

CaTiO₃ ペロブスカイトへの3価陽イオンの カップル固溶について

永井隆哉・金村大志・甕聡子(北大院理)

地球下部マントルの主要構成鉱物はペロブスカイト構造を持つ MgSiO₃ で、地球の最も多くの体積を占める鉱物である。それゆえ MgSiO₃ ペロブスカイトへの各種陽イオンの固溶とそれに伴う物性の変化は、地球内部のダイナミクスに大きな影響を与えると考えられる。近年、Mg²⁺Si⁴⁺O₃ ペロブスカイトに価数が異なる(Al³⁺, Fe³⁺)の陽イオンがカップル置換により固溶するメカニズムの重要性が報告され、弾性波速度や高圧相への転移境界への固溶の影響が調べられてきた。しかし、MgSiO₃ ペロブスカイトは 25GPa 以上の超高压で安定となる鉱物で、詳細な研究は実験困難でもある。そこで本課題では、大気圧下で安定な元祖ペロブスカイト鉱物 CaTiO₃ を用い、A²⁺B⁴⁺O₃ 型ペロブスカイトへの 3 価陽イオンのカップル固溶のメカニズムについて研究を行った。

今回は、CaTiO₃-YGaO₃, -YbScO₃, -ScAlO₃ の 3 つの系に注目した。それぞれの系の中間的な組成の出発試料を、ゾル・ゲル法や酸化物混合によって準備し、大気圧から 8GPa までの圧力条件、1000~1200°C の温度条件で合成実験を行い、相関係や格子定数、化学組成などについて調べた。3GPa 以上の高圧実験は AR-NE5 に設置された MAX80 高圧装置を用いて行った。

実験の結果得られた相関係を Fig.1 に示す。CaTiO₃-YGaO₃, -YbScO₃ 系では、圧力・温度の上昇とともにカップル置換による固溶領域が広がり、YGaO₃ と YbScO₃ の両端成分がペロブスカイト構造相に相転移する圧力以上では完全固溶を示した。一方、-ScAlO₃ 系では、大気圧下から ScAlO₃ がペロブスカイト構造相に相転移をする圧力を超えても、ほとんど両者の固溶は観察されなかった。これらの結果は、カップル置換による固溶領域の広さがペロブスカイト構造を持つ両端成分相の格子体積の差に大きく影響されていることを示す。

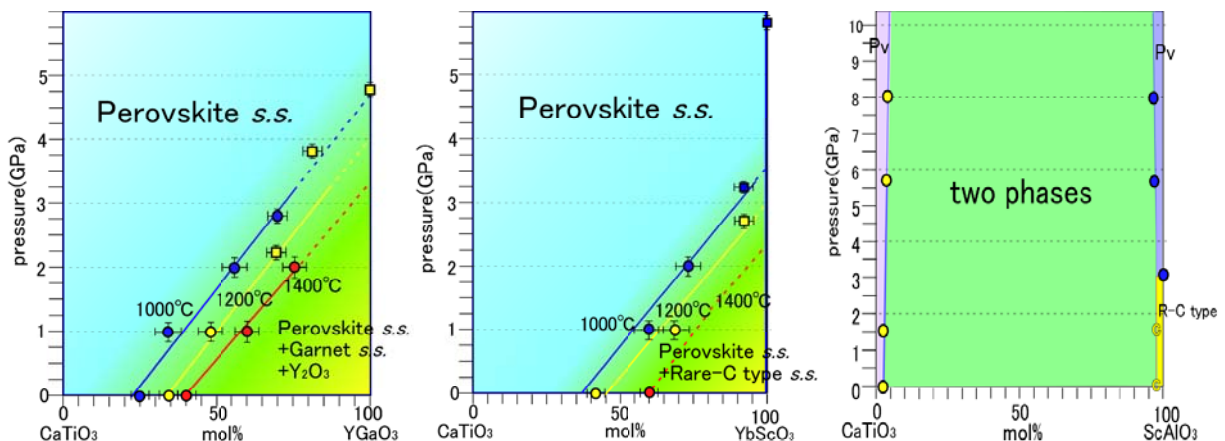


Fig.1 Phase relations in the CaTiO₃-YGaO₃, -YbScO₃ and -ScAlO₃ systems.