

異なる Ca/Ti 比をもつペロブスカイトの酸素拡散挙動 Oxygen diffusion in perovskite with different Ca/Ti ratio

橋口 未奈子^{1*}; 坂口 勲¹; 廣瀬 左京²; 大橋 直樹¹
HASHIGUCHI, Minako^{1*}; SAKAGUCHI, Isao¹; HIROSE, Sakyō²; OHASHI, Naoki¹

¹(独)物質・材料研究機構, ²(株)村田製作所

¹National Institute for Materials Science (NIMS), ²Murata Manufacturing Co., Ltd.

<はじめに> 炭素質コンドライト隕石中の Ca, Al に富む難揮発性包有物 (CAI) は、太陽系で最も古い年代を示す岩石であり、メリライト、スピネル、アノーサイト、ペロブスカイト (CaTiO₃) などの鉱物から構成される。CAI 鉱物は、三酸素同位体図上において質量に依存しない傾き 1 の直線に沿う分別を示す [Clayton et al. (1973)] ことから、初期太陽系内の酸素同位体環境の情報を保存していると考えられ、議論が行われている [Yurimoto et al. (1998); Itoh and Yurimoto (2003); Katayama et al. (2012); Park et al. (2012)]。そして、CAI 鉱物は、星雲中や隕石母天体上で熱による変成を経験していると考えられるため、鉱物の酸素拡散挙動を理解する必要がある。

ペロブスカイトは他の CAI 鉱物よりも数桁大きい酸素拡散係数を示す [Gautason and Muehlenbachs (1993); Ryerson and McKeegan (1994); Sakaguchi and Haneda (1996)]。そのため、ペロブスカイトの酸素同位体組成は、CAI 鉱物の酸素拡散挙動を理解する手がかりとなる [Ito et al. (2004); Park et al. (2012)]。しかし、ペロブスカイトの酸素拡散係数の報告例は少なく、また、先行研究の報告値には約 1 桁の違いがある。本研究では、酸素拡散挙動を変化させる要因としてペロブスカイトの Ca/Ti 比に着目し、Ca/Ti 比の異なるペロブスカイトの酸素拡散係数を求めるため、¹⁸O をトレーサーとしたガス-固体間の同位体拡散実験を行った。

<実験手法> 高純度の CaCO₃, TiO₂ 粉末を出発物質とし、Ca/Ti 比が 0.098-1.002 の混合粉末を作成した。部分安定化ジルコニア (PSZ) ボールを用いたボールミル粉碎を行った後、粉末をシート状に成形し、大気中 1350 °C で 2 時間焼成し、Ca/Ti 比の異なるペロブスカイト多結晶を得た。但し、ボールミル粉碎時に ZrO₂ が混入する可能性があるため、Ca/Ti 比は粉末混合時から約 0.001-0.0015 ずれると考えられる。

試料は、機械研磨による鏡面仕上げ後、研磨ダメージを除去するため、大気中 1200 °C で 1 時間アニールを行った。さらに、¹⁸O₂ ガス中において、750-1050 °C 温度下で数時間アニールさせ、二次イオン質量分析装置 (Cameca ims-4f) を用いて ¹⁸O 濃度プロファイルを取得し、酸素拡散係数を求めた。

<結果と議論> Ti に富むペロブスカイト多結晶では、再表面から始まる拡散 (拡散 A)、数 100 nm の深さから始まる拡散 (拡散 B) の存在が確認された。再表面と数 100 nm における二次イオン像において、¹⁸O⁻ は粒子状に分布しており、2 つの拡散はどちらも体積拡散であると考えられる。Ca に富むペロブスカイトでは、このような 2 つの拡散パスは見られなかった。拡散 A, B どちらにおいても、ペロブスカイトの酸素体積拡散係数は Ca/Ti 比によって異なることが分かった。950 °C 大気圧下における拡散係数は、Ca/Ti 比を 1.002 として焼成した試料では 7×10^{-10} cm²/s, Ca/Ti 比を 0.098 として焼成した試料では、 7×10^{-13} cm²/s (拡散 A), 1×10^{-11} cm²/s (拡散 B) であり、全ての試料の拡散係数は、先行研究の報告値 [Gautason and Muehlenbachs (1993); Sakaguchi and Haneda (1996)] より大きい値であった。

炭素質コンドライト隕石の CAI において、¹⁶O に乏しいペロブスカイト [Ito et al. (2004)] と ¹⁶O に富むペロブスカイト [Park et al. (2012)] が報告されている。前者は、熱変成で酸素同位体組成が変化したものであると考えられ、一方、後者は熱変成を逃れたものであると考えられている。拡散係数の大きさから、ペロブスカイトの酸素同位体組成は、CAI が最終的に経験した熱履歴を反映していると考えられ、本研究の結果から、熱拡散によってペロブスカイトの酸素同位体組成が変動するタイムスケールは、これまで考えられていたよりも短時間である可能性がある。また、ペロブスカイトの酸素拡散挙動を理解するためには Ca/Ti 比を調べる必要があることが分かった。

今後、NanoSIMS を用いた分析を行い、ペロブスカイトの Ca/Ti 比が酸素拡散挙動を変化させるメカニズム、および Ti に富むペロブスカイトに 2 つの拡散 (A, B) が見られた原因を解明していきたいと考えている。

キーワード: ペロブスカイト, 酸素拡散
Keywords: Perovskite, Oxygen diffusion