

塩化銀の圧力誘起構造相転移: 62 GPa までの X 線構造回折実験

Pressure-induced Structural Phase Transitions in Silver Chloride: An X-ray Diffraction study to 62 GPa

木村友亮¹, 見田涼¹, 松尾和樹¹, 柴崎裕樹², 坂田雅文¹, 佐々木重雄¹,

¹岐阜大学, 工学部 〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1

²高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光実験施設

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Tomoaki KIMURA^{1*}, Ryo MITA¹, Kazuki MATSUO¹, Yuki SHIBAZAKI², Masafumi SAKATA¹,
Shigeo SASAKI¹

¹Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu, 501-1193, Japan

²Photon Factory, Institute of Materials Structure Science,
High Energy Accelerator Research Organization,
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

ヨウ化銀 (AgI) は大気圧下, 420 K でイオン伝導率が大幅に上昇し, 超イオン伝導体に転移する[1]. そして, そのイオン伝導率は圧力の印加でも上昇し, 11 GPa で起こる KOH 型相への相転移に伴ってイオン伝導率が増加することが報告されている[2]. このように, AgI は大気圧のみならず, 高圧力下でも特異なイオン伝導特性を示すことが知られている. このような AgI の特異なイオン伝導性は, この物質が共有結合性とイオン結合性の境界に近い結合様式を持つことが一因であると考えられている[3]. 実際, フィリップスのイオン性度 (f_i) によると, AgI は $f_i = 0.770$ であるのに対して, 境界値は $f_i = 0.785$ である[4]. また, 高温下で高いイオン伝導率を示す他のハロゲン化銀に注目すると, 塩化銀 (AgCl) と臭化銀 (AgBr) のイオン性度はそれぞれ $f_i = 0.856$, $f_i = 0.850$ であり, これらも境界に近い値を持つ. このことから, イオン性度とイオン伝導率は高い相関があることがわかる. 圧力の印加がイオン伝導率に与える影響を理解する上で, 高圧相図と結晶構造の理解は必要不可欠である. ハロゲン化銀の中で塩化銀は最も多くの高圧相が確認されている. 大気圧では立方晶系 (NaCl 型構造, 空間群 $Fm\bar{3}m$) の I 相が安定に存在し, 7 GPa で単斜晶系 (空間群 $P2_1/m$) の II 相, 11 GPa で直方晶系 (空間群 $Cmcm$) の III 相に相転移することが報告されている[5]. さらに圧力を加えることで立方晶系 (CsCl 型構造, 空間群 $Pm\bar{3}m$) に相転移することが予想されているが[5], この相転移はまだ確認されていない. 本研究では, 未踏の 17 GPa 以上の圧力領域における AgCl の高圧相図と結晶構造の決定を目的として, 62 GPa までの粉末 X 線回折実験を行った.

2 実験

レニウムガasketを採用したダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて試料内圧力を制御した. AgCl 粉末と圧力校正用のルビー小片, 圧力媒体としてメタノール:エタノール = 4:1 (体積比) の混合液を試料室に封入した. 粉末 X 線回折測定は, KEK-PF の BL18C で行った. 波長 0.622 Å の X 線を DAC 内の試料に照射し, フラットパネル検出器で 62.0 GPa までの 2 次元 X 線回折像を得た.

3 結果と考察

4.7 GPa, 8.8 GPa, 13.5 GPa で得られた AgCl の I 相, II 相, III 相の代表的な XRD パターンを図 1 に示す. Le Bail 解析の結果, I 相と III 相は Hull and Keen [5] が報告する立方晶系 (NaCl 型構造, $Fm\bar{3}m$) と直方晶系 (TII 型構造, $Cmcm$) の構造としてピークを指数付けできた. 一方, II 相については, 提案されている単斜晶系 (KOH 型構造, $P2_1/m$) で全てのピークを指数付けできなかった. II 相のピーク本数は多く, KOH 型構造が単斜晶系であることから, II 相は単斜晶系か三斜晶系といった低い対称性の構造を持つことが予想されるため, この相の空間群の決定には至っていない.

さらに圧力を加えて 21.7 GPa で新たな構造相転移を示唆するピークが出現した. この新しい相を IV 相と呼ぶ. 28.2 GPa で得られた IV 相の XRD パターンを図 2 (a) に示す. このパターンと一致する構造を Conograph[6]を用いて探索し, RIETAN-FP[7]を用いた Rietveld 解析を行った結果, IV 相の回折ピークは直方晶系に属する空間群 $Iba2$ で指数付けできた. 解析を通して得られた格子定数は $a = 6.248(4)$ Å, $b = 6.173(3)$ Å, $c = 6.172(8)$ Å であった. IV 相の構造と

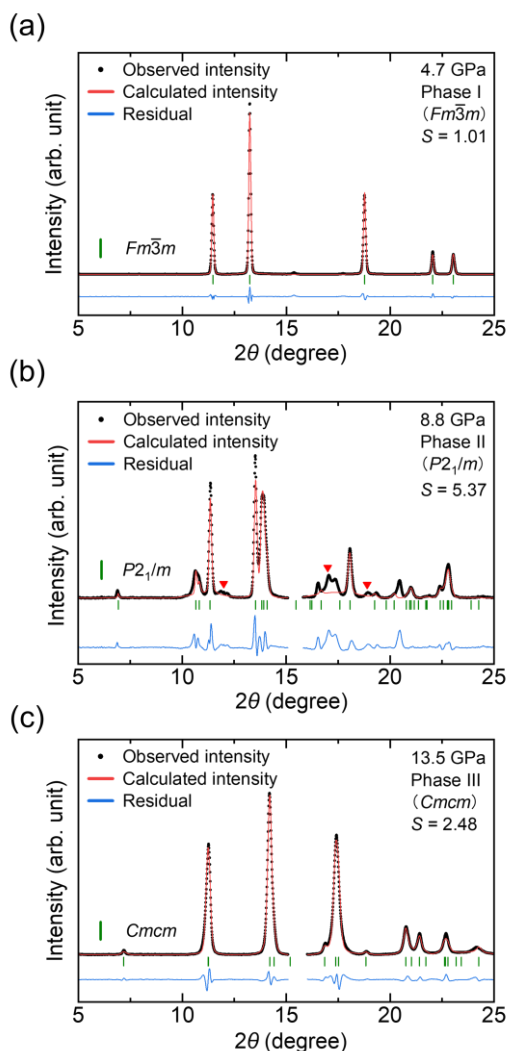


図1 : 4.7 GPa, 8.8 GPa, 13.5 GPa で得られた AgCl の I 相 (a), II 相 (b), III 相 (c) の代表的な XRD パターンと Le Bail 解析結果. 黒丸, 赤線, 青線は実験データ, フィッティングカーブ, 残差をそれぞれ表している. 緑の縦線は空間群 $Fm\bar{3}m$ (a), $P2_1/m$ (b), $Cmcm$ (c) の回折線位置を表す. 図 (b) 中の逆三角形は $P2_1/m$ では指数付けできないピークを表す.

CsCl 型構造 (空間群 $Pm\bar{3}m$) を図 2 (b) に示す. 立方晶系に属する CsCl 型構造は原点に Ag^+ イオン, 体心位置に Cl^- イオンが位置している. 一方, 直方晶系に属する空間群 $Iba2$ の IV 相の構造は, $a \neq b \neq c$ であり, それぞれのイオンの位置は原点と体心位置からわずかにずれている. これらの点において, IV 相の構造は CsCl 型構造と異なる特徴を持つ. しかし IV 相の a, b, c は互いに近い値を持ち, 近接する Ag^+ イオンと Cl^- イオンのイオン間距離は CsCl 型構造のそれと近い値を持っている. このことから, IV 相の構造は CsCl 型構造と比較して対称性は低くなるもの

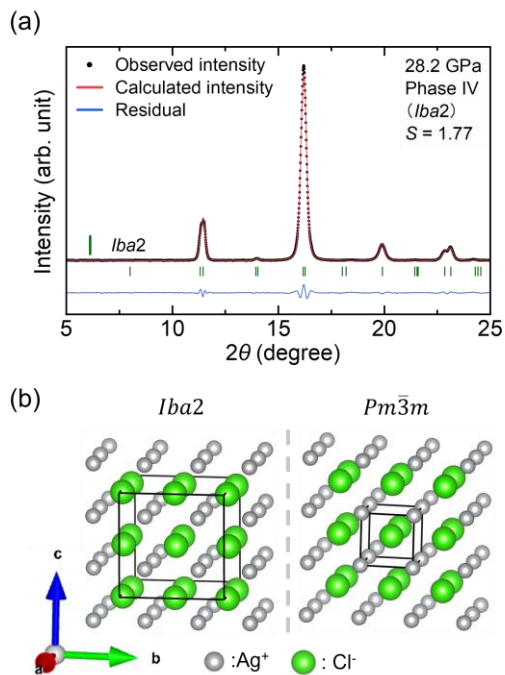


図 2 : (a) 28.2 GPa で得られた AgCl の IV 相の XRD パターンと Rietveld 解析結果. 黒丸, 赤線, 青線は実験データ, フィッティングカーブ, 残差をそれぞれ表している. 緑の縦線は空間群 $Iba2$ の回折線位置を表す. (b) IV 相 (空間群 $Iba2$) の構造と CsCl 型構造 (空間群 $Pm\bar{3}m$) .

の互いによく似た構造であることがわかった. 構造解析を通して得られた格子定数から格子体積を決定した. その結果を図 3 に示す. I 相と III 相の体積は Hull and Keen [5] の結果とよく一致していた. II 相の構造決定には至っていないので, この相の体積については決定できなかった. 21.7 GPa ~ 62.0 GPa の範囲で IV 相が安定に存在することがわかった. 各相の相転移圧力は圧力媒体の有無に依らないことから, 試料空間における圧力環境の違いは, 相転移圧力に影響しないことがわかった.

2 まとめ

AgCl の高压相図と各相の結晶構造を調べるために, 62.0 GPa までの AgCl の粉末 X 線回折測定を行った. 大気圧から 7.3 GPa, 7.3 GPa ~ 10.6 GPa, 10.6 GPa ~ 21.7 GPa の圧力領域で I 相, II 相, III 相を観察した. I 相と III 相の結晶構造は Hull and Keen [5] が提案した NaCl 型構造と TII 型構造であることを確認した. 一方, II 相は過去に提案された KOH 型構造で指数付けができず, これとは異なる構造であることが考えられるが, II 相の構造決定には至っていない. 21.7 GPa で III 相から新高圧相である IV 相への相転移を観測した. IV 相の構造は直方晶系の空間群 $Iba2$ であり, この相は 62.0 GPa まで安定に存在することがわ

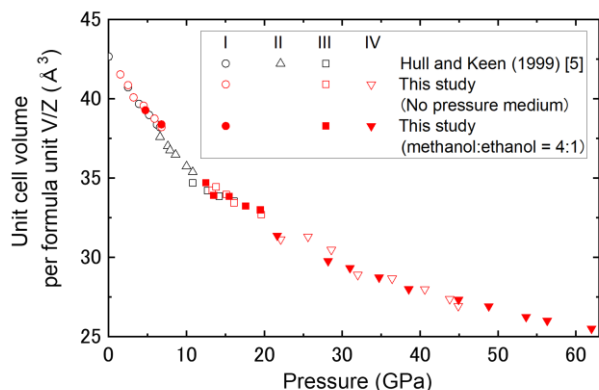


図3 : AgCl の I 相, II 相, III 相, IV 相の Z あたりの単位格子の体積の圧力依存性.

かった. 本研究では存在が予想されている CsCl 型構造への相転移を観測しなかったが, 62.0 GPa 以上の圧力下に存在する可能性は十分に考えられる. 今後, 圧力範囲を広げてさらなる相図調査を行うことが重要であると考え.

参考文献

- [1] S. Hull, *Rep. Prog. Phys.*, **78**, 1233 (2004).
- [2] Y. H. Han *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **140**, 044708 (2014).
- [3] 石井忠男, 超イオン導電体 イオン拡散の基礎, 近代科学社 Digital, (2022).
- [4] J. C. Phillips, *Rev. Mod. Phys.*, **42**, 317-356 (1970).
- [5] S. Hull and D. A. Keen, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 753 (1999).
- [6] A. Esmaeili *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, **50**, 651 (2017).
- [7] F. Izumi *et al.*, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).

成果

1. T. Kimura *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **128**, 15704-15709 (2024).
2. 木村友亮, 窪田啓希, 奥田善行, 坂田雅文, 佐々木重雄: 日本物理学会第 78 回年次大会, 18pB104 (2023).
3. 見田涼, 木村友亮, 松尾和樹, 柴崎裕樹, 坂田雅文, 佐々木重雄: 第 64 回高圧討論会, 3P18 (2023).
4. 窪田啓希, 木村友亮, 奥田善行, 坂田雅文, 佐々木重雄: 第 64 回高圧討論会, 3B02 (2023).
5. 松尾和樹, 木村友亮, 見田涼, 柴崎裕樹, 坂田雅文, 佐々木重雄: 第 64 回高圧討論会, 3B03 (2023).
6. 木村友亮, 窪田啓希, 奥田善行, 坂田雅文, 佐々木重雄: 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23a-1BC-12 (2024).

7. 木村友亮, 窪田啓希, 奥田善行, 柴崎裕樹, 坂田雅文, 佐々木重雄: 日本物理学会第 79 回年次大会, 17aE312 (2023).

8. 見田涼, 木村友亮, 松尾和樹, 柴崎裕樹, 坂田雅文, 佐々木重雄: 第 65 回高圧討論会, 3A08 (2024).

* kimura.tomoaki.p7@f.gifu-u.ac.jp