

Fe_{3-x}Ti_xO₄ スピネル固溶体の高圧下における粉末構造解析

Pressure-induced phase transition of Fe_{3-x}Ti_xO₄ solid solution

峰 哲郎[1]; 岡田 卓[2]; 山中 高光[3]; 永井 隆哉[4]

Tetsuro Mine[1]; Taku Okada[2]; Takamitsu Yamanaka[3]; Takaya Nagai[4]

[1] 阪大・理・宇宙地球; [2] 阪大・院理・宇宙地球; [3] 阪大・理・宇宙地球; [4] 北大院・理・地球惑星

[1] Earth and Space Sci., Osaka Univ; [2] Dep. Earth and Space Sci., Osaka Univ.; [3] Dept. Earth and Space Osaka Univ.; [4] Earth and Planetary Sciences, Hokkaido Univ.

<http://globe3.ess.sci.osaka-u.ac.jp/>

はじめに Titanomagnetites Fe_{3-x}Ti_xO₄ (0 < x < 1) は、マグネタイト Fe₃O₄ とウルボスピネル Fe₂TiO₄ 間の固溶体で、常圧では逆スピネル構造 (空間群 Fd-3m, Z=8) を取り、Fe²⁺と Fe³⁺の双方を含む。2つの陽イオンサイトがあり、Ti⁴⁺イオンは六配位席のみを占めるが、Fe²⁺と Fe³⁺は四配位席・六配位席の両方を占める。地殻での主要な磁性鉄系酸化物であるため、高圧状態における構造及び物性を理解することは、地球内部での磁性や電気伝導のメカニズムを考察していくにあたって重要である。端成分であるマグネタイト Fe₃O₄ (x=0) は、常温常圧でフェリ磁性であり、電子ホッピングによる伝導機構を持つため、工業的にも興味深く多くの研究がなされている。高圧実験では室温 24.2GPa、823K 24.0GPa で高圧相 (h-Fe₃O₄) への転移が確認されているが、その高圧相の構造については、CaMn₂O₄ 型 (Pbcm) あるいは CaTi₂O₄ 型 (Bbmm) などと一致をみていない (Fei et al., 1999; Haavik et al., 2000)。本研究ではウルボスピネル端成分 (x=1) とその固溶体組成に関して、室温における高圧下放射光 X 線回折実験を行い、各出発物質組成の相転移圧力および高圧相構造を明らかにし、2つの陽イオンサイトでの Fe²⁺と Fe³⁺の電荷移動の組成及び圧力効果といった物性と構造の関係を議論する。

実験 各出発物質組成 (現在まで x=0.1, 0.25, 1.0) の Titanomagnetite 粉末は、ヘマタイト Fe₂O₃ とルチル TiO₂ の試薬粉末を目的組成に秤量後混合し、アルゴンガス雰囲気中において 1450 °C で合成した。回収試料は、粉末 X 線回折及び SEM-EDS によって、目的組成の単一逆スピネル相であることを確認した。高圧の発生には、レバー・スプリング式ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた。ダイヤモンドのキュレット径は 350 ミクロンである。ガスケットには予め仮押しし直径 125 ミクロンの試料室穴を開けた Re 箔、圧媒体にはメタノール・エタノール・水混合液 (16:3:1) を用い、試料室内に同梱したルビーの蛍光により発生圧力を決定した。粉末 X 線回折実験は、KEK-PF BL13A 及び BL18C において、波長 0.42 Å (BL13A) 及び 0.61 Å (BL18C)、IP フィルム距離は約 150mm でおこなった。

結果 Fe₂TiO₄ (x=1) 組成では、8GPa で新たな回折ピークが出現した。この相は正方晶系で指数付け可能であった。スピネル構造の圧力転移で現在まで確認されたデータの中で最も低い転移圧であり、従来スピネル転移で考えられてきた転移機構とは異なる。更に加圧すると 15GPa で別のピークが出現し、22GPa で正方晶のピークはなくなり、高圧相のみのピークが得られた。回折パターンからこの構造はマグネタイトの高圧相 (h-Fe₃O₄) と同じものであることがわかった。脱圧により常圧にもどすと、わずかに元のスピネル相のピークが現れた。

Fe_{2.75}Ti_{0.25}O₄ (x=0.25) 組成では、21GPa において新たな回折線が出現した。これは x=1 組成において 7 GPa で観察された正方晶相ではなく、h-Fe₃O₄ 相のパターンであった。その後 42GPa までさらに加圧する間に、高圧相のピーク強度は増大していくが、スピネル相のピークも依然として残っていた。常圧にすると高圧相ピーク強度は急に減少し、スピネル相のブロードなピークが強くなる。これは、高圧相が常圧回収不可能な相であることを示唆している。

Fe_{2.9}Ti_{0.1}O₄ (x=0.1) 組成では、29GPa において新たな回折ピークが出現した。これもまた h-Fe₃O₄ 相のパターンであり、60GPa 辺りでもなおスピネル相と共存している。常圧では、スピネル相に完全にもどった。

以上をまとめると、Fe₃O₄ - Fe₂TiO₄ 系は、x=1 に近い組成では、正方晶を経て、比較的低压で h-Fe₃O₄ へ転移し、x=0 に近い組成では、正方晶は見られず、比較的 high pressure で h-Fe₃O₄ へ転移することが示された。さらにこれらの高圧相について詳しく解析した結果を示し、Fe₃O₄ - Fe₂TiO₄ 系についてより深い考察を行った。