

ペロブスカイト構造の AB₃ 高圧相の生成エンタルピーと熱力学的安定性

Formation enthalpies and thermodynamic stability of high-pressure ABO₃ phases with perovskite structure

赤荻 正樹[1]; 糺谷 浩[2]; 遊佐 齊[3]; 城戸 美早[4]; 加藤 義登[4]; 小山 公子[4]

Masaki Akaogi[1]; Hiroshi Kojitani[2]; Hitoshi Yusa[3]; Misaki Kido[4]; Yoshinori Kato[4]; Kimiko Koyama[4]

[1] 学習院大・理; [2] 学習院大・理・化学; [3] 物材機構物質研; [4] 学習院大・理・化学

[1] Dept. of Chem., Gakushuin Univ.; [2] Dept. of Chemistry, Gakushuin Univ.; [3] NIMS; [4] Dept. Chem., Gakushuin Univ.

MgSiO₃ を主成分とするペロブスカイト相が下部マントルの主要構成鉱物であることから分るように、ペロブスカイト構造は高圧下で有利な高密度構造である。そのため常圧ではペロブスカイト構造でない AB₃ 型化合物も高圧下でこの構造に転移する物質が多い。今までに著者らは様々なペロブスカイト型 AB₃ 化合物を高圧合成し熱測定を行って、その生成エンタルピーを測定してきた。今回は SrGeO₃ と CaGeO₃ のペロブスカイト型高圧相の生成エンタルピーの測定とともに、今まで報告されているペロブスカイト型 AB₃ 高圧相の酸化物混合物 (A₀+B₂) からの生成エンタルピーを A²⁺と B⁴⁺のイオン半径で整理し、それらの相関を考察した。また高温高圧下で SrSiO₃ の相転移を調べ、最高圧相としてペロブスカイト相を見出した。

マルチアンビル装置を用いて 3-15GPa、1000 °C で SrGeO₃ 組成の II 相、ペロブスカイト相と CaGeO₃ 組成のガーネット相、ペロブスカイト相を合成した。カルベ型高温熱量計で 705 °C のホウ酸鉛溶媒への落下溶解エンタルピーを、これらの相および SrGeO₃、CaGeO₃ 一気圧相について測定し、常圧で安定な酸化物混合物からの生成エンタルピーを決定した。また SrSiO₃ の相関係をマルチアンビル装置、ダイヤモンドアンビル装置で約 25GPa、1500 °C まで調べた。

SrGeO₃ pseudowollastonite 相が 1GPa で II 相に、5GPa で II 相からペロブスカイト相 (Pv) に転移する時の転移エンタルピーは、それぞれ 2.3、49.4 kJ/mol であった。Pv 相の SrO+GeO₂ (rutile) からの生成エンタルピーは -39.3 kJ/mol であった。CaGeO₃ wollastonite から 1 GPa でガーネット相に転移し、6GPa で Pv 相に転移する時の転移エンタルピーは 3.6、39.6 kJ/mol であり、Pv 相の CaO+GeO₂ (rutile) からの生成エンタルピーは -17.8 kJ/mol であった。これらの転移エンタルピーから計算された SrGeO₃ と CaGeO₃ の相境界線はそれぞれ Shimizu et al. (1970) と Ross et al. (1986) の高圧実験の結果にほぼ一致した。

常圧と高圧で安定な AB₃ ペロブスカイト (A=Mg, Fe, Mn, Cd, Ca, Sr, Ba; B=Si, Ge, Ti, Zr) が常圧で安定な A₀+B₂ から生成する時の生成エンタルピー (今回のデータおよび文献値) を、A²⁺イオンの 6 配位半径と B⁴⁺イオンの 8 配位半径に関してプロットすると、生成エンタルピーが最小 (常圧で最も安定) の BaTiO₃ から最大 (常圧で最も不安定) の MgSiO₃ まで、イオン半径によってほぼ規則的に変化する。B⁴⁺イオンを共通にした AB₃ 化合物の間では、ペロブスカイトの tolerance factor ($(R_A+R_B)/\sqrt{2(R_B+R_O)}$) の減少に伴って生成エンタルピーが規則的に増加する。SrSiO₃ では約 20GPa 以上、1200-1500 °C で合成し回収した試料はアモルファスであった。しかしその場観察実験から、この相が高圧下でペロブスカイト構造をとることが確認された。この結果は tolerance factor と生成エンタルピーの関係とも調和的である。