

# NaTrF<sub>3</sub>(Tr=Co, Ni)の高圧ポストペロブスカイト転移 Postperovskite transition in NaTrF<sub>3</sub> under high pressure

遊佐 齊<sup>1\*</sup>, 亀掛川卓美<sup>2</sup>

<sup>1</sup>物質・材料研究機構 〒305-0044 つくば市並木 1-1

<sup>2</sup>物質構造科学研究所 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Hitoshi Yusa<sup>1,\*</sup> and Takumi Kikegawa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

<sup>2</sup>Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

## 1 はじめに

ポストペロブスカイト相(pPv)が MgSiO<sub>3</sub> 組成で報告されて以来[1]、同構造への相転移の探索は酸化物ペロブスカイト(Pv)において数多くおこなわれてきた。その中で、GdFeO<sub>3</sub>型 Pv 構造における斜方歪みの増大が pPv 構造への相転移への条件の一つとして語られている[2]。フッ化物 Pv における pPv 相への転移は酸化物 Pv より低い圧力で起こることが知られており[3,4]、かつ室温で pPv へ相転移をおこす例が報告されているため、その場観察により相転移機構を追跡するには有利である。そこで、我々は、NaTrF<sub>3</sub>(Tr=Co, Ni)における pPv 相転移について高圧下でその場観察をおこなってきた。前年では、NaCoF<sub>3</sub> について報告したが、本年は、NaNiF<sub>3</sub> についても報告し、類似組成との比較をおこなった結果についてまとめる[5]。

## 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 NaNiF<sub>3</sub> および NaCoF<sub>3</sub> ペロブスカイト相(GdFeO<sub>3</sub>型)である。実験は、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用い、室温ではメタノール・エタノール・水混合溶液を圧力媒体として、高温では、レーザー加熱時の無用の反応を防ぐために、圧力媒体を用いずにおこなった。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

NaCoF<sub>3</sub>, NaNiF<sub>3</sub> 双方とも室温では 11-12GPa で pPv 相への転移が始まったが、20GPa に至っても Pv 相が残存した[5]。しかしながら、レーザーで加熱をおこなえば、15GPa 程度でも容易に pPv 単相へ転移することから、これは、カイネティクスの問題と考えられる。図1に NaNiF<sub>3</sub> の P-V プロットを示す。双方の構造の体積差は他の多くの Pv, pPv と同様 2%程度である。図2に NaNiF<sub>3</sub> pPv の格子定数の変化を回折パターンとともに示す。非常に異方的に圧縮されることがわかる。

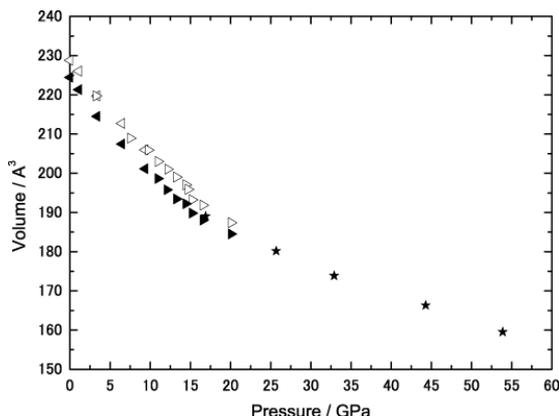


図1：NaNiF<sub>3</sub>における P-V プロット。白抜きは Pv を示す。三角はアルコール媒体中での室温圧縮、星印はレーザー加熱によるアニール後の体積を示す。

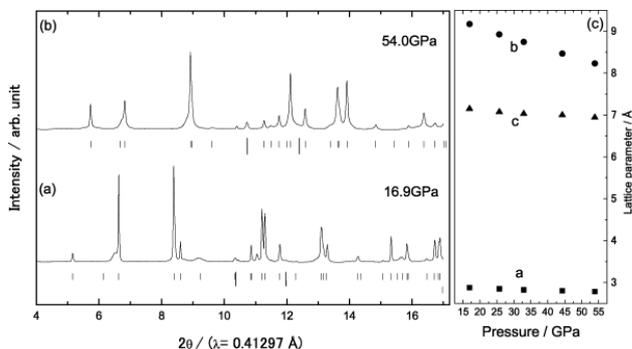


図2：レーザー加熱によりアニールされた後の NaNiF<sub>3</sub> pPv 相の回折パターン(a),(b)と格子定数の圧力変化(c)

格子定数から MF<sub>6</sub> 八面体の回転角(Φ)を計算したところ、図3に見られるとおり、圧力とともに一様に増加していく傾向が見られた。相転移開始圧力での Φ は 25-27° となり、他のフッ化物や他の酸化物 Pv の場合とほぼ同等であることが確認された。一方、NaZnF<sub>3</sub> と NaMgF<sub>3</sub> に比べ回転角の圧力応答が大きいことが確認された。このことは、相転移圧力が他の Pv に比べ低いことと調和的である。

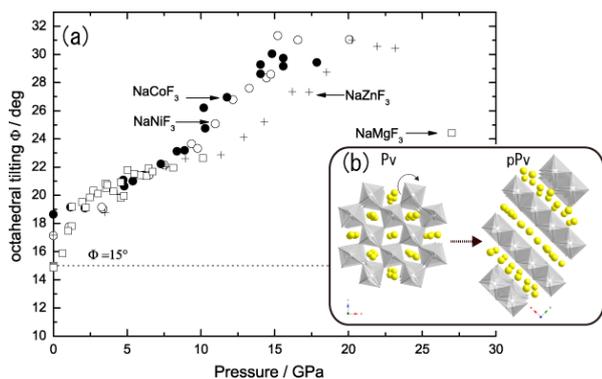


図3：格子定数から計算した  $\text{NaTrF}_6$  ペロブスカイトにおける  $\text{TrF}_6$  八面体の回転角(a)と相転移メカニズム(b)。比較のために  $\text{NaMgF}_3$ [3],  $\text{NaZnF}_3$ [4]の結果も載せた。矢印は相転移開始圧力。

#### 4 まとめ

$\text{NaTrF}_6$  フッ化物の pPv 転移が  $\text{MgSiO}_3$  等の酸化物に比べ、著しく低圧側で起こる理由は、Na-F の大きなイオン性に起因している。その結合の弱さが pPv 転移を引き起こす  $\text{TrF}_6$  八面体回転角に大きく影響することに繋がる。

#### 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] M. Murakami, K. Hirose, K. Kuwayama, N. Sata, and Y. Ohishi, *Science*, 304, 855 (2004)
- [2] S. Tateno, K. Hirose, N. Sata, and Y. Ohishi, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 181, 54 (2010)
- [3] C. D. Martin, W. A. Crichton, H. Liu, V. B. Prakapenka, J. Chen, and J. B. Parise, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L11305 (2006)
- [4] S. Yakovlev, M. Avdeev, and M. J. Mohamed, *J. Solid State Chem.*, 182, 1545 (2009)
- [5] H. Yusa, Y. Shirako, M. Akaogi, H. Kojitani, N. Hirao, Y. Ohishi, and T. Kikegawa, *Inorg. Chem.*, 51, 6659 (2012)

\* yusa.hitoshi@nims.go.jp