

## ZnTiO<sub>3</sub> の高温高压相転移 High-pressure high-temperature phase transitions in ZnTiO<sub>3</sub>

阿部 航平<sup>1\*</sup>; 糞谷 浩<sup>1</sup>; 赤荻 正樹<sup>1</sup>  
ABE, Kohei<sup>1\*</sup>; KOJITANI, Hiroshi<sup>1</sup>; AKAOGI, Masaki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 学習院大学理学部

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Gakushuin University

ペロブスカイト型 MgSiO<sub>3</sub> は下部マントルの主要構成鉱物であると考えられている。MgSiO<sub>3</sub> は、22-24GPa、1400-1800 °C でイルメナイト型からペロブスカイト型に相転移する。イルメナイト型 MgSiO<sub>3</sub> のアナログ物質であるイルメナイト型 ZnTiO<sub>3</sub> は、約 20-25 GPa で ZnO + TiO<sub>2</sub> に分解する (Ito and Matsui, 1979)。しかし、その相関係は詳細に調べられていなかった。そこで、本研究では ZnTiO<sub>3</sub> の高温高压下での相関係を決定した。

出発物質のイルメナイト型 ZnTiO<sub>3</sub> は、ZnO と TiO<sub>2</sub> をモル比 1:1 で混合し、800 °C で 32 時間加熱することにより合成した。川井型 6-8 マルチアンビル高压発生装置を用い、出発試料を 13-35 GPa、1000-1400 °C の条件で 1-2 時間保持後、急冷回収した。回収した試料について、粉末 X 線回折法を用いて相の同定を行った。

15-20 GPa、1000-1400 °C で実験した回収試料は、LiNbO<sub>3</sub> 型構造であった。イルメナイト型と LiNbO<sub>3</sub> 型の相境界線は  $P(\text{GPa}) = 19.9 - 0.0038T(^\circ\text{C})$  と決定された。イルメナイト型 FeTiO<sub>3</sub> は、約 15 GPa 以上でペロブスカイト型に転移し、減圧過程で LiNbO<sub>3</sub> 型となり、イルメナイトとペロブスカイトの相境界線は負の勾配を持つ (Ming et al., 2006)。一般的に、イルメナイト型からペロブスカイト型への転移では 2 価陽イオンの配位数が 6 から 8 へ増加するため、正のエントロピー変化となる。このため、相境界線は負の勾配を持つ。一方、LiNbO<sub>3</sub> 型の 2 価陽イオンは 6 配位であり、仮に LiNbO<sub>3</sub> 型構造が安定だとしたとき、予想される相境界線の勾配は正となる。したがって、FeTiO<sub>3</sub> と同様に、ZnTiO<sub>3</sub> は高压下でペロブスカイト型であったものが、減圧過程で LiNbO<sub>3</sub> 型に転移したと考えられる。

約 20 GPa 以上で行われた実験の回収試料は、ウルツ鉱型 ZnO と  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> であった。ペロブスカイト型と ZnO+TiO<sub>2</sub> の相境界線は  $P(\text{GPa}) = 9.5 + 0.010T(^\circ\text{C})$  と決定された。ZnO は約 6 GPa でウルツ鉱型から塩化ナトリウム型に転移し (Kusaba et al., 1999)、TiO<sub>2</sub> は約 17 GPa で  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型からバデレアイト型に転移する (Tang and Endo, 1993)。そのため、分解相の安定領域では、ZnO と TiO<sub>2</sub> はそれぞれ塩化ナトリウム型とバデレアイト型で存在すると考えられる。

キーワード: ZnTiO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, ペロブスカイト, 高压  
Keywords: ZnTiO<sub>3</sub>, Perovskite, LiNbO<sub>3</sub>, High pressure