

α -크리스토팔라이트 구조의 GaPO₄에 대한 고압 상변이 연구

High Pressure Phase Transition Study of α -cristobalite GaPO₄

황 길 찬(Gil Chan Hwang) · 김 영 호(Young-Ho Kim)*

경상대학교 지구환경과학과

(Department of Earth and Environment Sciences, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

요약 : α -크리스토팔라이트 구조의 GaPO₄에 대한 고압 x-선 회절 실험을 상온에서 8.9 GPa까지 시행하였다. 정방정계에 속하는 출발결정구조는 1 GPa 이하의 압력에서 회절피크가 분리되는 변화를 보이는데, 아마도 망상구조를 이루고 있는 사면체의 방향성이 압력에 의해 흐트러지면서 상-I'로 상변이가 유도된 것 같다. 압력을 증가시키면, 상-I'는 2 GPa와 3 GPa 사이에서 정방정계에 속하는 고압상(상-III)으로 상변이를 하고 있다. 이 결과는 최근 동일한 시료를 이용하여 얻은 고압실험결과(Ming *et al.*, 2007)와 일치하지 않는다. 최고압력에 도달한 다음, 압력을 대기압으로 내리면 상-III이 그대로 유지되는 것으로 나타났다.

주요어 : α -크리스토팔라이트, GaPO₄, 분리, 망상구조, 고압상

ABSTRACT : High pressure x-ray diffraction patterns of α -cristobalite gallium phosphate (GaPO₄) were acquired up to 8.9 GPa at room temperature using Mao-Bell type diamond anvil cell with high flux synchrotron radiation. Starting orthorhombic phase (phase-I) shows the splitting of peak which is possibly resulted from the pressure induced orientation disorder of the framework structure of tetrahedra. This is designated as phase-I'. This phase transforms to the orthorhombic high pressure phase-III between 2 and 3 GPa. Present phase transition sequence is not in accord with the recent high pressure X-ray diffraction results performed on the same starting sample (Ming *et al.*, 2007). X-ray pattern of the unloaded sample to ambient pressure shows that the structure retains that of the high pressure phase prior to decompression.

Key words : α -cristobalite, gallium phosphate, splitting, framework, high pressure phase

서 론

GaPO₄는 SiO₂ 석영과 구조유사체이며, 석영과 마찬가지로 매우 다양한 형태로 동질이상을 보이고 있다: 석영, α -크리스토팔라이트, β -크리스토팔라이트 형태. GaPO₄에 대한 압력에 따른 상변이 연구는 ABO₄ 성분계통의 고압상에 대한 정보의 범위를

넓힐 수 있다: ABO₄ 성분계통에 SiO₂가 포함된 다(즉, A=B=Si, O₄=2O₂). 지구표면과 같은 상압 조건에서는 Si 원자의 배위수는 4이지만, 지구내부와 같은 고압조건에서는 Si 원자가 배위수 6인 광물구조, 즉 스티쇼바이트 구조로 존재하고 있는 범위는 맨틀 안에서 매우 넓은 것으로 알려져 있다 (Brown and Mussett, 1993). 따라서 지구내부의 맨틀전이대에서 어떻게 SiO₂ 배위수의 변이가 발생하며 이러한 변이가 지구내부를 통과하는 지진파에

*교신저자: yhkim@gnu.ac.kr

어떠한 영향을 미칠 것인가는 오랜 동안 지진학과 광물물리학에서 많은 관심을 끄는 주제였다.

이러한 배경에서 시행된 GaPO_4 에 대한 분자 동역학 이론(molecular dynamic theory) 연구에 의하면, α -크리스토팔라이트 구조를 갖는 GaPO_4 (α - GaPO_4)는 정방정계 C222₁ (phase-I)에서 압력을 받으면 역시 정방정계에 속하는 Cmcm 공간군의 phase-III으로 변이할 것이라고 예견되었다(Tsuneyuki *et al.*, 1989; Duan *et al.*, 1999; Murashov *et al.*, 1995). 이러한 예측은 α - GaPO_4 에 대한 상온에서 시행된 고압실험 결과 phase-I에서 phase-III으로 상변이 하는 것이 확인되었으며 상변이가 발생하는 압력은 15.9 GPa인 것으로 발표되었다(Robeson *et al.*, 1994). 후속 실험에서도 이러한 상변이가 발생하는 것이 확인되었으나 단지 상변이 압력값에서만 서로 다른 차이를 보이고 있다: 방사광을 이용한 에너지 분산 x-선 회절(energy dispersive x-ray diffraction) 연구에서 phase-I에서 III으로 변하는 압력이 13.5 GPa (Badro *et al.*, 1998)로, 그리고 라만분광연구(Peters *et al.*, 2000)에서는 압력 값이 11.5 GPa인 것으로 밝혀졌다.

그러나 독립적으로 시행된 일련의 고압 x-선 회절실험이나 고압 라만분광실험에서 phase-I과 phase-III 사이에 단사정계에 속하는 또 하나의 고압 결정상(phase-II)이 존재한다는 연구결과가 발표되었다(Ming *et al.*, 2007; Chio *et al.*, 2008). 이러한 단사정계 고압상은 SiO_2 -크리스토팔라이트의 경우 1.5 GPa 이상의 압력에서 나타난다는 것이 이미 알려져 있었다(Palmer and Finger, 1994; Downs and Palmer, 1994). 이에 더하여 Chio *et al.* (2008)의 고압라만분광실험에서는 출발 결정구조가 3.1 GPa에서 단사정계(phase-II)로 상변이 하기 전에 또 다른 결정구조(phase-I')로 약 1.6 GPa에서 상변이 하는 것이 관찰되었다. 압력을 증가시키면, 단사정계인 phase-II는 7 GPa에서 정방정계에 속하는 phase-III으로 상변이한 다음, 15 GPa 이상에서는 또 다른 고압상인 phase-III'로 변한다. Phase-III'는 이 실험의 최고 압력인 28.5 GPa까지 안정하게 유지되는 것으로 밝혀졌다. 이러한 상변이 계통은 일반 x-선과 방사광을 각각 이용하여 시행한 Ming *et al.* (2007)의 고압실험 결과와 상충되는데, 이 x-선 회절실험에서는 phase-III이 52.5 GPa까지 유지되는 것으로 관찰되었기 때문이다. Ming *et al.* (2007)과 Chio *et al.* (2008)의 독립적인 실험결과는 모두 동일한 GaPO_4 분말시료를 이용하여 얻은 것이다.

이와 같이, α - GaPO_4 에서 눈여겨 볼 점은 대기압(즉 0.0001 GPa)과 10 GPa 압력 사이에서 결정구조의 거동이 매우 다양하게 변화한다는 데 있다. 따라서 본 연구에서는 Ming *et al.* (2007) 및 Chio *et al.* (2008)과 동일한 시료를 이용하면서 압력전달 상태를 다르게 하여 고압 하에서 상변이 거동을 검증하고자 한다. Ming *et al.* (2007)은 압력전달매체로 알코올 혼합액(메탄올-에탄올의 부피비가 4 : 1)을 이용하였으며, 이와는 다르게 Chio *et al.* (2008)은 압력전달매체를 전혀 사용하지 않은 비정압상태(non-hydrostatic conditions)에서 시료를 가압하면서 라만신호를 획득하였다. 따라서 본 연구에서는 압력의 범위를 10 GPa 이하 구간으로 한정하였으며, GaPO_4 분말에 알코올 대신 소금(NaCl) 분말을 혼합하여 출발시료를 준비하였다. 소금 분말은 시료방의 압력전달 환경을 의사정압 상태(quasi-hydrostatic conditions)로 유지시켜 준다. 신호 대 배경값(signal to noise ratio)이 높은 해상도를 갖는 x-선 회절 데이터를 얻기 위해 방사광을 이용하였다.

실험방법

고압기기는 마오-벨 형태 다이아몬드 앤빌기기(Mao-Bell type diamond anvil cell, DAC)를 이용하였다. 이 고압기기는 각각 1/3캐럿인 다이아몬드 앤빌 한 쌍으로 구성되어 있으며, 앤빌 큐릿(culet)의 지름은 400 μm 이다. 시료방은 0.25 mm 두께의 스프링스틸(spring steel, C1095) 개스킷을 미리 두께가 약 70 μm 정도가 되도록 압착성형(indentation)을 한 다음, 지름이 약 200 μm 정도 되는 공간(hole)으로 만들어졌다. 본 실험에 이용한 α - GaPO_4 시료는 미국 벨연구소(Bell Laboratory)에서 합성한 것으로 하와대학교의 L.C. Ming 교수가 제공하였다. SIEMENS D5005 x-선기기를 이용하여 얻은 이 분말시료의 격자상수 값은 다음과 같다: $a_0 = 6.981(2)$ Å, $b_0 = 6.958(5)$ Å, $c_0 = 6.880(2)$ Å. 이 값을 JC-PDS #31-0546과 비교하여 C222₁ 공간군에 속하는 결정구조임을 확인하였다.

본 시료는 NaCl 분말과 섞어서 준비하였는데, 시료방에서 NaCl 분말은 압력을 시료분말에 골고루 전달하는 역할은 물론 고압 값을 결정하는 압력센서의 역할도 한다. 압력값은 NaCl의 (111), (200), (220), (222), (400) 피크를 이용하여 계산한 부피의 압축률을 이용하여 결정하였다. 기준으로 삼은 NaCl의 상태방정식은 Sato-Sorensen (1983)의 압축실험

결과를 이용하였다. 이 상태방정식에서 NaCl의 체적탄성률(K_0)은 23.8 GPa ($K_0' = 4.0$, 가정 값)이다. 포항방사광연구소(Pohang Light Source, PLS)의 빔라인 5A HFMS (high flux material science)에서 고압실험을 시행하였다. 이 빔라인에서는 위글러(wiggler) 장치가 삽입되어 있어 높은 선속(high flux)의 x-선을 이용할 수 있다. 실험 셋업은 각 분산 x-선 회절방법(angular dispersive XRD method)이었다. DAC 안에 장착된 시료와 검출기(detector) 사이의 거리는 표준물질인 LaB₆를 이용하여 결정하였다. 입사하는 방사광은 에너지가 20 keV로 단색화되었으며, 이 에너지는 x-선의 파장 0.61992 Å에 해당한다. 단색화된 x-선은 지름이 50 μm이 되도록 원형의 핀 홀 콜리메이터(pin hole collimator)를 이용하여 축소시켰다. 일정한 압력에서 x-선 회절 패턴은 20분 동안 얻었으며, 검출기는 Mar345 이미지 플레이트(Mar345 image plate, Marresearch GmbH, Norderstedt, Germany)를 이용하였다. 이렇게 얻은 x-선 회절 데이터는 Fit2D S/W를 이용하여 분석하였다(Hammersley, 2004).

결과 및 토의

그림 1은 다이아몬드 앤빌기에 장착된 출발시료의 압력이 대기압, 0.9 GPa, 1.1 GPa, 1.8 GPa일 때의 x-선 회절 패턴을 보여주고 있다. 여기서 눈여겨 볼 것은 phase-I의 (111) 피크의 모양이 압력이 증가하면서 변화하는 것이다. 0.9 GPa에서 (111) 피크는 두 개의 피크로 분리가 되며, 압력이 1.1 GPa와 1.8 GPa로 증가하면서 d-값(d-spacing)이 감소하면 피크모양이 어깨 모양으로 보이는 피크로 변해간다. 이러한 변화는 1.6 GPa에서 391 cm⁻¹과 505 cm⁻¹에 나타난 라만 피크의 대칭형태가 다소 흐트러져 피크의 어깨 부분에 작은 피크가 생기는 현상과 유사하다고 할 수 있다(Chio *et al.*, 2008). 이러한 변이는 아마도 압력에 의해 유도된 방향성의 혼란도(pressure-induced orientation disorder)에 의한 것으로 해석될 수 있다. GaPO₄에서 라만 피크는 PO₄³⁻와 GaO₄⁵⁺ 사면체가 꼭지점을 공유하고 있는 망상구조/framework structure)의 인장진동(stretching vibration)에서 기인하기 때문이다. 본 실험에서 관찰된 (111) 피크의 분할(splitting)과 변형은 이러한 사면체의 변이와 무관하지 않다. 이러한 피크의 분할은 압력 1.5 GPa까지 압력을 주었을 때, SiO₂-크리스토타라이트에서도 관찰된 바 있다(Pal-

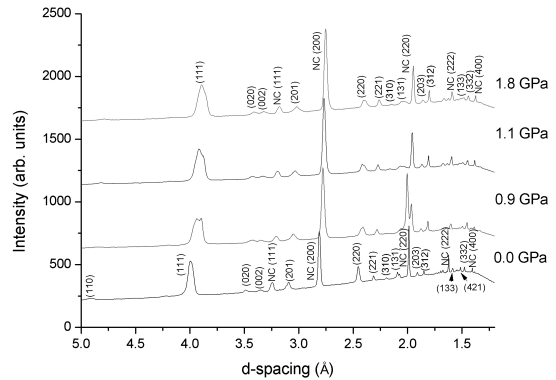


Fig. 1. A series of XRD patterns with pressure up to 1.8 GPa.

mer and Finger, 1994). 감소하면 Ming *et al.* (2007) 역시 압력을 조금씩 올려가면서(즉, 0.91 GPa, 1.85 GPa) 이 구간에 대해 세밀하게 측정하였으나 이러한 현상을 관찰하지 못하였다. 60 μm로 콜리메이션된 x-선이 상변이 중심부위에서 벗어난 주변부위를 통과하면서 회절하였다면 이렇게 작은 변이를 감지하기는 어려웠을 것으로 생각된다. 또한 일반 x-선 원을 이용하여 반복실험을 하였는데, x-선감광필름(x-ray exposure film)으로 회절선을 검출해서는 이러한 미세한 변화를 관찰하기란 거의 불가능하였을 것으로 판단된다.

압력이 3.3 GPa로 증가하게 되면(그림 2), 새로운 결정상에 속하는 회절피크가 나타나고 있다: d (Å) = 4.2482, 3.8195, 3.4984 등. 따라서 phase-I에서 phase-II로 변이하는 압력은 1.8 GPa와 3.3 GPa 사이로 볼 수 있다. 이 새로운 회절 패턴은 본 실험의 최대 압력 값인 8.9 GPa까지 유지된다. 그러나 Chio *et al.* (2008)의 라만 실험결과와 Ming *et al.* (2007)의 x-선 회절 실험 결과를 참조하면, 5.6 GPa와 7.7 GPa 사이에서 정방정계에 속하는 phase-III으로 상이 변하고 있다. 이렇게 볼 수 있는 이유는 라만 피크의 패턴은 7 GPa를 경계로 하여 500 cm⁻¹과 600 cm⁻¹ 사이에서 새로운 피크가 나타난 것으로 보이지만, 저압에서 나타난 피크가 압력의 영향을 받아 더 높은 파수(wavenumber) 영역으로 이동을 하였다 할 수 있다(그림 1, Chio *et al.*, 2008 참조). 또한 Ming *et al.* (2007)의 압력에 따른 x-선 회절 패턴의 변화 계열을 보면, phase-II (2.99 GPa)나 phase-III (4.78 GPa)의 피크 사이에 차이가 거의 나타나지 않아 서로 구별한다는 것은 매우 어려운 일이다(그림 2, Ming *et al.*, 2007). 따라서 동일

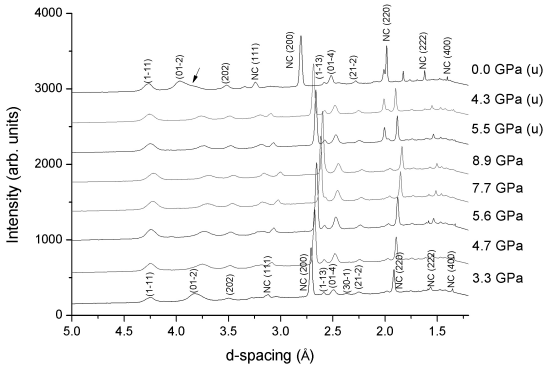


Fig. 2. A series of XRD patterns of phase-III on the loading process to 8.9 GPa with the unloading to atmospheric pressure. U is for unloading process.

한 시료에 의한 독립적인 실험 결과에 차이가 나는 것은 시료방의 환경에 따라 다르게 유도된 압력의 전달상태의 차이에 그 이유가 있다고 판단하는 것이 합당하다. Chio *et al.* (2008)의 경우와 같이 시료방의 압력전달상태가 정압상태가 아니면, 다이아몬드 앤빌기기의 경우 1축 방향으로 응력(stress)이 다른 방향에 비해 매우 높기 때문에 시료에 특정방향으로 쏠린(preferred oriented) 응력변형(strain)이 발생하게 된다. 압력을 상당히 가한 상태에서 얻은 라만신호에 대한 신뢰도가 그렇게 높아 보이지 않는 이유가 여기에 있다.

따라서 SiO₂-크리스토발라이트에서 관찰된 단사정계 고압상(Palmer and Finger, 1994)은 α-GaPO₄의 경우 그 존재를 인정하기에 무리가 있는 것으로 판단된다. 왜냐하면, 이러한 고압상의 존재에 대한 예측은 분자 동력학(molecular dynamics)적인 계산에 근거를 두고 있는 존재 약 7 GPa에서 phase-I이 phase-II (단사정계)로 상변이 한다는 것은 석영 형태의 GaPO₄에만 해당이 되며(Murashov, 1996), α-GaPO₄에 대한 동력학적 계산에서는 4 GPa에서 phase-I (C222₁)이 phase-III (Cmcm)으로만 상변이 하는 것으로 나타났기 때문이다(Murashov *et al.*, 1995). 분자 동력학 계산은 화학성분만을 이용하여 결정구조를 이론적으로 해결하는 것이다.

Ming *et al.* (2007)의 연구결과와 본 연구의 x-선 회절 결과를 비교하여 판단한다면 phase-I의 존재는 인정되지만 phase-II와 phase-III을 구분한다는 것은 거의 불가능하다. 따라서 phase-II를 phase-III과 같이 취급해도 별 무리가 없다고 판단된다(표 1과 그림 3). 본 실험에서 얻은 데이터를 이용하여

Table 1. Lattice parameter variations with pressure

P (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Phase
0.0	6.951	6.941	6.889	332.397	I
0.9	6.720	6.997	6.623	311.371	I
1.1	6.697	6.805	6.558	298.891	I
1.8	6.639	6.687	6.532	290.006	I
3.3	5.468	8.065	5.917	260.911	III
3.7	5.470	8.036	5.896	259.183	III
4.7	5.467	7.992	5.859	255.998	III
5.6	5.464	7.915	5.845	252.772	III
7.7	5.377	7.920	5.859	249.512	III
8.9	5.446	7.838	5.776	246.581	III
5.5*	5.501	8.175	5.896	265.168	III
4.3*	5.524	8.155	5.927	267.029	III
0.0*	5.576	8.455	6.168	290.800	III

* Unloading process

phase-I과 phase-III의 체적탄성률(K₀)을 계산하면 다음과 같다 : Phase-I의 K₀ = 10.6 ± 4.0 GPa, 이때 K₀' = 2.66 (최소자승법을 이용해 계산한 값임)이며, phase-III의 K₀ = 156.5 ± 23.3 GPa, K₀' = 4 (가정한 값임)이다. Phase-I의 K₀값을 Ming *et al.* (2007)의 K₀ = 12.08 ± 2.10 GPa와 비교하면, 큰 차이는 보이지 않으나, 오차의 한계가 크게 나타나는 데 이것은 본 연구의 데이터 숫자가 3개에 불과하기 때문이다. Phase-III의 값, K₀ = 156.5 ± 23.3 GPa는 Ming *et al.* (2007)의 K₀ = 144.1 ± 6.1 GPa와 유사한 값을 보이지만 Badro *et al.* (1998)의 K₀ = 308 GPa와 비교하면 큰 차이가 있다. 체적탄성률 308 GPa는 4개의 고압 데이터로부터 계산된 값이다.

최고 압력에서 압력을 낮추어 5.5 GPa와 4.3 GPa에서 얻은 x-선회절 패턴은 고압상인 phase-III이 유지되고 있음을 알 수 있다(그림 2). 압력을 대기압 상태로 낮추면 phase-III이 그대로 남아 있고, d-값이 3.87 Å인 곳에 어깨 모양으로 피크가 잔존하고 있는데(그림 2의 화살표), 이 피크는 승압과정인 1.1 GPa에서 나타난 피크, 즉 phase-I'에 속하는 하이브리드 피크(hybrid peak)로 간주할 수 있다. 이 피크를 출발시료에 속하는 phase-I의 (111) 피크(d = 3.9998 Å)가 되살아 난 것으로 보기에 무리가 있다고 할 수 있다. 따라서 압력을 제거하여도 이력현상(hysteresis)에 의해 고압상 phase-III의 (020)

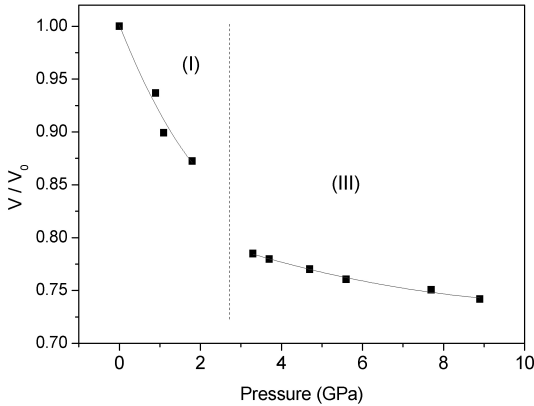


Fig. 3. Volume compression as a function of pressure for phase-I and phase-III. Phase transition pressure was assumed to be mean value of 2.6 GPa from 1.8 GPa for phase-I and 3.3 GPa for phase-III.

피크에 공존하고 있던 phase-I가 나타난 것으로 볼 수도 있다.

동일한 시료를 이용한 경우, 정압조건에서 보통의 x-선을 이용하였을 때 약 10 GPa에서 압력을 제거하게 되면 고압상인 phase-III이 준안정상태 (metastable state)가 되어 phase-I에 속하는 강도가 높은 피크가 나타나고 있다(Ming *et al.*, 2007). 또한 같은 조건에서 방사광을 이용하여 약 7 GPa에서 압력을 감소시키면 phase-III이 2 GPa까지 유지되다가 압력을 더 낮추어 대기압 상태가 되면 phase-I로 되돌아간다. 동일한 시료에 대한 분광실험에서는 28.5 GPa에서 나타난 고압상인 phase-III가 대기압 상태로 압력을 낮추어도 유지되는 것으로 관찰되었다(Chio *et al.*, 2008).

이러한 일련의 상변이 패턴의 차이와 상변이 압력 값의 차이는 동일한 시료이지만 실험 방법이나 시료방의 환경 차이에 의해 매우 다양한 거동을 보이는 것으로 볼 수 있다. 상변이 연구에서 이와 같은 관찰을 하기는 어렵지 않은데, 휘석구조를 갖는 ABO₃ 계열에서 CuGeO₃ (copper germanate)는 압력에 따른 상변이 계통이 실험 조건에 따라 매우 복잡한 양상을 보이고 있다. 알코올 혼합액이나 헬륨(He)을 압력매체를 이용하여 시료방을 완전한 정압상태로 유지시켜주면 CuGeO₃ phase-I에서 phase-II로 7 GPa에서 상변이를 한다; 반면 상기한 두 매체 이외의 물질, 즉 아르곤(Ar), 물, NaCl 등을 사용하여 시료방의 상태가 의사정압상태에 있으면 CuGeO₃(I)은 7 GPa에서 phase-III으로, 9 GPa에

서는 phase-IV로 상변이한다(Jayaraman *et al.*, 1997; Ming *et al.*, 1999). 또한 분말시료와 단결정 시료를 이용하였을 경우 시료에 따른 상변이 계통의 차이는 매우 크며, 이 경우에도 역시 압력전달 매체의 종류에 따라 또 다른 상변이 경로를 보여준다(Jayaraman *et al.*, 2001; Ming *et al.*, 2005). 이렇게 특이한 현상을 나타내주는 이유는 매우 다양한데 시료의 본질적인 특성, 즉 시료방 내부의 환경에 따라 발생하는 차등응력(deviatoric stress)에 매우 민감하게 반응을 하거나 또는 압력에 대해 유연(soft)하거나, 소성(plasticity)을 갖는 등 복합적인 작용에 의해 발생하는 것으로 유추해볼 수 있다(Ming *et al.*, 2005).

결론

α -크리스토팔라이트 구조를 갖는 GaPO₄는 SiO₂ 석영과 구조유사체이며, α -GaPO₄에 대한 압력에 따른 상변이 연구는 ABO₄ 성분계통의 고압결정구조에 대한 정보를 넓힐 수 있다. 마오-벨 형태 다이아몬드 앤빌기와 방사광을 이용하여 고압회절 패턴을 획득하였다. 사용한 시료는 벨연구소에서 합성되어 근래에 고압 x-선회절실험과 고압 라만분광 실험에 이용된 것과 동일한 시료이지만 이번에는 압력전달 매체를 NaCl 분말로 이용하여 시료방의 의사정압상태로 유지하였다.

α -GaPO₄는 정방정계에 속하는 결정구조가 1 GPa 이하의 압력에서 회절피크가 분리되는 변화를 보이며 phase-I'로 상변이를 하고 있다. 압력을 증가시키면, phase-I'는 2 GPa 이상의 압력에서 정방정계에 속하는 phase-III으로 상변이 한다. 본 연구 결과는 동일한 시료를 이용하여 얻은 상변이 계통과 비교하였을 때, 단사정계인 phase-II가 존재하지 않는 것으로 기존의 선행연구와 차이를 보이고 있으나, phase-II와 phase-III이 다르다고 볼 근거를 찾을 수 없었다. 압력을 제거하면 고압상인 phase-III이 대기압에서 유지되는 것으로 나타났다. 이렇게 상변이 계통에 차이가 나는 것은 α -GaPO₄ 시료가 시료방의 환경에 따라 대응하는 다양한 반응의 결과라고 볼 수 있다.

압력에 따른 α -GaPO₄의 부피의 변화율을 버치머내한 상태방정식에 적용하여 계산한 phase-I의 체적탄성률은 $K_0 = 10.6 \pm 4.0$ GPa, 이때 $K_0' = 2.66$ 이며, phase-III의 경우 $K_0 = 156.5 \pm 23.3$ GPa, 이때 $K_0' = 4$ 이다.

사 사

PLS에서 고압실험을 위한 방사광시설이용경비는 부분적으로 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(2009-0073578)에서 지원되었으며 이에 감사한다. 포항가속기연구소(PLS)는 교육과학기술부(MEST)와 포스텍(POSTECH)의 지원으로 운영되고 있다. PLS 빔라인 5A (HFMS)의 이현휘 박사의 도움에 감사드린다. 심사위원의 지적에 깊은 사의를 표한다.

참고문헌

- Badro, J., Itie, J.-P., and Polian, A. (1998) On the high-pressure phase transition in GaPO₄. *Europhysics Letters*, B1, 265-269.
- Brown, G.C. and Mussett, A.E. (1993) *The Inaccessible Earth*. Chapman & Hall (2nd ed.), 276p.
- Chio, C.H., Sharma, S.K., Ming, L.C., Nakamoto, Y., and Endo, S. (2008) High pressure raman spectroscopic study of low-cristobalite GaPO₄, Joint 21st AIRAPT and 45th EHPRG Int. Conf. on High Pressure Science and Technology. *J. Phys. Conference Series*, 121, 022003.
- Downs, R.T. and Palmer, D.C. (1994) The pressure behavior for α -cristobalite. *Am. Mineral.*, 79, 9-14.
- Duan, W., Wentzcovitch, R.M., and Chelikowsky, J. (1999) First-principles search for high-pressure phases of GaAsO₄. *Phys. Rev. B*, 60, 3751-3756.
- Hammersley, A.P. (2004) FIT2D V12.012 Reference Manual V6.0. ESRF, 320p.
- Jayaraman, A., Sharma, S.K., Wang, S.Y., and Cheong, S.W. (1997) Pressure-induced phases in the spin-Peierls compound CuGeO₃. *Phys. Rev. B*, 55, 5694-5699.
- Jayaraman, J., Shieh, S.R., Sharma, S.K., Ming, L.C., and Wang, S.Y. (2001) Pressure-induced phase transitions in CuGeO₃ from Raman spectroscopic studies. *J. Raman Spectrosc.*, 32, 167-175.
- Ming, L.C., Shieh, S.R., Jayaraman, A., Sharma, S.K., and Kim, Y.H. (1999) High-pressure phase transformations of CuGeO₃. *J. Phys. Chem. Solids*, 60, 69-81.
- Ming, L.C., Sharma, S.K., Jayaraman, A.J., Kobayashi, Y., Suzuki, E., Endo, S., Prakapenka, V., and Yang, D. (2005) X-ray diffraction and Raman studies of the CuGeO₃(III)-(IV) transformation under high pressures. *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 2418-2422.
- Ming, L.C., Nakamoto, Y., Endo, S., Chio, C.H., and Sharma, S.K. (2007) Phase transformations of α -cristobalite GaPO₄ at pressure up to 52 GPa. *J. Phys. Condens. Matter*, 19, 425202.
- Murashov, V.V. (1996) Pressure-induced phase transition of quartz-type GaPO₄. *Phys. Rev. B*, 53, 107-110.
- Murashov, V.V., Dubrovinsky, L.S., Tse, J.S., and LePage, Y. (1995) The pressure-induced phase transition of the α -cristobalite form of GaPO₄. *J. Phys. Condens. Matter*, 7, 8279-8286.
- Palmer, D.C. and Finger, L.W. (1994) Pressure-induced phase transition in cristobalite: An x-ray powder diffraction study to 4.4 GPa. *Am. Mineral.*, 79, 1-8.
- Peters, M.J., Grimsditch, M., and Polian, A. (2000) High pressure Raman scattering from GaPO₄. *S.S. Commun.*, 114, 335-340.
- Robeson, J.L., Winters, R.R., and Hammack, W.S. (1994) Pressure-induced transformations of the low-cristobalite phase of GaPO₄. *Phys. Res. Lett.*, 73, 1644-1647.
- Sato-Sorensen, Y. (1983) Phase transitions and equations of state for the sodium halides : NaF, NaCl, NaBr and NaI. *J. Geophys. Res.*, 88, 3543-3548.
- Tsuneyuki, S., Matsui, Y., Aoki, H., and Tsukada, M. (1989) New pressure-induced structural transformations in silica obtained by computer simulation. *Nature*, 339, 209-211.

접수일(2010년 9월 14일), 수정일(1차 : 2010년 9월 27일),
게재확정일(2010년 9월 28일)