら[10]は粉末中性子実験から 820K 近傍で三方晶系 ($R\bar{3}c$) から立方晶系 ($Pm\bar{3}m$) への相転移が起きると報告している。一方 Lehnert ら[14]は粉末中性子回折実験および粉末 X 線回折実験から 800K 付近、Hayward ら[15]は双晶結晶を利用した X 線ロッキングカーブ測定から 834(2)K と相転移点を求めている。

LaAlO_3 の高温構造相転移の実験では $\text{LaAlO}_3\text{-wj12}$ と $\text{LaAlO}_3\text{-wj18}$ の二つのサンプルに対して高温測定を行った。各サンプルの実験を行った温度とその結果を Table 1 に示す。

三方晶系と立方晶系間の相転移は図 3.2 に示した La と O の結合距離の温度依存性にはっきりと現れた。空間群が $R\bar{3}c$ の三方晶系において La と酸素(O)の結合距離は長い 3 本、中 6 本、短い 3 本、合計 12 個の結合が存在する。立方晶系へ相転移すると 12 本の結合距離が等しくなる。降温過程における長い結合長と短

い結合長の差は昇温過程に比べ大きくなる。これは本実験の加熱過程で結晶内部の応力がとれたことが考えられる。

空間群が $R-3c$ のペロブスカイトにおける菱面体的な歪みは酸素八面体の回転と歪みが原因になる[10]。そのため、酸素は x 軸方向へ変位しており、その値が温度の上昇に連れて小さくなる。理想的ペロブスカイトでは、酸素の x パラメータ(x_o)が 0.5 である。菱面体構造において LaAlO_3 の AlO_6 八面体が擬似立方単位胞の[111]軸の周りに少し回転している。図 3.3 に x_o の温度依存性を示す。酸素 x パラメーターは昇温と降温過程とも 836 K~846K の間で 0.5 に近づくことからこの温度範囲で相転移が起きているとがわかる。図 3.4 に示すようにその回転角度を φ とする。 φ と酸素 x パラメータ(x_o)は式(1)の関係式を満たす。

$$\tan \varphi = 2\sqrt{3} (x_o - 0.5) \quad (1)$$

式(1)を用いて八面体の回転角度を求め、その温度依存性を図 3.5 に示す。

AlO_6 八面体の歪みパラメーター η は式(2)で与えられる。

$$\eta = c \cos \varphi / (a \sqrt{6}) \quad (2)$$

$\eta > 1$ の時は八面体が三回回転軸に沿って伸長し、 $\eta = 1$ の時は歪みが無し、 $\eta < 1$ の時は圧縮している。 η の温度変化を図 3.6 示す。三方晶系から立方晶系に相転移すると酸素八面体の回転角度 φ がゼロになる。一方、 η が 1 になる。つまり、低温側で圧縮していた八面体が 3 回回転軸方向へ伸び、理想的ペロブスカイトに近づく。2 次相転移の場合、 φ^2 は相転移点の付近で直線的に減少する[16]。図 3.7 に示すように φ^2 は 590 K と 826 K の間で式(3)を満たす直線的な振る舞いをして

$$\varphi^2 = 8.561 \times 10^{-3} - 1.020 \times 10^{-5} T \quad (3)$$

式(3)から求められた T_c は相転移が 839 K である。Howard らのデータも図 3.7 にプロットし、同じように相転移を求めた結果、本実験と非常に近い $T_c = 841$ K となった。本実験における八面体の回転角度は Howard らの粉末中性子回折実験で得られた値より小さい値を示している。本研究で用いた LaAlO_3 の結晶は CZ 法によって合成されたものであり、合成した時に内部で応力が生じたことが考えられる。高温実験のアニール効果によって内部応力は部分的に解消さ、歪がとれたため、 $\text{LaAlO}_3\text{-wj12}$ の降温の φ^2 は昇温よりはやや大きくなったと考えられる。

3.3.2 LaAlO_3 の熱膨張

Inaba らの膨張計で LaAlO_3 の焼結多結晶材の線熱膨張を測定した研究では相転移点付近で線熱膨張係数の不連続変化が観測されている[17]。高温粉末中性子実験では単位胞寸法の熱膨張の振る舞いは三次関数で示され、熱膨張係数が計算された。その結果、相転移付近ではっきりとした不連続変化が見られなかった[9,10]。 LaAlO_3 の相転移前の六方格子で設定した菱面体構造の単位胞の寸法 (a_H と c_H) の温度依存性を図 3.8～3.10 に示す。 a_H と c_H を 2 次関数で近似した結果を式(4)と(5)に示す。

$$a_H = 5.34557 + 3.40221 \times 10^{-5} T + 1.62311 \times 10^{-8} T^2. \quad (4)$$

$$c_H = 13.0930 + 7.04397 \times 10^{-5} T + 5.01839 \times 10^{-8} T^2. \quad (5)$$

相転移後の立方格子の単位胞寸法の温度依存性を図 3.10 に示す。 a_c の 2 次近似式の 2 次項は菱面体構造に比べ無視できるほど小さいので一次関数で近似することが出来る。 a_c を 1 次関数で近似した結果を式(6)に示す。

$$a_c = 3.76407 + 5.18667 \times 10^{-5} T. \quad (6)$$

両構造の擬似立方単位胞体積 V_R と V_C の温度依存性を図 3.11 に示す。それぞれを 2 次関数で近似したしてした結果は式(7)と(8)である。

$$V_R = V_{\text{hex}}/6 = 54.0347 + 8.1857 \times 10^{-4} T + 7.02994 \times 10^{-7} T^2, \quad (7)$$

$$V_C = 53.3264 + 0.00229 T - 0.434408 \times 10^{-7} T^2. \quad (8)$$

体積の近似式においても立方構造の 2 次項は菱面体構造に比べ遥かに小さいため一次関数で近似することが出来る。結果は式(9)のようになる。

$$V_C = 53.3618 + 2.2100 \times 10^{-3} T. \quad (9)$$

体積の熱膨張係数 α_V は式(10)を用いて計算した。

$$\alpha_V = (dV_T / dT) / V_{T_0}, \quad (10)$$

ここの V_T と V_{T_0} はそれぞれ擬似立方単位胞の温度 T と T_0 における単位胞体積である。本研究では $T_0=300\text{K}$ と $V_{T_0}=54.344\text{\AA}^3$ を用いた。本実験の α_V の温度依存性を Howard ら[10]の粉末中性子データと Boudali ら[18]の理論計算データと共に図 3.12 に示す。また本実験の熱膨張の線熱膨張整数(単位胞体積の熱膨張の 1/3 である)求め、Inaba ら[17]の熱膨張計を用いた線熱膨張係数実測データと共に図 13 に

示す。本実験のデータは相転移点付近で不連続変化をしている。これは Inaba らの結果とよく一致している。また、低温側で Howard らのデータに近い、高温側では Boudali らの結果と近い値を示している。一方、Howard らの結果では相転移付近での不連続変化をはっきり現れなかった。

まとめ

チョクラルスキー法で育成された LaAlO_3 単結晶をもちいて高温単結晶 X 線回折実験を行った。酸素八面体の回転角度をもとめ、その温度依存性から相転移の次数と相転移温度を求めた。相転移の次数は 2 次、相転移点は 839 K と推定された。この値は Howard らのデータから求めた相転移点 841 K とほぼ誤差範囲で一致した。

LaAlO_3 の熱膨張を 2 次関数で近似した。その結果、高温相では直線性が強く、低温相は高次項の影響が強くなることがわかった。

本実験で得られた熱膨張係数は低温側では Inaba ら(2001)の熱膨張計を用いた実測値と近い値を示し、高温側では Boudali ら(2009)の理論値とほぼ一致した。転移点でおきる熱膨張係数のトビも明瞭に確認された。

第三章の参考文献

- [1] J. H. Moon, H. M. Jang, H. S. Park, J. Y. Shin, H. S. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 6821.
- [2] Y. Inagaki, S. Suzuki, I. Kagomiya, K. Kakimoto, H. Ohsato, K. Sasaki, K. Kuroda, T. Shimada, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2007) 2861.
- [3] A. Ohtomo, H. Y. Hwang, *Nature* **427** (2004) 423.
- [4] M. Huijben, A. Brinkman, G. Koster, G. Rijnders, H. Hilgenkamp, D. H. A. Blank, *Advanced Materials*, **21** (2009) 1665.
- [5] Y. Satow, Y. Iitaka, *Rev. Sci. Instrum.* **60** (1989) 2390.
- [6] N. Ishizawa, S. Kondo, H. Hibino, S. Igarashi, M. Nakamura, R. Saho, *Annual Report of Ceramics Research Laboratory 2006*, Nagoya Institute of Technology **6**(2007) 12.
- [7] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 837.
- [8] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A*, **64** (2008) 112
- [9] B. C. Chakoumakos, D. G. Schlom, M. Urbanik, J. Luine *J. Appl. Physics* **834** (1998) 1979.
- [10] C. J. Howard, B. J. Kennedy, B. C. Chakoumakos, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000) 349.
- [11] B. Derighetti, J. E. Drumheller, F. Laves, K. A. Muller, F. Waldner, *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 557

- [12] V. G. Sathe & A. Dubey, *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 382201.
- [13] N. Ishizawa, Y. Inagaki, I. Kagomiya, K. Kakimoto H. Ohsato, *Photon Factory Activity Report 2008 #26 part B*, **2009**. 162.
- [14] H. Lehnert, H. Boysen, J. Schneider, F.Frey, D. Hohlwein, P. Redaelli, H. Ehreberg, *Zeits. Kris.* **219** (2000) 536.
- [15] S. A. Hayward, S.A. T. Redfern, E. K. Salje, *J. phys.:Condens. Matter* **14** (2002) 1031.
- [16] E. K. H. SALJE, “*Phase Transitions in Ferroelastic and Co-Elastic Crystals*”, Cambridge University Press, **1992**. pp.13.
- [17] H. Inaba, H. Hayashi, M. Suzuki, *Solid State Ionics* , **144** (2001) 99.
- [18] A. Boudali, B.Amarani, M. Driss khodja, A. Abada, K. Amara, *Computational Materials Science*, **45** (2009) 1068.
- [19] T. H. K. Barron, G. K. White, “*Heat Capacity and Thermal Expansion at Low Temperatures, International Cryogenics Monograph Series*”, Kluwer Academic/Plenum Publishes, New York, **1999**. pp.13.
- [20] A.-T. Petit, P.-L. Dulong, *Annales de Chimie et de Physique*, **10** (1819) 395.

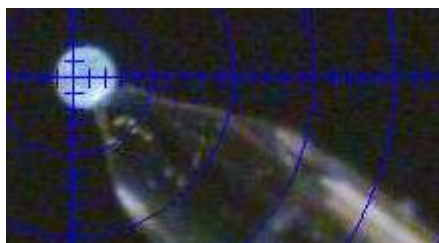


図3.1. 丸く整形された LaAlO_3 の単結晶の写真。最小メモリは $20\mu\text{m}$

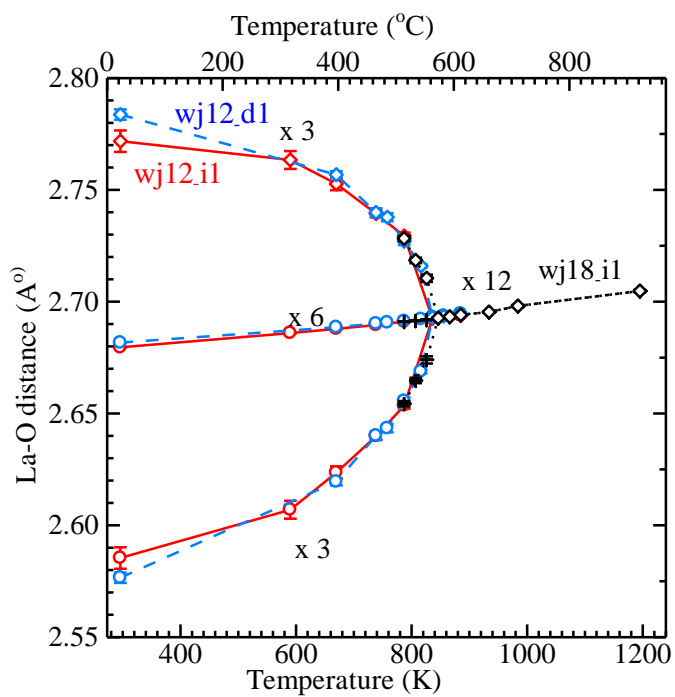


図3.2. 酸素とLaの結合距離(La-O)の温度依存
赤はwj12の昇温、青は降温過程のデータである。
黒はwj18の昇温過程である。

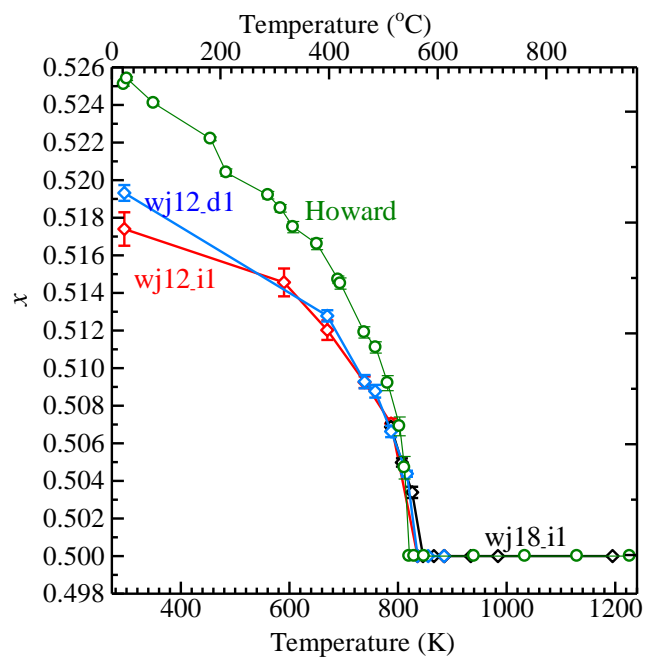


図3.3. 酸素 x パラメーターの温度依存

赤はwj12の昇温、青は降温過程、黒はwj18の昇温過程である。
緑はらの粉末中性子のデータである。

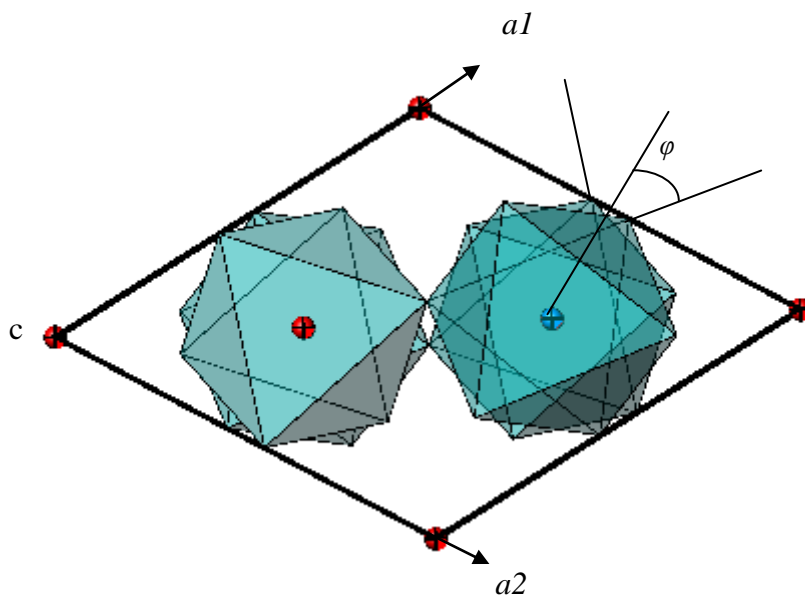


図3.4. 六方格子($R-3c$)

酸素八面体の回転

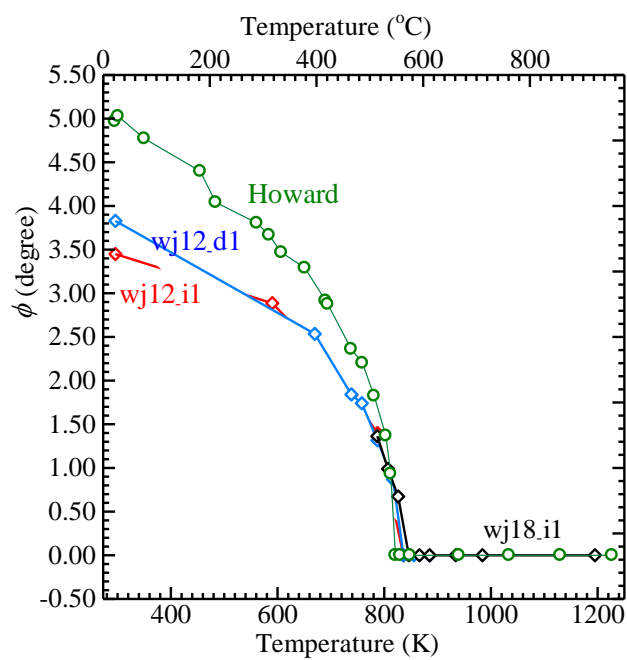


図3.5. AlO_6 八面体の回転角度の温度依存
赤はwj12の昇温、青は降温過程、黒はwj18の昇温過程
である。緑はHoward らの粉末中性子のデータである。

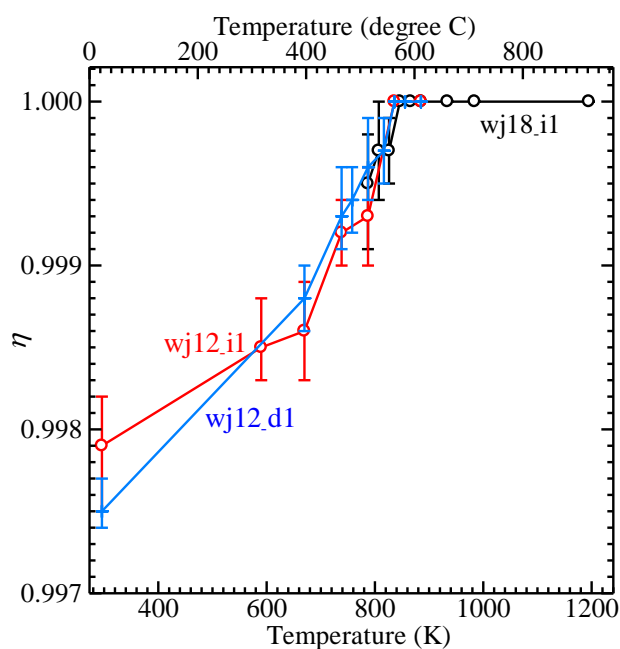


図3.6. AlO_6 八面体歪みパラメーター η の温度依存性
赤はwj12の昇温、青は降温過程、黒はwj18の昇温過程である。

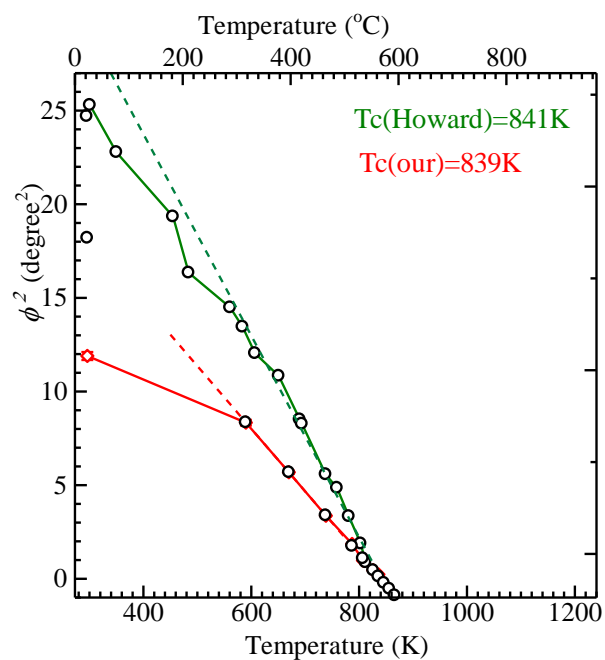


図3.7. AlO_6 八面体回転角度の二乗(ϕ^2)の温度依存性
赤は本研究における式(3)によって求められたデータ、
緑はHoward らの粉末中性子のデータである。

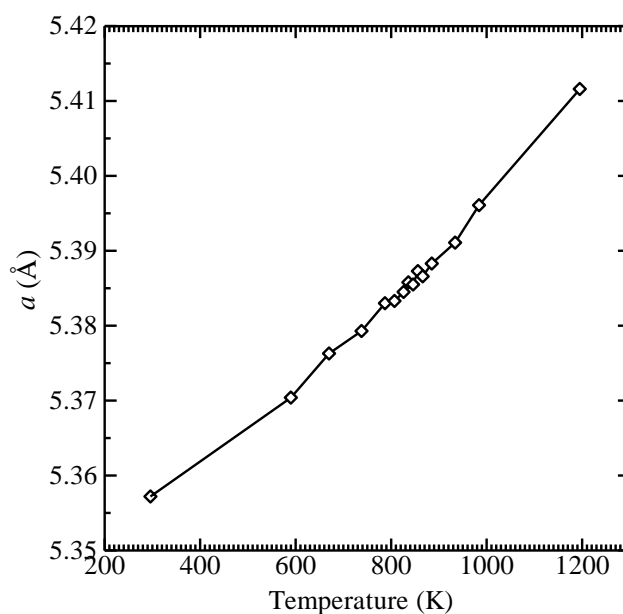


図3.8. 本実験で用いた結晶菱面体格子のa軸の温度依存性
wj12とwj18のデータを総合したものである。

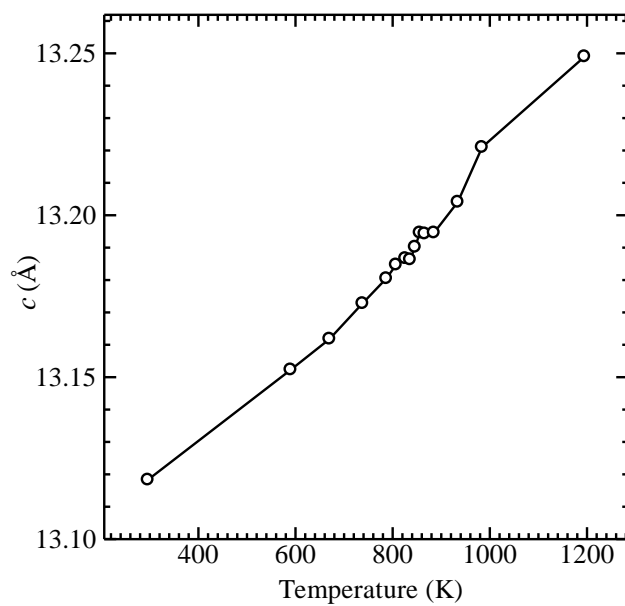


図3.9. 本実験で用いた結晶の菱面体格子のc軸の温度依存性
wj12とwj18のデータを総合したものである。

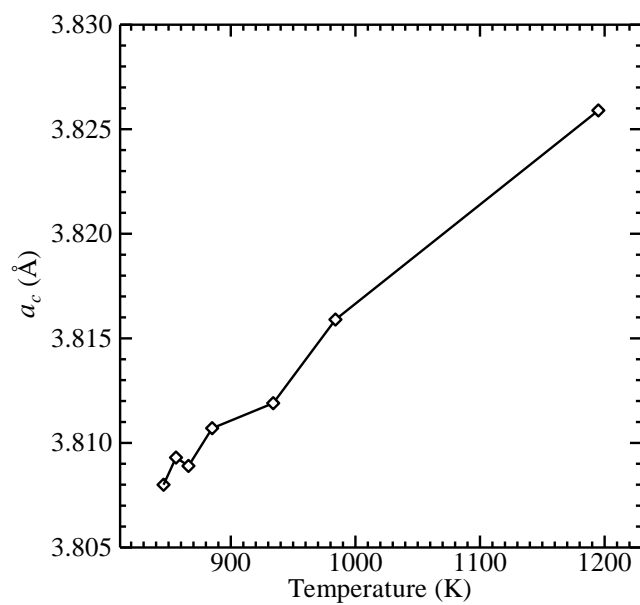


図3.10. 相転移後の立方格子のc軸の温度依存性
wj12とwj18のデータを総合したものである。

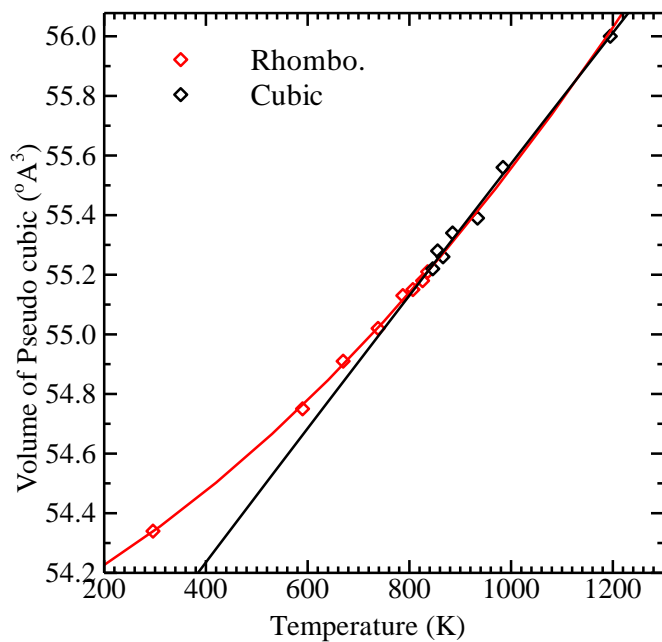


図3.11. 擬似立方晶系の単位胞体積の温度依存性
赤線は最小二乗近似した低温相の体積の温度依存性。黒線は高温相の体積の温度依存性。

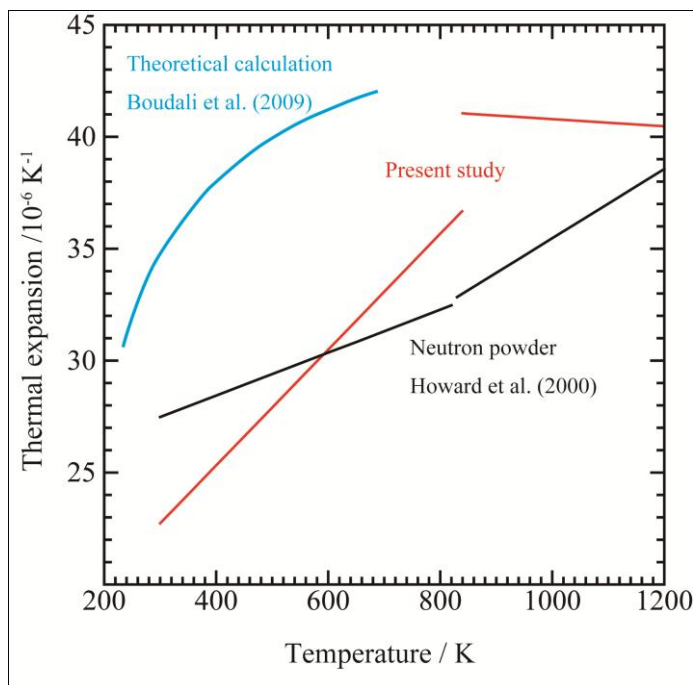


図3.12. LaAlO_3 の熱膨張係数の温度依存性
赤線本実験で得られた単位胞体積 (V) の熱膨張係数の温度依存性 黒線 Howardらの粉末中性子データ 青線はBoudaliらの理論計算データ

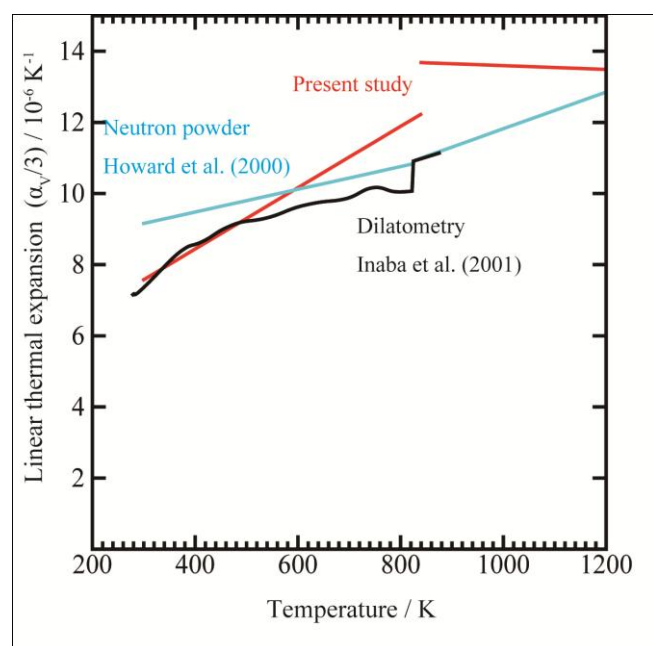


図3.13. LaAlO_3 の線熱膨張係数の温度依存性

赤線は本実験で得られた線熱膨張計数（体積熱膨張係数の1/3）の温度依存性、青線はHowardらの粉末中性子データの温度依存性、黒線はInabaらの熱膨張計を用いた実測データ

第四章 単結晶 X 線回折法を用いた $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ 強誘電体

結晶の高温構造変化

4.1 NKN の研究背景と目的

$\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ (NKN)はキュリー点の高い無鉛系の優れた圧電体材料として注目を集めている[1,2]。Ahtee ら[3]の $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ の状態図によると室温において、 $0.475 \leq x \leq$ の範囲では斜方晶系の M 相が安定し、 $0.32 \leq x \leq 0.475$ で単斜晶系の L 相が安定している。最近、 $0.24 \leq x \leq 0.36$ 範囲の状態図は単斜晶系の対称性に基づいて修正された[4]。NKN は強誘電性の KNbO_3 (KN)と反強誘電性の NaNbO_3 の固溶体である。 KNbO_3 は室温において斜方晶系の対称性をもっている[5-7]。Li-doped NKN は単斜晶系の対称性をもっている[8,9]。しかし、無機結晶構造データベース(ICSD)には NKN の構造についての報告はない[10]。

斜方晶系の KN は 707 K 付近で立方晶系から正方晶系(C-T)へ相転移し、常誘電相から強誘電相へ変わる。また 493 K 付近で強誘電相を保ちながら正方晶系から斜方晶系(T-O)へ相転移する[11]。

KN と NKN のデバイスにおいて熱処理は性能を支配するドメイン構造に影響する[12][13]。したがって、この材料の実用的な応用温度及び作製の温度における結晶学的特性を知るのは重要である。デバイス応用に際しては自発分極の温度依存性を知る必要があるが、オイルバスの温度が 200℃を超えると試料がリーク破壊を起こしやすいこともあり、結晶構造からの推測が求められてきた。NKN の室温のドメイン構造に関する報告は数多くある[14-20]。しかし、高温における結晶学的情報は見当たらない。

昔の論文で KN の斜方晶系と正方晶系構造は理想立方晶系における構造からの

変位型モデルで記述された[5]。その後、これらの構造において構造の disorder も発見された[21-23]。その後、幾つかの変位型と秩序—無秩序型に基づいた実験的と理論的な研究が報告された[6,7,24-29]。NKN の相転移は KN や BaTiO₃ と類似した 8 サイトモデルと呼ばれる無秩序型相転移に変位型相転移の要素が加わった複雑な 1 次相転移を示すと考えられている。8 サイトモデルの検証にはひとつの温度で長時間かけた高精度なデータ収集が必要である。

本研究では NKK の構造変化と相転移を調べると共に相転移に伴う格子の変化と自発分極の温度依存性を調べることを主目的として各温度における測定時間の短縮に重点を置き、解析は変位型転移を仮定して行った。K と Na については独立に扱っている

4.2 実験方法

本実験で用いた結晶は柿本研(名古屋工業大学)が合成したものである。KF-LiF 共晶点を利用した自己フラックス法で合成した NKN の結晶[30]をボンド法で直径 80 μm の球形に整形した。球状の結晶を Sauereisen セメント(#970000, Niraco Co.)でシリカキャピラリの先端に乗せ、100 $^{\circ}\text{C}$ の電気炉に入れ 12 時間乾燥した。マウントした結晶の写真を図 4.1 に示す。回折測定には CCD を検出器とする単結晶 X 線回折計(Smart ApexII, Mo $K\alpha$, Bruker AXS)[31]を用い、加熱ガス吹き付け法を用いて、室温から 738 K の間で X 線回折測定を行った。直径 0.3mm のモノキャピラリーモノクロメータを用いて回折強度を増加させた[32]。測定は $2\theta < 80^{\circ}$ の全空間で 90%以上の独立反射を含み、かつ等価反射をなるべく多くとるようにして行った。各フレームデータの X 線の露光時間は 3 秒、走査幅は 0.3° 、各温度における測定時間は 3 時間とした。

構造パラメータの精密化に十分な回折強度データを Smart ApexII のソフトウェアの積分プログラム(Integrate)によって収集した[33]。吸収補正は同じ Smart ApexII のソフトウェアを用い、経験的な吸収補正を掛けた。構造解析に WinGX プログラム[35]パッケージの SHELXL プログラム[34]を用いて最小二乗精密化を行った。低温相では結晶は相転移に起因する複雑な分域構造をもつ。この中では比較的単純な、90 度分域とそれらの反転双晶分域の合計 4 種類以下の分域構造からなる結晶を選択して高温実験を行った。Na と K の位置は独立にとった。

回折実験は昇温過程において斜方晶系、正方晶系と立方晶系の温度範囲でそれぞれ、10 点、11 点と 7 点の違う温度で行った。降温過程では立方晶系、正方晶系、斜方晶系の順にそれぞれ 7 点、14 点と 6 点の違う温度で実験を行った。降温と昇温過程の各温度点における結晶学的データを Table 4.1. に示した。

4.3 実験結果と考察

ABO₃ 理想的ペロブスカイトの結晶構造を図 4.2 に示す。NKN は室温付近において空間群が *Bmm2* の斜方晶系ペロブスカイト構造(図 4.3)をとっている。室温から高温の順に斜方晶(図 4.3)—正方晶(図 4.4)—立方晶 (図 4.5) の間で相転移が起きる。三つの結晶構造の関係を図 4.6 に示した。各相における構造の精密化について以下で説明する。

4.3.1 斜方晶系における構造の精密化

まず、斜方晶系において 0、1、2、3 という四つのドメインが存在すると仮定して構造解析を行った。ドメイン 0 と 1 の極性軸は 90° の関係を持ち、*Bmm2* の単位胞における \mathbf{a}_0 , \mathbf{b}_0 と \mathbf{c}_0 ベクトルは以下のような幾何学的関係を持つ。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_0 \\ \mathbf{b}_0 \\ \mathbf{c}_0 \end{pmatrix}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_0 \\ \mathbf{b}_0 \\ \mathbf{c}_0 \end{pmatrix}_0.$$

ドメイン 2 と 3 はそれぞれドメイン 0 と 1 と 180°の関係を持つ。四つのドメインの体積分率の和が 1 になるように拘束して最小二乗法で精密化し、得られた尺度因子から各ドメインの体積分率を求めた。Nb の z 軸の極性軸に沿った分率座標を 0.5 に固定し、対称中心なしで構造精密化を行った。Na と K の位置と等方性原子変位パラメーターを独立で精密化した(図 4.7)。Table 4.1. に示す O1 と O2 の z 座標は酸素副格子が Nb のそれに対して $-c_0$ 方向にシフトしているため、 $+c_0$ 方向の分極として寄与する。Na と K の z 座標から Na の副格子が酸素のそれに対する $+c_0$ 方向へのシフトは Nb よりも大きいことが分かる。K の副格子の酸素のそれに対するシフトは一番小さい(図 4.7)。これは 12 配位している Na のイオン半径は 1.39 Å であり、K のイオン半径 1.64 Å [36] より遥かに小さいため Na の多面体の隙間における変位量が大きいからだと考えられる。

4.3.2 正方晶系における構造の精密化

斜方晶系から正方晶系へ相転移すると擬似立方晶系の a_1 と a_3 の一つが正方晶系の c_t となる(図 4.6)。 a_3 が c_t になるとすると、 a_1 と a_2 は斜方晶系の a_t と b_t になる。斜方晶系から正方晶系へ相転移において a_1 と a_3 のどちらが c_t になるかに依存して二つの方位が可能であり、正方晶系で 90°関係のドメインが形成される結果となる。

c_t/a_t 率の 1 からのずれによるピークの割れの評価が難しい。 a_2 は b_t に対応し、 a_1

と a_3 の長さ a_t と c_t の中間の値となる(Table 1.)。これは、 a_2 を共通した 90° のドメインが結晶の上に形成していることを示す。 c_t の長さは式 $ct = Vt/a_t^2 = a_1^2 a_2^{-1} \sin\beta$ を用いて擬似立方単位胞から計算した。強度データは斜方晶系で仮定して取ったフレームデータから求めた。

正方晶系における構造解析は最初に斜方晶系同じように0-3の四つのドメインを仮定して行った。ドメイン成分0と1は以下のような関係を持つ。

$$\begin{pmatrix} a_t \\ b_t \\ c_t \end{pmatrix}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_t \\ b_t \\ c_t \end{pmatrix}_0$$

ドメイン成分2と3はそれぞれ0と1と 180° のドメイン関係を持つ。精密化した結果ドメイン2と3は無視できるほど小さかった。更なる精密化は二つのドメイン構造で行った。正方晶系が安定する温度範囲内の全ての温度において、ドメイン0と1の結晶中における比率は60 : 40となった。NaとKの位置と等方性原子変位パラメーターを斜方晶系と同じように独立で精密化した。Naのz座標の等方性原子変位パラメーターは斜方晶系と同じような傾向を示した。

4.3.3 立方晶系における構造の精密化

立方晶系の構造精密化はB低心の斜方格子を単純立方格子に変化してから行った。逆空間において $\langle 001 \rangle^*$ 方向に沿って散漫散乱が確認された。差フーリエ合成では理想ペロブスカイトモデルにおける原点がNaとKがランダムに占有していると仮定した時に原点の周りに比較的大きい残留電子のピークが残っている。この残留ピークを説明するために様々なdisorderモデルを試した。最後に,Na原子が

$Pm-3m$ 空間群のWyckoff $6e$ 位置を独立に占め、K原子は原点($1a$)を占有するようなモデルを用いた。最終のモデルの差フーリエ合成ではNb原子の周りに少し残留電子のピークが残っており、立方晶系が安定する領域において温度の違いによって変化していた。この変化は精密化の仕方による場合もある。そこで、更なる、解析は行わなかった。

4.3.4 単位胞体積の変化

各相の既約化した単位胞体積の温度依存性を図 4.8 に示す(赤線は昇温過程、黒線は降温過程)。昇温過程で 465 K および 671 K で体積変化の不連続(収縮)が、降温過程では 446 K および 666 K で不連続(膨張)が観測された。これは斜方晶—正方晶—立方晶の間で相転移が起きていることを示す。体積の不連続変化と昇温過程と降温過程の相転移点のずれは二つの相転移は両方とも 1 次相転移であることを示す。

斜方晶系—正方晶系と正方晶系—立方晶系相転移に伴う擬似立方単位胞の体積の変化量はそれぞれ 0.047% と 0.094% となった。この 1 : 2 の比率は Buicaderas らが報告[37]した NKN の斜方晶系—正方晶系相転移と正方晶系—立方晶系相転移においてエンタルピーの変化がそれぞれ 1.5 J/g、3.0 J/g と関係していると考えられる。

4.3.5 格子定数の変化

格子定数の温度変化を図 4.9 に示す。斜方晶系—正方晶系の相転移において、斜方晶系の同じ長さを持つ a_1 と a_3 はそれぞれ正方晶系の c_t と a_t になる。斜方晶系の a_2 は伸び正方晶系の b_t となる。斜方晶系の擬似立方の a_1 と a_3 が成す β 角度

も変化し、正方晶系では双晶による格子の歪みを無視した時に 90° になる。しかし、実験で得られた正方晶系の β 角度は 90° からほんの僅かにずれている。また、 90° の双晶が存在するため、 a_1 と a_3 の長さは区別できない。

正方晶系の格子定数は斜方晶系のその線形的な変化に比べほぼ 2 次関数的温度変化を示している。昇温過程の 474 K における正方晶系の $[c/a - 1]$ が 1.2% であり、降温過程の同じ温度における 1.06% に比べ明らかに大きい。この違いは安定した正方晶系が存在する全温度領域においてほぼ一定である。これは $[c/a - 1]$ が立方晶系—正方晶系の相転移によって生じるドメイン構造に影響されることを意味している。

図 4.8 に示したように、斜方晶系の昇温過程と降温過程の間で a_2 と a_3 がほぼ可逆的振る舞いをしているのに対して β 角には 0.06° の差が観測された。昇温過程と降温過程の間で生じる β の差は斜方晶系が安定する温度領域においてほぼ一定であることからこの差は正方晶系—斜方晶系相転移によって生じたことを示唆している。降温過程における β の 90° からのずれは昇温過程に比べ小さい値を示した。この原因としては、過熱過程で微細なドメインの成長による内部応力の増加が考えられる。

4.3.6 結合距離の変化

Nb-O の結合距離の温度依存性を図 4.10 に示す。NKN における Nb-O の結合距離は斜方晶系では短い 2 本、中の長さ 2 本と長い 2 本が存在する。正方晶系では短いと長い結合距離は 1 本ずつ、中の長さは 4 本となる。立方晶系になると 6 本とも同じ長さになる。各相ですべて 6 配位と考えると平均 Nb-O 距離の温度依存性は極めて小さい。図中の 2 本の赤い波線は Nb^{5+} が酸素と 4 配位 (${}^{\text{IV}}\text{Nb}^{5+} + \text{O}^{2-}$)

ないし 6 配位($^{VI}\text{Nb}^{5+} + \text{O}^{2-}$)をとる場合のイオン半径から予想される結合長である。これらの値を基準に考えると、斜方晶系の長い 2 本と正方晶系の長い 1 本は $^{VI}\text{Nb}^{5+} + \text{O}^{2-}$ ($=2.04 \text{ \AA}$) [36] より遥かに長いため配位から外して考えることができる。つまり、立方晶系では 6 配位、正方晶系相では 5 ないし 5+1 配位、斜方晶系相では 4 ないし 4+2 配位と考えることができる。このような配位数の温度依存性も 1 次相転移の特徴と考えられる。

Na と K のイオン半径の違いは結晶構造において様々な面で反映されている。4.3.1～4.3.3 に述べてように Na と K は異なった位置と変位パラメーターを示している(図 4.7)。これは結晶構造における Na-O と K-O の結合距離の違いは原因だと考えられる (Table 1.)。全温度範囲内で三つの構造において 12 本の K-O 結合距離が存在し、すべてイオン半径 $\text{K}^+ + \text{O}^{2-}$ (3.04 \AA) [36] より短い。一方、Na-O 結合長は 295 K の斜方晶系において 7 本が $2.57\text{-}2.84 \text{ \AA}$ 、5 本が $2.94\text{--}3.10 \text{ \AA}$ の範囲にある。イオン半径から求めた Na-O 結合長は $(\text{Na}^+ + \text{O}^{2-}) 2.79 \text{ \AA}$ [36] なので Na は斜方晶系における配位数を 7+5 と考えることができる。正方晶系における Na-O 結合長は 8 本が $2.74\text{-}2.81 \text{ \AA}$ 範囲にあり、4 本が 2.91 \AA である。立方晶系では $2.70\text{-}2.83 \text{ \AA}$ 範囲に 8 が本存在し、4 本が 2.94 \AA である。各構造における Na-O 結合距離は温度による変化は小さい。各構造における Na の配位数は K にくらべ少ない、また、昇温過程において斜方晶系で 7+5 正方晶系と立方晶系では 8+4 に増える傾向を示す。斜方晶系—正方晶系/正方晶系—斜方晶系の相転移は Nb と Na の両方の配位数が変化しているため正方晶系—立方晶系/立方晶系—正方晶系の相転移より複雑であることが推定される。これはアルカリサイトと Nb のサイトに適切なドーピングを行うことによって斜方晶系—正方晶系/正方晶系—斜方晶系の相転移の振る舞いを制御できる可能性を示唆し、実用的にも興味深い。

4.3.7 自発分極変化

各温度で決定した原子座標と公式電荷から自発分極を見積もった。自発分極の計算式を(1)に示す。

$$P_s = \{c S / V\}e, \quad (1)$$

$$S = \sum_i^{\text{cell}} Q_i \delta Z_i, \quad (2)$$

ここで c は格子定数の c 軸長、 V は単位胞体積、 e は電基素量 ($e=1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$) [38]、 Q_i は i 番目の原子の電荷数、 δZ_i は i 番目の原子の理想的なポテンシャルからの変位量である。

単一の酸化物成分の電気的中和から考えれば、斜方晶系では KNaNb_2O_6 ($Z=2$) を $\text{NaO}_{0.5} + \text{KO}_{0.5} + 2\text{Nb}_1\text{O}_{2.5}$ と書くこともできる。 $Bmm2$ 構造では K 原子は 8 個の O1 と 4 個の O2 原子で囲まれ、 Nb は 4 個の O1 と 2 個の O2 原子で囲まれている(図 4.6)。 Na は 4.3.6 で述べたように K より少ない配位数を持っている。単純化するために 12 個の O の寄与を考慮して P_s を計算する。この構造で考えると、組成をさらに以下のように変換できる。

$$\begin{aligned} \text{NaO}_{0.5} + \text{KO}_{0.5} + 2\text{Nb}_1\text{O}_{2.5} = & \text{Na} \left(\frac{1}{24} \right) (\text{O1}_8\text{O2}_4) \\ & + \text{K} \left(\frac{1}{24} \right) (\text{O1}_8\text{O2}_4) + 2 \left\{ \text{Nb} \left(\frac{10}{24} \right) (\text{O1}_4\text{O2}_2) \right\}. \end{aligned}$$

P_s の総量は三つの成分に分けることができる。

$$P_s(\text{total}) = P_s(\text{KO}_{0.5}) + P_s(\text{NaO}_{0.5}) + 2P_s(\text{NbO}_{2.5})$$

ここで

$$\begin{aligned}
 P_s(\text{KO}_{0.5}) &= \left\{ (+1)\delta z(\text{K}) + (-2)\left(\frac{8}{24}\right)\delta z(\text{O1}) \right. \\
 &\quad \left. + (-2)\left(\frac{4}{24}\right)\delta z(\text{O2}) \right\} c_o \frac{e}{V_o}, \\
 P_s(\text{NaO}_{0.5}) &= \left\{ (+1)\delta z(\text{Na}) + (-2)\left(\frac{8}{24}\right)\delta z(\text{O1}) \right. \\
 &\quad \left. + (-2)\left(\frac{4}{24}\right)\delta z(\text{O2}) \right\} c_o \frac{e}{V_o}, \\
 P_s(\text{NbO}_{2.5}) &= \left\{ (+5)\delta z(\text{Nb}) + (-2)\left(\frac{40}{24}\right)\delta z(\text{O1}) \right. \\
 &\quad \left. + (-2)\left(\frac{20}{24}\right)\delta z(\text{O2}) \right\} c_o \frac{e}{V_o}.
 \end{aligned}$$

正方晶系では K 原子は 4 個の O1 と 8 個の O2 で囲まれ、Nb は 2 個の O1 と 4 個の O2 で囲まれている(図 4.6)。斜方晶系と同じように単純化して考え、Na は K と同じ配位をしていると仮定した。この構造を考えると、単位胞中の $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ の組成を以下のように変換できる。

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2}\text{NaO}_{0.5} + \frac{1}{2}\text{KO}_{0.5} + \text{Nb}_1\text{O}_{2.5} &= \frac{1}{2} \left\{ \text{Na} \left(\frac{1}{24} \right) (\text{O1}_4\text{O2}_8) \right\} \\
 &+ \frac{1}{2} \left\{ \text{K} \left(\frac{1}{24} \right) (\text{O1}_4\text{O2}_8) \right\} + \text{Nb} \left(\frac{10}{24} \right) (\text{O1}_2\text{O2}_4).
 \end{aligned}$$

P_s の総量は三つの成分の和として表される。

$$P_s(\text{total}) = \frac{1}{2}P_s(\text{KO}_{0.5}) + \frac{1}{2}P_s(\text{NaO}_{0.5}) + P_s(\text{NbO}_{2.5})$$

ここで

$$\begin{aligned}
P_s(\text{KO}_{0.5}) &= \left\{ (+1)\delta z(\text{K}) + (-2)\left(\frac{4}{24}\right)\delta z(\text{O1}) \right. \\
&\quad \left. + (-2)\left(\frac{8}{24}\right)\delta z(\text{O2}) \right\} c_t \frac{e}{V_t}, \\
P_s(\text{NaO}_{0.5}) &= \left\{ (+1)\delta z(\text{Na}) + (-2)\left(\frac{4}{24}\right)\delta z(\text{O1}) \right. \\
&\quad \left. + (-2)\left(\frac{8}{24}\right)\delta z(\text{O2}) \right\} c_t \frac{e}{V_t}, \\
P_s(\text{NbO}_{2.5}) &= \left\{ (+5)\delta z(\text{Nb}) + (-2)\left(\frac{20}{24}\right)\delta z(\text{O1}) \right. \\
&\quad \left. + (-2)\left(\frac{40}{24}\right)\delta z(\text{O2}) \right\} c_t \frac{e}{V_t}.
\end{aligned}$$

自発分極の温度依存性を図 4.11 に示す。斜方晶では約 0.28 cm^{-2} 、正方晶では約 0.14 cm^{-2} であり、各相内では昇温とともに漸減した。NKN の自発分極に Nb 原子の変位が大きく寄与している。一方、Na と K の寄与の合計は斜方晶系において全体の約 15% を占める。また、イオン半径のより小さな Na のほうが K よりも自発分極への寄与が大きい。これはペロブスカイトの A サイトを取り囲む空間におけるアルカリイオン位置の自由度の増加に起因すると考えられる。これは Nb 系圧電体の開発が最近では Li イオンを含む系にシフトしていることと整合的である。Hewat らは KN の構造データから自発分極を計算した結果は、斜方晶系と正方晶系ではそれぞれ 0.36 と 0.33 cm^{-2} である[39]。Michel-Calendinit と Chermettez らの Self-consistent field multiple-scattering Xa 法による結果では 0.35 と 0.28 cm^{-2} となった[40]。本研究における NKN の自発分極は KN に比べやや小さいのは軸率 c/a が NKN で 1.011、KN で 1.016 であることから予測される[41]。過去の報告されている NKN の自発分極の実測値は $0.2 \sim 0.3 \text{ cm}^{-2}$ である。Du らの BiO_2 をドーピングした NKN の D-E ヒステリシスカーブの報告ではドーピング無の NKN の斜方晶

系における自発分極はおよそ 0.22 cm^{-2} である[42]。本実験の結果は過去の報告とほぼ誤差範囲で一致する結果となった。

まとめ

NKN は室温付近においては斜方晶系ペロブスカイト構造をとっている。NKN は斜方晶系において 90° と 180° の関係を持つ 4 種類のドメインを持っているとして構造解析を行い、それぞれの体積分率を尺度因子から見積もった。正方晶系では 90° の関係を持つ 2 種類(ドメイン 0 と 1)のドメインを持ち、ドメイン 0 と 1 の結晶中における比率は 60 : 40 となった。

NKN の単位胞体積は昇温過程で 465 K および 671 K で、降温過程では 446 K および 666 K で不連続変化を示した。この体積の不連続変化と昇温と降温過程の相転移点のずれから斜方晶-正方晶-立方晶間で 1 次の相転移が起きていることが分かった。

三つの相における Nb 原子の配位数は検討し、降温に連れて Nb の配位数が減少する傾向を示すことがわかった。斜方晶系と正方晶系において Na と K 原子の位置は極性軸に沿ってずれることが分かった。全温度領域において Na の配位数は K より少なく(斜方晶系では 7+5、正方晶系と立方晶系では 8+4)、また昇温と共に増加する傾向を示した。斜方晶系—正方晶系/正方晶系—斜方晶系間の相転移は Nb と Na の両方の配位数の変化の影響を受けるため正方晶系—立方晶系/立方晶系—正方晶系間の相転移より複雑であることが考えられる。

各温度で決定した原子座標と公式電荷から自発分極を見積もったところ、斜方晶では約 0.29 C/m^2 、正方晶では約 0.18 C/m^2 であり、各相内では昇温とともに漸減した。酸化アルカリ成分の自発分極への寄与は全体の 15%を示した。その中で Na の寄与は K に比べ大きいことが分かった。

第四章の参考文献

- [1] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, *Nature* **432** (2004) 84-87.
- [2] Y.P. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato, *Applied Physics Letters* **85** (2004) 4121-4123.
- [3] M. Ahtee, A.M. Glazer, *Acta Crystallogr. A* **32** (1976) 434-446.
- [4] D.W. Baker, P.A. Thomas, N. Zhang, A.M. Glazer, *Acta Crystallogr. B* **65** (2009) 22-28.
- [5] E.A. Wood, *Acta Crystallographica* **4** (1951) 353-362
- [6] L. Katz, H.D. Megaw, *Acta Crystallogr.* **22** (1967) 639-648.
- [7] A.W. Hewat, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6** (1973) 2559-2572
- [8] M. Ahtee, A.W. Hewat, *Acta Crystallogr. A* **34** (1978) 309-317.
- [9] T.A. Skidmore, T.P. Comyn, S.J. Milne, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 222902.
- [10] ICSD: Inorganic Crystal Structure Database, 2010.1, Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany, 2010.
- [11] B.T. Matthias, J.P. Remeica, *Physical Review* **82** (1951) 727-728.
- [12] L. Lian, T.C. Chong, H. Kumagai, M. Hirano, L. Taijing, S.C. Ng, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 376-381.
- [13] Y. Inagaki, K. Kakimoto, *Applied Physics Express* **1** (2008) 061602.
- [14] K.G. Deshmukht, S.G. Ingle, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4** (1971) 1633-1636.
- [15] E. Wiesendanger, *Czech. J. Phys. B* **23** (1973) 91-99.
- [16] J. Fousek, *Czech. J. Phys. B* **21** (1971) 955-968.
- [17] G. Metrat, L. Mayet, M.D. Fontana, J.L. Servoin, *Ferroelectrics* **55** (1984) 215-218.
- [18] V. Gopalan, R. Raj, *J. Amer. Ceram. Soc.* **79** (1996) 3289-3296.

- [19] J. Hirotsuki, K. Yamada, H. Kamio, S. Shichijyo, *Jap. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 3289-3396.
- [2019] N. Lu, R. Yu, Z. Cheng, Y. Dai, X. Zhang, J. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 221905.
- [21] P.R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, *Solid State Communications* **6** (1968) 715- 719.
- [22] M. Lambert, R. Comes, *Solid State Commu-tications* **7** (1969) 305—308.
- [23] P.R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, *Acta Crystallogr. A* **26** (1970) 244-254.
- [24] H. Krakauer, R. Yu, C.-Z. Wang, *J. Phys. Chem. Solid* **57** (1996) 1409-1412
- [25] V.A. Shuvaeva, K. Yanagi, K. Yagi, K. Sakaue, H. Terauchi, *Solid State Commun.* **106** (1998) 335-339.
- [26] B. Ravel, E.A. Stern, R.I. Vedrinskii, V. Kraizman, *Ferroelectrics* **206** (1998) 407-430.
- [27] M. Sepiarsky, M.G. Stachiotti, R.L. Migoni, C.O. Rodriguez, *Ferroelectrics* **234** (1999) 9 - 27.
- [28] H. Krakauer, R. Yu, C.-Z. Wang, K.M. Rabe, U.V. Waghmare, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) 3779-3787.
- [29] R. Blinc, J. Seliger, B. Zalar, *Integrated Ferroelectrics* **61** (2004) 255-260.
- [30] Y. Inagaki, K. Kakimoto, *Applied Physics Express* **1** (2008) 061602.
- [31] N. Ishizawa, S. Kondo, H. Hibino, S. Igarashi, M. Nakamura, R. Saho, *Annual Report of Ceramics Research Laboratory 2006, Nagoya Institute of Technology* **6** (2007) 12-18.
- [32] B.B. He, U. Preckwinkler *Advances in X-ray Analysis* **45** (2002) 332-337.
- [33] Bruker, SAINT and Smart Apex II, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, 2007.
- [34] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **64** (2008) 112-122.

- [35] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **32** (1999) 837-838.
- [36] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B* **25** (1969) 925-946.
- [37] E. Buixaderas, V. Bovtun, M. Kempa, M. Savinov, D. Nuzhnyy, F. Kadlec, P. Vanek, J. Petzelt, M. Eriksson, Z. Shen, *Journal of Applied Physics* **107** (2010)014101.
- [38] T. Nakamura, *Ferroelectrics and structure phase transition* (in Japanese), shokabou, Tokyo, 1988
- [39] A.W. Hewat, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6** (1973) 1074-1084.
- [40] F.M. Michel-Calendinit, H. Chermettez, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14** (1981) 1179-1192.
- [41] G. Shirane, A. Newnham, R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **96** (1954) 581-588.
- [42] H. Du, D. Liu, F. Tang, D. Zhu, W. Zhou, S. Qu, *J. Amer. Ceram. Soc.* **90** (2007) 2824-2829.

Table 4.1 NKN 降温過程と昇温過程における結晶学的データ(d1 は降温過程、i1 昇温過程)

dl_orthorhombic						
T (K)	295	392	412	433	438	443
Crystal system	Orthorhombic					
Space group	<i>Bmm</i> 2					
Z	2					
a_o (Å)	5.65732(18)	5.65691(18)	5.65661(18)	5.65624(19)	5.65576(19)	5.65609(18)
b_o (Å)	3.95510(12)	3.96214(12)	3.96366(13)	3.96649(13)	3.96668(13)	3.96667(13)
c_o (Å)	5.67171(18)	5.66781(18)	5.66754(20)	5.66533(20)	5.66487(20)	5.66544(19)
Vo (Å ³)	126.906(7)	127.035(7)	127.071(7)	127.104(7)	127.089(7)	127.109(7)
Pseudocubic unit cells before tranformation						
a_1 (Å)	4.0054(1)	4.0039(1)	4.0037(1)	4.0028(1)	4.0024(1)	4.0028(1)
a_2 (Å)	3.9551(1)	3.9621(1)	3.9637(1)	3.9665(1)	3.9667(1)	3.9667(1)
a_3 (Å)	4.0054(1)	4.0039(1)	4.0037(1)	4.0028(1)	4.0024(1)	4.0028(1)
β (°)	89.854(3)	89.889(3)	89.889(3)	89.907(3)	89.907(3)	89.905(3)
V_{pc} (Å ³)	63.453(3)	63.517(3)	63.535(4)	63.552(4)	63.544(4)	63.554(4)
Refinements						
N_{used}	298	299	298	298	298	298
R_1	0.021	0.019	0.022	0.020	0.018	0.019
Structure parameter						
z(K)	-0.0156(4)	-0.0143(5)	-0.0137(5)	-0.0131(5)	-0.0139(5)	-0.0137(5)
U(K)	0.0077(2)	0.0108(2)	0.0108(2)	0.0113(2)	0.0115(2)	0.0125(2)
z(Na)	0.008(3)	0.005(4)	0.004(5)	0.004(4)	-0.003(4)	0.0006(40)
U(Na)	0.0215(10)	0.0257(10)	0.028(1)	0.030(1)	0.029(1)	0.0265(10)
x(O1)	0.2488(6)	0.2482(7)	0.2486(8)	0.2480(7)	0.2467(7)	0.2401(7)
z(O1)	0.2179(4)	0.2216(5)	0.2214(5)	0.2231(5)	0.2233(5)	0.2236(5)
Ueq(O1)	0.0131(4)	0.0165(4)	0.0167(4)	0.0175(4)	0.0179(4)	0.0180(4)
z(O2)	0.4613(5)	0.4636(5)	0.4628(5)	0.4654(5)	0.4651(5)	0.4643(5)
Ueq(O2)	0.0088(5)	0.0100(5)	0.0096(5)	0.0105(5)	0.0122(5)	0.0108(5)
Ueq(Nb)	0.00733(10)	0.0083(1)	0.0099(1)	0.0099(1)	0.0099(1)	0.00999(1)
slected interatomic distances (Å)						
Nb-O1(x2)	1.884(3)	1.8987 (34)	1.896(4)	1.905(3)	1.911(4)	1.911(4)
Nb-O1l(x2)	2.131(3)	2.112(3)	2.114(4)	2.104(3)	2.098(4)	2.098(4)
Nb-O2 (x2)	1.9897(3)	1.9918 (3)	1.9930 (3)	1.9929 (3)	1.9932 (3)	1.9936 (3)
K-O1(x4)	2.766(2)	2.7712(2)	2.772(3)	2.773(3)	2.772(3)	2.774(3)
K-O1(x4)	2.865(2)	2.863(3)	2.864(3)	2.863(3)	2.864(3)	2.863(3)
K-O2(x1)	2.707(4)	2.708(4)	2.701(4)	2.711(4)	2.714(4)	2.708(4)
K-O2(x2)	2.8316 (2)	2.8312 (2)	2.8314 (2)	2.8307 (2)	2.8304 (2)	2.8308 (2)
K-O2(x1)	2.965(4)	2.959(4)	2.967(4)	2.954(4)	2.951(4)	2.957(4)
Na-O1(x4)	2.703(9)	2.72(1)	2.72(1)	2.73(1)	2.74(1)	2.73(1)
Na-O1(x4)	2.94(1)	2.92(1)	2.92(1)	2.91(1)	2.89(1)	2.91(1)
Na-O2(x1)	2.57(2)	2.60(2)	2.59(3)	2.61(2)	2.64(3)	2.63(2)
Na-O2(x2)	2.8412(2)	2.838(2)	2.838(2)	2.837(2)	2.834(2)	2.836(2)

dl_tetragonal							
T (K)	448	453	458	463	469	474	484
Crystal system	Tetragonal						
Space group	$P4mm$						
Z	1						
a_t (Å)	3.9766(2)	3.9766(2)	3.9761(2)	3.9763(2)	3.9765(2)	3.9767(2)	3.9769(2)
c_t (Å)	4.0184(3)	4.0176(3)	4.0189(3)	4.0191(3)	4.0187(3)	4.0190(3)	4.0187(3)
V_t (Å ³)	63.545(4)	63.532(5)	63.537(5)	63.544(5)	63.546(5)	63.555(5)	63.557(5)
Pseudocubic unit cells before tranformation							
a_1 (Å)	3.9975(1)	3.9971(1)	3.9975(2)	3.9976(1)	3.9976(1)	3.9978(1)	3.9978(1)
a_2 (Å)	3.9766(1)	3.9766(2)	3.9761(2)	3.9763(2)	3.9765(2)	3.9767(2)	3.9769(2)
a_3 (Å)	3.9975(1)	3.9971(1)	3.9975(2)	3.9976(1)	3.9976(1)	3.9978(1)	3.9978(1)
β (°)	89.982(3)	89.992(3)	89.989(4)	89.987(4)	89.988(4)	89.986(4)	89.992(4)
V_{pc} (Å ³)	63.545(4)	63.532(5)	63.537(5)	63.544(5)	63.546(5)	63.555(5)	63.557(5)
Refinements							
N_{used}	225	224	224	224	224	224	224
R_1	0.018	0.020	0.018	0	0.019	0.017	0.018
Structure parameter							
z(K)	-0.0185(14)	-0.0222(14)	-0.0183(14)	-0.0194(13)	-0.0175(14)	-0.0175(14)	-0.0185(15)
U(K)	0.01118(33)	0.0109(14)	0.01109(32)	0.01049(33)	0.01118(33)	0.01127(32)	0.01083(34)
z(Na)	-0.0004(9)	-0.003(10)	-0.004(10)	0.002(11)	0.002(10)	-0.002(10)	-0.003(12)
U(Na)	0.0322(18)	0.032(20)	0.0340(19)	0.0366(22)	0.0360(21)	0.0345(19)	0.0382(23)
z(O1)	-0.0326(23)	-0.0306(26)	-0.0326(21)	-0.0282(28)	-0.0328(18)	-0.0308(25)	-0.0249(39)
Ueq(O1)	0.0239(14)	0.0229(15)	0.0233(14)	0.0230(15)	0.0248(15)	0.0246(14)	0.0227(15)
z(O2)	0.4639(14)	0.4674(17)	0.4693(18)	0.4670(17)	0.4705(17)	0.4685(17)	0.4705(23)
Ueq(O2)	0.0235(18)	0.0241(20)	0.0234(18)	0.0244(20)	0.0246(19)	0.0201(16)	0.0224(19)
Ueq(Nb)	0.01072(8)	0.01068(8)	0.01070(8)	0.01101(8)	0.01124(8)	0.01105(8)	0.01089(8)
slected interatomic distances (Å)							
Nb-O1(x2)	1.878(9)	1.886(10)	1.878(8)	1.89(1)	1.878(7)	1.88(1)	1.91(1)
Nb-O1l(x2)	2.140(9)	2.132(10)	2.141(8)	2.12 (1)	2.141(7)	2.13(1)	2.11(1)
Nb-O2 (x2)	1.9936(4)	1.9926(5)	1.9919(5)	1.9926(5)	1.9918(4)	1.9924(5)	1.9920(6)
K-O1(x4)	2.8124(2)	2.8121(2)	2.8121(3)	2.8119 (2)	2.8125(3)	2.8125(3)	2.8122(2)
K-O2(x4)	2.777(6)	2.797(6)	2.75(3)	2.788(6)	2.793(7)	2.787(6)	2.795(8)
K-O2(x4)	2.877(6)	2.856(6)	2.90(3)	2.866(6)	2.861(7)	2.867(6)	2.859(8)
Na-O1(x4)	2.815(2)	2.8121(2)	2.814(2)	2.814(2)	2.815(2)	2.814(2)	2.813(2)
Na-O2(x4)	2.73(3)	2.797(6)	2.75(3)	2.73(3)	2.74(3)	2.74(3)	2.75(4)
Na-O2(x4)	2.93(3)	2.857(6)	2.90(3)	2.93(3)	2.92(3)	2.91(3)	2.90(4)

dl_tetragonal							
495	505	579	642	648	653	658	664
3.9774(2)	3.9779(2)	3.9821(2)	3.9863(1)	3.9868(1)	3.9872(1)	3.9879(1)	3.9895(2)
4.0185(3)	4.0182(3)	4.0149(3)	4.0097(3)	4.0087(3)	4.0079(2)	4.0066(2)	4.0030(3)
63.573(5)	63.583(5)	63.665(4)	63.717(4)	63.716(4)	63.718(4)	63.717(4)	63.713(4)
3.9979(1)	3.998(1)	3.9985(1)	3.998(1)	3.9977(1)	3.9975(1)	3.9972(1)	3.9962(1)
3.9774(2)	3.9779(2)	3.9821(2)	3.9863(2)	3.9868(2)	3.9872(1)	3.9879(2)	3.9895(2)
3.9979(1)	3.998(1)	3.9985(1)	3.998(1)	3.9977(1)	3.9975(1)	3.9972(1)	3.9962(1)
89.991(4)	89.991(3)	89.993(3)	89.992(4)	89.993(4)	89.993(3)	89.099(4)	89.991(3)
63.573(5)	63.583(5)	63.665(4)	63.717(4)	63.716(4)	63.718(4)	63.717(4)	63.713(4)
225	224	226	226	226	226	226	226
0.017	0.019	0.018	0.019	0.018	0.018	0.021	0.017
-0.0185(13)	-0.0140(22)	-0.0160(14)	-0.0166(14)	-0.0156(15)	-0.0108(16)	-0.0130(16)	-0.0097(15)
0.01123(31)	0.01196(36)	0.01305(30)	0.01494(30)	0.01534(29)	0.01561(26)	0.01543(29)	0.01536(25)
0.0003(101)	-0.019(10)	0.003(10)	0.010(11)	-0.003(10)	0.004(9)	0.005(10)	0.002(13)
0.0366(19)	0.0371(27)	0.0435(21)	0.0438(21)	0.0441(20)	0.0468(20)	0.0455(22)	0.0471(19)
-0.0310(23)	-0.0262(39)	-0.0295(21)	-0.0221(27)	-0.0177(30)	-0.0226(18)	-0.0223(24)	-0.0146(25)
0.0223(13)	0.0208(14)	0.0259(13)	0.0253(12)	0.0296(13)	0.0311(10)	0.0265(11)	0.02730(81)
0.4701(18)	0.4745(27)	0.4723(16)	0.4795(22)	0.4762(18)	0.4789(16)	0.4778(18)	0.4860(20)
0.0250(18)	0.0274(23)	0.0261(16)	0.0261(16)	0.0262(15)	0.0269(12)	0.0278(15)	0.02861(93)
0.01116(7)	0.01164(9)	0.01259(8)	0.01385(7)	0.01365(7)	0.01404(7)	0.01405(7)	0.01445(6)
1.89(1)	1.90(1)	1.889(8)	1.92(1)	1.93(1)	1.913(7)	1.91(1)	1.94(1)
2.134(9)	2.11(1)	2.126(8)	2.09(1)	2.08(1)	2.095(7)	2.09(1)	2.06(1)
1.9923(5)	1.9916(6)	1.9942(4)	1.9948(4)	1.9957(4)	1.9954(3)	1.9959(4)	1.9955(3)
2.8129 (2)	2.8132(4)	2.8163(2)	2.8188(2)	2.8191(1)	2.8198(2)	2.8201(2)	2.8211(2)
2.795(7)	2.79(1)	2.794(6)	2.838(8)	2.804(7)	2.798(7)	2.801(7)	2.838(8)
2.860(7)	2.860(1)	2.861(6)	2.816(8)	2.850(7)	2.856(7)	2.853(8)	2.814(8)
2.815(2)	2.813(5)	2.819(2)	2.822(2)	2.820(1)	2.821(2)	2.822(2)	2.822(1)
2.74(3)	2.81(3)	2.74(3)	2.74(3)	2.77(3)	2.76(3)	2.75(3)	2.78(4)
2.91(3)	2.85(3)	2.92(3)	2.92(3)	2.89(3)	2.90(3)	2.91(3)	2.87(4)

d1_cubic								
T (K)	669	674	680	685	691	696	707	739
Crystal system	Cubic							
Space group	$Pm-3m$							
Z	1							
a_1 (Å)	3.99279(8)	3.99281(8)	3.99288(8)	3.99298(8)	3.99310(8)	3.99325(8)	3.99348(8)	3.99433(8)
V_c (Å ³)	63.65(4)	63.66(4)	63.66(4)	63.66(4)	63.66(4)	63.68(4)	63.69(4)	63.73(4)
Pseudocubic unit cells before tranformation								
a_1 (Å)	3.9922(1)	3.9924(1)	3.9926(1)	3.9927(1)	3.9929(1)	3.9931(1)	3.9933(1)	3.9942(1)
a_2 (Å)	3.9939(1)	3.9936(1)	3.9936(1)	3.9936(1)	3.9935(1)	3.9936(1)	3.9938(1)	3.9945(1)
a_3 (Å)	3.9922(1)	3.9924(1)	3.9926(1)	3.9927(1)	3.9929(1)	3.9931(1)	3.9933(1)	3.9942(1)
β (°)	89.997(3)	89.999(3)	89.999(3)	89.999(3)	89.999(3)	89.999(3)	89.999(3)	89.999(3)
V_{pc} (Å ³)	63.655(4)	63.655(4)	63.659(4)	63.664(4)	63.669(4)	63.676(4)	63.687(4)	63.728(4)
Refinements								
N_{used}	63	63	63	63	63	63	63	63.00000
R_1	0.018	0.019	0.019	0.014	0.025	0.014	0.021	0.014
Structure parameter								
z(K)	0	0	0	0	0	0	0	0
U(K)	0.0159(4)	0.0166(4)	0.0160(4)	0.0159(4)	0.0164(5)	0.0154(4)	0.0163(4)	0.0171(4)
z(Na)	0.062(2)	0.042(4)	0.059(2)	0.061(2)	0.050(3)	0.063(2)	0.055(3)	0.062(2)
U(Na)	0.020(3)	0.031(2)	0.020(2)	0.020(2)	0.024(3)	0.022(3)	0.024(3)	0.020(2)
z(O)	0	0	0	0	0	0	0	0
Ueq(O)	0.0207(4)	0.0204(3)	0.0201(4)	0.0199(3)	0.0201(4)	0.0198(4)	0.0196(4)	0.0201(4)
Ueq(Nb)	0.01516(8)	0.01554(7)	0.01551(8)	0.01571(7)	0.01548(9)	0.01563(8)	0.01564(8)	0.01636(8)
slected interatomic distances (Å)								
Nb-O1(x2)	1.9964(1)	1.9964(1)	1.9964(1)	1.9965(1)	1.9966(1)	1.9966(1)	1.9967(1)	1.9972(1)
K-O(x12)	2.8233(1)	2.8233(1)	2.8234(1)	2.8235(1)	2.8235(1)	2.8237(1)	2.8238(1)	2.8244(1)
Na-O(x4)	2.654(5)	2.707(11)	2.662(5)	2.657(5)	2.686(8)	2.652(5)	2.673(8)	2.655(5)
Na-O(x4)	2.8342(7)	2.8283(9)	2.8332(7)	2.8339(7)	2.8306(8)	2.8348(7)	2.8323(9)	2.8353(7)
Na-O(x4)	3.003(6)	2.944(12)	2.995(6)	3.001(6)	2.968(9)	3.007(6)	2.983(9)	3.005(6)

il_orthorombic				
T (K)	295	392	412	433
Crystal system	Orthorhombic			
Space group	<i>Bmm</i> 2			
Z	2			
a_o (Å)	5.65465(28)	5.65414(25)	5.65385(22)	5.65339(22)
b_o (Å)	3.95433(19)	3.96217(17)	3.96385(15)	3.96564(16)
c_o (Å)	5.67590(29)	5.67131(26)	5.67048(23)	5.66975(23)
V_o (Å ³)	126.91(1)	127.05(1)	127.08(1)	127.11(1)
Pseudocubic unit cells before transformation				
a_1 (Å)	4.00596(14)	4.00416(13)	4.00376(11)	4.00334(11)
a_2 (Å)	3.95433(19)	3.96217(17)	3.96385(15)	3.96564(16)
a_3 (Å)	4.00596(14)	4.00416(13)	4.00376(11)	4.00334(11)
β (°)	89.785(4)	89.826(4)	89.832(3)	89.834(3)
V_{pc} (Å ³)	63.458(5)	63.526(5)	63.541(4)	63.556(4)
Refinements				
N_{used}	297	297	298	299
R_1	0.02	0.02	0.02	0.02
Structure parameter				
z(K)	-0.0159(5)	-0.0150(5)	-0.0143(5)	-0.0127(5)
U(K)	0.0079(2)	0.0104(2)	0.0116(2)	0.0121(2)
z(Na)	0.004(5)	0.002(5)	-0.003(5)	-0.005(4)
U(Na)	0.0247(12)	0.0257(10)	0.0261(11)	0.0277(10)
x(O1)	0.2495(7)	0.2487(6)	0.2477(7)	0.2473(6)
z(O1)	0.2178(5)	0.2187(5)	0.2201(5)	0.2203(5)
Ueq(O1)	0.0126(4)	0.0144(4)	0.0156(4)	0.0164(4)
z(O2)	0.4623(6)	0.4633(5)	0.4648(6)	0.4638(5)
Ueq(O2)	0.0101(6)	0.0104(5)	0.0120(5)	0.0114(4)
Ueq(Nb)	0.00779(5)	0.0097(1)	0.0091(1)	0.00957(9)
slected interatomic distances (Å)				
Nb-O1(x2)	1.880(3)	1.886(3)	1.896(4)	1.898(3)
Nb-O1l(x2)	2.134(3)	2.126(3)	2.116(4)	2.114(3)
Nb-O2 (x2)	1.9887(4)	1.9920(3)	1.9920(4)	1.9934(3)
K-O1(x4)	2.767(3)	2.767(2)	2.767(3)	2.763(3)
K-O1(x4)	2.864(3)	2.868(3)	2.869(3)	2.874(3)
K-O2(x1)	2.714(5)	2.713(4)	2.717(5)	2.702(4)
K-O2(x2)	2.8301(2)	2.8297(2)	2.8294(2)	2.8298(2)
K-O2(x1)	2.962(5)	2.959(4)	2.954(5)	2.968(4)
Na-O1(x4)	2.72(1)	2.72(1)	2.74(1)	2.74 (1)
Na-O1(x4)	2.92(2)	2.92(2)	2.90 (2)	2.90(1)
Na-O2(x1)	2.60(3)	2.62(3)	2.65(3)	2.66(2)
Na-O2(x2)	2.84(26)	2.836(2)	2.83 (2)	2.83(2)

il_orthorombic					
438	443	448	453	458	463
5.65308(20)	5.65312(20)	5.65306(20)	5.65306(20)	5.65322(19)	5.65297(19)
3.96625(14)	3.96669(14)	3.96732(14)	3.96779(14)	3.96791(14)	3.96823(13)
5.66930(21)	5.66822(22)	5.66862(21)	5.66806(21)	5.66766(20)	5.66792(20)
127.11(1)	127.11(1)	127.13(1)	127.14(1)	127.13(1)	127.14(1)
4.00307(10)	4.0027(11)	4.00282(10)	4.00262(10)	4.00254(10)	4.00254(10)
3.96625(14)	3.96669(14)	3.96732(14)	3.96779(14)	3.96791(14)	3.96823(13)
4.00307(10)	4.0027(11)	4.00282(10)	4.00262(10)	4.00254(10)	4.00254(10)
89.836(3)	89.8472(3)	89.843(3)	89.848(3)	89.854(3)	89.849(3)
63.557(4)	63.553(4)	63.566(4)	63.568(4)	63.567(4)	63.572(4)
298	297	299	297	296	297
0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
-0.0150(4)	-0.0150(5)	-0.0136(5)	-0.0148(5)	-0.0140(5)	-0.0137(5)
0.0113(2)	0.0118(2)	0.0121(2)	0.0112(2)	0.0124(2)	0.0121(2)
0.001(5)	-0.004(4)	0.003(5)	0.004(6)	0.000(6)	0.002(5)
0.0294(11)	0.0272(10)	0.0286(11)	0.0323(13)	0.0302(12)	0.0305(11)
0.2476(7)	0.2469(7)	0.2473(6)	0.2483(7)	0.2476(7)	0.2469(6)
0.2215(5)	0.2216(5)	0.2200(5)	0.2214(5)	0.2210(5)	0.2208(5)
0.0173(4)	0.0170(3)	0.0164(4)	0.0170(4)	0.0164(4)	0.0174(4)
0.4647(6)	0.4647(5)	0.4660(5)	0.4660(6)	0.4657(6)	0.4660(5)
0.0122(5)	0.0113(4)	0.0131(5)	0.0138(5)	0.0125(5)	0.0131(5)
0.00936(9)	0.00966(9)	0.00946(9)	0.00980(5)	0.0104(1)	0.00934(8)
1.901(4)	1.904(3)	1.896(3)	1.897(4)	1.899(4)	1.901(3)
2.110(3)	2.106(3)	2.115(3)	2.113(4)	2.112(3)	2.110(3)
1.9932(3)	1.9934(3)	1.9930(3)	1.9932(4)	1.9935(3)	1.9934(3)
2.773(3)	2.771(3)	2.765(3)	2.775(3)	2.769(3)	2.766(3)
2.864(3)	2.865(3)	2.873 (3)	2.863(3)	2.869(3)	2.872(3)
2.719(4)	2.719(4)	2.719(4)	2.725(5)	2.719(5)	2.719(4)
2.8289(2)	2.829(2)	2.829(2)	2.8286(2)	2.8290(2)	2.8288(2)
2.950(4)	2.950(4)	2.950(4)	2.943 (5)	2.949(5)	2.9487 (4)
2.73 (1)	2.74(1)	2.72 (1)	2.73 (2)	2.73(2)	2.73 (1)
2.91(2)	2.90(1)	2.92(1)	2.92 (2)	2.91(2)	2.92 (2)
2.63(3)	2.66(2)	2.63 (3)	2.62 (3)	2.64(4)	2.63(3)
2.83(2)	2.83(2)	2.834 (2)	2.835(3)	2.834(3)	2.83(2)

i1_tetragonal					
T (K)	469	474	479	484	495
Crystal system	Tetragonal				
Space group	<i>P 4mm</i>				
Z	1				
a_t (Å)	3.9982(1)	3.9747(1)	3.9749(2)	3.9750(2)	3.9754(2)
c_t (Å)	4.0215(3)	4.0226(3)	4.0224(2)	4.0224(3)	4.0227(3)
V_t (Å ³)					
Pseudocubic unit cells before tranformation					
a_1 (Å)	3.9982(1)	3.9986(2)	3.9986(2)	3.9987(1)	3.999(1)
a_2 (Å)	3.9749(2)	3.9747(1)	3.9749(2)	3.975(1)	3.9754(1)
a_3 (Å)	3.9982(1)	3.9986(1)	3.9986(2)	3.9987(1)	3.999(1)
β (°)	89.977(3)	89.975(4)	89.977(4)	89.978(3)	89.979(3)
V_{pc} (Å ³)	63.540(5)	63.550(5)	63.554(5)	63.556(5)	63.574(5)
Refinements					
N_{used}	224	224	224	224	225
R_1	0.020	0.019	0.020	0	0.018
Structure parameter					
z(K)	-0.021(1)	-0.022(1)	-0.021(1)	-0.020(1)	-0.021(1)
U(K)	0.0113(4)	0.0113(3)	0.011(4)	0.0117(3)	0.0115(3)
z(Na)	0.004(11)	0.006(9)	0.002(1)	0.003(9)	0.004(1)
U(Na)	0.032(2)	0.033(2)	0.036(2)	0.034(2)	0.035(2)
z(O1)	-0.029(3)	-0.032(2)	-0.027(3)	-0.022(3)	-0.033(2)
Ueq(O1)	0.023(2)	0.021(1)	0.023(1)	0.024(1)	0.023(1)
z(O2)	0.466(2)	0.469(2)	0.470(2)	0.465(1)	0.469(2)
Ueq(O2)	0.021(2)	0.023(2)	0.020(2)	0.023(2)	0.023(2)
Ueq(Nb)	0.01073(8)	0.01102(8)	0.01095(8)	0.01099(7)	0.01119(8)
Slected interatomic distances (Å)					
Nb-O1(x2)	1.894(12)	1.883(9)	1.903(12)	1.923(12)	1.879(8)
Nb-O1l(x2)	2.127(12)	2.140(9)	2.120(12)	2.100(12)	2.144(8)
Nb-O2 (x2)	1.9922(5)	1.9912 (4)	1.9911(5)	1.9925(4)	1.9917(5)
K-O1(x4)	2.8108(2)	2.8108 (2)	2.8108 (2)	2.8107(1)	2.8115(2)
K-O2(x4)	2.792(7)	2.802(6)	2.801(7)	2.785(5)	2.797(7)
K-O2(x4)	2.863(7)	2.853(6)	2.854(7)	2.870(5)	2.859(7)
Na-O1(x4)	2.814(2)	2.815(2)	2.813(2)	2.813(1)	2.815(2)
Na-O2(x4)	2.72(3)	2.72(3)	2.74(3)	2.72(3)	2.73(3)
Na-O2(x4)	2.94(3)	2.93(3)	2.92(3)	2.94(3)	2.93(3)

i1_tetragonal					
505	579	642	653	664	669
3.9757(2)	3.9797(8)	3.9845(2)	3.9855(1)	3.9867(2)	3.9876(2)
4.0224(3)	4.0197(3)	4.0131(3)	4.0114(3)	4.0092(2)	4.0072(2)
3.999(2)	3.9996(1)	3.9988(1)	3.9984(1)	3.9979(1)	3.9974(1)
3.9757(2)	3.9797(1)	3.9845(2)	3.9855(2)	3.9867(2)	3.9876(2)
3.999(1)	3.9996(1)	3.9988(1)	3.9984(1)	3.9979(1)	3.9974(1)
89.978(3)	89.985(2)	89.990(4)	89.99(3)	89.99(3)	89.99(3)
63.581(5)	63.662(5)	63.714(5)	63.719(5)	63.720(4)	63.718(4)
225	225	226	226	225	225
0.020	0.019	0.018	0.019	0.018	0.016
-0.020(1)	-0.017(1)	-0.017(1)	-0.012(2)	-0.015(2)	-0.017(1)
0.0113(3)	0.0130(3)	0.0147(3)	0.0152(3)	0.0160(3)	0.0158(3)
0.013(9)	0.0040(10)	-0.0003(103)	-0.005(9)	0.005(10)	0.013(10)
0.039(2)	0.043(2)	0.046(2)	0.047(2)	0.042(2)	0.042(2)
-0.035(2)	-0.029(2)	-0.021(3)	-0.020(3)	-0.021(3)	-0.018(3)
0.025(1)	0.022(1)	0.026(1)	0.028(1)	0.026(1)	0.025(1)
0.470(2)	0.475(2)	0.477(2)	0.473(1)	0.476(2)	0.483(2)
0.019(1)	0.028(2)	0.025(1)	0.026(1)	0.026(1)	0.029(1)
0.01103(8)	0.01218(8)	0.01383(7)	0.01371(7)	0.01410(7)	0.01441(6)
1.870(7)	1.897(12)	1.922(12)	1.925(12)	1.920(12)	1.931(12)
2.153(7)	2.122(12)	2.091(12)	2.086(12)	2.089(12)	2.076(12)
1.9916 (4)	1.9928(5)	1.9943(4)	1.9957(3)	1.9957(4)	1.9950(3)
2.8120 (2)	2.8145(2)	2.8175(2)	2.8184(2)	2.8191(2)	2.8197(1)
2.797(7)	2.802(7)	2.811(6)	2.784(7)	2.800(7)	2.825(8)
2.859(6)	2.854(7)	2.845(6)	2.871(7)	2.855(7)	2.828(8)
2.818(3)	2.816(2)	2.819(1)	2.8188(8)	2.821(2)	2.822(2)
2.71(3)	2.76(3)	2.76(3)	2.77(3)	2.74(3)	2.74(3)
2.95(3)	2.90(4)	2.89(3)	2.89(3)	2.91(3)	2.91(3)

i1_cubic							
T (K)	674	680	685	691	696	707	739
Crystal system	Cubic						
Space group	<i>Pm-3m</i>						
Z	1						
a_1 (Å)	3.99281(8)	3.99288(8)	3.99298(8)	3.99310(8)	3.99325(8)	3.99348(8)	3.99433(8)
V_c (Å ³)	63.655(4)	63.659(4)	63.664(4)	63.669(4)	63.676(4)	63.687(4)	63.728(4)
Pseudocubic unit cells before tranformation							
a_1 (Å)	3.9924(1)	3.9926(1)	3.9927(1)	3.9929(1)	3.9931(1)	3.9933(1)	3.9942(1)
a_2 (Å)	3.9936(1)	3.9936(1)	3.9936(1)	3.9935(1)	3.9936(1)	3.9938(1)	3.9945(1)
a_3 (Å)	3.9924(1)	3.9926(1)	3.9927(1)	3.9929(1)	3.9931(1)	3.9933(1)	3.9942(1)
β (°)	89.999(3)	89.999(3)	89.999(3)	89.999(3)	89.999(3)	89.999(3)	89.999(3)
V_{pc} (Å ³)	63.655(4)	63.659(4)	63.664(4)	63.669(4)	63.676(4)	63.687(4)	63.728(4)
Refinements							
N_{used}	63	63	63	63	63	63	63
R_1	0.018	0.019	0.014	0.017	0.021	0.030	0.014
Structure parameter							
z(K)	0	0	0	0	0	0	0
U(K)	0.0151(4)	0.0155(3)	0.0154(4)	0.0158(4)	0.0157(4)	0.0165(5)	0.0171(4)
z(Na)	0.064(3)	0.064(2)	0.060(2)	0.058(3)	0.057(3)	0.058(2)	0.062(2)
U(Na)	0.026(3)	0.0213(19)	0.025(2)	0.025(3)	0.026(3)	0.018(2)	0.020(2)
z(O)	0	0	0	0	0	0	0
Ueq(O)	0.0213(4)	0.0207(3)	0.0203(3)	0.0198(3)	0.0202(3)	0.0200(4)	0.0201(4)
Ueq(Nb)	0.01524(8)	0.01553(6)	0.01545(7)	0.01543(7)	0.01570(7)	0.01564(8)	0.01636(8)
slected interatomic distances (Å)							
Nb-O1(x2)	1.99656(4)	1.99651(4)	1.99653(4)	1.99655(4)	1.99665(4)	1.99672(4)	1.99717(4)
K-O(x12)	2.82356(4)	2.82349(4)	2.82352(4)	2.82355(4)	2.82368(4)	2.82379(4)	2.82442(4)
Na-O(x4)	2.649(8)	2.649(4)	2.660(5)	2.665(8)	2.668(8)	2.665(5)	2.655(5)
Na-O(x4)	2.8351(11)	2.8351(6)	2.8337(7)	2.8330(10)	2.8328(10)	2.8333(7)	2.8353(7)
Na-O(x4)	3.010(9)	3.010(5)	2.998(6)	2.992(9)	2.989(9)	2.992(6)	3.005(6)

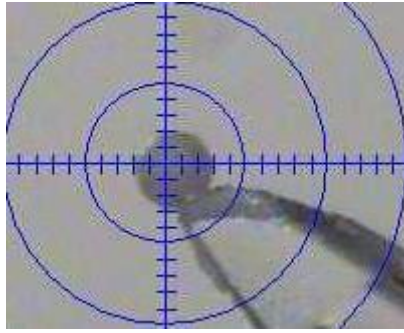


図4.1. 整形後のNKN結晶の写真
図中の最小メモリは20 μm 。

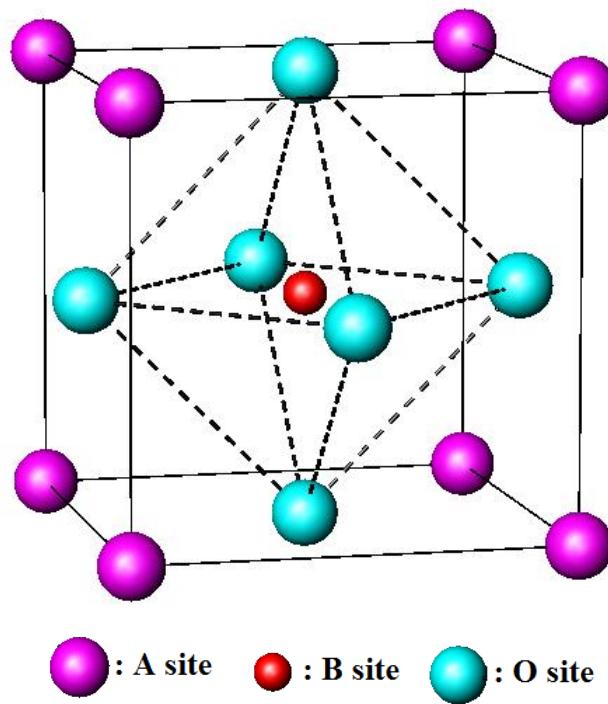


図4.2. ABO_3 理想ペロブスカイド構造

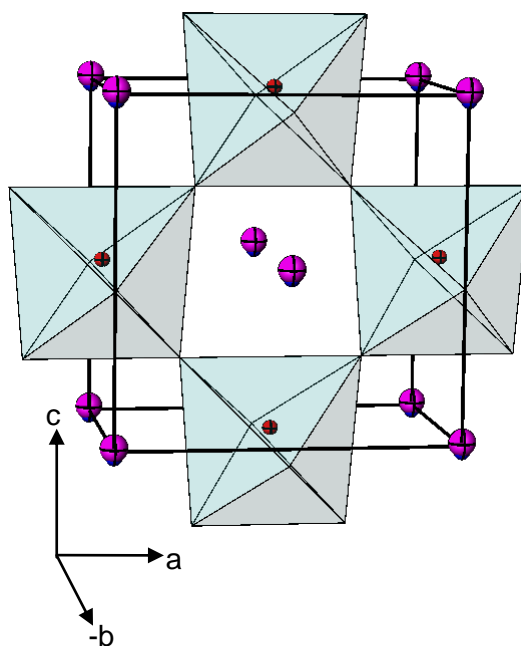


図4.3. 斜方晶系結晶構造($Bmm2$)
 ピンク色はNaとK原子(図aでは青はK原子)、
 赤はNb原子、緑色は酸素八面体

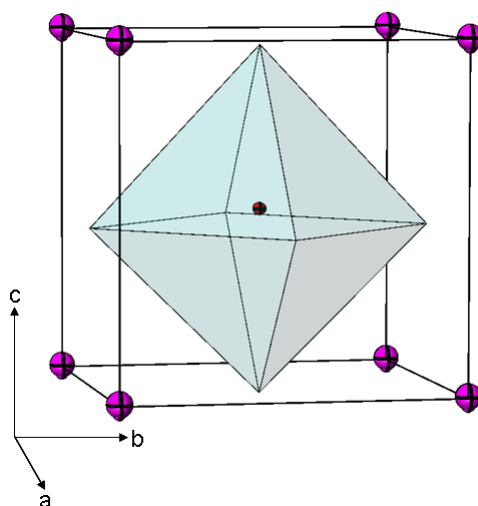


図4.4. 正方晶系結晶構造($P4mm$)
 ピンク色はNaとK原子(図aでは青はK原子)、
 赤はNb原子、緑色は酸素八面体

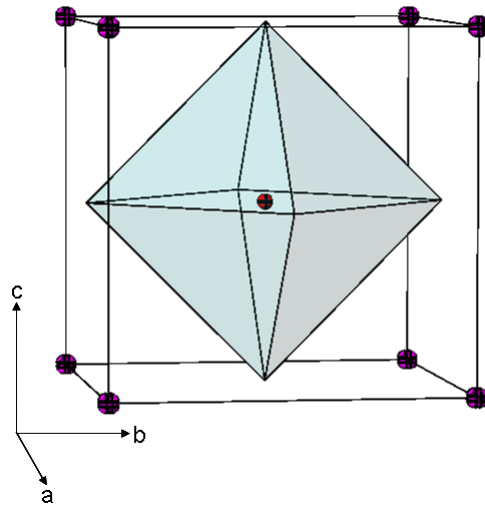


図4.5. 立方晶系結晶構造($Pm\bar{3}m$)

ピンク色はNaとK原子(図aでは青はK原子)、
赤はNb原子、緑色は酸素八面体

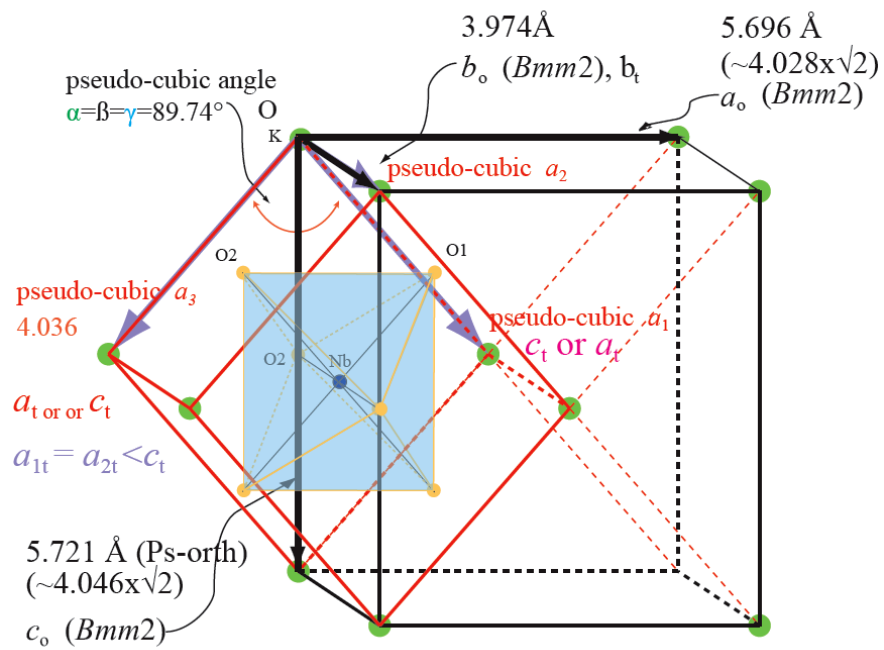


図4.6. 三つの結晶構造の格子関係

室温 間斜方晶系($Bmm2$) — 正方晶系($P4mm$) — 立方晶系($Pm\bar{3}m$)

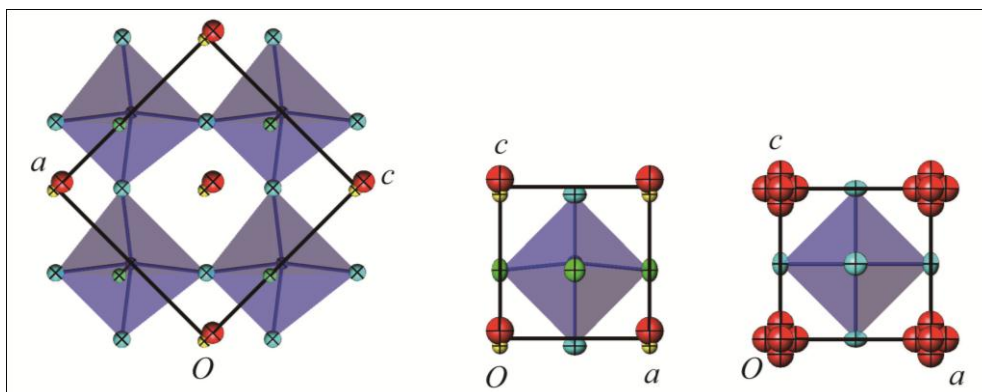


図 4.7. The orthorhombic (left), tetragonal (middle) and cubic (right) NKN structures with Na (red), K (yellow), Nb (dark blue), O (green and pale blue). The ADP ellipsoids are drawn at 75% probability level. Any atom shifts from their ideal positions are exaggerated.

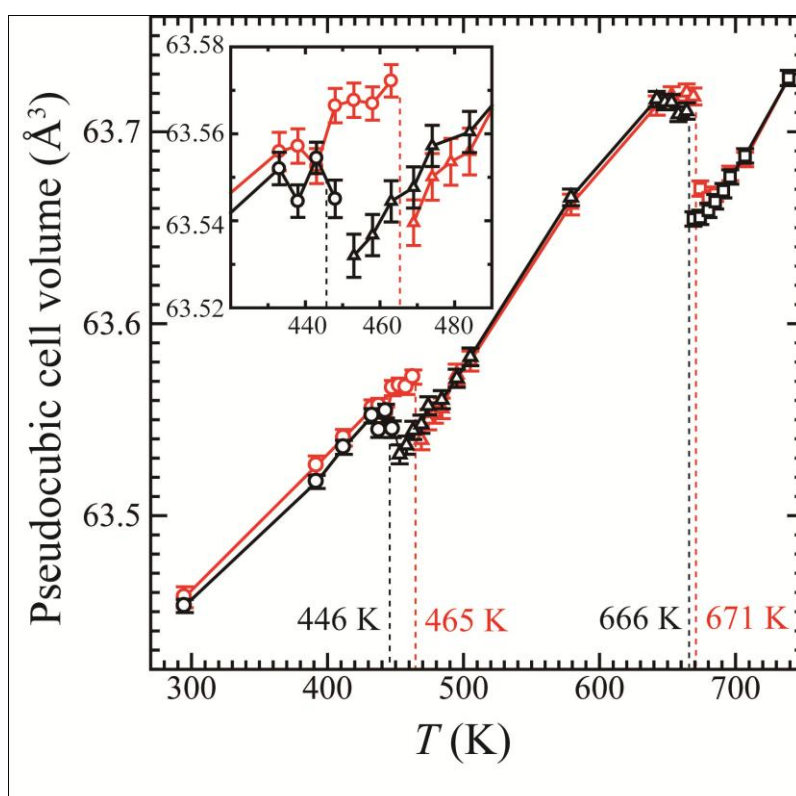


図4.8. 既約化した単位胞体積の温度依存性
赤線は昇温過程、黒線は降温過程のデータ。

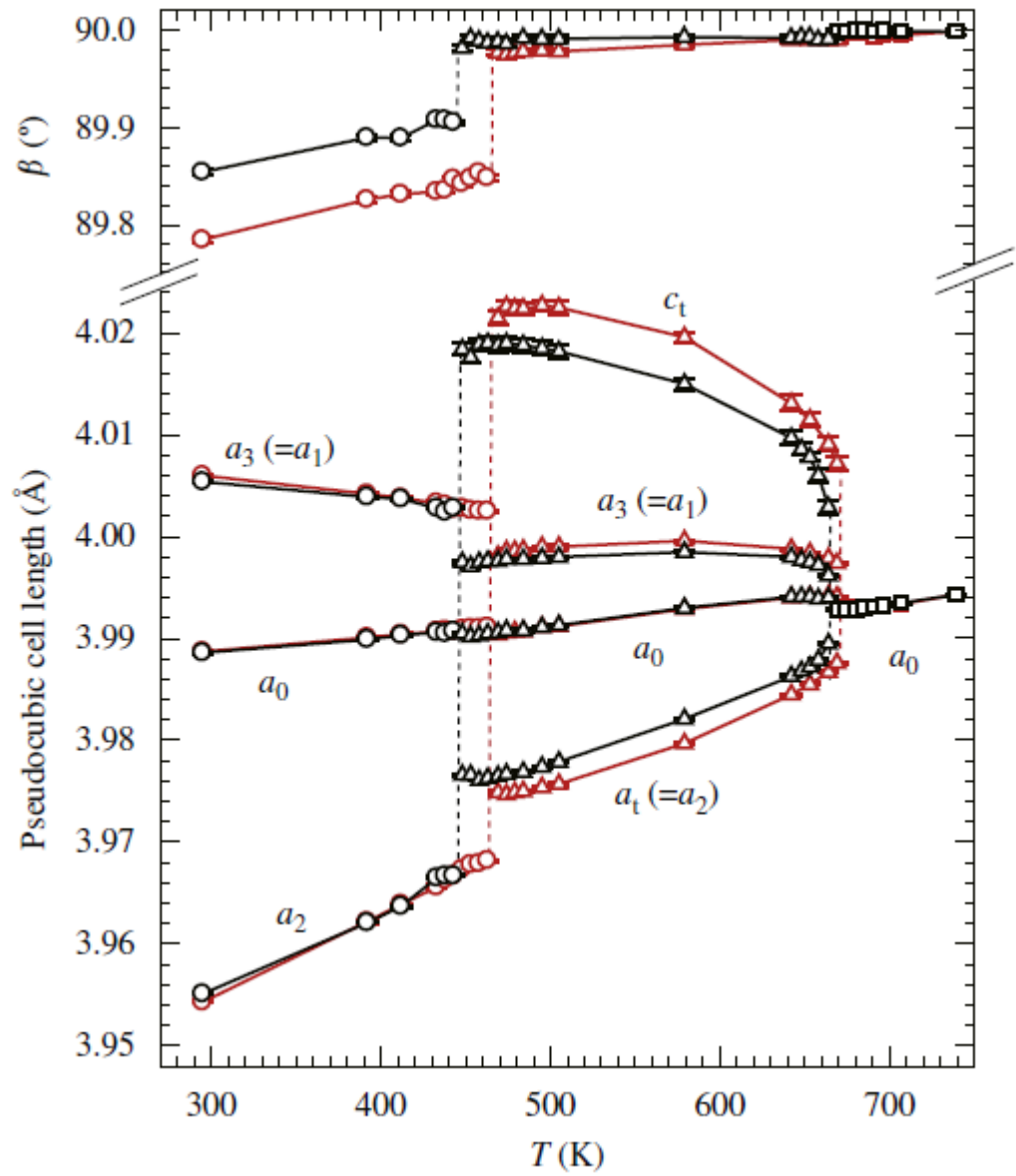


図4.9. 格子定数の温度依存性斜方晶系(丸)、正方晶系(三角)、立方晶系(矩形) 赤線は昇温過程、黒線は降温過程のデータである。擬似立方は $a_1=a_3$, a_2 と β によって特徴付けられた。

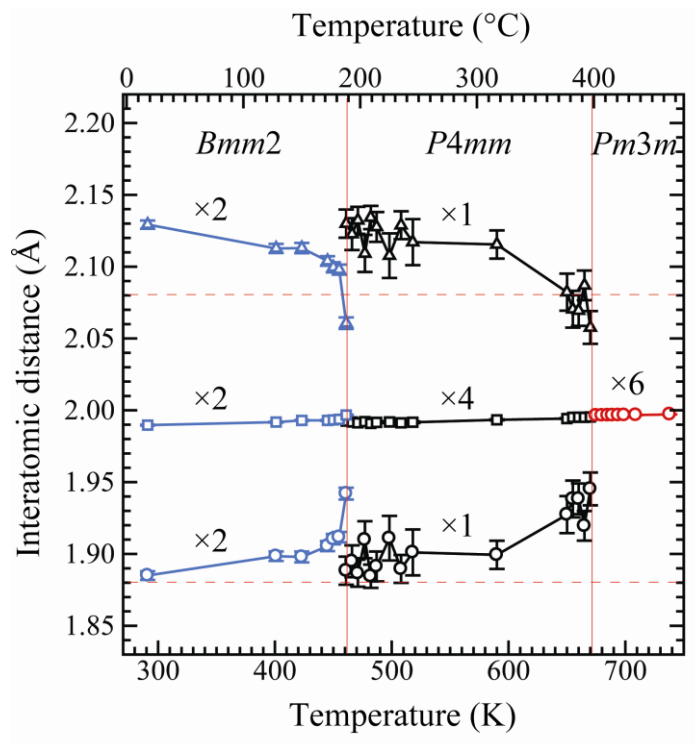


図4.10. Nb-O結合距離の温度依存性(降温過程)

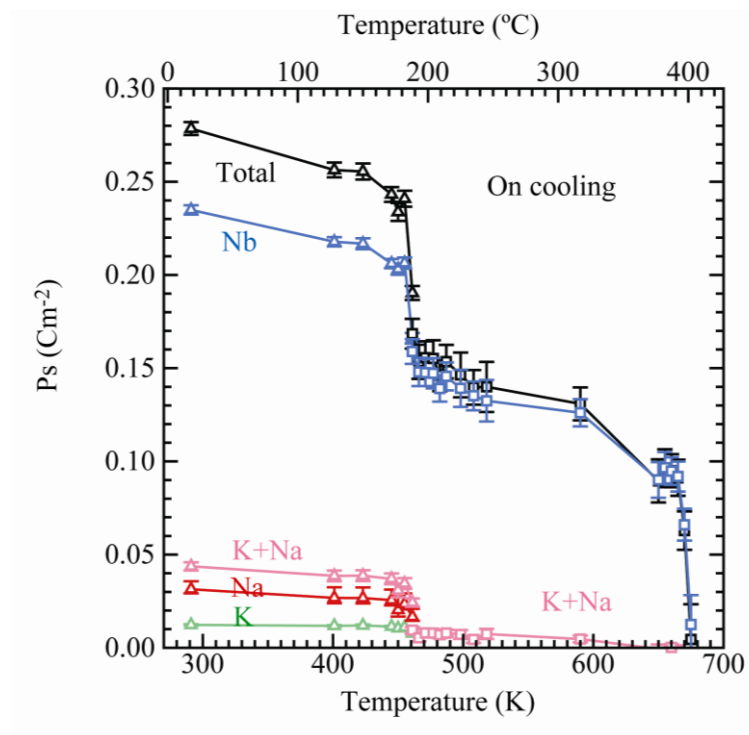
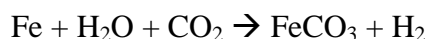


図4.11. 自発分極の温度依存性(降温過程)

第五章 FeCO₃ の高温脱炭酸挙動

5.1 研究背景と目的

近年は地球温暖化対策の一環として CO₂ を吸収する材料の研究が盛んになっており、そのひとつとして、炭酸塩を生成させる方法が知られている[1][2]。中でも炭酸鉄(FeCO₃)は、資源の豊富な鉄を利用できるという利点があり、また熱分解の仕方によって、CO₂ を炭素資源である CO に変換することも可能である[3,4]。Rau の論文では以下の反応を利用した新型燃料電池が提案された[5]。



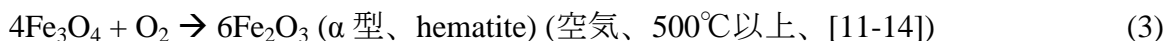
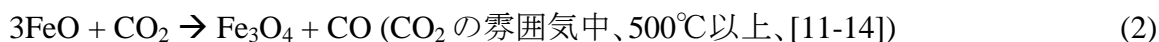
FeCO₃ から酸化鉄へ (Fe₃O₄, Fe₂O₃) のトポタクティックな反応を利用した、酸化鉄粒子の形状コントロールの報告もある [6] 。

これらの応用に関して、FeCO₃ の物性をしり、その高温構造変化、脱炭酸、と脱炭酸生成物質について調べることは重要である。また、FeCO₃ から酸化鉄へ (Fe₃O₄, Fe₂O₃) のトポタクティックな反応を利用した、酸化鉄粒子の形状コントロールの研究において脱炭酸して生成した物質と母結晶との方位関係を調べることが重要である。FeCO₃ の室温における結晶構造については空間群が *R*-3_c と知られている[6-7]。FeCO₃ の高温熱分解のメカニズムについて様々な報告がある。炭酸鉄を含めた多くの炭酸塩の脱炭酸反応はトポタクティックな反応だと報告されている[8,12-14]。しかし、高温熱分解するに際して FeCO₃ の結晶構造変化、熱分解と生成する物質と母結晶との方位関係はどうなるのかなどについて研究例が見あたらない。本研究では高温単結晶 X 線回折法で FeCO₃ の高温構造変化、脱炭酸を観察し、脱炭酸で生成した物質と母結晶(FeCO₃)との方位関係を調べることを目的とした。今まで研究例のない FeCO₃ の高温構造変化を単結晶 X 線回折

測定で精密に測定することによって、炭酸鉄の新たな性質、機能性の発見が期待される。結晶構造の変化を調べることによって FeCO_3 の高温におけるトポタクティックな脱炭酸を正確に把握し、結晶の方位関係を正確に確認できる。これは、炭酸塩の生成を利用した CO_2 の吸収と燃料電池が実用化した時にメカニズムに関わる基礎的な知識及び生成物資の処理と取り扱いの重要な参考となる。

5.2 FeCO_3 における過去の研究

FeCO_3 の高温熱分解のメカニズムについて様々な報告がある。Kissinger ら[10] と Gallagher ら[11]は粉末 X 線回折と示差熱分析(DTA)及び熱重量測定(TG)法を用いて異なったガス雰囲気での炭酸鉄の熱分解を調べた。Bernel [12]と Dasgupta[13]らは単結晶 X 線回折法を用いて炭酸鉄の熱分解と酸化鉄間のトポタクティックな変化 (topotactic transformation)と結晶構造の関係を報告した。これらの報告では炭酸鉄が熱分解してまず FeO を生成し、異なったガス雰囲気では FeO が更なる反応を起こし、マグネタイト (magnetite, Fe_3O_4) 或いはヘマタイト(hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)になると言われている。 FeO の異なったガス雰囲気によって起こりうる反応を式(1)~(5)に示す。



本研究で高温 X 線単結晶回折法を用いて水熱法で合成された炭酸鉄の単結晶の高温構造変化、脱炭酸過程及び脱炭酸して生成した酸化鉄と母結晶との方位関係について調べた。

5.3 実験方法

5.3.1 結晶の合成

結晶は東京都市大学の江場研究室において異なった条件で合成された 2 種の結晶である。原料は FeCl_2 を 400 mmol/L、 HCl を 200 mmol/L と 100 mmol/L の Urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)を含む 100 mL の水溶液をステンレス製容器のオートクレーブに入れ密封した。これに次の二つの条件で合成を行った。

条件①：容器の内圧を 5 MPa なるまで CO_2 ガスを供給し、 150°C で 48 時間水熱処理した。

条件②：容器の内圧を 3.7 MPa なるまで CO_2 ガスを供給し、 100°C で 1 週間水熱処理した。

5.3.2 X 線回折測定

電荷結合素子 (CCD) を検出器とする X 線回折計 (SMART APEX II, Mo $\text{K}\alpha$) を用い、室温から 1087 K の間で X 線回折測定を行った。加熱した直径 約 5 mm の窒素ガス気流の中心に結晶を置き、ガス加熱温度を制御することによって試料温度を調整した。加熱ガス気流と熱遮断用シースガス気流は、試料から約 10 mm 離れたところに吸込み口をもつ水冷二重フレキシチューブを用いて系外へ排出した。試料温度とガス加熱制御温度との相違は試料位置に置いた先端部径 50 μm の K 型熱電対を用いて校正した。測定は $2\theta_{\text{max}} < 60^\circ$ の全空間の 99% 以上の独立反射を含みかつ等価反射をなるべく多くとるようにして行った。各フレームデ

ー タの X 線の露光時間は 5 秒、走査幅は 0.3° である。一つの温度における測定時間は 4~12 時間を要した。高温実験を行った各サンプルの具体的な合成条件と実験条件を表 5.1 に示す。高温 X 線回折実験における温度補正は第二章の表 2.1 を用いた。本章の高温 X 線回折実験の温度は全て補正した値である。

5.3.3 SEM-EDS 分析

結晶のサイズ、形状と表面の観察や化学組成の分析にはエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を備えた走査型電子顕微鏡(JEOL, JSM7000F, 以下は SEM-EDS 分析と呼ぶ)を用いた。高温加熱した FeCO_3 サンプルを結晶の表面と内部の違いを見るためにカッターナイフ及び FIB を用いて結晶を切断し、断面に対して SEM-EDS 分析を行った。

サンプルの加熱条件：Ar ガス雰囲気中において 350°C で 12 時間加熱した後、温度を 450°C に上げ 6 時間加熱した。カッターナイフで切断した結晶の断面を上向きになるように真鍮の試料台上にカーボンペーストで固定し断面に対して SEM-EDS 測定を行った。FIB 加工するには結晶をガラスキャピラリーの先端に固定した。切断した後試料をキャピラリー用 SEM-EDS サンプル台に乗せ変え、分析を行った。ここで用いた結晶は全て 5.3.1 章の合成方法①によるものである。

5.4 結果と考察

5.4.1 炭酸鉄の室温実験の結果

室温において炭酸鉄は空間群が R-3c の菱面体構造を取っている(表 5.2)。 FeCO_3 中の CO_3^{2-} 分子は sp^2 混成に基づいて C を中心に平面正 3 角形をしている(図 5.1)。O 原子は Fe 原子の周囲に 6 配位して、 FeO_6 の八面体を構成している(図 5.2)。

図 5.3 に二種類の条件で合成した結晶の SEM 写真を示す。図 5.3a は条件①で合成した結晶である。図 5.3b は条件②で合成した結晶が 826 °C まで加熱され、脱炭酸が済んだものであるが、加熱前の結晶のサイズが保たれている。条件①で合成した結晶は条件②に比べ、粒径が小さいが、結晶性のいいものが比較的多かった。幾つかのサンプルに対して X 線回折実験で得られた格子定数を表 5.3 に示す。室温における FeCO_3 の格子定数は合成によって違う。合成方法①は②に比べ、結晶の a 軸が少し短く、 c 軸は長い(表 5.3)。これは合成温度と CO_2 気圧の違いによると考えられる。

5.4.2 FeCO_3 の熱分解及び生成物質

炭酸鉄の熱分解について表 5.1 の $\text{FeCO}_3\text{-wj11}$, $\text{FeCO}_3\text{-wj20}$, $\text{FeCO}_3\text{-1_ht19}$ の三つのサンプルの実験結果で説明する。

$\text{FeCO}_3\text{-wj11}$

$\text{FeCO}_3\text{-wj11}$ は室温から 462 °C の間の各温度で 4 時間測定を行った(詳細な実験条件は表 5.1 を参考)。室温において透明だった炭酸鉄結晶は 255 °C 付近から結晶の外形を保ちながら表面から黒くなり始める(図 5.4)。各温度における測定された一連のフレームデータから再構成した逆空間断面 (precession image) の $(hk0)$ 面の回折強度分布を図 5.5 に示す。しかし、255 °C では FeCO_3 の回折スポットのみが観測された。307 °C からスピネル型 Fe_3O_4 か $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のスポットが現れ温度の増加によって強くなる。410 °C からコランダム型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にも現れ始め、462 °C では炭酸鉄の回折スポットが消え、 Fe_3O_4 か $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が共存するようになった。

255 °Cからの色の変化は炭酸鉄の脱炭酸が始まっていることを示す。しかし、この温度においては室温と同じ炭酸鉄の回折スポットのみだった（図 5.5b）。Bernal[12]と Dagupta ら [13]の実験では炭酸鉄が 550 °Cまで加熱された時にも同ような色の変化が伴い Fe_3O_4 と FeO が生成した。Kissinger[10] と Gallagher[11]を含めた多くの研究では炭酸鉄が 400 °C以上の温度において熱分解して先ず FeO になると言われている。本実験では比較的低い温度で脱炭酸が始まるのは炭酸鉄の脱炭酸温度は時間と関係し、低い温度（255 °C）でも長い時間加熱すれば脱炭酸が起きると考えられる。本実験ではひとつの温度で短くても 4 時間の回折測定を行っており、DTA や TGA の 3~25°C/min に比べ、加熱スピードはかなり遅いため低い温度で脱炭酸が始まっていると考えられる。

Kissinger[10]と Dasgupta[13]らの X 線回折結果では FeO の回折スポットが確認されているのに対して本研究では FeO の回折スポットが観測されなかった。本研究で脱炭酸が始まると思われる 255 °Cでは結晶の色が黒くなるにも関わらず FeCO_3 以外の回折スポットが観測されなかった。変色の原因は X 線回折を起こすほどの量ではないスピネル型 Fe_3O_4 或いは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成していると推定される。

462 °Cで炭酸鉄の回折スポットが消え、スピネル型 Fe_3O_4 或いは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と、双晶したコランダム型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折スポットが残る。この温度で炭酸鉄が完全に熱分解したと考えられる。410 °Cにおいては更なる変化は見られなかった。Leep ら[14]の結果によると合成された Fe_3O_4 は 200 °C付近から $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ になり、375 °C以上で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ になる。自然のマグネタイトは直接 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変化する。炭酸鉄が熱分解してまず Fe_3O_4 になることも報告されている。しかし、Fleet ら[15]の Fe_3O_4 の結晶構造の結果と Sakurai ら[16]と Jiao ら[17]の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結果からみると二つの物質は何れもスピネル構造であり、同じ空間群と非常に近い格子定数を持って

いる。本研究における X 線の結果でこの二つの物質を見分けることが難しいと考えられる。

生成したスピネル型 Fe_3O_4 か $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の方位を現れた反射から求めた。図 5.6 に FeCO_3 _wj11 の 462 °C の $(h0l)$ 面を示す。緑色で示す Fe_3O_4 か $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の 022 と 113 の等価反射の位置を A と B、原点を O とし、 \vec{OA} と \vec{OB} の成す角度を θ とした。定規で測定した結果、 θ はおよそ 31° だった。

022 反射と 113 反射のベクトルの内積で二の反射が成す角度を計算すると

$$\cos\theta = (0*1 + 2*1 + 2*3) / [(\sqrt{0^2 + 2^2 + 2^2}) * (\sqrt{1^2 + 1^2 + 3^2})],$$

$$\theta = 31^\circ,$$

つまり、現れた二つの反射は Fe_3O_4 か $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の 022 と 113 反射と仮定してよい。

この二つの反射から FeCO_3 との方位関係を調べるために FeCO_3 の座標に Fe_3O_4 の反射を描いて、結果を図 5.7 に示す。 Fe_3O_4 の 011 反射と 113 反射はそれぞれ FeCO_3 の 100 と 102 反射と同じ方向を持っているため、 FeCO_3 の座標の $(h0l)_s$ 面上にある。

そのため、 Fe_3O_4 の 113 と 011 反射の外積は FeCO_3 の $(h0l)$ 面に垂直し $[-2 \ -1 \ 1]_m$ 方向となる。この反射は FeCO_3 の $[-1 \ 1 \ 0]$ 方向を向いている。さらに、 Fe_3O_4 の $0 \ 1 \ 1$ と $-2 \ -1 \ 1$ 反射の外積は FeCO_3 の c_s^* 軸方向を向いて、 Fe_3O_4 の $[1 \ -1 \ 1]_m$ 方向になる。

FeCO_3 の b_s^* は Fe_3O_4 の $hk1$ 面上に存在し、 $[1 \ -1 \ 1]_m$ の方向と垂直であることと、011 と b^* の外積は $[1 \ -1 \ 1]_m$ 方向を向いていることからこの b^* は Fe_3O_4 の $[-1 \ 0 \ 1]_m$ と同じ方向であることが分かる。従って実空間では FeCO_3 の a_s , b_s , c_s 軸はそれぞれ $[1 \ 2 \ 1]_m$, $[-2 \ -1 \ 1]_m$, $[1 \ -1 \ 1]_m$ 方向となる(図 5.8)。この方位関係は図 5.9 と図 5.10 に示した 2 種類の物質の酸素パッキングからよく説明できる。 Fe_3O_4 の $[1 \ -1 \ 1]_m$ 方向と FeCO_3 の $[001]$ 方向で酸素の位置はよく一致している。同じように Fe_3O_4 の $[-2 \ -1 \ 1]_m$ 方向と FeCO_3 の $[010]$ 方向において二つの物質の酸素の位置がよく一致している。 FeCO_3 の六方格子 $\langle 001 \rangle$ 方向と Fe_3O_4 の立方格子の $\langle 111 \rangle$ 方向が平行

する結果は Bernal ら[4]の FeCO_3 について報告した結果と Oh ら[18]の MgCO_3 の [001]と MgO の [111]と平行するという結果とよく一致している。

図 5.11 に 358℃、410℃と 462℃の $h0l$ 面の逆空間断面図を示す。358℃と 410℃の $h0l$ 面で白い指数の FeCO_3 の回折スポットと 462℃の黄色い指数の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 回折スポットはから生成した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と FeCO_3 と結晶学的方位をほぼ共通にする軸関係をもつ格子が存在することが分かる。この方位関係は図 4.12 に示す FeCO_3 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の酸素パッキングからよく説明できる。両物質は[001]方向において酸素はぴったり一致している。また FeCO_3 から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ になるには FeCO_3 の C 原子の位置に Fe 原子が入ってくるだけで、酸素の出入りは必要ない。図 5.12 に 462℃の $h0l$ 面のプリセッション写真で白い文字で指数付けしたのは母結晶と同じ方位関係持つ結晶からの反射である。一方、青い文字は白い指数の反射とほぼ同じ 2θ の値を持ちながら、白い格子における消滅則($-h + k + l = 3n$)を破る反射である。青い指数の反射は白い指数の格子を *obverse/reverse* の双晶関係を持っている(次のサンプル $\text{FeCO}_3\text{_wj20}$ の結果で詳しく説明する)。

Fe_3O_4 (或いは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)の[1 -1 1]方向と炭酸鉄との c 軸と平行しているため $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の c 軸とも平行している。

$\text{FeCO}_3\text{_wj20}$

$\text{FeCO}_3\text{_wj11}$ の測定では炭酸鉄の温度変化を調べ、255℃から色が変わり始め脱炭酸が始まることが分かった。しかし、この温度において脱炭酸して生成する物質の回折スポットが現れなかった。そこで、サンプル $\text{FeCO}_3\text{_wj20}$ を用いて 255℃以上における炭酸鉄単段鉄の時間変化を調べることにした。 $\text{FeCO}_3\text{_wj20}$ の測定プログラムを図 5.13 に示す。 $\text{FeCO}_3\text{_wj11}$ の結晶は 307℃の測定が終わった時に結晶が真っ黒になるに比べ、このサンプルでは 255℃で測定を繰り返している内

に真っ黒くなった(図 5.14)。各温度の結晶学データを表 5.4 に示す。そしてプリセッション写真(図 5.15)も FeCO₃_11 は 307 °C で熱分解して生成した物質のスポットが現れ始まるに対して FeCO₃_wj20 は 255 °C の 9 回目の測定からスピネル型 Fe₃O₄ か γ -Fe₂O₃ と思われる回折スポットが弱く現れ始まる。温度と時間の増加により生成物のスポットがだんだん強くなり、307°C の 6 回目の測定では α -Fe₂O₃ のスポットも現れ始まる。358 °C では Fe₃O₄ か γ -Fe₂O₃ と α -Fe₂O₃ の回折スポットはもっと強くなり、FeCO₃ の回折スポットの数が時間の延長と共に減る。462 °C になると FeCO₃ の回折スポットは完全に減り、スピネル型 Fe₃O₄ か γ -Fe₂O₃ とコランダム型 α -Fe₂O₃ が共存し、それが 826 °C まで加熱してもさらなる変化は見られなかった。826 °C から室温に戻した時も変化は見られなかった。図 5.15 から FeCO₃_wj20 の結晶性が FeCO_wj11(図 5.5)に比べ悪いことが分かる。一方、熱分解して生成したスピネル型 Fe₃O₄ か γ -Fe₂O₃ とコランダム型 α -Fe₂O₃ と母結晶との方位関係は FeCO₃_wj11 の結果と一致する。

サンプル FeCO₃_wj20 は 800°C まで測定行ったため、 α -Fe₂O₃ は 307°C から生成し始め、更なる高温で obverse/reverse の双晶に成長した。双晶の割合は obverse : reverse 80 : 20 で、462°C から温度の増加により reverse の成分が昇温と共に減少する。Obverse の成分に対して構造解析を行って得られた格子定数と結合距離を求めた。詳しくは 5.4.4 に述べる。

FeCO₃_1_ht19

FeCO₃_wj11 と FeCO₃_wj20 の実験では FeCO₃ が熱分解して生成する物質を同定し、母結晶との方位関係を明らかにした。しかし、この二つのサンプルの各温度における測定時間はいずれも短いため、サンプル FeCO₃_1_19 を用いて各温度で長い時間(各温度で 12 時間)の測定行うことにした。(なお、サンプル FeCO₃_1_19

は長い時間測定する前に室温—255 °C—室温で3時間測定を繰り返して測定した) このサンプルのプリセッション写真では等価反射が多く取れた。255 °Cでは炭酸鉄の回折スポット以外にスピネル型 Fe_3O_4 か $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ だと思われるスポットは弱く現れた。このサンプルに対して 255 °Cで3時間測定を5回繰り返した時間と12時間測定は一回を合計30時間近く加熱しているため Fe_3O_4 か $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折スポットが $\text{FeCO}_3\text{_wj11}$ より低い温度で現れたと考えられる。また、室温～250°Cの加熱を2回行ったため $\text{FeCO}_3\text{_wj20}$ のおよそ60時間より短い時間で Fe_3O_4 か $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折スポットが現れたと考えられる。358 °Cのプリセッション写真では炭酸鉄、スピネル型 Fe_3O_4 か $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とコランダム型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の三種類に結晶からのスポットが観測された。410 °Cになると FeCO_3 のスポットが消え、スピネル型 Fe_3O_4 か $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とコランダム型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のスポットが残った。これは500 °Cまで加熱しても更なる変化は見られなかった。500 °C以上の温度で結晶が大きく動いてしまったため、データの収集に失敗した。

5.4.3 FeCO_3 の高温構造変化

炭酸鉄は室温において $R\text{-}3c$ の空間群を取る[12,13,17]。本実験でも同じ空間群を仮定した。そして温度の増加による結晶構造の変化と高温の同じ温度における時間変化を調べた。

FeCO_3 の結晶構造の温度依存性

$\text{FeCO}_3\text{_wj11}$ と $\text{FeCO}_3\text{_1_ht19}$ の格子定数、結合距離、O-Fe-O 角度と炭酸鉄の六方格子における酸素の x 座標の温度依存性を図 5.16～5.23 に示す。図 5.16 と図 5.20 から分かるように a 軸は 307 °Cまで時間と共に熱膨張してし、307 °C～358 °Cの間で収縮した。この収縮は 358 °C付近で脱炭酸が激しくなるからだと考えられ

る。c 軸は全温度領域において温度の増加と共に熱膨張する。サンプル FeCO₃_wj11 の C-O の結合距離は室温から 203 °C まで大きい変化は見られなかったが、203 °C 以上では温度と共に短くなる(図 5.17)。この減少は FeCO₃_1_ht19 の室温から 307 °C までの領域で再現された。Fe-O 結合距離は FeCO₃_wj11 において全温度領域で、FeCO₃_1_ht19 は室温から 307 °C の範囲内で温度の増加により熱膨張する。FeCO₃_1_ht19 は 358 °C おいて脱炭酸がかなり進行しているため、FeCO₃_wj11 と違うように見える。FeCO₃_wj11 も 358 °C で長い時間加熱すれば、FeCO₃_1_ht19 と同じ変化が見られると考えられる。表 5.5 に FeCO₃_wj11 の各温度における結晶学的データと TLS 解析の結果を示した。図 5.24 に FeCO₃_wj11 の C-O 結合長の TLS 補正ありと無の結果を Matkgraf ら[19]の CaCO₃ の結果と共に示した。CaCO₃ の C-O の距離も温度の上昇による O の熱振動が原因で見かけ上収縮するが、熱振動の補正をおこなうと温度の増加と共に伸びる結果になる。図 5.25 に FeCO₃_wj11 の Fe-O 結合距離と共に CaCO₃ の Ca-O の結合距離の温度依存性を示した。の本実験の FeCO₃ の結果は CaCO₃ の結果と似たような振る舞いをしている。図 5.25 に TLS 解析の L₁₁, L₃₃, T₁₁, T₃₃ の温度依存性を示した。

炭酸鉄における C-O の結合距離は a 軸長と酸素八面体の理想位置からの回転角度に依存する[20]。その関係は式(1)のようになる。

$$C-O = a (1 - 3\mu) / 3. \quad (1)$$

ここで μ は原子の位置のパラメーターで、酸素八面体の理想方位からの回転量をしめす。 $\mu = 1/3 - x$. x は炭酸鉄の六方格子における酸素の x 座標の値を示し、本実験では表 5.4 と 5.5 に示した O_x を 1 から引いた値($x = 1 - O_x$)となる。

Fe-O は式(2)によって得られる。

$$\text{Fe-O} = (a/3) [1 + 3\mu + 9\mu^2 + 0.5(1 + \eta)^2]^{1/2}. \quad (2)$$

ここで η は格子パラメーターで、軸率の理想パッキングからのずれの量を示す。 $\eta = (c / \sqrt{8} a) - 1$. FeCO₃_wj20 の各温度における μ と η の値を表 5.4 に示している。いずれも温度の増加と共に大きくなっている。図 5.18 と図 5.22 に O-Fe-O の角度を、図 5.19 と図 5.23 に酸素 x パラメーターの温度依存性を示す。FeCO₃_1_ht19 の 358 °C を除いていずれも温度の増加と共に小さくなる。つまり、酸素八面体の理想値からの歪みと回転が大きくなっている。これは C-O 温度の増加による収縮に直接関係していると考えられる。

FeCO₃ の結晶の高温における時間依存性

七個のサンプルに対して高温における格子定数の時間変化を調べた (表 5.1 を参考: FeCO₃_wj20、FeCO₃_1_ht5、FeCO₃_1_ht11、FeCO₃_1_ht15、FeCO₃_1_ht16、FeCO₃_1_ht18、FeCO₃_1_ht19)。a 軸と c 軸の時間変化を図 5.27～5.40 に示す。a 軸の高温における時間変化は二種類の結果に分かれた。FeCO₃_wj20 と FeCO₃_1_ht11 の a 軸は 255 °C 以上の温度において時間と共にはっきりとした収縮をしめした。ほかのサンプルは 255 °C (或いは 255 °C 以上) において時間の延長による収縮は FeCO₃_wj20 と FeCO₃_1_ht11 に比べ遥かに小さい。サンプルによって収縮幅にばらつきがある。このばらつきは温度の上げ方 (例えば室温で一点測定してから 255 °C で測定する、もしくは室温で何点か測定してから 255 °C で測定する)、サンプルの合成条件、結晶のサイズに関係ないことが確認できた。

図 5.11 に示したプリセッション写真の温度変化を見ると FeCO₃ の 300 反射よりも内側に Fe₃O₄ の 044 反射がある。つまり、FeCO₃ の a 軸は表面にできた Fe₃O₄ の引張り応力を受ける。温度が増加すると表面に Fe₃O₄ の膜が生成し、内部の

FeCO_3 が引っ張り応力を受け一旦大きく膨張するが、その後時間と共に平衡状態に近づく。これは FeCO_3 と Fe_3O_4 の結晶の方位関係からもよく説明できる。図 5.41 に FeCO_3 の SEM 写真とその右下の結晶に対応する結晶の模式図と晶壁の六方格子における方位を示した。 FeCO_3 結晶の自形は平行六面体の形をしており、しかも各辺の長さが等しいので、菱面体であり、その面は六方格子では(012)とこれに等価な面から構成されている。これを菱面体格子で表現すると晶癖は(110)ということになり、擬立方格子では(001)である(図 5.42)。最もわかりやすいのが擬似立方格子であり、擬似立方単位胞を囲む各面が FeCO_3 の晶癖となっている。各面は菱形で、その鋭角は約 78° である。SEM による結晶面角の実測値ともよく一致する。このやや歪んだ FeCO_3 擬似立方単位胞は、脱炭酸して生成する magnetite (Fe_3O_4) の立方晶単位胞とほぼ同一の方位関係をもつ。 Fe_3O_4 と FeCO_3 のスポットが同時に写っているプリセッションイメージの解析結果に基づく、 FeCO_3 の自形をもつ結晶表面に Fe_3O_4 が生成した場合は FeCO_3 結晶の $\{012\}_h$ と Fe_3O_4 の $\{001\}_{\text{fcc}}$ 面が界面を構成すると結論される。界面における両結晶のつながり方にはいくつかのケースが考えられる。しかし、Coincident Site lattice (CSL) 理論に基づいて格子点の最も多く重なるものが最も安定であると仮定すると、 Fe_3O_4 の $[110]_{\text{fcc}}$ 上の格子点が擬立方の $[1-10]_{\text{pc}}$ (すなわち三重六方の $[12-1]_h$) 上の格子点とほぼ一致する図 5.43 のような関係をもつと考えられる。このように、接合界面で両格子が $[110]_{\text{fcc}}$ on $(001)_{\text{fcc}}$ // $[12-1]_h$ on $(012)_h$ となるように重なるとき、 FeCO_3 には $[1-10]_{\text{fcc}}$ 方向に強い引張応力が働き、 Fe_3O_4 にはこれと逆に、 $[1-10]_{\text{fcc}}$ 方向に強い圧縮応力が働く。一方 $[110]_{\text{fcc}}$ には両結晶にかかる応力はゼロである。 FeCO_3 の三重六方格子ベクトルを界面の $(012)_h$ に射影すると、図 5.43 からわかるように、 c_h の射影は応力ゼロの方向を向いている。一方 a_h は引張応力方向に平行である。これが Fe_3O_4 生成時に a 軸が大きな引張応力を受けて伸びる理由と推定される。

なお、大きく引っ張られた後の a_h 軸長の時間の経過に伴う緩やかな減少は、接合界面近傍で生成するミスフィット転位の増加に伴う引張応力の緩和を示していると推定される。上述した a 軸の収縮幅のばらつきはミスフィット転移による結晶内部のひびの入り具合によると考えられる(5.4.5 章に示す SEM-EDS 分析では結晶内部にひびが明瞭に観測されている)。一方、 c_h の界面への射影成分は応力ゼロなので、 c 軸長の時間依存性がほとんど見られないという実験結果と整合する。

5.4.4 生成した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の格子定数の温度依存性

サンプル FeCO₃_wj20 の 462～826℃までのデータを $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ で構造解析を行った。各温度における結晶学データを表 5.6 に示す。得られた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の六方格子は母結晶(FeCO₃)のそれと結晶学的方位をほぼ共通にする軸関係をもつ格子とそれと obverse/reverse の関係を持つ双晶が存在する。462℃から温度の増加によ双晶の一つの成分が減り、単結晶になる傾向を示す。FeCO₃_wj20 から生成した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の格子定数と結合距離の温度依存性 Blake ら[21] の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の単結晶の構造解析で得た室温のデータと一緒にプロットして図 5.44～5.47 に示す。本実験で得られた格子定数の温度依存性から Blake らの室温のデータより大きい値を示し、高温で熱膨張していることを意味している。一方、本実験で得られた炭酸鉄の格子定数の温度依存性は直線性が悪い。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は 650℃付近で反強磁性から常磁性へ相転移相転移することが Neel[22]によって報告されている。この温度付近で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の格子定数は熱膨張の異常が観測された報告[23,24]もある。本実験ではこの相転移点付近では細かく測定を行っておらず、詳しいデータはないが、格子定数の温度直線性悪さはこの相転移に関係していると考えられる。5.4.5 に述べる DTA 分析の結果でも $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の相転移が確認されている。

Fe_3O_4 (或いは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)の回折スポットの数が少なく、回折スポットも非常に弱い
ため APEX II のソフトウェアによる Fe_3O_4 (或いは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)の解析はできなかった。

5.4.5 FeCO_3 の脱炭酸反応の考察

5.2 に既往報告された FeCO_3 の熱分解反応について述べた。図 5.11 を見ると本実験では FeO の回折スポットは確認されなかった。これは 570°C 以下で FeO が不安定で、生成した後すぐ Fe_3O_4 に分解した可能性がある。また、 358°C で生成した Fe_3O_4 の回折スポットは昇温過程 826°C まで加熱しても増減が確認されなかった。つまり、炭酸鉄の一部が Fe_3O_4 へ変化し、生成した Fe_3O_4 はさらに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ へ変化しないと考えられる。しかし、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ になっているかもしれない。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は直接 FeCO_3 から生成していると考えられる。本研究における FeCO_3 の合成を行った、東京都市大学の江場研の FeCO_3 の N_2 ガス雰囲気での DTA-TG のデータを図 5.48 に示す。 $310\sim 500^\circ\text{C}$ の間で質量の明瞭な減少と大きい吸熱ピークが現れた。この温度範囲で脱炭酸が進行していると考えられる。脱炭酸後昇温過程の 575°C 付近と降温過程の 675°C 付近にそれぞれ Fe_3O_4 の磁気相転移と考えられる吸熱ピーク、及び $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の磁気相転移だと考えられる発熱ピークが現れた。しかし降温過程の 575°C 付近では Fe_3O_4 の磁気相転移による吸熱ピークはなかった。この結果から炭酸鉄は脱炭酸して Fe_3O_4 を生成し、 1000°C まで過熱しているうちに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ へ変化することが考えられる。これは本実験で生成した Fe_3O_4 が高温まで残ることと $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は直接炭酸鉄から生成しているという結果と少し違う。この原因として、本実験は DTA-TG 測定に比べ一つの温度における測定時間はかなり長い
ため、比較的低温で脱炭酸が進行し、またゆっくりとしたトポタクティックな反応が起きたからだと考えられる。また DTA の 1000°C に比べ本実験は 826°C までしか過熱していないため Fe_3O_4 が残る可能性も考えられる。

前述べたように炭酸鉄の透明な結晶は高温で表面から黒色に変わり、まず

Fe_3O_4 (或いは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) の回折スポットが現れ、次に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折スポットが現れる。この結果から FeCO_3 は高温において表面から熱分解し始め、表面ではスピネル型 Fe_3O_4 (或いは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) が生成し、内部はコランダム型の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ になることが考えられた。Ar ガス雰囲気中で加熱した結晶をカッターナイフで切り、断面が上向きになるようにカーボンペーストで真鍮の試料台上に固定し、SEM-EDS 分析を行った。図 5.49 に示した四つの結晶の水色の四角の位置で EDS のエリア分析を行った。それぞれの組成比を表 5.7 に示した。図 5.49 (b) の結晶を除いて結晶表面ではおよそ $\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1$ となり、結晶の内部では $\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1.5$ に近い値となった。図 5.49 (b) の表面と内部の組成は近い値を示している。これは測定可能な結晶表面の面積が狭い、また内部の粒子が表面についてしまったことが考えられる。図 5.50 に図 5.49(c) の結晶の表面と内部の SEM 像を示した。結晶の表面は多孔質、又は割れ目が入っているのに対して、結晶の内部は $50\mu\text{m}$ 前後の粒子の塊になっていると考えられる。図 5.51 に Ar ガス雰囲気中で加熱した結晶をカッターナイフで切った断面の顕微鏡写真を示した。結晶の内部は赤色となり、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であることが分かる。表面付近は黒色を示し、 Fe_3O_4 の可能性が考えられる。

カッターナイフで切った断面の凹凸が大きいため、FIB を用いて結晶を切断し、断面に対しても SEM-EDS 観察を行った。その断面の SEM 像を図 5.52 と 5.58 (コンポ像) に示した。図 5.53 と 5.60 は結晶の表面付近の SEM 像である。結晶の表面付近では密度が比較的高い、内部ではスカスカとなっていることが分かる。結晶中心のスカスカな構造は図 5.55 と 5.59 からよく分かる。結晶の内部では表面から比較的に近いところにひびが沢山入っている。これらのひびは Fe_3O_4 の生成による炭酸鉄の a 軸の過剰膨張を緩和させると考えられる。結晶の中心部は表面付近に比べ均一のスカスカな構造をとっており、ひびが少ない。一方所々に穴

が出来ている。図 5.57 の左に示した顕微鏡写真では結晶の内部は赤色($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)で、表面は黒色(Fe_3O_4 の可能性がある)であることが分かる。図 5.55 にマッピングの結果を示した。図 5.64～5.67 のマッピングの結果から結晶の表面付近約 $1\mu\text{m}$ の厚さにおいて炭素が多いことが分かる。表 5.8 に図 5.56 のマッピングの結果から計算させた EDS エリア分析の結果を示し、表 5.9 は図 5.57 の右の写真に示した水色の四角のところの EDS 分析の結果となっている。表 5.10 と 5.11 にそれぞれ図 5.62 と 5.63 の青色で示した所で EDS 分析を行った結果を示した。いずれも Fe と O の比率ははっきりとした差が見られなかった。

次に本実験で起きている脱炭酸反応について考えて見よう。

Fe_3O_4 が出る場合

FeCO_3 が熱分解してまず FeO が生成すると考えられる。 FeO が 570°C 以下で不安定で、 Fe_3O_4 と $\alpha\text{-Fe}$ に分解する[25]。これを反応式で表せると(1)と(2)のようになる。



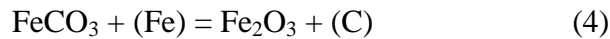
(1)と(2)をまとめると(3)のようになる。



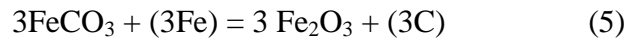
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が出る場合

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: $a=5.03$, $c=13.75$, $V=302$, $Z=6$, すなわち Fe_2O_3 一分子あたり 50 \AA^3 の体積をもつ。これは、 FeCO_3 の一分子体積に相当。すなわち密度的には FeCO_3 の 6 分子体積 293 \AA^3 あたり Fe_2O_3 が約 4 分子存在。

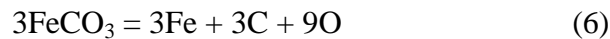
もし FeCO_3 が脱炭酸して $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ になるとしよう。単位体積あたりの原子数は変わらないとすると、 49 \AA^3 あたり次の反応が起きる。



あるいは FeCO_3 の 3 分子分の体積 (150 Å) を基準にすると次の反応が起きる。



ここで(3Fe)は系外からやってきて、(3C)は系外に排出される。構造的には FeCO_3 から C が抜けて代わりに Fe が入るだけで、O の出入はない。Fe がやってくるといっても、この Fe はどこかの FeCO_3 が壊れて出てきたものである。隣の分子かもしれない。



(12)と (13) の両辺について和をとると、



ここで、 $6\text{C} + 10\text{O}$ は $3\text{CO}_2 + 3\text{CO}$ と置き換えることができよう。すなわち全体として次の反応を意味する。この場合、C 一個につき $9/6=3/2$ 個の O が系外に排出。



左辺は結晶体積約 300 Å^3 ，右辺は結晶体積約 151 Å^3 すなわち約半分である。つまりスカスカの結晶になっていることが考えられる。反応式(3)と(8)は本研究における脱炭酸の反応だと考えられる。

グレアムの法則 (Graham's Law of effusion)によると流出速度(Rate of effusion, R)の二乗は流出ガスの分子量(M)に反比例する(なお、diffusion は拡散、effusion は orifis(細孔)から流出の意味)。(Source, for example: Brown, Theodore L., H. Eugene LeMay, Jr. and Bruce E. Burston, *Chemistry: The Central Science*, Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, Inc., 1994)

これを CO および CO_2 分子について当てはめると、CO の分子量は 28， CO_2 の分子量 : 44 なので

$$\left(\frac{R_{CO}}{R_{CO_2}}\right) = \left(\frac{M_{CO_2}}{M_{CO}}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{44}{28}\right)^{\frac{1}{2}} = 1.25 \quad (16)$$

すなわち CO ガス分子の細孔流出速度は CO₂ 分子よりも約 25%早い。したがって FeCO₃ 内部での脱炭酸は細孔から CO 分子を系外へより多く排出できる反応のほうが進捗しやすいと考えられる。炭酸鉄の熱分解の反応式(10)と(15)をみると、Fe₂O₃ を生成する CO/CO₂ 比が大きい(15)式の化学反応のほうが、結晶内部での脱炭酸反応においてより有利と思われる。これは実験結果と整合する。

分子サイズから見た場合球形を仮定した分子の大きさは粘性(viscosity, η)あるいは第 2 ビリアル係数(2nd virial coeff., B)から推定されている。(Source: *Tables of Physical & Chemical Constants* (16th edition 1995). 2.1.4 Hygrometry. Kaye & Laby Online. Version 1.0 (2005) www.kayelaby.npl.co.uk, Sect. 2.2.4.)

CO₂ : 3.90 Å (from η), 4.07 Å (from B)

CO : 3.71 Å (from η), 3.76 Å (from B)

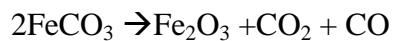
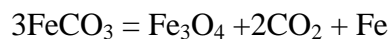
これを見ると、CO のほうが CO₂ より約 8%小さい。FeCO₃ の結晶内部の脱炭酸過程で細孔を経由して排ガスが進行するとき、細孔の大きさがもしこれら分子径に近い場合は、分子径のより小さな CO のほうが系外に排出されやすい。このことも、結晶内部では(15)式に従ったヘマタイト生成の有利さを示唆している。

Cambridge 大学の TLP-library のエリンガム図計算表(Adobe Flash)を利用して Fe から FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ に酸化するときのエリンガム線図を計算した http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/index.php 結果を図 5.49 に示す。この図を見ると図内の全領域で Fe₃O₄ の標準生成ギブスエネルギーが 20-30kJ/mole ほど低くなっており、200℃付近で FeCO₃ から脱炭酸を起こして最初に結晶化する酸化鉄の組成は Fe₃O₄ であることの妥当性がうかがわれる。

まとめ

本研究では炭酸鉄の高温挙動をその場観察し、高温における炭酸鉄の高温構造変化と脱炭酸及び脱炭酸による生成物質について調べた。炭酸鉄の結晶は 255 °C 付近からじわじわと透明から黒へ色の変化が起きた。358 °C において 4 時間、255 °C においておよそ 30~60 時間加熱したサンプルとからスピネル型 Fe_3O_4 (或いは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) の弱い回折スポットが観測され、温度の増加により強くなる。しかし、 Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は同じ構造を取っており、格子定数も非常に近いため、X 線回折測定から区別することが難しかった。358 °C 付近からコランダム型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折スポット現れた。463 °C において 4 時間、410 °C で 12 時間加熱したサンプルでは炭酸鉄のスポットが完全に消え、スピネル型 Fe_3O_4 (或いは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) とコランダム型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が共存するようになった。これより高温においては更なる変化は確認されなかった。炭酸鉄の脱炭酸の進行は温度と時間に関係していることが分かった。生成したスピネル型 Fe_3O_4 (或いは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) とコランダム型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の反射を用いて母結晶との方位関係を求めた。生成した酸化鉄と母結晶とのトポタクティックな方位関係を明らかにした。これらのトポタクティックな方位関係は酸素のパッキングからよく説明された。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であることが X 線回折実験、結晶表面と内部の EDS—SEM 分析と過熱された結晶の断面の表面と内部の色の違いから、結晶の表面ではスピネル型 Fe_3O_4 (或いは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) が生成し、結晶の内部ではコランダム型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であることが確認された。結晶構造の観点からこれらの脱炭酸メカニズムについて検討し、本研究では以下の反応が起きている可能性を見出した。



グレアム法則、分子サイズとエリンガム線図から表面と内部での反応の違いを検討し、妥当性を説明した。

FeCO_3 の高温に置ける高温構造増変化を調べ、高温において a 軸が時間と共に収縮することが初めて分かった。また、この時間変化は結晶の表面に生成した Fe_3O_4 と内部の FeCO_3 への引っ張り応力に起因することが分かった。

生成したコランダム型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ について構造回折を行い、格子定数の温度変化を調べた。得られたコランダム型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の格子定数と結合距離は Blake らの室温と合理性があることが分かった。

第五章の参考文献

- [1] 牛越憲治、神戸製鋼技報, **47**, 3 (1997) 13-16
- [2] 江場 宏美、桜井 健次、特開 **2007-75773**(P2007-75773A)
- [3] H. E. Powell, “Thermal Decomposition of Siderite and Consequential Reactions”,
U.S. Department of Interior, Bureau of Mines, Report of Investigations 1-44
- [4] C. Liang, N. Alexandra, *Amer. Min.*, **79** (1994) 921-929
- [5] G. H. Rau, *Energy Conv. Manag.* **45** (2004) 2143-2152
- [6] S. H. XUAN, L.Y. Hao *Cry. Growth & Design* **7** (2007) 430-434
- [7] H. Effenberger, K. Mereiter, J. Zemmann, *Zeits. Kris.*, **156** (1981) 233-243
- [8] David M. Sherman, *Amer. Mine.*, 94 (2009) 166-171
- [9] N. Floquet, J. C. Niepce, *J. Mater. Scien.* **12** (1977) 1052-1054
- [10] H. E. KISSINGER, H. F. Mcmurdie, B. S. Simpson, *J. Am. Ceram. Soc.* **39** (5)
(1956) 168-172
- [11] P. K. GALLAGER, S. St. J. Marne, *Thermochimica Acta* **43** (1981) 235-267
- [12] J. D. Bernal, F. R. S., D. R. Dasgupta, A. L. Mackay, *Cly Mine. Bull.* **4** (21) (1959)
15-29
- [13] D. R. Dasgupta, *Indi. Asso. Culti. Science* **35** (1961) 401-419
- [14] H. Leep, *Amer. Min.* **42** (1957), 679-681
- [15] M. E. Fleet, *Acta Cryst.* **B37** (1981) 917-920
- [16] S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (51) (2009)
18299-18303

- [17] F. Jiao, J. C. Jumas, M. Womes, A. V. Chadwick, A. Harrison, P. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **128**(39) (2006) 12905-12909
- [18] K. D. Oh, H. Moricawa, S. Iwai, M. Akao, *Ceram. Soc. Jpan.Yogyo-Kyokai-Shi* **88**
- [20] H. D. Megaw, “*Cryatal Structures: A Working Approach*” W.B Saunders Company, Philadelphia, London, Tornto, 1973
- [21] R. L. Blake, R. E. Hessevick, *Amer. Miner.* **51** (1966) 123-129
- [22] L. Neel, *Ann. Phys. Paris*, **12** (1949) 249-
- [23] T. Saito, *Bull. Chem. Soc.Japan*, **38**(1965) 2008–2009
- [24] B.T.M. Willis and H.P. Rooksby, *proc. Phys. Soc.* **65B** (1952) 950-954
- [25] 田中浩三, 清山哲郎, 笛木和雄 「金属酸化物と複合酸化物 調製・物性・構造・触媒作用・無機材料との関連」 講談社サイエンティフィク (1978) 242-253

表 5.1. 各サンプルの実験条件

サンプル名	合成条件	2 θ _max(°)	スキャン 幅	露光時間 (秒)	一回の測定にか かる時間(hour)	測定した最 高温度(°C)	実験目的
FeCO ₃ _wj20	②	60	0.3	5	6	826	時間変化
FeCO ₃ _1_ht5	①	60	0.3	5	6	307	時間変化
FeCO ₃ _1_ht11	①	60	0.3	5	6	255	時間変化
FeCO ₃ _1_ht15	①	60	0.3	5	6	255	時間変化
FeCO ₃ _1_ht16	①	60	0.3	5	6	255	時間変化
FeCO ₃ _1_ht18	①	60	0.3	5	3	255	時間変化
FeCO ₃ _1_ht19	①	60	0.3	5	3(12)	255(826)	時間変化(温度依存性)
FeCO ₃ _wj11	①	60	0.3	5	4	462	温度依存性

注: FeCO₃_1_ht19は室温～255 °C－室温の順に各温度で3時間測定を繰り返し、その後に室温から826 °Cの間のいくつかの温度で12時間測定を行った。

表 5.2 FeCO₃ の結晶学データ_過去の報告と本実験で得られた結果

Crystal data	100678-ICSD	Present study [*]
Temperature (°C)	Room temperature	
a/ Å	4.6916(4)	4.6991(6)
c/ Å	15.3796(16)	15.361(3)
V/ Å ³	293.17	293.76(7)
Z	6	
Crystal system	trigonal	
Space group	R -3 c	R -3 c
Number of reflections		103
R _I	0.013	0.017

*1はFeCO₃_wj11の室温のデータ

表 5.3 FeCO₃ における室温実験の結果

	サンプル名	スキャン幅(°) / 露出時間(s)	2 θ / 測定時間 (h)	R1/反射数	a (Å)	c (Å)	密度 (g/cm ³)
①	FeCO ₃ _1_ht5	0.3 / 5	100° / 16	2.62 / 293	4.6963(1)	15.3632(4)	3.934
	FeCO ₃ _1_9	0.3 / 10	100° / 12	2.40 / 306	4.6964(1)	15.3634(4)	3.934
	FeCO ₃ _1_10	0.3 / 5	60° / 3	1.93 / 100	4.6945(1)	15.3610(5)	3.933
②	FeCO ₃ _wj11	0.3 / 5	60° / 4	2.21 / 103	4.6999(3)	15.3559(12)	3.930
	FeCO ₃ _w20	0.3 / 5	60° / 6	1.66 / 103	4.7006(1)	15.3558(3)	3.928

表 5.4. FeCO₃_wj20 の各温度における結晶学データ

Tem. (°C)	R1/refs*1	<i>a</i>	<i>c</i>	Fe-O	C-O
23	1.44/102	4.7006(1)	15.3558(3)	2.1449(7)	1.291(2)
255	1.42/102	4.7073(1)	15.4288(5)	2.1524(7)	1.289(1)
255	1.54/103	4.7067(1)	15.4277(4)	2.1521(8)	1.289(2)
255	1.56/102	4.7062(1)	15.4275(4)	2.1527(8)	1.287(1)
255	1.51/101	4.7059(1)	15.4265(4)	2.1522(7)	1.288(1)
255	1.47/101	4.7055(1)	15.4268(4)	2.1519(7)	1.288(1)
255	1.48/102	4.7053(1)	15.4267(4)	2.1520(7)	1.288(1)
255	1.51/0.2	4.7049(1)	15.4261(4)	2.1525(8)	1.287(1)
255	1.54/102	4.7047(1)	15.4261(4)	2.1518(7)	1.288(1)
255	1.38/100	4.7046(1)	15.4262(4)	2.1521(7)	1.287(1)
307	1.67/100	4.7061(1)	15.4429(4)	2.1544(8)	1.285(2)
307	1.51/101	4.7053(1)	15.4425(4)	2.1535(8)	1.286(1)
307	1.67/100	4.7049(1)	15.4425(4)	2.1539(8)	1.285(1)
307	1.71/100	4.7047(1)	15.4425(4)	2.1531(9)	1.287(2)
307	1.49/101	4.7046(1)	15.4424(4)	2.1529(8)	1.287(2)
307	1.84/100	4.7044(1)	15.4424(4)	2.1536(9)	1.285(2)
358	1.80/98	4.7055(2)	15.4605(6)	2.1550(9)	1.285(2)
358	2.02/95	4.7038(3)	15.4568(13)	2.1540(11)	1.286(2)
358	1.82/97	4.7032(2)	15.4601(8)	2.1547(10)	1.284(2)
358	1.83/96	4.7035(2)	15.4574(8)	2.1536(10)	1.286(2)
358	2.09/95	4.704(3)	15.4494(15)	2.1536(10)	1.286(2)
358	2.73/91	4.7036(4)	15.4515(16)	2.1539(13)	1.285(3)

*1Number of independent reflections used for refinement

酸素のX座標と各原子の温度因子

Tem. (°C)	O _x	Fe _{U11}	C _{U11}	O _{U11}	μ	η
23	0.7254(3)	0.0099(3)	0.011(1)	0.0121(5)	0.0587	0.1550
255	0.7261(3)	0.0148(3)	0.015(1)	0.0158(5)	0.0595	0.1588
255	0.7261(3)	0.0150(3)	0.016(1)	0.0166(6)	0.0594	0.1589
255	0.7264(3)	0.0149(3)	0.015(1)	0.0156(5)	0.0598	0.1590
255	0.7263(3)	0.0148(3)	0.014(1)	0.0160(5)	0.0596	0.1590
255	0.7262(3)	0.0150(3)	0.015(1)	0.0159(5)	0.0595	0.1591
255	0.7263(3)	0.0149(3)	0.014(1)	0.0157(5)	0.0596	0.1592
255	0.7265(3)	0.0150(3)	0.014(1)	0.0161(5)	0.0599	0.1592
255	0.7263(3)	0.0149(3)	0.015(1)	0.0158(5)	0.0596	0.1593
255	0.7264(3)	0.0146(3)	0.015(1)	0.0153(5)	0.0598	0.1593
307	0.7269(3)	0.0159(3)	0.016(1)	0.0174(6)	0.0602	0.1602
307	0.7266(3)	0.0158(3)	0.016(1)	0.0171(6)	0.0599	0.1603
307	0.7268(3)	0.0162(3)	0.016(1)	0.0171(6)	0.0601	0.1604
307	0.7265(4)	0.0159(3)	0.015(1)	0.0171(6)	0.0598	0.1605
307	0.7264(3)	0.0160(3)	0.016(1)	0.0165(6)	0.0597	0.1605
307	0.7268(4)	0.0158(3)	0.014(1)	0.0171(6)	0.0601	0.1606
358	0.7268(4)	0.0180(3)	0.017(1)	0.0188(6)	0.0602	0.1616
358	0.7267(5)	0.0184(3)	0.018(1)	0.0189(8)	0.0600	0.1618
358	0.7270(4)	0.0188(3)	0.018(1)	0.0198(7)	0.0603	0.1622
358	0.7265(4)	0.0190(3)	0.017(1)	0.0203(8)	0.0599	0.1619
358	0.7266(4)	0.0185(3)	0.017(1)	0.0192(8)	0.0600	0.1612
358	0.7268(6)	0.0185(5)	0.017(2)	0.0180(10)	0.0601	0.1614

表 5.5 FeCO₃_wj11 の各温度における結晶学的データと TLS 解析の結果

tem (°C)	T (K)	a	c	O _x	C-O uncorr*	C-O corrd**
24	297	4.6991(6)	15.3613(25)	0.7258(3)	1.288(2)	1.293(2)
100	373	4.7022(3)	15.3826(12)	0.7259(3)	1.289(2)	1.294(2)
152	425	4.7037(2)	15.396(8)	0.7261(3)	1.289(2)	1.295(2)
203	476	4.7057(2)	15.4140(7)	0.7257(4)	1.291(2)	1.297(2)
255	528	4.7073(2)	15.4322(7)	0.7264(4)	1.288(2)	1.295(2)
307	580	4.7078(2)	15.4491(8)	0.7267(4)	1.287(2)	1.293(2)
358	631	4.7061(2)	15.4659(9)	0.7268(5)	1.286(2)	1.292(2)

* 補正無、** TLS 補正したデータ

各温度におけるCとO原子の温度因子

温度(°C)	温度因子	C _{U11}	C _{U22}	C _{U33}	C _{U23}	C _{U13}	C _{U12}	C _{ueq}
		O _{U11}	O _{U22}	O _{U33}	O _{U23}	O _{U13}	O _{U12}	O _{ueq}
24		0.0129(12)	0.0129(12)	0.0099(17)	0	0	0.0065(6)	0.0120(8)
		0.0127(6)	0.0151(8)	0.0183(8)	-0.0017(6)	-0.0009(3)	0.0076(4)	0.0151(4)
100		0.0143(12)	0.0143(12)	0.0094(16)	0	0	0.0072(6)	0.0127(8)
		0.0141(6)	0.0154(9)	0.0208(8)	-0.0024(7)	-0.0012(3)	0.00771(44)	0.0166(4)
152		0.0148(12)	0.0148(12)	0.0112(16)	0	0	0.0074(6)	0.0136(8)
		0.0147(6)	0.0172(9)	0.0228(8)	-0.0026(6)	-0.0013(3)	0.0086(4)	0.0179(4)
203		0.0142(12)	0.0142(12)	0.0131(17)	0	0	0.0071(6)	0.0138(4)
		0.0160(7)	0.0186(9)	0.0255(9)	-0.0024(7)	-0.0012(4)	0.0093(5)	0.0197(4)
255		0.0151(12)	0.0151(12)	0.0134(16)	0	0	0.0076(6)	0.0145(8)
		0.0169(6)	0.0200(9)	0.0271(8)	-0.0025(7)	-0.0013(3)	0.0100(5)	0.0210(4)
307		0.0174(13)	0.0174(13)	0.0143(16)	0	0	0.0087(6)	0.0164(8)
		0.0173(7)	0.0194(10)	0.0286(9)	-0.00248(7)	-0.0012(4)	0.0097(5)	0.0215(4)
358		0.0170(14)	0.0170(14)	0.0174(20)	0	0	0.0085(7)	0.0171(9)
		0.020(8)	0.0206(12)	0.0301(11)	-0.0033(9)	-0.0017(4)	0.0103(6)	0.0235(5)

TLS 解析の結果

L ₁₁	L ₃₃	T ₁₁	T ₃₃
0.00503(40)	0.00174(27)	0.01221(23)	0.00994(58)
0.00685(22)	0.00089(15)	0.01393(13)	0.00942(31)
0.00697(33)	0.00178(23)	0.01419(20)	0.01124(46)
0.00744(29)	0.00234(21)	0.01474(18)	0.01307(41)
0.00829(26)	0.00269(19)	0.01558(16)	0.01339(36)
0.00862(29)	0.00147(22)	0.01691(18)	0.01434(41)
0.00771(93)	0.00126(71)	0.01854(58)	0.01738(126)

表 5.6. FeCO₃_wj20 の 462 °C 以上のデータを α -Fe₂O₃ で構造解析を行った結果

Temp. (°C)	R1/refs	BASF1 ^{*1}	<i>a</i>	<i>c</i>	Fe-O
462	9.8/63	0.24	5.0586(6)	13.7977(21)	1.951(6)
514	6.8/85	0.13	5.0619(5)	13.8162(20)	1.954(4)
618	6.1/63	0.07	5.0732(10)	13.8297(35)	1.956(4)
826	7.5/77	0.03	5.0870(13)	13.8400(44)	1.961(4)

*1 双晶の割合

各温度における原子座標と温度因子

Temp. (°C)	Fe _z *	O _x **	Fe_Ueq	O_Ueq
462	0.3552(2)	0.693(2)	0.026(2)	0.027(5)
514	0.3552(2)	0.694(1)	0.023(1)	0.021(3)
618	0.3554(1)	0.693(1)	0.022(1)	0.024(3)
826	0.3554(1)	0.694(1)	0.024(1)	0.028(3)

* Feのz座標の値, ** Oのx座標の値

表 5.7 Ar ガス雰囲気中で加熱した FeCO₃ の結晶表面と内部の EDS の結果

結晶(図1)	結晶の内部(四角形の番号)	Fe:O:Cの組成	結晶の表面(四角形の番号)	Fe:O:Cの組成
(a)	007	28.17 : 52.46 : 19.37	006	42.71 : 43.33 : 13.96
(b)	009	32.43 : 55.82 : 11.75	008	29.97 : 52.74 : 17.29
(c)	011	30.97 : 56.66 : 12.37	010	44.70 : 34.84 : 20.46
	012	30.44 : 49.90 : 19.67		
(d)	013	24.62 : 50.87 : 24.51	014	41.43 : 44.95 : 13.61
	015	28.66 : 49.61 : 21.73		

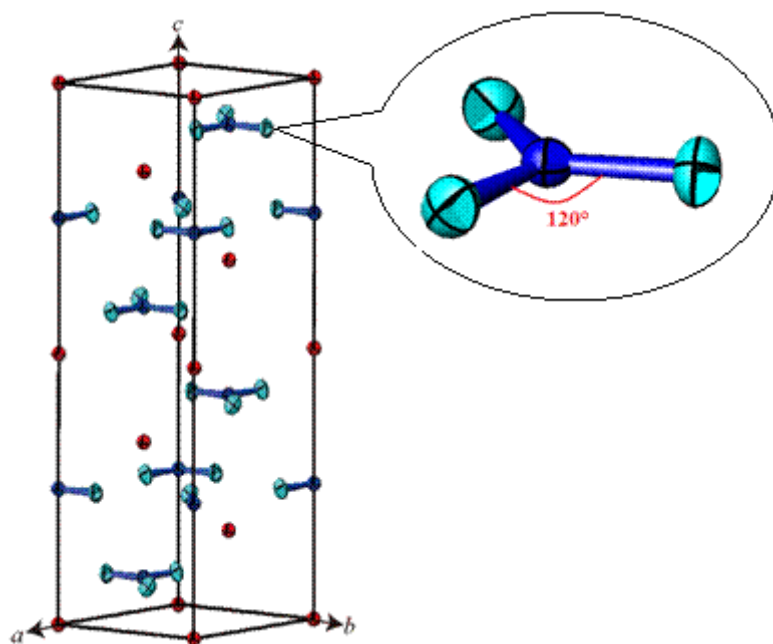


図 5.1. FeCO_3 の結晶構造 ($R\bar{3}c$)
 FeCO_3 中の CO_3^{2-} 分子は sp^2 混成に基づいて
 C を中心に平面正 3 角形をしている。

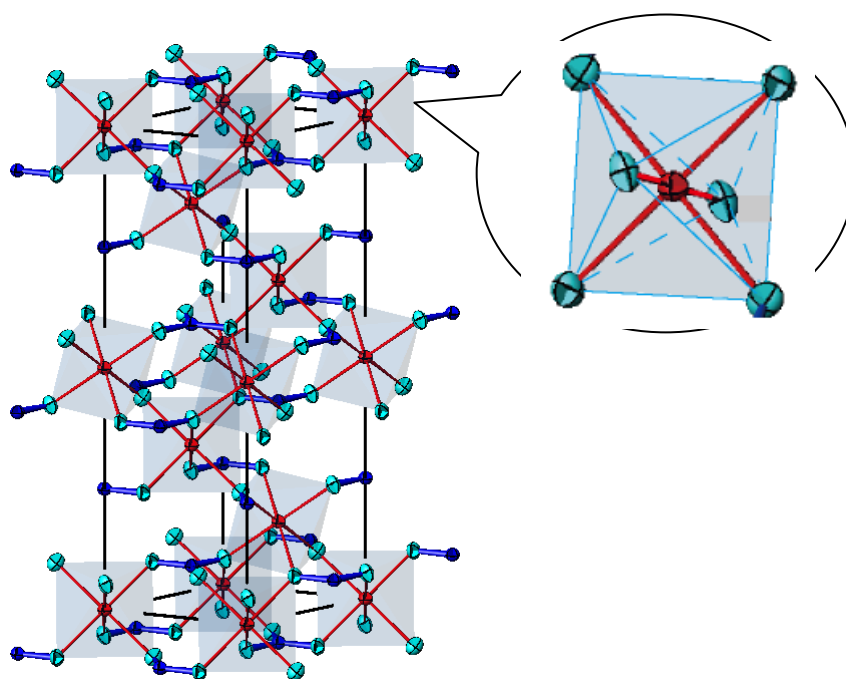
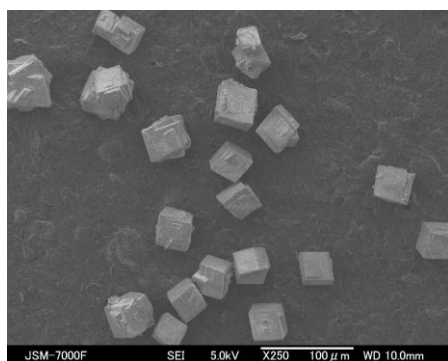
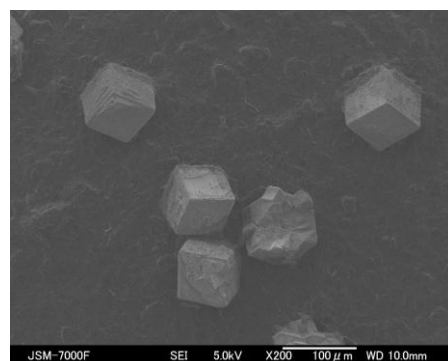


図 5.2. FeCO_3 の結晶構造 ($R\bar{3}c$)
 O 原子は Fe 原子の周囲に 6 配位して、
 FeO_6 の八面体を構成している

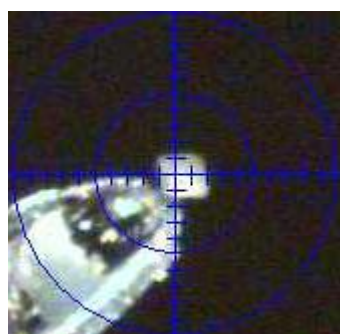


(a)



(b)

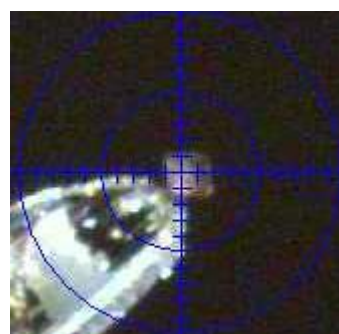
図 5.3 二種類の条件で合成された FeCO_3 結晶の SEM 写真 (a) : 合成条件①の結晶。(b) : 条件②の結晶の結晶が 800 °C まで加熱され、脱炭酸した結晶。加熱前後の結晶のサイズに変化はなかった。



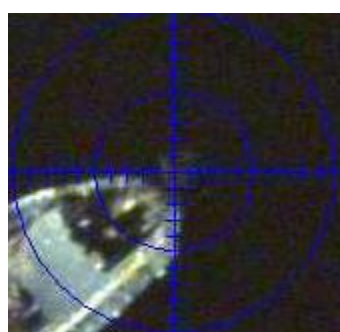
(a) RT



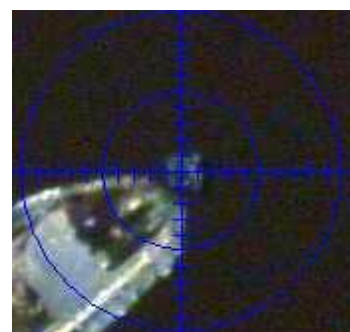
(b) 255 °C



(c) 307 °C_start

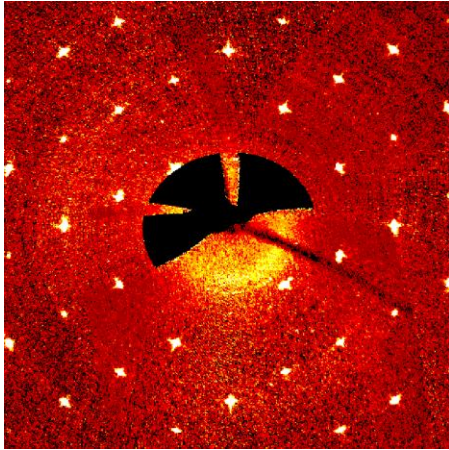


(d) 307 °C_end

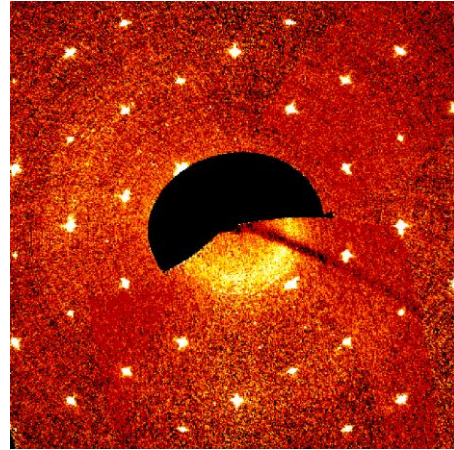


(e) 462 °C_end

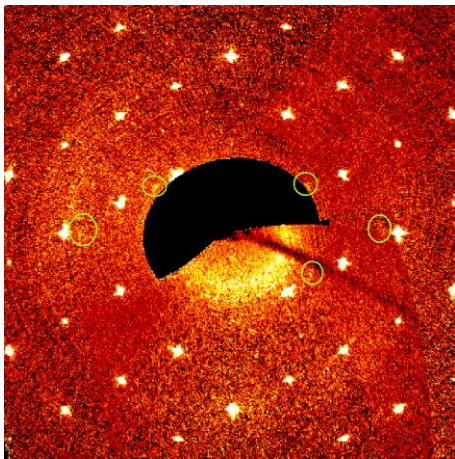
図 5.4. $\text{FeCO}_3\text{_{wj11}}$ の各温度における結晶の写真
255°C 付近から温度の増加によって結晶の色がだんだん黒くなる。



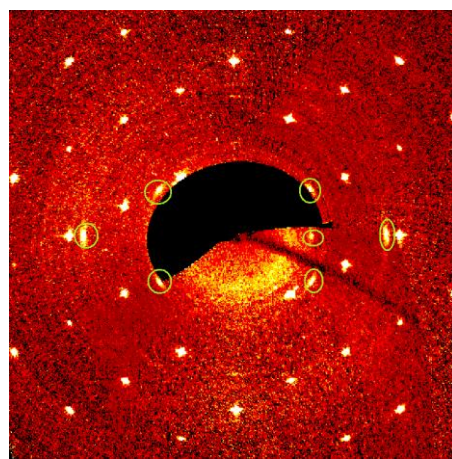
(a) RT



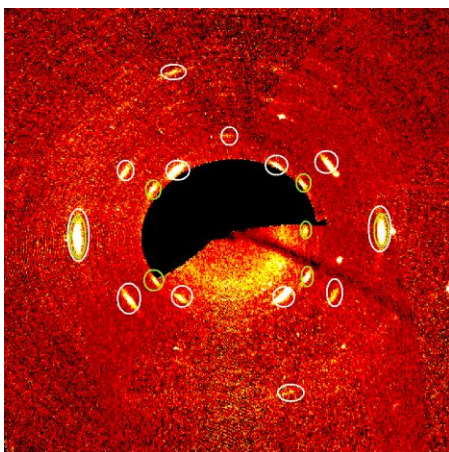
(b) 255 °C



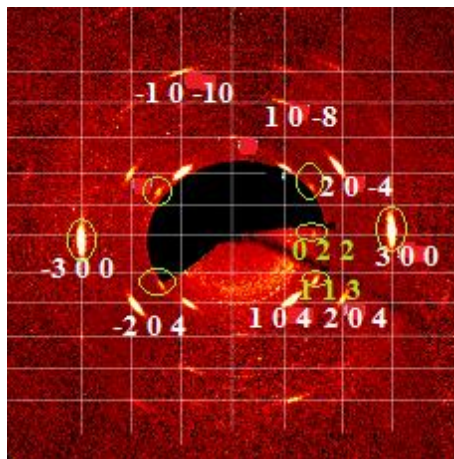
(c) 307 °C



(d) 358 °C



(e) 410 °C



(f) 462 °C

図 5.5. $\text{FeCO}_3\text{-wj11}$ の各温度における $h0l$ 面のプリセッション写真

307 °Cからスピネル型 Fe_3O_4 か $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のスポット(緑丸)が現れた。410 °Cからコランダム型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (白丸)も現れ始め、462 °Cでは炭酸鉄の回折スポットが消えた。

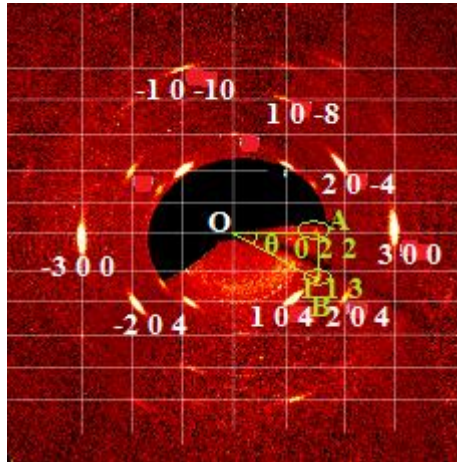


図 5.6. $\text{FeCO}_3_{\text{wj11}}$ の 462°C の $h0l$ 面。
 緑色で示した 022 と 113 反射は Fe_3O_4 の回折反射である。

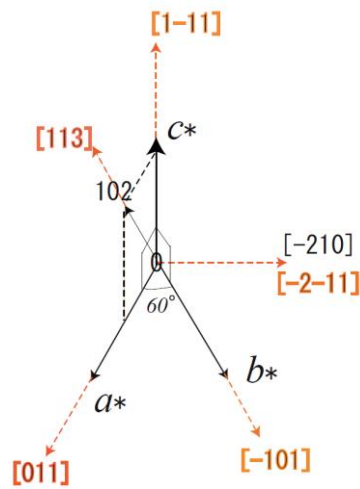


図 5.7. FeCO_3 と Fe_3O_4 の逆空間における方位関係
 黒色は FeCO_3 、オレンジ色は Fe_3O_4 の反射である。

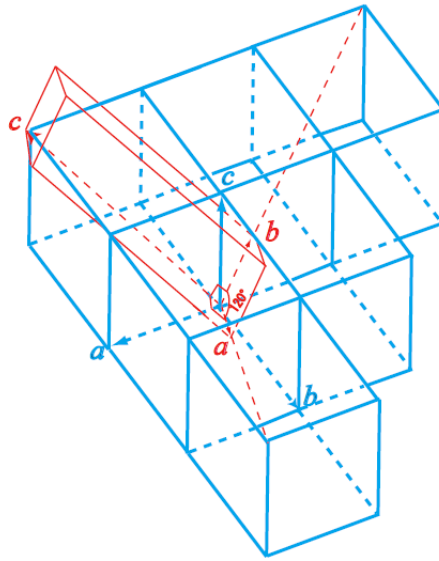


図 5.8. FeCO_3 と Fe_3O_4 の実空間における方位関係
赤は FeCO_3 、青は Fe_3O_4 の格子である。

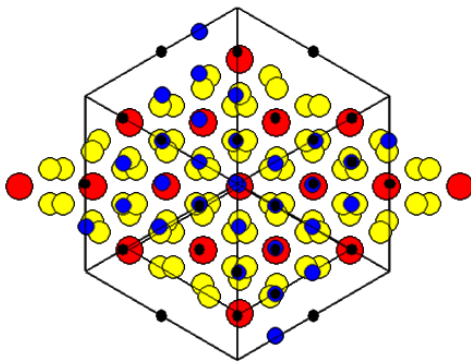


図 5.9. Superposition of FeCO_3 along [001] and Fe_3O_4 (or $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$) along [1-11]: Atom colors: O (yellow), Fe (red) for FeCO_3 ; O (blue), Fe (black) for Fe_3O_4 .

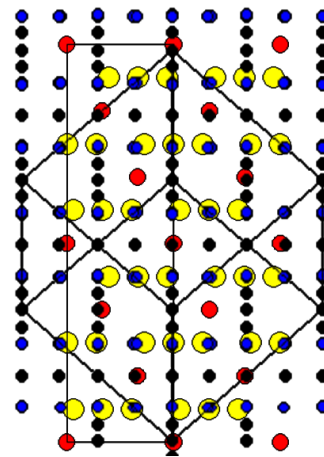
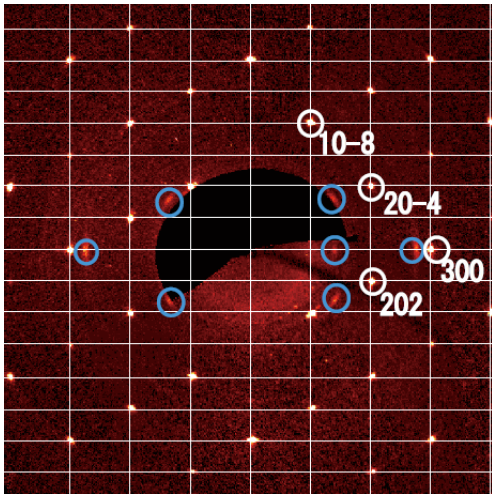
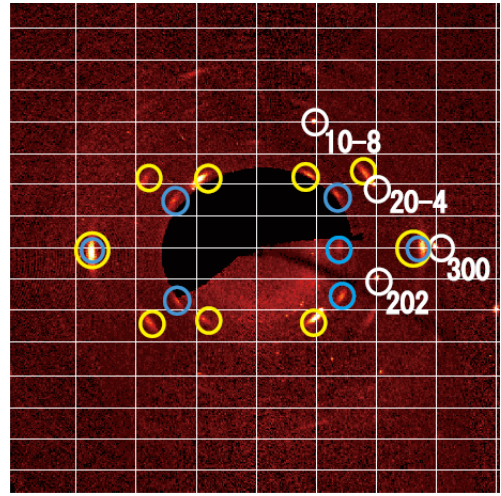


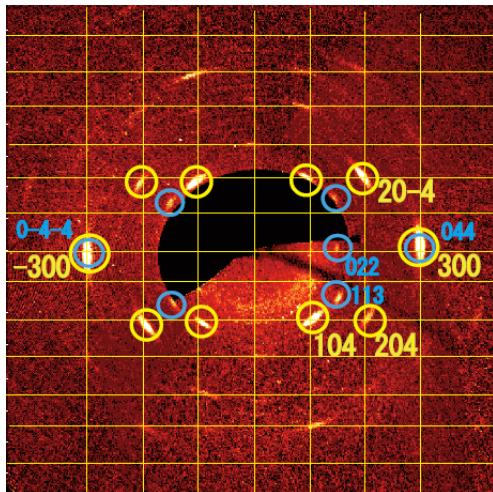
図 5.10. Superposition of FeCO_3 along [010] and Fe_3O_4 (or $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) along [-2-11]. Atom colors: O (yellow), Fe (red) for FeCO_3 ; O (blue), Fe (black) for Fe_3O_4 .



(a) 358 °C



(b) 410 °C



(c) 462 °C

图 5.11. The $(h0l)^*$ sections of the reciprocal space of the FeCO_3 parent phase at 358 (a), 410 (b) and 462 °C (c). Encircled diffraction spots in blue and yellow are spinel-type iron oxide (Fe_3O_4) and corundum-type α - Fe_2O_3 , respectively. The FeCO_3 parent lattice is drawn in white.

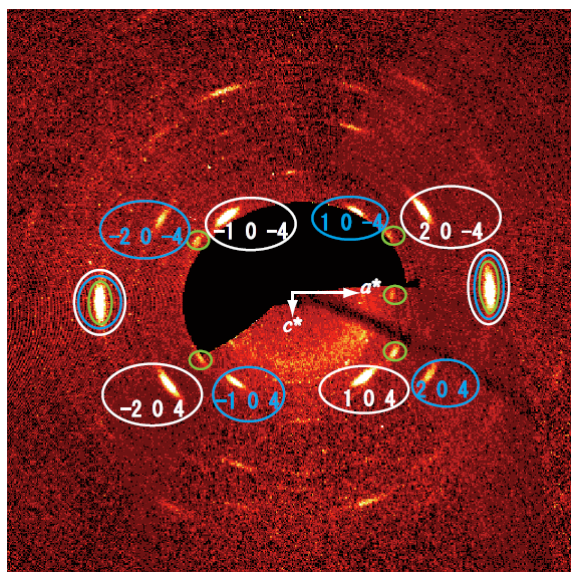


図 5.12. 462 °C の $h0l$ 面のプリセッション写真

白い文字で指数付けしたのは母結晶と同じ方位関係持つ結晶と仮定した。青い文字は白い指数の反射とほぼ同じ 2θ の値を持ちながら、白い格子における消滅則 ($-h + k + l = 3n$) を破る反射である。青い指数の反射は白い指数の格子を a^* 或いは b^* 周りに 180° 回転した格子。

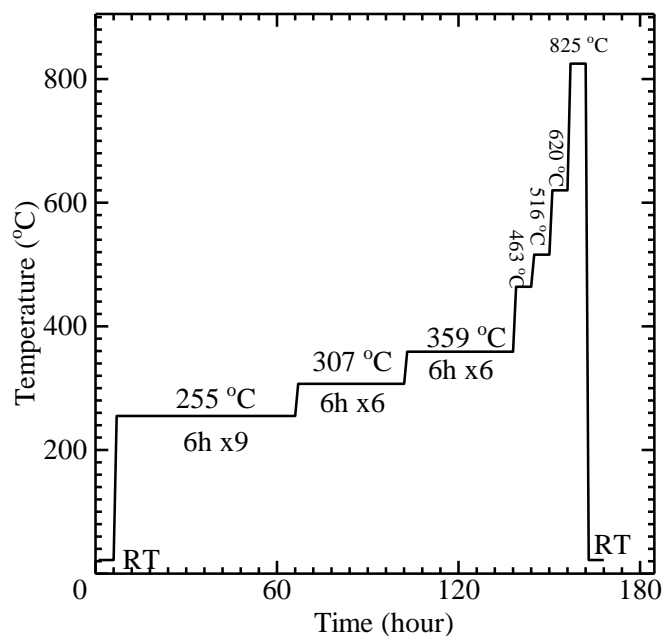


図 5.13. $\text{FeCO}_3\text{-wj20}$ の測定プログラム

室温～826 °C までの範囲 255 °C、307 °C、358 °C で 6 時間測定を繰り返し、結晶構造の時間変化及び温度変化を調べた。

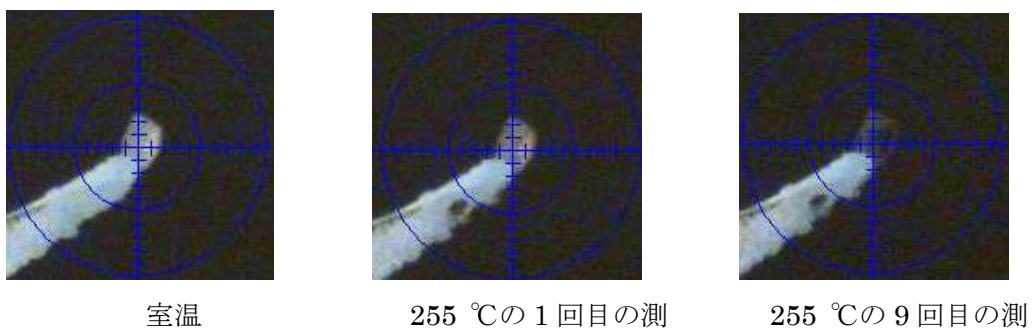


図 5.14. $\text{FeCO}_3\text{-wj20}$ の違う温度における結晶の写真

室温で透明だった結晶は 255 °C の 9 回目の測定では結晶が真っ黒になった。

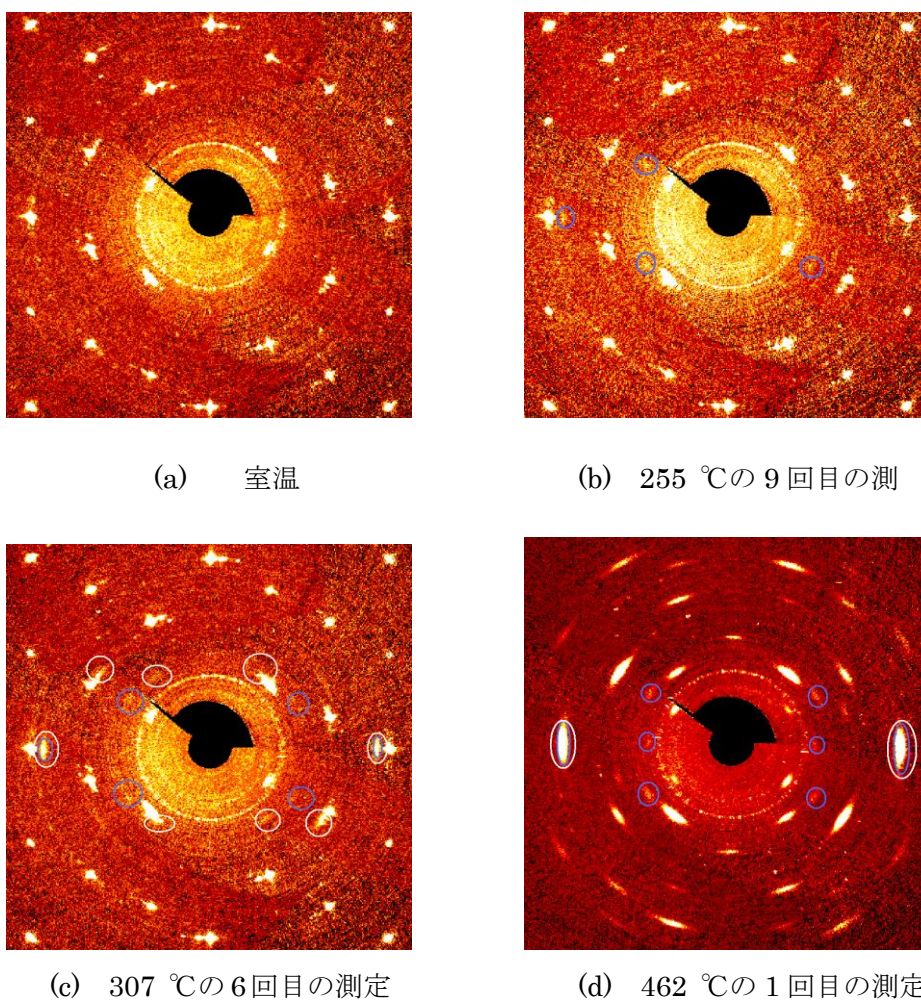


図 5.15. $\text{FeCO}_3\text{-wj20}$ の違う温度におけるプリセッション写真

255 °C の 9 回目の測定からスピネル型 Fe_3O_4 か $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と思われる回折スポットが弱く現れ始まる。307°C の 6 回目の測定では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のスポットも現れ始まる。462 °C では FeCO_3 のスポットが消える。青丸で囲まれているのは Fe_3O_4 か $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ で、白丸は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のスポットである。白と青丸で二重に囲まれているのは Fe_3O_4 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のスポットが重なる位置である。

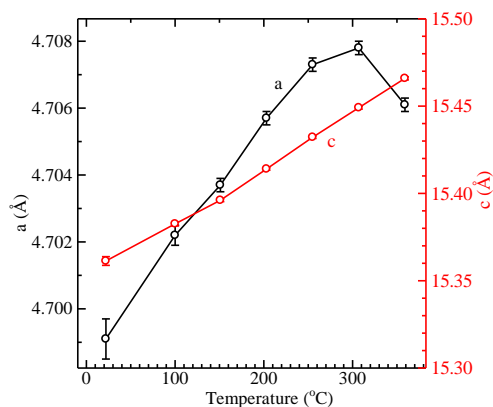


図5.16. FeCO₃_wj11
a軸とc軸の温度依存性

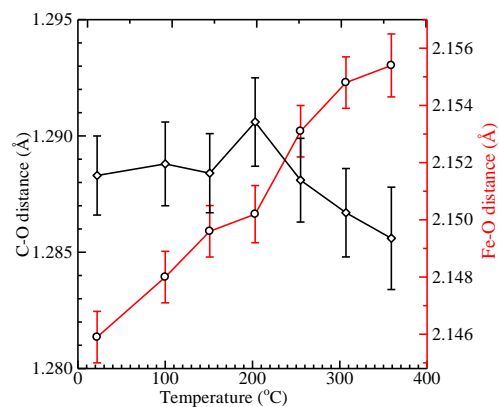


図5.17. FeCO₃_wj11
C-OとFe-O結合距離の温度依存性

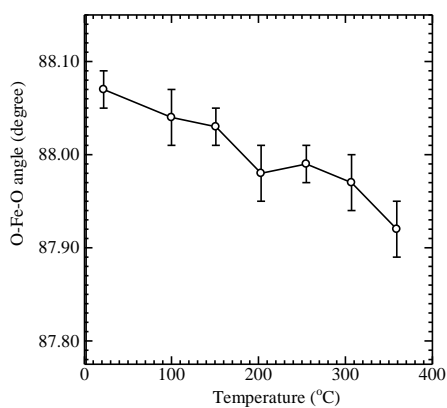


図5.18. FeCO₃_wj11
O-Fe-O角度の温度依存性

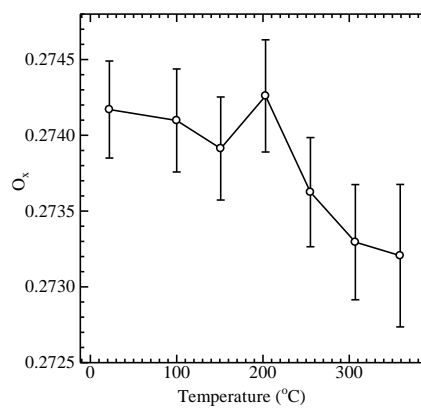


図5.19. FeCO₃_wj11
酸素のx座標の温度依存性

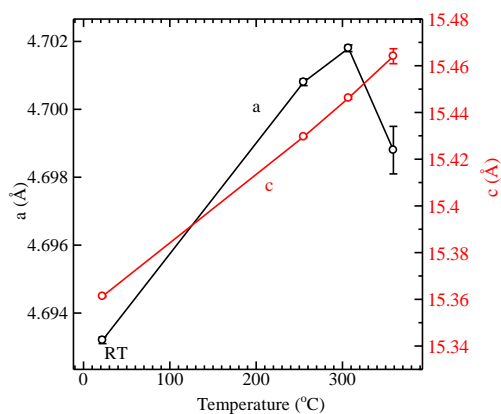


図5.20. FeCO₃_1_ht19
a軸とc軸の温度依存性

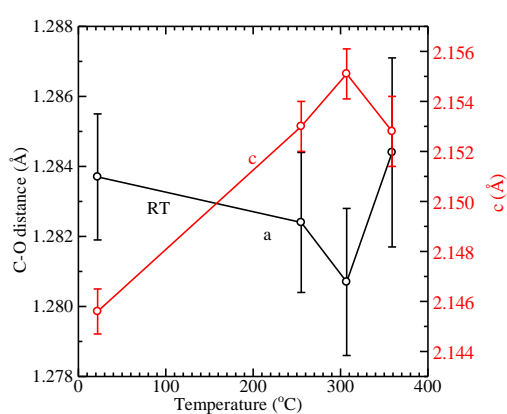


図5.21. FeCO₃_1_ht19
C-OとFe-O結合距離の温度依存性

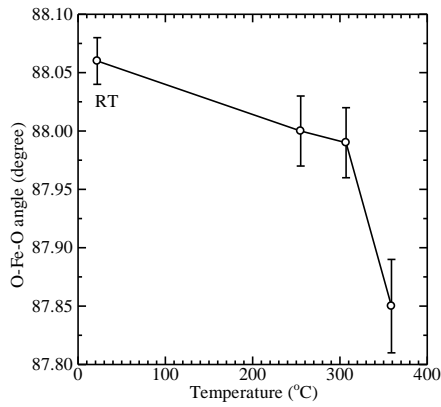


図5.22. FeCO₃_1_ht19
O-Fe-O角度の温度依存性

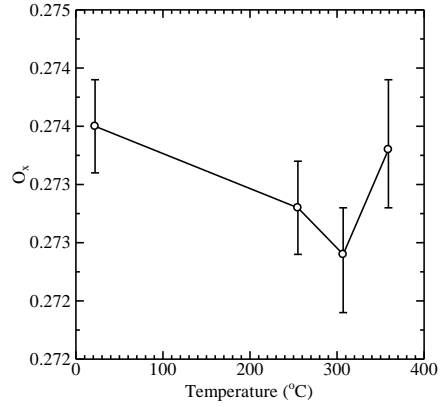


図5.23. FeCO₃_1_ht19
酸素x座標の温度依存性

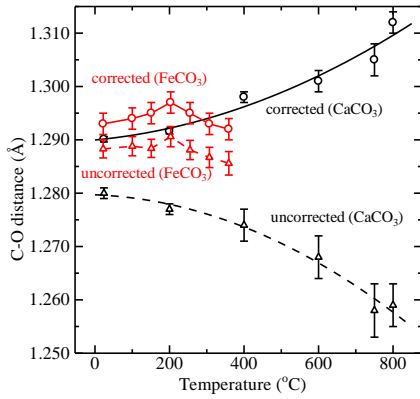


図5.24. C-O distance in FeCO₃(red line, present study) and calcite (Markgraf & Reeder, 1985). Solid lines are TLS-corrected length whereas the dash lines are uncorrected.

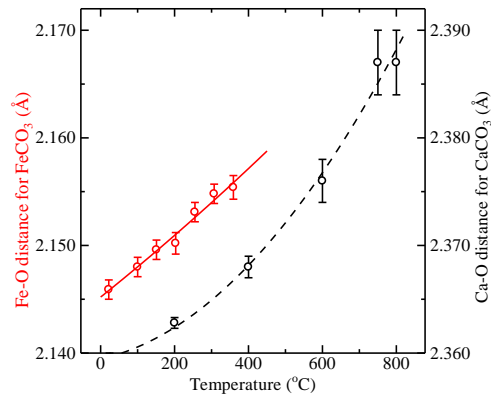


図5.25. Fe-O distance in FeCO₃(red line, present study) and Ca-O in Calcite (Markgraf & Reeder, 1985). TLS uncorrected.

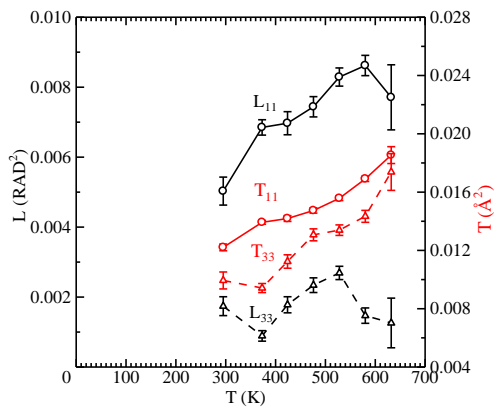


図5.26. FeCO₃_wj11 TLS解析におけるLとTの温度依存

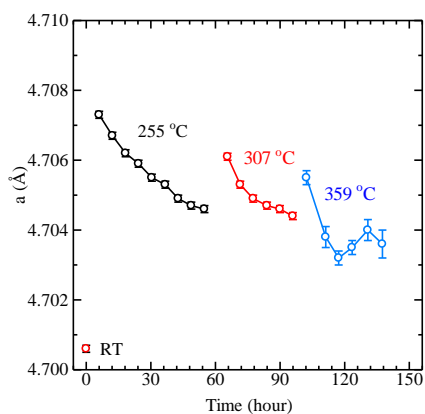


図5.27. FeCO₃_wj20 の
 a 軸の時間変化

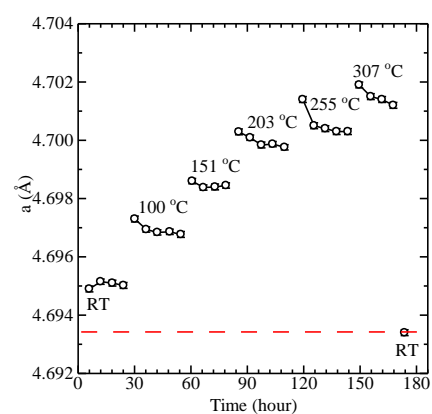


図5.28. FeCO₃_1_ht5の
 a 軸の時間変化

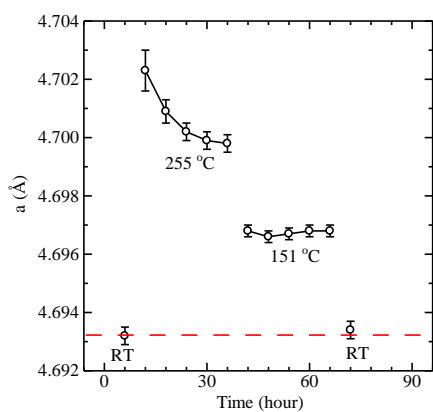


図5.29. FeCO₃_1_ht11の
 a 軸の時間変化

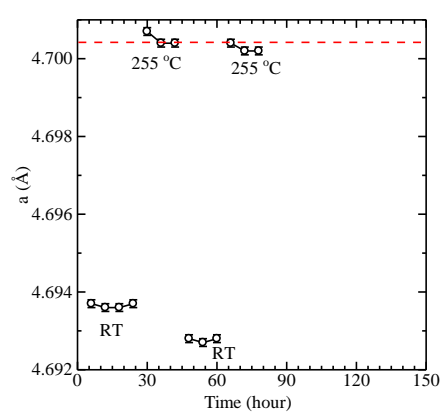


図5.30. FeCO₃_1_ht15の
 a 軸の時間変化

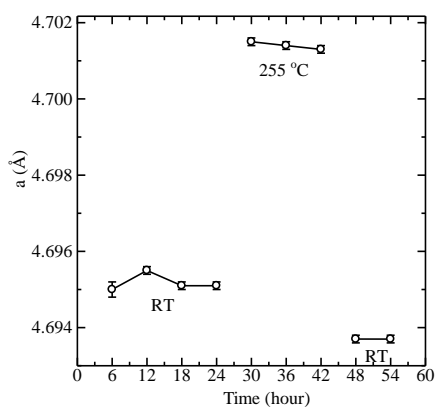


図 5.31. FeCO₃_1_ht16 の
 a 軸の時間変化

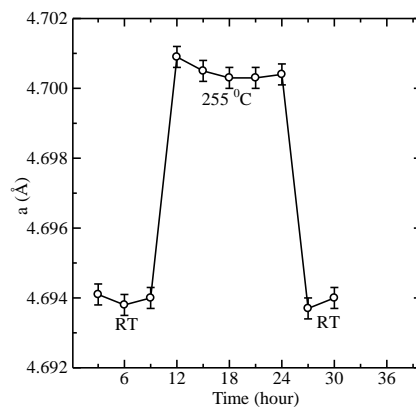


図 5.32. FeCO₃_1_ht18 の
 a 軸の時間変化

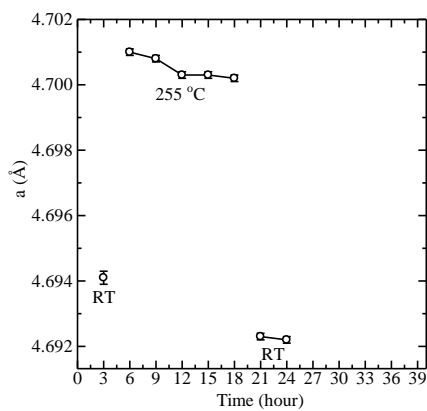


図 5.33. FeCO3_1_ht19 の
 a 軸の時間変化

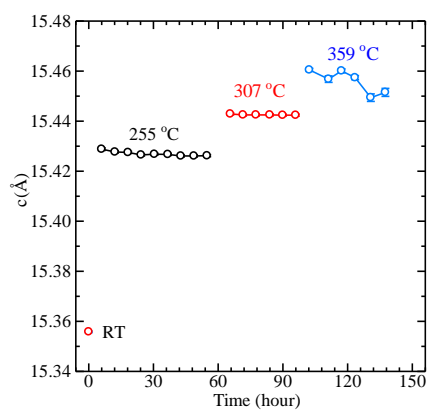


図 5.34. FeCO3_wj20 の
 c 軸の時間変化

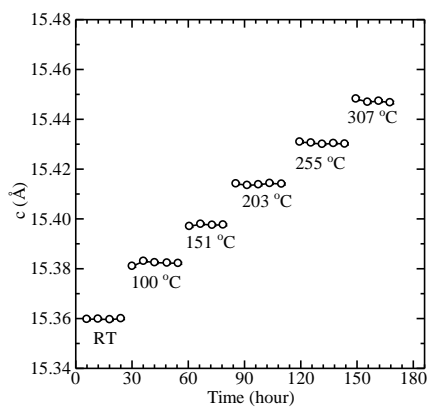


図 5.35. FeCO3_1_ht5 の
 c 軸の時間変化

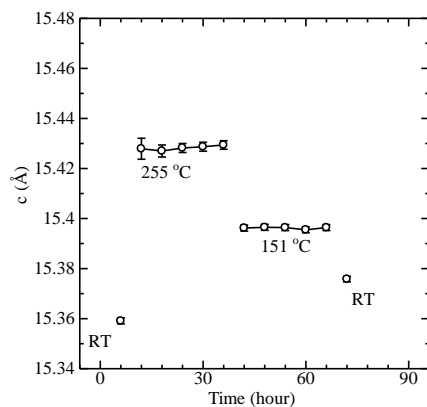


図 5.36. FeCO3_1_ht11 の
 c 軸の時間変化

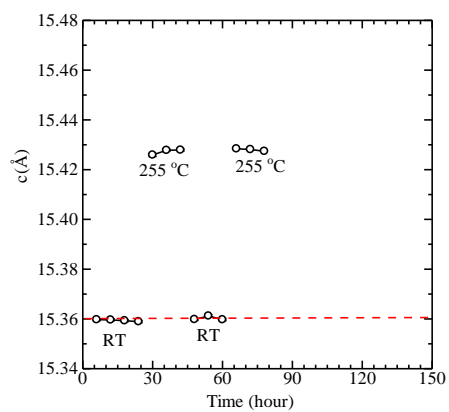


図 5.37. FeCO3_1_ht15 の c 軸の時間変化

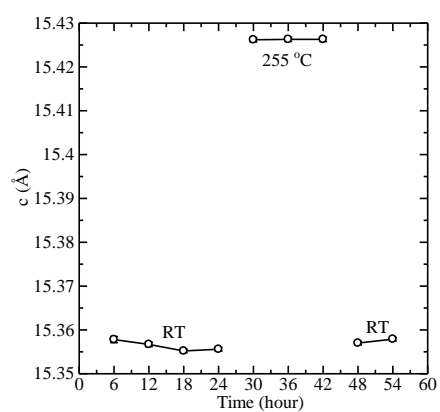


図 5.38. FeCO3_1_ht16 の c 軸の時間変化

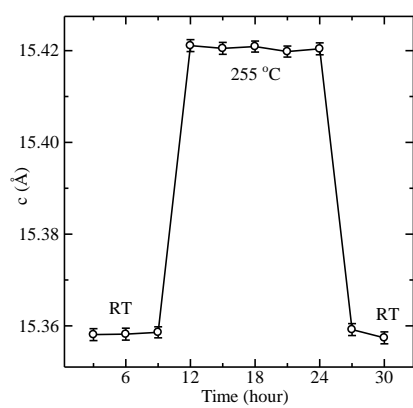


図 5.39. FeCO3_1_ht18 の c 軸の時間変化

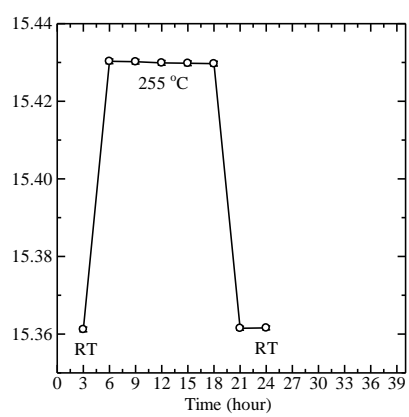


図 5.40. FeCO3_1_ht19 の c 軸の時間変化

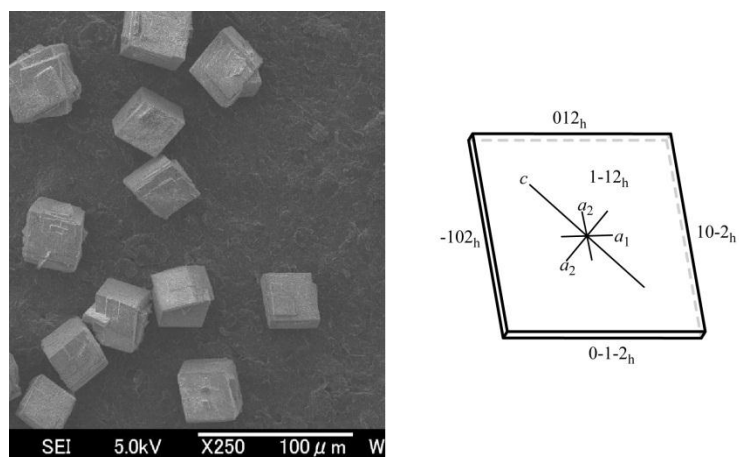


図5.41. 水熱法で合成された結晶のSEM写真とその晶癖と六方格子における結晶の方位

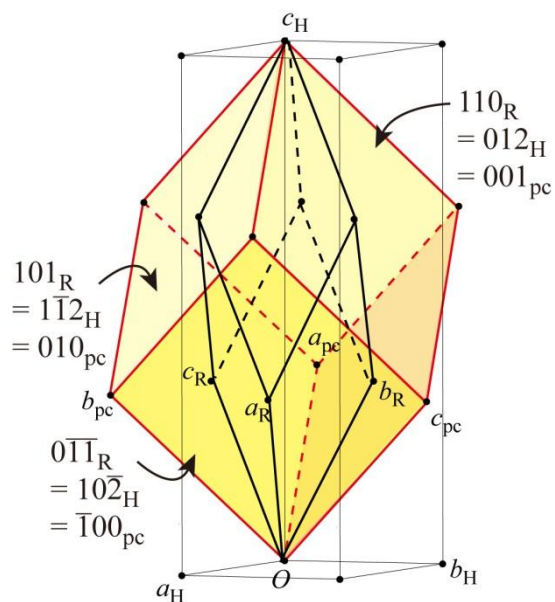


図5.42. FeCO_3 結晶の六方格子(黒細線, a_h , b_h , c_h), 菱面体格子(黒太線, a_r , b_r , c_r), および擬立方格子(赤線, a_{pc} , b_{pc} , c_{pc})。結晶の自形は赤線で示した擬立方単位胞の形状をしている。

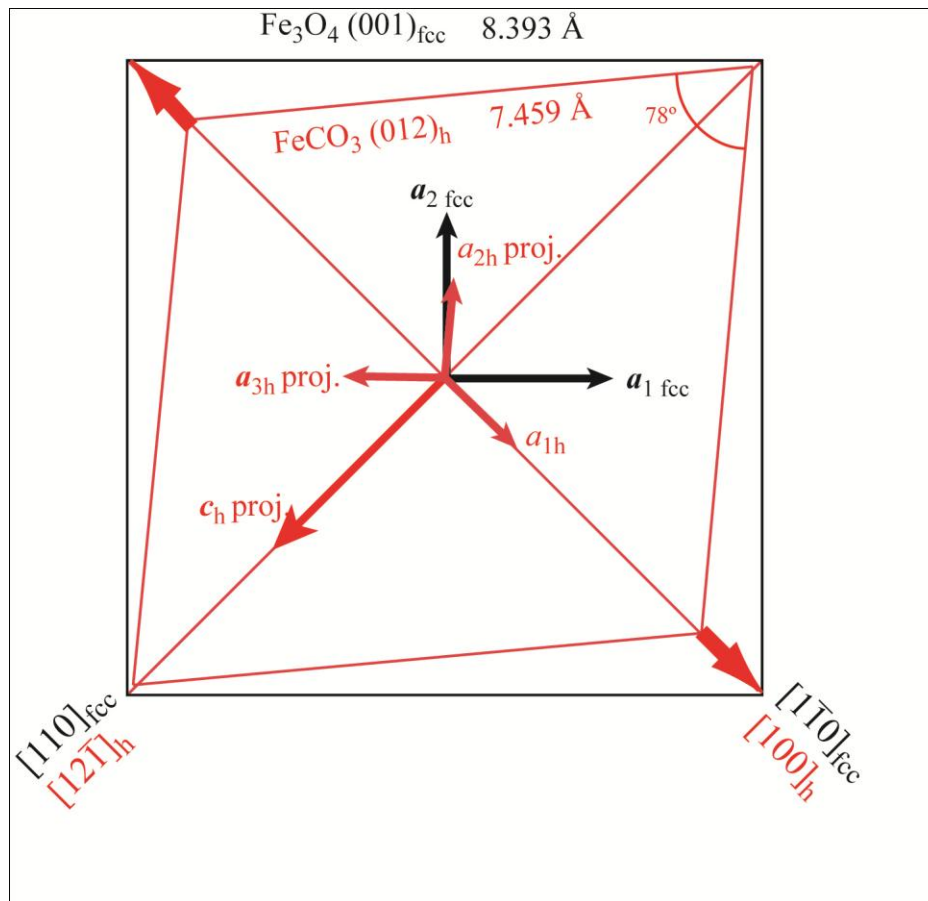


図5.43. FeCO_3 と Fe_3O_4 の界面の幾何学。赤は FeCO_3 の擬似立方の格子、黒は Fe_3O_4 の擬似立方の格子を示している。

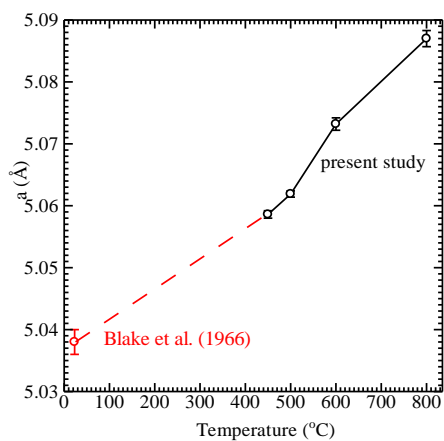


Figure 5.44. Temperature changes in the a -length of α -Fe₂O₃

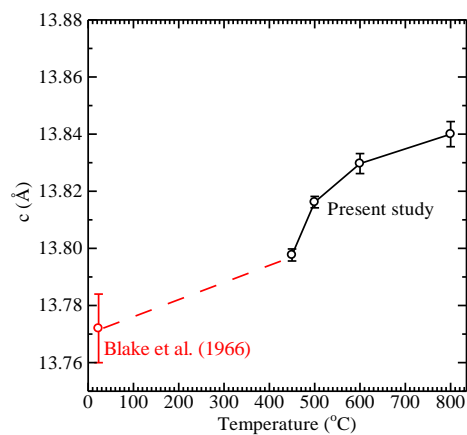


Figure 5.45. Temperature changes in the c -length of α -Fe₂O₃

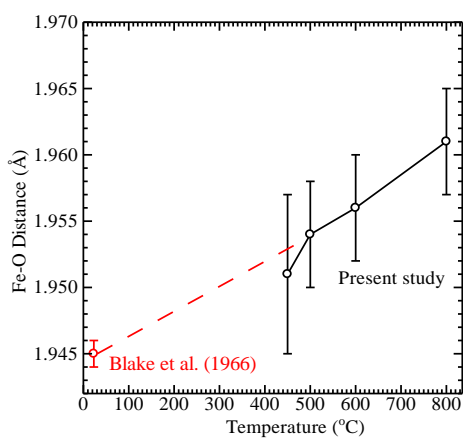


Figure 5.46. Temperature changes in the short Fe-O distance of α -Fe₂O₃

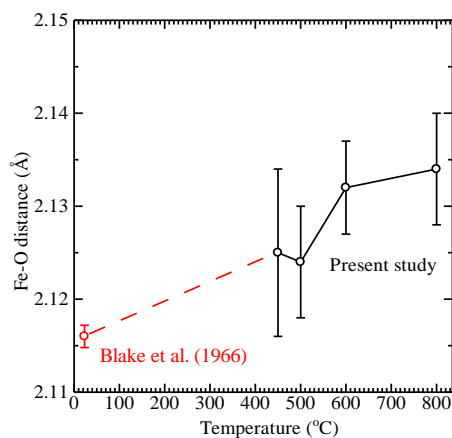
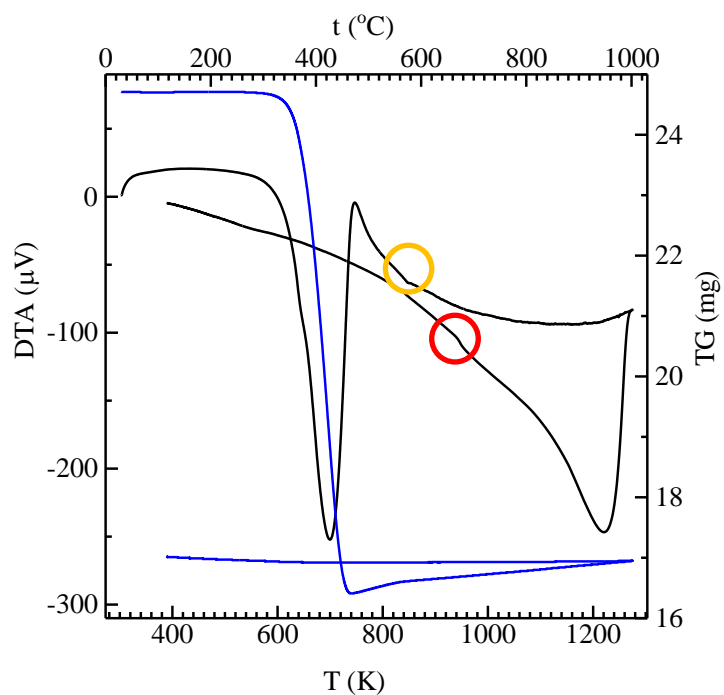
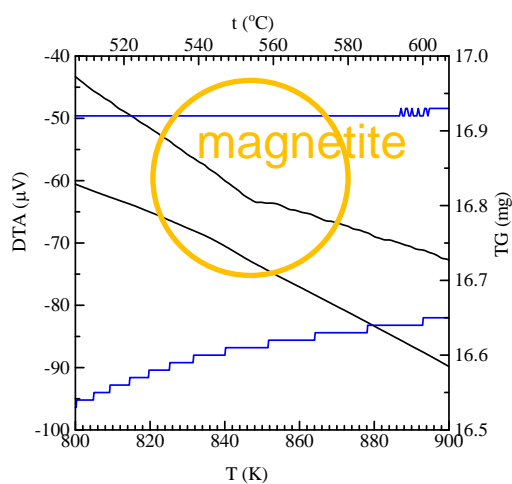


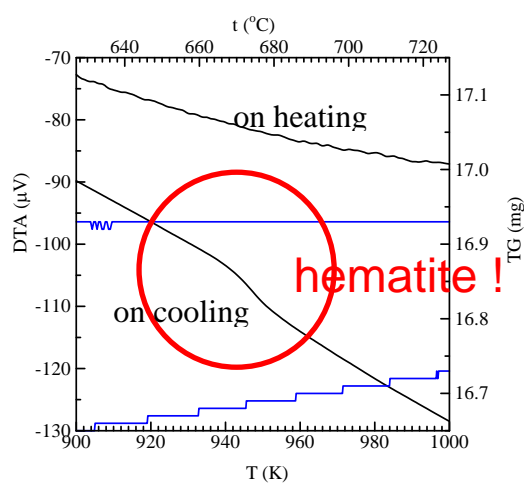
Figure 5.47. Temperature changes in the long Fe-O distance of α -Fe₂O₃



(a) FeCO_3 の DTA-TG



(b) (a)の黄リングの部分
の拡大



(a) (a)の赤リングの部分
の拡大

図 5.48. FeCO_3 の N_2 ガス雰囲気における DTA-TG 測定の結果
(東京都市大学・江場研のデータ)

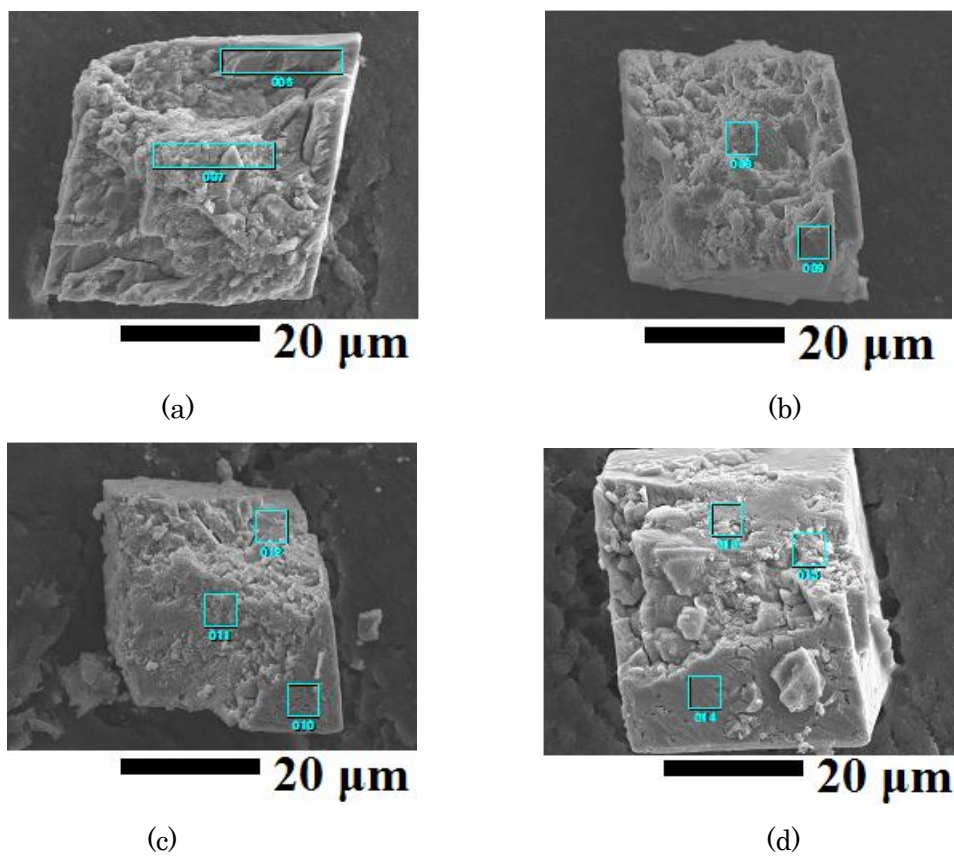


図 5.49. Ar ガス雰囲気中で過熱された FeCO_3 の結晶の SEM 写真。水色の四角形のところは EDS 分析行った場所。

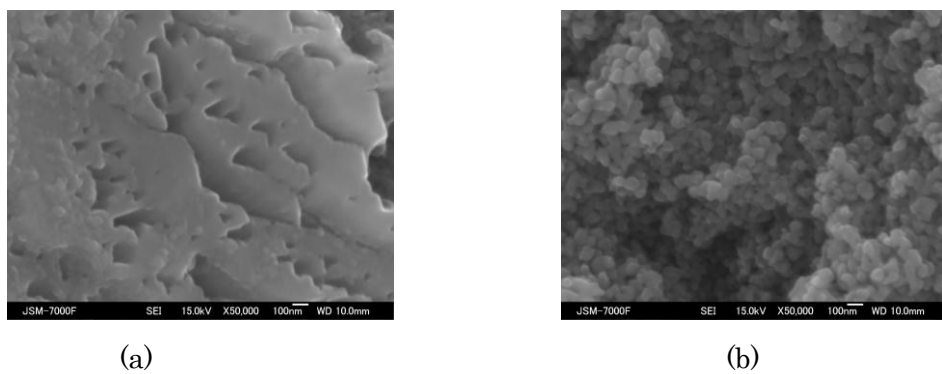


図 5.50. 図 1(c)のサンプルの結晶表面と中身の SEM 写真。(a): 結晶表面で、図 1(c)の四角形 010 のところ (b): 結晶中身で、図 1(c)の四角形 011 のところの SEM 写真

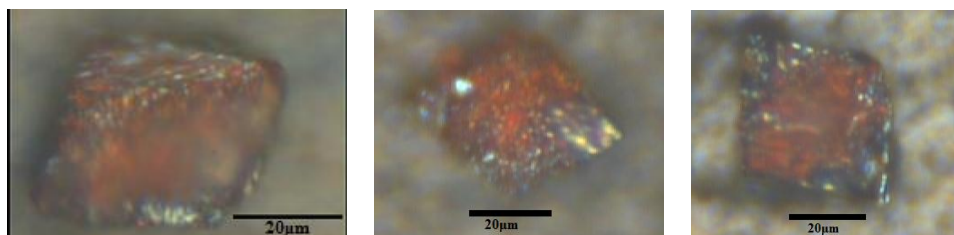


図 5.51. Ar ガス雰囲気中で過熱された結晶をカッターナイフで切った断面の顕微鏡写真

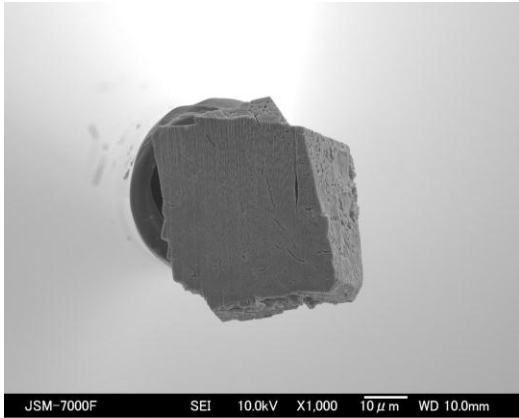


図 5.52. FIB で切断した脱炭酸後の FeCO₃ 断面の SEM 像

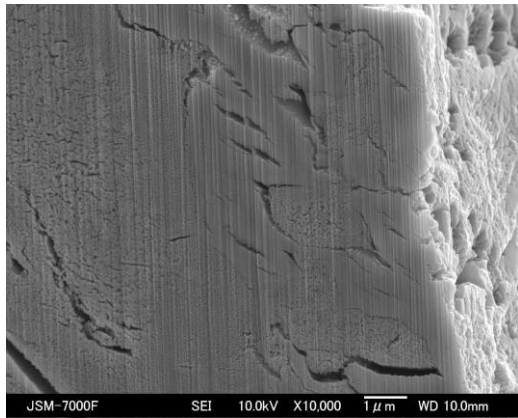


図 5.53. FeCO₃ の断面の表面の内部の境界線

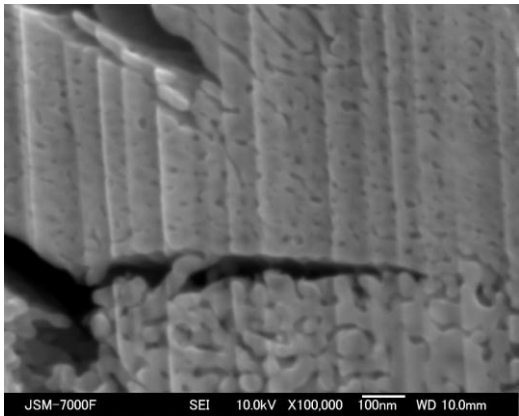


図 5.54. FeCO₃ の内部のひびの SEM 像

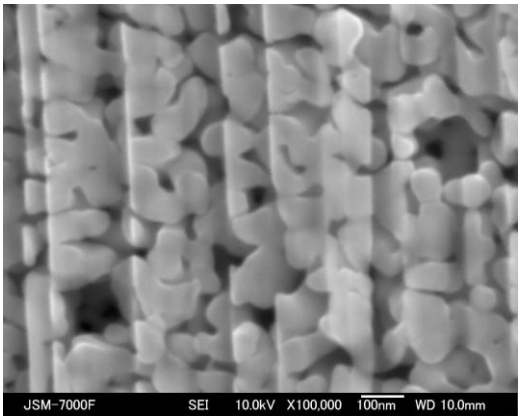


図 5.55. FeCO₃ の内部(中心)の SEM 像

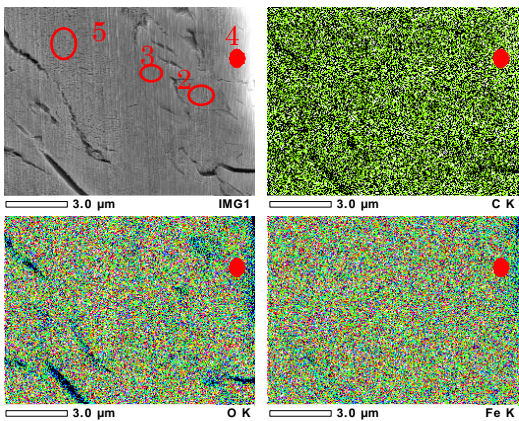


図 5.56 脱炭酸後の FeCO₃ のマッピング図
表 5.8 左上の写真の赤丸の EDS 分析の結果

エリア番号	Fe	O	C	
2	33	60	5	1 : 1.8 : 0.2
3	33	60	7	1 : 1.8 : 0.2
4	32	60	8	1 : 1.8 : 0.3
5	33	64	3	1 : 1.9 : 0.1

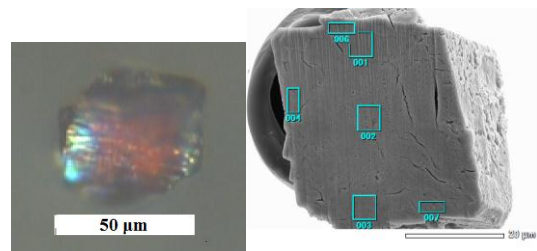


図 5.57. 結晶写真と EDS エリア分析

表 5.9 水色四角の EDS 分析の結果

エリア番号	Fe	O	C	Fe:O:C
001	37	59	5	1 : 1.6 : 0.1
002	34	61	5	1 : 1.8 : 0.1
003	34	62	5	1 : 1.8 : 0.1
004	33	62	5	1 : 1.9 : 0.2
006	35	60	5	1 : 1.7 : 0.1
007	33	62	5	1 : 1.9 : 0.2

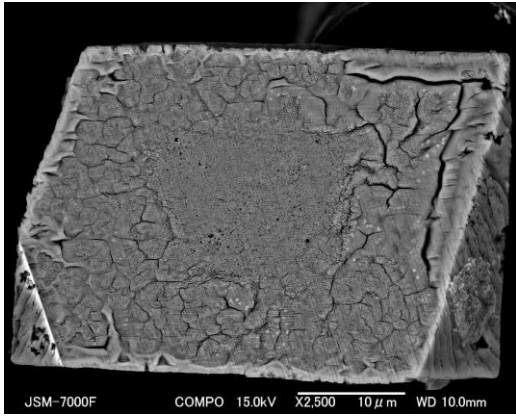


図 5.58. FIB で切断した FeCO_3 の断面
コンポ像(サンプル FIB2)

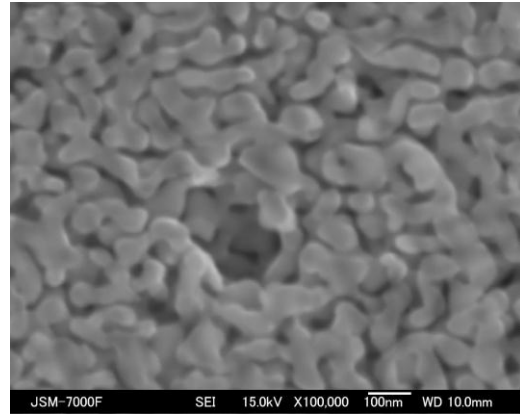


図 5.59. FeCO_3 の中心部の SEM 像

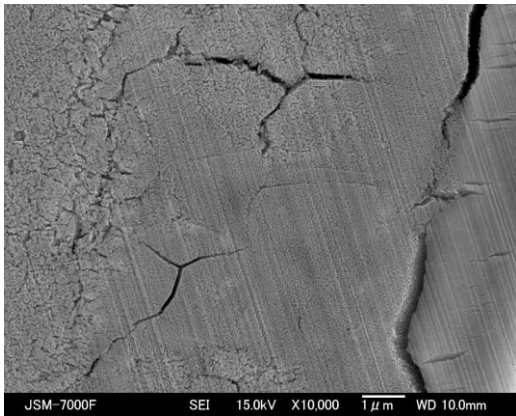


図 5.60. 表面付近と内部の境界線

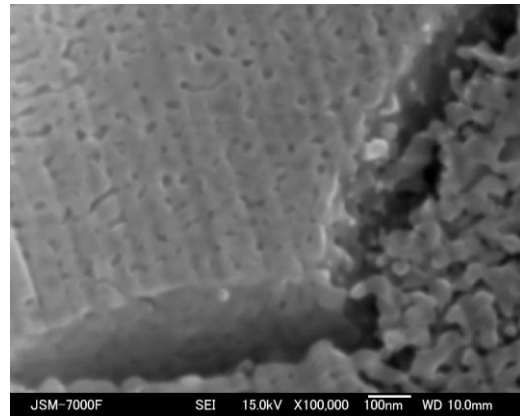


図 5.61. ひびの周辺の SEM 像

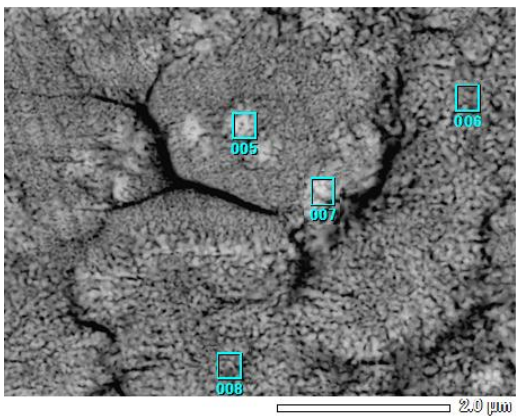


図 5.62. EDS エリア分析行った部分
表 5.10 上図の水色四角の EDS 分析の結果

エリア番号	Fe	O	C	Fe : O : C組成比
005	40	57	3	1 : 1.4 : 0.1
006	43	55	2	1 : 1.3 : 0.1
007	40	57	3	1 : 1.4 : 0.1
008	41	56	3	1 : 1.4 : 0.1

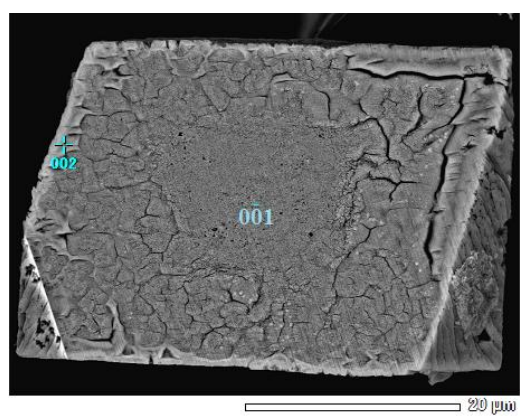


図 5.63. EDS 点分析行った点
表 5.11 上図の水色の点の EDS 分析の結果

点番号	Fe	O	C	Fe : O : C組成比
001	41	55	4	1 : 1.4 : 0.1
002	41	55	4	1 : 1.4 : 0.1

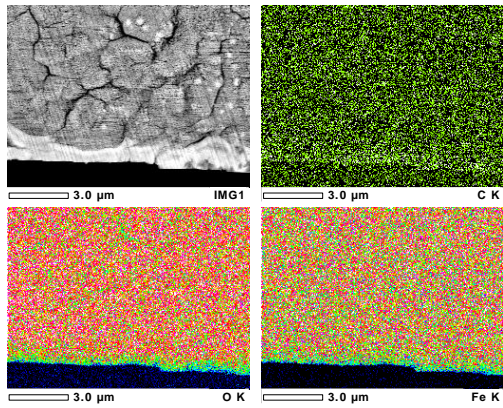


図 5.64. FeCO_3 の結晶のマッピング

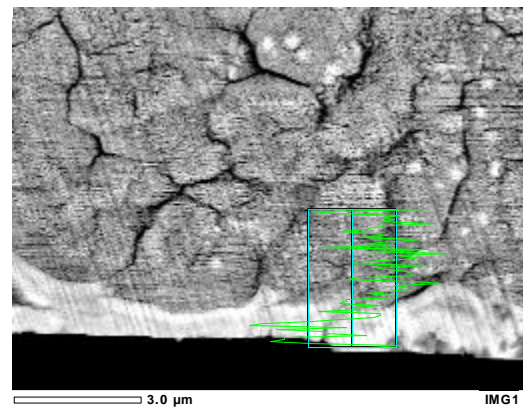


図 5.65. マッピングからの線分析(C)

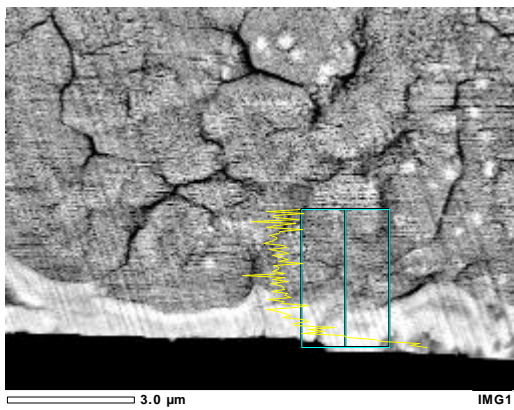


図 5.66. マッピングからの線分析(Fe)

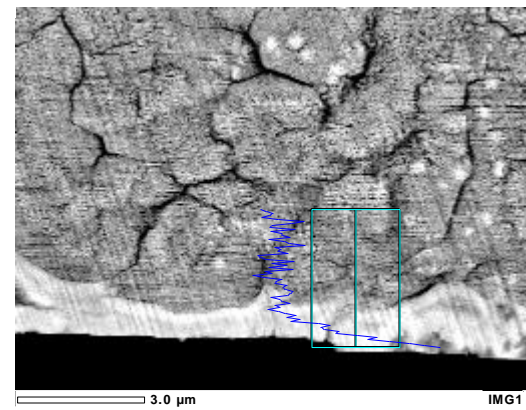


図 5.67. マッピングからの線分析(O)

■



1.0 μm

図 5.68. 表面付近お EDS 分析

Fe: O : C = 37 : 58 : 5

第六章 総括

本論文では実験手段となる単結晶 X 線回折計(Smart APEX II, Bruker AXS)の高温装置の検定をおい、さらに、この装置を用いて炭酸鉄を中心とした三種無機結晶の高温構造変化及びそれに伴う物理的と化学的性能、性質の変化を検討した。

第一章「序論」では本研究の背景と目的を述べた。

第二章「単結晶 X 線回折計の試料温度の検定」では本研究の主たる実験手段となる単結晶 X 線回折計(Smart APEX II, Bruker AXS)の高温装置の検定をおこなった。サンプル位置においた K 型熱電対と金属融点を調べる方法でサンプル位置と高温ガスの制御温度の関係式を求めた。この結果から、サンプル位置に置かれた結晶の正確な温度を知ることができるようになった。

第三章「単結晶 X 線回折法による LaAlO_3 の高温構造相転移の研究」では、チョクラルスキー法で合成された LaAlO_3 の単結晶の 2 次の高温構造相転移と熱膨張率について調べた。最近は薄膜基板材料として大型で良質な LaAlO_3 結晶が作られるようになり、単結晶法による研究も可能になった。しかし、 LaAlO_3 の単結晶を用いた相転移と熱膨張の研究は見当たらない。本研究では初めて LaAlO_3 の単結晶を用いて得られた結果で、従来の粉末結晶を用いた結果と比較・検討を行った。また、基板材料として重要な情報である熱膨張について有用な情報を得た。

第四章「単結晶 X 線回折法を用いた $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ 強誘電体結晶の高温構造変

化」では $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ の斜方晶-正方晶-立方晶間で起きる 1 次相転移を調べ、相転移に伴う格子の変化と自発分極の温度依存性を明らかにした。NKN の自発分極に Nb 原子の変位が大きく寄与していた。一方、Na と K の寄与の合計は斜方晶系において全体の約 20% を占めるが、正方晶系では極めて小さくなることがわかった。また、イオン半径のより小さな Na のほうが K よりも自発分極への寄与が大きい。これはペロブスカイトの A サイトを取り囲む空間におけるアルカリイオン位置の自由度の増加に起因すると考えられる。これは Nb 系圧電体の開発が最近では Li イオンを含む系にシフトしていることと整合的である。

第五章「炭酸鉄の高温脱炭酸挙動」では炭酸鉄の高温構造変化を調べ、脱炭酸の様子とその場観察を行った。炭酸鉄が脱炭酸するまでの構造変化を詳しく検討し、さらに脱炭酸で生成した物質の同定と母結晶との方位関係を調べた。炭酸鉄の脱炭酸過程は再編成型相転移であり、母格子と生成物はトポタクティックな方位関係をもつことを明らかにした。また、生成物質として、スピネル型酸化鉄である Fe_3O_4 あるいは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、およびコランダム型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の二種類を見出した。生成した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は双晶構造をとっていた。双晶同士の方角関係、高温構造変化、母結晶との方位関係を明らかにした。

第六章「総括」では本研究を総括した。

本研究では温度による 2 次相転移から 1 次相転移、さらに組成の変化に伴う再編成型 1 次相転移までの広い範囲で結晶構造変化とそれに伴う物性の変化を調べ、無機結晶に及ぼす温度の変化の重要性和単結晶 X 線構造解析の実用性を示した。

謝辞

本研究の遂行並びに本論文のまとめるにあたり、終始ご指導及びご助言を賜りました恩師である石澤伸夫先生に厚く御礼を申し上げます。

本研究の遂行にあたり、ご指導、御助言を頂いた名古屋工業大学未来材料創成工学専攻・準教授 井田隆先生と物質工学専攻・教授 福田功一郎先生に御礼を申し上げます。実験装置の使用のご指導、御助言を頂いた名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター・技術職員 日比野寿様に心から感謝いたします。本研究の遂行にあたり、サンプルを提供して頂いた(株)信光社、名古屋工業大学物質工学専攻・準教授 柿本健一先生、東京都市大学工学部 エネルギー化学科 江場宏美先生、ラマン装置の提供とご指導を頂いた財団法人ファインセラミックスセンターの石川由加里先生に御礼を申し上げます。

大学院博士前期課程の研究にあたり、ご指導、御助言を頂いた名古屋工業大学機能工学専攻・教授 市村正也先生に感謝いたします。

大学院での勉強・研究にあたり、奨学金を頂いた財団法人 ロータリー米山記念奨学会、公益信託「にっとくアジア留学生奨学基金」、名古屋工業大学セラミックス科学研究教育院に深く感謝いたします。

日本留学の始めから生活と研究を含めた色々な面でずっと厚い応援と励ましをして頂いた北海道教育大学大学院技術教育専修・教授 杵淵信先生と名古屋工業大学の研究生活において、日本語、生活、就職など様々な面で相談に乗って頂いた名古屋工業大学国際交流センター・教授 山本いずみ先生に深く感謝いたします。

日常生活から研究生活にわたるいろんな面で支えてくださった同研究室を始めとする、名古屋工業大セラミックス基盤工学研究センターの皆様、今井理恵様を始めとする名古屋工業大学留学生支援室の方々に感謝いたします。