

提出日： 2025年 5月 13日

共同利用研究の種類：国際共同研究 一般共同研究 設備共同利用 ワークショップ課題名：高密度構造から出現する準安定緩和構造の高圧合成共同研究員氏名：遊佐 齊所属・職名：国立研究開発法人物質・材料研究機構 グループリーダー分担者氏名：山崎 大輔分担者所属・職名：岡山大学 惑星物質研究所 教授

研究報告・ワークショップ実施報告：

高圧からの構造緩和によるコランダム型 Sc_2O_3 の合成

はじめに

高圧下で物質の構造は高密度化していくが、その構造を大気圧下で凍結して取り出せるとは限らない。多くの場合、高圧合成物質は脱圧した段階で構造緩和を起し準安定状態となるためである。本研究では、従来、存在しないとされたコランダム型構造を有する Sc_2O_3 について、高密度高圧相からの構造緩和により、準安定構造としてバルク合成することに成功した。さらに、本構造に希土類元素を賦活することで新規赤色・緑色蛍光体の合成を試みた、その結果を報告する。

実験

合成実験は、惑星物質研究所の KAWAI 型高圧装置 (USSA-1000, 5000) を用いて行った。出発試料は Sc_2O_3 粉末試薬 (Sigma-Aldrich 純度 99.999%) を使用し、C型希土類構造 (bixbyite型) を有するものである。白金カプセル中に試料を封入し、24 GPa で 1500-1600°C で 1 時間保持することで合成した。合成試料は、KEK-PF (BL-18C, AR-NE1) および AichiSR (BL2S1) において構造を検証した。また、微細組織の評価のために、集束イオンビーム装置で試料を切り出し、HRTEM, HRSTEM 観察をおこなった。

結果

合成回収試料は、50~100 μm に粒成長していた。X線回折図形は、それらがコランダム型構造の単相であることを示した (図1)。DFTによる相対エンタルピー

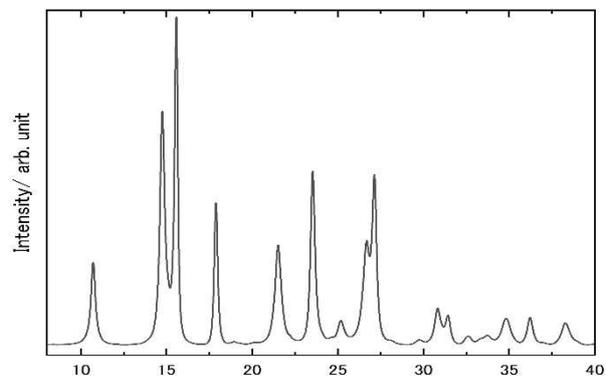


図1. コランダム型 Sc_2O_3 の XRD パターン

計算では[1]、 Sc_2O_3 は約 20 GPa で Gd_2S_3 構造に転移後、100 GPa を越える圧力までその構造安定性を保つことが示されており、コランダム構造は、高圧下で最安定構造ではないことが明示されている。にもかかわらず、コランダム構造が Gd_2S_3 型構造からの構造緩和過程で出現することは大変興味深い。試料の HRTEM 像は、結晶粒が完全な単結晶ではなく、5 nm レンジで $[010]$ と $[0-10]$ の重ね合わせ構造を有することを示している。また、電子線回折で認められる超格子反射が、Sc 原子の位相変調で説明できることが、HRSTEM (ADF) 像から示唆された (図 2)。また、同一の合成条件で、Eu, Tb を賦活した蛍光体の作製に成功し、特許出願をおこなった[3]。

文献

[1] H. Yusa, T. Tsuchiya, N. Sata, Y. Ohishi:
Inorg. Chem., 48, 7537 (2009).

[2] 遊佐 斉、山崎大輔、長井拓郎、大石 誠、岡田徳行、第 65 回高圧討論会 1C09。

[3] 遊佐 斉、山崎大輔、特許出願 2024-229406。

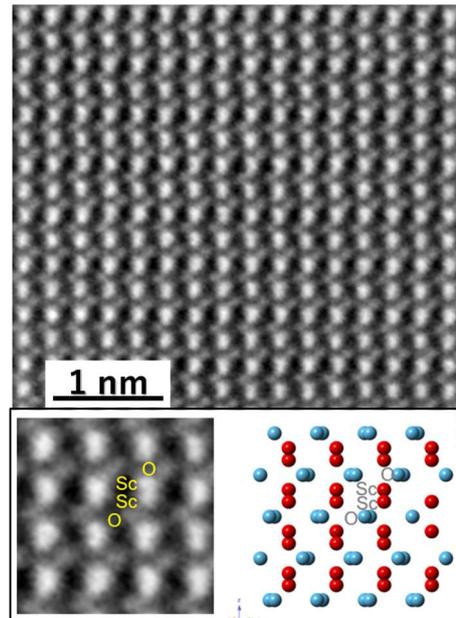


図 2. コランダム型 Sc_2O_3 の HRSTEM(ADF)像