

B-Al-Mg 系酸化物高压高温新構造とホウ素の席選択性・ランダム構造

研究代表者名

熊本大学・自然科学研究科・吉朝 朗

研究分担者名

(所属機関)・(所属部局)・(氏名)

東北大学・金属材料研究所・杉山和正、東北大学・金属材料研究所・酒井俊介

1. はじめに

MgAl₂O₄で代表されるAB₂O₄スピネル型酸化物は、優れた電氣的・磁氣的性質等を有し、各種のデバイスに応用されている。A席とB席の陽イオン席選択性は、化学組成や温度・圧力などの物理的・化学的条件で変化することが知られている[1]。陽イオン分布の変化は化学結合性の変化を意味し、分布の不規則性も関連して化合物の特性を大きく変える。高压下において安定なホウ素-アルミ-マグネシウム系酸化物に、興味深い構造が多く出現することを発見した。高压下でのホウ素の特異な席選択性とB-Al-Mg系酸化物の高压高温下で現れる未知構造の解明を行ってきた。今回、ホウ素Bを含む高压物質と新スピネル構造に関する詳細情報を得るため精密構造解析を行った。

2. 研究経過

B-Al-Mg系酸化物を大容量マルチアンビル高压発生装置により20GPa-11GPa 1500K-1800Kの条件化で試料合成を行った。高温・高压下での相関係を広い組成域で決定し、高圧力、高温等の合成・焼成条件等を制御した。イメージングプレートを搭載した各種X線回折装置により結晶学的データを収集した。単結晶回折実験やランダム構造解析には最新の解析ソフトを用いた。良好な単結晶をみつけることができ、高精度の成果が得られた。

3. 研究成果

高压下において安定なB-Al-Mg系酸化物に、ポーリング則に反する席選択性や不規則性の存在が期待できる興味深い構造が多く出現することを発見した。ポーリング則では、大きなイオン半径の陽イオンが配位数の大きな陽イオン席を占有すると予想する。この法則に該当しない事例としてのスピネル構造は有名である。これまでGa-Al-Mg系スピネル型固溶体(MgAl_{2-x}Ga_xO₄; x=2~0)の詳細な構造解析を行い、スピネル構造に見られる不思議な陽イオン分布の原因を回折法とNMR法を用いて明らかにしてきた[1]。GaをBに変えたMgAl_{2-x}B_xO₄スピネル型化合物の構造解析を今回実施し、陽イオン半径の小さなBも6配位席を占有するという一見不思議な結果が得られた。このMg-Al-B系スピネル構造では、Bが6配位をとる大変興味深い席選択性を示すことに加えて、AlおよびMgに関する陽イオン分布の不規則性も顕著である。

4. まとめ

本研究は、20GPa程度の高压高温下でのBの席占有性、スピネル構造の特性を知る上で重要な問題である。そして、材料科学や物性学に、軽元素ホウ素Bの分配・分布の議論において大変重要な意義を含んでいる。結晶と融体の分配の問題、結晶のランダム生・不均一性、ダイナミクスの理解に大きく貢献できる側面を持つと考えられ、さらなる研究を進めて行く。

文献

[1] Site preference of cation and structural variation in MgAl_{2-x}Ga_xO₄ spinel solid solution., T.Ito, A.Yoshiasa, et al. (2000) Z. anorg. allg. Chem., **626**, 42-49.

熱電材料物質 TlInSe_2 の 3 次元原子イメージ

広島工業大学・工学部・細川 伸也

広島市立大学・大学院情報科学研究科・八方 直久

東北大学・金属材料研究所・林 好一

1. はじめに

Tl 系熱電材料のひとつである TlInSe_2 は非常に大きな熱電能 ($\sim 100 \mu\text{V/K}$) と小さな熱伝導度を持つ半導体的な性質を示す反面、非常に大きな電気伝導度を持つため、熱起電力を利用した発電を現実のものとする熱電材料として非常に有望な物質のひとつである。 TlInSe_2 の結晶構造は、これまでに行われた粉末 X 線回折実験より Fig. 1 に示したような複雑な構造を持つことが示唆されている。c 軸方向に伸びる InSe_4 正四面体ユニットの一次元的な枠組みのすき間を、 Tl^+ イオンが鎖となって埋めている。上記の奇妙な物性は、この一次元的な結晶構造が、電子状態や格子振動状態に大きく影響していることに起因する。特にコメンシュレートーインコメンシュレート相転移による Tl 原子の位置、およびそのゆらぎの小さな変化が、熱電材料としての性能に大きく影響を与えていると言われているが、通常の粉末 X 線回折では個別原子のゆらぎの情報を詳細に得ることは極めて難しい。

蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) は、蛍光 X 線を発する特定元素のまわりの 3 次元原子イメージを描くことのできる新しい原子構造解析の手段である。また、簡単な理論計算を援用することにより、原子位置のゆらぎについて詳細な知見が得られることも、最近のわれわれの研究から明らかになった。本研究は、 TlInSe_2 の各元素のまわりの原子配列とそのゆらぎを、XFH により視覚的に決定し、特に相転移をめぐる Tl 原子のダイナミクスと電気的な性質の関連を明らかにし、将来の熱電材料の開発にヒントを提供することを目的とする。

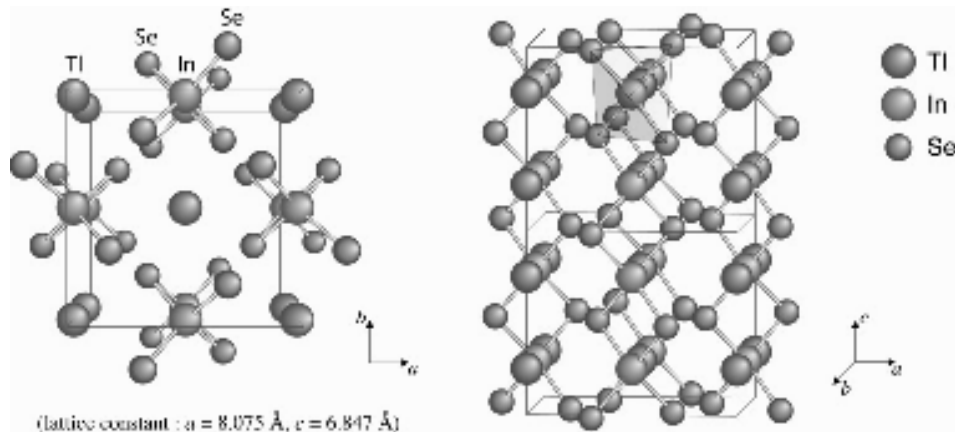


Fig. 1 Schematic view of crystal structure of TlInSe_2 predicted from x-ray powder diffraction results.

2. 研究経過

TlInSe_2 単結晶試料は、アゼルバイジャン科学アカデミーの N. マメドフ教授より 5mm 角よりやや大きな試料を提供いただいた。結晶が極めて良質であることやその結晶方向は SPring-8 の白色 X 線ビームライン BL28B1 において X 線ラウエ写真を撮影し、確認した。その試料を (110) 面で壁開したのち、研磨によって平面を得た。

XFH 測定は、高エネルギー加速器機構 (KEK) の放射光施設フォトンファクトリー (PF) のビームライン BL6C において、室温で行った。測定は、試料を広島工業大学より持ち込んだゴニオメータ上に置き、Se K あるいは Tl L_{III} 吸収端 (いずれもおおよそ 12.66 keV) を超えるエネルギーの入射 X 線に対して、 $0^\circ < \theta < 70^\circ$ および $0^\circ < \phi < 360^\circ$ の角度範囲で試料を回転させ、そのとき蛍光 X 線強度が 0.1% 程度変化するように (ホログラム) を観測した。蛍光 X 線は円筒型グラフィット結晶アナライザーによってエネルギー分析 (Se $K\alpha$: 11.221 keV, Tl $L\alpha$: 10.266 keV)、集光したのち、APD 検出器を用いて高速検出した。ホログラムは、13 keV から 15 keV まで 0.5 keV おきに入射 X 線エネルギーを 5 つ変え、それぞれ 11 時間かけて行った。

得られた XFH スペクトルは、生データからバックグラウンドを差し引いたのち、対象操作を行い、それをフーリエ変換した。単一エネルギーの入射 X 線によるホログラムに現れる、偽の像を取り除くため、Barton のアルゴリズムを用いて入射 X 線エネルギーの異なったホログラムを組み合わせ、Tl 原子および Se 原子のま

わりの 3 次元原子イメージをそれぞれ得た。

3. 研究成果

Fig. 2(a)は、入射 X 線エネルギー13.5 keV で得た Tl $L\alpha$ ホログラムである。ホログラム中に見える濃淡の曲線は、主として試料中に生じる X 線定在波による。対象性が悪いのは、壁開面がやや (110) 面から傾いているためである。上部の信号の無い部分は、試料形状が完全でなかったために信頼性のあるデータが取れず、ホログラムの解析から除いた。

Fig. 2(b)は、5つの Tl $L\alpha$ ホログラムを組み合わせることにより求めた Tl のまわりの原子イメージを (100) 面について示す。図の中央に破線の○で示したのが、中央の Tl 原子位置である。また、○で示した位置は、Fig. 1 の結晶構造を仮定したときの隣接原子の原子位置を示す。中央の縦列が Tl 原子の鎖、その脇の縦の列が枠を作っている In 原子を示す。Se 原子は、(100) 面上には存在しない。In 原子については、ほぼ予想される位置にイメージを見ることができ、やや薄いものや 2 つに分裂したのが見られる。Tl 原子については、いずれもやや遠い位置にイメージが現れるばかりでなく、最も近接したものは明瞭に 2 つに分裂している。また、原子が存在しないはずの近距離の部分にも比較的強いイメージが散見される。これらは、入射 X 線エネルギーの個数が 5 個であること、また実験で用いているビームラインの光学配置の問題から 14 keV を超える入射 X 線の強度が弱いため、十分に信頼性のあるデータが得られていない可能性があるため、今後 SPring-8 において高エネルギー入射 X 線を用いた実験を行って、信頼性のある結果を得たい。既に SPring-8 での課題申請が認められ、本年 6 月に測定を行うことが内定している。

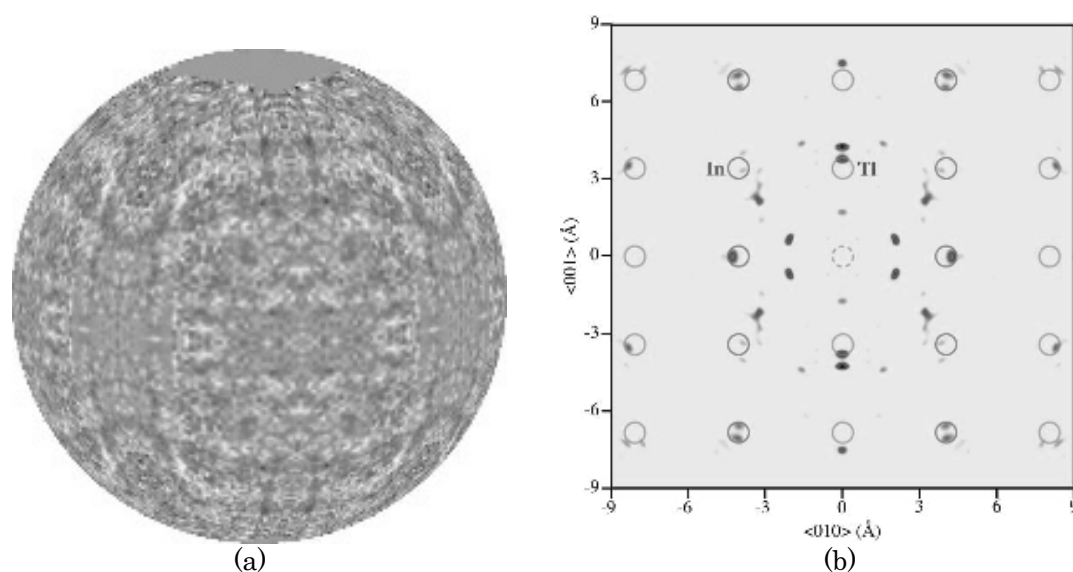


Fig. 2 (a) Typical hologram of Tl $L\alpha$ fluorescent x-rays measured at the incident x-ray energy of 13.5 keV, and (b) the atomic view around the Tl atoms on the (100) plane.

また、Se $K\alpha$ ホログラムの測定も行ったが、十分強い蛍光 X 線を検出したにもかかわらず、信頼できる原子像が得られなかった。Fig. 1 で分かるように、Se は結晶中で 4 つの異なるサイトを持つため、その信号の重ね合わせによってそのような不明瞭な結果しか得られなかったと考えられるので、SPring-8 での挿入光源を用いた高強度の入射 X 線を用いた測定が不可欠であろうと思われる。また、SPring-8 の高エネルギー X 線を用いれば、27.94 keV に K 吸収端を持つ In のまわりのホログラフィー実験も可能になるので、今後これらの実験を行っていきたい。

4. まとめ

TlInSe₂ 熱電材料単結晶の蛍光 X 線ホログラフィー実験を、PF/BL6C ビームラインを用いて行い、Tl $L\alpha$ ホログラムを 5 つの入射 X 線エネルギーで測定し、Tl のまわりの 3 次元原子配列イメージを得た。高エネルギー X 線を用いた実験を続けて行い、さらに詳細な原子配列、あるいはそのゆらぎの情報を得ることを計画している。

ランタニド元素をドーブしたアパタイトの新展開

研究代表者名

東京大学大学院・理学系研究科・鍵 裕之

研究分担者名

東京大学大学院・理学系研究科・扇 嘉史、東北大学・金属材料研究所・杉山和正

1. はじめに

ランタニド元素は物理的・化学的性質が相互に類似しており、融液からの結晶成長などにおける液体-固相間の元素分配では、原子番号とともに減少するイオン半径（ランタニド収縮）に支配されたふるまいをする。しかし、最近の研究では、通常 3 価として取り込まれると信じられてきたランタニド元素についても、無視できない量が 2 価として結晶中に取り込まれることがあると報告されている。これらはホスト結晶構造に規制された陽イオン取り込み過程の寄与が基本であると考えられるが、その機構はまだ解明されていない。このような背景のもと、今回の研究ではケイ酸塩希土類アパタイト構造に着目し、さまざまな成長条件で試料結晶を合成し、KEK-PF における X 線微細構造解析および単結晶 X 線回折解析を駆使して、ドーブした Ce イオンの局所構造を解析することを目的とした。また、ランタニド元素をドーブすることにより、発光材料としての新展開を模索することも本研究の重要なポイントである。

2. 研究経過

ケイ酸アパタイト ($\text{Ce}:\text{Gd}_{933}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2(\text{Ce}:\text{GSAP})$ および $\text{Ce}:\text{Sr}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2(\text{Ce}:\text{SGSAP})$) の単結晶を μ -PD 法によって育成し、その構造と光学特性の解明を行った。また、シンクロトロン放射光を用いた XANES 実験に基づき Ce 元素の電子状態に関する検討も行っている。

3. 研究成果

Ce:GSAP の結晶構造はアパタイト型構造であり、希土類は 6h サイトと空孔の存在する 4j サイトに分布する。X 線励起フォトルミネッセンススペクトルは、410nm (寿命: 24.5ns) に Ce^{3+} の 5d-4f 遷移に由来する発光が観測された [1]。Ce:GSAP と同型構造であり空孔の少ない Ce:SGSAP に関しては、390nm (寿命: 23.1ns) の発光が観測できた。Ce:SGSAP の発光は、Ce:GSAP と比較すると短波長側-シフトしており、SGSAP に含まれる Ce が GSAP と比較して弱い結晶場に存在すること理解できる。一方、発光強度に関しては、空孔の少ない Ce:SGSAP のほうが Ce:GSAP の約 1.5 倍強いが、実用化されている $\text{Ce}:\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ と比較すると約一桁小さい。したがって、本結晶はシンチレータ材料としての実用化は難しいと考えられる。また XANES 測定の結果から、本結晶群においては Ce は 3 価として存在していることが確認できた。

4. まとめ

本研究は、Ce をドーブしたガドリニウムケイ酸アパタイトを題材に、単結晶構造解析、XANES 解析および X 線励起フォトルミネッセンススペクトルの情報に基づき、Ce の存在状態と発光特性に関する研究を行った。Ce:GSAP および Ce:SGSAP とも発光強度は劣るが、蛍光寿命など優れた特性も観測されている。今後は、空孔のさらなる低減化を含めて実用化の可能性を検討したいと考えている。

文献

[1] Ohgi et al. (2009), *J. Crystal Growth*, **311**, 526.