

13. TiO_2 の高温高压下における X 線回折

佐藤 弘 昌

TiO_2 は常温常圧下で rutile 構造 (空間群 $P4_2/mnm$) をとる。この構造は二酸化物、二フッ化物において代表的な構造であり、陽イオンに陰イオンが 6 配位して八面体を構成している。この構造は地球科学的には SiO_2 の高温高压相である stishovite が有名である。stishovite のさらに高温高压下での結晶構造 (post-rutile 構造) は地球科学の分野から大きな興味をもたれている。

この post-rutile 構造を探る目的から SiO_2 以外の二酸化物、二フッ化物の高压相を調べる多くの実験がなされている。 TiO_2 については 20 GPa, 1000 °C で orthorhombic 相の存在が、25 GPa, 1000 °C で hexagonal 相の存在が報告されているが高压相は明確には決定されていない。今回は高温高压下における TiO_2 の post-rutile 構造の結晶構造を決定すること及び 6-8 加圧での高温高压下での X 線回折実験の確立を目的に実験を行った。まず通常の回転対陰極型 X 線発生装置を線源として用い回折角 2θ を吸収の少ない水平面内にとる X 線回折システムを 6-8 加圧の 1,000 トンプレスに組み込んで X 線回折プレスを製作した。圧力発生にはダイヤモンド焼結体アンビルを使用した。実験はエネルギー分散法で行った。室温での実験はこの 1,000 トンプレスを使用し、また D.A.C. を使用しての角度分散法もあわせて行った。高温高压下での実験は高エネルギー物理学研究所の放射光を線源とする DIA 型キュービックプレス (MAX80) を使用した。高温は内熱式グラファイトディスクヒーターにより発生した。

室温での加圧は約 30 GPa まで行ったが、従来の報告とは異なり室温でも 10 GPa を越えた圧力で rutile 構造から高压相への相転移の開始が観察された。これは D.A.C. での実験においても確認された。高温高压下における実験は 25 GPa まで行い、20 GPa, 750 °C において高压相の単相の合成に成功した。その回折パターンは monoclinic で指数付けされた。

高压相は空間群 $P2_1/c$ に属し ZrO_2 の常温常圧相である baddeleyite 型構造であると考えられる。rutile 構造から baddeleyite 型構造への相転移に伴い約 7% の体積減少があり 20 GPa での高压相は常圧での rutile 構造に比べて約 16% 高密度な構造である。後者の値は以前 shock wave で観測されている 20% に近い。

baddeleyite 型構造は rutile 構造の 6 配位に対しより配位数の多い 7 配位であり TiO_2 の高压相として期待されていた fluorite 型構造の歪んだ構造である。