



Title	地球磁性鉱物スピネル固溶体 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ の高圧相転移実験
Author(s)	岡田, 卓
Citation	大阪大学低温センターだより. 2005, 130, p. 12-13
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/10783
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

地球磁性鉱物スピネル固溶体 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ の高圧相転移実験

理学研究科 岡田 卓 (内線 5794)

E-mail: okataku @ess.sci.osaka-u.ac.jp

地球内部物質学グループ（山中高光研究室）は、地球内部条件すなわち高温高圧条件下における地球構成物質の存在形態とその変態メカニズムを明らかにし、地球内部起因諸現象の発現機構の解明を目的としている。現在私が修士一年の峰哲郎氏と共に取り組んでいるのは、地球深部における磁性や電気伝導のメカニズムの解明である。そのために地殻での主要な磁性鉱物であるスピネル固溶体* $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ について高圧状態での構造相転移・および物性変化を明らかにしようとしている。

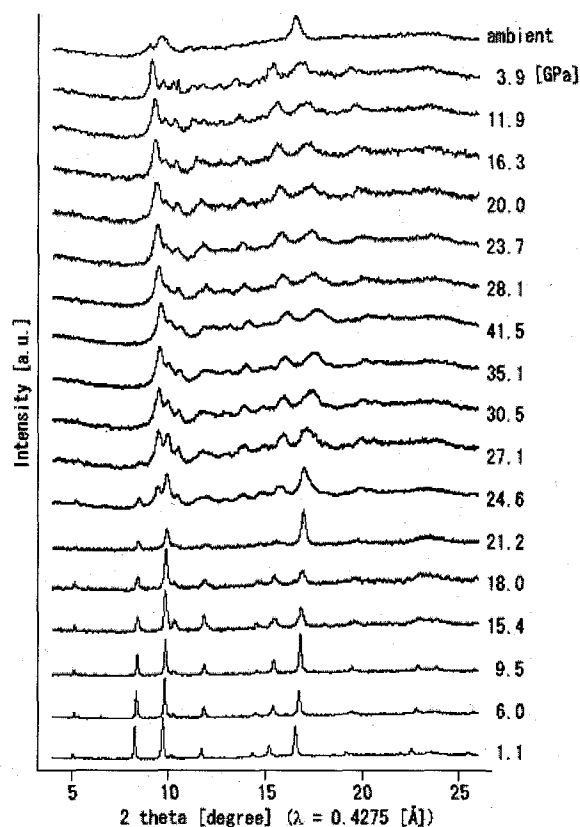
構造相転移を検出し、高圧相の構造解析を行うために我々が用いている主要な手段は、X線回折である。主にダイヤモンドアンビルセル*（以下 DAC）を用いて高圧力を発生し、高輝度な放射光 X線を DAC 中の試料に入射し、高圧力下における回折 X線を得る。DAC 中に詰める試料を出発物質（starting material）と呼んでおり、これは自分自身で合成しなければならない。市販の試薬粉末を秤量混合し、既知の相平衡図*を参考にし、常圧にて高温電気炉合成もしくは大容量マルチアンビル型高圧発生装置を用いて高圧高温合成を行う。その後、目的の化学組成の単一相ができているのか確認するために、エネルギー分散型化学組成分析装置付き走査型電子顕微鏡（SEM-EDS）を用いて観察・分析を行う。この EDS 装置冷却のために低温センターの液体窒素を使用させていただいている。出発物質が目的組成でないならば、この後に得られる実験データは意味の無いものになってしまうので、この確認は重要である。このような過程を経て、出発物質ははじめて DAC に封入・加圧され、放射光施設へと運ばれる。

今回の対象物質である $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ は、 Fe_3O_4 マグネタイトと Fe_2TiO_4 ウルボスピネル間の固溶体で、常圧ではスピネル構造を取り、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の双方を含む。それぞれの固溶体構造において 2 つの陽イオンサイトがあり、単純に整数型でイオン半径のサイズ効果、結晶場安定化エネルギーを考慮すると、スピネル構造 $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ では $^{\text{IV}}(\text{Fe}^{3+}_{1-x}, \text{Fe}^{2+}_x)^{\text{VI}}(\text{Fe}^{3+}_{1-x}, \text{Fe}^{2+}_x, \text{Ti}^{4+}_x)\text{O}_4$ のような陽イオン分布が考えられる。 Fe_3O_4 マグネタイトは、室温では 30 GPa、900 K では 22 GPa で高圧相に相転移することが報告されている（Fei et al., 1999; Haavik et al., 2000）。 Fe_2TiO_4 ウルボスピネルとの固溶体組成も、地球マントルにおける高圧状態ではスピネル構造を維持できなくなると予想される。また、常圧でフェリ磁性*であるが、構造相転移による磁性転移が考えられる。

放射光回折実験は高エネルギー加速器研究機構・フォトンファクトリー・BL13A 及び BL18C に

*この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

おいて行っている。 $\text{Fe}_{2.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$ ($x=0.25$) 組成試料を室温にて加圧及び減圧した際に得られた回折パターンの変化を図に示す。1.1GPa ではスピネル構造の理想的な回折パターンが観察されている。その後加圧に伴って、回折ピークは回折角 2θ の高角度側へシフトする。すなわち結晶中の回折面間隔 d 値が小さくなっていく。そして24.6GPa において高压相の新たな回折ピークが出現する。これは圧力誘起構造相転移が起こったことを示す。41.5GPa までさらに加圧する間に、高压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る。これは室温での加圧のため熱エネルギーを与えていないことによる。脱圧中3.9GPa までは高压相のピークが強度を保って存在しているが、常圧にすると高压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の強度以下になる。



これは、高压相が常圧回収不可能な相であることを示している。

我々はこの他にも、 Fe_3O_4 — Fe_2TiO_4 固溶体系列組成の高压下での回折パターン変化を収集しており、興味深い高压相関係を得つつある。これらの実験結果を基に、磁性や電気伝導度という地球内部物質学としてはユニークな切り口から地球の内部構造を制約していきたいと考えている。

用語説明

固溶体

2つ以上の元素または化合物が混合する場合、1つの成分の原子や分子が他の成分の構造の中に入り込んで、平衡状態では単一相をなす固体混合物。

構造相転移

温度や圧力などの変化に伴って、等しい化学組成のまま、結晶構造などが不連続に変化すること。

ダイヤモンドアンビルセル

2個の単結晶ダイヤモンドを対向させ、その間に金属板ガスケットを挟み、ガスケット中の穴に入れた試料を加圧する装置。

相平衡図

ある組成の系内で、その周囲と平衡に存在する相の数とその組成、各相の相対量を、温度、圧力、組成などを座標として表した図。

フェリ磁性

結晶格子中の磁気モーメントを持ったイオンが互いに2つの等価な副格子に分かれずに、磁気モーメントの相殺が不完全となり、その結果強磁性体の性質を持つもの。