

# 高圧下でのスピネル構造におけるヤーン・テラー効果 The Jahn-Teller-effect on the spinel structure at high pressure

興野 純<sup>1,\*</sup>, 中本有紀<sup>2</sup>, 坂田雅文<sup>3</sup>

<sup>1</sup>筑波大学生命環境系, 〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1

<sup>2</sup>大阪大学極限量子科学研究センター, 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3

<sup>3</sup>岡山大学エネルギー環境新素材拠点, 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1

Atsushi Kyono<sup>1,\*</sup>, Yuki Nakamoto<sup>2</sup>, and Yasufumi Sakata<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

<sup>2</sup>KYOKUGEN Center for Quantum Science and Technology under Extreme Conditions Osaka Univ),

<sup>3</sup>Research Center of New Functional Materials for Energy Production, Storage, and Transport, Okayama University)

## 1 はじめに

上部マントルの主要構成鉱物であるカンラン石は、地下 400-660 km のマントル遷移層で、変形スピネル構造からスピネル構造に変化する。スピネル構造は、一般式  $AB_2X_4$  で表され、正四面体配位の A 席と正八面体配位の B 席に、アルカリ金属から遷移金属まで幅広い元素を取り込むことができ、非常に高い構造許容性を持つ。ヤーン・テラー効果を示す遷移金属には、 $Cu^{2+}$ をはじめ、 $Fe^{2+}$ ,  $Ti^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ 等が知られているが、これらの遷移金属も、リングウッドイト( $Fe_2SiO_4$ )や、マグネタイト( $Fe_3O_4$ )、ウルボスピネル( $Fe_2TiO_4$ )、クロマイトスピネル( $FeCr_2O_4$ )、キュプロスピネル( $CuFe_2O_4$ )等の A, B 席に占有されている。しかし、スピネル構造は面心立方最密構造であるため、スピネル構造のままではヤーン・テラー歪みは起こらない。圧力が増加しポストスピネル相に変化してはじめて発現する (Kyono et al. PCM 2012)。したがって、スピネル構造におけるヤーン・テラー効果は、地球内部のスピネルーポストスピネル相転移の観点からも興味深い問題である。

## 2 実験方法

本研究では、 $Cu^{2+}$ のヤーン・テラー効果に着目して、キュプロスピネルの圧力実験を行った。はじめに、 $CuO$ ,  $Fe_2O_3$ を混合し、酸素雰囲気中で  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ で3日間加熱した。合成試料からキュプロスピネルの良質な単結晶を選び薄片を作成し EPMA を行った。分析の結果、化学組成は  $Cu^{+}_{0.23}Cu^{2+}_{0.53}Fe^{3+}_{2.24}O_4$ であった。EPMA 試料から単結晶を切り出し、ルビー片と共にメタノール・エタノール・水の混合液でガasket内封入し、KEK PF BL-10Aにて高圧単結晶 XRD 測定を実施した。測定は、 $P = 0.0, 1.8, 2.7, 4.6\text{ GPa}$ で行った。

## 3 結果と考察

図 1 に、キュプロスピネルの単位格子体積の圧力依存性を示す。圧力が 2.7 から 4.6 GPa の間の領域で体積変化曲線に明らかな不連続性が確認された。このことから、キュプロスピネルはこの圧力領域で立方晶系から正方晶系へ相転移している可能性が示唆された。Birch-Murnaghan 状態方程式から求めたキュプロスピネルの体積弾性率は、 $K_0 = 178\text{ (3) GPa}$ であった。これは、磁鉄鉱( $K_0 = 182\text{--}186\text{ GPa}$ )や、ウルボスピネル( $K_0 = 185$

GPa)、クロマイトスピネル( $K_0 = 209\text{ GPa}$ )よりもわずかに小さい値であり、このことは、キュプロスピネルが相対的に低い圧力領域においてスピネルーポストスピネル相転移が発生することと調和的な結果であると考えられる。

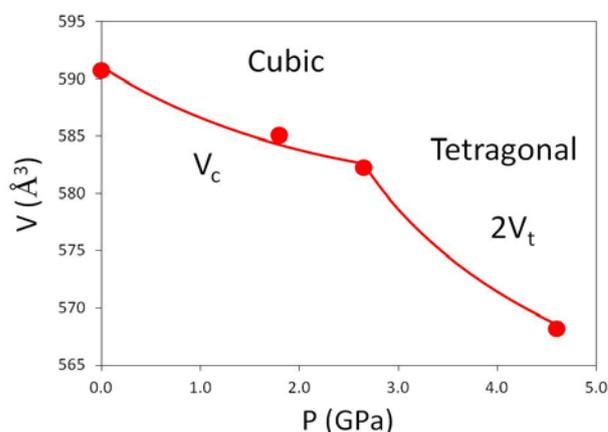


図 1: 単位格子体積の圧力依存性

スピネル構造内におけるヤーン・テラー効果は、これまでに数多くの研究がなされている。結晶場理論から、スピネル構造においてヤーン・テラー効果を示す遷移金属イオンには、四面体配位子場、八面体配位子場の両方でヤーン・テラー効果が活性になる  $Cu^{2+}$ や(例えば  $CuFe_2O_4$ ,  $CuCr_2O_4$ )、四面体配位子場でヤーン・テラー効果を示す  $Ni^{2+}$ (例えば、 $NiCr_2O_4$ )、八面体配位子場でヤーン・テラー効果を示す  $Mn^{3+}$ (高スピン)(例えば  $ZnMn_2O_4$ )などが知られている。これらのヤーン・テラー効果による配位多面体の歪みによって、スピネル構造では立方晶系から正方晶系に構造変化する。本研究におけるキュプロスピネルの格子定数の圧力変化を図 2 に示す。圧力実験の結果、キュプロスピネルの立方晶系から正方晶系への構造変化後の格子定数は、 $c/a < 1$  になることが解った。これは、ウルボスピネル( $Fe_2TiO_4$ )や、クロマイトスピネル( $FeCr_2O_4$ )の圧力実験によって観察されるヤーン・テラー効果と同様の結果であった。しかしながら、低温実験によって観察されるヤーン・テラー効果は、格子定数の変化は、その反対の  $c/a > 1$  ( $a$  軸方向収縮,  $c$  軸方向伸長)になる。さらに、キュプロスピネル

やウルボスピネル、クロマイトスピネルの低温実験の結果も、 $c/a > 1$  の構造変化を示すことがこれまでの実験から知られている。したがって、圧力誘起によるヤーン・テラー効果は、低温において誘起されるヤーン・テラー効果と配位子場に及ぼす影響が異なる可能性が示唆された。

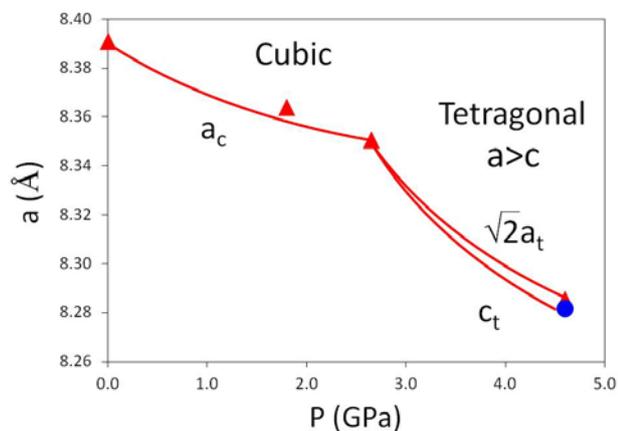


図 2: 格子定数の圧力依存性

単結晶構造解析の結果、キュプロスピネルの B 席はすべて  $\text{Fe}^{3+}$  で占有されるのに対し、A 席は  $\text{Cu}^{2+}$  と、わずかな  $\text{Cu}^+$ 、残りの  $\text{Fe}^{3+}$  によって占有されていることが席占有率の精密化から判明した。  $\text{Cu}^{2+}$  が四面体配位子場に占有されるときは、  $\text{Cu}^{2+}$  はヤーン・テラー効果を示すことが明らかであることから、この構造相転移も A 席の配位環境の歪みが誘起していると考えられる。 図 3 に、正方晶系に構造変化後の A 席内の結合角と最高占有分子軌道(HOMO)を示す。結晶構造解析と分子起動計算の結果、正四面体に発生した歪みによって、O-Cu-O 結合角が正四面体角の  $109.47^\circ$  から  $108.6^\circ$  に減少した理由は、O-Cu-O 角の間の結合性軌道の形成であると考えられる。

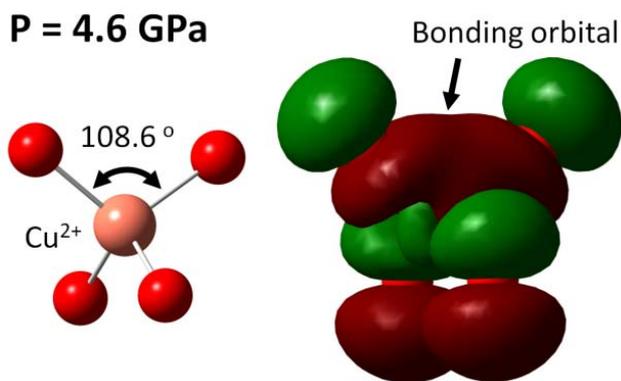


図 3: 四面体席(A 席)の結合角と電子軌道