

高温高压下における CaSiO₃-CaTiO₃ ペロブスカイトの相関係と構造変化Phase relations and structure variations of CaSiO₃-CaTiO₃ perovskites under high pressure and high temperature

泉 宏之[1], 藤野 清志[1], 小森 豊久[1], Kaushik Das[1], 富岡 尚敬[2], 大西 市朗[3], 久保 敦[4], 桂 智男[4], 伊藤 英司[4]

Hiroyuki Izumi[1], Kiyoshi Fujino[2], Toyohisa Komori[1], Kaushik Das[1], Naotaka Tomioka[3], Ichiro Ohnishi[4], Atsushi Kubo[5], Tomoo Katsura[6], Eiji Ito[7]

[1] 北大・理・地球惑星, [2] 神戸大・理・地球惑星, [3] 神大・理・地球惑星, [4] 岡大・固地研

[1] Earth and Planetary Sci., Hokkaido Univ, [2] Divi. of Earth and Planetary Sci., Hokkaido Univ., [3] Earth & Planetary Sci., Kobe Univ., [4] Earth and Planetary Sci., Kobe Univ, [5] ISEI, Okayama Univ, [6] ISEI, Okayama Univ., [7] ISEI

1. はじめに

CaSiO₃ は高温高压下で立方晶または擬似立方晶ペロブスカイト構造を取り, 実際に下部マンツルの主要な構成鉱物と考えられている. 一方, CaTiO₃ は高温高压から常温常圧にいたる広い範囲でおおむね斜方晶ペロブスカイト構造を取り, しばしば MgSiO₃ ペロブスカイトのアナログ物質として用いられている. 従って, 高温高压下における CaSiO₃-CaTiO₃ 系ペロブスカイトの相関係と構造変化を調べることは, Ca-ペロブスカイトの結晶化学を考える上で興味あるとともに, 下部マンツルにおける CaSiO₃ ペロブスカイトの陽イオン置換や構造変化を考える上で大きな参考になる. 今回, この CaSiO₃-CaTiO₃ 系におけるペロブスカイトの相関係と構造変化を, マルチアンビルセルとレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル (DAC) による高温高压実験と放射光 X 線回折および分析電顕で調べたので, その結果について報告する.

2. 実験

マルチアンビルセル実験は, 岡山大学固体地球研究センターにおいて, CaSiO₃-CaTiO₃ 系のガラスと一部結晶の混合物を出発物質に用いて, 5.7-13.2 GPa, 1773 K で行った. また, レーザー加熱 DAC 実験は, 北大の当研究室でガラスを出発物質に用い, YLF レーザーによる両面加熱で約 30 GPa, 1800 K で行った.

それぞれの高压合成実験の生成物を, 高エネルギー研およびスプリング 8 での放射光 X 線回折と微小部 X 線回折および分析透過電顕で調べた. 分析電顕用の薄膜作成には, イオン研磨のほか, イオン研磨による薄膜表面からの元素の選択的損失を避けるため, 樹脂に埋め込んだ試料をダイヤモンドナイフで切削するウルトラマイクローム法も用いた. 分析電顕観察には, 日本電子の JEM-2010 分析透過電顕を用いた.

3. 結果と考察

マルチアンビルセル実験の生成物の解析からは, 1773 K では 12.5 GPa 以上で CaSiO₃-CaTiO₃ 系の全域でペロブスカイト相のみの存在が確認された. 常圧への回収試料の電子線回折パターンから, CaTiO₃ から CaSiO₃ が約 40 モルパーセントまでは斜方晶 (Pbnm) ペロブスカイトのパターンが, また CaSiO₃ が約 40 モルパーセントから約 65 モルパーセントまでは CaSiO₃ 立方晶ペロブスカイトの約 2 倍の格子定数を持つダブルペロブスカイト構造 (Fm3m) で指数付けはできるが面心格子の消滅則を破るパターンが見られた. これら, 面心格子より低対称のパターンにはいくつかのタイプが見られたが, それらのタイプと組成との間には特に相関は見られなかった. また, CaSiO₃ が 65 モルパーセントより CaSiO₃ よりでは, 回収試料は非晶質であった. また, この系で組成の異なる 2 相共存領域は見出されなかった.

一方, レーザー加熱 DAC 実験からは, 放射光による高温高压その場 X 線回折で, 中間組成領域ですべて偶数かすべて奇数の反射のみからなる面心格子のダブルペロブスカイト構造が認められた. しかし, 同試料を室温に下げると偶数と奇数の混じった反射を示すようになった.

以上の分析電顕と放射光 X 線その場観察実験の結果から, この系の中間組成領域には高温高压下で面心立方格子のダブルペロブスカイト構造が存在するが, この構造は室温に急冷される過程で Si と Ti の秩序化が起き, より低対称の単純立方格子に変わってしまうことが推察される.