

Ti₂O₃の高温・高圧相転移

片桐聖智、八木健彦、浜根大輔（東大物性研） 丹羽健（名大院工）

1. はじめに

多くの A₂O₃ 型酸化物がコランダム型構造をとることが知られており、その地球科学的な重要性から多くの実験的・理論的研究が行われてきた。Fe₂O₃[1] や Al₂O₃[2] などに代表される A₂O₃ 型酸化物においてポストコランダム相の探究が行われ、Rh₂O₃()型構造が提案されている。現在まで A₂O₃ 型酸化物において、それ以外の構造を持つポストコランダム相は報告されていない。また、更なる高圧相としては CaIrO₃ 型構造が報告されており、最近では理論研究において Al₂O₃ が CaIrO₃ 型構造に相転移した後、370GPa 程度において更なる高圧相 U₂S₃ 型構造に相転移することが予測されている[3]。

Ti₂O₃ も多くの A₂O₃ 型酸化物と同様に常圧下でコランダム型構造をとる。しかし、高圧研究は 5GPa 程度までしか行われおらず[4]、ポストコランダム相は明らかにされていない。今回、コランダム型 Ti₂O₃ のポストコランダム相の探索のため、高温・高圧実験を行った。その結果、新しいポストコランダム相として U₂S₃ 型構造に類似の Th₂S₃ 型構造への相転移が約 20 GPa で起きることを発見したので報告する。

2. 実験方法

出発試料となるコランダム型 Ti₂O₃ は TiO₂ と Ti 粉末を 3:1 で混合し、真空中で 1000 °C・35 時間加熱し合成した。圧力発生装置にはレーザー加熱式ダイヤモンドアンビル装置を用い、X 線回折実験を Photon Factory BL-13A にて行った。圧力決定にはルビー蛍光法を用い、圧媒体兼断熱材として NaF を用いた。

3. 結果

コランダム型 Ti₂O₃ を約 20GPa まで加圧した後、2000K 程度で加熱することにより Rh₂O₃()型とは異なる新しい相への相転移を観測した。また、この相が約 40GPa でも安定であり、常圧下まで回収可能であることも観察された。X 線パターンの指数付けと消滅則から、この相が空間群 *Pnma*、常圧下では $a=7.824(2)$, $b=2.8502(1)$, $c=8.1209(3)$, $V=181.10(1)$ Å³ の単位格子を持つことが分かった。同じ空間群と類似の軸比を持つ Th₂S₃ 型構造を仮定し、リートベルト解析を行ったところよく収束した。

コランダム型構造では Ti は 6 配位であるが、Th₂S₃ 型構造では 7 配位に変化する。1 モル当たりの体積を比較すると約 20GPa において相転移前後で 12%程度の体積減少が起こり、出発試料と回収試料の 1 気圧での体積では 16%程度の差がある。これまで報告されている A₂O₃ 型酸化物のコランダム - Rh₂O₃()型構造相転移の体積減少はたかだか数%であるのと比較すると、明らかに大きな体積減少を示している。本研究において Ti₂O₃ が Rh₂O₃()型構造より高密度な相である Th₂S₃ 型構造に相転移することが示された。

Reference

- [1] Ono et al., *J. phys. Chem. Solid.* **65**, 1527(2004)
- [2] Ono et al., *Earth. Planet. Sci. Lett.* **246**, 326(2006)
- [3] Umemoto and Wentzcovitch., *P. Natl. Acad. Sci. USA.* **105**, 6526(2008)
- [4] McWhan and Remeika., *Phys. Rev.* **B2**, 3734, (1970)