

NaCoF₃ の室温高圧ポストペロブスカイト転移 Postperovskite transition in NaCoF₃ at room temperature under high pressure

遊佐 齊^{1*}, 亀掛川卓美²¹物質・材料研究機構 〒305-0044 つくば市並木 1-1²物質構造科学研究所 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

1 はじめに

2004年、ペロブスカイト構造より高密度の CaIrO₃ 構造 (いわゆるポストペロブスカイト) が MgSiO₃ において発見されたことは、地球科学の分野において大きな反響となるだけでなく、物質・材料科学の分野においても、ABX₃ 型化合物における CaIrO₃ 構造の普遍性を再認識するきっかけともなった。それと同時に、CaIrO₃ 構造に対する理解が進み、ペロブスカイト構造からの歪みの帰結として CaIrO₃ 構造が存在すること、BX₆ 八面体が崩壊せずに維持されること、また、その構造の類似性ゆえ密度増が高々2%程度にとどまることなどが明らかになった。その一方で、変位型の転移機構が優勢であるにもかかわらず、室温高圧下でポストペロブスカイト相転移が容易に誘起されないという疑問点も生じている。この点を検証するために、我々は酸化物に比べ圧縮されやすいフッ化物ペロブスカイト (NaBF₃: B=Co, Ni, Fe) について、相転移実験を系統的におこなっている。本報告では、NaCoF₃ についての室温高圧その場観察実験について報告する[1]。

2 実験

高圧下粉末 X 線その場観察実験に用いた試料は、川井型高圧装置において 15GPa, 1273K で合成した NaCoF₃ ペロブスカイト相 (GdFeO₃ 型) である。実験は、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、メタノール・エタノール・水混合溶液を圧力媒体とし、室温にておこなった。AR-NE1 にて 30keV の単色 X 線により、イメージングプレート (IP) により回折 X 線を検出した。解析は GSAS による多相プロファイルフィットによりおこなった。なお、圧力スケールには試料中に混合した金の回折線を用いた。

3 結果および考察

その場観察 X 線実験の結果、約 12GPa 付近からポストペロブスカイトへの相転移が観察され始めたが、約 20GPa にいたっても完全にポストペロブスカイト単相にはならなかった (図 1)。しかしながら、1 気圧に減圧しても構造を維持していた。これらの点は、高温においてのみ相転移が進み、かつ減圧時にアモルファス化する酸化物ポストペロブスカイトと対照的である。格子定数から計算される BX₆ 八面体の回転角は、圧力に対して大きく変化している (図 2)。このことは、フッ化物ペロブスカイトが単に圧縮されやすいだけではなく、その異方的な圧縮挙

動がポストペロブスカイト転移機構に大きく関係していることを示している。

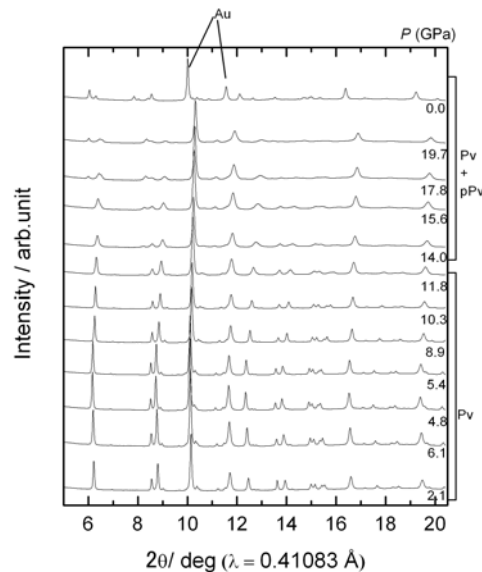


図 1 : 室温加圧による X 線回折パターンの変化。Pv は GdFeO₃ 型、pPv は CaIrO₃ 型を示す。

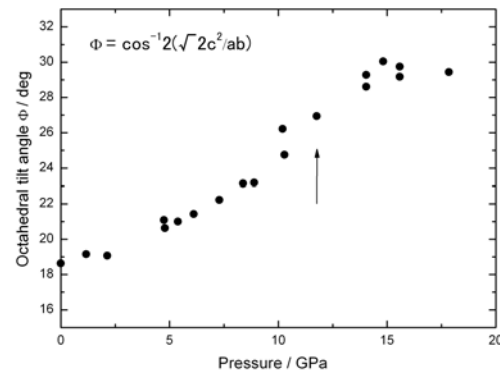


図 2 : 格子定数から計算した pV(Pnma) における NaCoF₃ ペロブスカイトにおける CoF₆ 八面体の回転角。矢印は pPv への転移開始圧力。

謝辞

実験に用いた試料は、学習院大学白子雄一博士により合成されました。ここに感謝致します。

参考文献

[1] H. Yusa *et al.*, *Inorg. Chem.*, **51** (2012), in press.

*yusa.hitoshi@nims.go.jp