

ヨウ化銀固相・液相の局所構造の温度圧力変化

Local structure transformation of liquid and solid phases in AgI under high temperature and high pressure.

吉朝 朗[1]; 大高 理[2]; 奥部 真樹[1]; 有馬 寛[3]; 福井 宏之[2]; 片山 芳則[4]

Akira Yoshiasa[1]; Osamu Ohtaka[2]; Maki Okube[1]; Hiroshi Arima[3]; Hiroshi Fukui[2]; yoshinori katayama[4]

[1] 阪大・理・宇宙地球; [2] 阪大・理・宇宙地球; [3] 阪大・理・宇宙地球; [4] 原研・SPRing-8

[1] Earth and Space Sci., Osaka Univ.; [2] Earth and Space Science, Osaka Univ; [3] Earth and Space Sci., Osaka Univ; [4] JAERI

AgI の高圧高温下での物性や構造データの精密測定の高難しさから、最近まで正しい相図は得られていなかったが、我々は XAFS 法や X 線回折法をもちいて、高圧高温下での構造解析を行い、6GPa/1200K までの領域での相図を報告してきた。XAFS 法と回折法の高圧高温下での観測の有効性を紹介し、液相と固相にみられるの局所構造の温度圧力変化、イオンの拡散機構を議論する。

放射光を用いた回折実験、I K-端付近の XAFS 実験は、SPRing-8 BL14B1 のビームラインを用い、0.1MPa から 6GPa の圧力域、300K から 1200K の温度域で行った。高調波の除去と集光のためにミラーを用い、単色化に Si311 二結晶モノクロメーターを使用した。マルチアンビル型高圧装置により高温高圧を発生させた。アンビルには焼結ダイヤモンドを用い、使用した装置では温度 2000 K 程度、圧力 15 GPa までの測定が行える。

EXAFS の解析にはキュムラント法を用いた。AgI の場合、室温付近から非調和成分の高次項の寄与が観測される。EXAFS の Debye-Waller 因子における、格子振動の寄与と静的な統計分布の効果を分けるために、各圧力での Debye-Waller 因子の温度変化を測定した。キュムラントから有効二体間ポテンシャル、 $V(u)=au^2/2+bu^3/3!$ 、を決定した。液相、ウルツ鉱型 相、超イオン導電体 相、不規則岩塩型相、岩塩型相の I-Ag 結合の二体間ポテンシャルを決定した。

XANES 領域の形は構造変化に敏感であり、相転移点の決定に有力である。狭い範囲の XANES 測定はわずかな時間で行え、迅速な測定で相転移点の決定が行える。EXAFS 法や回折法の結果は、熱膨張率や圧縮率など議論できる精度を有する。AgI 液相は圧力増加に伴い、平均配位数は 4 配位から 6 配位に 1GPa 程度の圧力幅をもって、徐々に変化する。これは GeO₂ や Te がたいへん狭い圧力幅で局所構造変化を起こすことと異なっている。XANES などの比較から固相と似て、4 配位と 6 配位の混在が考えられ、5 配位成分は少ないと判断できる。

各圧力での EXAFS Debye-Waller 因子の温度変化からポテンシャルパラメーター、 $a=1.88(6) \text{ eV/\AA}^2$ (6GPa) を求めた。この a 値は 1.0 GPa では $1.66(5) \text{ eV/\AA}^2$ であり、小さい。高圧下ではポテンシャルが堅くなることと対応する。また、6 配位距離のこれらの値は、常圧安定相のウルツ鉱 (4 配位 I-Ag 距離) の 2.37 eV/\AA^2 より、たいへん小さい。

イオン導電体不規則型岩塩相における、隣接席との間でもっとも障壁の低い鞍部をイオン導電経路とした場合、障壁の高さは 0.3 eV 以上であった。融点直下 2GPa では、6 配位位置での滞在時間は 4 配位席での滞在時間の 2 倍以上であると見積もれ、構造解析の結果と良く合った。AgI の各相でのイオンの拡散機構は、熱振動による構造のゆらぎで説明できる。