



超高压合成における高配位構造の探索と凍結性に関する研究

遊佐 齊¹, 亀卦川卓美²

1 物質・材料研究機構, 2 高エネルギー加速器研究機構

キーワード：高压合成, ダイヤモンドアンビル, 構造凍結性, ペロブスカイト

1. 背景と研究目的

高压下で物質は高密度化していくが、特にその状態で高温を与えた場合、多くの場合、配位数の増大を伴い様々な構造に相変化する。しかしながら、その高压構造を減圧し、緩和させた場合、その構造が大気圧下で安定に存在することは一般に保証されない。本研究では、その構造凍結過程の規則性を解明するために、BaGeO₃組成に着目して、高压 X 線回折実験によるペロブスカイト構造の同定と、その常圧回収相の構造確認をおこなうとともに、BL2S1 における広開口角ダイヤモンドアンビルセル (DAC) による実験の適否についての検討もおこなった。

2. 実験内容

出発試料は BaCO₃ と GeO₂ を乳鉢で混合し、1250 °C において 8 時間焼成した斜方晶の高温型 BaGeO₃ (Ge⁴⁺は 4 配位) である。焼結した試料を粉碎し、少量の金粉末を混合したものを DAC 実験に用いた。DAC は高压下その場観察用として、広開口角かつ BL2S1 の既存光学系に設置が可能な軽量なもの (広開口型)、および、より高い圧力でレーザー加熱実験おこない、試料を回収した後、X 線回折をおこなう目的のもの (対称型) を準備した。試料を DAC に詰め、所定の圧力まで加圧し、ファイバーレーザーで加熱 (1200-2000 K) することにより相転移を完了させた。広開口型 DAC は 30 GPa 以下での実験に用い、ハッチ内の既存のゴニオメータに、新規に用意したアダプタで接続することにより固定した。回収試料実験は、DAC ガスケットから外した試料をポリイミド製チューブに保持することでおこなった。単色 X 線の波長は 0.75 Å で 100 μm にコリメートした後、試料に照射し、CCD (Quantum 315r) で回折線を検出した。露光時間は 300 sec 程度である。

3. 結果および考察

Fig. に広開口 DAC による高压下 X 線回折プロファイルの一例を示す。約 17 GPa, 1500 K 程度でレーザー加熱したものであり (加熱後 9.0 GPa)、d 値にして 0.8 Å までの回折線が得られている。Fig. にはリートベルト解析をおこなった結果を合わせて示している。構造は 6H 型のペロブスカイト構造 (Ge⁴⁺は 6 配位、右上に図示) であることが明らかとなった。この結果は、Shimizu[1] がほぼ同等の圧力条件で報告した 9R, 4H-like ペロブスカイトと異なるものである。また、減圧後の回収試料も同構造を維持しており、構造が凍結可能であることが結論付けられる。これは、類似組成の BaSiO₃ における 6H ペロブスカイトが凍結不可能であるという報告[2] と対称的であり、Ge⁴⁺と Si⁴⁺のイオン半径の違いによる効果によるものと推察される。

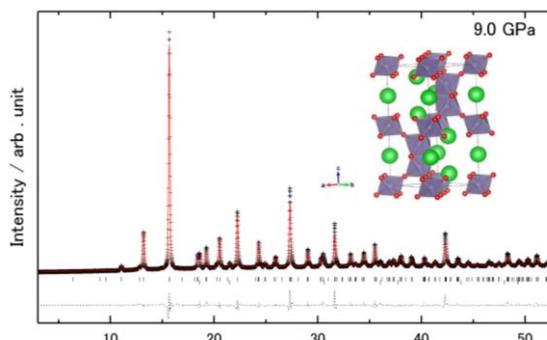


Fig. 高压下 (9.0 GPa) で取得された回折プロファイルのリートベルト解析。解析結果は 6H ペロブスカイト構造 (右上) であることを示す。

4. 参考文献

1. Y. Shimizu, Y. Syono, and S. Akimoto, *High-Temp. and High-Press.*, 2, 113-120 (1970).
2. H. Yusa, N. Sata, and Y. Ohishi, *Am. Mineral.*, 92, 648-654 (2007).