

Title	TiO ₂ の高圧相 : 高温・高圧下のX線回折
Author(s)	遠藤, 将一
Citation	大阪大学低温センターだより. 72 P.5-P.9
Issue Date	1990-10
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/6911
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

TiO₂の高压相

—— 高温・高压下のX線回折 ——

極限物質研究センター 遠藤 将一 (豊中6120)

はじめに

超高压を用いる研究の大きな目的の1つは、同じ化学組成を持ちながら常圧で存在する場合は全く結晶構造の異なる、その結果として性質も一変する状態を実現することにある。その状態が常圧に回収できたときには“新物質の創造”となる。回収できないとしても、高压下で挙動を調べることができれば多くの情報を入手することが可能となる。手始めとなる高压相の結晶構造を明らかにする例として、すでに多くの研究によって高压相の存在が知られながら、その構造のわかっていなかったTiO₂についての極く最近の我々の結果を紹介したい。¹⁾

TiO₂の高压相の存在

教科書に出てくる代表的な結晶構造の1つにルチル型構造とよばれるものがある。名前のもととなっているTiO₂の常圧での安定相であるルチルではTiのまわりに6個の酸素が八面体的に配位している。この構造は金属の二酸化物の代表としての結晶化学的観点からと、地球内部に多量に存在するSiO₂が高温高压下で、石英→コーサイト→スティショバイトと相を変え、ルチル構造をもつスティショバイトがさらに超高压下でどのような高密度構造をとるかという「ポスト・スティショバイト」の問題との関連で多くの人達によって研究されてきた。1967年、McQueenら²⁾は衝撃波法により30GPa(1GPa=10kbar≡1万気圧)から100GPaにかけて大きな体積減少の伴う相変態を見つけた。その後、我国の2組の研究者^{3), 4)}が同様の手段により、相転移の開始圧力が単結晶中での衝撃波の伝播方位に依存して12~34GPaと変わることを見出している。衝撃加圧後に回収された試料はα-PbO₂構造(鉱物colnmbite、FeNb₂O₆と原理的に同形)をもつが、ルチルからの体積減少が僅か2%程であって10%を超える衝撃波実験の結果とは一致せず、高压下では例えば螢石型のようなより稠密な構造が、圧力がぬけた結果準安定に現れたものとみなされてきた。高压下の結晶構造については近年、多くの分野で盛んに使われているダイヤモンド・アンビルにレーザー加熱を組み合わせる技術によりアメリカの2組の研究者^{5), 6)}により、それぞれ25GPa、20GPa(いずれも~1000℃)で六方晶と斜方晶の相異なる結果が報告されている。このような状況下にある高压相の構造について我々は独自の高温高压発生技術を用いて、それらのいずれとも異なる確定的な結晶構造の決定に成功したので、方法ともども簡単に述べたい。

ダイヤモンド焼結体製多面体アンビル

静的に超高压を発生する装置にはいろいろなタイプのものがある。より大きな体積を固体媒体を用いて、より静水圧的に加圧するものとしては多面体アンビル装置が知られている。これは6個ないし8個

の同型のアンビルをそれらの配置の中心に向けて駆動して試料を加圧する。この装置の2段化が阪大における多年の蓄積の成果であって、モデルを図1-(a)に示す。“6-8型”とよばれ、外側の6個の1段目アンビルが内側にある8個の立方体状の2段目アンビルを圧縮する。試料は中心部の八面体状媒体中に含まれる。この方式の特長は2段目アンビルが小さくても、1段目アンビルからの封圧がかかるため高い圧力に耐えられることで、その結果、コストが安くて済むため2段目アンビルの破壊を覚悟して思い切った実験を遂行できるということにある。従来のアンビルの材料は超硬合金(WC-Co)であったが、最近、我々はダイヤモンド焼結体を使用する努力をしている。図1-(b)にこれら二種類の材料を用いたときの圧力発生の違いを示す。超硬合金の場合15GPaあたりから頭打ちの傾向が現れるが、材料の塑性変形のためである。一方、ダイヤモンド焼結体の場合には少なくとも図の圧力範囲内ではそのような傾向は認められない。

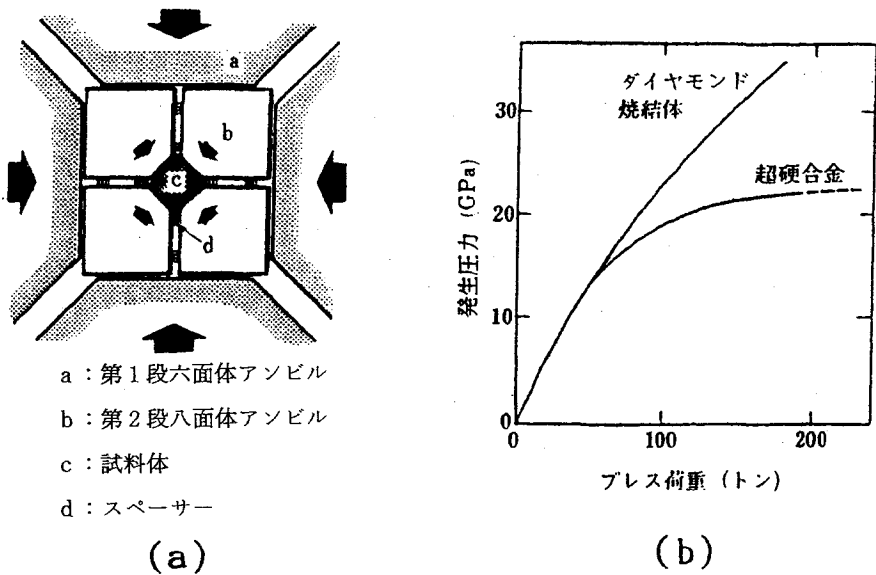


図1 (a) “6-8型”2段式多面体アンビル装置の2次元模式図

(b) 第2段アンビルに超硬合金とダイヤモンド焼結体を用いた場合の発生圧力の比較

このようにして加圧される八面体状の圧力媒体(無定形ボロンをエポキシ樹脂でかためたもの)中に内熱ヒーターを組込む。例え、圧力によって相転移が誘起される場合でも、同時にその相の熱力学的に安定な領域内で高温にすることが反応を著しく速める。図2に示されるように試料の上下に円盤状の黒鉛を配置し、アンビルから電極を通してそれらに電流を供給して加熱し、熱電対で測温する。このような方法で超高压下で長時間安定に、しかも正確な高温を発生できるが、これは3次元の試料空間を加圧できる多面体アンビルによって始めて可能となっている。

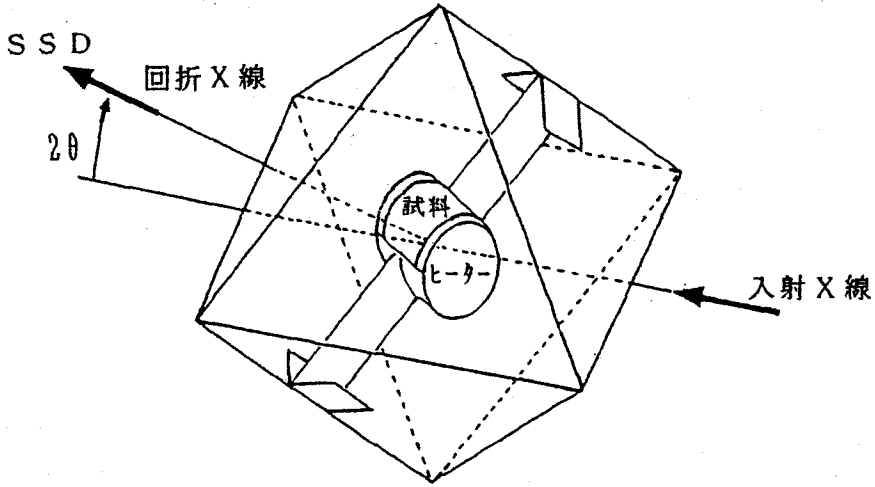


図2 八面体圧力媒体中にセットされた試料とヒーター

超高圧・高温下のX線回折実験

試料としてルチル単結晶を砕いて粉末にしたものを図2中の中心部の空間(1mm³×0.6mm¹)につめた。X線回折装置付きのプレスは、極限センターのものと高エネルギー研究所のMAX80の2種類を用いた。X線源は前者は回転対陰極式のタングステン、後者はSRである。いずれもSSDを検出器に用いたエネルギー分散方式である。図2にMAX80の場合のX線の経路を示す。回折X線がダイヤモンド焼結体アンピルの一部を通り抜けて検出される。このようなことは従来の超硬合金製アンピルを用いては不可能である。

まず、室温での圧力の増加につれての粉末X線パターンの変化を図3に示す。15GPaではルチル(R)の回折線が弱まるとともに新しい回折線(B)が現れていて、その後、次第に強くなっている。常圧に回収したものは、新しい回折線は消えて、ルチルとα-PbO₂型構造のものとなっている。このように室温では25GPaでもルチルが残っているためパターンが複雑となり新しい高圧相(B)の構造解析

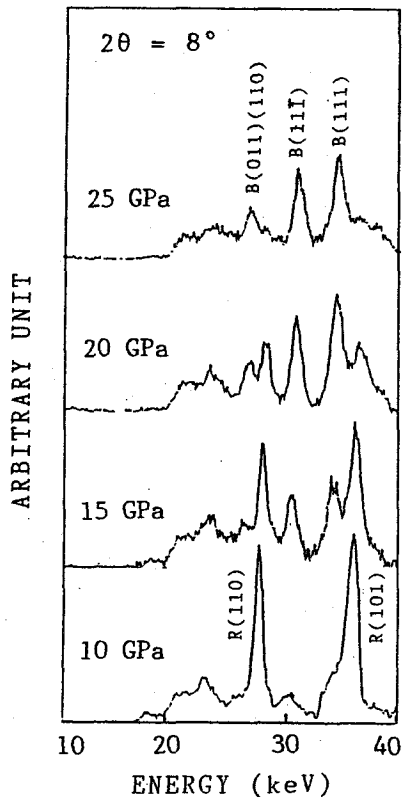


図3 室温で加圧されたTiO₂の回折パターンの変化

R：ルチル相 B：新相

を難しくするため、高圧下で高温を実現し、単相の高圧相の出現に努めた。図4(a)に20GPaにおいて770℃に30分保持した後の室温でのパターンを示す。加熱前にはブロードだったピークが加熱後には2, 3本に分裂しているのがみられ、また、ルチルの回折線はほぼ完全に消滅し、高圧相の単相となっている。

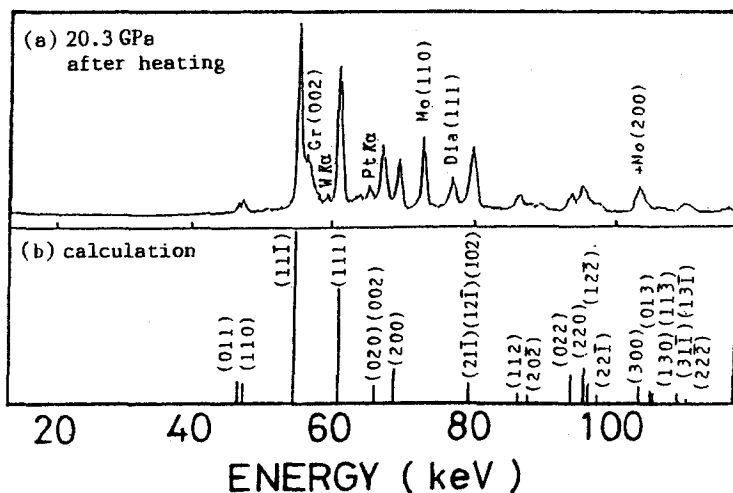


図4 (a) 20GPa の下で770℃に加熱後、室温にもどしたTiO₂のパターン
 (b) baddeleyite 構造(monoclinic, $P2_1/c$, $a=4.64\text{Å}$, $b=4.76\text{Å}$, $c=4.81\text{Å}$, $\beta=99.2^\circ$, $Z=4$) に対する計算結果

baddeleyite 構造の出現

図4(a)のパターンを解析すると、とはいっても、このような粉末パターンを構造の見当をつけずに解析して正しい結果にたどりつくのは極めてまれであり、ここでも本来の候補と目されていた螢石構造を基点にして行った。結果はZrO₂の常圧での安定相がとるbaddeleyite 構造(図5参照)⁷⁾と同じものであると結論された。解析の結果を図4(b)に示す。ただし、強度はZrO₂のものを借用している。試料の周囲のセル物質やアンビル材料などからの線を除けば良い一致といえるであろう。

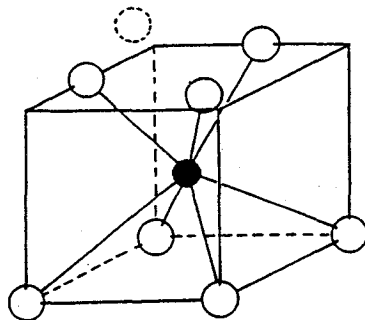


図5 baddeleyite 構造 中心のTiは一見8個のOに囲まれているように見えるが、1つは遠く離れていて、実質的には7配位とみなされている。

以下のことがらが明らかになった。

- (i) ルチル→baddeleyite 転移に伴って体積は約9%減少し、以前の衝撃波の実験⁴⁾と比較的よく一致する。
- (ii) ルチルではTiの配位数が6であるのに対し、baddeleyite では7と増え、一般に圧力とともに配位数が増加する傾向をみだしている。なお、物質を問わず、ルチル構造からbaddeleyite 構造への圧力による転移は初めてである。
- (iii) 今回の室温の実験では反応速度の関係で現れなかったが、ルチルはまず α -PbO₂型になることが以前の実験よりわかっている。従って、ルチル→ α -PbO₂型→baddeleyite 型がTiO₂の変態系列となる。なお、Zrと同じく常圧下での二酸化物がbaddeleyite 構造をもつHfもともにTiと同じIVa族に属しているため、この現象は“Geモデル”として理解される。これは、例えばSiO₂の高圧相スティショバイトが、同じIVb族であるGeの二酸化物GeO₂の常圧相であるルチル構造をとる現象を意味する。
- (iv) TiO₂において100GPa付近に衝撃波実験により存在が報告⁴⁾されている相は従って、ZrO₂で見出されている高圧相の可能性があり、今後の問題となる。

今回の図4(b)のパターンでは、以前のダイヤモンド・セルとレーザー加熱の組合わせの実験⁶⁾で確認されなかった低エネルギー側の弱い2本の回折線(011)と(110)が検出できたことが、結晶構造の決定の鍵となった。ダイヤモンド焼結体製の多面体アンビルを使用したことにより試料の量が増加したことと、安定で長時間の加熱が可能となって高圧相の単相が合成できた結果であることを強調しておきたい。本実験を遂行した卒業生、佐藤弘昌君に感謝します。

参考文献

- 1) H. Sato, S. Endo, M. Sugiyama, T. Kikegawa, O. Shimomura and K. Kusaba: Science, to be published.
- 2) R. G. McQueen, J. C. Jamieson and S. P. Marsh: Science 155 (1967) 1401.
- 3) T. Mashimo, K. Nagayama and A. Sawaoka: J. Appl. Phys. 54 (1983) 5043.
- 4) Y. Syono, K. Kusaba, M. Kikuchi, K. Fukuoka and T. Goto: *High-Pressure Research in Mineral Physics* (Terra Sci. Publ., Tokyo, 1987) p.385.
- 5) L. Liu: Science 199 (1978) 422.
- 6) L. C. Ming and M. H. Manghnani: *High-Pressure Research in Geophysics* (Center Acad. Publ. Japan/Reidel, Tokyo/Dordrecht, 1982) p.329.
- 7) 桐山良一、桐山秀子: 構造無機化学 I (共立全書, 昭和45年) 改訂版 p.138.