

氏名	陳久華
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	総研大甲第74号
学位授与の日付	平成6年3月24日
学位授与の要件	数物科学研究科 放射光科学専攻 学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Structure analysis of the high Pressure Phases, BiIII, BiIII' and BiIV, by Synchrotron X-ray Diffraction
論文審査委員	主査教授 大隅一政 教授 岩崎博 教授 安藤正海 助教授 中島哲夫 助教授 雨宮慶幸 主任 竹村謙一 研究官 (科学技術庁無機材質研究所) 教授 下村理 (高エネルギー物理学研究所)

There have been extensive studies on high pressure structural transformations of the group Vb elements and some of sequences of the structural transformations at room temperature have been established. In phosphorus the sequence is orthorhombic  $\rightarrow$  rhombohedral (A7)  $\rightarrow$  simple cubic (SC); in arsenic rhombohedral (A7)  $\rightarrow$  simple cubic (SC) and in antimony rhombohedral (A7)  $\rightarrow$  tetragonal  $\rightarrow$  body-centered cubic (BCC). However, in bismuth there exist two high pressure phases, BiIII and BiIII', whose structures have not yet been determined. In addition, bismuth has a high pressure and high temperature phase, BiIV, on which no successful structural study was made.

In the present work, investigation was made on the crystal structures of BiIII, BiIII' and BiIV using synchrotron X-ray diffraction. In order to overcome the heavy absorption effect of bismuth, high energy synchrotron radiation emitted from the TRISTAN accumulation ring (AR) was used. A dual-dispersive X-ray diffraction (DDXD) system has been developed with the cubic-type multi-anvil apparatus MAX80. In this system it is possible to get an angle dispersive X-ray diffraction (ADX) pattern using monochromatic radiation which can be used for the structure analysis of the high pressure phases. It is also possible, by moving the first crystal of monochromator out of position, to get an energy dispersive X-ray diffraction (EDXD) pattern which can be used for quick identification of sample state and quick determination of the sample pressure. This system is equipped with a sample heater so that diffraction patterns of high pressure and high temperature phase can be obtained.

For BiIII, an ADXD pattern was obtained at 3.2GPa, in which forty-seven diffraction peaks could be identified. All the diffraction peaks could be indexed in terms of a tetragonal unit cell of  $a=0.8680\text{nm}$  and  $c=0.4248\text{nm}$ , suggesting that 10 atoms are contained in the cell. There is a systematic extinction in the  $hk0$ -type reflections which leads to the space group  $P4/n$ . Riedvelt analysis of the diffraction pattern led to the structure which can be regarded as a kind of distorted BCC structure with an average coordination number of eight.

Diffraction measurements were extended up to the pressures at which BiIII' has been claimed to form. However, no significant change in the diffraction pattern was observed, and it can be concluded that BiIII' is isostructural with BiIII.

For BiIV, an ADXD pattern was obtained at 3.8GPa and 500K with thirty-five recognized diffraction peaks. Based on this diffraction pattern, the structure of BiIV has been determined to be monoclinic with the lattice parameters of  $a=0.6577\text{nm}$ ,  $b=0.6577\text{nm}$ ,  $c=0.6464\text{nm}$  and  $\beta=120.58^\circ$ , 8 atoms being contained in the unit cell. There is a systematic extinction in the  $h0l$ -type reflections which leads the space group Pa. Riedvelt analysis of the diffraction pattern led to the structure which can also be regarded as another kind of distorted BCC structure.

Discussions are given on the applicability of the DDXD system and on the general trend of pressure-induced structural transformations in the group Vb elements. The results of the present study suggests that the post SC phase in phosphorus and arsenic is the distorted BCC structure.

(論文審査結果)

陳久華の論文は放射光 X 線回折法によってビスマスの三つの高圧相の結晶構造を決定した研究をまとめたものである。

周期律表の V b 族には四つの固体元素があるが、その中リン、ヒ素、アンチモンについては圧力を加えることによって出現する相の結晶構造が明らかにされているのに対し、ビスマスでは高圧相の構造の研究は不完全のまま残されている。これはビスマスが重元素であって、著しい吸収効果のために通常の X 線回折法が適用し難いことと、結晶構造が単純ではなく、解析が容易ではないと予想されることによる。

本研究においては高エネルギー物理学研究所のトリスタン入射蓄積リング (6.5 GeV) において透過能の大きい高エネルギー放射光が利用できることに着目し、合わせて放射光の輝度が高いことを利用して、ビスマスの高圧相の構造解析という難題に挑戦した。高圧装置としては、到達圧力値はさほど高くないが、等方性圧縮を近似的に実現し、また高圧・高温回折実験を可能にする立方体型多重アンビル装置を選んだ。そして試料の精製、圧力媒体の構成に工夫を凝らし、検出器として高感度のイメージングプレートを採用した結果、50 keV の単色放射光によってきわめて良質の回折図形を得ることに成功した。まず 3.8 GPa の圧力において得た Bi III 相の回折図形について、47本の回折ピーク的位置と強度を基に解析を行い、この相の構造は正方晶系に属し、歪んだ体心立方格子構造であると結論した。次に Bi III' 相が存在する圧力領域で回折実験を行い、この相は Bi III 相と同じ構造を持つことを明らかにした。さらに 3.9 GPa の圧力、503 K の温度において Bi IV 相の回折図形を記録し、この高圧・高温相の構造は単斜晶系に属し、別種の歪んだ体心立方格子構造であることを導き出した。

これらの研究結果は、永年の間不明のまま放置されていたビスマスの高圧相の原子配列を決定し、それによって V b 族元素の圧力誘起相転移の系列の一般則を見出すことを可能にした。

陳久華の研究は V b 族元素の高圧物理学に関する新しい重要な知見をもたらすものであり、数物科学研究科放射光科学専攻の博士学位論文としての内容に十分値すると判断した。