

NaCoF₃における室温高压ポストペロブスカイト相転移 High-pressure postperovskite transition in NaCoF₃ at room temperature

遊佐齊¹、亀掛川卓美²

1 物材機構、2 KEK-PF

2004年、ペロブスカイト構造より密度の高い、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構造に対する理解も進み、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、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、室温高压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ある。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(NaM²⁺F₃)について、相転移実験を系統的におこなっている。本発表では、AR-NE1でおこなった、NaCoF₃における室温高压ポストペロブスカイト転移の実験結果について主に報告する。実験は、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用い、室温にておこない、メタノール・エタノール・水混合溶液を圧力媒体とした。出発試料はNaCoF₃斜方晶ペロブスカイトである。30keVの単色X線を用いて、イメージングプレート(IP)により回折X線を検出し、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。その場観察X線実験の結果、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、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。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、酸化物のそれと比べて、圧力に対して大きく変化している。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。