

ZnGeO₃ 不凍結ペロブスカイト相の高圧 X 線回折実験

In-situ high-pressure x-ray diffraction study of unquenchable ZnGeO₃ perovskite

遊佐 斉[1]; 赤荻 正樹[2]; 佐多 永吉[3]; 糺谷 浩[4]; 山本 僚[5]

Hitoshi Yusa[1]; Masaki Akaogi[2]; Nagayoshi SATA[3]; Hiroshi Kojitani[4]; Ryo Yamamoto[5]

[1] 物材機構物質研; [2] 学習院大・理; [3] I F R E E; [4] 学習院大・理・化学; [5] 学習院大・理・化学

[1] NIMS; [2] Dept. of Chem., Gakushuin Univ.; [3] IFREE, JAMSTEC; [4] Dept. of Chemistry, Gakushuin Univ.; [5] Dept. Chem., Gakushuin Univ.

いくつかの AB₃O₃ 型の組成を持つゲルマン酸塩、チタン酸塩のペロブスカイト構造は、減圧時に凍結できず、LiNbO₃ (ニオブ酸リチウム) 型になることが知られている [例えば MgGeO₃; Leinenweber et al. (1994), MnTiO₃; Ross et al. (1989)]. ZnGeO₃ 組成においては、高温高圧実験によりポストイルメナイト型相としてニオブ酸リチウム型相が回収され、イルメナイト - ペロブスカイト型転移の相境界が議論されている [Akaogi et al. (2004)]。しかしながら、その場観察によるペロブスカイト相そのものの確認はまだ報告されていない。今回、我々は、その場 X 線回折実験によりペロブスカイト相の同定を試みたのでその結果について報告する。

高温高圧実験は、Nd:YLF レーザー加熱システムが組み込まれた SPring-8 のビームライン (BL-10XU) でおこない、対称型ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて両面レーザー加熱によるその場観察 X 線回折実験を試みた。なお、入射 X 線のエネルギーは単色の 30keV で、回折 X 線はイメージングプレート、および X 線 CCD カメラにより検出した。出発試料はマルチセルにより合成 (10GPa, 1200degC, 2hrs) したイルメナイト型の ZnGeO₃ である。乳鉢で粉砕した試料は圧力媒体を用いることなく直詰めし 34GPa に加圧後、レーザー加熱をおこなった。出発試料は構造欠陥を含むためか灰褐色を呈しており、プラチナ等のレーザー吸収体を混合することなく、加熱することが可能であった。1300 ~ 1400K に加熱後、試料を観察すると加熱された領域の試料は透明化し、圧力は 31GPa に減少していた。試料からの回折 X 線は加熱前のブロードなイルメナイト型のものからシャープに変化し、多数 (20 本以上, $2\theta \sim 15.53^\circ$; $\sim 18^\circ$) のピークが検出された。すべてのピークは空間群 Pbnm の斜方晶ペロブスカイト構造で説明が可能であった。31GPa での格子定数は、 $a=4.817(2)$, $b=4.943(1)$, $c=7.019(2)$ となり MgGeO₃ や MnTiO₃ と比較して、より正方晶に近い結晶系となることが明らかになった。なお、一気に減圧した試料はニオブ酸リチウム型であることも確認された。

試料 (ニオブ酸リチウム型) を DAC から回収し粉砕、アルコール混合媒体とともに DAC に再度詰め良静水圧条件下で室温再加圧する実験もおこなった。実験は SPring-8 の高エネルギー X 線回折ビームライン (BL-04B2; 38keV) でおこない、フィルム距離を 600mm まで離して高分解能の粉末 X 線回折実験を試みた。その結果、10.5 から 13.3GPa に加圧した際にペロブスカイト型への相転移が開始し、15.6 から 19.2GPa の間で転移が完了し、10.7 から 6.8GPa に減圧する際にニオブ酸リチウム型に逆転移することが観察された。この結果は MgGeO₃ が約 13GPa で同種の相転移を開始する [Leinenweber et al. (1994)] ことと類似しており興味深い。