

CaB<sub>4</sub>+O<sub>3</sub> のポストペロブスカイト転移Post-perovskite phase transitions in CaB<sub>4</sub>+O<sub>3</sub>

白子 雄一 [1]; # 赤荻 正樹 [2]; 梶谷 浩 [1]; 高森 早矢歌 [3]; 山浦 一成 [4]; 室町 英治 [4]

Yuichi Shirako[1]; # Masaki Akaogi[2]; Hiroshi Kojitani[1]; Sayaka Takamori[3]; Kazunari Yamaura[4]; Eiji Takayama-Muromachi[4]

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

[1] Dept. of Chem., Gakushuin Univ.; [2] Dept. of Chem., Gakushuin Univ.; [3] Depart. Chem., Gakushuin Univ.; [4] Nat. Inst. Mater. Sci.

MgSiO<sub>3</sub> のペロブスカイト - ポストペロブスカイト転移が発見されてから、下部マントル最下部の D 層の解明に関わる多くの実験的研究がなされてきた。しかし MgSiO<sub>3</sub> などのマントル鉱物組成のポストペロブスカイト相は、100GPa を越える超高压高温条件でのみ安定であり、常圧に回収できないため、その構造、物性などは限られたものしか実験的に研究することができないと考えられる。そのため、同じペロブスカイト - ポストペロブスカイト転移を起こす他の組成のアナログ物質を使った研究は、マントル鉱物組成のポストペロブスカイト相の特性を推定するために有用であろう。常圧にクエンチできるアナログ物質として、CaIrO<sub>3</sub> (McDaniel and Schneider, 1972)、CaRuO<sub>3</sub> (Kojitani et al., 2007a)、CaPtO<sub>3</sub> (Ohgushi et al., 2008) が知られている。本研究では高压実験により CaBO<sub>3</sub> アナログ物質 (B は 4 価の金属イオン) の探索を行い、新たに CaRhO<sub>3</sub> がポストペロブスカイト相に転移することを見出した。また CaRuO<sub>3</sub> ポストペロブスカイト相の熱量測定を行い、ペロブスカイト - ポストペロブスカイト転移のエンタルピーを測定した。これらの結果から、ペロブスカイト相の立方晶からの歪の大きさとポストペロブスカイト相への転移との関係について議論する。

出発物質には 6GPa、1600-1900°C で合成された CaRhO<sub>3</sub> ペロブスカイトを用いた。高压相平衡実験はマルチアンビル装置を用いて、27GPa、1930°C までの圧力温度条件で行った。クエンチして常圧に回収された試料を微小部 X 線回折装置と粉末 X 線回折装置で調べた。またカルベ型高温熱量計を用いて、CaRuO<sub>3</sub> の転移エンタルピーを測定した。

高压相平衡実験の結果、CaRhO<sub>3</sub> ペロブスカイトは圧力の増加に伴って、中間相を経てポストペロブスカイト相に転移することが明らかになった。ペロブスカイトから中間相への転移と中間相からポストペロブスカイト相への転移に伴う体積変化は、それぞれ -1.1% と -0.7% である。またこれらの相境界線のクラペイロン勾配は大きな値であり、それぞれ 29+/-2、62+/-6 MPa/K であった。中間相は単斜晶系であり、その b 軸長はポストペロブスカイト相の a 軸長に近い、ポストペロブスカイト相と同様に RhO<sub>6</sub> 面体の稜共有が見られると推定されるが、構造の詳細はまだ決められていない。また CaRuO<sub>3</sub> のペロブスカイト - ポストペロブスカイト転移に伴うエンタルピーは 15.2+/-3.3kJ/mol であり、CaRuO<sub>3</sub> ペロブスカイト相とポストペロブスカイト相の CaO + RuO<sub>2</sub> からの生成エンタルピーはそれぞれ -55.7、-40.5kJ/mol であった。

立方晶ペロブスカイトが斜方晶 (a、b、c を軸とする) に歪む場合、8 面体の回転角 phi でその歪を表すことが可能である。phi を  $\cos^{-1}(V_{2a^2/bc})$  で近似すると、phi は CaRuO<sub>3</sub>、CaRhO<sub>3</sub>、CaIrO<sub>3</sub> の順に増加する。この三物質の 1200°C におけるペロブスカイト - ポストペロブスカイト転移圧力は、phi にほぼ比例して増加する。また構成酸化物 (CaO + RuO<sub>2</sub> または CaO + IrO<sub>2</sub>) のエンタルピーを基準にとり比較すると、CaRuO<sub>3</sub> と CaIrO<sub>3</sub> のポストペロブスカイト相のエンタルピーはほぼ近い値であるが、CaIrO<sub>3</sub> ペロブスカイトのエンタルピー (2.7kJ/mol) (Kojitani et al., 2007b) は CaRuO<sub>3</sub> ペロブスカイトの -55.7kJ/mol よりもはるかに大きく、前者がエネルギー的により不安定であることを示す。このことは CaIrO<sub>3</sub> ペロブスカイトの phi が CaRuO<sub>3</sub> より大きいことに対応する。ペロブスカイト - ポストペロブスカイト転移圧力が phi にほぼ比例して増加するという結果は、ペロブスカイト構造の歪が圧力と共に増加し、ある値に達するとポストペロブスカイトに転移するという説に調和的である。