

ZrO₂ のポストコチュナイト相転移 Post-cotunnite phase transition in ZrO₂

浜根大輔^{1,*}

¹物性研究所, 〒277-8581 柏市柏の葉 5-1-51

Daisuke Nishio-Hamane^{1,*}

¹ISSP, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa 277-8581 Japan

1 はじめに

ZrO₂ は耐熱性セラミックをはじめ燃料電池や酸素センサー、宝飾品など様々な用途に用いられる重要な物質である。高圧下においては様々に相転移し、110GPa までにバデレアイト相、t-ジルコニア相、蛍石型相、OI 相、コチュナイト相が知られる。近年、計算機科学の発達により SiO₂ においてコチュナイト→Fe₂P 相への転移が 700GPa で起こること予測され、TiO₂ では 200GPa でこのポストコチュナイト相転移が実験・理論の両方で確認された。一方で ZrO₂ は 110GPa までの実験が報告されているものの、その圧力までポストコチュナイト相転移は発見されていない。本研究では実験により ZrO₂ におけるポストコチュナイト相転移へのアプローチを試みた。ここにその概要を報告する。

2 実験

バデレアイト型の ZrO₂ 粉末試料にプラチナ (Pt) を混合し、ペレット加工したものを出発試料として用いた。断熱材・圧力媒体として機能する塩化ナトリウム (NaCl) と共に、レニウムガasket内に試料を封入した。一對の 100-300μm のベベル付きダイヤモンドアンビルを使用し高圧を発生させた。所定の圧力まで加圧した後ファイバーレーザーにて両面から加熱した後、放射光 X 線回折実験を行った。

3 結果および考察

115GPa まで室温加圧した試料を 2000K で加熱したところ、生成相はコチュナイト相で先行研究と一致した。さらに 150GPa まで加圧し 2000K で加熱を行ったが変化はなく、コチュナイト相のままであった。

続く実験で 150GPa まで室温加圧し、3000K で加熱を行ったところ、コチュナイト相+Fe₂P 相が観察された。この試料を 170GPa まで加圧し 3000K で再び加熱したが、同様にコチュナイト相+Fe₂P 相で量比には変化が現れなかった。その後、減圧と加熱を繰り返し Fe₂P 相の消滅を確認したところ、初めて出現が確認された圧力を大幅に下回った約 75GPa までコチュナイト相と共存し、それ以下の圧力でようやく Fe₂P 相は消失することとなった。

さらなる実験では 200GPa まで室温加圧した後に 3000K で加熱を行ったが、生成相はコチュナイト相+Fe₂P 相であった。この試料を約 100GPa まで加熱

(~2000K) しながら減圧したが前回の実験と同様にコチュナイト相+Fe₂P 相のままであった。ここからは室圧まで加熱せずに減圧をおこなったところ、コチュナイト相+Fe₂P 相が回収できた。

コチュナイト相と Fe₂P 相の体積差を比較したところ、すべての圧力領域でわずか 0.6%ほど Fe₂P 相が小さい(つまりは高圧相)という結果だった。これは理論計算とも良く一致している。

一般的な cation-anion 多面体による構造描写において、コチュナイト相と Fe₂P 相の構造は類似性が認識しづらい。しかしながら、anion-cation 多面体による構造描写を行うことで、両者の構造比較は容易となる。コチュナイト相および Fe₂P 相の構造は OZr₄ および OZr₅ 多面体からなる hexagonal cluster の配列で記述することができる。両者を比較したところ、二つの構造はいくつかの Zr を 1/2 周期シフトさせるだけで一致することが明らかとなった。この構造の類似性による小さなエネルギー差によって、いったん出現した Fe₂P 相は本来の安定領域を大きく外れても消滅しなかったのだと考えられる[1]。

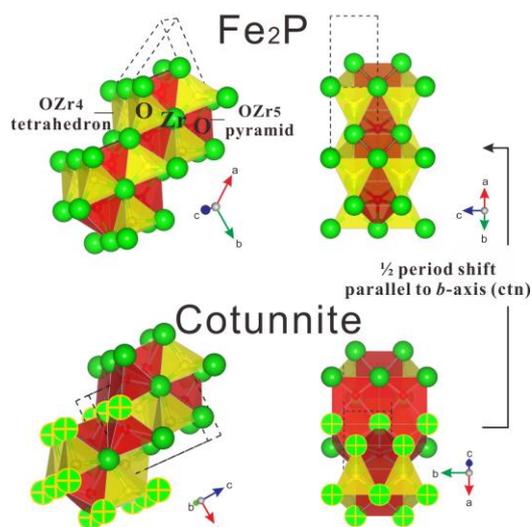


図 1. Fe₂P およびコチュナイト相の構造

参考文献

[1] D. Nishio-Hamane *et al.*, *Phys.Chem.Miner.* **42**, 385 (2015).

* hamane@issp.u-tokyo.ac.jp