

所属・資格 物理学科・助手

申請者氏名 志藤 広典

研究課題		分光測定および熱測定を用いた結晶構造の解析
報告の概要	研究目的 および 研究概要	<p>複数の結晶構造を持つ物質は、温度や冷却速度によって形成する結晶相が異なる。物質の結晶構造は光学特性や電気特性などに影響を与えるため、形成する結晶相や構造相転移に関する情報は重要となる。本研究では複数の結晶構造を持つ物質に対して各種分光測定を行い、ピークフィット解析等の手法でスペクトルの分析を行うことで結晶構造の詳細な解析を行う。また、熱分析を実施し構造相転移を含む物質の相転移挙動について解析を行う。</p> <p>具体例としては、ペロブスカイト型構造を持つ $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ について解析を行う。$\text{SrFeO}_{3-\delta}$ は酸素欠損をもつ物質であり、酸素欠損量によって複数の結晶構造をとる。また、相転移に伴い酸素欠損配列がランダムな立方晶に相転移することも知られている。本物質に対して XRD 測定を実施し、リートベルト解析を行うことで酸素欠損量と結晶構造の関係を解析する。また、TG-DTA や DSC を実施することで構造相転移および酸素の吸収・放出挙動を解析する。</p>
	研究の 結果	<p>液体窒素で急冷することで、酸素欠損量を制御した $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ を作製した。試料の XRD パターンから、$\delta = 0.13$ および 0.24 の場合、それぞれ正方晶、直方晶のほぼ単相とみなされた。$0.13 \leq \delta \leq 0.24$ の場合は正方晶と直方晶の混相となっていて、リートベルト解析から算出した両相の比率は酸素欠損量に従って変化した。また、$0.24 \leq \delta$ の場合はブラウンミラライト相が出現した。一連の結果について、メスバウアースペクトルからもそれらを裏付ける結果が得られている。ただし、$\delta = 0.13$ についてはわずかに直方晶が含まれている可能性がある。</p> <p>各 δ の試料について TG-DTA および DSC 測定を実施した。$\delta = 0.13$ および 0.24 の試料についてはそれぞれ約 300°C と約 400°C に吸熱ピークが 1 つ観測された。これらのピークは高温 XRD の結果より正方晶または直方晶から立方晶への相転移であることが明らかとなっている。また、混相の試料では両方のピークが観測され、δ が増加するにしたがってピークの面積も変化した。加えて、約 300°C のピークは温度が変わらないが約 400°C のピークは δ の増加に伴い出現する温度が低下した。一方で、正方晶と直方晶単相の試料を混合した試料で測定を行うと、それぞれの単相と同じの温度でシャープなピークが観測された。</p> <p>また、昇温しながら導電率を測定した結果、相転移が観測された温度で導電率の急激な増加が観測された。</p>
	研究の 考察 ・ 反省	<p>XRD、メスバウアースペクトル、リートベルト解析の結果はこれまで報告されている内容とおおよそ一致した。単相の混合物の相転移温度が変化しなかった理由は、ドメインサイズの差異であると考えられる。立方晶に相転移した $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ は酸素の自由度が増加し動くことができると考えられる。混相では温度を上昇させていくと先に正方晶のみが立方晶に相転移する。この時立方晶と直方晶の間で酸素の移動が生じ、酸素欠損量が増加することで相転移温度も変化すると予想される。混相ではドメインサイズが小さく影響を受けやすいため相転移温度の変化が顕著であった。一方で単相を混合したものはドメインサイズが大きく影響を受けにくいと考えられる。また、この酸素の自由度の増加が導電率の向上に寄与していると考えられる。</p>
研究発表 学会名 発表テーマ 年月日/場所	<p>※この欄は、本報告書提出時点で判明している事項についてご記入ください。</p> <p>研究発表 1) 第 23 回メスバウアー分光研究会シンポジウム 「メスバウアー分光・X 線回折・熱分析による $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の酸素量によるミシビリティギャップの解明」 2024 年 4 月 26 日 西はりま地場産業センター（姫路）</p>	
研究成果物 テーマ 誌名 巻・号 発行年月日 発行所・者		