

示差走査熱量測定及び室温粉末X線回折測定による ヨウ素酸アルカリ化合物の研究

Study of Alkali Iodates by DSC and Powder X-ray Diffraction Measurements

笠谷 祐史*

Hirofumi KASATANI

DSC and powder X-ray diffraction measurements of alkali iodates mixed crystals, $K_{1-x}Rb_xIO_3$, $K_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ and $Rb_{1-x}(NH_4)_xIO_3$, were carried out in order to clarify the mechanism of phase transition. The frame of all these mixed crystals was taken by IO_3 -ion network. The structure change by the concentration of alkali atom or ammonium molecule was confirmed by the change of X-ray diffraction profiles. It was observed by DSC measurement that the temperature of ferroelectric phase transition in both $K_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ and $Rb_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ shifted to low temperature with the decrease of ammonium concentration and disappeared at ammonium concentration $x=0.6$.

1. はじめに

強誘電体は、圧電性や焦電性などの特性も合わせて、現在不揮発性メモリやセンサー等、我々の周りで種々応用されており、より高性能な特性を有する材料開発が現在も行われている。しかし、強誘電性の発現機構等の基礎科学に関する面では、まだ十分に解明されておらず、物性学の面からも非常に興味深い物質である。化学式 AIO_3 ($A=K, Rb, Cs, NH_4, H$ 等) で表されるヨウ素酸アルカリ化合物に属する KIO_3 で強誘電性が発見されたのは、約 50 年前の 1961 年¹⁾である。その後、 NH_4IO_3 や $KIO_3 \cdot HIO_3$ にも分極反転や強誘電性の可能性が報告され、 KIO_3 -family として 1960 年代から 1970 年代にかけて、物性測定など多くの研究報告がされている²⁾。当時は、化学式 AIO_3 からペロブスカイト型強誘電体との関連や、非線形光学特性の応用等が注目されていた。

KIO_3 は、温度降下と共に I 相(常誘電相, 菱面体晶系, 空間群 $R3m$ または $R3$)から 212°C で II 相(強誘電相, 単斜晶系, 空間群 Cm)に強誘電性相転移し、さらに 70°C で III 相(強誘電相, 三斜晶系, 空間群 $P1$)に、降温過程では -18°C (昇温過程では -10°C) で IV 相(強誘電相, 三斜晶系, 空間群 $P1$)へと対称性不変の構造相転移をし、最後に -190°C (または、 -163°C との報告もある) で V 相(三斜晶系, 空間群 $P1$)へ再度対称性不変の相転移をする、室温で強誘電性を示す強誘電体で、自発分極の温度変化は図 1²⁾に示すように、非常に興味深い温度変化をすることが報告されている。最近、Maeda ら³⁾により誘電率や弾性的および圧電的性質が、単結晶を用いて測定され、 -240°C に新たな配向ガラス相転移の存在も示唆されている。 NH_4IO_3 は I 相(立方晶系)から、約 115°C で II 相(斜方晶系)に相転移し、 82°C で III 相(斜方晶系)に強誘電性相転移をし、 -170°C

でさらに低温相に相転移する。強誘電性相転移温度は、 95°C との報告もあり、試料に依存する²⁾。 $KIO_3 \cdot HIO_3$ は、 223°C で I 相(単斜晶系: 常誘電相)から II 相(単斜晶系)に相転移する。II 相は、強誘電性の可能性があるとして報告されているが、まだ確立されていない²⁾。

これら三物質は、化学式 AIO_3 を持ちながら、全く異なった相系列を示す。これはイオン半径の違い及び水素結合の有無や結合の異方性等が原因であると考えられるが、詳細は明らかになっていない。

一方、 KIO_3 のカリウム原子を同族元素(アルカリ金属元素)のルビジウム原子に置換した $RbIO_3$ には、強誘電性相転移はおろか、(少なくとも、我々が調べた限りでは)構造相転移の存在も報告されていない。これは、非常に不思議でもある。我々の知る限り、強誘電体のある原子を同族原子で置換した

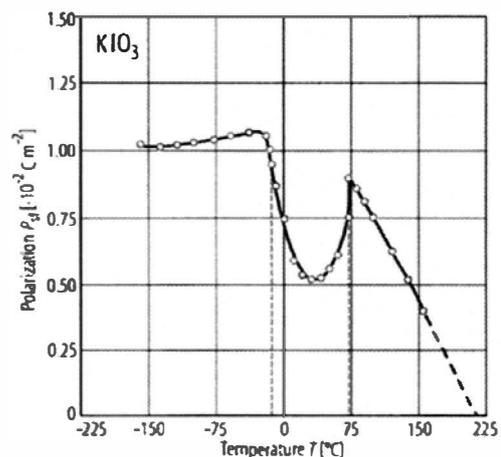


図 1. KIO_3 の自発分極²⁾

2012 年 2 月 29 日受理

* 理工学部 物質生命科学科

場合、強誘電性相転移温度の変化や相転移の種類の変化(例えば、強弾性相転移や配向ガラス相転移などへの変化)等はあるが、構造相転移が全くなくなる物質は非常にまれである。相転移機構の解明において、このような同族元素で置換した相転移をしない(相転移が消えた?)物質を調べることは、逆の面から相転移機構の解明に重要であるとも考えられる。

そこで、 KIO_3 や NH_4IO_3 の強誘電性相転移機構の解明と、 $RbIO_3$ で構造相転移が存在しない理由を明らかにするため、手始めにこれら三物質の混晶 $K_{1-x}Rb_xIO_3$, $K_{1-x}(NH_4)_xIO_3$, $Rb_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ を作成し、DSC 測定と簡易室温粉末X線回折測定を行い、相転移及び室温結晶構造を明らかにすることを目的とした。研究は今も継続して行っているが、現時点での結果をまとめて今回研究ノートとして報告する。

2. 実験

KIO_3 (Wako, 99.7%)と NH_4IO_3 (Johnson Matthey Alfa Products, 99%)はともに市販品を使用した。 $RbIO_3$ は、市販の Rb_2CO_3 (Wako)と HIO_3 (Wako, 99.0%)を1:2のモル比で溶解させた水溶液から、蒸発法で作成した。 $K_{1-x}Rb_xIO_3$, $K_{1-x}(NH_4)_xIO_3$, $Rb_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ の各混晶は、 KIO_3 と $RbIO_3$ 及び NH_4IO_3 の3つの物質を、それぞれ $x=0.1\sim 0.9$ まで0.1ずつの各モル比で溶解させた水溶液より、蒸発法で作成した。

室温粉末X線回折データは、本学先端機器分析センターのMiniFlex(Rigaku製)を用いて測定した。測定条件は、X線源: $Cu(30kV-15mA, Ni-filter)$, 検出器: シンチレーションカウンター, 測定モード: $2\theta/\theta$ 連続スキャン, スキャンスピード: $0.20^\circ/分$, サンプリグ幅: 0.01° , スリット系: 可変発散スリット, 4.2° 散乱スリット, $0.3mm$ 受光スリットである。測定試料は、メノー乳鉢でよくすりつぶしたものを、標準的なガラスホルダーに詰めて測定した。

$Rb_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ のDSC測定は、本学先端機器分析センターの熱流束示差走査熱量計(DSC-50: 島津製作所)で行った。測定温度は室温 $\sim 150^\circ C$, 温度変化は $5^\circ C/分$, 昇温過程1回の測定を行った。 $K_{1-x}Rb_xIO_3$ と $K_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ のDSC測定は、本学先端機器分析センターの入力補償型示差走査カロリメータ(Pyris-1: Perkin Elmer)で行った。測定温度 $-60^\circ C\sim 130^\circ C$ を温度変化 $5^\circ C/分$ で、昇温降温過程を3サイクル測定した。測定試料はおおよそ十数mgで、すべて簡易室温粉末X線回折で測定した試料を用いた。

3. 結果と考察

$K_{1-x}Rb_xIO_3$, $K_{1-x}(NH_4)_xIO_3$, $Rb_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ 各混晶の室温粉末X線回折データは参考文献4-5)で報告した。全ての混晶試料で明瞭なBragg反射が測定され、各エンドメンバー同士の回折線の重ね合わせでなかったことから、これらの混晶は単一相の結晶として存在することが明らかになった。さらに、主要な回折線の回折角度が、各アルカリイオン濃度 x に対し大きな変化を示していないことより、これら3つの混晶の骨格は IO_3 分子が主として担っていると考えられる。それぞれ

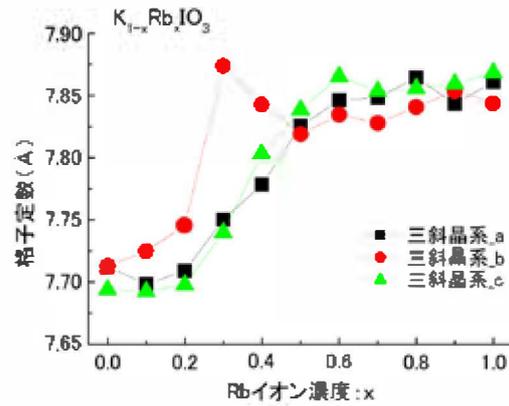


図 2(a). 三斜晶系を仮定した $K_{1-x}Rb_xIO_3$ の格子定数 a, b, c

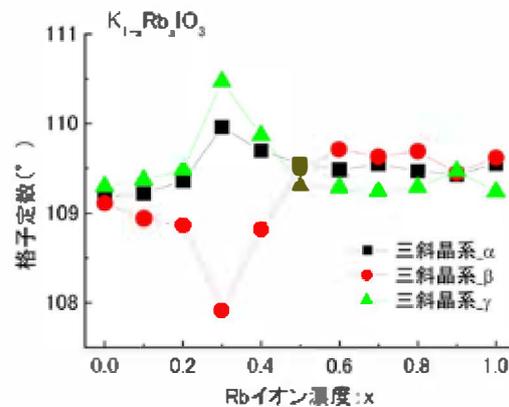


図 2(b). 三斜晶系を仮定した $K_{1-x}Rb_xIO_3$ の格子定数 α, β, γ

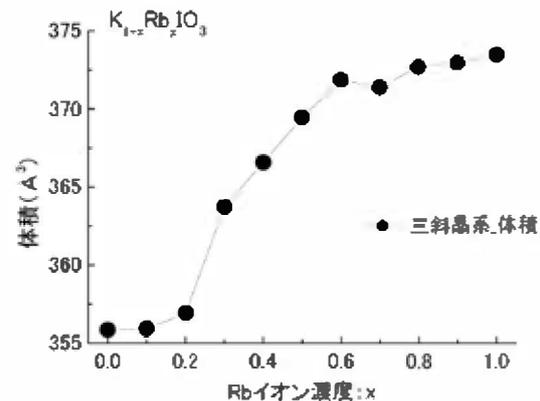


図 2(c). 三斜晶系を仮定した $K_{1-x}Rb_xIO_3$ の単位格子の体積

KIO_3 と $RbIO_3$ 及び NH_4IO_3 の回折線は、文献値の格子定数²⁾を用いて全て指数付できた。各回折線プロファイルを詳細にみると、アルカリイオン濃度と共に、シングルピーク・ダブルピーク・トリプルピーク等への変化が確認された。図2(a)(f)

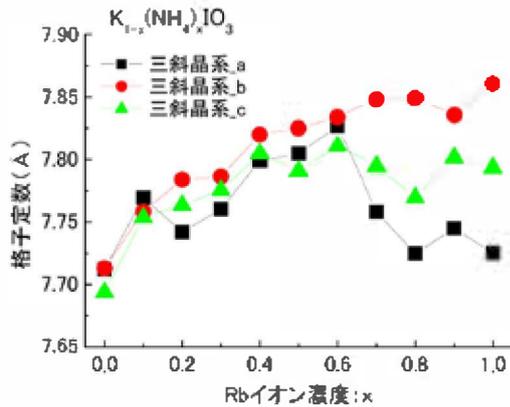


図 2(d). 三斜晶系を仮定した $K_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ の格子定数 a, b, c

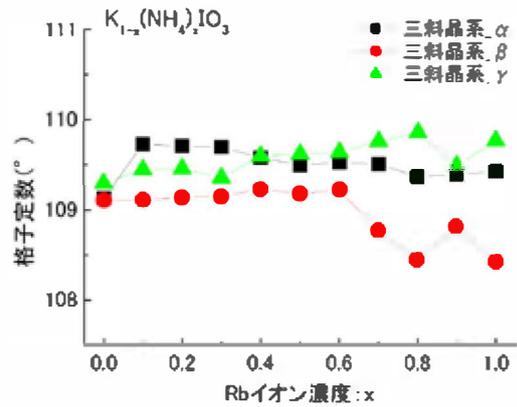


図 2(e). 三斜晶系を仮定した $K_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ の格子定数 α, β, γ

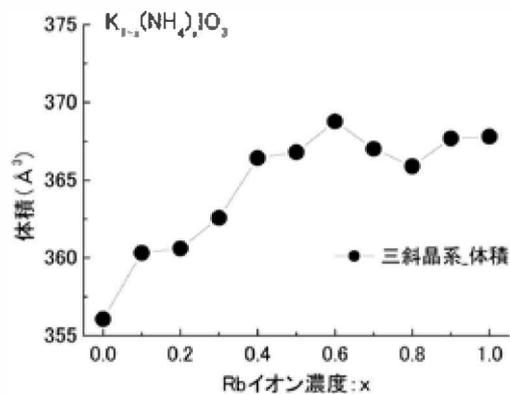


図 2(f). 三斜晶系を仮定した $K_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ の単位格子の体積

に KIO_3 の室温構造である三方晶系を仮定して求めた、 $K_{1-x}Rb_xIO_3$ と $K_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ の格子定数と単位格子の体積を示す。図中の線に意味はなく、変化の様子を分かりやすくするため描いた。図 2(a)-(c)から $K_{1-x}Rb_xIO_3$ では、Rb イオン濃度の増加と共に $x=0.5$ までは格子が膨張しているが、 $x=0.5$ 以上で格子の膨張はほぼ収まっていることが分かった。このことは、イオン半径の大きい同族元素との置換により、Rb イオンの置換量が半分近くになるまでは Rb が格子を押し広げるが、置換量が半分近くになった後は、イオン半径の大きい Rb イオンが格子サイズに対し支配的となり、以降の格子の膨張がおさまったと考えられる。なお、格子定数の角度値が $x=0.3$ 付近で大きく変化している点も興味深いが、原因はまだわからない。一方、図 2(d)-(f)の $K_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ では、 NH_4 イオン濃度の増加と共に $x=0.6$ まで格子は一般的な膨張を示したが、これ以降 b 軸が伸び a 軸と c 軸は収縮しており、格子定数の角度値も β のみ小さくなっている。単位格子の体積変化は、 $x=0.6$ まで膨張した後、膨張は収まっていることがわかる。 NH_4 イオンのイオン半径は Cs イオンと同等と言われており、

Rb イオンより大きい。ところが、単位格子の体積は $RbIO_3$ が NH_4IO_3 より大きい。これは、 NH_4 イオンが四面体構造をしており、さらに水素結合が存在する為、Rb イオンのような等方的なイオン結合ではなく、強い異方性を持った結合が存在することに関連していると推測される。このことが、 $K_{1-x}Rb_xIO_3$ と $K_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ の格子定数の変化の違いに大きく寄与しているものと考えている。一方、 $Rb_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ に関しては、各エンドメンバー($RbIO_3$: R3m と NH_4IO_3 : Pna2₁)の構造モデルでのリートベルト解析を行った。詳細は参考文献 4) で述べてあり、 $x=0.3\sim 0.7$ で R 因子が大きくなり、やはり混晶による結晶構造の変化が明らかになった。今後、より詳細な結晶構造(平均構造及び局所構造)の解析を行い、構造変化の詳細を明らかにしたいと考えている。

DSC 測定の結果、 $K_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ と $Rb_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ で $x=0.7\sim 1.0$ の試料に、相転移を示唆する熱異常が観測された。この相転移は、熱異常が観測された温度から NH_4IO_3 の $82^\circ C$ における II-III 相転移(強誘電性相転移)であると考えられる。図 3 は、相転移温度をアンモニウムイオン濃度 x に対してプロットしたものである。 $K_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ の昇温過程と降温過程で相転移温度に約 $4^\circ C$ の温度履歴が確認され、この相転移が一次相転移であることが明らかとなった。この熱異常は、 x の減少と共にブロードになり、 $x=0.6$ 以降では観測できなかった。もし相転移が消滅したとすれば、不思議な現象であり、ガラス相転移等の可能性も含め今後の検討が必要と考えている。なお、熱異常の値より転移エントロピーを求めた結果を表 1 に示す。この転移エントロピーの値は、典型的な秩序無秩序型の強誘電性相転移をする $NaNO_2$ の $2.9 J/(mol \cdot K)$ と同程度もしくは 2 倍ほどの値であり、このことより $K_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ と $Rb_{1-x}(NH_4)_xIO_3$ の強誘電性相転移も、秩序無秩序型であると考えている。そうすると、双極子モーメントに寄与する原子に、常誘電相で乱れ構造が予想され、この確認も今後の課題である。一方 $K_{1-x}Rb_xIO_3$ では、今回の測定温度範囲で、相転移を示唆する明瞭な熱異常は観測されなかった。これは、 KIO_3 で

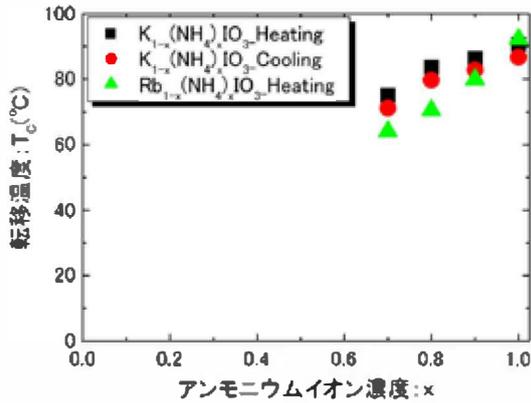


図 3. K_{1-x}(NH₄)_xIO₃ と Rb_{1-x}(NH₄)_xIO₃ の x=0.7~1.0 の相転移温度

表 1. K_{1-x}(NH₄)_xIO₃ と Rb_{1-x}(NH₄)_xIO₃ の x=0.7~1.0 試料の相転移エントロピー(J/mol/K)

Ammonium Ion Concentration (x)		0.7	0.8	0.9	1.0
K _{1-x} (NH ₄) _x IO ₃	昇温	1.07	2.24	5.93	5.93
	降温	0.65	4.50	6.00	6.12
Rb _{1-x} (NH ₄) _x IO ₃	昇温	1.01	5.65	6.93	7.13

報告されている 70°C の II-III 相転移が単斜晶系から三斜晶系へと対称性の変化を伴う相転移であるが、構造変化(原子変位)が小さく、むしろ強誘電相から強誘電相への相転移であることによる寄与が大きいと考えているが、詳細は不明である。また、昇温過程での -10°C(降温過程では -18°C)における III-IV 相転移は、対称性不変の強誘電相同士の相転移であるため、構造変化がより小さいと考えられる。これらを確認する為にも、詳細な結晶構造解析が今後必要と考えている。

4. まとめ

強誘電性相転移を含む逐次相転移を示す KIO₃ と NH₄IO₃ 及び相転移が報告されていない RbIO₃ の混晶 K_{1-x}Rb_xIO₃, K_{1-x}(NH₄)_xIO₃, Rb_{1-x}(NH₄)_xIO₃ を作成し、簡易室温粉末 X 線回折測定と DSC 測定を行った。その結果、X 線回折データよりこれら 3 つの混晶ともアルカリイオン濃度の変化に伴い、結晶構造が変化していることが確認された。また、DSC 測定より NH₄IO₃ の II-III 相転移である強誘電性相転移は、一次の相転移であり、秩序無秩序型であることが明らかとなった。さらに、アンモニウムイオン濃度の減少と共にこの相転移が消滅したことより、NH₄ イオンがこの強誘電性相転移を支配している可能性が非常に大きいことが明らかとなった。今後、より広い温度領域での DSC 測定や詳細な結晶構造解析を行い、原子レベルからヨウ素酸アルカリ化合物の相転移機構の解明を行う予定である。

謝辞

本研究の内容は、著者の研究室の学生であった大塩潤(2010 年度静岡理科大学大学院修了)、田代進(2010 年度静岡理科大学卒業)、榎幸広・鹿間千広・曾根田浩崇・望月翔平・森上琴絵(2011 年度静岡理科大学卒業)との共同研究であり、それぞれの修士論文および卒業論文をまとめたものである。ここに感謝の意を表します。

また、簡易室温粉末 X 線回折測定及び DSC 測定は、静岡理科大学先端機器分析センター(旧：機器センター)の装置を用いて測定した。センター職員の前川一生技術職員には、合わせて感謝の意を表します。

最後に、本研究の一部は静岡理科大学の平成 23 年度研究プロジェクト(B)「ヨウ素酸アルカリ化合物における相転移の研究」として採択され、その助成のもと行われた。

参考文献

- 1) F. Herlach, “Kemquadrupolresonanzen, Phasenumwandlungen und Ferroelektrizität der Alkalijodate”, *Helv. Phys. Acta* **34** (1961) 305.
- 2) Editor in Chief: W. Martienssen, *Landolt-Börnstein, New Series, III-36-B1*. (Springer, New York, 2001)
- 3) M. Maeda, M. Takagi and I. Suzuki, “Temperature Dependences of Dielectric, Elastic and Piezoelectric Properties of KIO₃ Single Crystals Associated with the Successive Phase Transitions”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69** (2000) 267.
- 4) 大塩潤, “ヨウ素酸ルビジウムアンモニウム混晶の室温結晶構造と相図” 2010 年度修士論文, 及び静岡理科大学紀要,19(2011)135, 及び 2010 年度静岡理科大学先端機器分析センター報告書,1(2011)36.
- 5) 笠谷祐史, 2011 年度静岡理科大学先端機器分析センター報告書,2(2012)30.