

平成 27 年度 博士論文

典型元素リン及びテルルの超高压下の
構造相転移に関する研究

2015

兵庫県立大学大学院 物質理学研究科

物質科学専攻

物質構造制御学部門 極限状態物性学分野

博士後期課程 3 年

SD13M003 杉本 隼之

目 次

目次	1
1 序論	
1-1 はじめに	3
1-2 典型元素の圧力誘起構造相転移	4
1-2-1 典型元素の圧力誘起構造相転移	4
1-2-2 15 族元素の圧力誘起構造相転移	6
1-2-3 リンの圧力誘起構造相転移	7
1-2-4 16 族元素の圧力誘起構造相転移	12
1-2-5 テルルの圧力誘起構造相転移	13
1-3 本研究の目的	14
1-3-1 リン	14
1-3-2 テルル	14
2 実験方法	
2-1 Diamond Anvil Cell (DAC)	15
2-2 ダイヤモンドキュレット径とガスケット及び試料のサンプリング	15
2-3 圧力決定法	17
2-3-1 1 次圧力標準 Pt EOS	17
2-3-2 2 次圧力標準 ダイヤモンドラマンゲージ	18
2-4 粉末 X 線回折実験	20
2-5 リートベルト解析法	23
2-6 第一原理計算	26
3 結果と考察	
3-1 リン	30
3-1-1 リンの圧力誘起構造相転移	30
3-1-2 P-VI 相の粉末 X 線構造解析	32
3-1-3 第一原理計算による相安定性	41
3-2 テルル	43
3-2-1 テルルの圧力誘起構造相転移	43
3-2-2 Te-VI 相の粉末 X 線構造解析	44
3-2-3 Te-VII 相の粉末 X 線構造解析	48
3-2-4 第一原理計算による相安定性	51
3-3 第 5 周期典型元素の圧力誘起構造相転移	53
4 結論	54
4-1 リン	54

4-2	テルル	54
5	参考文献	55
6	謝辞	58

1.序論

1-1.はじめに

熱力学において圧力は温度と共に物質の状態を決定する独立したパラメータである。物質に圧力を印加すると体積の減少、ひいては構成原子（分子）の結合距離が減少する。その結果、物質の密度や結晶構造が変化し、絶縁体-金属転移や超伝導の出現など近年物質科学の世界で取り扱われる代表的な現象が現れる。物質を構成する基本となる元素の結晶構造の知見はこれらの現象を理解するために重要であることから、高圧下での結晶構造は物質科学の研究者にとって興味の対象となっている。

超高压の発生には動的な発生方法と静的な発生方法があり、前者は爆薬などを用いて発生させた衝撃波による衝撃圧縮であり、後者はピストンシリンダーや対向アンビルといった装置を用いた圧縮手法である。後者の装置の開発は1946年にノーベル物理学賞を受賞した P. W. Bridgman によるところが大きい。彼は多段圧縮の原理に基づくピストンシリンダー装置や質量支持の原理に基づく対向アンビル装置を開発し、10 GPa に至る超高压下において多くの元素や化合物の物性的な振る舞いについて研究を行うと同時に、高圧発生技術の基礎を確立した。そして、1959年に C. E. Weir や J. C. Jamieson らによって開発されたダイヤモンドアンビルセル (DAC) によって高圧下における研究は飛躍的な進歩を遂げた。DAC はアンビルに単結晶ダイヤモンドを用いた加圧装置であり、ダイヤモンドの広い波長領域における光の透過性を利用して、高圧下における光学的研究を可能にした。[1] DAC はコンパクトかつ軽量であり、地球の中心圧力をも上回る高圧力の発生を可能にする長所を持つが、アンビルに用いているダイヤモンドの大きさは0.2カラット程度であり、試料空間が微小になってしまう短所を持つ。高圧下では微小な試料空間と物質の密度の増加や光吸収の増加から光の透過性が著しく低下し、X線回折実験では非常に弱いピークしか得られず、長時間露光や高輝度のX線が必要であった。この問題の解決には放射光の登場とX線検出器の進化が挙げられる。高輝度放射光の登場により、X線回折パターンを短時間で得ることが可能となった。また、近年ではアンジュレーター等の挿入光源や集光レンズの使用により、その輝度が飛躍的に進歩し高圧X線回折実験のさらなる発展が期待できる。そして、高分解能なIP(イメージングプレート)の登場により、短時間に多くの測定を同時に行うことが可能となったこと、またCCDの普及によって効率的に試料位置を確認できるようになったことも相まって、超高压領域や軽元素における結晶構造変化を詳細に捉えることを可能にした。

1-2 典型元素の圧力誘起構造相転移

1-2-1 典型元素の圧力誘起構造相転移

12族から18族に分類される典型元素は内側のd軌道が完全に閉殻となっており、外側のs,p電子の数によってその性質が決まり、同じ価電子をもつ同族元素では比較的類似した性質を持つ。典型元素は遷移元素とは異なり、常圧下で物質の状態(金属・半導体・非金属)や結合状態(ファンデルワールス結合・共有結合・金属結合)など元素によって様々である。また、絶縁体の分子性固体や希ガスに至るまで超高压下ではすべての元素が単原子解離し、単原子からなる金属へ相転移するなど、遷移元素では見られないようなユニークな振る舞いを示す。

Table 1に13~18族元素の常圧下の構造とこれまで報告されている最高圧相をまとめて示す。

この表から構造相転移のシーケンスには系統性があり、それぞれの元素が構造相転移に伴って配位数が増加していることがわかる。多くの元素がhcpやfccといった最密充填構造へ相転移していることに対し、15族元素及び16族元素は未だ最高圧相はbcc構造であった。先述したように典型元素の構造相転移は相転移に伴って配位数の増加を伴うことから、更なる高压領域では15族,16族元素は、より配位数の高い構造へ相転移するのではないかと考えた。

Table1. 典型元素の常圧下での結晶構造と報告されている最高圧相

13 <i>s2p1</i>	14 <i>s2p2</i>	15 <i>s2p3</i>	16 <i>s2p4</i>	17 <i>s2p5</i>	18 <i>s2p6</i>
B	C	N	O	F	Ne fcc [35]
Al fcc→hcp [3]	Si dia. Fd-3m →fcc [7,8]	P A17 Cmca →bcc [13-17]	S Cyclic molecule Fddd →β-Po (R-3m) [22-26]	Cl monoclinic C2/c [30]	Ar fcc→hcp [35,36]
Ga ortho Cmca →fcc [4,5]	Ge dia. Fd-3m →hcp [9,10]	As A7 R-3m → bcc [18,19]	Se spiral chain trigonal P3121→bcc [27]	Br orthorhombic Cmca→fcc [30,31]	Kr fcc→hcp [35,36]
In dist.fcc [6]	Sn β-Sn bct →hcp [11]	Sb A7 R-3m → bcc [20,21]	Te spiral chain trigonal P3121→bcc [28,29]	I orthorhombic Cmca→fcc [32-34]	Xe fcc→hcp [35,36]
	Pb fcc→hcp →bcc [12]	Bi A7 R-3m → bcc [21]			

1-2-2 15 族元素の圧力誘起構造相転移

15 族元素の常温下における構造シーケンスについて説明する。15 族元素の構造相転移をまとめた表を Figure 1 に示す。低圧領域では菱面体の A-7 構造が安定であり、高圧下で歪んだ単純立方構造(dist.SC)へ相転移する。その結晶構造と電子構造との関連性については多くの報告がなされている。[12,32,33]A7 構造は半金属としての性質を示しており、さらなる圧力下において dist.SC 相へ相転移することで単原子乖離した金属に相転移を起こす。そして、同族元素の圧力誘起構造相転移シーケンスには系統性があることから、15 族元素は A-7 構造→ Simple Cubic (dist.SC[※])→bct^{※※}→bcc という構造シーケンスを示すことが知られている。 [13-21]

※dist.SC : distorted SC (monoclinic structure)

※※bct : tetragonal host-guest structure

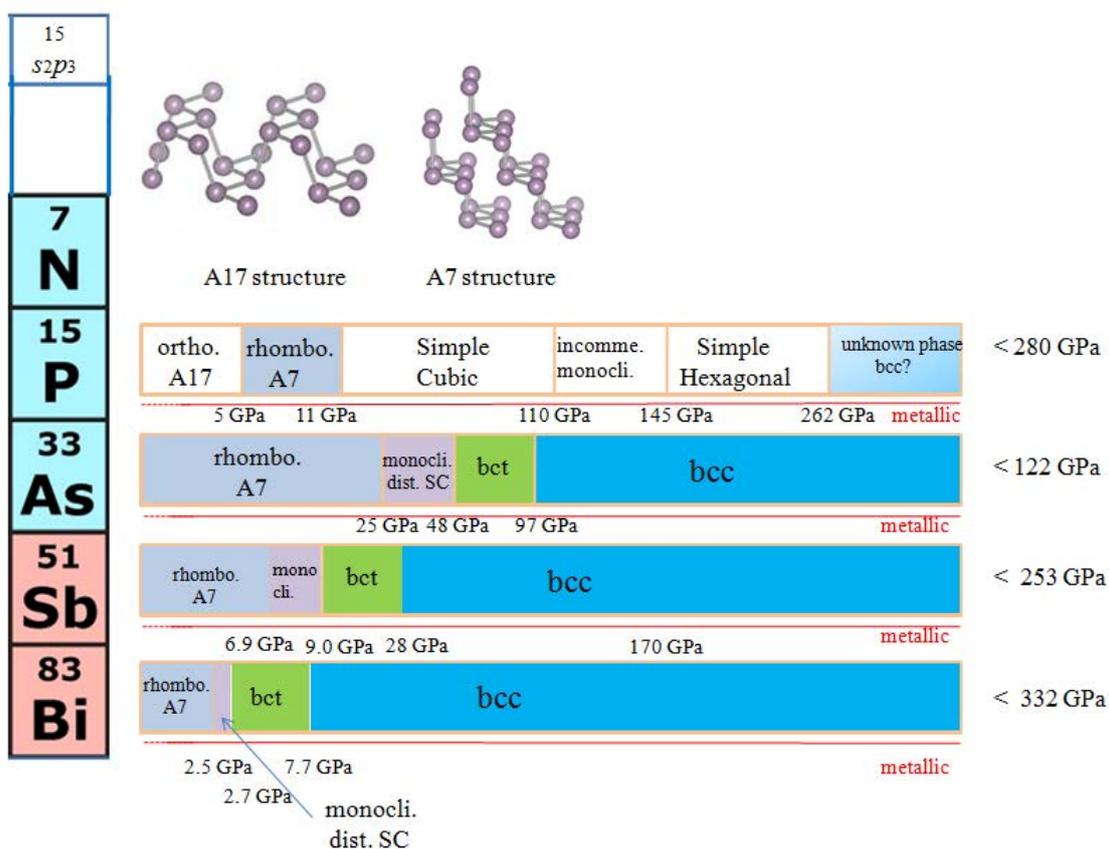


Figure 1. 15 族元素の構造相転移シーケンス

1-2-3 リンの圧力誘起構造相転移

リンには黄リン、赤リン、紫リン、黒リンなど多くの同素体が存在している。その中で黒リンは常温常圧下で最も安定であり、半導体としての性質を示す。先行実験より、リンは圧力の増加に伴って黒リンの A-17 構造→A-7 構造→Simple Cubic 構造(SC)→Intermediate 構造(IM)→Simple Hexagonal 構造(SH)へ相転移することが報告されている。また、262GPa の圧力で Simple Hexagonal 構造からさらなる高压相への相転移を起こすことが報告されているが、その詳細な構造は明らかとなっていない。現在までに明らかとなっている構造相転移のシーケンスについて Figure 2 で示す。[13-17]

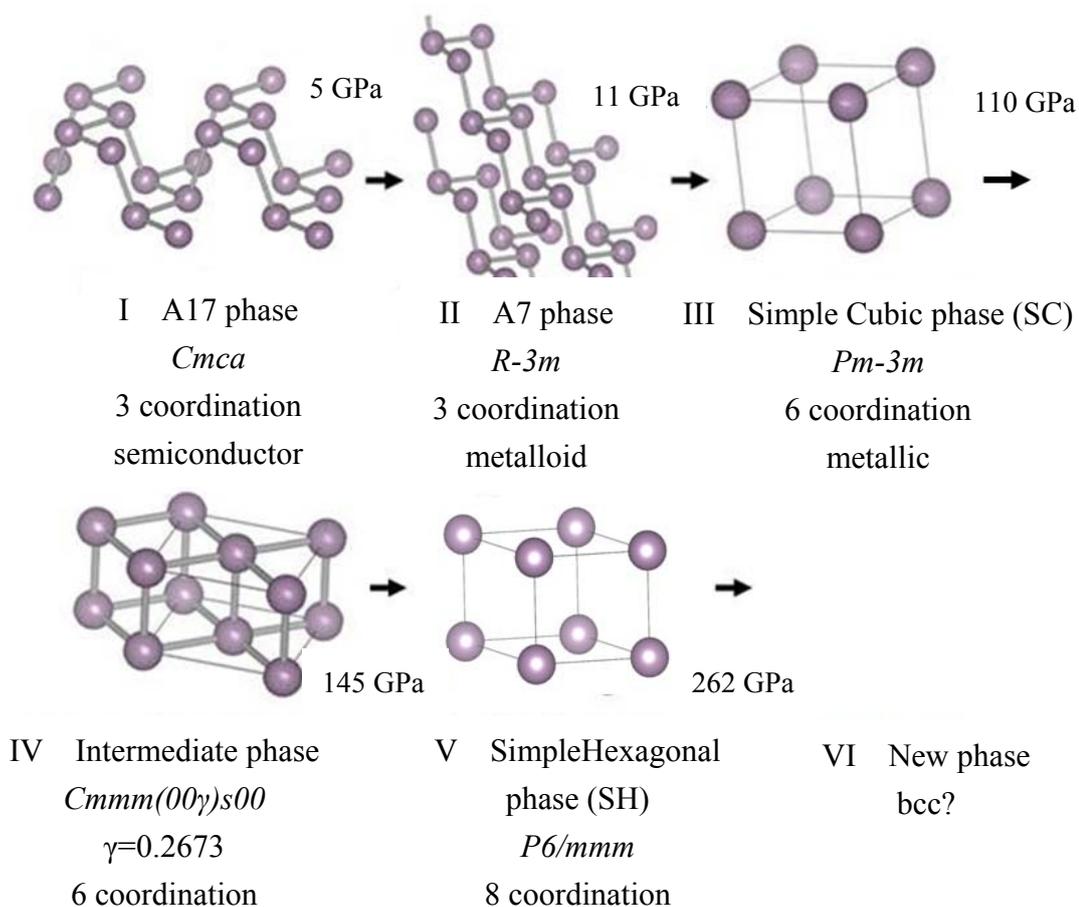


Figure 2. リンの構造相転移シーケンスと構造モデル

次に、Figure 3 に赤浜らの先行研究より報告された 280 GPa での X 線回折パターンを示す [14]。15 族元素の系統的な構造相転移シーケンスより、リンの新たな高压相は bcc 構造をとると考えられ、bcc と仮定して計算された Atomic Volume は sh-bcc 相転移が体積の減少率などから妥当なものであるとされていた。しかし、sh 相からのピークがまだ強く残っていることやガasket材であるレニウムからの回折線が強いことから、bcc 由来の回折線は 110 の 1 本しか観測されていない。従って、最終的な構造の決定としては不十分な状態であった。

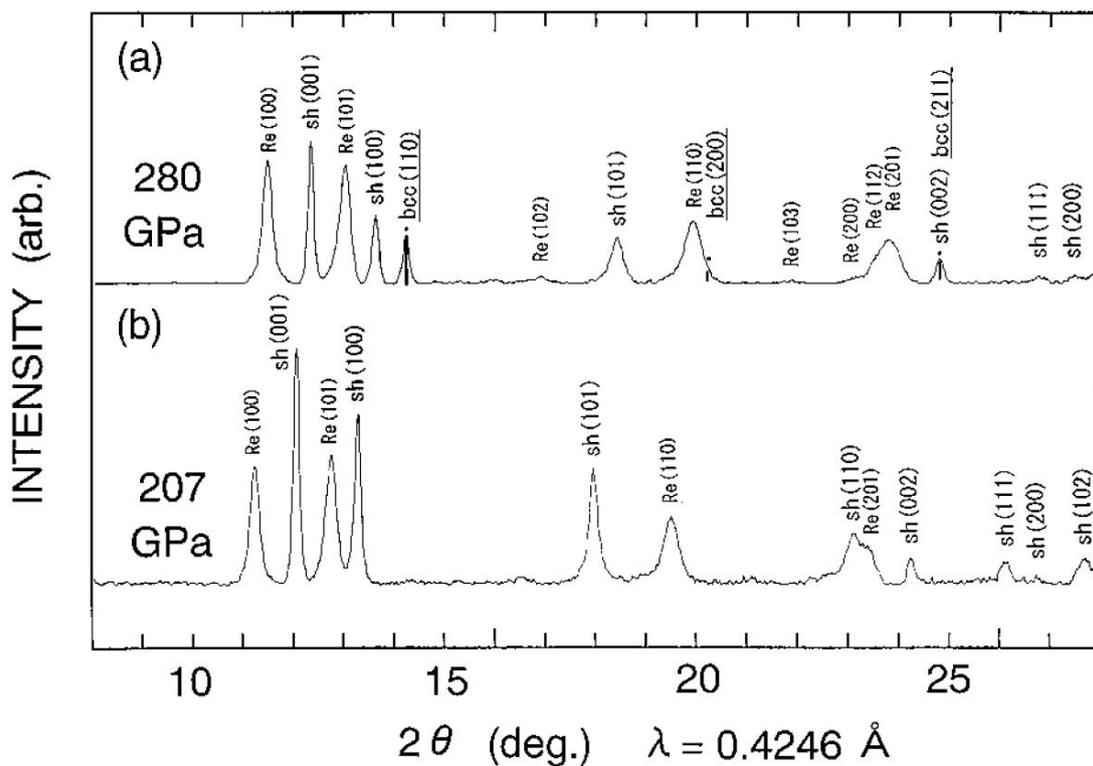


Figure 3. 赤浜らによって報告された 1 次元回折パターン

(a)に示す回折パターンは先行実験での最高圧 280GPa で観測された回折パターンである。bcc に相当する回折線のうち、シングルピークについては 110 回折線しか観測されていなかった。(b)は典型的な SH 相の回折パターンを示す。

赤浜らの先行研究を受け、A. S. Mikhaylushkin らによって第一原理計算に基づいた理論的側面からの研究が行われた[37]。Figure 4(a)~4(d)に DFPT 計算より導かれた各相の圧力に対する音響フォノンの分散を表す図を示す。

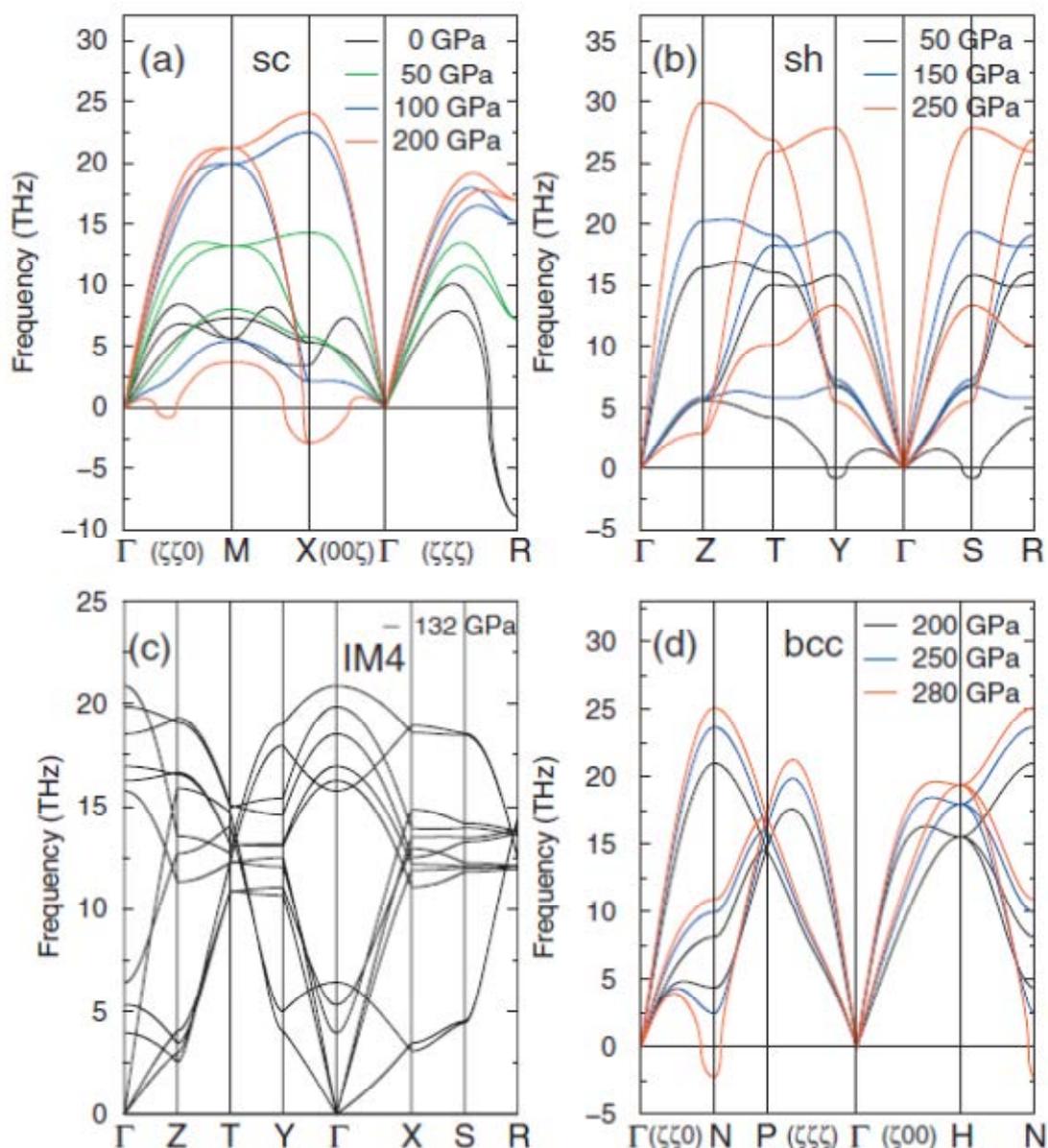


Figure 4 sc 相,sh 相,IM4(IntermediateIV)相,bcc 相の圧力に対する音響フォノンの分散
 (a),(b),(c),(d)はそれぞれ sc 相,sh 相,IM4 相,bcc 相の各圧力に対する音響フォノンの分散を示す。

Figure 4(d)のグラフより bcc 構造が 280 GPa で N 点で音響フォノンがソフトニングを起こしており、110 方向で構造が不安定になっていることがわかる。

この結果より、リンが他の 15 族元素が示す構造相転移シーケンスとは異なり、最高圧相が bcc ではない可能性を示唆し、さらなる超高压相の存在を提唱した。

A. S. Mikhaylushkin らによって、300 GPa 領域の構造相転移が予測された。

Figure 5 に第一原理計算に基づいた全エネルギー計算の結果を示す。

彼らの計算は、リンが 262 GPa で sh 相から bcc 相に構造相転移を起こし、280 GPa で IM7 相という複雑な中間相が出現すると提唱した。さらに、346 GPa で IM7 構造と hcp 構造のエンタルピーが逆転することから、hcp 構造への相転移が示唆された。

この bcc-IM7 相転移のメカニズムについて、Figure 6 で示す。この構造相転移は、bcc 構造が図中の矢印で示す 110 方向に原子がずれることで、格子がゆがみ、bcc の $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ の超格子構造をとるようになると考えられた。

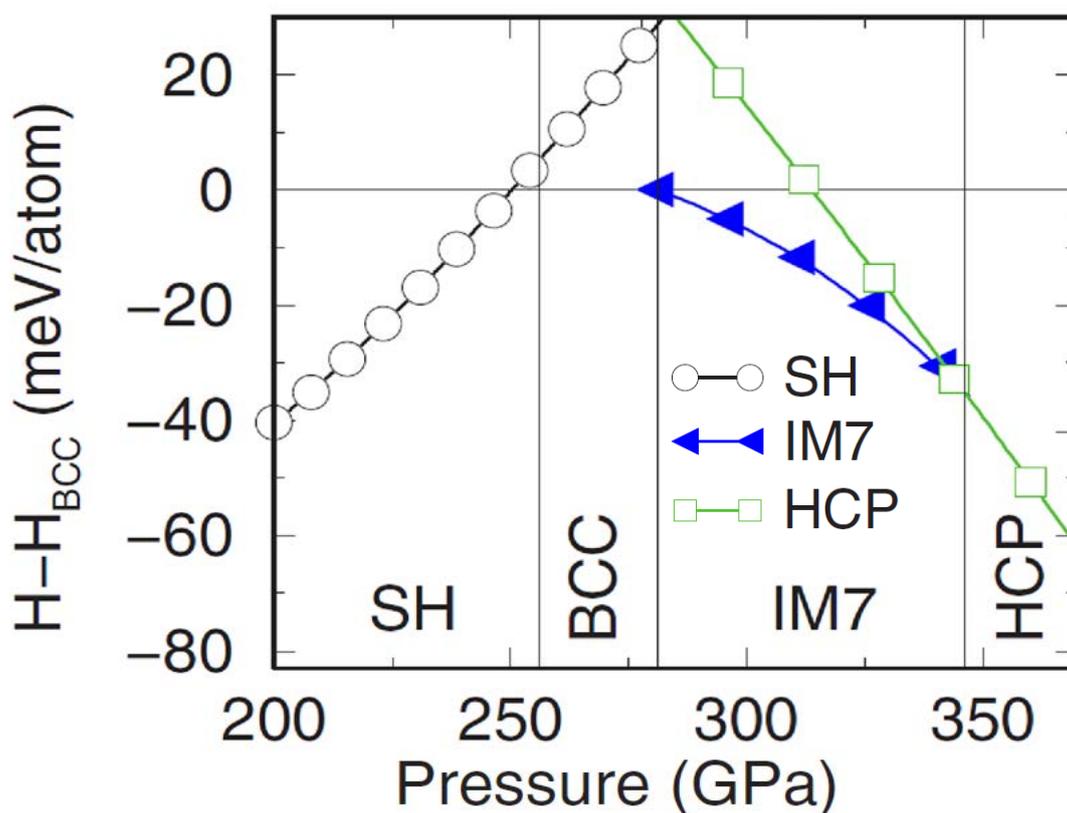


Figure 5. 第一原理計算に基づいた全エネルギー計算の結果

縦軸は基準となる構造(BCC)と予測される構造とのエンタルピー差を表し、横軸は圧力を表している。図中 SH,bcc,IM7,HCP はそれぞれ、sh 相,bcc 相,新たに提案された中間相である intermediate VII 相,hcp 相を表す。

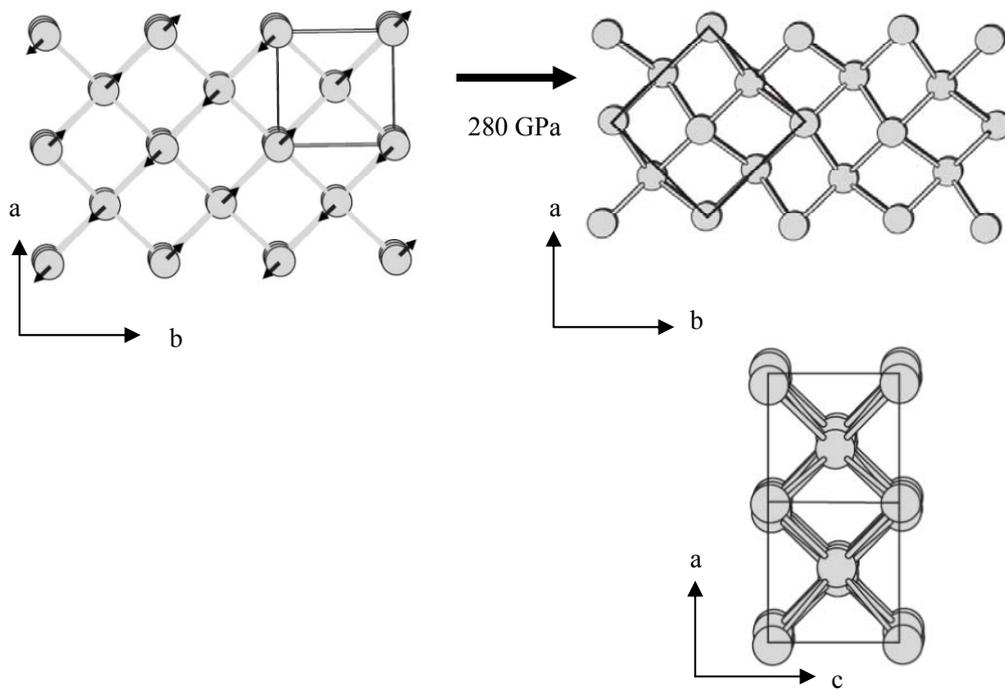


Figure 6. bcc-IM7 構造相転移のメカニズム

1-2-4 16 族元素の圧力誘起構造相転移

16 族元素の常温下における構造シーケンスについて説明する。16 族元素は基底状態で sp^3 の電子配置を持っており、それぞれが 2 価の原子として振舞う。これらの元素は共有結合をしており、周期律表を下っていくにしたがって 2 原子分子、環状分子、螺旋鎖状分子を形成する。また、これらの分子はファンデルワールス力によって凝集した分子性結晶を形成する。カルコゲンの圧力誘起構造相転移シーケンスは系統的な構造相転移シーケンスを示すことが報告されており、分子性結晶相から puckered layer の monoclinic 相、 β -Po 相を経て単原子乖離した bcc 構造へと相転移をする。テルルはこれらの構造相転移は他のカルコゲン元素と比べて低圧力領域で出現することからプロトタイプの元素であるといえる。Figure 7 に 16 族元素の構造相転移シーケンスを示す[22-29]。

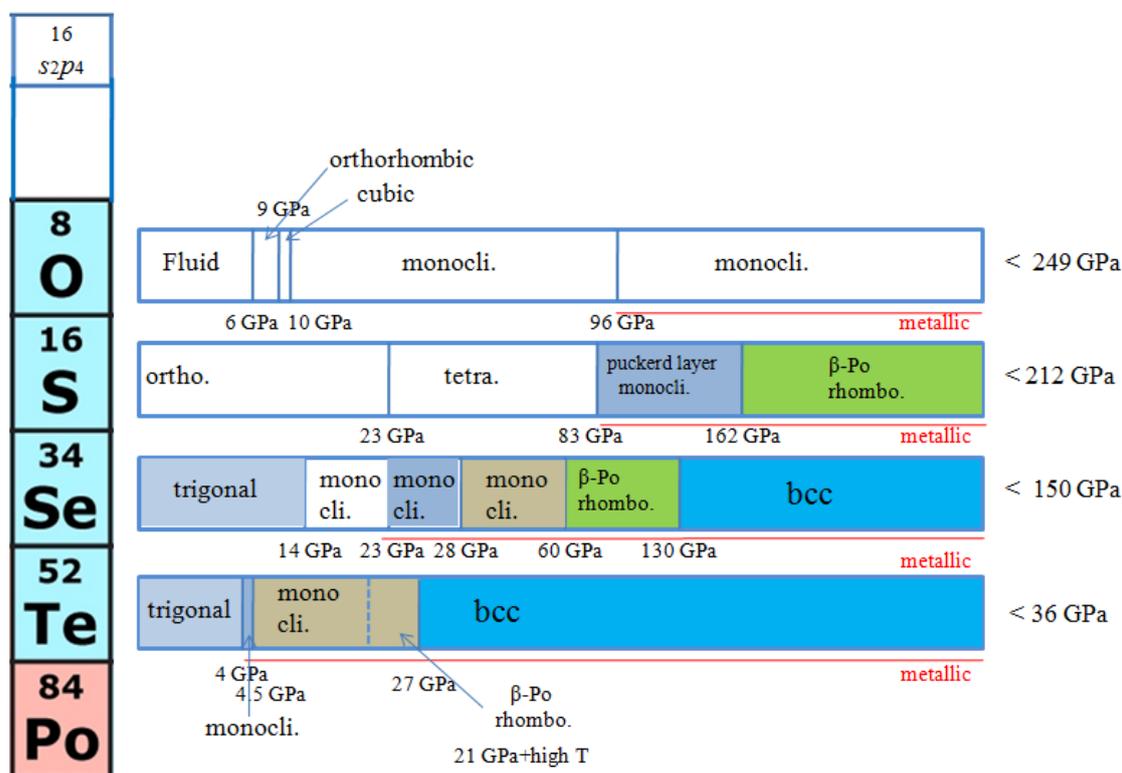


Figure 7. 16 族元素の構造相転移シーケンス

1-2-5 テルルの圧力誘起構造相転移

テルルはこれまでの先行研究から 4 段階の逐次構造相転移が報告されている [19,20]。常温常圧下では、三回螺旋鎖の **trigonal** 構造が安定であり、圧力誘起によって、4 GPa で **puckerd layer** の **monoclinic** 相へ相転移し、4.5 GPa で **layer** 間の距離が近づくことで形成される不整合変調の **monoclinic** 相へ相転移を起こす。その後、テルルでは β -Po 相は高温相であるため出現せず、27 GPa で単原子からなる **bcc** 構造へと相転移する。現在までに明らかになっている構造相転移シーケンスの構造モデルを Figure 8 に示す。

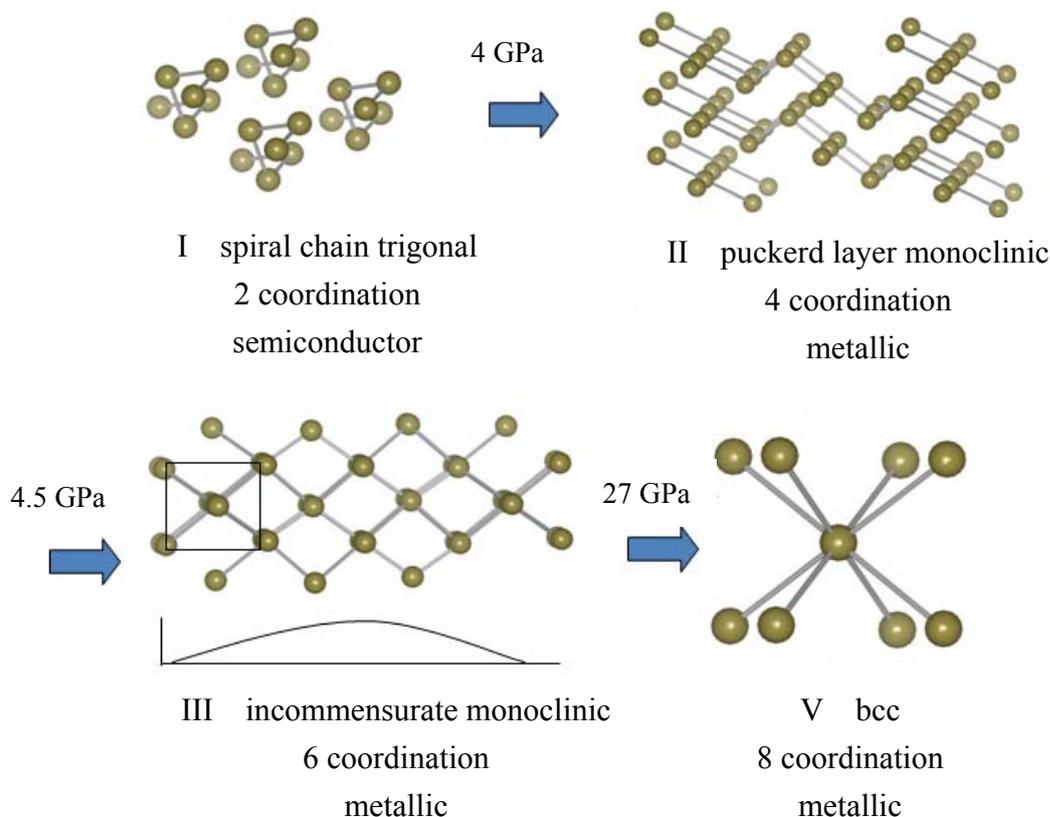


Figure 8. テルルの構造相転移シーケンスと構造モデル

テルルやセレンは常温では半導体としての振る舞いが、Te-II 相, Se-III 相へ相転移することで金属となり、低温下で超伝導を示すようになることが知られている。このような超伝導と結晶構造に関する報告がある一方で、超高压下での構造相転移に関する研究は報告されておらず、実験・理論双方で 36 GPa までしか報告がなかった。しかしながら典型元素の構造相転移シーケンスの系統性からも示唆されるように、さらなる高压下ではより配位数の高い構造への相転移が考えられる。

1-3 本研究の目的

1-3-1 リン

262 GPa よりも高い圧力で出現する高圧相(P-VI)相の正確な結晶構造の解明を目的に 300 GPa を超える圧力領域まで X 線回測定を行い、P-VI 相の結晶構造を解明する。

1-3-2 テルル

高圧下ではより配位数の高い構造への相転移が考えられることから、理論研究に先駆け、300 GPa を超える圧力領域まで X 線回折測定を行い post-bcc 構造の探索を行う。

2. 実験方法

2-1 Diamond Anvil Cell (DAC)

本研究では圧力発生装置に DAC を使用した。DAC は二個のダイヤモンドが向き合った対向アンビル型であり、穴を開けた金属板(ガスケット)をこの一对のダイヤモンドで挟みこむことで生じた空間を試料室としている。そのため、DAC の発生圧力はダイヤモンドの先端径(キュレット径)に依存しており、キュレット径が小さいものほど高い圧力を発生させることが出来る。一般的な DAC の外観と構造を Figure 9 に示す。

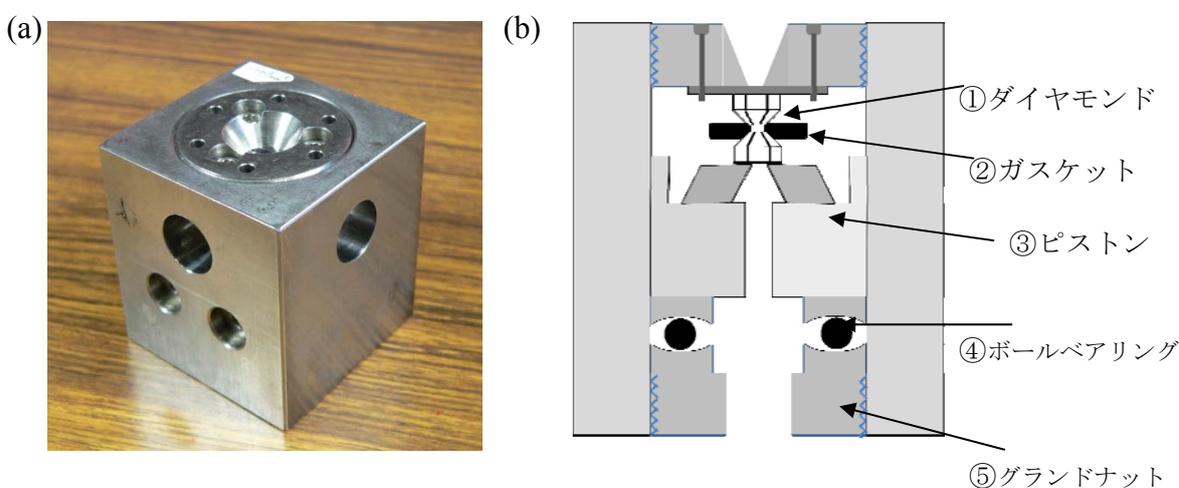


Figure 9. 一般的な Diamond Anvil Cell (DAC)

(a)は DAC の外観で、(b)はその内部構造を示す。

Figure 9 の一般的な DAC は図中③グランドナットのネジを締めることで④ピストンを押し上げ①ダイヤモンドと②ガスケットによって生み出された微小空間に超高压を発生させる機構になっている。

2-2 キュレット径とガスケット及び試料のサンプリング

今回の実験で使用したキュレット径について紹介する。今回の実験では、300 GPa を超える超高压を発生させるため、キュレット径が先行実験の 50 μm よりも小さい 25 μm のダイヤを使用した。また、加圧によって生じる応力を分散させる為に 2 段のベベルカットを施してある。これによりさらなる超高压の発生を狙った。キュレット面の写真および、ダイヤモンドを横から見た模式図を Figure 10 及び 11 に示す。

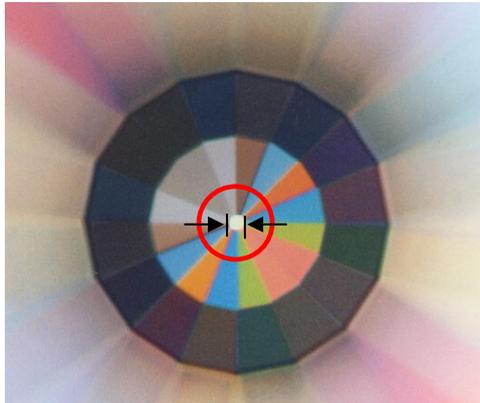


Figure 10. ダイヤモンドの先端面(キュレット面)
 図中の矢印の間で示す白い面がキュレット面であり、その直径をキュレット径という。キュレット径の大きさを小さくすることで超高圧の発生を可能にしている。

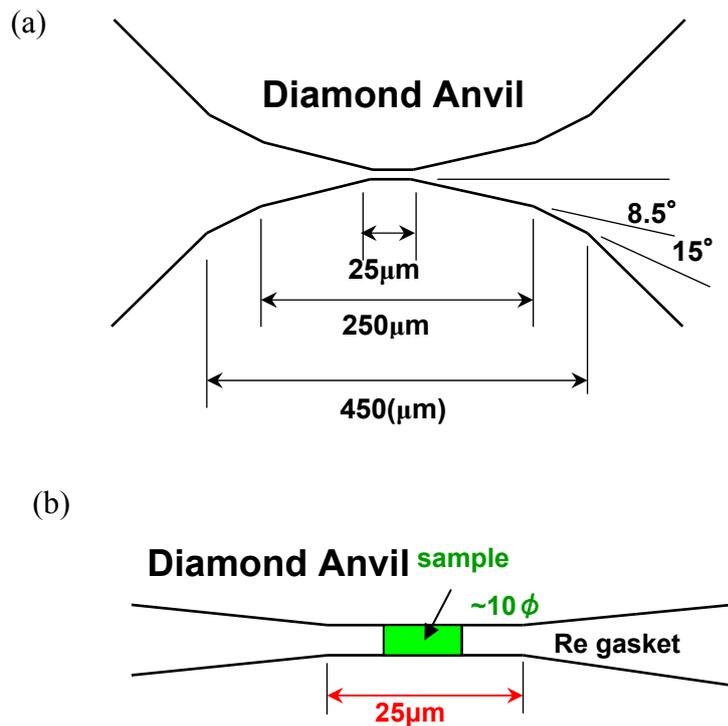


Figure 11. ダイヤモンド及びガスケットを横から見た模式図
 (a)は、2段にベールカットが施されたダイヤモンドの模式図であり、450 μm に対して 15° 、250 μm に対して 8.5° の角度をつけカットを施し、先端径が 25 μm となっている。(b)は、挟んでいるガスケットを表したもので、先端径 25 μm に対して、試料室径は 10 μm 以下としている。

高圧力を発生させるための試料室となるガスケット材には様々な金属がその目的に応じて使用されている。放射光を用いた核共鳴非弾性散乱実験では、X線の透過性の高い Be が用いられており、高 Ni 合金のインコネル 600 はその高い耐熱性、耐蝕性、耐酸化性からガスケット材として用いられている。一方、超高压下では、加圧に伴うホールの変形やガスケットの反りが小さいものが望ましく、およそ 60 GPa までの発生圧力では、SUS301 合金がその容易な加工性から用いられている。100 GPa を超える高圧を発生させる為には、引っ張り強度が大きく、ビッカース硬度の高い素材を用いる必要がある。本研究では、ガスケット材として Re 金属を用いており、ガスケットの加工には放電加工機を使用した。

測定試料として用いたリンは純度 99.99%、テルルは 99.9999% の単結晶であり、それぞれ乳鉢の中でアセトンで湿らせた状態でグラインドした。その後、乾燥させた試料を押し固め、10 μm 角にカットし、常温常圧下で封入を行った。

2-3 圧力決定法

物質に掛かっている圧力は単位面積あたりの荷重であり、アンビル先端にかかっている荷重をその表面積で割ることで次式のように定義することができる。

$$P=F/S \quad \text{-(2-1)}$$

P は発生圧力、F はアンビル先端に掛かっている荷重、S はアンビル先端の表面積を示す。DAC を用いた実験では、試料に掛かっている荷重などを正確に定義することは難しく、圧力標準物質を用いた 1 次圧力標準やその 1 次圧力標準を元に校正したダイヤモンドドラマンゲージのような 2 次圧力標準が用いられる。

2-3-1 1 次圧力標準 Pt EOS

高圧実験においては圧力校正の指標として Au や Pt に代表される標準物質を試料室に同封し、その体積の変化からおおよその圧力の見積りを行っている。本研究では標準物質として Pt を用いている。

Pt は Holmes らによって衝撃圧縮実験と理論計算から 32 GPa~660 GPa までの圧力領域で、圧縮率と圧力の関係から校正が行われている。Holmes らの報告する Pt EOS の Vinet の式に基づくパラメータは体積弾性率 K_0 が 266 GPa その圧力微分 K_0' が 5.81 として報告されている。また常圧での原子体積 V_0 は 15.095 \AA^3 である[38]。

Vinet EOS

$$P = 3K_0 \left(1 - \frac{X}{X^2}\right) \exp\left\{\frac{3}{2}(K_0' - 1)(1 - X)\right\} \quad - (2-2)$$

$$X = \frac{V}{V_0}$$

2-3-2 2次圧力標準 ダイヤモンドラマンゲージ

高圧下での圧力校正法として1次圧力標準であるPt EOSを挙げたが、構造相転移に伴うX線回折パターンの詳細な変化を調べる場合、標準物質からの回折線が生じることから、肝心である試料からの回折線と重複し、精密な結晶構造解析に支障を与えることがある。そのため、標準物質を用いない圧力の見積もり法としてダイヤモンドラマンゲージが挙げられる。ダイヤモンドにArレーザーなどの励起光を照射したとき、ダイヤモンドからの光学フォノンモード(F_{g2})が観測される。このダイヤモンドのラマンスペクトルは圧力により高波数側へシフトする。DACの構造により一つのダイヤモンドは試料室に接する先端部分と外気(常圧)に接する部分が存在する。このため、スペクトルは常圧における波数(Figure 13)から測定圧力に対応する波数までに広がった形になる。(Figure 14)

ダイヤモンドのラマンスペクトルの圧力シフトの値と圧力の関係はPt EOSを用いて校正されている。[39]

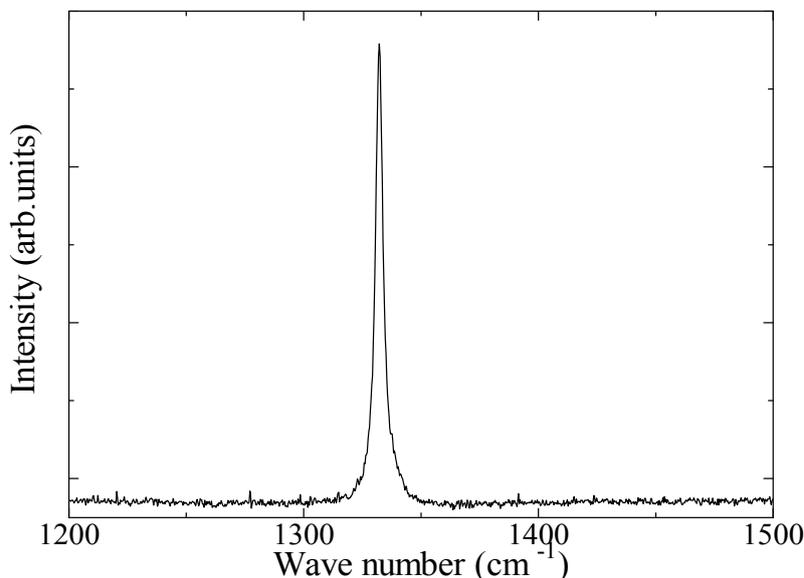


Figure 13. 常圧でのダイヤモンドラマンスペクトル

常圧では 1332.5 cm^{-1} のところにピークが現れる。

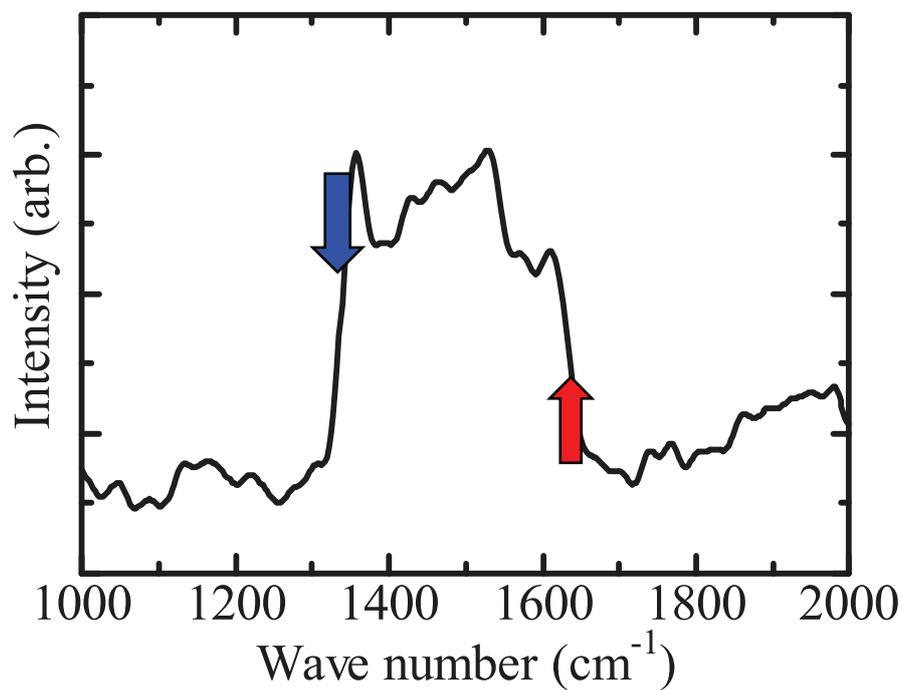


Figure 14. 加圧中のダイヤモンドラマンスペクトル

図中青の矢印は常圧の波数に示し、赤の矢印は測定圧力に対応する波数を示す。

このスペクトルを微分すると Figure 15 のように正と負のピークが現れる。

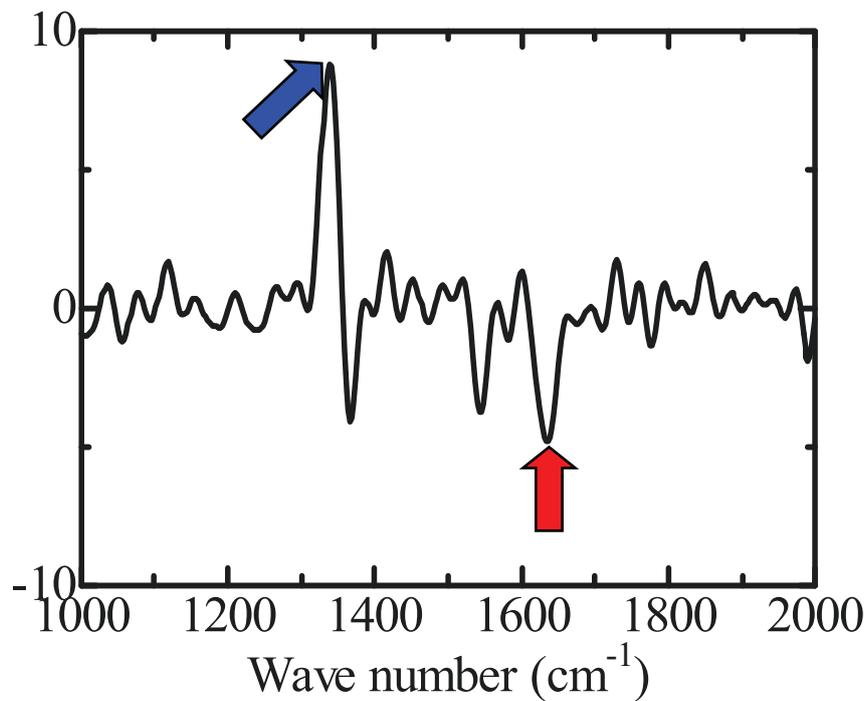


Figure 15. Figure14 で示したスペクトルを微分したグラフ

このスペクトルを微分した時に生じる負のピークが圧力によりシフトしたダイヤモンドのラマンエッジの波数となる。この負のピークの圧力に対する波数と圧力の関係を数式化すると以下のようなになる。

$$P = 66.9 - 0.5281 \times \nu + 3.585 \times 10^{-4} \times \nu^2 \quad - (2-3)$$

ここで、(2-3)式の ν は観測されたスペクトルを微分した時の負のピークの波数を示す。

2-4 粉末 X 線回折実験

結晶を微視的に眺めた場合、ある原子面からなる面指数(hkl)と平行な格子面が無数に存在する。その面間隔 d はオングストローム(\AA)単位であり、X 線の波長と同じオーダーであることから、結晶は X 線に対して回折格子の役割を果たす。結晶の回折格子で強められる条件はブラッグの条件式

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad - (2-4)$$

(n :整数、 λ :X 線の波長、 d :格子面間隔、 θ :ブラッグ角)

を満たす関係にあれば X 線の干渉が起きる。回折線の観察される位置は、格子面間隔や試料の対称性によって決まることから、この現象を観察することにより、構造を知ることができる。

本研究において、高圧下 X 線回折実験を SPring-8 BL10XU にて行った。BL10XU は、超高压下及び低温または高温状態、すなわち極端条件下における物質の構造物性を研究するための X 線回折実験用の高圧構造物性ステーションとして整備されている。高圧装置としては最高発生圧力 300 GPa 以上が可能とされる DAC を使用し、放射光 X 線光源としては SPring-8 標準型真空封止アンジュレータから導入された準単色 X 線を用いることができる。また、アンジュレータの磁場を変化させることで、14keV から 58keV の広いエネルギーを取り扱うことができる。実験ハッチ内には低温・高圧実験用のクライオスタット(10~300 K)と、高温・高圧実験に利用する両面照射式のレーザー加熱システム(1000~3000 K)が整備されており、X 線回折像の測定にはイメージングプレート(IP)と X 線 CCD を使用することができる。アンジュレータからの放射光 X 線は Si(111) 2 結晶式モノクロメータによって、大強度(フラックス強度： $>10^{13}$ photons/s)で高分解能($\delta E/E \sim 10^{-4}$)な X 線に単色化される。X 線の集光には屈折レンズを使用し、試料

位置の X 線スポットサイズは 0.08 mm(垂直方向) \times 0.12 mm(水平方向)となり、X 線強度密度が数十倍に増大する。集光前後における試料位置の X 線強度について Figure 16 で示す。本実験では BL10XU ビームラインの Experimental Hutch 2 を使用しており、その概要図を Figure 17 に示す[2]。

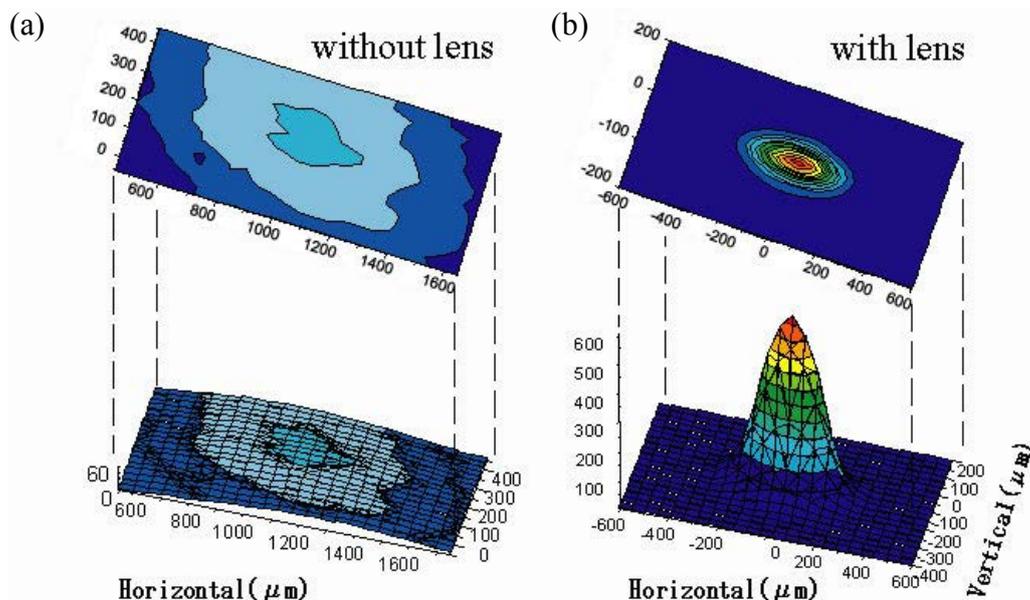


Figure 17. 試料(DAC)位置における X 線強度((a) : 集光前 (b) : 集光後)

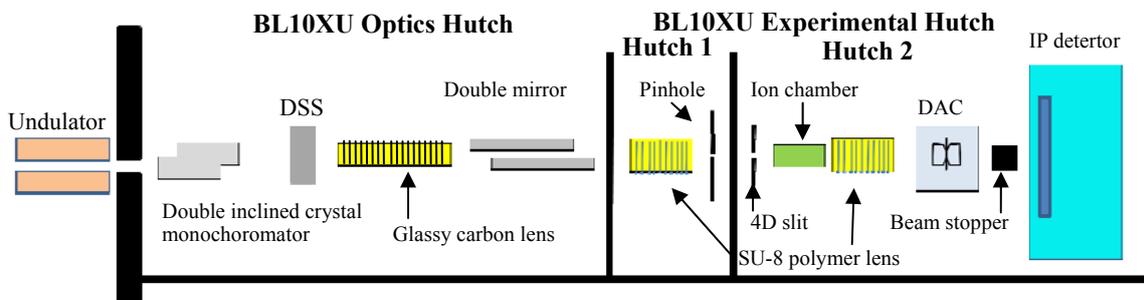


Figure 18. 本実験で使用した BL10XU Beam Line の概要図

回折計は、立方体 DAC や両面加熱用の時計型 DAC が設置できるように設定されている。また、回折計は低温・高圧実験を行うためにクライオスタットを搭載するための高耐荷重型のゴニオメータとともに、レーザー加熱を行うための光学定盤が設置された形で、全体が放射光ビーム位置・方向に調整できるよう大型自動ステージに搭載されている。さらにゴニオメータに置いた DAC の内部を観察するための顕微鏡ユニットが搭載されている。この顕微鏡ユニットは光学ファイバーで外部の分光器と接続しており、ルビー蛍光方式圧力測定装置を兼ねて試料圧力の測定が可能となっている。その他には、光学機器として四象限スリット、ビーム強度モニター用イオンチャンバー、ダイレクトビームストッパー、ハッチ内シャッター、アテニューエーターユニット、などが装備されている。X 線回折像の測定は、イメージングプレート(IP、リガク製：R-AXIS IV、IP 面積 $30 \times 30 \text{ cm}^2$ でピクセルサイズ 0.10 mm)を用いた単色 X 線を用いた角度分散法で行った。

本研究の試料である P は、軽元素であることから X 線に対して低散乱能であり、回折強度が非常に弱い。更に、試料室に使われているレニウムガasket の回折強度が非常に強いため、可能な限り試料のみからの回折線を得ることが、本実験においては重要な条件となってくる。圧力が 300 GPa を超える頃になると試料室の内径は $5 \mu\text{m}$ 程度に小さくなるため、本研究では、Experimental Hutch 2 の上流部分に当たる Hutch 1 にピンホールを設置し、 $20 \mu\text{m}$ の点光源を作成した。その点光源から出た X 線を SU-8 ポリマー製の屈折レンズを用いて再集光することでビームの半値幅が $4 \mu\text{m}$ 程度となるようなマイクロフォーカスビームを作成した。

2-5 リートベルト解析

リートベルト法は粉末 X 線・中性子回折パターン全体を対象として構造パラメータと格子定数を直接的に精密化する解析法で、1969 年に Rietveld が角度分散中性子回折データの解析のために考案した。リートベルト法は対象が結晶質であるならば、金属・無機化合物・低分子量の有機化合物などに適用できることから、粉末 X 線・中性子回折パターンから構造を決定するための有力な手段として現在定着している。以下にリートベルト解析の概要を示す。

リートベルト法では物質の構造モデルを仮定し、それに基づいて計算した回折パターンに実測された回折パターンを当てはめる。つまり、 i 番目の回折点 $2\theta_i$ に対する計算強度 $f_i(x)$ 、実測強度を y_i 、統計的重みを $w_i(=1/\sigma(y_i)^2)$ としたときの重みつき残差の二乗和

$$S(x) = \sum w_i [y_i - f_i(x)]^2 \quad \text{-(2-5)}$$

を最小とする 1 組の可変パラメータ $x(=x_1, x_2, \dots)$ を非線形最小二乗法により精密化する。 $2\theta_i$ に対する計算強度の式は以下のようなものである。

$$f_i(x) = s \sum_k m_k |F_k|^2 P_k L(\theta_k) \phi(\delta 2\theta_{ik}) + y_b(2\theta_i) \quad \text{-(2-6)}$$

s : 尺度因子

m_k : 多重度

F_k : 構造因子

$$F_k = \sum_j g_j f_j T_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad \text{-(2-7)}$$

g_j : 占有率

f_j : 原子散乱因子

x_j, y_j, z_j : 原子座標

h, k, l : ミラー指数

T_j : 温度因子

P_k : 選択配向関数(Sasa-Uda 関数)

$L(\theta_k)$: ローレンツ・偏光因子

$\phi(\Delta 2\theta_{ik})$: プロファイル関数(擬 voigt 関数)

$y_b(2\theta_i)$: バックグラウンド関数

実測値と計算値の一致の良さを示す尺度として次に示す5つのR因子がある。

① R_{wp} (Weighted pattern R-factor)

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(x)]^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right\} \quad -(2-8)$$

② R_p (pattern R-factor)

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - f_i(x)|}{\sum_i y_i} \quad -(2-9)$$

③ R_I (integrated intensity R-factor)

$$R_I = \frac{\sum_K |I'_K(o) - I_K(c)|}{\sum_K I'_K(o)} \quad -(2-10)$$

④ R_F (Structure factor R-factor)

$$R_F = \frac{\sum_K |[I'_K(o)]^{\frac{1}{2}} - [I_K(c)]^{\frac{1}{2}}|}{\sum_K [I'_K(o)]^{\frac{1}{2}}} \quad -(2-11)$$

⑤ R_e (Expected R-factor)

$$R_e = \left[\frac{N - p}{\sum_i w_i y_i^2} \right] \quad -(2-12)$$

$I_k(o)$: 観測された積分強度

$I_k(c)$: 計算された積分強度

N : 測定データの数

p : 精密化するパラメータの数

上の5つの式の中では分子が残差の二乗和に等しい(2-9)式が最も重要となってくる。しかし、分母が観測強度の総和に等しいためバックグラウンドが高いデ

ータでは、必然的にこの値は低くなる。このため、本研究ではバックグラウンドに相当する部分を PowderX を用いて差し引いた。

本研究の解析においては、物質・材料研究機構(NIMS)の泉富士夫氏が開発・頒布している解析プログラム RIETAN-FP を使用した。以下に実際の解析の際に用いた手順を述べる。

リートベルト解析では精密化するパラメータの初期値が真の値に近くなければ、偽の極値に収束してしまったり、発散してしまう可能性がある。そこで予め、実験より得られた X 線回折パターンに指数付けを行い、空間群や格子定数を決め、構造モデルを仮定した上でシミュレーションを行い、結果が実測値とある程度一致するかどうかを確認しなければならない。一致しない場合はモデルが誤っている可能性があるので構造モデルの再考を行う必要がある。シミュレーションと実測値がある程度一致したならば実際にリートベルト解析を行う。パラメーターの精密化は以下の順番で行った。

1. 尺度因子とバックグラウンドパラメータ
2. 回折線のプロファイルに関するパラメータ
3. 格子定数・内部座標
4. 選択配向パラメータ
5. 構造因子パラメータ
6. すべてのパラメータ

解析の途中で R 因子が下がらない場合は、構造モデルに誤りが無いかどうか、パラメータが偽の極値に向かっているかなどをチェックしていく必要がある。最終的に得られたパラメータを見て、格子定数や、原子座標などの必要なパラメータが妥当であれば解析は終了となる。妥当な結果を得られていない場合は、構造モデルなどを再考した上で、妥当な結果が得られるまでやり直す必要がある[40,41]。

2-6 第一原理計算

本研究では、実験より明らかとなった圧力誘起構造相転移を理論的側面から検証するために、密度汎関数理論に基づいた第一原理計算ソフトウェアパッケージ WIEN2k を用いて系のエネルギーの計算及びエンタルピーの比較を行った。

一般的に物質の電子状態を示すためには結晶におけるシュレディンガー方程式を解く必要がある。そのシュレディンガー方程式は 2-14 式として記述することができる。

$$H\Phi(\vec{r}_i, R_n) = E\Phi(\vec{r}_i, R_n) \quad \text{-(2-13)}$$

H はハミルトニアンを表し、 E は波動関数のエネルギー固有値を示す。

計算を簡略化するために Born-Oppenheimer 近似が取り入れられるようになった。Born-Oppenheimer 近似では、原子核は電子よりもはるかに重いと考えることで、原子核の位置を固定して考える。その考え下では、多電子系のハミルトニアンは原子核の運動エネルギーを 0 として考えることができ、原子核同士の相互作用は定数となる。そうして簡略化されたハミルトニアンは 2-15 式のように表すことができる[42]。

$$H = T + V + V_{\text{ext}} \quad \text{-(2-14)}$$

T は電子の運動エネルギー、 V は電子間のポテンシャル、 V_{ext} は外部ポテンシャルを表す。 V 電子間のポテンシャルは原子位置に依らず一定であるため、外部ポテンシャル V_{ext} に依る関数として簡略化することができたが、依然としてそのハミルトニアンを解くことは困難である。このハミルトニアンを解くために Hohenberg と Kohn によって密度汎関数理論 (DFT) が開発された。Hohenberg-Kohn の定理では、これまで波動関数で議論していた事柄をすべて基底状態の電子密度に置き換えることで計算の簡略化を行った。DFT の導入によってハミルトニアンの計算を簡略化することができたが、依然として多体の方程式であった。Kohn と Sham によって多体の方程式でなく、相互作用しない 1 電子問題に変えることで計算を容易にする手段を編み出した[43]。Kohn-Sham 方程式を 2-16 式で表す。

$$H_{\text{KS}} = T_0 + V_{\text{H}} + V_{\text{xc}} + V_{\text{ext}} \quad \text{-(2-15)}$$

T_0 は相互作用を考慮しない電子の運動エネルギー、 V_{H} はクーロンエネルギー、 V_{xc} は交換相関汎関数を表す。Kohn-Sham 方程式では、電子のスピンに由来する効果と電子相関に由来する効果をひとつの位置の密度のみの関数で表される局所密度近似(LDA)を用いてあらわしている。本研究においては、交換相関汎関数に Perdew-Burke-Ernzerhofによって提案された LDA を電子密度勾配 $\nabla\rho$ で補正した GGA を用いている[44]。

i 番目電子の波動関数を ϕ_i として電子密度 ρ は 2-17 式で記述できる。

$$\rho = \sum_i \phi_i * \phi_i \quad \text{-(2-16)}$$

2-17 式と kohn-Sham 方程式を以下の手順で解くことで基底状態の電子密度 ρ を得る。

- ① 最初に適当な電子密度 ρ_0 を決め、その値を最初の ρ_n として ρ_{n-1} を決める。
- ② ρ_{n-1} より V_H, V_{xc} を決定し、 H_{KS_n} を求める。
- ③ H_{KS_n} からハミルトニアンを解いて ϕ_n を求める。
- ④ ϕ_n から校正された ρ_n を求める。
- ⑤ $\rho_n = \rho_{n-1}$ に近づくまで反復する。

本研究で用いているソフトウェアパッケージ WIEN2k は、ウィーン工科大学が開発する固体電子状態計算やバンド計算を行うアプリケーションである。第一原理計算に用いるソフトウェアとして広く利用されている VASP パッケージや Quantum Espresso パッケージは内殻電子の情報を擬ポテンシャルとして扱うため、波動関数の表現に用いる平面波基底の数を大幅に減らすことができ、計算を簡略化することができる。しかし、内殻における波動関数は擬ポテンシャルによる擬波動関数を用いるため、内殻励起やコアレベルシフトなどをはじめとした内殻電子が直接的に物性に影響を与える系を対象にする場合は不適である。

本研究のような超高压下では、圧力に対する電子のエネルギーの増加に由来する *s-d* 電子転移など、しばしば内殻電子に影響を与えることがあるため、内殻電子を擬ポテンシャルとして記述せず、すべての電子についてエネルギーの計算を行うことができる WIEN2k を用いて LAPW+LO(線形化された拡張平面波+局所軌道)法に基づいたバンド構造計算を行った[45]。

次に実際に第一原理計算を行う手順について説明する。第一原理計算を行う場合、その計算する系の結晶構造パラメータファイルをあらかじめ用意する必要がある。結晶構造の情報は筑波の国立科学博物館地学研究所鉱物科学研究グループの門馬綱一氏によって提供されているアプリケーション VESTA を用いて作成し cif の形式で出力した。出力した cif ファイルは WIEN2k アプリケーション上で struct ファイルへと直接変換を行った。

次に LAPW 計算を行うための初期設定を行う。基本的にはアプリケーション VESTA で作成した情報がそのまま反映されているため、エラー等がない限りこの部分では変更すべき点はない。次に DFT 計算に用いる交換相関汎関数を選択する必要があるが、本研究では先述した Perdew-Burke-Ernzerhof によって提案された LDA を電子密度勾配 $\nabla\rho$ で補正した GGA を用いている。次に内殻部分として球面波で近似してバンド計算を行う部分とその外側の平面波としてバンド計算を行う部分の境目のエネルギーを設定する。本研究では、最外殻電子の 1

つ内側の軌道までを球面波近似として計算し、その外側を平面波近似するものとして計算を行った。具体的にはテルルの場合、 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s$ 電子までを内殻電子として球面波で近似、 $4p, 4d, 5s, 5p$ 電子を平面波近似して計算を行った。

次の項目では、主にバンド計算の $R_{mt} \cdot K_{max}$ 値について入力を行う。 $R_{mt} \cdot K_{max}$ は球面波近似するマフィンティンの大きさと K ベクトルの積であり、カットオフエネルギーに対応する。カットオフエネルギーは平面波基底の質を表すパラメータであり、カットオフエネルギーを大きくすることで計算の精度を向上させることができるが、計算する平面波基底の数は $|k+G| \leq q_{max}$ を満たす球内の逆格子点の数であり、原子単位系の長さの単位は $1 \text{ Bohr}(0.529\text{\AA})$ であるから、 1 Ry のカットオフエネルギーで $0.529 \times 2\pi/\sqrt{1}$ より 3.3\AA の大きさの構造を表現することができる。同様にカットオフエネルギーを大きくしていくと $0.529 \times 2\pi/\sqrt{n}$ となることからより大きなカットオフエネルギーを設定することで細かい構造を再現することができるが計算コストが著しく増大する。ここで k は k 点メッシュ、 G は逆格子ベクトルの値である。従って、計算コストとの兼ね合いからなるべく小さなカットオフエネルギーで十分にエネルギーが収束する値を探すことが重要である[45-47]。次に設定する k 点メッシュは逆格子空間を何分割して計算を行うかというパラメータであるが、カットオフエネルギーと同様に計算コストとの兼ね合いからなるべく小さな値で十分にエネルギーが収束する点を探す必要がある。Figure 19 にその $R_{mt} \cdot K_{max}$ と K -mesh について一例としてテルルの fcc 構造の第一原理計算を行う際に求めた結果を載せる。

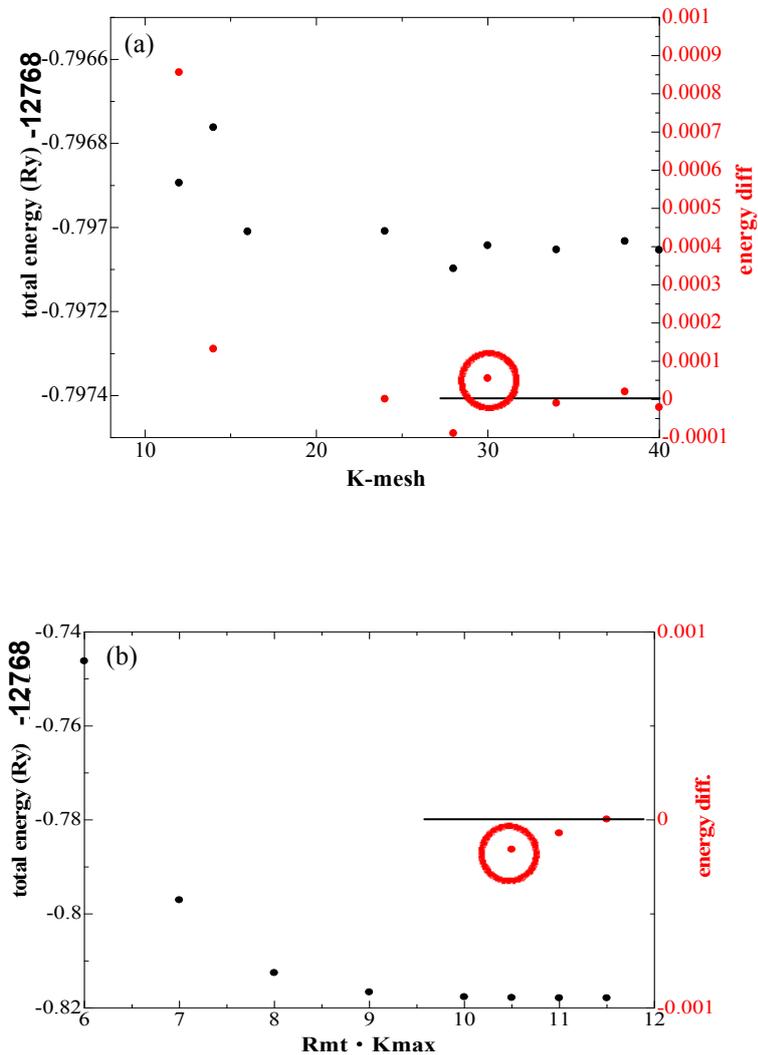


Figure 19. テルルの fcc 構造を計算した際の K-mesh と Rmt · Kmax の導出

(a)1 辺あたりの k-mesh と total energy の関係 (b) Rmt · Kmax と total energy の関係

黒点は total energy を示し、赤点は一つ前の測定点との energy different を示す。赤丸で囲った点で total energy が十分に収束しているとみなした。

初期設定が完了の後、次に実際にプログラムを動かして計算を実行する。計算は、初期構造で与えたパラメータから Kohn-Sham 方程式を解き、その出力された固有関数から密度を再構築した後に再構築前の密度と比較し、その差が十分に収束するまで繰り返し行われる。初期設定で与えた値に誤りがなければ、正常に終了するので出力されたファイルからバンド構造やトータルエネルギーなど必要な情報を抽出する。

3. 結果と考察

3-1 リン

本研究にてリンを先行研究の最高圧力である 280 GPa を上回る 340 GPa までの圧力領域で新たに X 線回折測定を行った。結果、先行研究と同様に、262 GPa までに現れる 5 段階の逐次相転移を示した。262 GPa を上回る圧力下で出現した高圧相は、先行研究では実験からは bcc 構造と提案、理論研究からは bcc-IM7-HCP という構造シーケンスを経るが提案されていた。本研究からこの高圧相は bcc 構造を経ずに Simple Hexagonal から bcc が歪んだ $2 \times 2 \times 2$ の超格子構造をとることを示した。次からその詳細な結果について示す。

3-1-1 リンの圧力誘起構造相転移

Figure 20 に本実験より得られた Simple Cubic である P-III 相と、Simple Hexagonal である P-V 相についての X 線回折パターンを示す。なお、ダイヤモンドのコンプトン散乱によるバックグラウンドは差し引いてある。本研究では、入射 X 線にマイクロフォーカスビームを用いたことで先行実験と比べ、ガasket 材であるレニウムからの回折強度を弱くすることに成功した。P-III 相および P-V 相については先行研究で報告された結晶構造パラメータと良く一致した。

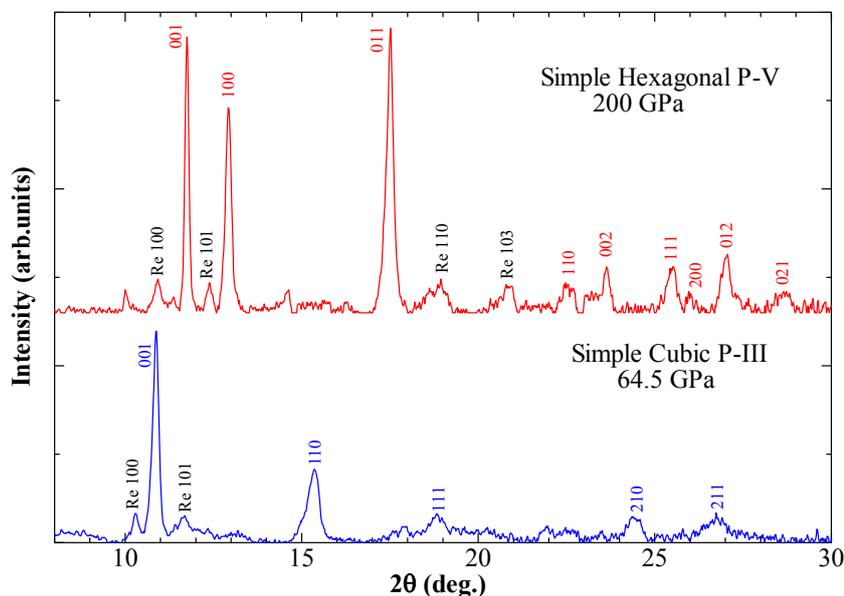


Figure 20. SC 相および、SH 相の回折パターン

次に Simple Hexagonal である P-V 相から先行研究で bcc 構造と提案されていた New phase への相転移の様子について、Figure 21 で示す。また、340 GPa で観測されたデバイリングの回折像を、Figure 22 で示す。

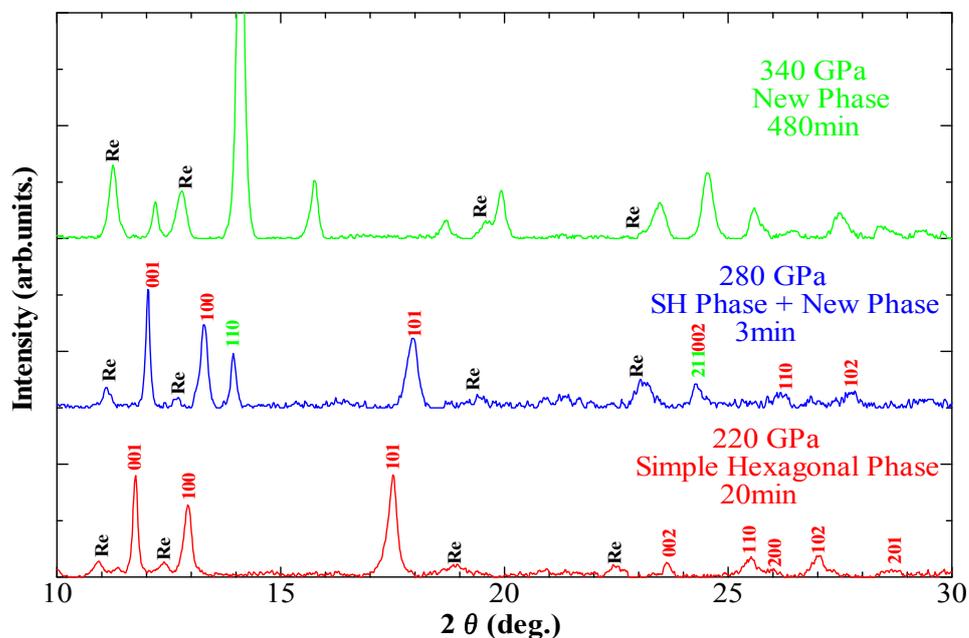


Figure 21. SH 相~New phase への相転移の様子

Re はレニウムガasketからの回折ピークを表す。※印は bcc で説明をつけることができなかった新たな回折ピークを表す。

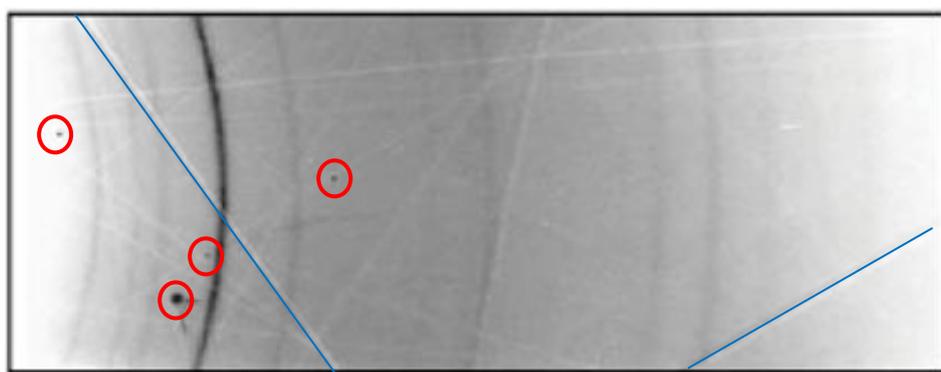


Figure 22. 340 GPa で観測されたデバイリングの様子

図中の赤丸で示す黒点はダイヤモンドからのブラッグスポットであり、リング状に出現していない青線に代表されるような像はダイヤモンドからのコッセル線を表す。試料室が非常に小さくなり、サンプル量が限られたものになっているにもかかわらず、平滑で均一なデバイリングを得ることができている。

280 GPa での X 線回折パターンでは、先行実験と同様に $2\theta = 14^\circ$ 付近に bcc の 110 反射と考えられる回折線が観測され、 $2\theta = 24^\circ$ 付近には、bcc の 211 反射に相当する回折線が出現した。しかし、Simple Hexagonal 相からの回折線が強く残っている。この状態からさらに加圧を行ったところ 322 GPa で Simple Hexagonal 相からの回折線が完全に消失し、New phase 単相からの回折パターンとなった。340 GPa の回折パターンでは bcc の 110, 200, 211, 220 の回折線に加え※で示した新たな弱い回折線が観測された。bcc の回折線はよく説明できることと、※で示した弱い回折線が出現することから、P-VI 相が単純な bcc 構造ではなく bcc 構造を基本構造とした超格子構造をとっていることが示唆された。

3-1-2 P-VI 相の粉末 X 線構造解析

より S/N 比の良い回折パターンを収集するため、X 線の露光時間を 8 時間とした測定を行った。340 GPa で得られた回折線に指数をつけたものを Figure 23 に示す。Dicvol により指数付を行ったところ、Re ガスケットからの回折線を除いたすべての回折線は立方格子として指数付することができた。

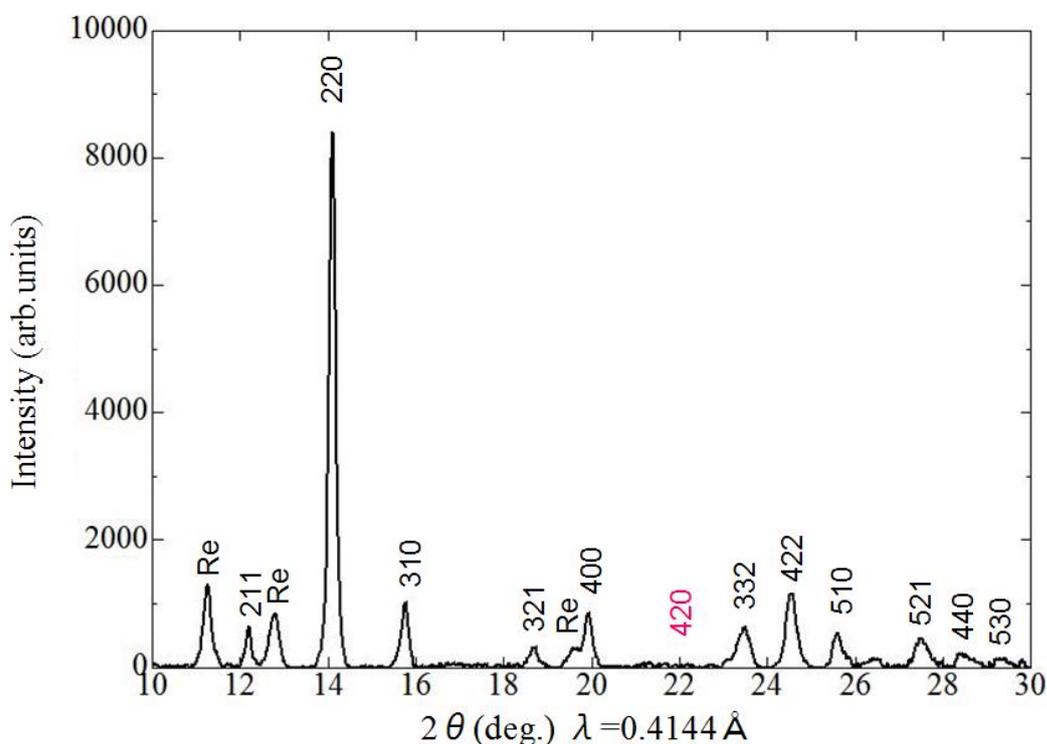


Figure 23. 8 時間の X 線露光から観測された 340 GPa での回折像の 1 次元化グラフ
 ガスケットの Re からの回折線を除きすべての回折線が立方格子として指数付された。

格子定数は $a=4.778(2)$ Å と見積もられた。この値は我々の先行実験より提案されていた bcc 構造のちょうど 2 倍に相当する。また、これらの指数は、空間群 **I-43d** の general condition $h+k+l=2n$ (for hkl) 及び $2h+l=4n$ and $l=2n$ (for hhl) を満たしている。このことから、単位格子内に 16 個のリン原子を含んでいる bcc 構造の $2\times 2\times 2$ の超格子構造と考えられる。また、Figure 23 で示した回折パターンより、420 回折線が出現していないことがわかる。このことから、空間群 **I-43d** の special condition (h and $k=2n$ のとき $h+k+l=4n$) を満たすことからワイコフ位置 16c サイトを占有していることが分かる。この 16c サイトの原子位置 (x,x,x) について内部座標を回折プロファイルのリートベルト解析によって決定した。実際に測定により観測された回折パターンとリートベルト解析の結果得られた回折パターンを重ねたグラフを Figure 24 に示す。

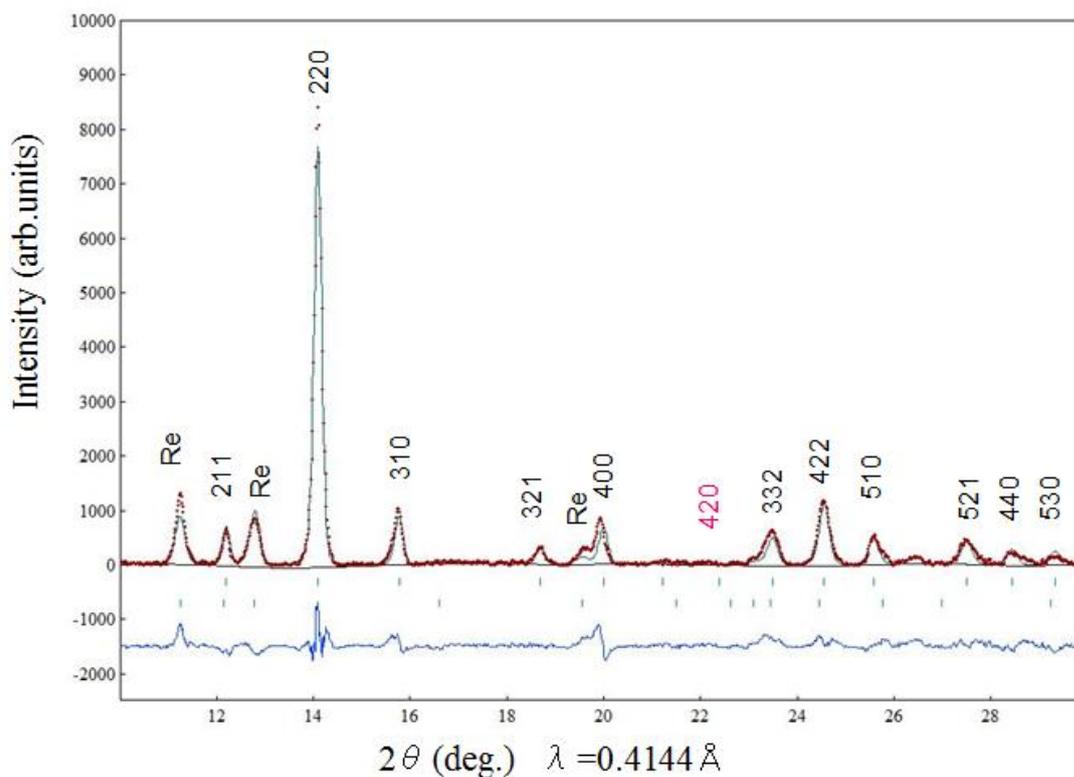


Figure 24. リートベルト解析によるパラメータのフィッティング

図中の赤い点は実測値を示し、実線の回折線はリートベルト解析によるシミュレーションパターンを示す。下部の青い実線は実測値をシミュレーション値の残差を示す。

リートベルト解析の結果原子座標(x,x,x)について $x=0.0248(2)$ という値が得られた。また、このときの信頼度因子である R 因子について $R_{wp}=13.0\%$ という値となった。この R_{wp} の値が大きくなった原因として一軸応力の影響が考えられる。一軸応力の影響により、立方格子における回折ピークの d 値がずれることは一般的に知られている。このずれを調べるため、 Γ -プロットを作成した。340 GPa の压力下で主な回折ピークから計算される格子定数 a_{hkl} は $3(1-3\sin^2\theta)\Gamma(hkl)$ でプロットすることができる。ここで $\Gamma(hkl)$ は $(h^2k^2+k^2l^2+l^2h^2)/(h^2+k^2+l^2)$ であらわされる。この Γ プロットについて Figure 25 に示す。

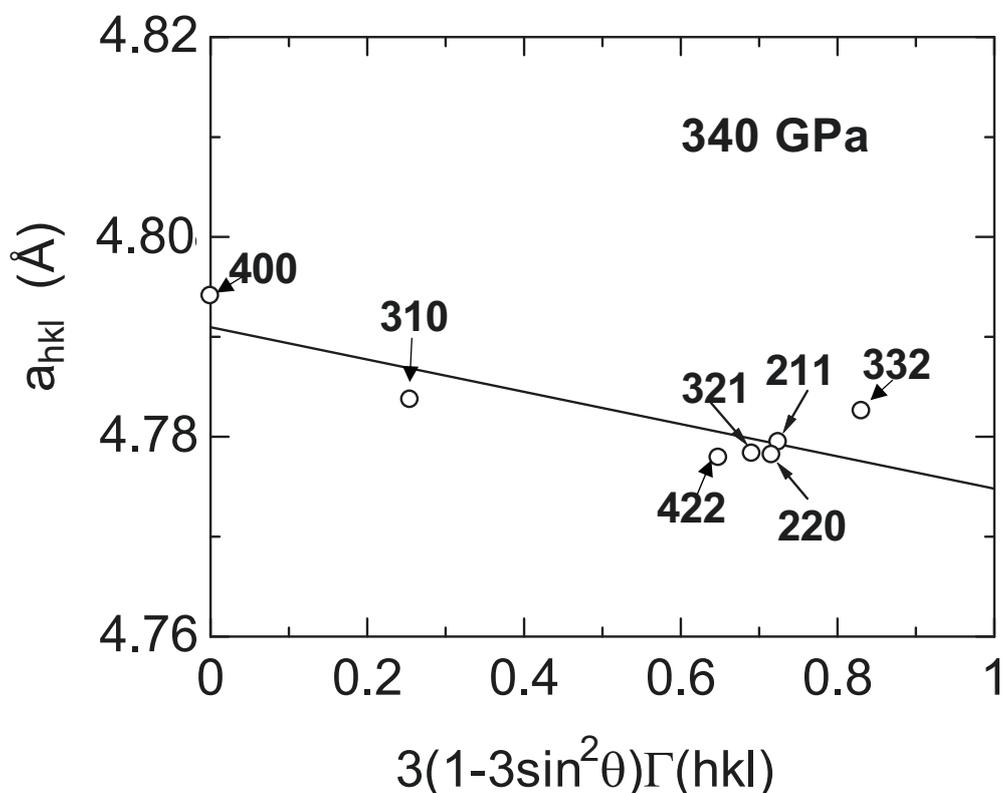


Figure 25. 一軸応力の影響を調べるために作成した Γ プロット

この図から、400 回折線から見積もられる格子定数が他の回折線と比べて大きく見積もられていることがわかる。従ってこのずれが R_{wp} の値を大きくしていると考えられる。この一軸応力によって生じる d 値のずれによる原子座標への影響を考慮するために、SHELXL97 を用いて、各回折線の積分強度に基づき多重度

を考慮したうえで、内部座標 x の値を算出した。この時用いた積分強度の表は Table 2 に示す。その結果、 $x=0.0244(7)$ で標準偏差は 5.9% と見積もられ、リートベルト解析の結果と良い一致を示した。

Table 2. 各指数に対する 2θ 、実測値および、計算値の積分強度と多重度
計算に用いた X 線波長は 0.4144\AA である。また、積分強度は最強線の積分強度を 100000 として規格化してある。

No.	h	k	l	2θ	$I(\text{obs})$	$I(\text{cal})$	m
1	2	1	1	12.198	8819	6558	24
2	2	2	0	14.093	100000	90200	12
3	3	1	0	15.767	14574	14330	24
4	3	2	1	18.680	3865	5029	48
5	4	0	0	19.982	12052	15064	6
6	4	2	0	22.369	0	0	24
7	3	3	2	23.476	6931	7954	24
8	4	2	2	24.536	21579	22209	24
9	5	1	0	25.555	2765	2722	24
10	5	2	1	27.486	7827	7174	48
11	4	4	0	28.406	4618	4051	12
12	5	3	0	29.299	3638	3472	24

次に、本研究より判明した空間群 $I-43d$ の構造モデルについて Figure 26 に示す。また、最近接原子及び第二近接原子を結んだものを Figure 27 に示す。

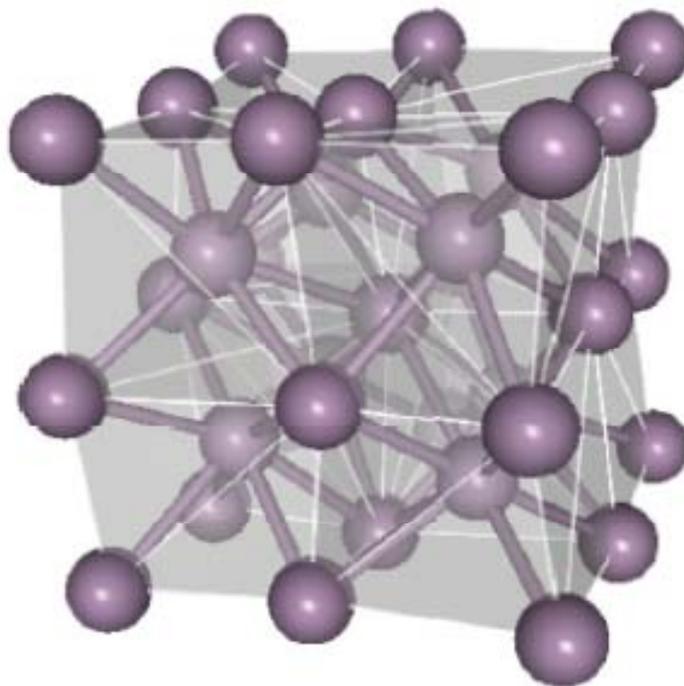


Figure 26. 空間群 $I-43d$ の構造モデル

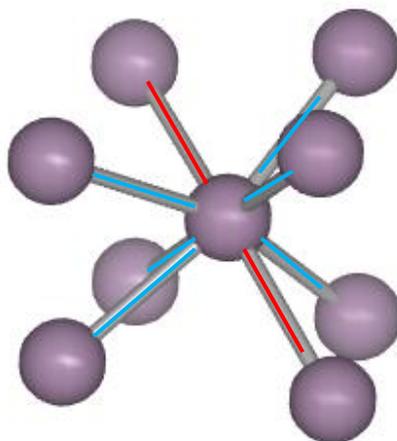


Figure 27. 空間群 $I-43d$ の構造モデルの最近接原子と第2近接原子

Figure 26 の原子 1 つに注目し、最近接原子と第二近接原子を結んだもの。赤い実線は最近接原子を、青色の実線は第二近接原子を表す。また、全ての原子は結晶学的に等価である。

この構造は単位格子内に16個の磷原子を含んだ体心立方格子である。(ピアソンの表記法より以下 $cI16$ と表す)この $cI16$ 構造は340 GPaのときに原子間距離 $2.068(1) \text{ \AA}$ のところに2つの最近接原子が、 $2.094(1) \text{ \AA}$ のところに6つの第2近接原子をもっている。この $cI16$ という複雑な超格子構造は、Figure 28で示すように(111)方向に結ばれている最近接原子のチェーンが、矢印の方向に(x,x,x)だけずれることによって誘導されている。

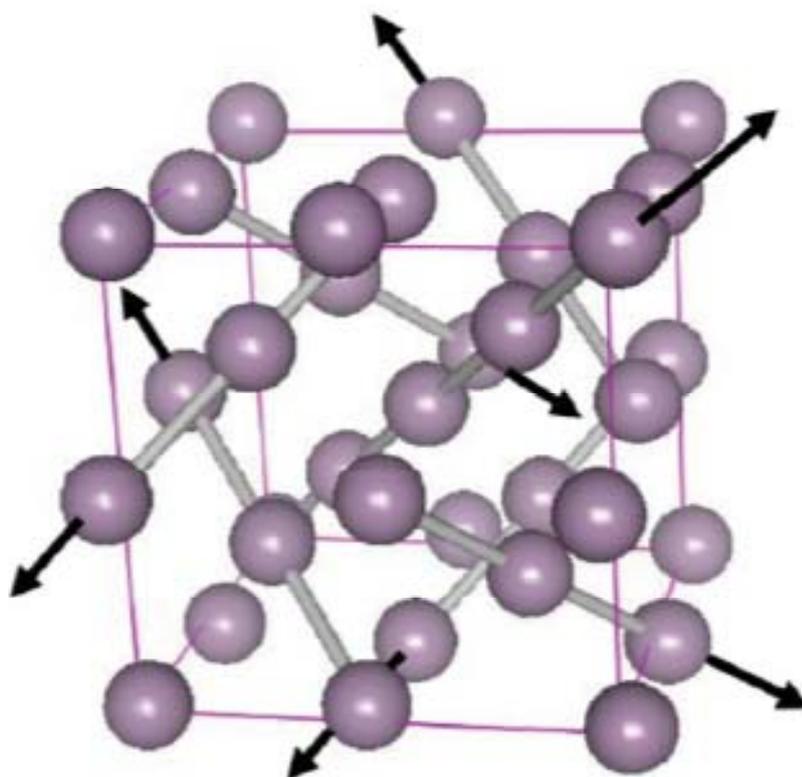


Figure 28. $cI16$ 構造の最近接原子を結んだ図で、矢印の方向に原子がずれた構造になっている。

次に圧力と原子体積の関係について Figure 29 で示す。

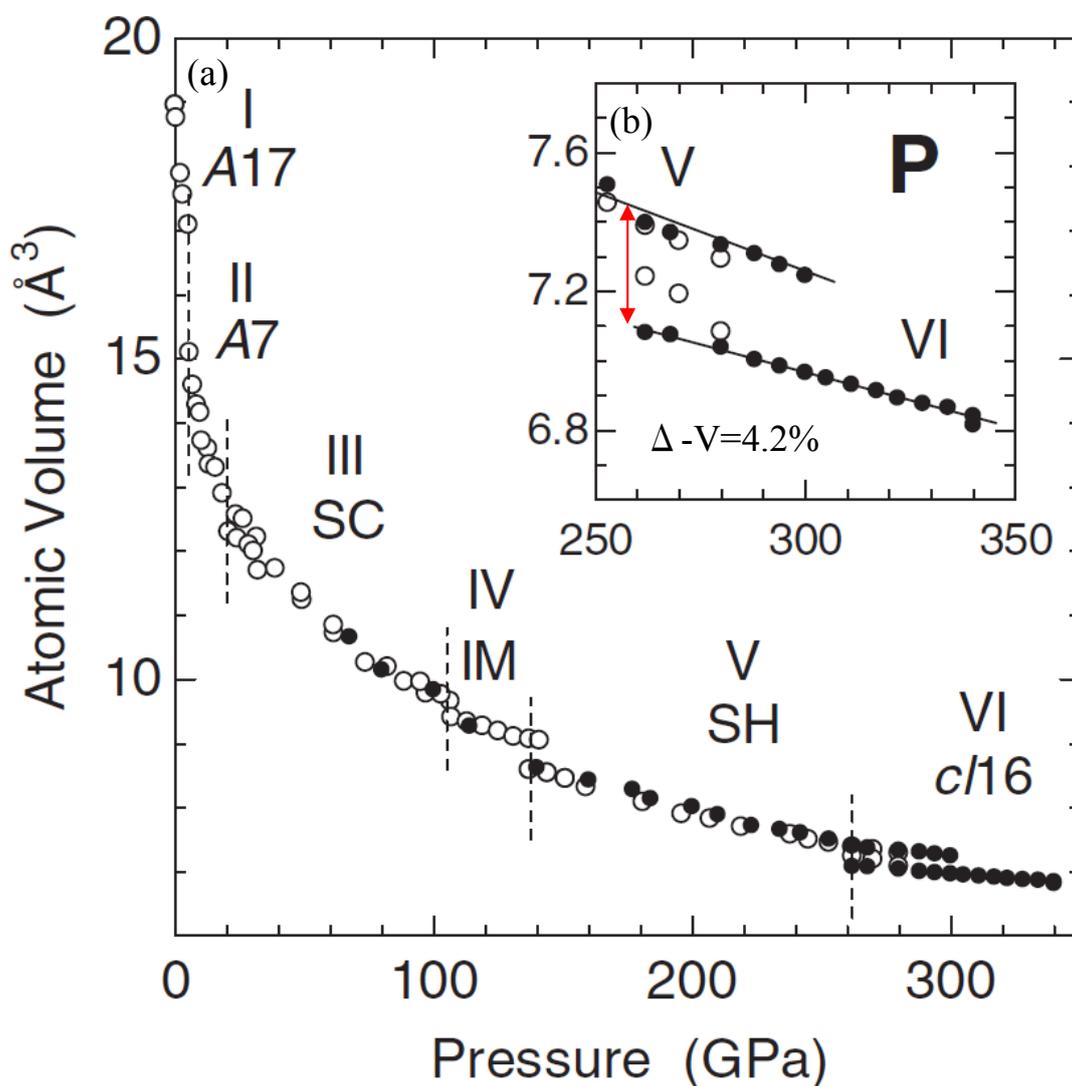


Figure 29. 圧力と1原子当たりの占める体積の関係

(a)は圧力に対する1原子当たりの体積を示す。(b)は262 GPaで観測される P-VI 相への相転移の相転移点付近を拡大したグラフを示す。図中の白丸は先行研究のデータを示し、黒丸は本研究での実験データを示す。

Figure 29 の図中白丸は赤浜らの先行研究のデータを示し、黒丸は本研究で収集されたデータを示す。本研究結果は1原子当たりの体積や相転移圧力など、先行実験と非常に良い一致を示している。P-V 相から P-VI 相への相転移は 262 GPa から 322 GPa までの非常に広い圧力範囲で2相が共存する状態となっていた。また、相転移点の圧力 262 GPa での体積の減少は 0.30\AA^3 と見積もった。

これは P-V 相の体積の 4.2% に相当する。この体積の減少について、相転移に伴う充填率の増加が考えられる。sh 相及び *cI16* 相は共に 2+6 の擬 8 配位の構造であるが、sh の理想的な充填率が 0.605 であるのに対し、*cI16* 相は近似的に bcc 構造と見れるのでその充填率はおよそ 0.680 である。充填率が高くなることで密度が高くなった結果、体積が大きく減少したことが考えられる。相転移の際に体積の減少を伴っていることから一次相転移であることが言える。

P-V 相から P-VI 相への相転移は非常に sluggish なものであった。相転移の際に原子の拡散を伴わないマルテンサイト変態であれば、P-I 相から P-V 相それぞれのように早い相転移となる。従って P-V 相から P-VI 相への相転移は単位格子を超えて原子の拡散を伴った構造相転移であると考えられる。

今回 P で観測された *cI16* 構造は、アルカリ金属である Li や Na の高圧相として観測されている。Li, Na で観測されている *cI16* 構造について、Figure 30 で示す[46]。それぞれの内部座標 x の値は Li で 0.047 から 0.055 へと圧力によって増加する傾向がみられ、Na については 0.044 をとる。P は、322 GPa から 340 GPa までの圧力範囲では $x=0.0244$ で変化が観測されなかった。原子座標である x の値が 0.0366 を上回るとき、この構造は P-VI 相のような 2+6 の擬 8 配位構造から 3 つの最近接原子と 2 つの第 2 近接原子と 6 つの第 3 近接原子を持った、擬 11 配位の構造をとるようになる。原子の配位関係は異なっているが、アルカリ金属の高圧相として出現している *cI16* 構造が、電子配置の異なる P で出現したことに関して、電子配置と高圧下での結晶構造の関係に興味を持たれる。

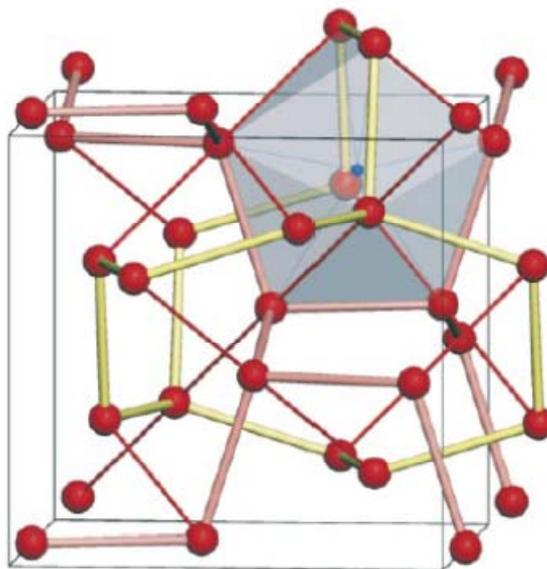


Figure 30. Li, Na で観測されている *cI16* 構造

黄色の線が最近接原子を結んでおり、赤色の線が第二近接原子を、桃色の線が第三近接原子を結んでいる。

15 族元素の構造相転移は、A-7 構造→Simple Cubic (dist.sc)→bct→bcc という系統的なシーケンスを示すことが報告されていた。本研究より P は、A17 相→A-7 相→Simple Cubic 相→Intermediate 相→Simple Hexagonal 相→cI16 相という構造シーケンスを示すことが明らかとなった。P が Simple Cubic 相から高压側で他の 15 族元素と異なる相転移シーケンスを示す理由として *s-d* 電子転移の影響が考えられる。第 3 周期元素であるリンは最外殻を $3s, 3p$ 電子が占めており、*d* 軌道に電子を有しない。従って、*s* 軌道や *p* 軌道は電子軌道の動径方向に節を持つことから、*d* 軌道と比べて加圧に伴った大きなエネルギーの増加を示す。他の 15 族元素でも *sp-d* 電子転移が発生していると考えられるが、上述のようにリンは電子軌道に *d* 電子を有していないため、より *sp-d* 電子転移が起きやすいことが考えられる。

Figure 31 に理論計算から予測された V/V_0 と、*sp* 電子数に対する *d* 電子数の関係を示す[37]。この図からも、リンは砒素、アンチモン、ビスマスと比べ、非常に高い *sp-d* 混成を示していることがわかる。

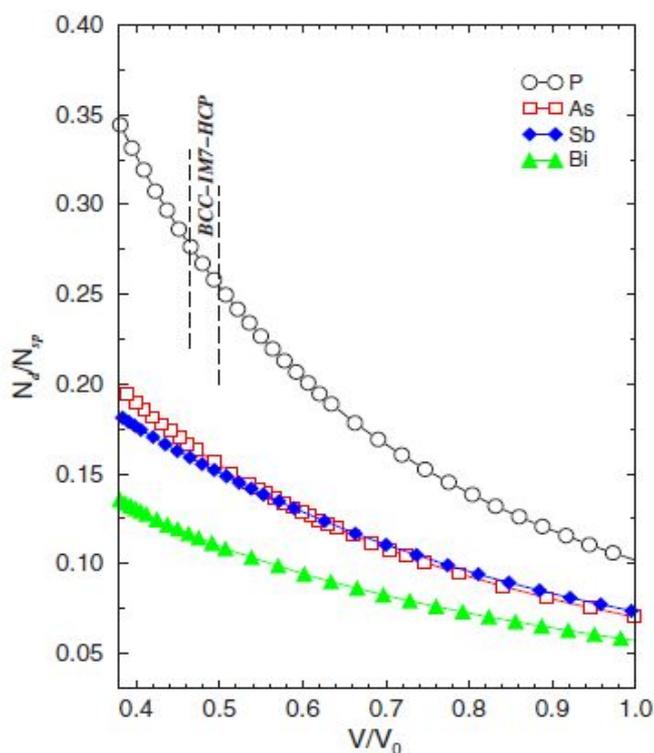


Figure 31. 15 族元素の V/V_0 と、*sp* 混成の数に対する *d* 電子数の関係
リンは他の 15 族元素と比べ、非常に高い *sp-d* 混成を示す。

3-1-3 第一原理計算による相安定性

本研究では今回実験により得られた圧力誘起構造相転移を理論的側面から検証するために、ソフトウェアパッケージ WIEN2k を用いて第一原理計算を行い、それぞれの構造及び圧力においてトータルエネルギーを計算し、それらのエンタルピー差を計算することで相安定性を確かめた。それぞれの計算条件について Table 3 に示し、計算から得られた EOS と実験から得られた EOS の比較を Figure 32 を示す。そして、圧力に対する各構造のエンタルピー差について Figure 33 で示す。

Table 3. 第一原理計算の各条件

Crystal Structure	Calculation Pressure (GPa)	Rmt · Kmax	K-mesh
Simple Hexagonal	0~350	8.0	29×29×27
bcc	0~500	8.5	30×30×30
cI16	0~500	10.0	25×25×25
hcp	350~550	10.0	33×33×17

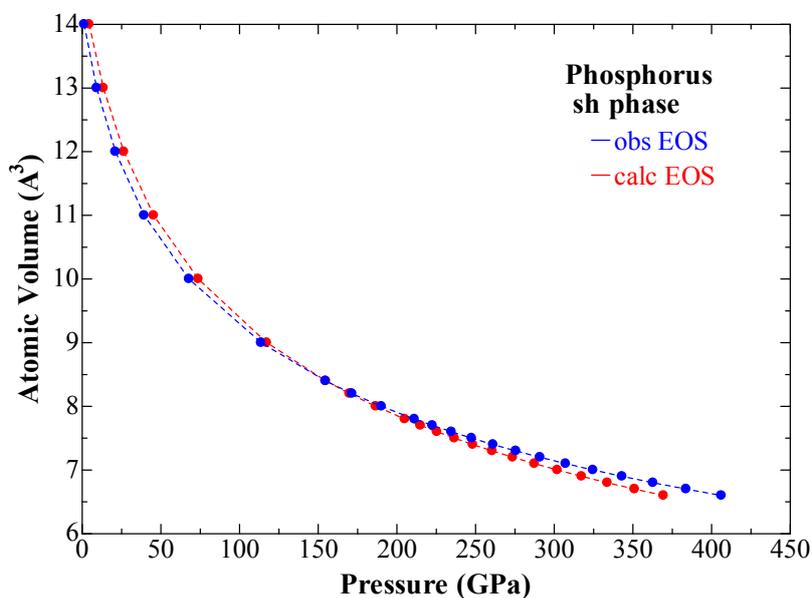


Figure 32. sh相における実験から得られた EOS(obs EOS)と計算から得られた EOS(calc EOS)の比較

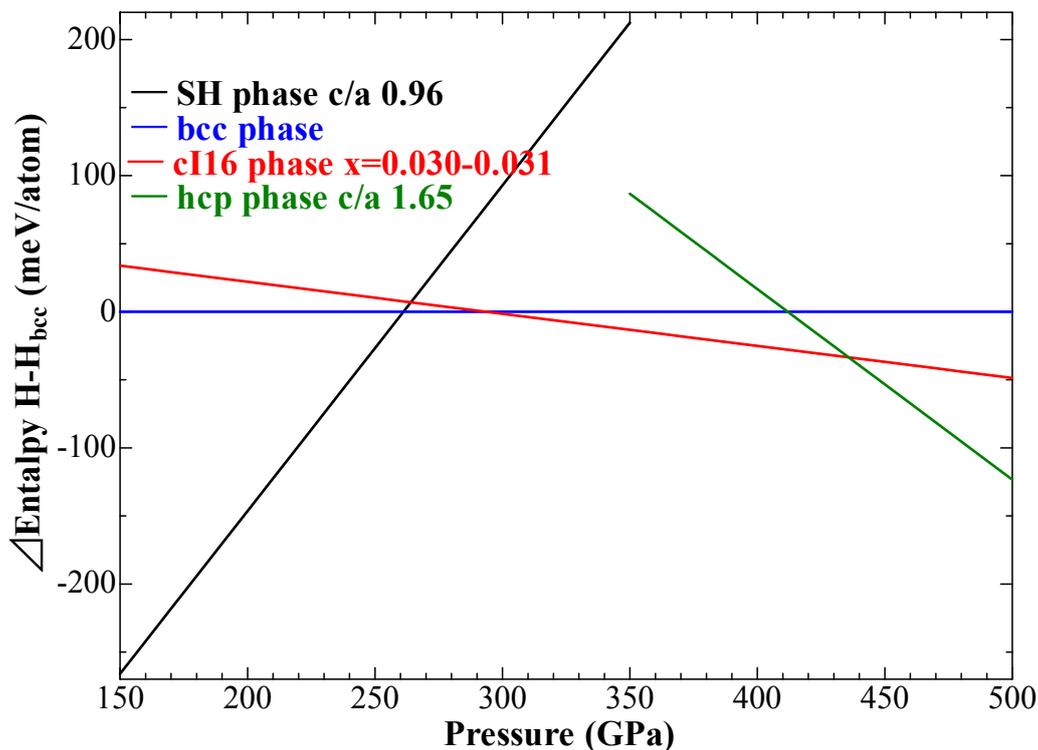


Figure 33. 各圧力に対するエンタルピーの比較

なお、SH相の c/a 比及び hcp 相の c/a 比、cI16 相の内部座標にはそれぞれ値を振って最適化を行った。結果、SH 相の c/a 比は 0.96、hcp 相の c/a 比は 1.65 が、cI16 相の 16c サイト(x,x,x)は $x=0.030$ が最も低いエネルギーをとった。

本計算結果から、リンは 260 GPa で SH 相から bcc 相へ、290 GPa で bcc 相から cI16 相へ相転移することが示唆され、実験値と比較してもその相転移圧力は非常に近いことから実験事実を支持する結果が得られた。hcp 構造への相転移は A. S. Mikhaylushkin らが提案していた 340 GPa とは異なり 435 GPa と高い値を示している[37]。この相転移圧力の見積もりの違いとして、計算手法の違いが考えられる。A. S. Mikhaylushkin らは、内殻電子の取り扱いにウルトラソフト擬ポテンシャルを使用していることから、hcp 構造では内殻電子が相安定性に起因し、フルポテンシャル法と擬ポテンシャル法で計算結果の違いを生んでいるのではないかと考えられる。

3-2 テルル

テルルの圧力誘起構造相転移に関する報告例は、実験・理論双方から 36 GPa までの圧力領域に留まっていたが、本研究で 330 GPa までの圧力領域で X 線回折測定を行うことに成功した。また、これまでカルコゲン元素の最高圧相は bcc 構造であると考えられていたが、98 GPa 及び 255 GPa でこれまで報告されていなかった 2 段階の新たな高圧相が出現することを発見した。次からその詳細な結果について示す[27-29]。

3-2-1 テルルの圧力誘起構造相転移

Figure 34 に本研究より得られたテルルの bcc 相から高圧相への相転移の様子を示す。79 GPa では依然典型的な bcc 構造の回折パターンを示すが、98 GPa で post-bcc 構造と考えられる新たな回折ピークが出現した。bcc 構造と post-bcc 構造は 116 GPa まで 2 相共存状態をとっており、同圧力で bcc 構造の回折線が完全に減衰し消失することから post-bcc 相単相の回折パターンであることを確認した。

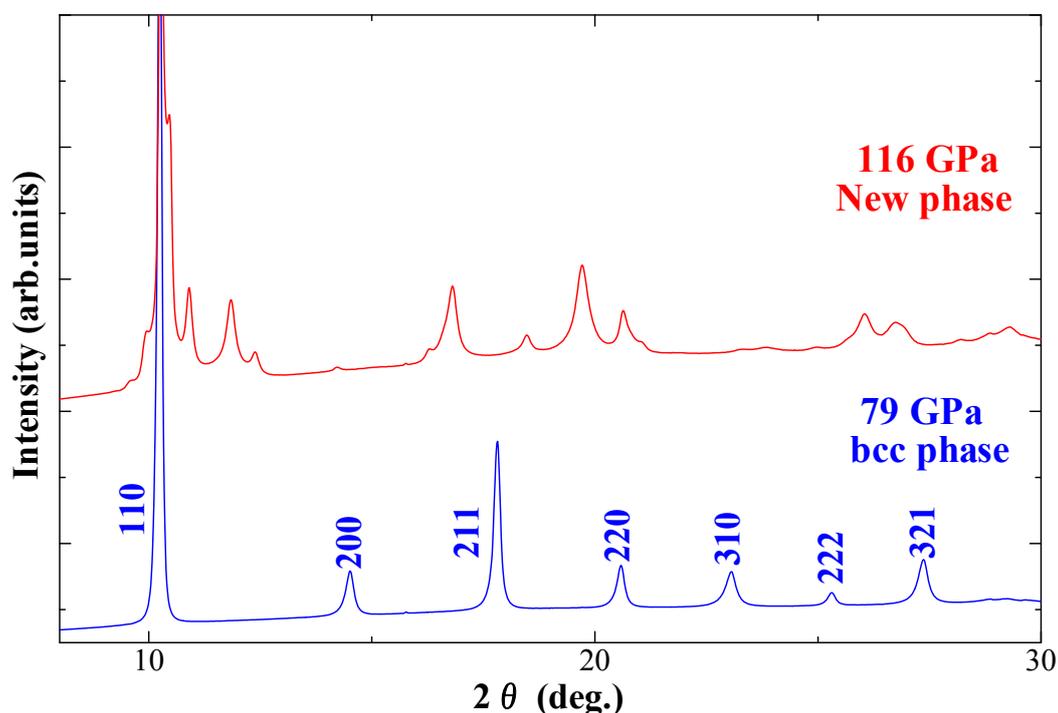


Figure 34. テルルの bcc 相および、post-bcc 相(New phase)の回折パターン

3-2-2 Te-VI 相の粉末 X 線構造解析

Figure 35 に 116 GPa におけるより詳細な回折パターンを示す。

bcc 構造から相転移をした Te-VI 相は図中 ▼ で示す比較的強度の強い回折線と ※ で示す弱いピークの 2 種類に分類することができた。

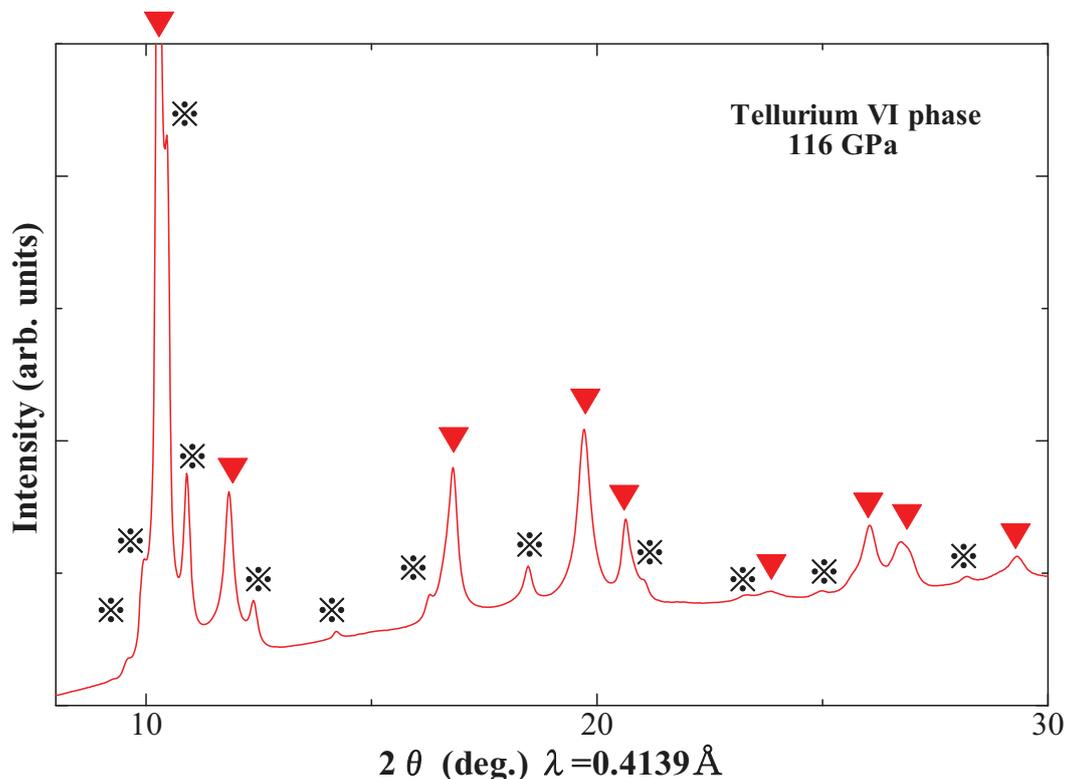


Figure 35. Te-VI 相単相の回折パターン

▼は回折強度の強いメインピークを、※はサブピークを示す

テルルの post-bcc 構造として bcc 構造よりも高い配位数をとることが考えられたことから、fcc や hcp など基本構造として考え指数付けを行った結果、図中で ▼ で示される回折線は fcc として良く説明することができた。一方で、Dicvol を用いて ▼ で示すピークと ※ で示すピークを合わせて指数付けを行った結果、整合格子としては指数付けを行うことが出来なかった。従って、Te-VI 相の構造は fcc を基本構造とした超格子構造であることが示唆された。Figure 36 及び Table 4 に実際に指数付けを行った回折パターンと ▼ で示した回折線と fcc として指数付けした際の d 値の実測値と計算値の比較を示す。

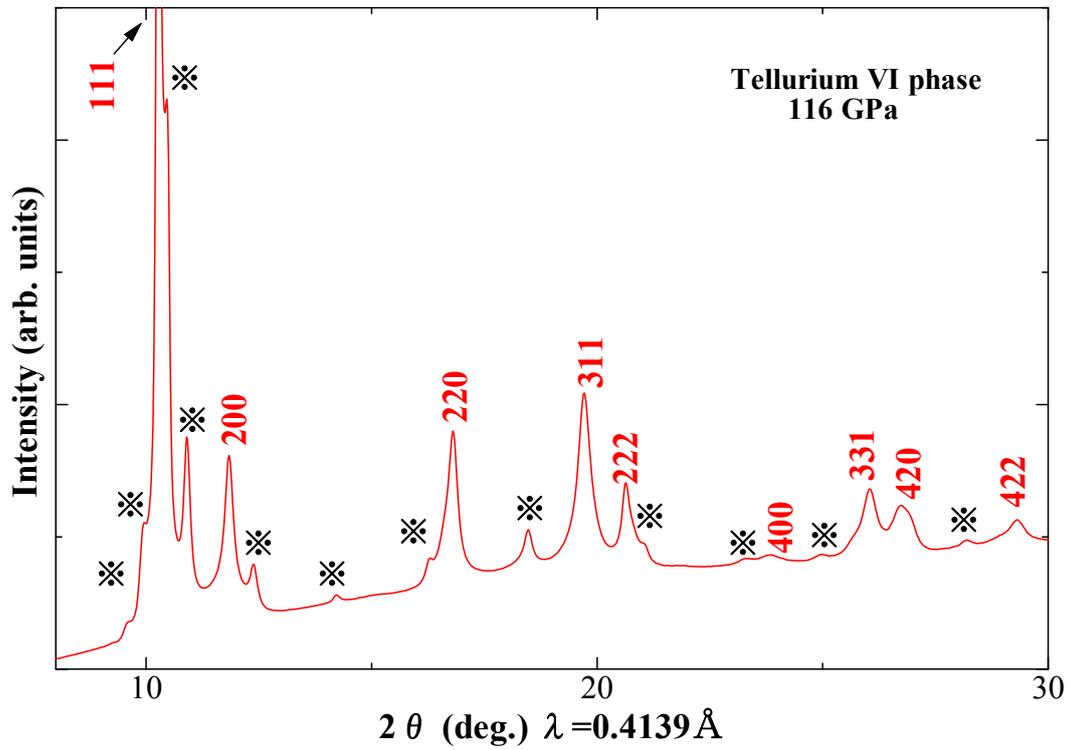


Figure 36. Te-VI 相単相の回折パターン

fcc として指数付けをしたメインピークと、*印で示すサブピークから成る。

Table 4. Te-VI 相メインピークの d 値の実測値と計算値の比較

No.	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> -obs (Å)	<i>d</i> -calc (Å)	<i>d</i> _o - <i>d</i> _c (Å)
1	1	1	1	2.3122	2.31285	-0.00065
2	2	0	0	2.0063	2.00286	+0.00344
3	2	2	0	1.4159	1.41624	-0.00034
4	3	1	1	1.2089	1.20779	+0.00111
5	2	2	2	1.1557	1.15642	-0.00072
6	4	0	0	1.0012	1.00143	-0.00023
7	3	3	1	0.9188	0.91898	-0.00018
8	4	2	0	0.8956	0.89571	-0.00011
9	4	2	2	0.8179	0.81769	+0.00021

次に、Figure 36 の図中※で示したサブピークとメインピークの圧力依存性を調べた。Figure 37 に 116 GPa~167 GPa における fcc111 と指数付けしたピークを基準として d 値をそろえた図を示す。図では fcc111 を基準として周囲に出現する 3 つのサブピーク A,B,C に注目した。結果、メインピークは圧力の増加に応じて回折強度が増加しているが、サブピークは回折強度が減少していることが明らかとなった。

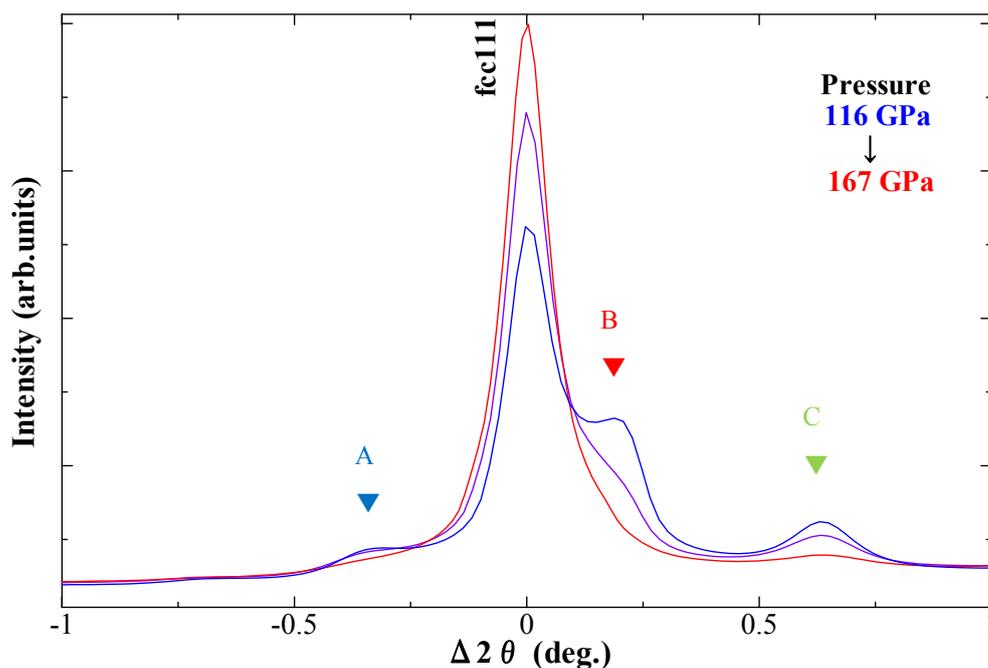


Figure 37. fcc111 を基準としたサブピークの圧力依存性

図中の回折線は青色が 116GPa,紫色が 135 GPa,赤色が 167 GPa を示す。
A,B,C はそれぞれ fcc111 回折線の周辺に出ているサブピークを示す。

これらの回折線は、Figure 38 で示すように圧力の増加に応じて、メインピークに対するサブピークの d 値の比(fcc111 を基準としたサブピークの相対位置)が、回折線が圧力の増加に伴って減衰し消失するまで一定の値をとることが明らかとなった。この事実は Te-VI 相の結晶構造が fcc を基本とした不整合変調構造であり、圧力の増加によりその変調の周期が変化していないこと、Figure 39 で示すように回折強度のみが変化していることから変調の振幅が変化する構造であるということが示唆された。

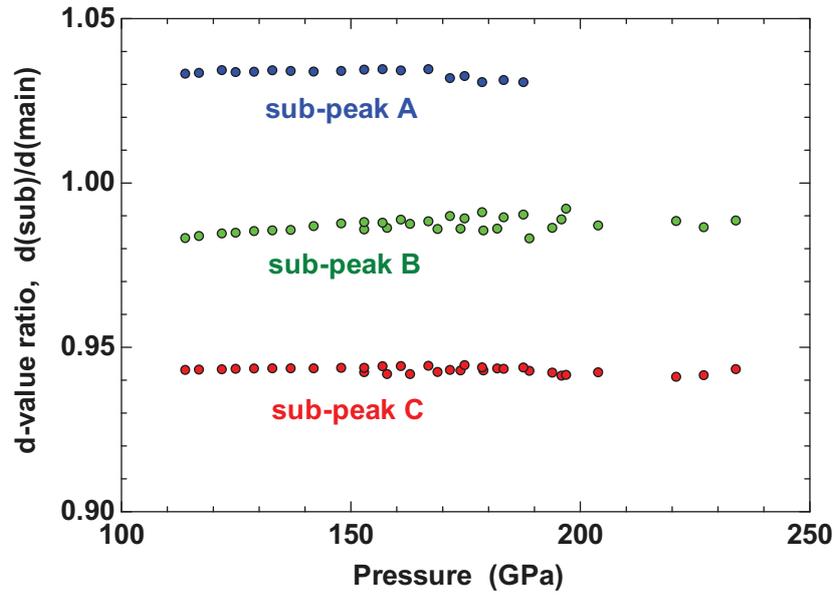


Figure 38. Figure 36 で示した Te-VI 相のメインピークとサブピーク間における d 値の比の圧力依存性

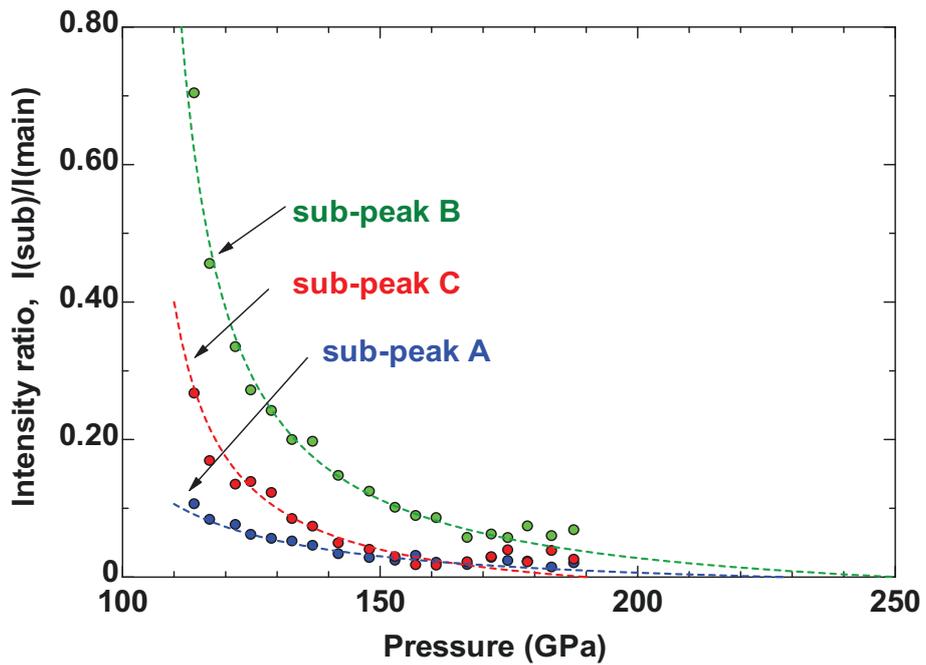


Figure 39. Te-VI 相のメインピークに対するサブピークの強度比の圧力依存性

3-2-3 Te-VII 相の粉末 X 線構造解析

Figure 39 で示した強度比のプロットを多項式近似し、高圧領域まで外挿したところ、サブピーク C は 190 GPa, サブピーク A は 223 GPa, 最も強度の強いサブピーク B は 250 GPa で強度比が限りなく 0 に近づくことが示唆された。即ち、Te-VI 相はおよそ 250 GPa でサブピークが完全に減衰し消失することから純粋な fcc 構造へと相転移することが示唆された。従って、Te-VI 相を更なる超高压領域である 330 GPa までの加圧を行い X 線回折測定を行った。結果、255 GPa でサブピークが判別できなくなる強度まで減衰し、完全に fcc 構造へ相転移したことを明らかにした。255 GPa で測定された純粋な fcc 構造の回折パターンを Figure 40 に示す。

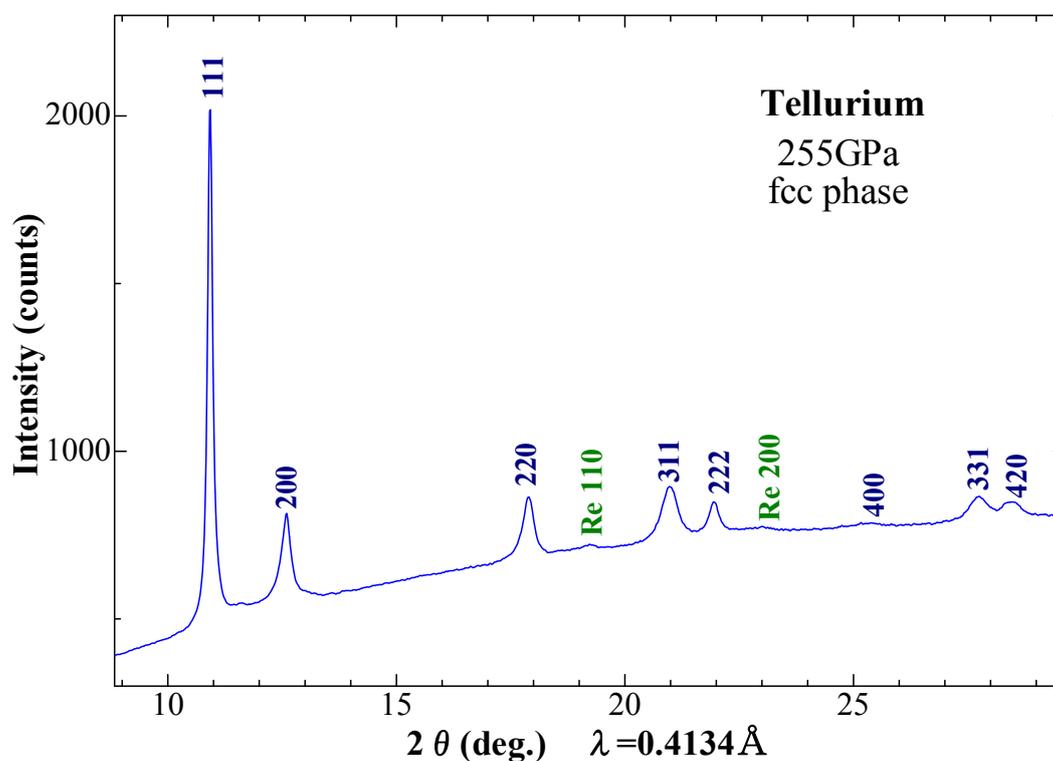


Figure40. 255 GPa で測定された純粋な fcc 構造を示す Te-VII 相の回折パターン

次に圧力と原子体積の関係について Figure 41 で示す。

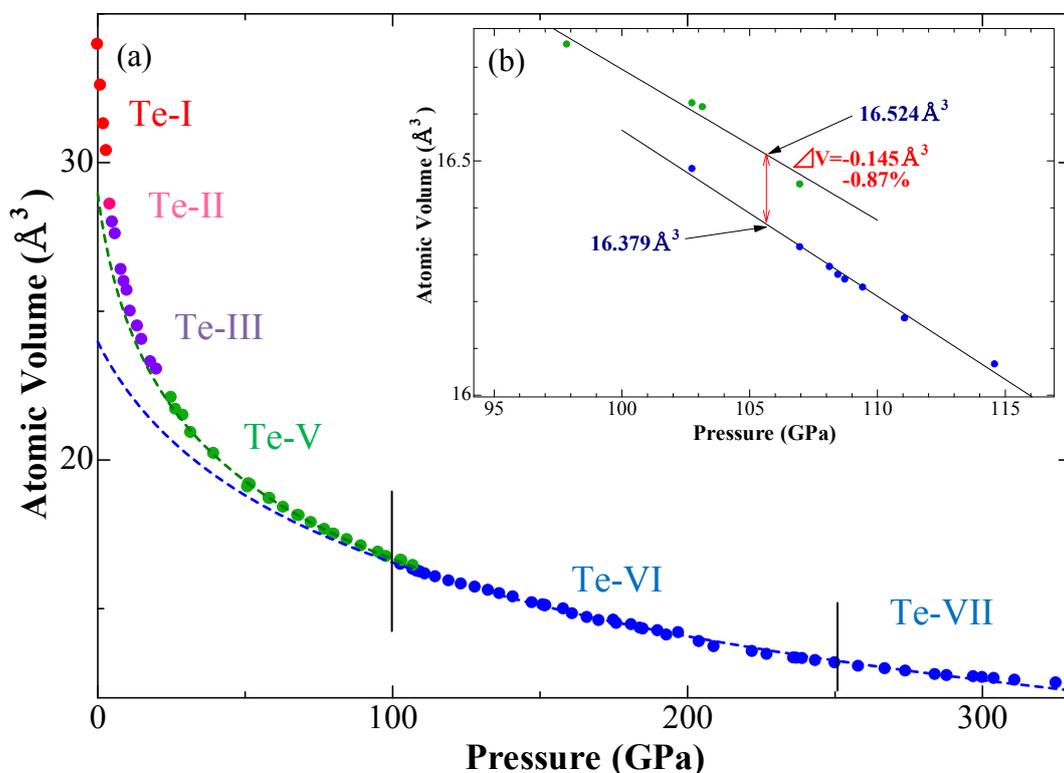


Figure 41. 圧力と1原子当たりの占める体積の関係

(a)は圧力に対する1原子当たりの体積を示す。(b)は98 GPaで観測されるTe-VI相への相転移の相転移点付近を拡大したグラフを示す。

図中(b)で示すグラフは、98 GPa 付近で観測される Te-V 相から Te-VI 相への相転移の様子を詳細に示したグラフである。Te-VI 相の正確な構造は明らかでないことから、基本構造と考えられる fcc として見積もった。Te-V 相から Te-VI 相への相転移にはおよそ 0.87%の体積の減少がみられることから、体積の減少を伴う 1 次相転移であることが明らかとなった。また、相転移に伴って、体積減少が観測されることは、bcc 構造から fcc を基本構造とする構造への相転移が熱力学的に矛盾しないことを示す。Te-VI 相から Te-VII 相への相転移に際してはサブピークの強度が減衰して完全な fcc 構造へ相転移することから相転移に伴って体積が変化しない 2 次相転移であることが考えられる。

これまで 36 GPa までしか報告されていなかったテルルの Atomic Volume の圧力依存性のデータを今回 330 GPa まで拡張したことから、高压相の状態方程式の決定を行った。Te-V 相と Te-VI,VII 相について、Vinet の状態方程式からそれぞれの V_0 , 体積弾性率 K_0 , 体積弾性率の圧力微分の K_0' を決定した。

Te-V 相は $V_0=28.95(7)\text{\AA}$, $K_0=38.8(4)\text{ GPa}$, $K_0'=6.01(6)$

Te-VI, VII 相は $V_0=23.95(14)\text{\AA}$, $K_0=121(3)\text{ GPa}$, $K_0'=4.54(8)$ となった。

3-2-4 第一原理計算による相安定性

本研究では今回実験により得られた圧力誘起構造相転移を理論的側面から検証するために、ソフトウェアパッケージ WIEN2k を用いて第一原理計算を行い、それぞれの構造及び圧力においてトータルエネルギーを計算し、それらのエンタルピー差を計算することで相安定性を確かめた。それぞれの計算条件について Table 5 に示し、計算から得られた EOS と実験から得られた EOS の比較を Figure 42 示す。圧力に対する各構造のエンタルピー差について Figure 43 で示す。

第一原理計算より、bcc 構造と fcc 構造のエンタルピーが 105 GPa で逆転し、fcc 構造が安定になることが示唆された。実験値と比較しても 96 GPa で fcc を基本構造とする超格子構造へ相転移することを支持する結果であるといえる。一方、実験結果より完全な fcc 構造へ相転移する圧力は 255 GPa であることから、105 GPa から 255 GPa までの圧力領域で、fcc 構造よりも低いエネルギーをとる fcc を基本構造とした相が存在することが示唆された。

Table 5. 第一原理計算の各条件

Crystal Structure	Calculation Pressure (GPa)	Rmt · Kmax	K-mesh
bcc	0~350	10.5	32×32×32
fcc	0~350	10.5	30×30×30

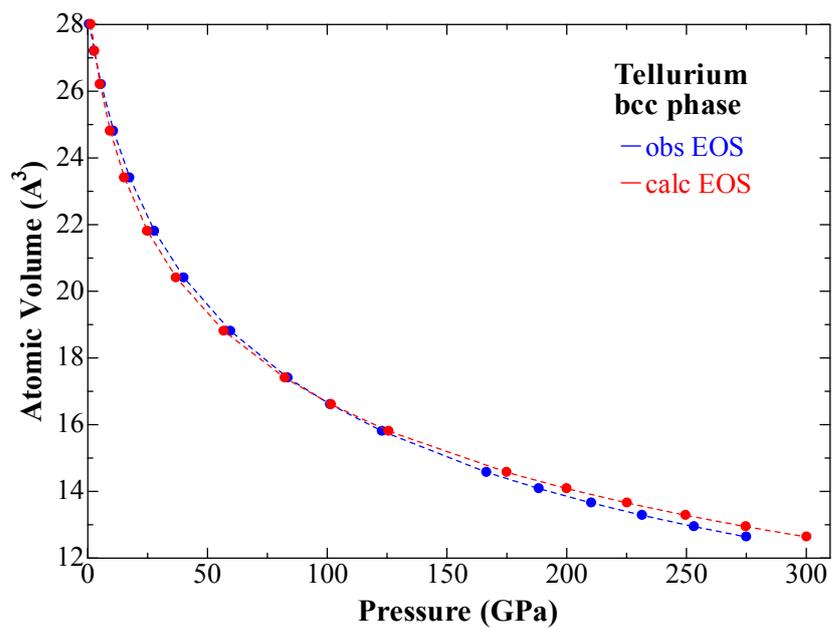


Figure 42. bcc 相における実験から得られた EOS(obs EOS)と計算から得られ EOS(calc EOS)の比較

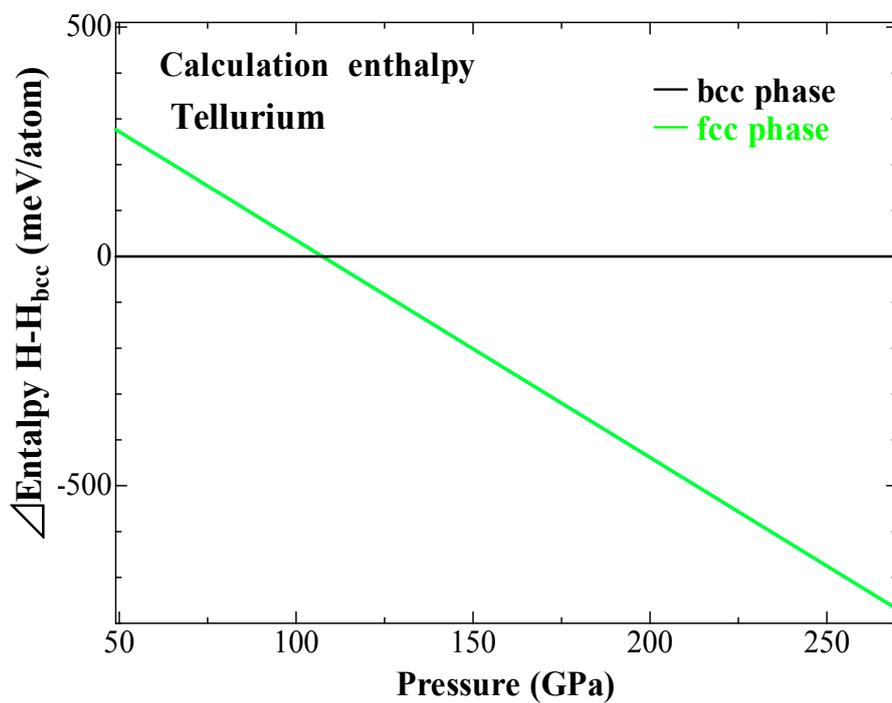


Figure 43. bcc 構造を基準としたエンタルピー差の圧力依存性

3-3 第 5 周期典型元素の圧力誘起構造相転移

第 5 周期典型元素の高圧下での原子体積の比較について説明する。本論文の序論でも示したように、同族元素での構造相転移の比較はその構造や相転移シーケンスに系統性があることから比較報告が数多くされている。その一方で、同周期元素で構造相転移や結晶構造の比較を行った例は少なく、第 5 周期典型元素では報告例はなかった。今回、本研究で行ったテルルの高圧実験の結果及び所属研究室で行っているインジウム、アンチモンの高圧実験の結果とこれまでに報告されている文献から第 5 周期典型元素の原子体積の比較を行った。

Table 6 に第 5 周期典型元素の常圧での結晶構造及び原子体積とその状態、現在報告されている最高圧相の結晶構造を示す[47-49]。

Table 6. 第 5 周期典型元素の結晶構造と原子体積と物質の状態

	Cd [47]	In	Sn [48]	Sb	Te	I [49]	Xe [35]
結晶構造 (常圧)	hcp	tetragonal (dist fcc)	tetragonal I4 ₁ /amd	rhombo hedral	trigonal spiral chain	ortho rhombic	fcc
状態(室温)	金属	金属	金属	半導体	半導体	非金属	非金属
Atomic volume(Å ³)	21.58	26.01	26.88	30.20	33.92	42.53	59.65
結晶構造 (最高圧)	hcp	tetragonal (dist fcc)	hcp	bcc	fcc	fcc	hcp

Table 6 で示すように常圧下では結晶構造をはじめとしたあらゆる状態が異なっている。このような元素が単原子乖離をおこして金属化する超高圧下ではすべての元素が一様に金属結合をとるようになる。そのような状況下での各元素の圧力と原子体積にはどのような関係があるのかを調べた。その結果を Figure 44 で示す[50-53]。

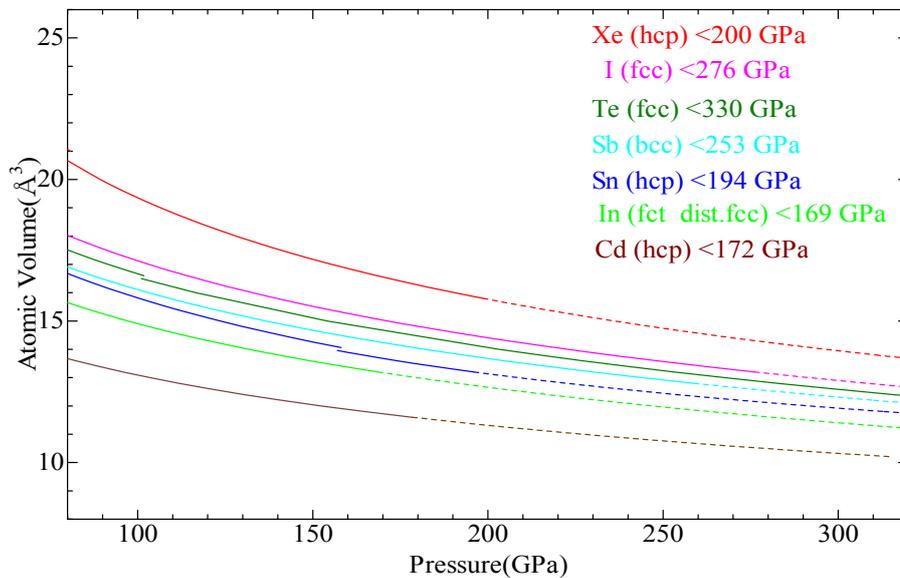


Figure 44. 第5周期典型元素の圧力に対する原子体積の関係

Figure 44 のから、遷移元素である Cd と希ガス元素 Xe は少し離れているが、価電子数の増加（原子番号の増加）に伴って規則的に体積が増加していることが明らかとなった。

一般的に金属は、格子点上に存在するイオン芯とその周りの自由電子から構成されており、原子番号の増加に伴ってコア部分には陽子が入り自由電子部分には価電子が入る。そのためコア部分はクーロン力の増加からコアの収縮が起こり、自由電子部分は電子密度の増加が起こる。同じ圧力であれば、価電子密度のより大きな元素のほうが体積が大きくなることが予測されることから、同周期内では原子番号の増加に伴って原子体積は増大していくものと考えられる。

4. 結論

4-1 リン

本研究から、先行研究より 262 GPa を超える高圧下で出現すると提案されていた P-VI 相について、実験の先行研究で提案されていた bcc 構造及び、理論研究から提案されていた bcc の歪んだ $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ の超格子構造とは異なった、空間群 *I-43d*、ワイコフ位置 16c サイトを占有した、単位格子内に 16 個のリン原子を含む bcc の歪んだ $2 \times 2 \times 2$ の超格子構造であることを明らかにした。

本研究で実施した第一原理計算においても sh 相-bcc 相-*cI16* 相への相転移がそれぞれ 260 GPa, 290 GPa で起こることを示し、これらの相転移がエネルギー的にも妥当であり、実験結果を支持するものであることを確認した。また理論の先行研究から 340 GPa で相転移すると提案されていた hcp 構造への相転移は先行研究よりも高い 438 GPa で起こることが示唆された。

原子番号が 20 よりも小さいような比較的軽い元素は、X 線の散乱能が小さいため試料体積が微小となる 300 GPa を超える圧力下での精密な結晶構造解析は困難である。アルミニウムなどいくつかの元素では 300 GPa を超える圧力下での相転移は報告されているが、bcc や fcc, hcp といった単純な構造であり、結晶構造解析は容易であった。本研究は SPring-8 の強力な放射光を用いることでリンのような散乱能の小さい元素においても単位格子に 16 個の原子を含んだ超格子構造を正確に決定することができることを初めて示した事例であり、本研究の大きな意義であるといえる。

4-2 テルル

カルコゲンの構造相転移の系統性を示すプロトタイプの元素であることから、今回テルルを先行研究で報告されていた最高圧の 36 GPa を大きく上回る 330 GPa までの圧力領域で X 線回折測定を行った。結果、テルルは 98 GPa で bcc 構造から fcc を基本とした超格子構造へ相転移し、255 GPa で純粋な fcc 構造へ相転移することを明らかにした。

本研究で行った第一原理計算からもテルルは 105 GPa で bcc より fcc 構造が安定になることを示し、fcc を基本とした超格子構造が出現するとした実験事実を支持する結果を得た。

これまで理論研究及び実験から高圧相として bcc 構造をとることが報告されていた。今回テルルで fcc 構造が発見されたことにより、カルコゲンは高圧下で bcc 構造より密な fcc 構造へ相転移することが示唆された。

5. 参考文献

- [1] 箕村茂, 実験物理学講座 18 「超高压」第1章. (共立出版).
- [2] SPring-8 BL10XU web ページ
http://www.spring8.or.jp/wkg/BL10XU/instrument/lang/INS-0000000437/instrument_summary_view
- [3] Y. Akahama, M. Nishimura, K. Kinoshita, H. Kawamura, and Y. Ohishi, Phys. Rev. Lett. **96**, 045505 (2006).
- [4] K. Takemura, K. Kobayashi, and M. Arai, Phys. Rev. B **58**, 2482 (1998).
- [5] S. I. Simak, U. Haussermann, R. Ahuja, S. Lidin, and B. Johansson, Phys. Rev. Lett. **85**, 142 (2000).
- [6] K. Takemura, and H. Fujihisa, Phys. Rev. B **47**, 8465 (1993).
- [7] S. J. Duclos, Y. K. Vohra, and A. L. Ruoff, Phys. Rev. Lett. **58**, 775 (1987).
- [8] S. J. Duclos, Y. K. Vohra, and A. L. Ruoff, Phys Rev.B **41**, 12021 (1990).
- [9] Y. K. Vohra, K. E. Brister, S. Desgreniers, A. L. Ruoff, K. J. Chang, and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **56**, 1944 (1986).
- [10] K. Takemura, U. Schwarz, K. Syassen, M. Hanfland, N. E. Christensen, D. L. Novikov, and I. Loa, Phys. Rev. B **62**, 10603(R) (2000).
- [11] A. Salamat, G. Garbarino, A. Dewaele, P. Bouvier, S. Petitgirard, C. J. Pickard, P. F. McMillan, and M. Mezouar, Phys. Rev.B **84**, 140104(R) (2011).
- [12] H. K. Mao, Y. Wu, J. F. Shu, J. Z. Hu, R. J. Hemley, D.E. Cox, Science Direct **74** 9 (1990).
- [13] Y. Akahama, M. Kobayashi, and H. Kawamura, Phys. Rev. B **59**, 8520 (1999).
- [14] Y. Akahama, H. Kawamura, S. Carlson, T. Le Bihan, and D. Hausermann, Phys. Rev. B **61**, 3139 (2000).
- [15] H. Fujihisa, Y. Akahama, H. Kawamura, Y. Ohishi, Y. Gotoh, H. Yamawaki, M. Sakashita, S. Takeya, and K. Honda, Phys. Rev. Lett. **98**, 175501 (2007).
- [16] A. Brown and S. Rundqvist, Acta Crystallogr. **19**, 684 (1965).
- [17] J. C. Jamieson, Science **139**, 1291 (1963).
- [18] R. G. Greene, H. Luo, and A. L. Ruoff, Phys. Rev.B **51**, 597 (1995).
- [19] Y. Akahama, M. Kobayashi, and H. Kawamura, Phys. Rev. B **48**, 6862 (1993).
- [20] M. I. McMahon, O. Degtyareva, R. J. Nelmes, Phys.Rev.Lett.**85**, 4896 (2000).
- [21] U. Schwarz, L. Akselrud, H. Rosner, Alim Ormeci, Yu. Grin, and M. Hanfland,

- Phys. Rev. B **67**, 214101 (2003).
- [22] Y. Akahama, M. Kobayashi, and H. Kawamura, Phys. Rev. B **48**, 6862 (1993).
- [23] H. Luo, R. G. Greene, and A. L. Ruoff,
Phys. Rev. Lett. **71**, 2943 (1993).
- [24] Y. Akahama, M. Kobayashi, and H. Kawamura, Phys. Rev. B **48**, 6862 (1993).
- [25] C. Hejny, L. F. Lundegaard, S. Falconi, M. I. McMahon, and M. Hanfland,
Phys. Rev. B **71**, 020101(R) (2005).
- [26] H. Iwasaki, Phys. Rev. B **55**, 14645 (1997).
- [27] Y. Akahama, M. Kobayashi, and H. Kawamura, Phys. Rev. B **47**, 20 (1993).
- [28] C. Hejny and M. I. McMahon, Phys. Rev. Lett. **91**, 215502 (2003).
- [29] C. Hejny and M. I. McMahon, Phys. Rev. B **70**, 184109 (2004).
- [30] 藤井保彦, 日本結晶学会誌 **30** 185 (1988).
- [31] 林由馬, 高圧討論会 2014 徳島 1P17.
- [32] K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura, Y. Fujii, and J. D. Axe,
Phys. Rev. B **26** 998 (1982).
- [33] R. Reichlin, A. K. McMahan, M. Ross, S. Martin, J. Hu, R. J. Hemley, H. Mao, and
Y. Wu, Phys. Rev. B **49** 3725 (1994).
- [34] 竹村謙一, 高圧力の科学と技術 Vol.11, No.1 (2001).
- [35] 竹村謙一, 高圧力の科学と技術 Vol.5, No.3 (1996).
- [36] 浅海勝征, 日本物理学会誌 第**38** 卷 第3 号 203(1983).
- [37] A. S. Mikhaylushkin, S. I. Simak, B. Johansson, and U. Haussermann,
Phys. Rev. B **76**, 092103 (2007).
- [38] N. C. Holmes, J. A. Moriaty, G. R. Gathers, W. J. Nellis,
J. Appl. Phys. **66**, 2962 (1989).
- [39] Y. Akahama and H. Kawamura, J. Appl. Phys. **100**, 043516 (2006).
- [40] H. M. Rietveld, Acta. Cryst. **22**, 151 (1967).
- [41] 中井泉, 泉富士夫: 粉末 X 線解析の実際 第2 版(朝倉書店).
- [42] M. Born and R. Oppenheimer, Annalen der Physik **389**, 457 (1927).
- [43] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [44] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [45] S. Cottenier, WIEN2k Manual (Density Functional Theory and the Family of
(L)APW-methods: a step-by-step introduction) (2013).
- [46] M. Hanfland, K. Syassen, N. E. Christensen, and D. L. Novikov,
Nature (London) **408**, 174 (2000).
- [47] E. R. Jette, F. Foote, J. Chem. Phys. **3** 605 (1935).
- [48] R. Wyckoff, Crystal Structures **1** 7-83(1963).

- [49] D. R. Sears, H. P. Klug, *J. Chem. Phys.* **37** 3002 (1962).
- [50] M. Ross and A. K. McMahan, *Phys. Rev. B* **21** 1658 (1980).
- [51] R. Reichlin, A. K. McMahan, M. Ross, S. Martin, J. Hu, R. J. Hemley, H. Mao, and Y. Wu, *Phys. Rev. B* **49** 3725 (1994).
- [52] A. Salamat, R. Briggs, P. Bouvier, S. Petitgirard, A. Dewaele, M. E. Cutler, F. Corà, D. Daisenberger, G. Garbarino, and P. F. McMillan, *Phys. Rev. B* **88** 104104 (2013).
- [53] K. Takemura, *Phys. Rev. B* **56** 5170 (1997).

6. 謝辞

本研究を進めるにあたり、あらゆる面で御指導いただきました赤浜裕一教授、小林本忠准教授、福井宏之助教に厚く御礼申し上げます。また、本博士論文の副査をして頂きました、量子物性学分野の小林寿夫教授、光物性学分野の田中義人教授、数理解析学分野の島信幸准教授、岡山理科大学大学院理学研究科の森嘉久教授に厚く御礼申し上げます。実験を進めるにあたり、放射光 X 線回折実験において貴重な助言を頂きました、公益財団法人高輝度光科学研究センターの大石泰生副主席研究員、平尾直久研究員に厚く御礼申し上げます。構造解析に当たり貴重なアドバイスをたくさん頂きました、独立行政法人産業技術総合研究所の藤久裕司主任研究員に深く感謝いたします。そして博士課程まで私の研究活動を支えて頂いた家族ならびに、プライベートを含め、私の研究を精力的に手伝ってくれた極限状態物性学講座の皆様にも感謝いたします。

論文内容の要旨

論文題目 典型元素リン及びテルルの超高压下の構造相転移に関する研究

論文提出者 杉本 隼之

超高压下では、絶縁体－金属転移や超伝導の出現など、物質科学で扱う代表的な現象が起きる。物質の基本となる元素の結晶構造は、これらの現象を理解するための基礎となることから、高压下での構造変化に興味を持たれている。典型元素は、常压下で分子性絶縁体や半導体さらに金属にいたる様々な電子状態を示す。同じ価電子数をもつ同族元素は、その物性に類似性を有する。圧力により誘起される相転移の構造シークエンスにも系統性がある。これらの構造シークエンスは、配位数の増加を伴いながらより密な構造の単原子金属へと相転移する傾向を持つ。13、14、17そして18族元素では、超高压力下で最密充填構造である fcc または hcp 構造へと相転移することが知られている。しかし、15と16族元素ではこれまで最密充填構造への相転移は報告されておらず、最高圧力相は8配位の bcc 構造と考えられていた。

本研究では、圧力発生装置のダイヤモンドアンビルセルと放射光 X 線を組み合わせた超高压 X 線回折実験を15族元素のリンでは340 GPa まで、16族元素のテルルでは330 GPa まで行い、各元素で新たな高压相を発見した。リンは262 GPa で bcc が歪んだ $2 \times 2 \times 2$ 超格子構造(cI16 構造:P-VI 相)へ相転移することを明らかにした。cI16 構造はリチウムやナトリウムの高压相として出現することから軽元素特有の構造と見られる。この構造の基本構造は bcc であり、15族元素の最高圧相の構造は bcc と提案されていたことから、この提案を検証できた。この P-VI 相は、低压相である単純六方晶相と262-322 GPa の広い圧力領域で2相共存すること、また測定から最高圧である340 GPa まで安定であることを提示した。一方、テルルは、96 GPa で bcc 構造(Te-V 相)から fcc を基本とした超格子構造(Te-VI 相)を経て255 GPa で完全な fcc 構造(Te-VII 相)へ相転移することを明らかにした。テルルの圧力誘起相転移の構造シークエンスは16族元素のプロトタイプであることから、セレンや硫黄の最高圧相は fcc 構造であることを提案した。また、第5周期典型元素の最高圧相である単原子金属状態では、価電子数の増加と共にその原子体積が単調に増加することを提示した。

さらに、これらの構造相転移の相安定性を確かめるため、ソフトウェアパッケージ WIEN2k を用いて密度汎関数理論に基づいた第一原理計算をおこない、各高压構造のエンタルピーの比較を行った。リンでは、およそ260 GPa で単純

六方晶構造から bcc 構造が、290 GPa で $cI16$ 構造がエネルギー的に安定になることを確認した。テルルにおいても 100 GPa 程で bcc 構造と fcc 構造のエンタルピー値が逆転し、fcc 構造が安定化することから、Te-VI 相が fcc を基本とする構造であることを支持する結果が得られ、実験結果を理論的に検証した。

博士論文タイトル

典型元素リン及びテルルの超高压下の構造相転移に関する研究

原著論文

1. Toshiyuki Sugimoto, Yuichi Akahama, Hiroshi Fujihisa, Yoshiki Ozawa, Hiroshi

Fukui, Naohisa Hirao, and Yasuo Ohishi

Identification of superlattice structure $c/16$ in the P-VI phase of phosphorus at 340

GPa and room temperature via x-ray diffraction

Physical Review B, **86** (2012) 024109/1-5.

2 Toshiyuki Sugimoto, Yuichi Akahama, Tomohiro Ichikawa, Hiroshi Fujihisa, Naohisa

Hirao, and Yasuo Ohishi

Bcc-fcc structure transition of Te

Journal of Physics: Conference Series **500** (2014) 192018/1-6.

参考論文

3 Yuichi Akahama, Takeo Maekawa, Toshiyuki Sugimoto, Hiroshi Fujihisa, Naohisa

Hirao, and Yasuo Ohishi

High-pressure phase diagram of O₂ and N₂ binary system: formation of

kagome-lattice of O₂

Journal of Physics: Conference Series **500** (2014) 182001/1-6.