

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03718

研究課題名（和文）放射光X線を用いた高圧超イオン伝導体の探索：氷惑星のマンテル構造解明に向けて

研究課題名（英文）Exploration of superionic conductors under high pressure using synchrotron radiation x-ray: toward clarification of mantle structure of icy planets

研究代表者

木村 友亮（Kimura, Tomoaki）

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号：50624540

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：高温高圧下で超イオン伝導体になることが予想されているCaF<sub>2</sub>の12 GPa、700 Kまでの相関係をX線回折実験によって決定した。室温下において、フローライト構造の相からコチュナイト構造の相への相転移を8.7 GPaで観測した。また、この相転移を6.4 GPa、400 Kで観測し、この相転移は温度に対して負の圧力依存性を持つことを明らかにした。4.5 GPa、1500 Kで得られたXRDパターンは、部分的なアモルファス化を示唆する試料由来の回折ピーク強度の著しい低下と、バックグラウンドの上昇を示した。この構造変化は、フッ素イオンの格子間拡散によってもたらされている可能性が考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

天王星と海王星の内部物質である氷やアンモニアは、高温高圧下で超イオン伝導性を示すことがわかっている。しかし、その構造と物性についての理論モデルが構築できていないことから、これらの超イオン物質が惑星内部構造に与える影響については明らかになっていない。CaF<sub>2</sub>は高圧超イオン伝導体の中で、比較的低い温度圧力条件下で超イオン伝導体になることが予想されている。本研究で観測された4.5 GPa、1500 Kにおけるアモルファス化は超イオン伝導性の発現に起因すると考えられる。今後、この構造変化とイオン伝導性の関係を調べることで、惑星内部物質を含めた超イオン伝導体の物性理解につながることを期待できる。

研究成果の概要（英文）：The phase relation of CaF<sub>2</sub>, predicted to become a superionic conductor at high pressure and high temperature, was determined up to 12 GPa and 700 K using X-ray diffraction experiments coupled with a multianvil apparatus. The phase transition from the fluorite structure to the cotunnite structure was observed at 8.7 GPa under room temperature. The transition was also observed at 6.4 GPa and 400 K, which indicates a negative pressure dependence on temperature for this transition. The reduction in intensities of the Bragg peaks derived from the fluorite phase and the increase in the background were observed in the XRD patterns collected at 4.5 GPa and 1500 K, suggesting a partial amorphization. The structural change may be due to the fluorine ion diffusion within the solid lattice.

研究分野：固体電子物性

キーワード：超イオン伝導体 高温高圧実験 X線回折

### 1. 研究開始当初の背景

天王星と海王星は多重極磁場を示し、他の太陽系惑星とは異なる磁場形態を持つ。この異質な磁場はマントル構成物質の水やアンモニアの対流によって生成されている。近年、これらの物質は惑星内部で超イオン状態として安定に存在していることが高压実験研究によって明らかになった [1,2,3]。そして、この超イオン物質が形成する非対流層が、多重極磁場を生成する要因になっていることが第一原理計算によって提案されている [4]。しかし、特定のイオンが高速で拡散する無秩序な超イオン状態の結晶構造と物性の解明は困難であり、超イオン物質が惑星内部構造の形成にどのような影響を与えているのかについては明らかになっていない。

水やアンモニアの超イオン相は 50 GPa、3000 K といった非常に高い温度圧力条件下で存在しており、これを実験的に生成し、構造と物性を決定することは難しい。一方、CaF<sub>2</sub> は 10 GPa、2000 K 程度の比較的低い温度圧力条件下で超イオン状態になることが予想されており、比較的容易に超イオン相を生成できる [5]。しかし、上記のような高温高压条件下で生成した実験的研究は示唆熱分析のみであり [6]、構造を調査した研究例は存在しない。このことから、CaF<sub>2</sub> の高温高压相関係は明らかになっていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、CaF<sub>2</sub> の高温高压条件下を生成し、X 線構造解析とラマン分光分析を用いて高温高压相関係を決定することを目的とする。

### 3. 研究の方法

X 線回折実験は SPring-8、BL04B1 で実施し、このビームラインに常設されているマルチアンビルプレス装置、SPEED-1500 と SPEED-Mk.II を使用して高温高压条件下を生成した。SPEED-1500 と SPEED-Mk.II で使用した試料構成を図 1 にそれぞれ示す。白色 X 線と SSD を用いたエネルギー分散法により X 線回折パターンを取得した。粒径数ミクロンの CaF<sub>2</sub> 粉末とプラチナ粉末を試料と混ぜ合わせて、これをグラファイトヒーターに封入した。プラチナは圧力マーカーとして用いており、12.5 wt% の比率で試料と混合した。MgO を圧媒体として用いた。X 線ラジオグラフィを用いて高压下での試料の位置を特定するために、試料の上下にモリブデン箔を設置した。温度測定のためにタングステン-タングステン・レニウム熱電対を試料付近のヒーター中央部に設置した。

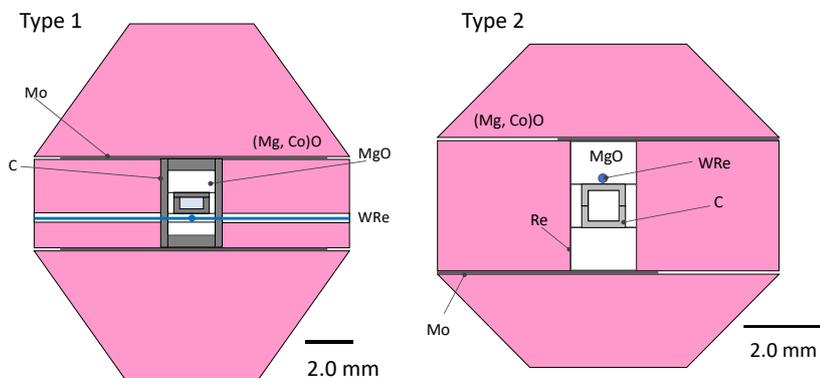


図 1: SPring-8 実験で用いた試料構成。Type 1 と Type 2 は BL04B1 内の SPEED-1500 と SPEED-Mk.II-D でそれぞれ用いられた。

高温高压下のラマン分光測定は、岐阜大学に常設する分光器 (500is: Chromex 社製) を用いて行った。外熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いて高温高压条件下を生成した。0.4 mmφ のキュレット直径のダイヤモンドアンビルとステンレスガasket を用いた。プラチナヒーターを使って高温を生成し、試料付近に設置した K 熱電対を使って温度を測定した。SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Sm<sup>2+</sup> (SBO) が発する蛍光線のピーク波長を測定し、圧力を決定した。

### 4. 研究成果

#### (1) 高温高压下で進行する CaF<sub>2</sub> のアモルファス化

X 線回折実験で得られた代表的な XRD パターンを図 2(a) に示す。7.5 GPa、25°C で立方晶系の α 相を観測した。一方、4.1 GPa、500°C で直方晶系の γ 相に由来するピークが出現し、γ 相への相転移を観測した。この γ 相は 1000°C を超える温度領域でも安定に存在することがわかった。さらに、4.5 GPa、1500°C で試料由来の回折ピーク強度が減少し、バックグラウンドの上昇を観測した (図 2(b))。これはフッ素イオンの拡散によって結晶性が低下し、部分的なアモルファス化が進行している可能性を示唆している。このように、高温高压下でイオン伝導に起因する結晶構造の変化を観測することに成功した。実験後、FE-SEM で回収試料の組成分析を行った。その結果、1000°C を超える温度を経験した回収試料の多くから、CaF<sub>2</sub> とプラチナだけでなく、圧媒体の MgO や少量のタングステンを検出した。このことから、1000°C を超える高温高压条件下でカプセルの外側に設置した圧媒体や熱電対が試料内に混入していたことが明らかになり、超イオン相の存在が予想される高温高压条件下を再現よく生成することが困難であることがわかった。

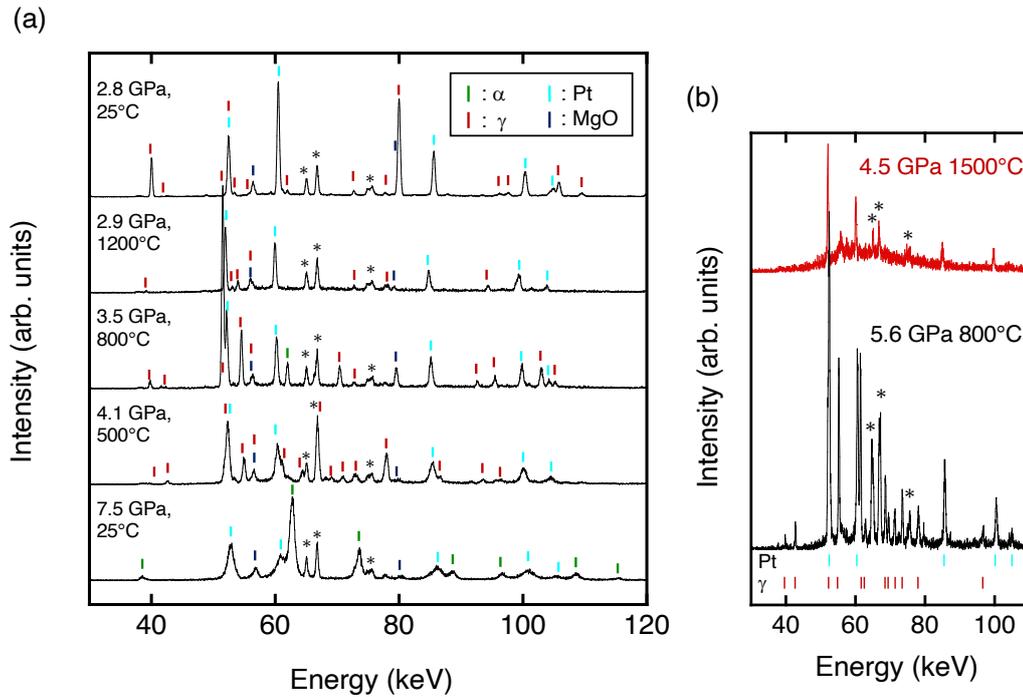


図2: 高温高圧下におけるCaF<sub>2</sub>のXRDパターン.  
\*: Pt の特性X線(65.1 keV, 66.8 keV, and 75.7 keV).

(2)  $\alpha$ - $\gamma$  相境界の決定

X 線回折実験の結果は、 $\gamma$  相の安定領域が第一原理計算の予想よりも広いことを示した。この結果を検証するために、高温高圧条件下における CaF<sub>2</sub> のラマン分光測定を行った。200°C の等温条件で圧力を制御して得られたラマンスペクトルを図 3(a) に示す。3.3 GPa では、 $\alpha$  相に由来する振動モードを観測し、この  $\alpha$  相は同温度 4.8 GPa まで安定に存在していた。9.8 GPa で  $\gamma$  相に由来する新しい振動モードが出現し、 $\alpha$ - $\gamma$  相転移を観測した。

$\alpha$ - $\gamma$  相転移に関する X 線回折実験とラマン分光測定の結果を図 3(b) に示す。ラマン分光測定による 200°C における  $\alpha$ - $\gamma$  相転移圧力は 9.8 GPa であり、この圧力は第一原理計算の予想値 (10.3 GPa) よりも低い。従って、ラマン測定の結果は X 線回折実験と整合的である。

以上のように、 $\gamma$  相は理論計算の予想よりも低圧力、高温度条件で安定に存在できることが明らかになった。また、この  $\gamma$  相は 1000°C 以上で結晶性が低下し、アモルファス化が進行することがわかった。

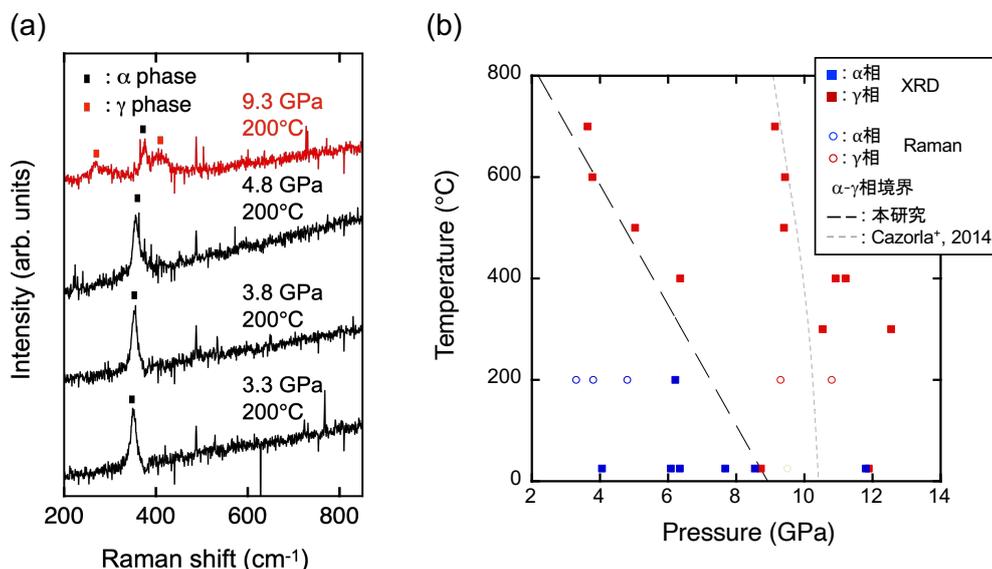


図3: (a) 高温高圧下で得られたCaF<sub>2</sub>のラマンスペクトル。  
(b) CaF<sub>2</sub>の高温高圧相図。

<参考文献>

- [1] M. Millot et al., *Nat.*, **569**, 251-255 (2019).
- [2] S. Ninet et al., *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 165702 (2012).
- [3] T. Kimura and M. Murakami, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **118**, e2021810118 (2021).
- [4] R. Redmer et al., *Icarus*, **211**, 798-803 (2011).
- [5] C. Cazorla and D. Errandonea, *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 235902 (2014).
- [6] P W. Mirwald and G C. Kennedy, *J. Phys. Chem. Solids.*, **39**, 859-861 (1978).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kimura Tomoaki, Murakami Motohiko	4. 巻 158
2. 論文標題 Revisiting the melting curve of $H_{2<sub>2</sub>O}$ by Brillouin spectroscopy to 54 GPa	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 134504 ~ 134504
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0137943	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計22件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 木村友亮, 窪田啓希, 奥田善之, 坂田雅文, 佐々木重雄
2. 発表標題 高圧力下におけるAgIのイオン伝導特性と光照射効果の観察
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐々木重雄, 勝俣麻, 安井悠介, 永江峰幸, 丹羽健, 木村友亮, 坂田雅文
2. 発表標題 希ガスハイドレートの圧力誘起相変化と弾性的性質
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坂田雅文, 関戸幹斗, 林幸弘, 山田拓馬, 木村友亮, 佐々木重雄
2. 発表標題 高圧力下で合成したハロゲン化水素-水素化合物の構造
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 米澤遼平, 佐々木重雄, 勝俣麻, 安井悠介, 木村友亮, 坂田雅文, 永江峰幸, 丹羽健
2. 発表標題 窒素ハイドレートの圧力誘起相変化と圧力履歴
3. 学会等名 第64回高圧討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊善貴, 佐々木重雄, 木村友亮, 坂田雅文
2. 発表標題 メタン-THF混合ハイドレートの高圧部リュアン散乱II
3. 学会等名 第64回高圧討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 窪田啓希, 木村友亮, 奥田善之, 坂田雅文, 佐々木重雄
2. 発表標題 AgIの岩塩型構造相の光照射による電気抵抗の低下
3. 学会等名 第64回高圧討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松尾知樹, 木村友亮, 見田涼, 柴崎裕樹, 坂田雅文, 佐々木重雄
2. 発表標題 AgIの圧力誘起構造相転移に関する研究
3. 学会等名 第64回高圧討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 関戸幹斗, 坂田雅文, 林幸弘, 山田拓馬, 木村友亮, 佐々木重雄
2. 発表標題 高圧力下における塩化水素-水素化合物の構造に関する研究
3. 学会等名 第64回高圧討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 木村友亮, 窪田啓希, 奥田善之, 坂田雅文, 佐々木重雄
2. 発表標題 高圧力下におけるヨウ化銀の光誘起イオン伝導現象の観察
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伊藤慎介, 坂田雅文, 小野田浩宜, 梅名泰史, Leonard CHAVAS, 河口沙織, 平尾直久, 大石泰生, 木村友亮, 佐々木重雄
2. 発表標題 チオ尿素の高圧力下での構造変化に関する研究
3. 学会等名 第63回高圧討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田拓馬, 坂田雅文, 木村友亮, 佐々木重雄
2. 発表標題 高圧力下における臭化水素-水素化合物の合成
3. 学会等名 第63回高圧討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 林幸弘, 坂田雅文, 木村友亮, 佐々木重雄
2. 発表標題 高圧力下における塩化水素 - 水素化合物の合成
3. 学会等名 第63回高圧討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安井悠介, 松井宏樹, 木村友亮, 坂田雅文, 佐々木重雄
2. 発表標題 アルゴンハイドレート sII 相, sH 相の弾性的性質の圧力依存性
3. 学会等名 第63回高圧討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 勝俣麻, 夏目宏一, 永江峰幸, 丹羽健, 木村友亮, 坂田雅文, 佐々木重雄
2. 発表標題 クリプトンハイドレート sH 相の弾性的性質とケージ占有性に関する研究
3. 学会等名 第63回高圧討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 勝俣麻, 夏目宏一, 永江峰幸, 丹羽健, 木村友亮, 坂田雅文, 佐々木重雄
2. 発表標題 クリプトンハイドレートの高圧X線回折 およびブリュアン散乱分光測定
3. 学会等名 第31回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安井悠介, 松井宏樹, 木村友亮, 坂田雅文, 佐々木重雄
2. 発表標題 アルゴンハイドレートsII相, sH相の高圧ブリュアン散乱
3. 学会等名 第31回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木村友亮, 村上元彦
2. 発表標題 H <sub>2</sub> Oの超イオン相の弾性波速度測定
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoaki Kimura
2. 発表標題 Sound velocity of superionic NH <sub>3</sub> by Brillouin scattering in a CO <sub>2</sub> -laser heated diamond anvil cell
3. 学会等名 9th Joint workshop on High Pressure, Planetary and Plasma Physics (HP4) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 角谷一樹, 久保田雅人, 永江峰幸, 丹羽健, 木村友亮, 坂田雅文, 佐々木重雄
2. 発表標題 メタンハイドレートsH相におけるメタン分子の51268ケージ占有数に関する考察
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 角谷一樹, 久保田雅人, 木村友亮, 坂田雅文, 佐々木重雄
2. 発表標題 メタンハイドレートsH相の高圧ブリュアン散乱
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保田雅人, 角谷一樹, 永江峰幸, 丹羽健, 木村友亮, 坂田雅文, 佐々木重雄
2. 発表標題 硫化水素ハイドレートの圧力誘起相変化
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐々木重雄, 浅野雅人, 永江峰幸, 丹羽健, 木村友亮, 坂田雅文
2. 発表標題 高圧氷VII相の構造および弾性的性質への歪の影響
3. 学会等名 物理学会秋季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>The Global Lectures of Gifu University  <a href="https://www.gifu-u.ac.jp/en/about/about_gu/gle/t.kimura.html">https://www.gifu-u.ac.jp/en/about/about_gu/gle/t.kimura.html</a>          CO&amp;#8322;レーザーを使った加熱技術を応用し、惑星の内部構造を調査する新たな手法を開発。  <a href="https://www.gifu-u.ac.jp/about/publication/publications/ibuki.html">https://www.gifu-u.ac.jp/about/publication/publications/ibuki.html</a>          岐阜大学工学部木下幸治准教授及び木村友亮助教が科学技術分野の文部科学大臣表彰を受賞しました  <a href="https://www.gifu-u.ac.jp/news/news/2022/05/entry09-11511.html">https://www.gifu-u.ac.jp/news/news/2022/05/entry09-11511.html</a>          岐阜大2教員に大臣表彰 科学技術分野で優れた研究成果  <a href="https://www.gifu-np.co.jp/articles/-/73782">https://www.gifu-np.co.jp/articles/-/73782</a></p>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------