

アルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物 AT_4X_{12} ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $T = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$, $X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$)の体積弾性率 II
 Bulk moduli of alkaline earth filled skutterudites
 AT_4X_{12} ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $T = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$, $X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) II

川村幸裕, 長内俊英, 林純一, 武田圭生, 関根ちひろ,
 室蘭工大

立方晶 Im-3 の結晶構造を示す充填スクッテルダイト化合物 AT_4X_{12} ($A = \text{希土類}, \text{アルカリ土類金属}, T = \text{遷移金属}, X = \text{ニクトゲン}$)は、元素の組み合わせにより様々な特異な物性を示す。その中で A サイトが二価を示す、アルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物 AT_4X_{12} ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)は、比較的多く発現する超伝導状態に興味がもたれる。さらに、二価で磁性をもつ Eu 系充填スクッテルダイト化合物の参照物質としても重要である。これまで我々はアルカリ土類系において $\text{CaOs}_4\text{P}_{12}$, $\text{BaOs}_4\text{P}_{12}$, $\text{SrOs}_4\text{As}_{12}$ が低温で超伝導状態を示すことを報告してきた[1]。新規に合成されたアルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物の超伝導の発現機構や Eu 系充填スクッテルダイト化合物の磁性を明らかにすることを目的として、本研究では構造物性を明らかにする一環として体積弾性率を調べた。

室温高压下放射光粉末回折実験はダイヤモンドアンビルセルを使用しておこなった。コリメータ径は $\Phi 0.1$ mm で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。

表 1 にこれまで明らかにしたアルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物 AT_4X_{12} の格子定数と体積弾性率 B_0 を示す。Tサイトが異なる系を比較すると、Os, Ru, Fe の順に B_0 が大きい。これは結晶中の電子密度が Os, Ru, Fe の順に高くなっていることに対応している。一方、X サイトが異なる系を比較すると格子定数の小さい P の方が As の体積弾性率より小さくなっている。これは格子の体積 V と B_0 が一般に反比例することに対応する。

[1] Y. Kawamura, et al., Phys. Rev. B, 98, 024513 (2018).; K. Nishine, et al., J. J. Appl. Phys. 56, 05FB01 (2017).; S. Deminami, et al., J. Phys.: Conf. Ser. 950, 042032 (2017).

	a (Å)	B_0 (GPa)
$\text{CaFe}_4\text{As}_{12}$	8.328	109
$\text{CaOs}_4\text{P}_{12}$	8.084	177
$\text{SrOs}_4\text{P}_{12}$	8.093	160
$\text{SrFe}_4\text{As}_{12}$	8.351	96
$\text{SrRu}_4\text{As}_{12}$	8.521	128
$\text{SrOs}_4\text{As}_{12}$	8.561	135
$\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$	8.396	107
$\text{BaRu}_4\text{As}_{12}$	8.556	127
$\text{BaOs}_4\text{As}_{12}$	8.581	150

表 1. AT_4X_{12} の格子定数 a と体積弾性率 B_0

圧力誘起長距離秩序を有する反強磁性体 CeCoSi の 圧力下 X 線回折実験

X-ray Diffraction Study under Pressure on Antierromagnet CeCoSi with Pressure Induced Long Range Order

川村幸裕¹, 谷田博司², 林純一¹, 武田圭生¹, 関根ちひろ¹,
室蘭工大¹, 富山県立大²

RTX(R = 希土類, T = 遷移金属, X = p ブロック元素)はその組み合わせにより多様な結晶構造を示すことに特徴のある物質群である[1]。正方晶 P4/nmm の対称性をもつ CeCoSi は反強磁性秩序をネール温度 $T_N \sim 9$ K 以下で示す物質である。加圧すると~1 GPa でこの反強磁性秩序は消失するが、その近傍の圧力下で新たな長距離秩序が出現する。急激な長距離秩序の消滅生成は、1 GPa 近傍における新たな結晶構造を示す相の出現の可能性を示唆する。この近傍における結晶構造の変化を興味の対象として、室温における CeCoSi の圧力下放射光粉末 X 線回折実験をおこなった。

圧力下粉末 X 線回折実験は室温においてサイコロ型ダイヤモンドアンビルセルを用いて約 10 GPa までおこなった。アンビル径は 0.6 mm で試料は ϕ 0.2 mm × 40 μm 程度、コリメータは ϕ 100 μm を用いた。CeCoSi の試料は組成比通りの原料をアーク溶解により合成し 1000°C, 5 日間焼鈍させたものを粉末にして測定した。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により同定した。

加圧により反強磁性秩序の消失と長距離秩序の出現が一次転移的に現れたため、1 GPa 近傍に構造の変化の相があることを予想して本実験をおこなったが、1 GPa 近傍では格子定数は単調に変化し、一次元化した X 線パターンにピークの生成・消滅など見られなかった。すなわち、少なくとも CeCoSi の室温において 1 GPa 近傍には結晶構造の観点からは相境界が存在しないことが明らかになった。一方~5 GPa で新たなピークが生成し、さらに既存のピークもブロードニングやピーク強度の変化がおこった。これは 5 GPa における構造相転移を示している。この構造変化の発現機構への興味がもたれ、今後 KEKにおいて LaCoSi, PrCoSi などの関連物質の測定により体系的に調べることにより発現機構の解明をおこなう。

- [1] S. Gupta and K. G. Suresh, J. Alloys Compd. **618**, 562 (2015).
- [2] B. Chevalier and S.F. Matar, Phys. Rev. B **70**, 174408 (2004).

4d,5d 遷移金属窒化物の結晶構造-体積弾性率相関 Crystal structure – bulk modulus relationship in 4d and 5d transition metal nitrides

遊佐 齊

NIMS

我が国的主要産業における軽量構造材の開発とその需要増加は、被削材の多様化をもたらしており、その精密機械加工の要請から、切削工具等にさらなる技術革新が求められている。こうした背景の中、硬質物質としてcBNやダイヤモンドに匹敵する、4d,5d 遷移金属窒化物が近年相次いで報告され、注目を集めている。そこで、様々な 4d,5d 窒化物に対して、結晶構造と硬質物性を代表する体積弾性率の相関を抽出すべく、高圧下 X 線その場観察による研究をおこなっている。今回新しく測定した窒化物の結果と、今までの測定データ、ならびに文献報告値を総括して報告する。

今までに測定してきた系は Re-N, Ta-N, W-N 系[1-3]であるが、それらに加え、今回あらたに、Nb-N, Mo-N 等の体積弾性率測定をおこなった。測定は、高圧 X 線角度分散法によりおこない KEK-PF(AR-NE1)をはじめ、SPring-8 (BL-04B21, BL15XU)、Aichi SR (BL2S1)でいずれも 10GPa までの完全静水圧下(アルコール混合媒体)でおこなった。

Birch - Murnaghan の状態方程式から計算した体積弾性率は、欠陥 NaCl 型構造も持つ Mo_2N については 299(1) GPa と文献値[4]の 301(7) GPa とほぼ一致をみた。しかしながら、cBN に匹敵するとされた NbN[5] (報告値 348 GPa) は今回の測定の結果 297(1) GPa にとどまることが明らかになった。また、同様に非常に高い体積弾性率が報告されていた[6]WC 型 WN や立方晶 W_3N_4 もともに 15%程度低い値となること確認され[3]、文献値の今までの報告値に対する信頼度が少なからず低下することとなった。

現在までに蓄積した結晶構造と体積弾性率相関を俯瞰すると、構造にプリズム型六配位の連結を有するものに高い体積弾性率を示すものが多いことが理解できる。ただし、立方晶 W_3N_4 もそれらに匹敵する弾性率を有することが確認された。今後、計算科学手法も取り入れることで、硬質構造の特徴をさらに追究していく予定である。

[1]F. Kawamura, H. Yusa, T. Taniguchi, APL 100, 251910 (2012)

[2]H. Yusa et al., JAP 115, 103520 (2014)

[3]F. Kawamura, H. Yusa, T. Taniguchi, JACERS 101, 949 (2018)

[4]E. Soignard et al., PRB 68, 132101 (2003)

[5]X. J. Chen et al., PNAS 102, 3198 (2005)

[6]S. Wang, CM, 2112, 3023 (2012)

液体 GeI_4 の圧力誘起構造変化

Pressure-induced structural change in liquid GeI_4

渕崎員弘¹、西村光仙¹、長谷貴樹²、齋藤寛之³

1 愛媛大理、2 アンシス・ジャパン、3 量研機構

液-液転移(LLT)の発現可能性の根拠として融解異常(融解曲線が負勾配[1]あるいは極大を有する[2])が取り上げられる。これらの異常を含めて、一般に融解曲線の勾配の急変が LLT の発現と深く関わっていると考えられる[3]。後者の場合、融解曲線上の勾配急変点(BP)が二液相と固相の三重点となる。1.5 GPa に BP を有する SnI_4 [4]はまさにこの場合に相当する[5]。

分子性結晶 GeI_4 も SnI_4 と相似の融解曲線を有する[6]。ただし、 SnI_4 より分子が小さいことを反映して BP は約 3 GPa と高圧側にシフトする。 GeI_4 においても 3 GPa 付近で LLT の発現が期待される。そこで、この圧力領域で圧力に対する液体 GeI_4 構造変化を AR NE5C に設置されたマルチアンビル型高圧発生装置 MAX80 を用いてその場観察した[7]。なお、本研究に先立ち、1 気圧下の液体構造の精査を行った[8]。

BP 圧力より低圧側と高圧側の液体の構造因子、および還元動径分布関数は、それぞれ SnI_4 液体の低圧相と高圧相の特徴を備えることが分かった。そこで、 SnI_4 同様、 GeI_4 の低圧液体と高圧液体を、それぞれ Liq-II と Liq-I と呼ぶ。ところが、 SnI_4 では BP 圧力を境に加圧による Liq-II → Liq-I の転移が明確に観測されたのに対し、 GeI_4 では、この変化が緩慢であった。例えば、 SnI_4 の Liq-II → Liq-I 転移は構造因子の 7.5 Å⁻¹ 付近のピークの 7 Å⁻¹ 付近へのシフトで検出できるが、 GeI_4 では Liq-I の後者のピークは明確に観測できるものの Liq-II の 7.5 Å⁻¹ 付近のピーク自体が不明瞭である。また、還元動径分布関数からは GeI_4 では分子変形が既に 1 GPa 付近から認められる一方で、BP 圧力付近の広い(約 2 GPa)圧力領域で液体に特有な長距離構造が全く現れない領域があることが判明した。これらの事実から GeI_4 では Liq-II → Liq-I の変化は相転移ではなく、クロスオーバーだと判断した[9]。

- [1] O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **310**, 393 (1984).
- [2] E. Rapoport, *J. Chem. Phys.* **46**, 2891 (1967).
- [3] K. Fuchizaki, *J. Chem. Phys.* **139**, 244503 (2013).
- [4] K. Fuchizaki *et al.*, *J. Chem. Phys.* **120**, 11196 (2004).
- [5] K. Fuchizaki *et al.*, *J. Chem. Phys.* **135**, 091101 (2011).
- [6] K. Fuchizaki and N. Hamaya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 074603 (2014).
- [7] K. Fuchizaki and N. Hamaya, *Phys. Rev. B* **84**, 144105 (2011).
- [8] K. Fuchizaki *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 445101 (2016).
- [9] K. Fuchizaki *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **30**, 045401 (2018).

ダイヤモンドアンビルセルによる高圧中性子回折実験 High-pressure neutron diffraction experiments with diamond anvil cell

町田真一¹, 服部高典², 佐野亜沙美², 舟越賢一¹, 阿部淳¹

1 CROSS、2 J-PARC センター

現在、J-PARC, MLF の高圧ビームライン PLANETにおいて、高圧中性子回折実験を行うため、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)の開発に取り組んでいる。これまでに、キュレット径 1.5 mm の単結晶ダイヤモンドを使用し、体積 0.1 mm³ 程度の試料に対して、45 GPa までの圧力発生に成功した。また、この DAC を用いて、氷(D₂O)の中性子回折パターンを得ることに成功している[1]。

以上のように従来の DAC 実験と比べ、体積の大きな試料に対する高圧中性子回折実験を行うことは可能となったが、粉末構造解析を行うためには、得られた中性子回折パターンを正しく強度補正することが、次の課題となる。単結晶ダイヤモンドに中性子ビームが入射すると、ダイヤモンドの Bragg 反射によって特定の波長の入射中性子が見かけ上吸収され(ダイヤモンドディップ[2])、試料に到達しないことが知られており、またその程度は圧力により大きく変化することが明らかとなっている[3]。これはダイヤモンドの歪みが高圧下で大きくなることが原因である。そのため、構造解析を行うためには、この入射アンビルの透過率を明らかにして回折データの強度補正を行う必要がある。本実験において、高圧下試料の中性子回折データとともに、アンビルの透過強度を測定し、回折強度の補正を試みた。

D₂O を試料とした中性子実験の結果、ダイヤモンドアンビルを透過した中性子強度には、特定の波長(飛行時間)において大きな透過率の減少が観察された。得られた透過率を用いることで、氷の回折パターンの強度補正を行った結果、補正後の回折パターンでは、ダイヤモンドディップの減少の影響は見られず、構造解析を行うのに十分なレベルの補正強度が得られたと考えられる。

本発表では、開発を行った DAC について、その仕様の詳細を紹介し、また、高圧中性子回折実験の実験結果の例を紹介する。

[1] 町田真一: New Diamond, 34, No1, 38 (2018).

[2] Loveday et al.: J. Appl. Cryst., 23, 392 (1990).

[3] M. Guthrie et al.: J. Appl. Cryst., 50, 76 (2017).

イオン液体の結晶多形と多経路性: 低温・高圧下の非平衡度とカチオンのコンフォメーション

Crystal polymorphs and multiple pathways of ionic liquids: low-temperature and high-pressure nonequilibrium states and conformations

阿部 洋¹、岸村浩明¹、浜谷 望²、¹防大材料、²お茶女人間

イオン液体の種類によって低温・高圧の相挙動が大きく異なる。一般に非平衡度は自由エネルギーLANDスケープで記述できる¹⁾。イオン液体の場合、カチオンのコンフォメーション自由度によって局所的なポテンシャルの谷が変化する。非平衡科学の立場でイオン液体の低温・高圧の相挙動を眺めると、イオン液体固有の振舞いが明らかになる。

X線回折実験によって、プロトン性イオン液体(EAN²⁾, PAN³⁾)と非プロトン性イオン液体([C₂mim][NO₃]⁴⁾, [C₄mim][PF₆]⁵⁾, [C₁₀mim][Cl]⁶⁾)の低温・高圧の結晶構造相転移を決めた。[C₂mim][NO₃]は低温で単純な結晶化を示すのに対し、高圧下では非常に複雑な相変化が生じることが分かった(図1)。C₂mim⁺カチオンのコンフォメーションはNP(non-planar), P(planar)と高圧下だけに現れるP'(planar')がある。

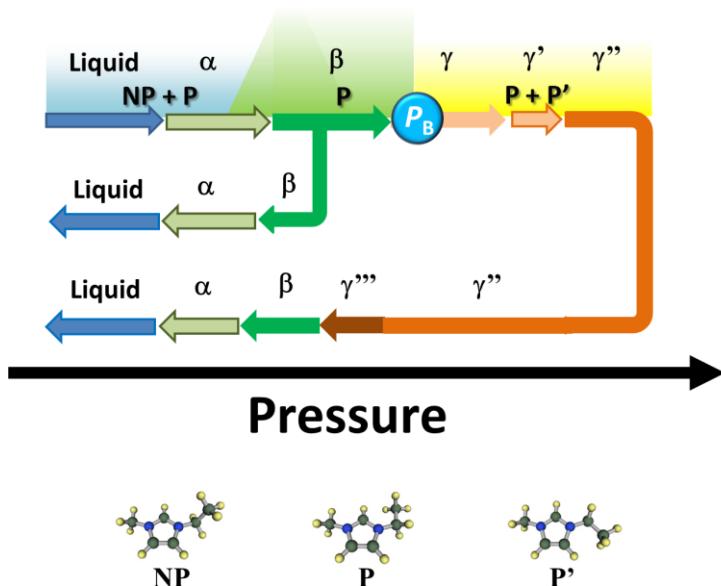


図1 [C₂mim][NO₃]の高圧下の結晶多形と多経路性。C₂mim⁺カチオンは3つのコンフォメーションがある。

- 1) Debenedetti, P. G.; Stillinger, F. H. *Nature* **2001**, *410*, 259.
- 2) Abe, H.; Aono, M.; Takekiyo, T.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. *J. Mol. Liq.* **2017**, *241*, 301.
- 3) Abe, H.; Takekiyo, T.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A.; Ozawa, S. *J. Mol. Liq.* **2018**, *269*, 733.
- 4) Abe, H.; Takekiyo, T.; Yoshimura, Y.; Hamaya, N.; Ozawa, S. *Aust. J. Chem.* **2018**, *in press*.
- 5) Abe, H.; Takekiyo, T.; Hatano, N.; Shigemi, M.; Hamaya *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 1138.
- 6) Abe, H.; Hamaya, N.; Koyama, Y.; Kishimura, H. *et al.*, *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 1441.
- 7) Yoshimura, Y.; Takekiyo, T.; Abe, H.; Hamaya, N. *J. Mol. Liq.* **2015**, *206*, 89.

ビスマスの構造相転移境界の決定

Determination of Phase Transition Boundary in Bi

小野重明・国立研究開発法人海洋研究開発機構

高圧条件下でのビスマスの相転移については、高圧発生装置の圧力校正の観点から、これまで数多くの研究がおこなわれてきた。本研究では、第3相(Bi-III)から第5相(Bi-V)への相転移に注目し、高温高圧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、A7型の構造を持つ第1相(Bi-I)が安定に存在し、圧力の上昇とともに Cubic 構造が少し歪んだ第2相(Bi-II)へ相転移し、さらにホスト・ゲスト構造を持つ第3相(Bi-III)へ相転移を起こす。そして BCC 構造を持つ第5相(Bi-V)へ相転移した後は、この第5相が少なくとも 200GPa まで安定に存在すると報告されている。本研究では、第3相と第5相との間の相転移境界を高温条件下で精密に決定することを試みた。

実験は、AR-NE7A で行い、ハッチ内に設置されているマルチアンビル型高圧発生装置を用い、高温高圧条件での X 線その場測定を試みた。実験試料はビスマスの試薬用い、粉末状態の試料を試料容器中の発生圧力を見積もるための塩化ナトリウムの粉末と混合した。測定した塩化ナトリウムの体積と、熱電対で測定した試料温度を、塩化ナトリウム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った。実験手順においては、加圧→加熱→減圧 or 加圧のサイクルを複数回で行い、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、過去の高圧実験による研究と大きく矛盾のない 7.6GPa 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。この相転移圧力は、高圧実験装置の圧力発生の校正に使われてきた。これまで校正圧力に使われてきた値は、7.7GPa であり、これまでのスタンダード値より、本研究で得られた値は若干低い値である。今後は、本研究によって決定された相転移圧力を高圧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 (2018) High Press. Res., 38, 414–421.

反強磁性 MnD_x の高圧下における磁気構造と磁気転移

Magnetic Structure and transition of antiferromagnetic-MnD_x at high pressure

町田晃彦¹、青木勝敏²、齋藤寛之^{1,3}、服部高典⁴、佐野亜沙美⁴、小松一生²、

町田真一⁵、谷上真惟^{1,3}、福山鴻²、舟越賢一⁵

1 QST 量子ビーム、2 東大理、3 兵庫県立大物質理、

4 JAEA J-PARC センター、5 CROSS

高温高水素圧下で形成される MnH_x は温度・圧力によって fcc および hcp、dhcp 金属格子構造を取ることが知られている [1, 2]。fcc および hcp-MnD_x は高温高圧下で合成した回収試料の常圧における中性子回折実験から反強磁性構造であることが報告されている [2]。しかしながら高圧下での結晶・磁気構造と磁気転移についてはこれまで報告されていない。我々はこれまでに高温高重水素圧力下その場中性子回折実験用の高圧セルを開発し、J-PARC MLF の BL11 PLANET に設置されている 6 軸型マルチアンビル高圧発生装置「圧姫」[3]を利用して fcc-FeD_x の形成過程と重水素占有サイト、組成を明らかにした [4]。本研究では、Mn-D 系において PLANET の圧姫を利用して高温高圧下その場中性子回折実験と、オフラインで合成した回収試料の低温高圧プレス「MITO システム」[5]を利用して低温高圧下中性子回折実験を実施し、fcc および hcp-MnD_x の重水素組成 x と磁気反射ピーク強度の温度変化を測定した。その結果、fcc-MnD_x ではネール温度 $T_N \sim 530$ K (<1 GPa)、hcp-MnD_x では $T_N \sim 300$ K (<1 GPa) と決定された。また、Z-Rietveld[6]を使用した磁気構造解析の結果、fcc および hcp-MnD_x の磁気モーメントはそれぞれ $\sim 1.9\mu_B$ および $\sim 0.8\mu_B$ であり、回収実験結果 [2] と良い一致を示した。

- [1] Y. Fukai *et al.*, Scripta Materialia **46** (2002) 679–684.
- [2] V. E. Antonov *et al.*, J. Alloys Compd. **330–332** (2002) 110–116.
- [3] T. Hattori *et al.*, Nuclear Instruments and Methods A**780** (2015) 55–67.
- [4] A. Machida *et al.*, Nat. Commun. **5** (2014) 5063.
- [5] K. Komatsu *et al.*, High Press. Res. **33** (2013) 208–213.
- [6] R. Oishi *et al.*, Nuclear Instruments and Methods A**600** (2009) 94–96.

MLF BL11 における高温高圧中性子ラジオグラフィの開発 High Pressure Neutron Radiography at MLF BL11

有馬寛¹ 服部高典², 佐野亜沙美², 町田真一¹, 阿部淳¹, 舟越賢一¹
¹CROSS, ²原子力機構 J-PARC

J-PARC MLF の BL11 PLANET では高温高圧下における試料のマクロ情報を得ることを目的として高圧下中性子ラジオグラフィの開発を進めている。小型の中性子カメラ(ADVACAM 社 MiniPIX)を用いた撮影試験と高温高圧ラジオグラフィ測定について報告する。

(1) BL11 におけるラジオグラフィの性能試験

インジケータを撮影することで、BL11 のビーム輸送部に設置されている 3 台のスリットの開口サイズを変えた場合の空間分解能と階調分解能を評価し、必要な測定時間を見積もった。インジケータ撮影結果から、6 軸プレスを用いた場合にスリット条件により最高空間分解能 $130 \mu\text{m}$ で撮影可能であることがわかった。また、空間分解能 $200 \mu\text{m}$ かつ階調分解能 5%程度の画像が約 10 分(500 kW 運転時)で取得できることがわかった。

(2) 高温高圧ラジオグラフィ試験

6 軸プレスを用いた高温高圧下測定を行い、 Mg(OH)_2 と Mg(OD)_2 を用いた高温高圧下での水素の相互拡散の観察を試みた。粉末試料をペレット(直径 5.5 mm、高さ 4.5 mm)に粉末成形し、高圧セルに封入した。5 GPa, 1100 K の条件で、約 36 時間の撮影を行った。解析においてはカウント統計を改善するため、10 分間分の画像について積算を行った。アンビルの隙間を通してセルの中心部の高さ 8 mm 幅 1.4 mm の像が得られた。 Mg(OH)_2 と Mg(OD)_2 では水素と重水素の吸収断面積の差が透過率の違いとしてラジオグラフィで測定できる。約 1100K で約 36 時間保持することにより、2 相の境界がぼやけ、相互拡散が進んでいることが分かった。試料境界付近の吸収プロファイルを評価することにより、相互拡散の進展を反映して、境界領域がより広がっていることが分かった。水素濃度や拡散係数の定量的な評価を行うことで高温高圧での拡散現象のその場観察が可能となる。

半導体ナノ粒子 CuInS₂ の高圧下 X 線回折 II X-ray diffraction study of CuInS₂ nanoparticles under high pressure II

武田 圭生¹, 澤口 健文¹, 仲条 一輝¹, 林 純一¹, 葛谷 俊博¹,
関根 ちひろ¹, 濱中 泰², 若林 大佑³, 佐藤 友子⁴, 船守 展正³

¹ 室蘭工大、² 名工大院物質工学、³ KEK PF IMSS、⁴ 広大院理

半導体ナノ粒子は量子閉じ込め効果により発光特性などの物性を制御することができる。これらを利用した太陽電池などの新機能材料が盛んに研究されている。CuInS₂ ナノ粒子は、蛍光量子収率が高く、毒性元素を構成元素に含まないため、CdS 系蛍光性ナノ粒子の代替材料として注目されている。粒子の表面が有機配位子で修飾された CuInS₂ ナノ粒子は、凝集させると有機配位子がスペーサーとして働き、ナノ粒子間の距離を一定に保つことによりナノ粒子間に働く相互作用を制御している。これらに圧力を印可することにより、ナノ粒子間隔を連続的に変化させることができ期待できる。ナノ粒子間距離の精密制御による粒子間相互作用を明らかにするため、高圧下における CuInS₂ ナノ粒子の構造を研究した。高圧下の実験にはダイヤモンドアンビルセルを使用した。圧力媒体はメタノール・エタノール 4:1 の混合液を使用し、凝集した状態の測定を行った。粉末 X 線回折及び小角散乱測定は KEK PFBL18C において、放射光 X 線を入射光として用いた。XRD と SAXS で用いた波長はそれぞれ 0.6200 Å 及び 0.7992 Å である。作成した CuInS₂ ナノ粒子径は透過電子顕微鏡による観察及び粉末 X 線回折線幅から 230°C と 250°C で作成したサンプルでそれぞれ 2.3 nm、3.2 nm 程度の大きさであった。ナノ粒子を構成する CuInS₂ は Fig.1 に示したカルコパイライト構造を持つと考えられる。大気圧下では、粒子サイズの影響からブロードのピークではあるが、それらの回折指標から正方晶系で図 1 の構造であった。CuInS₂ についての SAXS を測定すると 230°C と 250°C で作成したサンプルで、それぞれ約 30 Å、約 40 Å 付近に大きなピークが現れる。凝集したナノ粒子は周期的に配列しており、ピーク位置は粒子間距離に相当するものと考えられる。加圧すると減少し、大気圧下での 30 Å から 8GPa で約 28 Å となった。

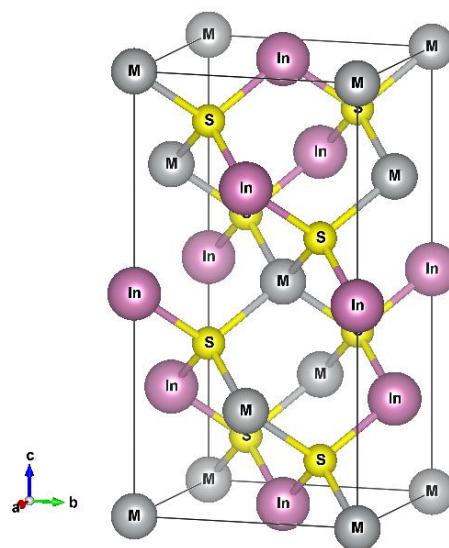


図 1 CuInS₂ の結晶構造

2 GPa 付近における天然・合成ローソン石の結晶構造解析 Crystal structure analyses of natural and synthetic lawsonites around 2 GPa

岡本 啓太郎¹、柿澤 翔²、井上 徹^{3,4,2}、栗林 貴弘¹、長瀬 敏郎⁵、
 1 東北大・院理、2 愛媛大・GRC、3 広島大・院理、
 4 広島大・HiPeR、5 東北大・総学博

ローソン石 $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は地表から地下 200 km に相当する安定領域を持つことから、水をマントルに輸送可能な鉱物相の一つとして考えられている[1]。天然ローソン石の単結晶 X 線回折実験では、C 底心直方格子の消滅則を破る 017 反射が、4 GPa 以上の圧力で観測された[2]。一方、我々は放射光単結晶 X 線回折実験では、約 2 GPa を境に空間群 $Cmcm$ の消滅則を破る反射を観測し、更に高圧相の空間群を $Pmcn$ あるいは $P2_{1}cn$ に制約した[3]。ローソン石の単純直方格子への相転移境界が天然試料と合成試料とで異なる原因を調べるために、両方の試料に対して、2 GPa 付近における単結晶 X 線回折実験および構造解析を行なった。

天然試料には California, Reed Valley 産のものを(Al 席に 3% の Fe を含む[4])、合成試料には愛媛大学 GRC で合成した単結晶を用いた。振動写真から強度測定に適した単結晶を選別し、測圧用のルビーと共に Merrill-Bassett 型 DAC に封入した。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その場 X 線回折実験によって回折強度データを収集し、水素席以外の結晶構造を解析した。

回折実験の結果、天然試料においても 017 反射が約 2 GPa で観測された。相転移後の合成試料(2.5 GPa)と天然試料(2.2 GPa)に対する構造解析の R 値は、空間群 $Pmcn$ でそれぞれ 5.71, 9.49% である。この相転移では、 c 軸に直交する鏡面(Fig. 1 緑色)が失われる。

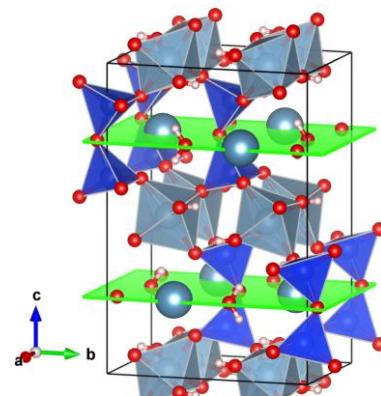


Fig. 1 ローソン石の結晶構造

参考文献

- [1] S. Poli, and M. W. Schmidt (2002) *Annu. Rev. Earth and Planet. Sci.*, **30**(1), 207-235.
- [2] T. Boffa-Ballaran and R. J. Angel (2003) *Eur. J. Mineral.*, **15**, 241-246
- [3] K. Okamoto, S. Kakizawa, T. Inoue, T. Kurabayashi and T. Nagase (2018) Photon Factory Activity Report, **35**, 293.
- [4] J. M. Martín-Olalla, S. A. Hayward, H. W. Meyer, S. Ramos, J. D. Cerro and M. A. Carpenter (2001) *Eur. J. Mineral.*, **13**(1), 5-14.

希土類元素を部分充填した RhSb_3 系スクッテルダイト化合物 の高圧下における構造安定性

Structural stability of partially filled skutterudite compound RhSb_3 system under high pressure

林純一, 越田訓平, 古宇田真, 仲条一輝, 川村幸裕, 武田圭生, 関根ちひろ
室蘭工業大学

これまで非充填スクッテルダイト化合物の高圧下で起きる自己充填反応による不可逆な同型構造変化について報告してきた。その中でも転移圧の最も低い RhSb_3 は 20GPa で構造変化し、40GPa 以上の圧力で非晶質化の兆候を示す。 RhSb_3 には高温高圧合成法を用いることで Sb 原子が作る 20 面体のカゴ中心の自己充填サイトに希土類元素を部分充填することが可能で、熱電変換材料としての研究が注目されている。我々は希土類元素が 30% 程度部分充填されたスクッテルダイト化合物において非充填スクッテルダイト化合物の様な不可逆な自己充填反応が起きるか研究するために放射光を用いて 0-50GPa までの圧力下で X 線回折実験を行った。

$\text{Ln}_x\text{Ru}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}_{0.3}, \text{Yb}_{0.2}$) の粉末試料と圧力測定用の ruby 結晶と圧力媒体のメタノール-エタノール 4:1 混合液をダイヤモンドアンビルセル内の試料室に封入し、室温で加圧を行い 2-3GPa ステップで構造変化を探索した。表 1 に $\text{Ln}_x\text{Ru}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}_{0.3}, \text{Yb}_{0.2}$) と比較物質として RhSb_3 と $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$ の常圧および高圧下における構造安定性を示す。 $\text{La}_{0.3}\text{Ru}_4\text{Sb}_{12}$ は 50GPa まで非晶質化する兆候は現れず、 $\text{Yb}_{0.2}\text{Ru}_4\text{Sb}_{12}$ は RhSb_3 と同様な回折パターンがブロードになる非晶質化が見出されたが、どちらも加圧減圧曲線には異常は現れなかった。減圧後の単位胞体積も増加は見られなかったので自己充填型の構造変化は起きないとと思われる。

表 1 $\text{Ln}_x\text{Ru}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}_{0.3}, \text{Yb}_{0.2}$) と RhSb_3 と $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$ の常圧および高圧下における構造安定性

	RhSb_3	$\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Yb}_x\text{Rh}_4\text{Sb}_{12}$
R 原子 filled ratio x	非充填	充填 ≈ 1.00	部分充填 $x = 0.3$	部分充填 $x = 0.2$
格子定数 a (Å)	9.227	9.2737	9.29	9.2862
単位胞体積 V (Å ³)	785.6	797.6	801.8	800.8
単位胞体積増加率 RhSb_3 比 (%)	-	1.5	2.1	1.9
相転移後の体積増加率	2.2	相転移なし	相転移なし	相転移なし
非晶質化傾向	40GPa ~ あり	~ 40GPa なし	~ 50GPa なし	40GPa ~ あり