

Title	X-Ray Diffraction Study of Phase Transitions in TiO <sub>2</sub> and HfO <sub>2</sub> at High Pressure and High Temperature
Author(s)	唐, 捷
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3065966">https://doi.org/10.11501/3065966</a>
DOI	10.11501/3065966
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名	唐 捷
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 10794 号
学位授与年月日	平成5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	<b>X-Ray Diffraction Study of Phase Transitions in TiO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> at High Pressure and High Temperature</b> (TiO <sub>2</sub> 及び HfO <sub>2</sub> の高温高圧下における相転移の X 線回折による研究)
論文審査委員	(主査) 教授 遠藤 将一 (副査) 教授 山中 高光 教授 中島 尚男 助教授 小野寺昭史

#### 論文内容の要旨

室温常圧下でルチル構造をもつ TiO<sub>2</sub> は高圧下でバディライト, 即ち ZrO<sub>2</sub> の室温常圧相と同じ構造をもつことが最近報告された。これら二つの相と, バディライト相を室温常圧にもどしたとき現れた  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型相の間の相転移の詳細は転移圧が高いためまだ明らかにされていない。

一方, 室温常圧でバディライト型構造をもつ HfO<sub>2</sub> は圧力をかけると, 斜方晶 I 相を経て, コチュナイト型構造の斜方晶 II 相に転移することが確認されているが, 実験上の困難さからそれらの高圧相の安定領域については不明な点が多い。従って, 今回, TiO<sub>2</sub> 及び HfO<sub>2</sub> について高温高圧下でのその場観察 X 線回折実験を行なった。

実験は 6-8 加圧方式多面体アンビルに X 線回折システムを組み合わせた高圧プレスを用いた。試料は八面体を二分割したボロン・エポキシ圧力媒体の中心に充填した。加熱には試料の上下に配置した黒鉛ディスクヒーターを用いた。X 線回折は回転対陰極 (W) からの連続 X 線及び SSD 検出器を使用するエネルギー分散法による。NaCl と Au の格子定数から圧力を校正したが, プレス荷重を一定にしたときの発生圧力は温度の上昇とともにわずかではあるが, ほぼ直線的に減少することがわかった。

ルチル構造を持つ TiO<sub>2</sub> を室温で加圧すると  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 相を経ることなく 12 GPa で直接バディライト相に転移した。バディライト相は減圧過程においては 12.6~9.7 GPa 間で  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 相に変わりはじめ, 3 GPa 付近でバディライト相が消失した。これら圧力上昇に伴うルチル→バディライト転移と圧力減少に伴うバディライト→ $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 転移は, 提案されたそれぞれの 2 相間の変位型相転移機構で説明できると思われる。圧力下で一度加熱して実現した  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 相からバディライト相への相転移も調べたが, 室温では少なくとも 18 GPa まではバディライト相に転じなかった。加熱することにより, この相転移は実現した。18 GPa, 900°C までのいくつかの圧力-温度の経路に沿って X 線回折実験を行ない, TiO<sub>2</sub> の 2 つの高圧相  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型とバディライト型相の圧力-温度安定領域を明らかにし, その二相の境界線を  $T$  (°C) = 188.7P (GPa) - 2192.5 と決定した。

一方, HfO<sub>2</sub> については高温高圧下でのその場観察 X 線回折及び室温常圧に凍結された試料の X 線回折によって, 2 つの高圧相, 斜方晶 I 相と斜方晶 II 相の安定領域を明らかにした結果, ZrO<sub>2</sub> の場合によく似ていることがわかった。室温では単斜相から斜方晶 II への相転移速度は非常に遅く, 高温から外挿される転移圧を越えた 18 GPa 付近で実現した。単斜相から斜方晶 I 相への転移の場合, 高温高圧下で斜方晶 I 相だけが存在した場合にはそのまま常圧に凍結されたが, 単斜相が残っている場合は, 斜方晶 I 相は凍結されず単斜相に戻る事が観察された。マルテンサイト変

態機構を適用して説明される。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は IVa 族に属する 2 つの元素 Ti と Hf の二酸化物についての超高压高温下の相転移を扱っている。

まず、研究を遂行するため、25 GPa までの圧力と 900°C までの温度を同時に発生する 6 - 8 型 2 段式多面体アンビルとそれらの条件下での粉末 X 線回折パターンをとるエネルギー分散方式の X 線回折システムを組み合わせた装置の性能向上に努めた。特に、セル内のヒーターによって試料を加熱するときセル物質の熱膨張と機械的性質が変化し、発生圧力が増える懸念があったのを、NaCl と Au の粉末について高温高压下で格子定数を測定し、プレス荷重一定の条件下では温度の上昇とともに圧力は僅かではあるが直線的に減少することを見出し定式化した。これにより、得られた結果について定量的な議論が可能となった。

TiO<sub>2</sub> については、(i) 室温での加圧によりルチル相は  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 相に転移することなく、12 GPa で直接バディライト相に転移し、(ii) バディライト相は減圧の際、ほぼ同じ圧力で  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 相に（ルチル相へではなく）転移した。常圧で回収できたものは  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 相と若干のルチル相であった。これら常温での結果は以前盛んに行われた衝撃波実験の結果と一致する。当時は高压相の結晶構造は螢石相と仮定されていたが、今回のバディライト相は螢石の歪んだ構造であるとみなされるので、ルチル→螢石→ $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 転移が僅かの原子の移動で実現するとした変位型モデルで今回の結果もよく説明された。(iii) 高温では 16 GPa、850°C で可逆的なバディライト ↔  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 相転移が観察された。さらに、比較的低温でのバディライト →  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 転移点を結びつけることにより、 $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> とバディライトの相境界線を決定した。これら 2 相の境界線の決定は二酸化物において初めてであろう。

常圧でバディライト構造をもつ HfO<sub>2</sub> についても高温、高压下での X 線回折と室温常圧に凍結した試料についての精密な解析により 2 つの高压相、斜方晶 I と II への転移境界を決定した。結果は 400~700°C の間でほぼ 14 GPa となった。ZrO<sub>2</sub> の相図に似ていることは Hf のイオンの半径がランタノイド収縮により、Zr のそれとほぼ等しいためと考えている。

以上の、バディライト相をそれぞれ高压相と常圧相にもつ TiO<sub>2</sub> と HfO<sub>2</sub> について、従来困難であった領域の超高压、高温でのその場 X 線回折実験による系統的な相変態の研究結果は結晶学、セラミックス、さらには地球科学的に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認めた。