

X線その場観察によるSnO₂高压相の状態方程式の決定

Equation of state of SnO₂ high pressure phase determined by in situ X-ray observation

小野 重明 [1], 伊藤 英司 [2], 桂 智男 [2], 内海 渉 [3], 舟越 賢一 [4]

Shigeaki Ono [1], Eiji Ito [2], Tomoo Katsura [3], Wataru Utsumi [4], Kenichi Funakoshi [5]

[1] 東大・物性研, [2] 岡大・固地研, [3] 原研・関西研, [4] 高輝度光セ

[1] ISSP, Univ. of Tokyo, [2] ISEI, [3] ISEI, Okayama Univ., [4] JAERI, [5] JASRI

Spring 8の放射光を利用して、SnO₂高压相の状態方程式を決定した。圧力条件は20 - 26ギガパスカル、温度条件は300 - 1400ケルビンである。25ギガパスカルの条件での熱膨張率を精密に決定した。

SiO₂は地球マントルを構成する主要成分であり、このSiO₂相は地球マントル条件下すなわち高压下において相転移を起こし、物性が大きくかつ不連続に変化する可能性がある。このことは地球マントルのダイナミクス、進化などの問題に大きな影響を与える可能性がある。したがって、SiO₂の高压相の相転移、状態方程式などの基本的な鉱物データを知ることは重要であるが、下部マントルに相当する圧力（100GPa以上）をマルチアンビル型高压発生装置を使用して実現することは現在の技術では困難である。そこで、本研究では、アナログ物質としてのSnO₂に注目して、X線その場観察の手法を用いてこの物質の状態方程式の決定を試みた。

実験は焼結ダイヤモンドアンビルを用いた6・8型マルチアンビル装置をSpring 8の高温構造物性ビームラインの放射光（白色光）と組み合わせて行った。アンビルの素材として焼結ダイヤモンドを用いた理由は、一般によく使われるWCアンビルよりも高い圧力を発生することが可能であるからである。我々が開発したシステムでは40GPaまでの圧力領域の実験が可能である。また、このような実験の場合、一段目アンビルにも大きな応力が加わるため、一段目アンビルの素材はWCを用いた。圧媒体にはMgO、ガスカートにはパイロフィライトを使用した。試料は筒型のレニウムヒーターを用いて加熱し、温度はW/R熱電対により測定をした。放射光からX線は強力なため、試料からの回折線はレニウムヒーターを通過したものを観察している。この場合、データの中にレニウムの蛍光線および回折線が混じってしまい、データの精度は若干落ちてしまうのが欠点である。試料からの回折線はGe-Si検出器を用いて測定し、そのデータを用いて状態方程式の決定を試みた。発生圧力は試料に混ぜ込んだAuの回折線を用い、Anderson et al.(1989)の状態方程式から決定した。出発物質にはTetragonal SnO₂に酸化マグネシウム(MgO)を混合した物を使用した。これは試料によるX線の吸収効果を抑えることを目的としている。

実験の温度圧力条件の経路は、まず最初に室温のまま20GPaまで加圧を行い、そして1100Kまで昇温をした。その後、いったん温度を室温まで下げ、再び加圧を行い、23GPaに到達した後、1400Kまで再加熱を試みた。室温のまま20GPaまで加圧しているときに、試料の一部がTetragonal相からCubic相へ相転移するのが観察された。その後の加熱過程において、試料は完全にCubic相へ転移した。これによって生成されたCubic相を用い、温度および圧力条件を変化させ、それぞれの条件での試料からの回折線を用い状態方程式等のデータを推定した。Tetragonal相とCubic相の中間の圧力条件でOrthorhombic相が存在するはずであるが、今回の実験ではこの相は観察されなかった。この理由は、Orthorhombic相が安定な圧力条件で昇温をしなかったためと考えられる。22.5GPa、300Kでの格子定数は $a=4.938(\text{Å})$ であった。この値はLiu(1978)がダイヤモンドアンビルセルを用いて得た値より0.3%ほど大きい。20GPa付近、300Kの条件でのBulk Modulus (K)は310GPaであった。今回得られたデータ数が多くないため、Bulk Modulusの圧力依存性(K')を決定することができなかった。そこで K' を仮定することにより、常温、1気圧での体積(V_0)は130.1(Å^3)程度であることが推定された。Bulk Modulusの温度依存性は大きくないと予想されるため、温度依存はないすることにより、熱膨張係数を決定することが可能である。300Kから1400Kまでの条件における熱膨張係数は25GPaでおよそ 1.47×10^{-5} と推定された。