

(Ca_{1-x}Sr_x)TiO₃ ペロブスカイトの単結晶構造解析による高圧構造変化

Single-crystal structure analyses of (Ca_{1-x}Sr_x)TiO₃ perovskite solid solution under high pressure

山中 高光[1]

Takamitsu Yamanaka[1]

[1] 阪大・理・宇宙地球

[1] Dept. Earth and Space Osaka Univ.

CaSiO₃ ペロブスカイトがマントル物質のCa イオン含有相として着目されている。ペロブスカイト固溶体のイオンの組成変動によっても対称性が異なるが、圧力変動による構造相転移はまだ確認されていない。(Mg_{1-x}Fe_x)SiO₃ とイオン半径比が類似している (Ca_{1-x}Sr_x)TiO₃ について構造相転移について考察を行った。SrTiO₃(立方晶) と CaTiO₃(斜方晶) の中間相で斜方晶 正方晶 立方晶に構造が変る。単結晶構造解析によって固溶体構造の組成変動を、またダイヤモンドアンビルを用いて中間組成の高圧構造変化を調べた。t(騒乱因子)、席体積とvoid体積の圧力変化、体積圧縮率についても検討行なった。

1. はじめに

マントル物質である CaSiO₃ ペロブスカイトがCa イオン含有相として着目されて久しい(Mao et al., 1989) このEOSは(Yagi et al., 1989; Wang, et al., 1996; Shim et al., 2000)によって議論されてきた。しかし常温常圧でこの試料は安定に存在しないため単結晶構造解析は行なわれていない。一般にペロブスカイトの結晶構造相転移は昇温と共に斜方晶(Pbnm) 正方晶 (I4/mcm) 立方晶(Pm3m) に変化することが知られている(Redfern, 1996; Liu and Liebermann, 1993)。ABO₃ 固溶体の A(A=Mg, Ca, Sr, Ba, etc) または B(B=Si, Ge, Ti, etc)陽イオンの組成変動によっても対称性が異なる。一方圧力変動による構造相転移はまだ十分には確認されていない。本研究では (Mg_{1-x}Fe_x)SiO₃ とイオン半径比が類似している (Ca_{1-x}Sr_x)TiO₃ 構造について組成変動と圧力変動の両面から考察を行った。端成分である SrTiO₃ は立方晶で CaTiO₃ は斜方晶である。High-pressure transformations of ダイヤモンドアンビル (DAC) を用いた CaTiO₃ の高圧実験では斜方晶からの構造転移は 10GPa まで確認できなかった。(Xiong et al. (1986); Ross and Angle, 1999)

2. 実験

(Ca_{1-x}Sr_x)TiO₃ の固溶体の単結晶 (x=0.0, 0.2, 0.5, 0.6, 1.0) を TiO₂ をフラックスとして 1650 °C, 24H 溶解後 5 °C/H の徐冷速度で合成した。プリセッションカメラ, EPMA で試料の結晶度, 均質性, 組成評価を行った。まず初めに常温常圧で単結晶構造解析によって構造が変る固溶体組成について検討を行なった。また CaTiO₃ (x=0.0) と, (Ca_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ (x=0.6) については 10GPa までの高圧構造解析を行った。Meril-Basset 型 DAC をより高圧発生可能に改造した DAC を 4 軸回折計に搭載して回折強度測定を行なった。圧力媒体メタノール: エタノール: 水 = 16:3:1 の混合液, ガウケットには SUS を用いた。X線源として回転対陰極強力 X線, または放射光を (SPring-8, BL02B) 利用した。

3. 実験結果

最小二乗による構造精密化を行なった結果, 信頼度因子 R 値は各々3%以内の精度に解析された。X=0.6 (Ca_{0.4}Sr_{0.6})TiO₃ では非常に立方晶に近くなる。X> 0.6 の領域で正方晶として Imcm と Pmbm の空間群の可能性があり。Sr 組成の増加と共に TiO₆ 八面体の tilting angle は減少するが, 席体積は徐々に増加する。これ倭イオン半径サイズ効果と考えられる。また tobs(observewd tolerance factor) (tobs=(A-X)/ 2(B-X)) は徐々に 1 に漸近する。Ca(Ti_{1-x}Si_x)O₃ ペロブスカイトには B サイトの陽イオン秩序型構造が報告されている。Leinenweber et al., 1997)。しかし本実験では (Ca_{1-x}Sr_x)TiO₃ において, Ca, Sr イオンの A サイト中での秩序配列を示す長周期構造や回折線の散漫散乱の存在は確認されなかった。

CaTiO₃ (x=0.0) と, (Ca_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ (x=0.6) のそれぞれ 6GPa までの高圧構造解析実験結果から 6 配位 8 面体の B-O 距離の収縮は均等では無く, 一層立方晶対称から離れる傾向がある。A

サイト体積の方が B サイト体積より圧縮されやすい。tobs, site volume と void space volume の圧力変化, 体積圧縮率についても検討行なった。