

ペロブスカイト型 NaZnF₃、NaMnF₃ の高圧相転移と、MgSiO₃ アナログ物質としての
ポストペロブスカイト型 A+B₂+F₃
High-Pressure Transitions of NaZnF₃ and NaMnF₃ Perovskites with Implication to Mg-
SiO₃ Postperovskite Analogues

赤荻 正樹^{1*}, 白子雄一¹, 永坂貴之¹, 糺谷浩¹, 遊佐斉², 山浦一成²

Masaki Akaogi^{1*}, SHIRAKO, Yuichi¹, NAGAKARI, Takayuki¹, KOJITANI, Hiroshi¹, YUSA, Hitoshi², YAMAURA, Kazunari²

¹ 学習院大理, ² 物材機構

¹Dept. Chem., Gakushuin University, ²Nat. Inst. Mater. Sci.

MgSiO₃ を主成分とするペロブスカイト (Pv) 相のポストペロブスカイト (pPv) への転移は下部マントル最深处で起きているとされ、pPv 型 MgSiO₃ の性質を明らかにすることはコア - マントル境界領域の構造とダイナミクスを解明するために重要である。しかしこの転移が 120GPa、2000 K を越える超高压高温下で起こることや pPv 相が常圧に戻るとアモルファス化することから、より低圧で同じ転移を起し、常温常圧に pPv 相が回収できる ABX₃ 化合物の探索とその構造、物性の研究が意義を持つと考えられる。近年、著者らは約 20GPa 以下の圧力で Pv - pPv 転移を起こす ABX₃ 化合物として、CaRuO₃、CaRhO₃、NaNiF₃、NaCoF₃ を新たに発見し、高圧相関係の決定、Pv、pPv 相の精密構造解析、物性測定などを行ってきた (Kojitani et al., 2007, Shirako et al., 2009, 2012, Yusa et al., 2012)。今回、新たに NaZnF₃、NaMnF₃ ペロブスカイトの高圧相転移を調べ、相関係の決定、NaZnF₃ Pv, pPv 相の構造精密化を行った。また NaNiF₃、NaCoF₃ の結果と合わせて、フッ化物 A+B₂+F₃ が MgSiO₃ の良いモデル物質になりうることを議論する。

マルチアンビル装置を用い 9-24 GPa、600-1100 oC において NaZnF₃、NaMnF₃ Pv の相転移実験を行った。常圧に回収された NaZnF₃ 試料は液体窒素中で粉末化した後、粉末 X 線回折装置で相の同定を行った。NaMnF₃ では高圧合成された焼結体試料を微小部 X 線回折装置で調べた。また NaZnF₃ pPv の粉末 X 線回折データを用い、リートベルト法により構造を精密化した。

NaZnF₃ Pv は約 10 - 15GPa で pPv に転移した。常圧回収された NaZnF₃ 試料は単相の pPv ではなく、一部が Pv に戻っていた。その Pv - pPv 転移の相境界線は、 $P(\text{GPa}) = 4.9 + 0.011T(\text{oC})$ と決定され、体積変化は - 1.9 % であった。NaMnF₃ Pv は約 8 - 12GPa で Na₃Mn₂F₇ 相と MnF₂ 相に分解した。その回収試料で MnF₂ 相は PbO₂ 型構造であったが、高温高压下では O-I 型またはコチュナイト型であったと考えられる。リートベルト解析により精密決定された常圧での NaZnF₃ pPv 構造は NaNiF₃ pPv 構造に近く、両者の八面体は CaMO₃ pPv (M = 白金族元素, Sn) の八面体より変形が小さく、120GPa での MgSiO₃ pPv (Murakami et al., 2004) のそれに近い。NaZnF₃、NaNiF₃、NaCoF₃ はいずれも 20GPa 以下で Pv - pPv 転移を起こし、体積変化は - 1~2 %、相境界線の勾配は 10-15MPa/°C である。またこれらのフッ化物 Pv、pPv の a, b, c 軸の圧縮率の大小関係は MgSiO₃Pv、pPv と同じであり、圧力によって Pv 八面体の回転角が 26 ° 付近まで達すると、pPv へ転移する。以上のことから、これらのフッ化物は、MgSiO₃ の Pv - pPv 転移の低圧での良いモデル物質になると考えられる。特に NaNiF₃ は pPv 相が単相で常圧回収できる点で、モデル物質として有用である。

キーワード: ペロブスカイト, ポストペロブスカイト, 高圧相転移, フッ化物, 下部マントル, アナログ物質

Keywords: perovskite, postperovskite, high-pressure transition, fluoride, lower mantle, analogue material