

スピネル類似組成化合物の高圧相転移: 実験と DFT 計算

Search for high-pressure structures in spinel analogue compounds : Experiments and DFT computation

遊佐 齊^{1*}, 村田秀信², 亀卦川卓美³¹物質・材料研究機構, 〒305-0044 つくば市並木 1-1²大阪府立大学, 〒599-8531 堺市中区学園町 1-1³物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1Hitoshi YUSA^{1*}, Hidenobu MURATA² and Takumi KIKEGAWA¹National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan²Osaka Prefecture Univ., 1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, 599-8531, Japan³Institute of Materials Structure Science, Photon Factory,
1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

最近の計算科学の急速な進歩により、様々な物質構造の安定性の検証および構造予測を可能にするマテリアルズインフォマティクスなる分野が切り開かれている。高圧下の構造相転移についても、多くの構造の予測が提供されつつある。しかしながら、計算手法の違いによる差異もあり、また絶対零度での計算が主流であることから、実験結果を万能に再現するところまでは至っていない。本研究では、地球科学研究で頻出する AB_2O_4 型組成のポストスピネル型構造について焦点をあて、その構造相転移シーケンスについて、実験と計算による比較検証をおこなった。

2 実験と計算

対象とした化合物群は鋳物のスピネル ($MgAl_2O_4$) に準ずる組成の $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$, $MgGa_2O_4$, $MgIn_2O_4$ であり、イオン半径が類似する Zn^{2+} と Mg^{2+} およびイオン半径が系統的に異なる 13 族元素 (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}) の組み合わせとした。出発物質は、単純酸化物を定比に混合したものを、大気圧中において $1000\sim 1300^\circ C$ で焼成したスピネル構造の結晶である。高圧実験は、対称型ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、出発物質に金粉末を分散させたものをレニウムガセット中に詰めて加圧しておこなった。75 GPa までの圧力下で適宜レーザー加熱し相転移を促進した。相の同定は KEK AR-NE1, BL-18C および SPring-8 において、単色 X 線を用いて粉末 X 線回折実験によりおこなった。回折パターンは主にイメージングプレートで検出し、IPAnalyzer により一次元化した回折プロファイルを得た。第一原理計算は、一般化勾配近似 (GGA-PBE) のもとで VASP によりおこない、出現が想定される各相 (spinel 型, $CaFe_2O_4$ 型, $CaTi_2O_4$ 型等) およびそれぞれの分解相とのエンタルピー差 (ΔH) を求めることにより安定相を考察した。

3 結果と考察

$ZnAl_2O_4$ については、レーザー加熱実験で 22 GPa 付近から ZnO (岩塩型) + Al_2O_3 (コランダム型) の分解相となり、58 GPa および 74 GPa で $CaTi_2O_4$ 型、また、68 GPa で $CaFe_2O_4$ 型も観察された。計算では図.1 に示すように、33 GPa から分解相が出現し、55 GPa で $CaTi_2O_4$ 型への転移が示唆される。しかしながら、エンタルピー差が拮抗しており、実験で $CaFe_2O_4$ 型が温度条件等の違い等で現れたことも納得できる。

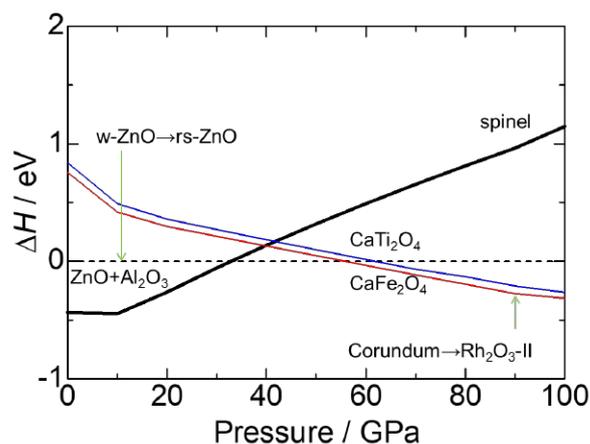


図 1 : DFT 計算による $ZnAl_2O_4$ の各相の分解相に対する ΔH

$ZnGa_2O_4$ については、計算・実験ともに 30 GPa からの分解相の出現は良く再現しているが、実験では 59 GPa で $CaTi_2O_4$ 型が現れるのに比べ、計算では 100 GPa を超えないと分解相 ZnO (岩塩型) + Ga_2O_3 ($Rh_2O_3(II)$ 型) は $CaTi_2O_4$ 型に再結合しない結果となった。これらの結果は、過去の計算 [1] と大きく異なる。その理由は、以前の計算に分解相の出現が組み込まれていないことによると思われる。

MgGa₂O₄については、17 GPa から MgO (岩塩型) + Ga₂O₃ (コランダム型) の分解相となり 32 GPa 以降、やはり CaTi₂O₄型への転移が観察された。

MgIn₂O₄では、全ての圧力領域で分解相 (MgO + In₂O₃) がスピネル型より安定であることが計算で示された。実験においても 30 GPa までの圧力下で分解相の出現が確認された。また、興味深いことに、In₂O₃ 単相では一気圧に凍結回収不可能であった Rh₂O₃(II)構造[2]が、MgO との混合状態では回収可能となった。これについては、結晶学的に corundum 構造と双晶の関係にある Rh₂O₃(II)構造が微小サイズの MgO 結晶に囲まれたため、相転移が阻害されたためと考えられる。

謝辞

本研究の一部は、SPring-8 においておこなわれました。スタッフの大石泰生博士、平尾直久博士にこの場をお借りしてお礼申し上げます。

参考文献

- [1] S. López, A. H. Romero, P. Rodriguez-Hernandez, and A. Munoz, *Phys. Rev.* **B79**, 214103 (2009).
- [2] H. Yusa, T. Tsuchiya, N. Sata, and Y. Ohishi, *Phys. Rev.* **B77**, 064107 (2008).

* yusa.hitoshi@nims.go.jp