

バリウム珪酸塩における六方晶ペロブスカイト

Hexagonal perovskites in barium silicate

遊佐 齊 [1]; 佐多 永吉 [2]; 大石 泰生 [3]

Hitoshi Yusa[1]; Nagayoshi SATA[2]; Yasuo Ohishi[3]

[1] 物材機構物質研; [2] I F R E E; [3] J A S R I ・ S P r i n g - 8

[1] NIMS; [2] IFREE, JAMSTEC; [3] JASRI/SPring-8

ASiO₃ 型の組成を持つ珪酸塩ペロブスカイトは地球内部におけるキーマテリアルとして広く研究がなされており、特に Mg²⁺と Ca²⁺を含むペロブスカイトに研究が集中している。よって、その結晶構造の対称性については、CaSiO₃ ペロブスカイトにおける正方晶の報告 [Shim et al.(2002)] を除けば、斜方晶および立方晶のペロブスカイト構造のみが今まで認識されてきた。ごく最近、六方晶ペロブスカイト構造がストロンチウム珪酸塩において 35GPa の圧力下で存在することが報告され、その構造が 6 H 型のチタン酸バリウム型であることが決定された [Yusa et al.(2005)]。結晶学的見地からみると、これらペロブスカイト構造の対称性は、二価陽イオンのイオン半径により関連付けられ、その指標としてトレランスファクター ($t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_{Si} + r_O)$, r は各添字の有効イオン半径) が知られている。この値が 1 に近い場合 (たとえば CaSiO₃ ペロブスカイト ($t=0.99$)) は立方晶をとるが、六方晶となる SrSiO₃ ペロブスカイトの場合は 1 よりわずかに大きい値 ($t=1.04$) をとる。本研究では、それよりもさらに大きなトレランスファクターをもつ BaSiO₃ ($t=1.11$) について注目し、ASiO₃ 型ペロブスカイトについての系統的な結晶構造の対称性を探索することを目的に実験をおこなった。CaSiO₃ および SrSiO₃ ペロブスカイトは双方ともに常圧に回収できないことが知られている。そのため、BaSiO₃ においても同様のことが懸念されたため、高圧下でのその場観察による X 線回折実験を試みた。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方法がとられた。なお、入射 X 線のエネルギーは単色の 30kv 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。出発試料は等モルの BaCO₃ と SiO₂ を混合し電気炉中で 1623K において 18 時間保持して合成し、高温型の BaGeO₃ 構造を持つ BaSiO₃ であることを確認した。出発試料に極少量の Pt を混ぜたものを DAC で 32GPa まで加圧した後、レーザーにより 1500-1700K で加熱した。その結果、約 10% の圧力減少とともに、新たなシャープな回折線が観察され、空間群 R-3m の 9 R 型六方晶ペロブスカイトで指数付けできることが確認された。さらに、52GPa での加熱実験を同様に試みたところ、回折線は再度大きく変化し、6 H 型 (空間群 P63/mmc) ペロブスカイトに変化することも確認された。この相は、以前に報告した SrSiO₃ 組成で出現した六方晶ペロブスカイトと同一構造である。9 R と 6 H ペロブスカイト構造の違いは SiO₆ 八面体における面共有の周期性の違いで説明できる。頂点共有を c 、面共有を h と記述すると、 c 軸方向の規則性は 6 H 型では $(cch)_2$ 、9 R 型は $(chh)_3$ となり、9 R 型の面共有度が高いといえる。この事実は、比較的大きな二価陽イオンである Ba²⁺ をペロブスカイト構造に取り込むために、面共有を増加させていることを意味し、比較結晶学的見地から興味深いことといえる。