

2011B1449

BL10XU

## チタン酸塩化合物の高圧高温相転移 High Pressure and Temperature Phase Transition of Titanate

浜根 大輔  
Daisuke Hamane

東京大学物性研究所  
Institute for Solid State Physics of the University of Tokyo

巨大岩石型惑星深部に存在する  $\text{MgSiO}_3$  や  $\text{CaSiO}_3$  の存在様式を理解するためにチタン酸塩をアナログに高圧高温実験を行った。 $\text{FeTiO}_3$  を出発物質にして、約 85 GPa、2500 K までにイルメナイト相(約 0-20 GPa)、ペロブスカイト相(約 20-30 GPa)、 $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  型  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  相 + OI 型  $\text{TiO}_2$  相(約 30-44 GPa、高温側)、ウスタイト型  $\text{FeO}$  相 + OI 型  $\text{TiO}_2$  相(約 30-44 GPa、低温側)、ウスタイト型  $\text{FeO}$  相 + 斜方晶系  $\text{FeTi}_3\text{O}_7$  相(約 44 GPa 以上)が出現し、さらに約 170 GPa、2000 K 以上の条件で新たな相が出現することが判明した。

キーワード：  $\text{FeTiO}_3$ 、スーパーアース、高圧相転移

### 背景と研究目的：

近年までの高圧地球科学の最大の研究目的は、地球深部の構造とそれに対応する鉱物構成を解き明かすことにあった。そしてその目的を達するべく行われた技術開発と研究の成果として、地球の核マントル境界条件におけるポストペロブスカイト相の発見<sup>[1]</sup>、地球中心核の実験的再現<sup>[2]</sup>など重要な結果が相次いで報告されるようになる。そしてこれらの結果を受けて地球深部の描像はほぼ明らかとなり、地球と同様な岩石質な惑星の深部を理解するための基礎が整ったといえる。そして、最近では天体観測技術のめまぐるしい進歩を得て、地球と同様に岩石質でありながらも地球の数倍以上の質量を持つ巨大な惑星（スーパーアース）の存在が観測・報告されるようになってきており、その内部構造の理解にも科学的な関心が向けられている<sup>[3]</sup>。スーパーアースにおける内部環境は地球を遙かにしのぐ圧力・温度条件であり、その深部構造や鉱物構成を議論するには、地球深部の研究で得られた成果を基にして、数百万気圧(GPa)・数千ケルビン(K)における珪酸塩物質の存在様式をまずは理解する必要がある。

地球深部で最も主要な珪酸塩物質である  $\text{MgSiO}_3$  は下部マントル条件でペロブスカイト相として存在し、最下部マントル(D''層)では  $\text{CaIrO}_3$  型のポストペロブスカイト相へ相転移する。そして、スーパーアース深部のような超高压条件においてはさらなる高密度相への相転移が期待されるが、実験的に再現可能な圧力には限界がある。そのため本研究では、 $\text{MgSiO}_3$  と同様に高圧条件でペロブスカイト相をもつ  $\text{MgSiO}_3$  よりも低い圧力で相転移するチタン酸塩物質に着目し、その相転移から超高压下における  $\text{MgSiO}_3$  の存在様式を理解する試みを進めており、徐々に成果が得られてきている<sup>[4]</sup>。その一環として本研究課題では、高圧下でのチタン酸塩、特に  $\text{FeTiO}_3$  の存在様式を検討した。

### 実験：

イルメナイト構造の  $\text{FeTiO}_3$  を出発物質とし、それを数十  $\mu\text{m}$  のディスク状に圧縮した。圧縮した出発物質を同じくディスク状に圧縮した  $\text{NaCl}$  で挟み込み、仮押したレニウムガasketに空けた約 30  $\mu\text{m}$  の穴にそれらを封入した。内径 100  $\mu\text{m}$ 、外径 300  $\mu\text{m}$  のベベル付きダイヤモンドアンビルを対向に配置した対称型ダイヤモンドアンビルセル（以下、DAC）内に、試料が封入されているレニウムガasketを設置し、荷重をかけて試料室内に高圧力を発生させた。また、ファイバーレーザーを、ダイヤモンドを通して両側から試料に照射することで、試料中の Fe をレーザー吸収体として高温を発生させた。

放射光 X 線回折実験は SPring-8 の BL10XU において行われた。イメージングプレートおよび CCD を利用して、高圧下その場の X 線回折パターンを取得した。30 keV に単色化された X 線(波

長  $0.414 \text{ \AA}$ )を約  $15 \text{ \mu m}$  にしぼり試料に照射した。得られた二次元 X 線回折パターンは IPAnalyzer を用いて一次元化した<sup>[5]</sup>。実験中の圧力は試料と同封された NaCl の格子体積から状態方程式を用いて決定した<sup>[6]</sup>。

### 結果および考察：

DAC 内に封入された試料を室温で高圧まで加圧した後に、ファイバーレーザーにて高温を発生させ、約  $85 \text{ GPa}$ 、 $2500 \text{ K}$  までの条件にて生成相を得た。X 線回折パターンは加熱前・中・後で取得し、この圧力・温度までに  $\text{FeTiO}_3$  には以下の(分解)相が出現することが明らかとなった(図 1)：イルメナイト相(約  $0\text{-}20 \text{ GPa}$ )、ペロブスカイト相(約  $20\text{-}30 \text{ GPa}$ )、 $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  型  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  相 + OI 型  $\text{TiO}_2$  相(約  $30\text{-}44 \text{ GPa}$ 、高温側)、ウスタイト型  $\text{FeO}$  相 + OI 型  $\text{TiO}_2$  相(約  $30\text{-}44 \text{ GPa}$ 、低温側)、ウスタイト型  $\text{FeO}$  相 + 斜方晶系  $\text{FeTi}_3\text{O}_7$  相(約  $44 \text{ GPa}$  以上)。

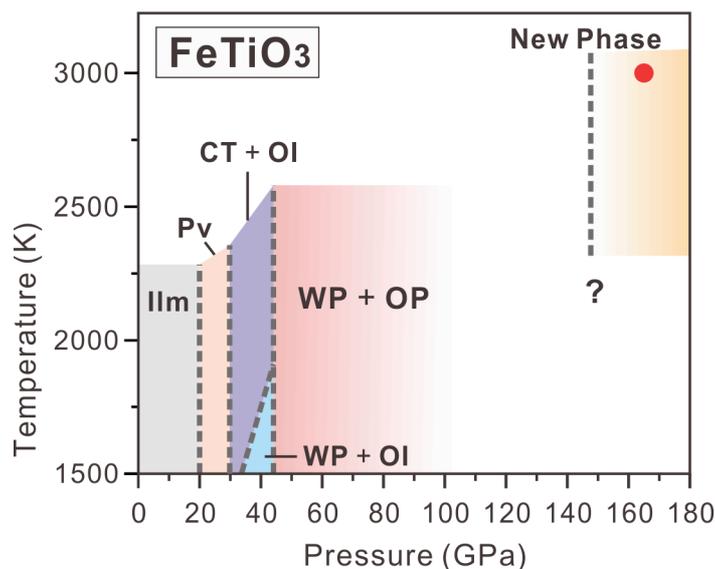


図 1.  $\text{FeTiO}_3$  の高圧高温相関係。Ilm、イルメナイト相；Pv、ペロブスカイト相；CT、 $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  型  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  相；OI、OI 型  $\text{TiO}_2$  相；WP、ウスタイト型  $\text{FeO}$  相；OP、斜方晶系  $\text{FeTi}_3\text{O}_7$  相。約  $170 \text{ GPa}$ 、 $3000 \text{ K}$  で新規相が見いだされた。

さらなる  $\text{FeTiO}_3$  の存在様式を模索するために、引き続き高圧高温実験を行った。DAC 内に封入された試料を室温下で約  $166 \text{ GPa}$  まで加圧し、X 線回折パターンを測定した(図 2a)。 $2\theta = 9.5\text{-}10.5^\circ$  の領域においてはほぼ非晶質を示すブロードな回折ピークが確認されたほか、試料と同時に封入した NaCl の B2 型を示す回折ピークが観察された。また、ガasketに使用した Re(レニウム)に由来する回折ピークもわずかに観察された。この試料に対してファイバーレーザーを両サイドから照射して約  $2000 \text{ K}$  で加熱を行ったが、加熱中および加熱後の X 線回折パターンはわずかに新しい回折ピークを示したが、全体的にはブロードのままであった。

次にこの試料に対し再度ファイバーレーザーを照射し、約  $3000 \text{ K}$  で加熱を行った。約  $3000 \text{ K}$  での加熱中に測定した X 線回折パターンからはブロードなピークは消え、結晶相を示す鋭い回折ピークが成長した。加熱中の X 線回折パターンは室温に戻した試料からの X 線回折パターンと相違はなく、生成相には室温-高温での対称性の変化が無いことを示している。図 2b に  $172 \text{ GPa} \cdot 3000 \text{ K}$  加熱後、室温条件において観察した X 線回折パターンおよび生成相の  $d$  値を示す。この生成相は  $80 \text{ GPa}$  以下までに確認されている高圧高温相、近年発見された  $\text{Fe}_2\text{P}$  型  $\text{TiO}_2$  相<sup>[7]</sup>や各種  $\text{FeO}$  高圧相、ならびに理論予測されている  $\text{ABO}_3$  型化合物のポスト-ポストペロブスカイト構造<sup>[8]</sup>のいずれにも該当しない新規相であった。新規相を単相と仮定すると斜方晶系で指数付けができ、 $a = 12.513(7) \text{ \AA}$ 、 $b = 7.392(4) \text{ \AA}$ 、 $c = 2.216(2) \text{ \AA}$ 、 $V = 207.9(2) \text{ \AA}^3$  を得た。

続いて新規相を常圧・室温まで回収し X 線回折パターンを取得したが、新規相由来の X 線回折パターンは非常に弱く、また NaCl とも重なっていたため、NaCl を除去した後に再度 X 線回折パターンを取得した(図 2c)。常圧へ回収された新規相の回折ピークは数が少なく対称性の絞り込みができなかったが、少なくとも立方晶、正方晶、六(三)方晶では極端に大きな格子を仮定しない限り指数付けはできない。いずれにしても、常圧室温へ回収された新規相の X 線回折パターンは、

高圧下の X 線回折パターンを低角側へのシフトでは一致しないため、新規相は減圧時に相転移したとみなすことができる。

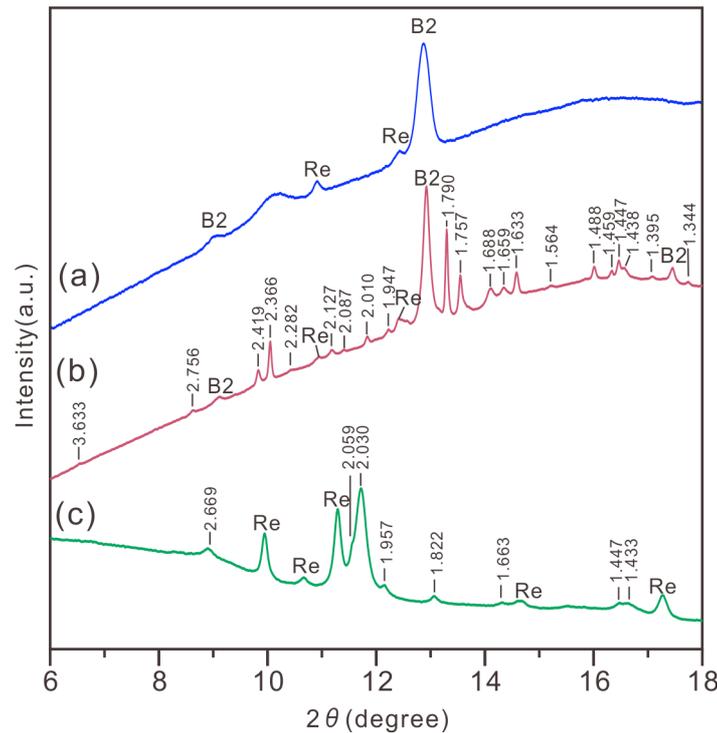


図 2. FeTiO<sub>3</sub> の X 線回折パターン。166 GPa・加熱前の室温(a)、172 GPa・3000 K 加熱後の室温(b)、高圧から常圧・室温へ回収し NaCl を除去(c)。B2、NaCl-B2; Re、Rhenium。数字は新規相の  $d$  値(Å)を示す。

FeTiO<sub>3</sub>系においてこれまでに見つかった最も高密度な相は 44 GPa 以上で出現するウスタイト型 FeO 相 + 斜方晶系 FeTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 相で(図 1)、新規相はそれよりも高圧相なのでこの格子体積だと Z 数は 7 以上と考えられる。低圧で出現する斜方晶系 FeTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 相が FeO<sub>7</sub>、TiO<sub>8</sub>、TiO<sub>9</sub> の配位多面体が持つことから、新規相の結晶構造は同等以上の高配位多面体から構成されると考えられる。現在、結晶構造モデルを模索しているが、適切な結晶構造はまだ得られていない。

スーパーアースに代表される巨大岩石型惑星深部で MgSiO<sub>3</sub> や CaSiO<sub>3</sub> は、Mg(Ca)O + SiO<sub>2</sub> へ分解すると理論予測されている<sup>[9]</sup>。一方で FeTiO<sub>3</sub> をアナログにした実験的研究では、2/3FeO + 1/3FeTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> への分解のほうが FeO + TiO<sub>2</sub> よりも高密度になることをすでに明らかにしている<sup>[4]</sup>。その上で今回さらに高密度な相の存在が見いだされたことで、巨大惑星深部で MgSiO<sub>3</sub> や CaSiO<sub>3</sub> が取り得る新たな存在様式の可能性が示された。

#### 今後の課題：

FeTiO<sub>3</sub> を研究することで 2/3FeO + 1/3FeTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> という様式があることや、それよりも高圧にさらに新たな相が出現することを示すことができた。FeTiO<sub>3</sub> を MgSiO<sub>3</sub> に代表されるような ABO<sub>3</sub> 型化合物アナログとして考えると、FeTiO<sub>3</sub> に出現する様々な相や相転移系列の詳細を明らかにすることはスーパーアースに代表される巨大惑星の深部を理解するための重要な手がかりとなるだろう。

#### 参考文献：

- [1] M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, Y. Ohishi, *Science* **304**, 855 (2004).
- [2] S. Tateno, K. Hirose, Y. Ohishi, Y. Tatsumi, *Science* **330**, 359 (2010).
- [3] D. Valencia, D.D. Sasselov, R.J. O'Connell, *Astrophys. J.* **656**, 545 (2007).
- [4] D. Nishio-Hamane, M. Zhang, T. Yagi, Y. Ma, *Amer. Mineral.* **97**, 568 (2012).

- [5] 瀬戸雄介、浜根大輔、永井隆哉、佐多永吉、高圧力の科学と技術 **20**, 269 (2010).
- [6] T. Sakai, E. Ohtani, N. Hirao, Y. Ohishi, *J. Appl. Phys.* **108**, 084912 (2012).
- [7] H. Dekura, T. Tsuchiya, Y. Kuwayama, J. Tsuchiya, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 045701 (2011).
- [8] K. Umemoto, R.M. Wentzcovitch, *Rev. Mineral. Geochemis.* **71**, 299 (2010).
- [9] T. Tsuchiya, J. Tsuchiya, *PNAS* **108**, 1252 (2011).

©JASRI

---

(Received: July 1, 2014; Early edition: September 30, 2014; Accepted: January 16, 2015;  
Published: February 10, 2015)