

CeT₂Al₁₀ (T = Fe, Ru, Os)とRRu₂Al₁₀ (R = La, Yb, Lu)の 圧力下格子定数

Lattice parameters of CeT₂Al₁₀ (T = Fe, Ru, Os) and RRu₂Al₁₀ (R = La, Yb, Lu) under pressure.

川村幸裕¹, 林純一¹, 武田圭生¹, 関根ちひろ¹,
谷田博司², 世良正文², 西岡孝³
¹室蘭工大工, ²広島大先端, ³高知大理

斜方晶 *Cmcm* 型の結晶構造を示す CeRu₂Al₁₀, CeOs₂Al₁₀ はそれぞれ転移温度 $T_N \sim 27$ K, 29 K で特異な反強磁性転移を示す[1,2]. この T_N は単純な理論予想の 100 倍以上高いことで注目されており, T_N は CeRu₂Al₁₀ ではある圧力 $P_C \sim 4$ GPa で, CeOs₂Al₁₀ では $P_C \sim 2$ GPa で圧力に対して一次転移的に消失する[2]. 一次転移は構造変調を示唆することから P_C 前後で構造相転移や構造変調がある可能性がある. そこで構造相転移や構造変調の有無を確認するため, CeRu₂Al₁₀ とその関連物質 CeT₂Al₁₀ (T = Fe, Ru, Os)と RRu₂Al₁₀ (R = La, Yb, Lu)の圧力下における放射光粉末 X線回折実験をおこなったのでその結果を報告する.

圧力下の実験はダイヤモンドアンビルセルを使用して行った. 先端径 $\Phi 0.5$ mm のダイヤモンドを使用し, 圧力媒体はメタノール:エタノール=4:1 の混合液を用い, 圧力はルビー蛍光法で求めた. また $\Phi 100$ μ m のコリメータを使用した.

CeT₂Al₁₀ (T = Fe, Ru, Os)および RRu₂Al₁₀ (R = La, Yb, Lu)すべてにおいて 10GPa の圧力まで斜方晶の結晶構造を維持し続けた. またこれらすべての物質で格子定数は圧力に対して単調に変化した. すなわち, 構造相転移や構造変調は本実験の精度内では観測されなかった. さらに格子体積の圧力変化を調べることにより体積弾性率の評価を行った. RT₂Al₁₀ 系の体積弾性率の大きさは主に遷移金属に由来することを見出した. また測定したすべての物質において b 軸の方が a 軸や c 軸より縮みにくく, この違いが c-f 混成などの物性によらず結晶構造によることがわかった. CeRu₂Al₁₀ の圧力下の格子定数の縮みと Ce(Ru_{1-x}Fe_x)₂Al₁₀ (0 ≤ x ≤ 1)の x を置換した化学的な圧力変化に対する格子定数の縮みは大きく異なり, Ce(Ru_{1-x}Fe_x)₂Al₁₀ は圧力下の CeRu₂Al₁₀ に比べて a 軸や c 軸方向に縮みやすいことが分かった. 格子の縮みと物性の変化を比較することにより, CeRu₂Al₁₀ の圧力下の物性は a 軸や c 軸方向の縮みに大きく影響されていることが明らかになった.

[1] A. M. Strydom, Physica B **404** 2981 (2009)

[2] T. Nishioka *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78** 123705 (2009)

X線吸収法による高圧力下でのメルトの密度測定 **Density measurement of melt by X-ray absorption** **method under high pressure**

鈴木昭夫
東北大院理

地球内部の高温高圧力下では岩石が融けてマグマ(珪酸塩メルト)が生ずる。また、地球深部の外核は鉄を主成分とする金属メルトでできている。加えて、地球形成期には原始地球全体が融けたマグマオーシャンの状態になり、そこではマグマと金属メルトが混在していたと考えられている。メルトによって地球内部の分化は促進されるため、地球の形成・進化を考える上で地球内部の高温高圧力下におけるメルトの物性を知ることは極めて重要である。我々はこれまで、KEKの放射光施設を利用して様々なメルト物性の研究を進めてきた。メルトの密度を高圧力下で測定するため、今回はX線吸収法を用いた。入射するX線と、試料を透過してきたX線の強度はイオンチェンバーおよび CCD で測定した。実験は NE5C および NE7A においておこなった。イオンチェンバーを用いた測定は従来よりおこなわれてきた。一方、CCD を用いる方法は我々が PF-BL14C2 で試みたが(Terasaki et al., 2010)、入射X線の強度測定に問題があった。BL14C2 にあった高圧発生装置は AR-NE7A に移されたため、PF-AR で研究を継続してきた。本研究では高圧発生装置の上流(光源)側と下流側に CCD を設置して測定を試みたので、装置改良の経緯を中心にこれまでの研究成果を報告する。

NH₃BH₃ 高温高压相の探索と常温常圧への回収

Investigation of high-pressure/high-temperature phases in NH₃BH₃ and its recovery to an ambient condition.

中野智志¹、藤久裕司²、山脇浩²、後藤義人²、亀卦川卓美³

1 物材機構、2 産総研計測フロンティア、3 KEK-放射光

アンモニアボラン(NH₃BH₃)は新規水素貯蔵物質として注目され、種々の触媒を添加した水素吸脱反応の研究は多く行われているが、単体での構造変化や反応は未解明な点が少なくない。本研究では、高温高压下での相関係や各相の構造について、外熱式ダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)を用いた高温高压粉末X線回折で調べてきた。ここでは、30 GPa, 300°Cの範囲で修正された高温高压相図を示すとともに、各相を常温常圧への回収を試みた結果を報告する。

試料であるNH₃BH₃粉末(Sigma-Aldrich, 97%)をDACに導入し、KEK-PF BL-18C (E = 20 keV) および AR-NE1 (E = 30 keV) において、高温高压および室温高压条件下で in-situ 粉末X線回折実験を行った。回折パターンのリートベルト解析のほか、DFT 計算により最安定と思われる構造を調べた。各高温高压相は、加熱系を遮断して室温にクエンチした後、除圧して回収を試みた。

室温実験では、約 1.2 GPa で常圧相(AP, *I4mm*)から高压相 HP1 (*Cmc21*)と相転移し、約 10 GPa で現れる高压相 HP2 は *P2₁* (Z=2) 構造であることを一昨年に報告した [1]。さらに約 20 GPa, 30 GPa でも新たな相転移が観察されたが、これらの構造は未だ解明には至っていない。

高温高压実験では、既知の高温高压相 HPHT (*Pnma*) 以外に、新たな高温高压相 HPHT2 (14 GPa, 200°C以上)、HPHT3 (8~14 GPa, 200°C以上)を見出した。HPHT2 は室温にクエンチできるものの、除圧過程で複数の相転移を経て常圧相に戻った。一方、HPHT3 は急冷・除圧により変化せず、常温常圧に回収することができた。今後、HPHT3 の詳細な解析を行う予定である。

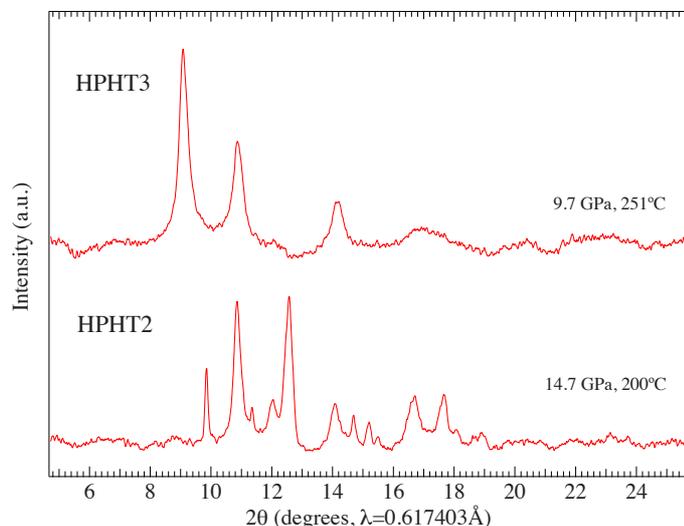


Fig.1. 高温高压相 HPHT2, HPHT3 の高温高压X線回折パターン.

[1] 中野ら、第3回物構研サイエンスフェスタ要旨集(2015).

イオン液体-ヨウ素の高压相転移 High pressure phase transition of ionic liquid-iodide

阿部 洋¹、岸村浩明¹、浜谷 望^{2,1}防大材料、²お茶女人間

古くからポリヨウ素イオン(I_m^-)の研究は行われている[1, 2]。ポリヨウ素イオンは m が大きくなるにつれて、直鎖から V 字型、Z 字型、分岐型などの多様な形状に変化する。ポリヨウ素イオン内の結合距離は非等価である。色素増感太陽電池に電気化学的に安定なイオン液体と組み合わせたポリヨウ素イオンが使われている[3, 4]。一方、ヨウ素イオンの輸送過程は Grotthuss type exchange mechanism で説明されている[5]。最近、 ^{127}I -NMR を用いて、イミダゾリウム系イオン液体-ヨウ素混合系の $[\text{C}_n\text{mim}][\text{I}_m^-]$ ($n = 1, 2, 3, 4, 6, \text{ and } 12$) のケミカルシフトが求められた[6]。 n は C_nmim^+ カチオンのアルキル鎖の長さである。

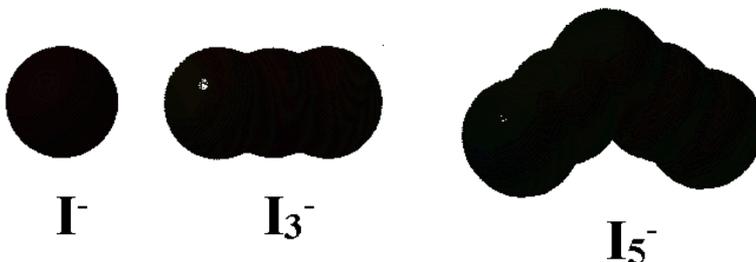


図1 DFT 計算で求められたポリヨウ素イオン(I_m^-)の静電ポテンシャルマップ。

$[\text{C}_n\text{mim}][\text{I}_m^-]$ の低温の状態図は求められているが、高压下のイオン液体中のポリヨウ素イオンの挙動は調べられていない。本研究で、PF-AR の NE5C で高压 X 線回折実験を行った。Stoichiometric $[\text{C}_3\text{mim}][\text{I}_3^-]$ と Non-stoichiometric $[\text{C}_3\text{mim}][\text{I}_{3.7}]$ の高压相転移は異なることが分かった。 $[\text{C}_3\text{mim}][\text{I}_3^-]$ は 0.95 GPa で結晶化したが、結晶-結晶相転移や減圧結晶化は見られなかった。一方、 $[\text{C}_3\text{mim}][\text{I}_{3.7}]$ は非常に複雑な相変化を示した。相転移の試料位置依存性と結晶多形である。試料セルの端の部分では、加圧の結晶多形($\alpha \rightarrow \beta$)が観測された。 α 相、 β 相の結晶構造は $[\text{C}_3\text{mim}][\text{I}_3^-]$ の結晶構造と一致しない。セル中央部では加圧の結晶化が抑制される一方、減圧過程で結晶化が誘起される。この減圧結晶化の結晶構造はこれまでの低温・高压相で同定されない。

低温の相挙動と比較すると、高压下ではポリヨウ素イオンは非常に複雑に形状や位置を変化させることが予測される。

[1] P. H. Svensson and L. Kloo, *Chem. Rev.* **103** (2003) 1649.

[2] F. C. Kupper *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 11598.

[3] R. Kawano and M. Watanabe, *Chem. Commun.* (2003) 330.

[4] M. Wang *et al.*, *Nature Chem.* **2** (2010) 385.

[5] D. Hwang *et al.*, *Sci. Rep.* **3** (2013) 3520.

[6] H. Abe, M. Aono, T. Kiyotani and S. Tsuzuki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 32337.

6-6 加圧方式用樹脂製アンビルガイドの開発 Development of plastic anvil guide for multi-anvil assembly 6-6

関根ちひろ, 出南真吾, 中島良介, 池守慶亮, 西根康平
室蘭工大院工

高圧合成法は常圧下では得られない結晶構造・元素組成の物質や合成が極めて困難である物質を合成できる試料合成方法であるが, 純良試料合成のための最適条件を見出すには, 多大な時間と労力を必要とする。特に, 新物質探索では, 膨大な実験の繰り返しが必要となる場合がある。そこで, 我々は放射光 X 線を用いて, 高温高圧下における試料の合成過程をその場観察することで, 不純物相の生成を抑え, 目的物質の単一相試料を合成するための最適条件を決定し, 効率的な新物質開発を行っている [1, 2]。

その場観察実験は高エネルギー加速器研究機構(KEK) 物質構造科学研究所 放射光科学研究施設(PF)の実験ステーション AR-NE5C で行っている。圧力発生にはキュービックアンビル装置(MAX80)を用い, 白色X線と半導体検出器を用いたエネルギー分散法粉末X線回折により行う。現在, AR-NE5C では, Nishiyama らが開発した 6-6 加圧方式(MA6-6) [3] が, 標準的な加圧方法となっている。MA6-6 は, キュービックアンビル型装置の1段目アンビルの内側に, 小型の6つの2段目アンビルと金属製アンビルガイドからなる組立集合体を設置することにより加圧する方法である。この方式を用いることで, アンビルが破損した際の交換や異なる材質のアンビル, 先端のサイズが異なるアンビルの交換等は2段目アンビルだけを交換すればよく, 取扱いが容易である。しかし, 2段目アンビルと金属製のアンビルガイドからなる組立集合体を組み立てるには, ミクロン単位での各パーツの精密加工とそれらの部品の正確な位置への組み立てに繊細な作業を要するため, 相当な経験が必要であり, 新たに実験を始めようとする研究者にとって障害となっている。そこで, 本研究では, MA6-6 の組み立てを容易に行えるようにするため, 理想的な形状の樹脂製アンビルガイドを考案し, 3D プリンタを用いて製造した。さらに, 製造したアンビルガイドの有効性を確認したので, その結果を報告する。

[1] C. Sekine *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **273** (2011) 012120.

[2] C. Sekine *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **502** (2014) 012017.

[3] N. Nishiyama *et al.*, High Pressure Research **28** (2008) 307.

リン化ガリウムの構造相転移境界の決定

Determination of Phase Transition Boundary in GaP

小野重明・国立研究開発法人海洋研究開発機構

半導体であるリン化ガリウムは、工業的な関心から、これまで数多くの研究がおこなわれてきた。本研究では、半導体から金属への相転移に注目し、高温高压条件下での結晶構造の変化を観察し、構造相転移境界を精密に決定することを試みた。常温常圧では、閃亜鉛型構造(空間群 $F-43m$)を示し、高压下で構造相転移を起こす。過去には高压相は β スズ構造を取るのではないかという議論があったが、その後の研究により、高压相は斜方晶(直方晶)構造(空間群 $Cmcm$)であることが分かった。これまでの多くの研究では、室温条件下での相転移研究が行われてきたが、本研究では、高温条件下で相転移境界を精密に決定することを試みた。

実験は、AR-NE1A で行い、ハッチ内にダイヤモンドアンビル型高温高压発生装置を持ち込み、X線回折その場観察を試みた。実験試料は、リン化ガリウム粉末を用い、試料容器中の発生圧力を見積もるために NaCl の粉末を使用した。測定した NaCl の体積と、熱電対で測定した試料温度を、NaCl の状態方程式へ組み込み、その結果から、発生した試料容器中の圧力を見積もることができる。試料の加熱は、ヒーター加熱法を用いた。この加熱方法は、極めて安定した試料加熱を行うことができ、試料温度が正確に測定することが可能である。

本研究では、加圧、加熱、減圧の行程を何度も繰り返し、閃亜鉛型構造から高压相への相転移境界を精密に決定した。我々の実験結果から見積もられた室温での相転移圧力は、過去のダイヤモンドアンビル法をはじめとした高压実験による研究と大きく矛盾のない 22.2GPa という値を得た[1]。また、相転移境界の勾配は、負の値を示した。本研究で得られた室温条件下での相転移圧力は、高温データも組み合わせて決定されているため、非常に信頼性が高いと思われる。半導体から金属への相転移に伴う電気抵抗の変化は非常に大きい。そのため、この相転移圧力は、高压実験装置の圧力発生装置の校正に使われてきた。今後は、本研究によって決定された相転移圧力を高压装置の校正に使用することにより、これまでよりも信頼性の高い発生圧力の見積もりが可能であると考えられる。

References

- [1] S. Ono, T. Kikegawa (2017) High Press. Res. DOI: 10.1080/08957959.2016.1269900.

高強度レーザー衝撃圧縮 ナノ秒時間分解 XRD 測定システムの開発 Development of time-resolved XRD study with high-power laser shock system

○高木 壮大^{1,2}, 一柳 光平², 深谷 亮², 野澤 俊介², 川合 伸明³,
中村 一隆⁴, 興野 純¹, 船守 展正², 足立 伸一²
¹筑波大学, ²KEK PF, ³熊本大学, ⁴東京工業大学

1. はじめに

本研究では, 衝撃圧力によって金属材料が構造相転移する過程をナノ秒の時間間隔で観察することを目指し, まず, PF-AR NW14A ビームラインに高強度 Nd:ガラスレーザーシステムを新たに整備し, 次に, 時間分解 XRD 測定により, レーザー衝撃圧縮下での金属の構造変化の観察を行なった.

2. 実験方法

実験は, PF-AR NW14A ステーションで行なった.

衝撃圧力発生のための高強度レーザーシステムは, Q スイッチ Nd:YAG レーザーの発振器部と, ロッド径 9 mm, 16 mm, 25 mm の三段の Nd:ガラスレーザーの増幅部から構成した. レーザーの波長は 1064 nm, パルス幅は 12 ns であり, 約 15 J/pulse の最大出力の発生に成功した. 試料前に設置した集光レンズにより, 試料位置での集光面積が約 500 μm \times 500 μm になるように調節して実験を行った.

衝撃圧縮時間分解 XRD 測定のプローブには, PF-AR の放射光 X 線パ

ルスを使用した. X 線のエネルギーは 15.57 keV ($\Delta E/E=1.53\%$), パルス幅は 100 ps, 集光面積は約 250 μm \times 450 μm であった. 衝撃圧縮用レーザーパルスと X 線パルスの照射タイミングは, パルス遅延発生器で制御することによりナノ秒の時間分解能を達成した. 衝撃圧縮後 1-14 ns 間において 2-5 ns 間隔ごとの XRD パターンを得た.

測定試料は, 厚さ 100 μm の多結晶アルミニウム箔と, 厚さ 20 μm の多結晶鉄箔を用い, これら金属箔表面には厚さ 25 μm の PET フィルムをエポキシ樹脂で貼り付け, プラズマ閉じ込め型ターゲットとした.

3. 結果

アルミニウムについては, 衝撃圧縮後 14 ns まで連続的な XRD パターン変化が得られ, 10-25 GPa の衝撃圧力を受けて圧縮されていく様子を観察した. 一方で, 鉄については, 衝撃圧縮後 7 ns までの XRD パターン変化が得られ, 5 ns には δ 相 (101) のピークが出現し, α \leftrightarrow δ 相転移が観察された.

簡易型 6-6 フレームの試作と評価試験 Evaluation and Testing of a New Frame 6-6 Type Compression in High-Pressure Experiments

淵崎員弘¹, 和田智之², 若林大佑³, 齋藤寛之⁴, 亀卦川卓美³

1 愛媛大理, 2 新興工機, 3 物構研, 4 量研機構

物性物理学や地球科学における高压発生法として大型プレスを用いて加圧する手法が確立している。プレス内部にアンビルと呼ばれる超合金部品を装着し、試料を六方向から圧縮する形式が多用される。これまでユーザの目標圧力領域に応じて適切な先端サイズをもつアンビルに交換するという方式が二十年以上採用されてきた。この交換と調整には数時間以上を要し、放射光施設での各ユーザのビームタイムを圧迫していた。そこで、最近は、固定された外側アンビルの内側にユーザの目標圧力に応じた内側アンビル一式を挿入する、二段式アンビルによる加圧方式に切り替わってきた。KEKにおいても2011年に、この新加圧方式の研究会[1]が開催され、高压ビームラインユーザの間に急速に浸透するとともに、KEK-ARに設置された2本のビームラインでも6-6方式と呼ばれる、この加圧方式がスタンダード化された。我々のグループでも6-6方式に移行し、既に成果もあげている[2]。

二段目加圧部分を試料とともにユーザ側で持参する、この新方式は、加圧予定数分を前もって準備したり、加圧中に共同実験者が二段目部分を準備すれば試料交換のための時間を最小限に留めることができ、有効な実験時間が増加するだけでなく、施設側スタッフをアンビル交換と調整作業から解放する。しかし、一見、メリット尽くしの新方式には幾つかの問題点がある。まず、二段目アンビルセットの購入費用はユーザ側負担となる。また、加圧中に二段目を別途準備するには多人数の共同実験者が必要である。即ち、6-6方式を円滑に運用するには潤沢な実験予算とマンパワーを有することが必須なのである。個人、または少人数で実験を行う場合は6-6方式への移行が逆に実験効率を悪くしてしまっている。

そこで、既に標準化されている6-6方式のアセンブリを見直し、経済的なコストカットとともに二段目準備のための所要時間を著しくカットできる方式を提案し、実用化することを目指した。試作6-6フレームを使用した評価試験結果について報告する。

[1] PF 研究会「放射光高压研究における実験技術の新展開 II—マルチアンビル型高压装置を中心に—」2011年8月2日—3日。

[2] K. Fuchizaki and N. Hamaya, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 074603 (2014).

高圧下における液体ヨウ素の XAFS-XRD 複合測定 High-pressure XAFS and XRD measurement on liquid iodine

若林大佑¹、亀卦川卓美¹²、仁谷浩明¹²、渡邊一樹³、丹羽尉博¹、武市泰男¹²、
阿部仁¹²、木村正雄¹²、船守展正¹²⁴

1 KEK 物構研、2 総研大、3 三菱 SC、4 東大理

典型的な二原子分子であるヨウ素は、圧力誘起分子解離が実験的に確認された最初の物質として知られ[Takemura et al., 1980]、結晶を中心に、これまで多くの研究が行われてきた。液体ヨウ素については、X 線吸収微細構造(XAFS)分光から、4GPa 程度の圧力で完全な分子解離が起きるとされており[Buontempo et al., 1998]、結晶の場合と同様の圧縮挙動を示すと考えられてきた。しかし、分子解離したとされるデータは 1 圧力点のみであり、より高圧領域の圧縮挙動は不明である。また、X 線回折(XRD)による裏付けもなかった。

XAFS は吸収元素の局所構造、XRD は全体の秩序構造を測定するのにそれぞれ適しており、相補的な関係にある。二つの情報から液体ヨウ素の圧縮挙動を明らかにするために、本研究では、AR-NE5C ビームラインを再整備し、大型プレス MAX80 を用いた高圧下その場 XAFS-XRD 複合測定システムを立ち上げた。二結晶分光器の第一結晶を動かすことによって、単色光を用いる XAFS 測定系と白色光を用いる XRD 測定系を容易に切り替えることができる。このシステムを用いることで、液体ヨウ素の 9GPa までの XAFS スペクトルと XRD パターンの測定に成功した[Wakabayashi et al., submitted]。

測定された XAFS スペクトルは、4-5GPa 以上の圧力で振動の顕著な減衰が見られるものの、全ての圧力点で分子結合の存在を示唆する振動が観察され、9GPa まで完全な分子解離が起きていないことが明らかになった。一方で、XRD 測定から得られた液体ヨウ素の二体分布関数には、全ての圧力領域で分子内の原子間距離に相当する位置にピークが観察され、XAFS スペクトルの場合と調和的な結果を示した。最近接原子による効果を解析すると、配位数は、全ての圧力領域でおよそ 1 であり、原子間距離が圧力に対して単調に増大していることが明らかになった。これに対して、Debye-Waller 因子は、4-5GPa 程度で急激な増大を開始する。これは、圧力の増大と共に分子同士が近づいて相互作用が強まり、分子結合の繋ぎ換えが起き始める(繋ぎ換わりの頻度が急激に増加する)ことによって引き起こされているのかも知れない。先行研究では、Debye-Waller 因子の増大(XAFS スペクトルの顕著な減衰)を完全な分子解離と誤認していた可能性が高い。

高压下における α -グリシンの結晶構造 Effect of pressure on crystal structure of α -glycine.

篠崎彩子¹、小松一生²、藤本千賀子²、鍵裕之²、
服部高典³、佐野亜沙美³、町田真一⁴
(¹北大、²東大、³JAEA、⁴CROSS 東海)

アミノ酸はアミノ基とカルボキシ基を持つ化合物の総称であり、代表的な生体構成物質である。固体結晶中でアミノ酸分子は、分子内に正電荷(NH₃⁺)と負電荷(COO⁻)を持つ双性イオンとして存在し、分子間においては三次元の水素結合ネットワークを形成している。グリシン(H₂NCH₂COOH)は最も単純なアミノ酸であり、複数の多形が報告されている。このうち、 α 相は単結晶 X 線回折実験から 6GPa での結晶構造が、ラマンスペクトル測定から 3 GPa 前後での N-H 結合の圧縮挙動の変化が報告されている[1, 2]。本研究ではグリシン α 相の室温高压下での分子間の水素結合の変化を詳細に調べるため、粉末 X 線、粉末中性子回折測定を用いて高压下における結晶構造を調べた。

出発物質には重水素化グリシンを用い、重水素化エタノール-メタノール混合液を圧力媒体とした。PF BL18C でのダイヤモンドアンビルセルを用いた 8.7 GPa まで加圧実験および粉末 X 線回折測定、MLF BL11 (PLANET) でのパリーエジンバラプレス(VX4)を用いた 8.0 GPa までの加圧実験および粉末中性子回折測定を行い、リートベルト法による中性子回折パターンの構造解析を行った。

すべての回折パターンは常圧と同じく monoclinic ($P2_1/n$) で指数付けされ、明確な相転移は観察されなかった。a, c 軸に比べて b 軸の大きな圧縮率が見られた。これは b 軸に平行な分子間 D...O 間距離の減少に伴うものである。発表では圧力に伴う分子間相互作用の変化を詳しく議論する予定である。

[1] Dawson et al. *Crystal grows & design* 2005, **5**, 1415-1427

[2] Murli et al. *Physica B*, 2003, **339**, 23-30

W-N 系における超硬物質探索 Exploration for ultra-hard materials in W-N system

遊佐 齊¹、川村史朗¹、谷口尚¹、亀卦川卓美²、平尾直久³

1 NIMS, 2 KEK-物構研, 3 JASRI

自動車・航空機産業等で、その需要の増加が著しい難削炭素系複合材料 (CFRP) 等への機械加工において、高速切削における耐熱性、耐摩耗性の向上などの技術革新が必要とされている。こうした背景から、WC に代わる、より硬質な物質を求めて、遷移金属窒化物の探索研究が近年盛んである。我々は、窒化物合成法の開発による物質探索と高圧下 X 線回折実験による圧縮挙動の解明により、高体積弾性率を有する結晶構造の相関を系統的に明らかにする研究を続けている。今まで、Re-N 系[1]、Ta-N 系[2]について研究をおこなってきたが、今回は W-N 系について報告する。

合成実験は、NIMS のベルト型高圧装置を用いて、 WCl_6 および NaN_3 を出発試料とする高圧下複分解反応によりおこなった。圧力・温度条件は 7.7GPa で 1100~1700°C である。 WCl_6 と NaN_3 の量比を変えることにより、W:N がほぼ 1:1 の相と 3:4 となる窒素過剰相を合成することが可能となった。合成された二つの相について、常圧下での X 線回折実験、高圧下における圧縮挙動の追跡を KEK-PF (AR-NE1), SPring-8 (BL10XU) において、DAC による高圧下粉末 X 線回折法により 10 GPa までの完全静水圧下でおこなった。なお、各相の W/N 比は燃焼法により決定している。

1:1 の相は既報[3]の WC 型 ($P-6m2$) で同定されたが、格子体積において、既報値が WC とほぼ同一 (1%程度) であることに比べ、今回のものは大きく縮んでいる (7.3%)。他の 4d, 5d 窒化物 (例えば HfN, ZrN, TaN) は炭化物に比べ、いずれも 7%程度体積収縮していることから、本研究の結果は調和的といえる。また、 $W_{2.25}N_3$ 六方晶窒素過剰相 ($P6_3/mmc$) については、既報の W_2N_3 組成の層状構造モデル[3]では X 線回折強度を十分再現できないことから、回折強度を反映した新たな構造モデルを提案した。この相における高圧下の圧縮挙動によれば、a, c 軸とも圧縮率に差はなく、提案構造モデルが妥当であると推察される。Birch - Murnaghan の状態方程式から計算した体積弾性率は、WC 型 WN が 342 GPa と窒素過剰相 $W_{2.25}N_3$ の 291 GPa に比べ大きく、WN のほうが超硬物質の候補として有力であることがわかる。この結果は、TaN においても WC 型が最も大きな体積弾性率を有しているという[2]の研究と一致しており興味深い。

[1] F. Kawamura et al., APL 100, 251910 (2012), [2] H. Yusa et al., JAP 115, 103520 (2014),

[3] S. Wang et al., Chem. Mater. 24, 3023 (2012),

ローソナイトの常圧及び 1.0 GPa における結晶構造精密化 Structure refinements of lawsonite at room and 1.0 GPa condition

岡本 啓太郎¹、栗林 貴弘¹、長瀬敏郎²
1 東北大・院理、2 東北大・総学博

ローソナイト $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、高压変成作用によって生じる含水鉱物で、分解せずに水を地下 200 km まで運べることが、高温高压相平衡実験から分かっている[1]。この鉱物は高压下で構造相転移を示すか、議論されてきた。Boffa-Ballaran and Angel (2003) は、消滅則を満たす反射と格子定数の軸圧縮曲線からのずれが 4 GPa 付近で観測されるため、圧力誘起相転移が生じると提唱しているが[2]、具体的な結晶構造の変化やその原因は示されていない。一方低温領域では、 H_2O と OH 基を構成する H 席の低対称化に由来する、2 段階の秩序-無秩序型相転移 (図 1) を生じる[3]。4 GPa の相転移に伴って新たに観測される反射は、C 格子から P 格子への変化に対応し、低温相転移と同様に H 席の非対称化が関与すると考えられる。しかし、格子定数変化の傾向が相転移後で異なり (低温相転移 [$T_1=273$ K] では a 軸長の圧縮が膨張に転じるが、高压相転移 [$P=4$ GPa] では a 軸長の圧縮が促進される)、単純に同じ変化が生じているとは言い難い。そのため、高压下でローソナイトの結晶構造を調べる必要がある。その際、高 S/N 比・高分解能の反射ピークが要求されるため、放射光を線源とする単結晶試料の X 線回折実験が必要である。

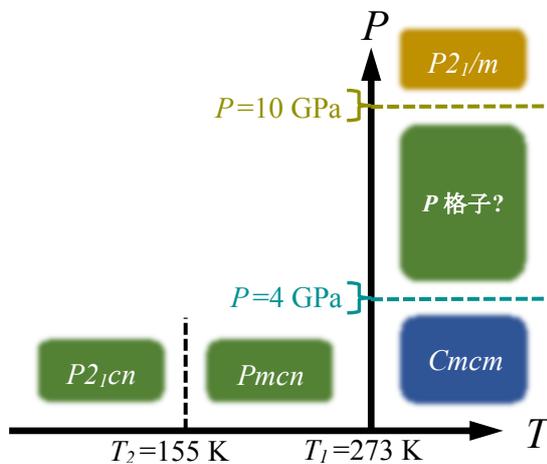


図 1 ローソナイトの相関係と空間群

本実験では、California, Marin Co., Novato 産の単結晶ローソナイト試料を対象に、Merrill-Bassett 型 DAC を用いたその場 X 線回折実験及び結晶構造精密化を行った。反射強度の測定には、PF のビームライン BL10A に設置された垂直型四軸自動回折計を用いた。本報告では、常圧 (DAC 不使用) 及び 1.0(1) GPa での強度測定の結果を紹介する。

参考文献

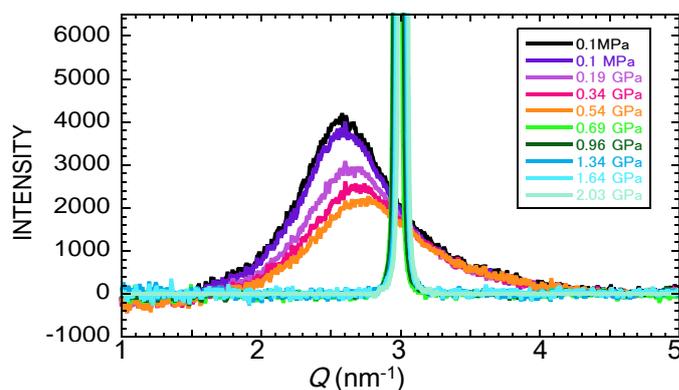
- [1] S. Poli & M. W. Schmidt (2002) *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **30**, 207-235
- [2] T. Boffa-Ballaran and R. J. Angel (2003) *Eur. J. Mineral.*, **15**, 241-246
- [3] E. Libowitzly and T. Armbruster (1995) *Am. Mineral.*, **80**, 1277-1285

長いアルキル鎖をもつイオン液体の low- Q ピークの圧力変化Pressure evolution of the low- Q peak of imidazolium-based ionic liquids with long alkyl chains浜谷望¹、菊地なつみ¹、山村実早保¹、若林大佑²、船守展正²、阿部洋³、吉村幸浩³¹お茶大理,²KEK-放射光,³防衛大

室温で液体状態にあるイオン液体(IL)は有機陽イオン分子と無機陰イオン/陰イオン有機分子からなる熔融塩である。高压合成の溶媒や新機能材料としての利用を考えるうえで高压力下の性質を知ることは不可欠である。

イミダゾリウム系イオン液体 $[C_n\text{mim}][X]$ ($X=\text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{Tf}_2\text{N}=(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$)は正電荷をもつイミダゾリウム環に非極性のアルキル鎖(鎖長 n)が結合したカチオンとアニオンで構成される。過去の実験や計算機シミュレーションは、 $4 < n < 12$ の ILs は正負の極性部と非極性部が偏析したナノスケールのドメインを形成することを示唆している[1]。Triolo ら[2]は小角 X 線散乱(SAXS)実験から $n > 4$ の ILs が波数 $Q = 2 \sim 5 \text{ nm}^{-1}$ の低波数領域に特徴的なピークがもつことを最初に発見し、これを”low- Q ピーク”と呼んだ。Kofu ら[3]はスピンエコー実験からミセルまたはラメラの球状ドメインの形成が low- Q ピークの起因と示唆した。その後の多くの研究にもかかわらず、起因についてはいまだ議論が続いている。我々は液体中のナノスケール構造に対する圧力効果を調べる目的で $[C_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の SAXS 実験を行い、この構造が圧力増加とともに収縮しかつ壊れていくことを示した[4]。本

研究では $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ ($n=8,9,10$)、 $[C_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 、 $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($n=8,9,10$) を DAC に封入し、散乱光をカプトン窓のついた真空容器内においた IP で検出した。Fig.1 に $[C_9\text{mim}][\text{BF}_4]$ の low- Q ピークの圧力変化を示す。 $n=8,10$ も圧縮によって特徴的長さは収縮しつつ構造は壊れてゆく。 $n=9,10$ は常に結晶化するが、 $n=8$ の場合は早い加圧速度でガラス化する。 $n=8$ の $\text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{Tf}_2\text{N}$ の ILs を比較すると構造の発達度合いはこの順に低下し、 Tf_2N では圧力変化もほとんどなく Q 値はほぼ一定にとどまる。

Fig.1. Pressure evolution of the low- Q peak in $[C_9\text{mim}][\text{BF}_4]$ [1] J.N.A.C. Lopes and A.A. Pádua, *J. Phys. Chem.* **B110**, 3330(2006).[2] A. Triolo *et al.*, *J. Phys. Chem.* **B111**, 4641(2007).[3] M. Kofu *et al.*, *J. Phys. Chem.* **B117**, 2773(2013).[4] Y. Yoshimura *et al.*, *J. Phys. Chem.* **B119**, 8146(2015).

Pt(CN)₄ 分子を含む化合物の圧力誘起構造異常

Pressure-induced structure anomaly of compounds containing Pt(CN)₄ molecules

○武田圭生, 秋元大輔, 林純一
室蘭工業大学大学院工学研究科

Pt(CN)₄分子は白金イオンを中心として四方をシアノ基で囲んだ平面状の分子構造を持つ。この分子はアルカリ金属やアルカリ土類金属と水を介して水和物を形成する。Pt(CN)₄分子は積層しやすく、白金イオンが直鎖状に並んだ一次元構造を作る。この化合物は紫外線照射により d-p 相互作用に基づいて強い蛍光を示す。このような白金錯体を加圧すると、積層方向に圧縮されやすいため、d-p 相互作用に大きな影響を与えて、発光色や発光強度を変化させることができる。BaPt(CN)₄·4H₂O は圧力により青緑→緑→黄→赤へと発光色が滑らかに変化し、圧力応答は加減圧に対して可逆的である。一方、K₂Pt(CN)₄·H₂O の発光色は加圧すると 1GPa 付近で急激に赤色へと変化する。これに対応した減圧過程での変化は大気圧下付近で起こり、圧力に対して不可逆的に変化する。Ba 化合物の構造は加減圧に対して滑らかに変化するが、K 化合物では 1GPa 付近で構造相転移を示唆する結果を得ている。今回は K₂Pt(CN)₄·H₂O をベースとした新しい化合物 KLn[Pt(CN)₄]₂·8.75H₂O (Ln=La, Pr, Nd, Sm) の結晶構造について詳細に研究した。

KLa[Pt(CN)₄]₂·8.75H₂O はアセトニトリル水溶液に K₂Pt(CN)₄·H₂O と硝酸ランタンを化学量論的に混合し合成した。他の化合物も同様な方法で合成することが出来る。高压下の実験はダイヤモンドアンビルセルを使用して行った。サンプルがメタノールに可溶なため圧力媒体は Daphne7373 を用いた。約 2GPa まで加圧・減圧過程の測定を行った。圧力はルビー蛍光法で決定した。高压下粉末 X 線回折実験は KEK PF BL-18C においての 20keV の軌道放射光を用いて行った。

合成した La を含む白金錯体は斜方晶系で、格子定数は a=19.5826Å, b=26.8725Å, c=34.9729Å であり比較的大きな値を持つ。白金イオンは b 軸に沿って直線的に配列するが、詳細に見るとジグザグになっている。加圧すると 1GPa 付近で構造異常を示し、大気圧下の複雑な回折パターンから、回折線数が減少し単純な回折パターンへと変化した。このような変化は Pr 化合物でも見出されており、K 化合物をベースとした Ln を含む錯体で共通に起こる構造異常である可能性がある。

高圧下における $\text{KPr}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$ の構造異常 Structural anomaly of $\text{KPr}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$ under high pressure

秋元大輔, 武田圭生, 林純一
室蘭工大院工

近年, 発光材料の研究は広く行われており, その中の 1 つとしてシアノ化白金錯体がある. この錯体は Pt イオンが直鎖状に連なり, 四方をシアノ基が囲む積層構造である. Pt 鎖の間は十分に離れ, その間に金属イオンと H_2O が入っている. この構造から一次元金属と言えるため, 大きな圧力効果があると期待されている. 例えば, $\text{KLa}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$ は, 大気圧下で 523nm に蛍光ピークを持ち, 青緑色に発光する. 加圧すると, 蛍光ピークは長波長側へシフトし, 発光色は青緑→黄緑→黄→橙→赤と変化する. 同じ構造を持つ $\text{KPr}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$ は大気圧下で 528nm に蛍光ピークを持つ. 加圧すると 1.1GPa 付近で長波長側への急激な蛍光ピークシフト及び発光強度の増加が起こる. 今回は $\text{KPr}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$ の高圧下における粉末 X 線回折を行い, その構造について研究した.

$\text{KPr}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$ の粉末 X 線回折実験は KEK PF BL-18C で行った. 高圧発生装置としてダイヤモンドアンビルセルを用いた. ステンレス製のガasketを使用し, 試料室に粉末化した $\text{KPr}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$, 圧力マーカーとしてルビー, 圧力媒体にはダフニーオイルを封入した. 圧力値はルビー蛍光法で決定した. 圧力範囲は大気圧から約 2.2GPa までとし, 加圧・減圧測定を行った.

$\text{KPr}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$ は斜方晶系であり, 各軸の格子定数を算出すると $a=19.532 \text{ \AA}$, $b=26.987 \text{ \AA}$, $c=34.883 \text{ \AA}$ となり, 文献値^[1]とほぼ一致する. 加圧過程において大気圧から 0.84GPa までは加圧に伴い, 回折ピークは高角側へシフトする. 格子定数は, 大気圧下のものと比較すると 0.84GPa で, a 軸が約 0.5%, b 軸が約 3.5%, c 軸が約 0.3%縮んだ. 平面的な $\text{Pt}(\text{CN})_4$ 分子が b 軸に沿って積層しているため, b 軸は縮みやすいと考えられている. さらに加圧すると, 1GPa 付近で加圧に伴い, 既存の回折ピークの消失や新たな回折ピークの出現を見出した. これらは構造相転移のような構造異常が起こったことを示している. 長波長側への急激なピーク波長シフト及び発光強度の増加が起こった圧力と構造異常が起こった圧力は, ほぼ一致する.

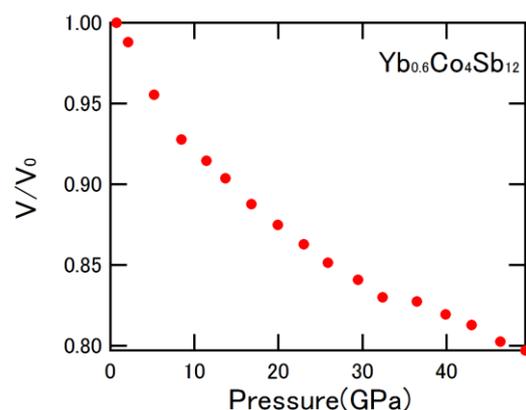
Yb_xCo₄Sb₁₂ (x=0.4, 0.6) の圧力誘起構造変化 Pressure induced structural change of Yb_xCo₄Sb₁₂ (x=0.4, 0.6)

澤口健文, 武田圭生, 林純一, 関根ちひろ, 陳玉奇
室蘭工大院工

スクッテルダイト化合物は2元系の非充填スクッテルダイト化合物(TX_3 または $\square T_4X_{12}$)と3元系の充填スクッテルダイト化合物(RT_4X_{12})の二つに分類される。 R には希土類またはアルカリ土類金属, T には遷移金属, X にはプニクトゲン元素が入り, \square は空隙である。スクッテルダイト化合物は体心立方晶系の結晶構造を持ち, その中で X_{12} が二十面体かご型構造を形成している。非充填スクッテルダイト化合物 $CoSb_3$ について, 高圧下における結晶構造の不安定性が報告されている^{[1][2]}。またこの構造不安定性に関して, かご内への原子の自己充填により, 非充填スクッテルダイト化合物の熱電変換材料としての性能が向上すると考えられている。自己充填反応という現象を理解することにより, スクッテルダイト化合物の熱電特性の向上が期待される。

使用する $Yb_xCo_4Sb_{12}$ は高温高圧合成法により合成した^[3]。本研究では, Yb を一部充填したスクッテルダイト化合物 $Yb_xCo_4Sb_{12}$ (仕込み値 $x=0.4, 0.6$) について, BL-18C にて最大 50GPa までの高圧下粉末 X 線回折実験を行い, 高圧下における結晶構造の安定性及び自己充填反応の有無を調べた。

図1に加圧時の $Yb_{0.6}Co_4Sb_{12}$ の圧力-体積曲線を示す。体積 V は大気圧における体積 V_0 で規格化している。加圧に伴って体積は単調に減少したが, 36.5GPa 以上の圧力で急激な圧縮飽和が見られた。 $CoSb_3$ において同様に, 31GPa 以上の圧力で圧縮飽和し, 自己充填反応がみられることが報告されている^[2]。このことから Yb を充填した $CoSb_3$ について, 自己充填反応の可能性が考えられる。



- [1] A.C. Kraemer *et al.* Phys. Rev. B **75** (2007) 024105
- [2] K. Matsui *et al.* J. Phys. Soc. Jpn **81** (2012) 104604
- [3] Y. Chen *et al.* Jpn. J. Appl. Phys **54** (2015) 055501

NOVA を利用した金属水素化物の高圧力下中性子非弾性 散乱・回折の同時測定

Simultaneous measurements of neutron inelastic scattering and diffraction of metal hydride under high pressure using NOVA

町田晃彦¹、服部高典²、佐野亜沙美²、池田一貴³、大下英敏³、大友季哉³
1 量研機構、2 原子力機構 J-PARC、3 KEK-中性子

金属水素化物において高圧力下では格子間サイトに位置している水素状態変化によって構造や物性の変化が起こるが、それらの理解のためには静的構造に加えて格子間水素の動的構造の情報が重要となる。格子間水素の振動励起エネルギーは金属格子のものよりも高いため、金属水素化物においては水素と金属格子の振動励起を分離して観測可能である。また、水素は大きな非干渉性散乱断面積を持つため、高圧セル中の小さな試料でも振動励起スペクトルは有意な強度を持つと期待される。一方、高圧実験では再現性良く圧力を発生することが一般に困難であるため静的構造と動的構造との対応をつけるためには、1 回の加圧で回折と非弾性散乱を一度に測定することが重要である。そこで、非弾性散乱オプションを持つ全散乱装置 NOVA を利用して、パリ・エディンバラ高圧プレス装置中の TiH_2 試料に対して高圧装置のセットアップを変えずに連続して回折測定と非弾性散乱測定を実施した。

これまでの回折実験[1]ではパリ・エディンバラプレスは横置きジオメトリー[2]で使用し 90 度バンク検出器のみで測定をしていたが、広い Q 領域の励起を観測するために縦置きジオメトリーでのセットアップを構築し、小角から背面までの検出器バンクも利用できるようにした。試料には非弾性散乱の標準的な試料である TiH_2 粉末を選択した。 TiH_2 は常温常圧では CaF_2 型構造を持つ立方晶であるが、高圧下で一軸方向に縮んだ正方晶になる。 TiH_2 を圧力媒体である重水素化メタノール・エタノール混合液とともに封入し、荷重 10tonf と 35tonf で非弾性散乱と回折の測定を行った。非弾性散乱測定時の入射中性子のエネルギーは 216 meV で、格子間水素の第一振動励起 (~150 meV) を高分解能に測定した。回折実験により TiH_2 は 10tonf の荷重においてわずかに正方晶にひずんでおり、35tonf ではより大きくひずむことが確認された。非弾性散乱スペクトルでは第一励起のピークが高エネルギー側へシフトしたが、ピーク形状には顕著な変化が見られなかった。

[1] A. Machida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 205501 (2012).

[2] T. Hattori *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **215**, 012024 (2010).

高温高圧下における Fe-S メルトの音速測定 Sound velocity measurements of liquid Fe-S at high pressure and high temperature

西田圭佑¹、柴崎裕樹²、戸邊宙³、阿部涼太³、若林大佑⁴、船守展正⁴、
寺崎英紀⁵、肥後祐司⁶、鈴木昭夫³

1 東大理、2 東北大学際、3 東北大理、4 KEK、5 阪大理、6 JASRI

地球型惑星の液体核の組成や構造を理解するためには、高温高圧下における鉄合金メルトの物性、特に地震波観測結果と直接比較できる音速を知ることが重要である。しかしながら、超音波法を用いた鉄合金メルトの音速測定は技術的な問題から最大で 8 GPa に限られており(Nishida et al., 2013, 2016; Jing et al., 2014)、水星核(5–30 GPa)や火星核(20–30 GPa)条件で議論するためには圧力が不足しているのが現状である。そこで、我々は、川井型マルチアンビル高圧発生装置、超音波パルスエコーオーバーラップ法と放射光 X 線を組み合わせた手法を用いて、より高圧下での鉄合金メルトの音速測定手法の開発を行ってきた。本発表では、20 GPa までの Fe-S 系メルトの音速測定の結果を報告する。

高温高圧実験は、KEK PF AR-NE7A および SPring-8 BL04B1 ビームラインに設置されている川井型マルチアンビル高圧発生装置を使用して行った。2 段目のアンビルに先端角 5mm の超硬アンビルを使用し、高圧セルには Co-MgO 圧力媒体、TiC+Al₂O₃ チューブヒーター、BN カプセル、単結晶サファイアバッファローッドを用いた。出発試料には Fe₈₀S₂₀ 組成の Fe と FeS の混合粉末を用いた。音速測定には、超音波パルスエコーオーバーラップ法を用いた。試料の融解判定は、X 線回折パターンと超音波エコーの変化から行い、急冷回収した試料の組織観察を行って確かめた。圧力と温度は NaCl と MgO の格子体積と報告されている状態方程式を使い、同時に求めた。

本研究で開発した新しい高圧セルは、最も精度の良い測定で誤差 1%、最も高い圧力条件である 20 GPa においても誤差 2.5% で測定することができ、これまでの低圧での測定(誤差 1%程度)と比べて十分な精度のデータが得られた。本研究で得られた Fe₈₀S₂₀ メルトの音速は、低圧用のセルで測定した 7 GPa までの結果(Nishida et al. 2016)と調和的であった。圧力の増加に伴い、10 GPa までほぼ線形に Fe₈₀S₂₀ メルトの音速は増加するが、10 GPa 以降で速度の増加率は減少していく傾向がみられた。サブソリダス相が変化しない 13 GPa までのデータを使って、3 次の Birch-Murnaghan の状態方程式でフィットしたところ、測定データをうまく再現した。また、これまでの低圧の結果と同様に Fe₈₀S₂₀ メルトの音速の温度依存性は、ほとんどみられなかった。詳細については、当日報告する。

スクッテルダイト系熱電材料 $\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の 高压合成過程その場観察

In situ X-ray observation of synthesizing process for skutterudite type thermoelectric materials $\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$

中島良介, シリマート ジラッタガン, 西根康平, 陳玉奇, 林純一, 関根ちひろ
室蘭工大院工

高压合成法は常圧下では得られない物質や合成が極めて困難である物質を合成できる試料合成方法であるが, 他にも常圧合成で得られる試料サイズよりも大きいものが比較的短時間で得られるという利点もある. しかし純良な試料合成のための最適条件を見出すには, 繰り返し実験を行う必要があり, 多大な時間と労力を必要とする. そこで我々は, 放射光 X 線を用いて高温高压下における試料の合成過程のその場観察を行っている. これにより不純物相の生成を抑え, 目的物質の単一相試料を合成するための最適条件を決定することで, 効率的な物質開発を行うことができる. 今回は, 希土類元素を部分充填したスクッテルダイト化合物に関する実験結果を報告する.

スクッテルダイト化合物は高効率熱電変換材料への応用が期待されている物質である. スクッテルダイト化合物 CoSb_3 は優れた熱電性能(高いゼーベック係数, 高いホール移動度)を示すが, 従来の熱電材料に比べ熱伝導率が高いという欠点を持つ. CoSb_3 の Sb が作るカゴ内部の空隙に希土類元素を充填することができ, “ラットリング効果”による熱伝導率の低減が期待できる. 本研究では, 理論計算により CoSb_3 に対して比較的高い充填率で充填させることが可能であると考えられている Eu に着目した[1]. Eu を部分的に充填したスクッテルダイト化合物 $\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ は熱伝導率の大きな低減が期待できる.

その場観察実験は高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所放射光科学研究施設の実験ステーション AR-NE5C で行った. 圧力発生にはキュービクアンビル装置(MAX80)を用い, 白色 X 線と半導体検出器を用いたエネルギー分散法粉末 X 線回折により行った.

対象とした試料は $\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ で, 出発物質として各元素粉末を 1: 4: 12 で混合したものを用い, 圧力を 2~4GPa, 温度は室温から約 900°C の範囲で試料の反応過程をその場観察した. 圧力 2~4GPa における最適合成温度は 550°C~700°C であることを見出した.

[1] Z. G. Mei *et al.* Phys. Rev. B **74**, 153202 (2006).

2 元系スクッテルダイト化合物 TP_3 ($T= Co, Rh, Ir$) の自己充填型圧力誘起相転移

Self-insertion type pressure-induced phase transition of binary skutterudite compounds TP_3 ($T= Co, Rh$ and Ir)

林純一, 赤羽誠, 長江栞, 中島良介, 大石一希, 川村幸裕,
武田圭生, 関根ちひろ
室蘭工業大学

これまでに 2 元系スクッテルダイト化合物 TX_3 ($T= Co, Rh, Ir$; $X= As, Sb$) の圧力誘起構造相転移について研究し, 放射光とダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧下 X 線回折実験によって非充填型構造が充填型構造に相転移する自己充填反応を報告した^[1]. P 系スクッテルダイト化合物も同様な非充填構造をとり, 前年のサイエンスフェスタにおいて RhP_3 の自己充填反応を 54GPa で観測したことを報告した. 我々は CoP_3 と IrP_3 についても高圧力下 X 線回折実験を行って構造相転移を探索した.

実験には $\phi 0.3\text{mm}$ の先端のダイヤモンドアンビルと Re ガスケットを用いた. 圧力媒体にメタノール-エタノール 4:1 混合液を封入し, 圧力測定はルビー蛍光法を用いて加圧範囲は 78GPa まで行った. CoP_3 は 66GPa, IrP_3 は 70GPa で低角度側の回折線強度の急減を観測し, 圧縮曲線に異常が観測されたことから自己充填反応による構造相転移があることがわかった. 図 1 に TP_3 ($T= Co, Rh, Ir$) の 1 気圧での格子定数と転移圧の関係を示す. CoP_3 はこれまで知られているスクッテルダイト化合物で最小の格子定数を持つ. 近接する P 原子間距離は 2.2\AA 程度で共有結合半径の 2 倍に等しい. これは RhP_3 や IrP_3 でも変化はない. T -P 間距離はそれぞれの化合物で格子定数と相関が見られるが転移圧とは相関が無い. この転移圧が低い傾向は $RhAs_3$, $RhSb_3$ も同様である. 当日はこれらの化合物の自己充填型相転移について報告する.

参考文献

[1] K. Matsui et al., J. Phys. Soc. Jpn., **81**, 104604 (2012).

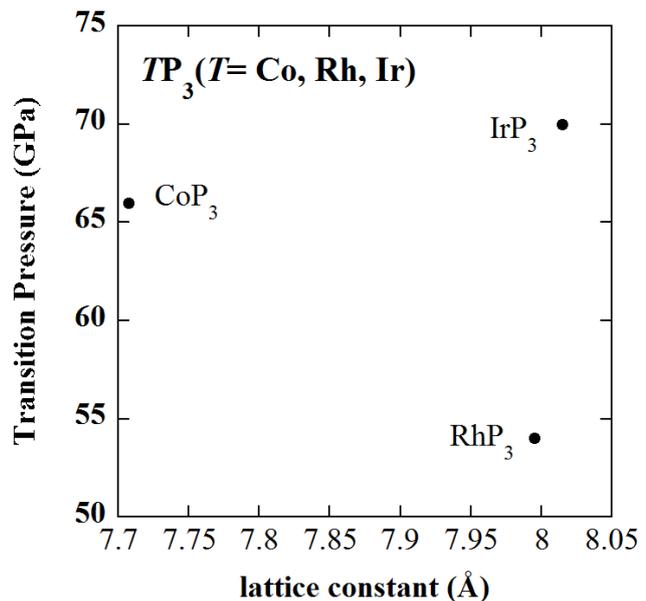


図 1 TP_3 ($T= Co, Rh, Ir$) の 1 気圧での格子定数と転移圧の関係