

Title	Pressure Induced Amorphization of Ca(OH) ₂ and GeO ₂
Author(s)	Kawasaki, Shinji
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	https://doi.org/10.11501/3087972
DOI	10.11501/3087972
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

氏名	川崎 晋 司
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 10285 号
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科 物理系専攻
学位論文名	Pressure Induced Amorphization of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and GeO_2 (水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) と二酸化ゲルマニウム (GeO_2) の圧力誘起非晶質転移)
論文審査委員	(主査) 教授 山中 高光 (副査) 教授 久米 昭一 教授 遠藤 将一 助教授 大嶋隆一郎

論文内容の要旨

室温下で、加圧による結晶相から非晶質相への転移は、1985年にヨウ化スズ (SnI_4) で見いだされて以来、現在までにいくつかの物質で確認されている。非晶質固体は結晶にないさまざまな物理、化学的特性を有しており、非晶質物質は科学的にも工業的にも重要である。そのような観点から、圧力誘起非晶質化は新しい材料開発手段として、注目されている。また、地球内部を構成する主要な鉱物のいくつかは、圧力誘起非晶質化することが見いだされている。従って、地球内部の物質の状態を解明するために、圧力誘起非晶質化の研究は不可欠となってきた。上述したように、圧力誘起非晶質化現象は材料、地球科学上重要なため、多くの研究がなされている。しかし、実験上の困難さから、測定手段は限定され、本現象には未知の問題が多く残されている。

本研究では、圧力誘起非晶質化の構造的側面を明らかにするため、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) と低温石英型二酸化ゲルマニウム (GeO_2) (以下、 GeO_2 の多形の低温石英型を $q\text{-GeO}_2$ 、ルチル型を $r\text{-GeO}_2$ 、高圧非晶質相を $a\text{-GeO}_2$ と略記する) の圧力誘起非晶質化を、さまざまな実験手段を用いて研究した。また、構造相転移を実験的に取り扱う際、X線散乱は不可欠の実験手段であるが、高圧下での実験では試料体積が小さく限定されるため、微弱な信号しか得ることができない。このような微弱な信号を、効率的に検出するためのX線実験システムの開発も、本研究の目的の一つである。新たに得られた結果は以下の通りである。

- (1) 高圧下での粉末X線回折実験を容易に行えるシステムを作成し、これにより、質の高い回折図形を短時間で得ることに成功した。また、高圧下での単結晶X線回折のプロファイルを、短時間で観測できるようになった。

- (2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の粉末 X 線回折図形の圧力変化を観測し、11 GPa 以上の圧力下では回折線が観測されないことが、明らかになった。また圧力 9 GPa、温度 450 K で出発物質と異なる回折線を観測し、高压相が存在する可能性を示した。さらに、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の加圧による回折線の角度位置の変化から、格子定数の圧力依存性を求めた。その結果、a 軸方向に比べ、c 軸方向に圧縮しやすいことが判明した。また単位胞体積の圧力変化から、1 気圧での体積弾性率を 30.4 GPa と決定した。
- (3) $q\text{-GeO}_2$ の高压下での単結晶 X 線回折実験を行い、6.5 GPa 以上の圧力下では回折線が観測されないことから、非晶質化圧力を 6.5 GPa と決定した。相転移圧力まで回折線の強度及びプロファイルには変化がないことから、相転移圧力まで結晶構造に乱れのないことを明らかにした。また、格子定数の圧力変化を求め c 軸方向に比べ、a 軸方向に圧縮されやすいことを示した。さらに、単位胞体積の圧力変化から、1 気圧での体積弾性率を 32.7 GPa と決定した。
- (4) 加圧による $q\text{-GeO}_2$ 単結晶の透過光像の変化を顕微鏡観察し、非晶質化圧力を境に、光の透過率が顕著に減少することを見いだした。また、この変化をビデオテープに記録した後、画像処理を行い、非晶質化に伴う体積減少率を 7–11% と推算した。
- (5) 高压合成した $a\text{-GeO}_2$ の密度を決定した後、弾性波測定を行い、状態方程式を決定した。合成した圧力により密度、体積弾性率に大きな違いがあることを明らかにした。
- (6) 高压下で粉末 $q\text{-GeO}_2$ のラマンスペクトルをその場観察し、非晶質化圧力以上の高压下では、低温石英型に固有のバンドの強度が、顕著に減少することを示した。また、12 GPa まで加圧を行った $a\text{-GeO}_2$ のラマンスペクトルには、ルチル型固有のバンドが観察され、短距離秩序は $r\text{-GeO}_2$ に近いものになっていることを明らかにした。(7) (3) から (6) までの実験結果を考察し、 GeO_2 の高压非晶質相には構造が異なる 2 つの非晶質相が存在する可能性を示した。

論文審査の結果の要旨

加圧による結晶相からより密度の高い非晶質相への転移は、1985 年に SnI_4 で見いだされて以来、現在までに SiO_2 、 H_2O 、 LiKSO_4 や、またいくつかの鉱物結晶で確認されている。非晶質固体は結晶になりさまざまな物理、化学的特性を有しており、今後圧力誘起非晶質は新しい材料開発の可能性がある。また地球内部を構成する主要な鉱物のいくつかが (Fe_2SiO_4 、 SiO_2 、etc) 、圧力誘起非晶質化することが見いだされており、プレートテクトニクスの観点から物質移動を解明するために、圧力誘起非晶質化の研究は不可欠となってきた。しかし圧力誘起非晶質化現象は、実験上の困難さから、本現象には未知の問題が多く残されている。

論文では、圧力誘起非晶質化現象について構造的側面から解明することを目的に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と GeO_2 の圧力誘起非晶質相転移実験を行った。高压状態での構造相転移をその場観察する手段として主に X 線回折法を用い、またラマン散乱実験、弾性波速度測定実験を行った。本研究を行うに当たり特殊条件下での X 線回折実験装置の開発が重要な課題になる。ダイヤモンドアンビル加圧装置を用いた高压

下での実験では試料体積が小さく限定され、微弱な回折強度をできるだけ効率よく検出するため湾曲型位置敏感検出器を用いたX線実験システムを開発し、諸々の精度テストも行った。

GeO_2 は低温石英型 ($q\text{-GeO}_2$) とルチル型 ($r\text{-GeO}_2$) の多形が知られており、準安定相として高压非晶質相 ($a\text{-GeO}_2$) の存在が近年報告された。本論文実験で以下の事実を明らかにしその考察を行った。

- (1) $q\text{-GeO}_2$ の高压下での単結晶X線回折実験を行い、非晶質化圧力を 6.5 GPa と決定した。相転移圧力まで回折線の強度やプロファイルには変化がなく、結晶構造に大きな変化がない。非晶質相転移は再配列型の一次転移であることが明らかになった。また格子定数の圧力変化は c 軸に比べ、a 軸方向に圧縮されやすいことを示した。単位胞体積の圧力変化から、1 気圧での体積弾性率を 32.7 GPa と決定した。
- (2) $q\text{-GeO}_2$ 単結晶の透過光像の圧力変化を顕微鏡観察し、ビデオテープに記録したのち、画像処理を行い、非晶質化に伴う体積減少率を 7–11% と推算した。密度上昇の確認と非晶質相核の発生状況を観測した。
- (3) 分割球型高压装置を用いて色々な圧力で合成した $a\text{-GeO}_2$ について、密度測定をし、また圧力を変数とした超音波弾性波速度測定を行い、状態方程式を決定した。非晶質相は合成圧力により密度や、体積弾性率に違いがあることを明らかにした。
- (4) 高压下で $q\text{-GeO}_2$ のラマンスペクトルをその場観察し、非晶質化圧力以上の高压下では、Si イオンの四配位構造をとる低温石英型に固有のバンドの強度が、顕著に減少すること、また 12 GPa まで加圧を行った $a\text{-GeO}_2$ には、六配位構造のルチル型固有のバンドが観察され、短距離秩序は $r\text{-GeO}_2$ に近いものになっていることを明らかにした。 GeO_2 の高压非晶質相にはマイクロドメインの局所構造が圧力により異なる 2 つの相が存在する可能性を示した。

また GeO_2 とは異なる層構造を持つ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の粉末X線回折図形の圧力変化を観測し、室温で 11 GPa 以上の圧力下では非晶質相になることを観測した。この事実から圧力誘起非晶質相転移は構造型に起因しないことが明らかになった。またこの試料は圧力 9 GPa 温度 450 K で、高压相が存在する可能性を示した。

本論文は、結晶相より密度の高い非晶質相に加圧により転移する圧力誘起構造転移の機構を、明らかにした。圧力誘起構造転移について、基礎的な知見を得ており、博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。