ダイヤモンドアンビル法を主体と するキューバ鉱相変化の観察

Phase change of cubanite studied
with diamond anvil cell

池田 正清 (Masakiyo Ikeda)*

石井 努 (Tsutomu Ishii)*

宮本 欽生 (Yoshinari Miyamoto)*

久米 昭一 (Shoichi Kume)*

Abstract

A diamond anvil cell was used to investigate the phase relations between low and high temperature phases of cubanite and also between high pressure polymorph and the above-stated phases. Initial slope of low-high temperature phase boundary is about 200°C/GPa, showing a good coincidence with the reported value. Compressions of both low and high temperature phases produce a high pressure modification isostructural with troilite. The conversion accompanies an increase in density of 23%. This compaction is induced by a change of coordination numbers of anions surrounding cations from 4 to 6. The dense phase reverts to high temperature phase but not to low temperature. No significant difference was seen in heat capacities of low and high temperature phases. This implies the structural resemblance between two phases. The change of enthalpy accompanied with the transformation between low and high temperature phases was mainly attributed to the order-disorder transitions of both magnetic and ionic configurations in the lattice.

1. はじめに

かつて登山家の目標が未登頂の山の征服にあったように、鉱物合成を志向する者はこれまで合成に成功していない鉱物に対して、最大の関心を抱く。斜方晶キューバ鉱 (CuFe_2S_3) はこの対象の中心に大きく位置づけられるが、これまで目的達成に払われた努力は主に熱処理あるいは水熱条件下での実験に向けられて来た (荏木, 1972)。

われわれはこれに圧力という別の要素を導入した実験を試みた結果、斜方晶相の作製は果せなかったが、トロイライトおよび NiAs 型高圧相の存在を確認した (Miyamoto *et al.*, 1980; 宮本ら, 1980)。この実験の途上、低温相である斜方晶相が高温で安定な立方晶あるいは高圧相に転移する温度・圧力条件もあるていど明らかになった。これらの実験では高温・高圧処理後、急冷して試料をとり出してから生成相の同定をおこなう方法をとったが、変

* 大阪大学教養部

化の様相をさらに詳しく正確に調査するため、加熱加圧を同時に進めながら、構造変化をその場観察できるダイヤモンドアンビルセルを試作した。ここではえられた結果の一部ならびに物性測定の結果を紹介する。

2. 実験

i) 試料 低温相の試料として河守鉱山産のものを使用した。合成用出発原料としては純度99%以上の高純度の銅・鉄金属粉およびイオウ粉を1:2:3.3のモル比に混合し、十分攪拌した。イオウは逃散性を考慮し、過剰に加えられた。混合粉末は圧縮してペレット状とし、シリカチューブに真空封入して400°C・1日仮焼後、750°Cに昇温して2日間反応後、急冷した。高压相は天然産低温相および合成高温相を六面体加圧装置 (Osugi *et al.*, 1964) によって処理して得られた。生成物は顕微鏡で均一相であることを確認し、X線粉末回折で目的物であることを同定した。

ii) ダイヤモンドアンビルセル アンビル加圧部は塩田ら (1981, 1982) によってすでに発表されたものを使用した。加圧先端部には 0.8mm ϕ のダイヤを用いた。ガスケット材には0.1~0.25mm 厚さのステンレスまたは U-700 合金を用い、中心部を 0.2~0.5mm ϕ に穿孔した。

受光スリットは従来内径 1.12mm のステンレス製パイプが使用されてきた。このスリットでは回折 X 線のごく限られた部分しか利用出来ず S/N の高い回折パターンを得るためには、一晚以上露光しなければならなかった。5GPa 以上の圧力発生にはガスケット径を 0.2 mm以下にしなければならず、そのために試料量も少なくなり、S/N 比はさらに悪くなる。露光時間延長にも限界があるため、今回新たに第1図に示されるような受光スリットを考案した。このスリットは回折 X 線を線状に切りとる形になっており、これで11.3mm ϕ の X 線検出窓を有効に利用出来るようになった。この改良により同一条件でのカウント数は約20倍に向上した。スリットの切り口は厳密にはだ円のわん曲であるが、計算によりだ円の曲率円のそれで近似し得た。ガスケットには絶縁耐熱性接着剤を塗布してからニクロム 箔 を貼付け、これに通電することによって試料を加熱した。測温は C-A 熱電対をアンビル先端に取付けておこなった。

その概略を第2図に示す。圧媒体にはメタノール/エタノール=1/4 混合液を用いた。発生圧力の検定はルビーの蛍光 R_1 線の加圧シフト (Barnett *et al.*, 1973) を用いておこなった。加熱による R_1 線のシフトは加圧と独立として取扱った (Wunder *et al.*, 1981)。

X 線回折には Ge 固体検出器によるエネルギー分散方式を採用した。加熱実験の場合には

第1図 受光スリット

第2図 高压発生部と加熱用ヒーター
(ダイヤモンドアンビルセル)

温度平衡に達した後(約20分後), 測定を開始した。

iii) 示差走査熱量計(DSC) DSC を使った熱容量測定は, 少量の試料でも精度よく行える(O'Neil, 1966) ので, 本実験に適した装置であった。

iv) 磁気測定 帯磁率の測定は高温相について, Faraday 法によりおこなった。標準物質としては Mohr 塩を使用した。

3. 結果および考察

第3図は種々の温度・圧力条件で得られた実験結果をまとめたものである。5GPa 付近で

第3図 高压加熱下での生成状態図

O: 低温相

C: 高温相

H: トロイライト型相

H+Py: トロイライト型相—オウテツ鉱型相共存(Miyamoto *et al.* 1980)

加熱を行なうと、低温相からトロイライト型高压相の回折像へと変化し、加圧加熱下での高压相転移がより直接的に確認できた。

実験的に求めた図3の P-T 生成図は限られた時間内で求めたものであり、必ずしも熱平衡状態にあるとはいえないが、低温相領域は室温付近で大きく高压側に広がっていることが認められる。

低温相—高温相間の相境界線の初期勾配を求めると $-200^{\circ}\text{C}/\text{GPa}$ となる。荻木 (1972) は転移温度の圧力変化を $-100\sim 400^{\circ}\text{C}/\text{GPa}$ と報告しており、本実験の結果と一致する。また室温より 200°C までの比較的低温部において低温相—トロイライト型相間および高温相—トロイライト型相間境界は下方に凸状の曲線で示される。これは前回 (Miyamoto *et al.*, 1980) の報告よりも精密化された結論であり、その場観察により始めて明確にされる結果として注目される。

第4図に 4.8GPa 室温及び 153°C での回折像を示す。(114) と (121) の回折線は一部重なり合っているものとみなされる。 6GPa 以上の高压領域で NiAs 型構造に相転移し得るかどうかを確かめるため、室温で 7.8GPa まで圧を上げ X 線回折を行なった。(102) 回

第4図 高压下での低温相およびトロイライト型・NiAs 型高压相回折パターン

折ピークの形は対称的であり、シングルピークとみなされる。またトロイライト型の特徴ピークである (121) に相当するピークはみられず各ピークは NiAs 型として指数づけが可能であった。トロイライト, NiAs 型の理想構造では陽イオンサイトは同等であることから、銅・鉄イオンの秩序配列は考えにくい。

トロイライト型高压相は単位格子中に12個の $\text{Cu}_{1/3}\text{Fe}_{2/3}\text{S}$ なる分子が存在すると考えられる。これからトロイライト型高压相の密度は 4.98Mg/m^3 と計算される。低温相・高温相と比べ、23%程度密度が増加する。この密度増加は大きい、これは陽イオンがすべて四配位から六配位に変化したことに起因すると考えられる。実際この高压相の密度は、トロイライトのそれ (4.84Mg/m^3) と大差なく、従って構造的にも無理がないと言える。

このような高压相転移は Fe-S 系鉱物にも予想される。Takeno ら (1970) は湿式合成法により $50^\circ\text{C} \cdot 1$ 気圧においてセンアエン鉱構造を持つ FeS の準安定相 ($a=5.42\text{Å}$, 計算密度 3.68Mg/m^3) の存在を確認した。この物質を加圧すると、より高い配位数を持つ 1C ジリュウテツ鉱 (計算密度 4.8Mg/m^3) に転移すると期待される。ジリュウテツ鉱は NiAs 型構造であるので、予想される転移に類似したものとなり、転移に際してキューバ鉱の場合以上の密度増加 ($\sim 30\%$) を示すはずである。

200°C 以上の高压分解領域で生成した六方晶 (トロイライト型) の格子定数はトロイライト型高压相のそれより若干大きい値となる。この理由はオウテツ鉱の析出に伴って Fe, S イオンがぬけたために格子が多少ふくらんだことによると考えられる。

第5図は今回得られた高温相・低温相の熱容量曲線を示す。図から見られるとおり、高温相・低温相の間には実験的に検出できるほどの熱容量の差は認められない。両相とも陽イオンはSの四面体サイトに入り、陰陽両イオン間の最近接距離も近い値をとるという構造上の類似を考慮すれば、格子熱容量の差のないことは容易に理解される。低温相の高温相への転移は、513K から起こり始め 550K 付近まで続く緩慢なものである。転移に伴うエンタルピー変化は 16kJ/mole 前後である。この値は溝田 (1978) による報告値よりやや大きい。

第6図に高温相キューバ鉱の逆帯磁率の温度変化をしめす。測定温度範囲では常磁性であり、直線的に変化している高温側の勾配より求めた有効ボーア磁子数は7.6となった。また漸近キュリー温度が負をしめすことから、チッ素温度以下で反強磁性的配列をしめすものと

第5図 高温相および低温相の熱容量曲線

第6図 高温相の逆帯磁率の温度変化

思われる。

一般に相境界ではエンタルピー変化， エントロピー変化をそれぞれ， ΔH ， ΔS とすれば

$$\Delta H = T \cdot \Delta S \text{——①}$$

が成立する。 ΔS は格子・配置・磁気エントロピー等の寄与の和であらわすことができ， それに対応して①より各々の項のエンタルピー変化が見つめれる。低温相から高温相への転移に伴い， イオウの充てんが六方最密から立方最密と変化するのと同時に， $\text{Fe} \cdot \text{Cu}$ イオンの配列が秩序状態から無秩序状態へと変化する。

さらに磁氣的性質にも変化がみられる。まず金属イオンの秩序—無秩序配列にともなうエントロピー変化・エンタルピー変化は， 低温相では 1mole 当り $2N$ 個の Fe イオン位置と N 個の Cu イオン位置に各イオンが分配され， 高温相になると $3N$ 個の位置に無秩序分布すると考えると， それぞれの上限の変化量は次のようにあらわされる。

$$\Delta S_{\text{conf}} = k \cdot \ln \frac{3N!}{2N! \cdot N!} = R(3 \ln 3 - 2 \ln 2)$$

$$\Delta H_{\text{conf}} = T_0 \cdot \Delta S_{\text{conf}} = 8.2 \text{ kJ/mole}$$

なお， 転移温度 T_0 は転移の初期温度 513K を選んだ。 ついで， 磁氣的变化による寄与について考えてみる。 低温相については， Fe イオンは 2 価・3 価で高スピン状態にあり， 200℃ 付近まで， 磁気モーメントは反強磁性的配列から少し傾いた弱い強磁性状態にあり， 200℃ 付近で帯磁率が急激に小さくなることが Sawada ら (1962) や Townsend ら (1973) によって報告されている。

高温相では， Fe^{2+} ， Fe^{3+} の高スピン状態でスピンのみの寄与と仮定して計算した有効ボーア磁子数

$$P = (5.92^2 + 4.90^2)^{1/2} = 7.68$$

と実験値 7.6 がよく一致することから， Fe イオンは低温相と同じ 2 価・3 価の高スピン状態であるとみなされる。 またこの相は磁気転移点が 77K 以下になっていると考えられることから， 室温ではすでに完全な常磁性状態にあると思われる。 低温相から高温相への結晶相転

移時に生ずる帯磁率の急激な減少 (Townsend *et al.*, 1973) もやはり, 金属イオンの配置の無秩序化にともなっておこると考えられることから, 一次的な磁気相転移とみなされる。単純なモデルであるが, 結晶相転移点以下では磁気スピンは完全秩序状態にあり, 転移点以上では完全に無秩序状態になると仮定した場合の磁気エントロピー変化・エンタルピー変化は次式であらわされる。

$$\Delta S_{\text{mag}} = 2R \ln(2 \cdot \frac{3.2}{2} + 1) = 2.87R$$

$$\Delta H_{\text{mag}} = T_0 \cdot \Delta S_{\text{mag}} = 12.3 \text{ kJ/mole}$$

ここでスピンの値 $S = 3.2/2$ は低温相の中性子回折より得られた Fe イオンの平均磁気モーメント $3.2 \mu_B$ (Wintenberger *et al.*, 1974) から求めた。これらの値は磁気エントロピー・エンタルピー変化の上限を与えるもので, 実際には Townsend ら (1973) の報告にみられるように室温以上で低温相の帯磁率にわずかの増加傾向がみられることから, 転移温度 T_0 以下ですでにある程度の磁気モーメントのゆらぎが生じているとみなされ, その寄与を考慮すると ΔS_{mag} , ΔH_{mag} は各々以下のように減少すると思われる。

$$\Delta S_{\text{mag}} = 2.87R - \delta$$

$$\Delta H_{\text{mag}} = 12.3 - \Delta$$

ここで δ , Δ は磁気モーメントのゆらぎによる寄与で現時点での定量は困難である。格子変化のエントロピー・エンタルピーへの寄与については先に述べたように低温相・高温相間にエネルギー的に大差はないと考えられるのでこの寄与は小さいと考えられる。従ってこれらの寄与によるエンタルピー変化は

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_{\text{conf}} + \Delta H_{\text{mag}} + \Delta H_{\text{lattice}} \\ &\simeq 8.2 + 12.3 - \Delta \leq 20.5 \text{ kJ/mole} \end{aligned}$$

と見つめることができる。 ΔH の測定値, 16.4 kJ/mole はこの条件を満足していることから, この転移の潜熱の大部分は磁気的及び金属イオンの配置の無秩序化によっていると考えられる。

次に熱容量のふるまいについて考えてみる。両相とも高温での格子熱容量は $18R$ ($3R \times 6$ 原子, $151 \text{ kJ/mole} \cdot \text{K}$) ていどと見つめられるが, 低温相・高温相とも, これより高い値をしめしている。低温相では先に述べたように弱い強磁性状態にあって, 転移温度以下で少し磁気モーメントのゆらぎが生じており, その熱容量への寄与が考えられるが, 高温相ではすでに常磁性状態であるため同様の寄与は考えにくい。

差の一部は定積熱容量から定圧熱容量への補正項 $TV\beta^2/\kappa$ (T : 温度; V : モル体積; β : 熱膨張率; κ : 圧縮率, $\sim 5.5 \text{ kJ/mole} \cdot \text{K}$) で説明されるが, 残りが何に起因するかは不明である。

高圧相經由による低温相合成は残念ながら成功しなかった。低温相—高温相転移のエンタルピー変化の大部分は陽イオン分布の無秩序化とそれによる磁気転移に伴うものとみなされる。このことは陽イオン分布の無秩序化が転移点直下で生ずるとする Putnis (1977) の電子顕微鏡観察とも矛盾しない。彼によれば立方晶構造での陽イオン分布の秩序化は幾何学的に生じ得ず, CuFe_2S_2 と CuFe_3S_4 に分解してしまう傾向が強い。高圧相の陽イオン分布も秩序化しているとは考えにくく, 従って高圧相を常圧相に戻した場合, 格子エネルギー的に安定な S の立方最密充填構造である高温相に戻ってしまうのであろう。

文 献

- Barnett, J. D., Block, S. and Piermarini, G. J. (1973): An optical fluorescence system for quantitative pressure measurement in the diamond-anvil cell, *Rev. Sci. Instr.*, **44**, 1—9.
- Miyamoto, Y., Ishii, T., Kume, S. and Koizumi, M. (1980): A new polymorph of cubanite, CuFe_2S_3 . *Mat. Res. Bull.*, **15**, 907—910.
- 宮本欽生, 石井努, 田窪宏, 久米昭一, 小泉光恵 (1980): キューバ鉱に予想される高圧相転移, 鉱物学雑誌, **14** 特別号 2 号, 410—416.
- 溝田忠人 (1978): DSC によるキューバ鉱の相転移熱および比熱の測定, 日本鉱物学会講演要旨集, **61**.
- O'Neill, M. J. (1966): Measurement of specific heat functions by differential scanning calorimetry. *Anal. Chem.*, **38**, 1331—1336.
- Osugi, J., Shimizu, K., Inoue, K. and Yasunami, K. (1964): A compact cubic anvil high pressure apparatus. *Rev. Phys. Chem. Japan*, **34**, 1—6.
- Putnis, A. (1977): Electron microscope study of phase transformations in cubanite, *Phys. Chem. Minerals*, **1**, 335—349.
- Sawada, M., Ozima, M. and Fujiki, J. *Geomag. Geoelectr.*, **14**, 107—112.
- 塩田浩平, 宮本欽生・小泉光恵・久米昭一 (1981): Mg_2GeO_4 の相変化とその圧力依存性, 日化誌, **1981** 1542—1547.
- 塩田浩平, 宮本欽生, 田窪宏, 久米昭一, 小泉光恵 (1982): Ge カンラン石 Mg_2GeO_4 のスピネル相転移, 岩鉱誌, 特別号 3 号, 189—194.
- 荻木浅彦 (1972): キューバ鉱の転移に関する熱的研究, 山口大学工学部研究報告, **22**, 263—272.
- Takeno, S., Zoka, H. and Niihara, T. (1970): Metastable cubic iron sulfide—with special reference to mackinawite, *Am. Mineral.* **55**, 1639—1649.
- Townsend, M. G., Horwood, J. L. and Goselin, J. R. (1973): On the weak ferromagnetism of orthorhombic CuFe_2S_3 , *Can. J. Phys.*, **51**, 2162—2165.
- Wintenberger, M., Lambert-Andron, B. et Roudaut, E. (1974): Détermination de la structure magnétique de la cubanite par diffraction neutronique sur un monocristal, *Phys. Stat. Sol.* (a) **26**, 147—154.
- Wunder, S. L. and P. E. Schoen (1981): Pressure measurement at high temperatures in the diamond anvil cell, *J. Appl. Phys.* **52**, 3772—3775.

(昭和57年11月17日 受理)