

A₂O₃ (A = Ga,In) におけるポストコランダム型構造についてPost-corundum phases in A₂O₃ (R=Ga, In) compounds under high P-T condition

遊佐 齊 [1]; 土屋 卓久 [2]; 佐多 永吉 [3]; 大石 泰生 [4]

Hitoshi Yusa[1]; Taku Tsuchiya[2]; Nagayoshi SATA[3]; Yasuo Ohishi[4]

[1] 物材機構; [2] 愛媛大・地球深部研; [3] I F R E E E; [4] J A S R I ・ S P r i n g - 8

[1] NIMS; [2] GRC, Ehime Univ; [3] IFREEE, JAMSTEC; [4] JASRI/SPRING-8

Al₂O₃ をその代表とするコランダム構造は、A₂O₃ 型組成を持つ物質に多く見られ、Cr₂O₃, Ga₂O₃, Fe₂O₃, Rh₂O₃ 等がある。近年、Fe₂O₃ において高温高圧下におけるポストコランダム構造についての X 線回折実験がおこなわれている (Ono et al. 2005, 伊藤ら 2006)。そこでは、約 35GPa での粉末 X 線回折の結果をもとに、斜方晶ペロブスカイト (GdFeO₃ 型) 構造もしくは、Rh₂O₃ (II) 型構造がその候補として挙げられている。本研究では、比較結晶学的立場から Ga₂O₃, In₂O₃ についてポストコランダム相を高温高圧下で探索したので報告する。実験に先立って、局所密度近似による密度汎関数法を用いた第一原理計算 (例えば、Tsuchiya and Tsuchiya, 2006) をおこない探索圧力範囲を設定した。

実験はレーザー加熱ダイヤモンドアンビル装置を用い、その場 X 線回折実験を SPring-8 のビームライン (BL10XU) においてイメージプレートおよび X 線 CCD カメラを検出器に用いた角度分散型 X 線回折法によりおこなった。出発に用いた試料は Ga₂O₃ (単斜晶) もしくは Mn₂O₃ 型 (C 型 RE 構造) の In₂O₃ にレーザー光吸収剤として微量の金ないし白金粉末を混ぜたものである。

Ga₂O₃ については 40GPa 以下の圧力で加熱した場合に、コランダム構造が現れた。それ以上の圧力で加熱した場合に新たな相が観察された。得られた回折パターンに対して、Rh₂O₃(II) 型構造ならびに斜方晶ペロブスカイト構造 (空間群 Pbnm) を基にリートベルト解析を試みた。両者の d 値位置は酷似するが、観測値はペロブスカイト構造の (110) を説明することができない。また、比較的高角 ($2\theta = 15 \sim 16.5^\circ$) のプロファイルにおいてペロブスカイト構造では不一致が大きいたことがわかる。よって、本構造は Rh₂O₃(II) 型構造で説明しうることが理解できる。その後、減圧しながらの加熱実験では 39 ~ 37GPa の間でコランダム構造が出現し始めた。これは、計算による結果 (約 35GPa) と調和的といえる。

In₂O₃ については、Shannon(1966) による 6.5GPa からの回収実験や Atou et al.(1990) による衝撃圧縮実験 (Atou et al. 1990) により 15 ~ 25GPa から回収された試料がコランダムであることが報告されており、この圧力範囲で希土類 C 型構造からコランダム構造への相転移が主張されていた。今回の実験では、この範囲の圧力条件では希土類 C 型構造から Rh₂O₃(II) 型構造への相転移のみが確認され、コランダム構造は Rh₂O₃(II) 型構造の不凍結相という形で確認されるにとどまった。回収されたコランダム相を 3 ~ 4 GPa、2100K で加熱したところ希土類 C 型構造が現れたことから、コランダム構造は In₂O₃ において準安定構造である可能性がある。