

酸素欠陥を伴う Al-MgSiO<sub>3</sub> ペロブスカイトの NMR 測定と格子定数決定NMR measurement and lattice parameter determination of Al-containing MgSiO<sub>3</sub> perovskite

# 糞谷 浩[1], Jonathan F. Stebbins[2], 赤荻 正樹[3], Alexandra Navrotsky[4]

# Hiroshi Kojitani[1], Jonathan F. Stebbins[2], Masaki Akaogi[3], Alexandra Navrotsky[4]

[1] 学習院大・理・化学, [2] スタンフォード大・地球環境, [3] 学習院大・理, [4] カリフォルニア大・デビス

[1] Dept. of Chemistry, Gakushuin Univ., [2] Geological and Environmental Sci., Stanford Univ., [3] Dept. of Chem., Gakushuin Univ., [4] UC Davis, Chem. Eng. and Materials Sci.

MgSiO<sub>3</sub>-MgAlO<sub>2.5</sub> 系の高圧高温実験から、Mg/Si 比が 1 より大きな Al 含有 MgSiO<sub>3</sub> ペロブスカイトの存在が示されてきた。そのようなペロブスカイトの EPMA 測定において、酸素 3 個を基準とした時に陽イオンの総和が 2 を超えるという観測事実は、酸素欠陥の可能性を示唆する。しかしながら、酸素欠陥を直接的に示す証拠はまだ報告されていない。また、酸素欠陥が生じた場合、結晶構造に何らかの影響を与えられ考えられるが、それがどのようなものであるのかはまだ明らかにされていない。そこで、本研究では、酸素欠陥の直接的証拠となる Al<sup>3+</sup>周囲の酸素の配位環境を知るために NMR 測定を行い、さらに XRD 測定によりペロブスカイト構造への酸素欠陥の影響を明らかにすることを試みた。

NMR 測定用および X 線回折法による格子定数決定用の試料は、学習院大学理学部設置の川井式マルチアンビル高圧発生装置を用いて合成された。NMR 測定用の試料合成は、MgSi<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> 組成を持つ MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> の混合物を 27 GPa, 1873 K で 3 時間保持することにより行われた。また、格子定数決定用の試料は、MgSi<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> および 0.9MgO.95SiO<sub>2</sub>.95Al<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> + 0.1SiO<sub>2</sub> の組成を持つ MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> の混合物を 27 GPa, 1873 K または 2073 K で 3-6 時間保持して合成された。回収試料は、X 線回折法によりペロブスカイトの単一相であることが確認され、EPMA によりその組成が測定された。NMR 測定はスタンフォード大学設置の装置を用いて行われた。測定に用いられた試料は、5 回分の高圧合成で準備された合計 1.4 mg の多結晶体である。少量の試料であることから感度を上げる必要があったため、<sup>27</sup>Al の NMR スペクトルは 14.1 Tesla と 18.8 Tesla という高磁場で測定された。格子定数決定には、学習院大学理学部設置の粉末 X 線回折装置(Rigaku RINT-2500V, Cr K-alpha, 45 kV, 250 mA)を使用した。高圧合成された多結晶体ペロブスカイト試料は、液体窒素で冷却した後破碎して粉末状にされた。X 線回折測定は、2theta=20-140 度の範囲においてステップ 0.02 度、計数時間 10 秒/ステップで行われた。

本研究による NMR 測定の結果を Stebbins et al. (2001) による Mg<sub>0.95</sub>Si<sub>0.95</sub>Al<sub>0.103</sub> ペロブスカイトの NMR スペクトルと比較すると、ケミカルシフトが約 15 ppm のところに Stebbins et al. (2001) では見られなかった新たなピーク(5 配位サイトによるものと考えられる)が観測された。また、ケミカルシフト約 -20 ppm のピーク(8 配位サイトに帰属)がケミカルシフト 5 ppm のピーク(6 配位サイトに帰属)に対して示す相対強度は、Stebbins et al. (2001) のスペクトルに比べて低下していた。これらから、ノンストイキオメトリー的組成を持つペロブスカイトでは、同量の Al をチェルマック置換したペロブスカイトに比べ 8 配位サイトに存在している Al の存在量が少ないことや、また酸素欠陥により 5 配位になっていると予想されるサイトの存在が示された。

MgSi<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> の出発組成から合成されたペロブスカイトの格子定数は、a=4.7783(18), b=4.9351(8), c=6.9142(22) angstrom と決定された。一方、Mg<sub>0.95</sub>Si<sub>0.95</sub>Al<sub>0.103</sub> ペロブスカイトの格子定数は、a=4.7796(11), b=4.9370(5), c=6.9141(7) angstrom と得られた。これら 2 つの比較より、特に、酸素欠陥を含むペロブスカイトの b 軸がチェルマック置換による酸素欠陥を持たないペロブスカイトのものよりも小さいことが明らかとなった。さらに、2073 K で合成された MgSi<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> ペロブスカイトの X 線回折パターンの解析から、(020) の回折ピークに相対強度の低下が見られた。よって、酸素欠陥が生じることにより、b 軸に対して垂直な面上で何らかの異常をもたらすような原子配置の変化が起こっていることが予想される。

## Reference

J. F. Stebbins, S. Kroeker, D. Andrault, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 615-618, 2001.