

Zn スピネル化合物に関する高圧構造相転移の系統的研究

Systematic study of high-pressure structural phase transitions in Zn-spinel compounds

遊佐 齊^{1,*}, 亀卦川卓美²

物質・材料研究機構, 〒305-0044 つくば市並木 1-1

Hitoshi Yusa^{1,*} and Takumi Kikegawa²¹National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan²Institute of Materials Structure Science, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

AB₂O₄ スピネルの高温高圧下におけるポスト相は、MgAl₂O₄ (鉱物名スピネル) にみられるような、単純酸化物への分解反応、もしくは、代表的な高圧高密度構造の ABO₃ ペロブスカイト・イルメナイト相と、それを組成的に補完する単純酸化物相という分解転移様式 (例えば Mg₂SiO₄ における MgSiO₃ ペロブスカイト + MgO) がよく知られる。その一方で、AB₂O₄ 組成を保ったまま、高密度構造に転移する様式 (CaFe₂O₄ 型、CaMn₂O₄ 型、CaTi₂O₄ 型) も近年数多く報告されてきている (例えば[1])。これらはいずれも構造中に BO₆ 配位多面体フレームワークによるトンネル型のカラムを持つことから類縁構造として括られている。最近では、このカラムがイオンの導電経路として注目を集め、LiMn₂O₄ 等でも高圧相として存在し、固体イオニクス分野からも注目を集めている[2]。さらに、近年これらの構造の派生構造として modified ludwigite (mLD) 型への相転移もクローズアップされている (例えば、MgAl₂O₄ における Mg₂Al₂O₅ (mLD) + Al₂O₃ 転移[3])。本研究では、スピネルの二価イオンを Mg²⁺ から Zn²⁺ に置き換えたスピネル化合物 (ZnAl₂O₄ および ZnGa₂O₄)、および ZnIn₂O₄ 組成について、ポストスピネル相を探索するとともに、高温高圧構造相転移の系統的シーケンスの確立をおこなうことを目的として、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) による高圧下 X 線その場観察実験をおこなった。

2 実験

ZnGa₂O₄ および ZnAl₂O₄ の合成は、各酸化物粉末を定比に混合し、各々 1000°C, 1200°C において大気圧下で 24 時間焼成しておこなった。合成相はいずれも立方晶スピネル型構造の単相であることを確認した。ZnIn₂O₄ については、スピネル構造が存在しないため、定比酸化物混合物を出発試料とした。それぞれの粉末に微量の金粉末を混合し DAC に封入し加圧した。物質・材料研究機構のファイバーレーザー加熱により、高圧下試料をアニール後、放射光 X 線回折実験を KEK AR-NE1 で実施した。

3 結果および考察

ZnGa₂O₄ は、30GPa 付近でのレーザー加熱により ZnO (岩塩型) + Ga₂O₃ (コランダム型) に分解を開始した。また、58 GPa 以上において、分解相は再結合し、斜方晶で指数の付く構造が出現した。CaFe₂O₄ 型、CaMn₂O₄ 型および CaTi₂O₄ 型の構造を中心に検討をおこなったところ、空間群 *Cmcm* の CaTi₂O₄ 型が回折線を最も良く説明することが確認できた (図 1)。以前の報告では、室温下の実験で、55 GPa 以上において CaMn₂O₄ 型 (空間群 *Pnma*) の構造が報告されている[3]。しかしながら、回折データはブロードかつ未反応相も多いため、相を確定するための証拠としては問題があった。加えて、第一原理計算による研究は、CaMn₂O₄ 型と CaTi₂O₄ 型のエネルギー差は非常に小さいことを示唆している[4]。よって、本研究で得られたアニールされた回折データの解析に基づく CaTi₂O₄ 型の相決定は妥当であると考えられる。ZnAl₂O₄ については 20GPa 付近で、ZnO (岩塩型) + Al₂O₃ (コランダム型) の分解相となった後、55 GPa を超えたところで、2000K 程度に加熱すると CaTi₂O₄ 型構造に転移した。分解相を経由せずに、68 GPa まで加圧した場合は、およそ 3000 K で加熱したところ CaFe₂O₄ 構造も出現した。

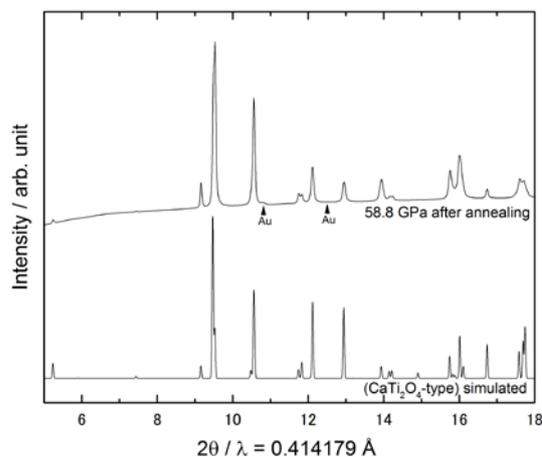


図 1 : ZnGa₂O₄ の CaTi₂O₄ 相の粉末 X 線回折パターンと、シミュレーションの比較。

前者の構造への転移は 75 GPa でも確認されているので、 CaFe_2O_4 構造への転移は高温側でのみ起きるのかもしれない。 ZnIn_2O_4 については、酸化物分解相のまま、各々の酸化物構造が高密度化するのが観察された。以上、明らかになった相転移シーケンスを図2にまとめる。

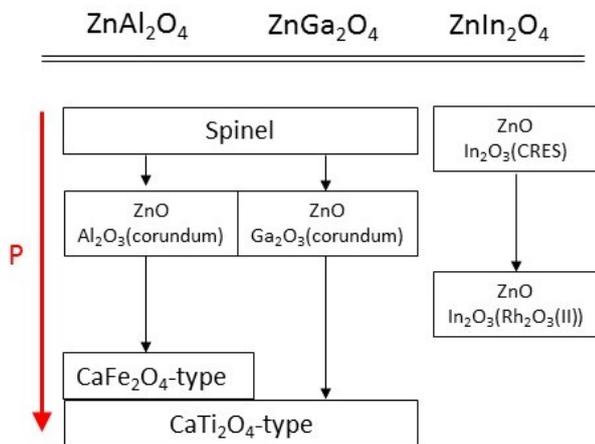


図2 : ZnM_2O_4 (M=Al, Ga, In) の高温高压相転移シーケンス。

4 まとめ

Znスピネル化合物について高温高压相転移実験をおこなった結果、 ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 とも酸化物に分解したのち、より高压で、 CaTi_2O_4 相へ再結合することが観察された。また、 ZnAl_2O_4 については CaFe_2O_4 相も出現することも確認された。一方、 ZnIn_2O_4 組成については、高压下でスピネル相も CaTi_2O_4 相も確認されなかった。今後、計算科学と連携して、本高压相の系統性について、陽イオン半径との相関から考察する予定である。

謝辞

一部の実験は、SPring-8 BL10XUでも追試をおこなった。この場を借りてお礼申し上げます。

参考文献

- [1] T. Yamanaka *et al.*, *Am. Minerals.* **93**, 1874 (2008).
- [2] K. Yamaura *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9448 (2006).
- [3] D. Errandonea *et al.*, *Phys. Rev.* **B79**, 024103 (2009).
- [4] S. López *et al.*, *Phys. Rev.* **B79**, 214103 (2009)

* yusa.hitoshi@nims.go.jp