



# 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<sup>1</sup>, 亀卦川卓美<sup>2</sup>

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, SrGeO<sub>3</sub>

## 1. 背景と研究目的

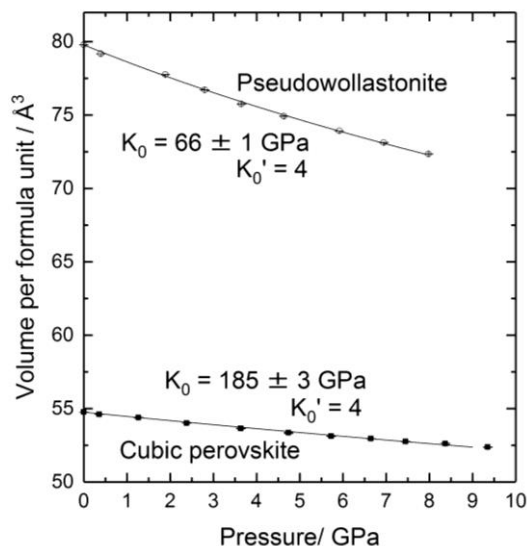
高压下で物質は高密度化していくとともに、配位数の増大を伴い様々な構造に相変化する。珪酸塩やゲルマン酸塩の場合、陽イオン周りの配位数が4から6に変化することで大きな密度上昇を生じている。最近、この相変化に伴う結晶構造の対称化が、バンドギャップを急減させる変化を及ぼすことが見つかかり、透明導電体開発への新たな潮流となっている[1]。そのため、高压下で安定化する立方晶 perovskite 構造が注目されているが、常圧に構造凍結されないものもある[2]。本研究では、凍結が可能になっている高压 SrGeO<sub>3</sub> 立方晶 perovskite とその常圧相の圧縮特性を測定することを目的とした。

## 2. 実験内容

出発試料は SrCO<sub>3</sub> と GeO<sub>2</sub> を乳鉢で混合し、1100°Cにおいて16時間焼成して合成した単斜晶 SrGeO<sub>3</sub> (pseudowollastonite) である。焼結した試料を粉碎し、圧力標準として少量の金粉末を混合したものをを用いた。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)を使用した。高压相の SrGeO<sub>3</sub> 立方晶 perovskite は、レーザー加熱用 DAC (対称型) により、10.5 GPa で 1800 K でレーザーにより加熱実験おこない、試料を回収した後、広開口型 DAC に詰め直し X 線回折実験をおこなった。完全静水圧下で実験をおこなうため、圧力媒体は、メタノール、エタノール、水(16:3:1)混合媒体を使用した。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 315 r) で回折線を検出した。露光時間は 200 sec である。得られた回折図形を一次元化し、GSAS および PDindexer でフィッティングをおこない、各圧力での格子定数を求めた。

## 3. 結果および考察

Fig.に SrGeO<sub>3</sub> pseudowollastonite と perovskite の圧縮曲線を示す。圧縮曲線は Birch - Murnaghan の状態方程式により体積弾性率 ( $K_0$ ) の圧力微分値を固定 ( $K_0' = 4$ ) し計算している。各データ点と図に示す  $K_0$  の統計誤差から判断されるように、pseudowollastonite (空間群: C2/c, Z=12) のような対称性が低く格子の大きな構造に対しても BL2S1 において十分な精度で  $K_0$  が決定できることがわかる。なお、perovskite の  $K_0$  は以前の報告値[3] ( $K_0 = 189$  GPa) とほぼ同様であるが、初測定となる pseudowollastonite の  $K_0$  は同構造の CaSiO<sub>3</sub> ( $K_0 = 103$  GPa) [4] に比べ顕著に小さい。しかしながら、高压相の CaSiO<sub>3</sub> 立方晶 perovskite ( $K_0 = 281$  GPa) [5] を考慮すると、相対的には調和的といえる。

Fig. SrGeO<sub>3</sub> の圧縮曲線

## 4. 参考文献

1. H. Mizoguchi, T. Kamiya, S. Matsuishi, and H. Hosono, *Nature Commun.*, 2, 470 (2011).
2. H. Hiramatsu, H. Yusa, Y. Ohishi, T. Kamiya, and H. Hosono, *Inorg. Chem.*, 56, 10535 (2017).
3. Y. Sato and S. Akimoto, *High Press. Sci. Tech.*, 2, 91 (1979).
4. V. Swamy and L. S. Dubrovinsky, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 1181 (1997).
5. Y. Wang and D. J. Weidner, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 895 (1994).