



高圧下で合成された微小試料の常圧および高圧その場回折測定 : 希土類酸化物の高圧相転移

丹羽 健, 蔡 燕妃, 佐々木 拓也, 長谷川 正
名古屋大学工学研究科

キーワード : 超高圧, ダイヤモンドアンビルセル, 高密度相, 希土類酸化物

1. 背景と研究目的

希土類酸化物 (RE_2O_3) には常圧下で 3 つの結晶構造 (A, B, C) が存在し, 磁性材料や原子炉の制御材料に用いられている. A 相は空間群 $P-3m1$ を有する六方晶系であり, B 相は空間群 $C2/m$ を有する単斜晶系である. また, C 相の空間群 $Ia-3$ であり, 単位セル当たり 16 個の原子を有する立方晶系である. これらの構造間には相転移が観測されており, 常圧下でカチオン配位数が増加するにつれて, モル体積は $C \rightarrow B \rightarrow A$ の順序で減少する. 一方, これらの酸化物の高圧下における挙動に関しても, 材料学的および結晶化学的な興味から精力的に調べられている. その中でも, Gd_2O_3 は 7~15 GPa で立方晶相から六方晶相に相転移することが知られている [1]. しかも, 高圧相である六方晶相は, 減圧において常圧安定相の立方晶相には戻らず, 圧力を解放した後には単斜晶相に変化するという興味深い振る舞いを示す [2]. 希土類元素は連続的にイオン半径が変化するため, 固溶体形成による物性制御も可能である. そこで本研究では, Gd_2O_3 と Nd_2O_3 との固溶体を作製し, さらに圧力による構造相転移を誘起することで, 新規な希土類酸化物の創製とその結晶化学を明らかにすることを目的とした.

2. 実験内容

市販の Gd_2O_3 と Nd_2O_3 を出発原料に用いた. 一部水酸化している可能性もあるため, 800°C で 24 時間焼成したあと, 所定のモル比で混合してペレット成型したのち, 大気圧下 1200°C で 24 時間焼成した. X 線回折測定の結果, 所定のモル比で混合した試料は, 不純物相の混入もなく B 相である単斜晶相で指数付けすることができた. 次に, 適当なサイズに成型した粉末試料を, 圧力標準であるルビーと圧力媒体であるメタノールエタノールと共に一緒にダイヤモンドアンビルセルに充填した. 高圧その場 XRD 測定はあいち SR の BL2S1 にておこない, カメラ長は 100-200 mm, 波長は 0.75 Å, X 線サイズは 75 μm で測定した. 高角度まで回折ピークを得るため, 入射 X 線に対してセルを一定角度傾けて測定した. 高圧その場 XRD 測定は 10 GPa 以下の圧力範囲でおこなった.

3. 結果および考察

高圧その場 X 線回折実験の結果, 固溶体は全て高圧下で B 相から A 相へ相転移することが観察された. これは Gd_2O_3 単相の振る舞いと整合的である. その一方, Nd_2O_3 の固溶量が増えるにともない, B 相から A 相への転移圧力が低下した. 特に 75% mol Nd_2O_3 を固溶させた Gd_2O_3 はおよそ 1 GPa で B 相から A 相へ相転移し, 圧力を開放しても A 相のまま回収された. これは Nd_2O_3 が広い圧力範囲で A 相が安定であるということと整合的である. 現在, 各組成の試料に対して高圧ラマン散乱測定も実施しており, X 線回折測定の結果と併せて, 各相の圧力下における安定性及び新規相の有無を明らかにする予定である.

4. 参考文献

[1] Zhang, et al. Phys.Rev. B 2008, 78, 064114.

[2] Bai, et al. J. Appl. Phys. 2009, 106, 073507.

[3] Zinkevich, Prog. Mater. Sci. 52 (2007) 597.