

# Fe<sub>3</sub>-XTiXO<sub>4</sub> スピネル固溶体の組成変動に伴う伝導機構の圧力変化

## Pressure dependence of electric conductivity of the Fe<sub>3</sub>-XTiXO<sub>4</sub> spinel solid solution

# 山中 高光[1]; 永井 隆哉[2]; 升田 智之[3]

# Takamitsu Yamanaka[1]; Takaya Nagai[2]; Tomoyuki Masuda[3]

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

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

はじめに 鉄系酸化物は地球内部の電気伝導の大部分を担っており、それらの高圧下での電気的特性を詳細に理解する事は、地球内部の電気伝導のメカニズムを推論していくに当たって重要である。中でも Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 間の固溶体 titanomagnetite は常温常圧下で完全固溶体を形成し(空間群 Fd3m、逆スピネル構造)、Fe<sup>2+</sup>と Fe<sup>3+</sup>間の電子のホッピングがあるため伝導率が高く地球内部の電気伝導に大きな影響を及ぼしている。しかし、端成分 Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> は Fe<sup>3+</sup>を持たないためその伝導機構はバンド伝導へ変化している。この違いが抵抗値の圧力変化にどう影響を及ぼしているのか大変興味深い。

実験 Fe<sub>3</sub>-XTiXO<sub>4</sub> スピネル固溶体 (x=0.30, 0.56, 0.73, 0.96, 1.00) をの単結晶を還元雰囲気中で常圧高温実験で合成した。組成を変化させ単結晶 titanomagnetite の電気抵抗値を、レバー式ダイヤモンドアンビルセルを用いて常温で常圧から 10GPa の圧力領域まで直流二端子法で測定し、高圧下での伝導機構が組成によってどう変化するのかを検討した。圧力媒体は NaCl を使用し、圧録測定はルビー測光で行った。

Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> スピネルに関して PF の BL13A (I=0.4263A) で 10GPa まで高圧粉末 X 線回折実験を行った。圧力媒体にはメタノールとエタノール混合液を用いた。

結果 Ti 含有量 x=0.73 までの抵抗値は圧力と共に指数関数的に減少し、その変化の幅は組成が増えていくに従って減少していく。また、最小抵抗値に達する圧力も Ti 含有量と共に減少していく傾向が見られた。x=1.0 に近い組成のものは 2~5GPa まで線形的に減少していき、5~7GPa でその傾きが変化する。

放射光回折実験から Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> スピネルは 5.6GPa まで a=8.5352Å (0.0001GPa) から a=8.47715Å (5.36GPa) まで単調に 2% の体積圧縮が見られた。7.1GPa で対称性が立方晶から正方晶への構造相転移が確認された。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来た転移機構とは異なる。加圧とともに tetragonality が顕著になる。

<110> Cubic // <001> Tetr

<1-11> Cubic // <100> Tetr

<1-12> Cubic // <010> Tetr

の軸関係を持つトポタクティックな関係が維持されている。また実験室でマルチアンビルプレスで 12GPa まで加圧した単結晶試料をプリセッションカメラで撮影したところ対称性が立方晶スピネルに戻っていたことから、この転移は可逆的であることが判明し変位型の二次転移であると考えられる。そのため現在放射光を利用した高圧単結晶構造解析を計画している。

電気伝導度測定で Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (x=1.0) の試料に関して 5~7GPa で確認された抵抗値の傾きの変化は結晶の対称性が立方晶から正方晶へと変化する相転移による事に起因する事が明らかになった。電気伝導度の圧力変化は立方晶スピネルの方が著しく、正方晶高圧相では圧力効果は少ない。

Ti 成分が減少するにつれて電気伝導測定で見られた構造転移に基づく変化は顕著でなくなる。4 配位 (A, 43m) と 6 配位 [B, 3m] サイトを持つスピネル構造では

(Fe<sub>3+u</sub>, Fe<sub>2+1-u</sub>)[Fe<sub>2+1.0</sub>, Fe<sub>3+u</sub>. Ti<sub>2+1-u</sub>]O<sub>4</sub> 逆スピネル構造のイオン分布を持つ。従って Ti 減少に伴って A サイト内、B サイト内またはサイト間相互での Fe<sup>3+</sup>と Fe<sup>2+</sup>のイオン間での電子のホッピング伝導が増加する。この結果格子変化ばかりでなく格子-電子相互作用に基づく変化を考慮する必要がある。