

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2010

課題番号：22840017

研究課題名（和文） 超高压下における  $ABO_3$  化合物の存在様式研究課題名（英文） Phase behavior of  $ABO_3$ -type compound under ultra high pressure

研究代表者

浜根 大輔 (HAMANE DAISUKE)

東京大学・物性研究所・特任専門職員

研究者番号：20579073

研究成果の概要（和文）：4 族元素からなる  $ABO_3$  化合物を出発物質に高压高温実験を行ったところ、 $A = Fe, Mn, B = Ti$  のチタネイトにおいて、従来の高压科学の常識を覆す新たな知見を得ることが出来た。本研究ではチタネイトが高压下で  $AO + ATi_3O_7$  や  $AO + ATi_2O_5$  となることを見いだした。特に  $AO + ATi_3O_7$  相組み合わせは  $AO +$  コチュナイト型  $TiO_2$  よりも高密度であり、この結果は巨大惑星深部に相当する超高压環境における  $ABO_3$  シリケートの存在様式を解明する手がかりとなることが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, We investigated the high pressure and temperature phase relation on  $ABO_3$ , which B cation consist of 4th group (titanium family), and then was able to obtain a new finding that overturned the common sense of a past high pressure science. Several titanite transformed to the form of  $AO + ATi_3O_7$  and  $AO + ATi_2O_5$  under high pressure. Especially, the phase assemblage of  $AO + ATi_3O_7$  is denser than  $AO + TiO_2$  cotunnite that often predicted as terminal state for  $ATiO_3$  at high pressure. The result of this study will be important for predicting the silicate mineral assemblage in the deep interior of giant planets.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,250,000	375,000	1,625,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	1,250,000	375,000	1,625,000

研究分野：鉱物科学

科研費の分科・細目：岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：チタネイト，ダイヤモンドアンビルセル，放射光 X 線，透過型電子顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

地球内部に存在する多くの鉱物は  $ABO_3$  を基本としたストイキオメトリーをとるため、 $ABO_3$  化合物の挙動は地球の物性やダイナミクスを知る上で重要である。地球型惑星の内部において最も主要な  $ABO_3$  化合物は  $MgSiO_3$  であり、その相転移や存在様式を明ら

かにすることは地球型惑星内部を理解するために重要である。また、近年では観測技術の向上により、いわゆる「スーパー・アース」（巨大地球型惑星）の発見も相次いでおり、その内部を予想するために超高压下における  $MgSiO_3$  の存在様式を理解する必要性が生じてきている。その一方で、静水圧的に発生

させることのできる圧力・温度限界はいまだ約 300GPa, 3000K 程度であり, 地球の数倍～数十倍の質量を持つとされる巨大地球型惑星の内部環境を実験的に再現することは困難である。

## 2. 研究の目的

$\text{MgSiO}_3$  は圧力の増加に伴って, パイロキシン→ペロブスカイト→ポストペロブスカイトと相転移し, Si-O 結合からなる多面体は配位数を増しながらより高密度な構造となる。そのため, 6 配位多面体のネットワーク結合が基本となるポストペロブスカイト相からのさらなる相転移では, 6 配位以上の Si-O 多面体が形成されると考えられる。しかしながら, 最も単純な  $\text{SiO}_2$  においてさえ, 300GPa で Si-O 多面体が 6+2 配位を基本としたパイライト相にしか達しない。そのため, 超高压下における  $\text{MgSiO}_3$  の存在様式を理解するには, 比較的低压においても相転移を起こすアナログ物質の研究が一つの鍵となる。

限られた時間内で行う本研究において, まずは 4 族元素からなる  $\text{ABO}_3$  化合物に注目してみたい。4 族元素の単純酸化物 ( $\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{HfO}_2$ ) は比較的低压で, 結晶構造を構成する多面体の配位数が 6→7→9 となる相転移がある。すなわち, B = Ti, Zr, Hf である  $\text{ABO}_3$  化合物においても, 比較的低压で配位数増加を伴う相転移が存在することを期待するものである。実際に A=Ti, B=Ti となる物質,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , において予備実験を行ったところ, 期待通り約 10GPa と比較的低い圧力においても相転移が観測され, その相転移は配位数増加を伴うものであった。このことから, 本研究は出発物質に  $\text{ATiO}_3$  (チタネイト) を選択し, 高压高温における相転移を探った。

## 3. 研究の方法

本研究はターゲットを  $\text{ATiO}_3$  (チタネイト) とした。A=Fe, Mn など複数のチタネイトを用意し, ダイヤモンドアンビルセル (図.1) とファイバーレーザーによる高压高温実験を行い, 生成相を解析した。ある組成系での相転移や分解を研究にするに当たり, 生成物の解析方法が非常に重要となる。そのため, 本研究では放射光 X 線その場観察と分析装置付透過型電子顕微鏡を相補的に用いて生成相の解析を行った。放射光 X 線は圧力校正や相同定に威力を発揮する強力な手法であり, 分析装置付透過型電子顕微鏡は相同定に加え, その化学組成や反応組織の解析について非常に有効である。また, 圧力はダイヤモンドのラマンシフト量変化や試料室に試料と同封した圧力マーカーの体積変化などから見積もった。

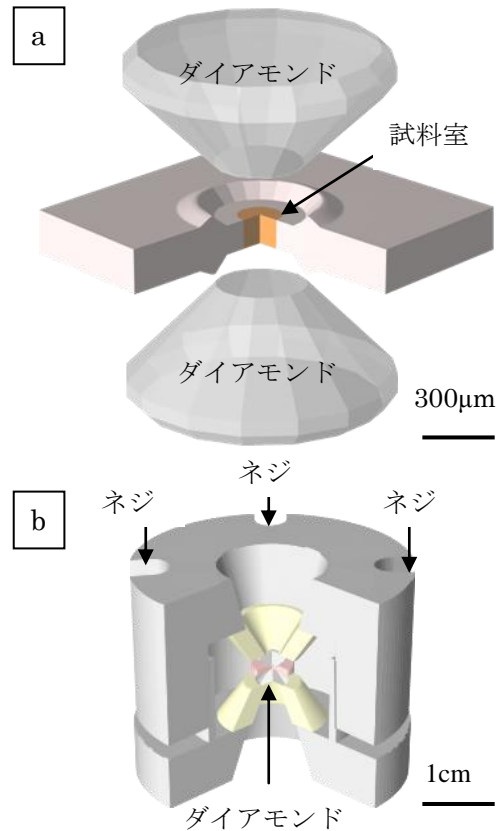


図 1. ダイヤモンドアンビルセルによる高压発生イメージ(a)とダイヤモンドアンビルセル全体の断面図(b)。上下に対向する先端を平坦に加工したダイヤモンドで金属板を挟みくぼみを付ける。その後, くぼみの中心に円形の孔を空け, その中に実験試料を詰め込む。試料を詰め込んだ後に, ダイヤモンドアンビルを上下から押し込み, 試料室に圧力を発生させる。実際のダイヤモンドアンビルセルは中心に(a)で説明したダイヤモンドが設置されており, ダイヤモンドアンビルセル外周部に設置されたネジを締めることでダイヤモンドに力を加えている。

## 4. 研究成果

### (1) $\text{MnTiO}_3$

出発物質の  $\text{MnTiO}_3$  はイルメナイト構造を示し, 32 ギガパスカル(GPa)においてはペロブスカイトに相転移した。高压高温下でペロブスカイト構造に相転移した  $\text{MnTiO}_3$  であるが, 圧力を解放した常圧の下ではリチウムニオブイト構造に相転移することが明らかとなった。さらに高压下における検討を重ねたところ, 約 38GPa において  $\text{MnO} + \text{MnTi}_2\text{O}_5$  に相転移することが発見され,  $\text{MnTi}_2\text{O}_5$  は常圧に戻すとアモルファス化することが明らかとなった。この  $\text{MnO} + \text{MnTi}_2\text{O}_5$  相組み合わせを直接的に観察したのが, Fig.2 に示す分析装置付き透過型電子顕微鏡写真である。図.2 にお

いてアモルファス  $\text{MnTi}_2\text{O}_5$  と結晶質な  $\text{MnO}$  が接して存在していることが、はっきりと見て取れる。

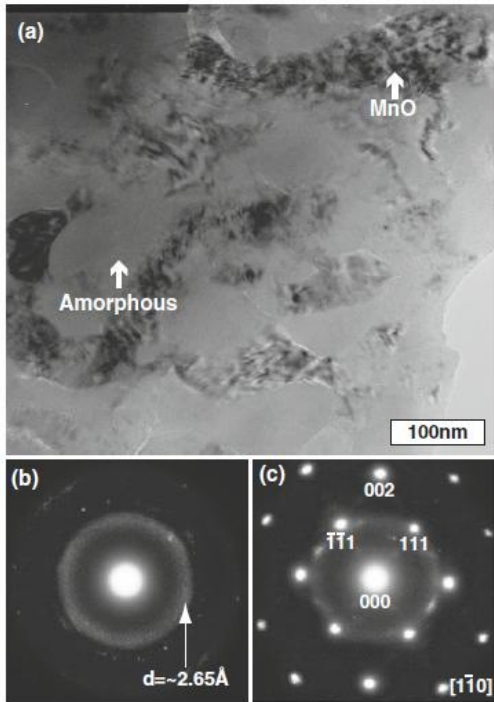


図 2. 約 45GPa, 2000K の高温高压から回収された  $\text{MnTiO}_3$  の透過型電子顕微鏡写真(a)。 $\text{MnTiO}_3$  はアモルファスな電子線回折を示す  $\text{MnTi}_2\text{O}_5$ (b)とはっきりとした電子線回折を示す  $\text{MnO}$ (c)とに分解している。

以上のことから、 $\text{MnTiO}_3$  の高压下における存在様式はイルメナイト→ペロブスカイト→ $\text{MnO} + \text{MnTi}_2\text{O}_5$  と変化していくことが明らかとなった。これは、高压下において  $\text{ABO}_3$  型化合物が  $\text{AO} + \text{AB}_2\text{O}_5$  という分解を示す初めての例となった。

## (2) $\text{FeTiO}_3$

$\text{FeTiO}_3$  も  $\text{MnTiO}_3$  と同様に出発物質はイルメナイトで準備した。出発物質を加圧していく過程において、室温でも約 20GPa 以上でイルメナイト→ペロブスカイトの相転移を確認した。相転移したペロブスカイトを室温のままさらに 65GPa 以上まで加圧し、2000K の温度で加熱を行った。その試料を常圧に回収し、電子顕微鏡で観察したところ、 $\text{MnTiO}_3$  の場合とは異なる、また新しい分解相を発見した。図 3 にその透過型電子顕微鏡写真と電子線回折写真を示す。透過型電子顕微鏡に付属の X 線エネルギー分光装置を用い詳細を調べたところ、分解相は  $\text{FeO}$  および  $\text{FeTi}_3\text{O}_7$  相と有ることが明らかとなった。常圧下において  $\text{FeTi}_3\text{O}_7$  相はわずかな回折線を示すが全体的

にはアモルファスに近い。

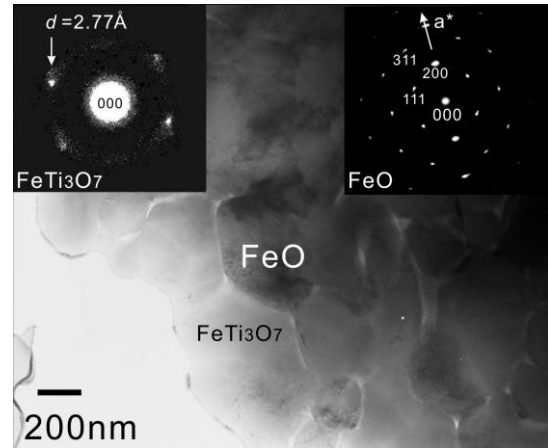


図 3. 約 65GPa, 2000K から回収された  $\text{FeTiO}_3$  の透過型電子顕微鏡写真と電子線回折。 $\text{FeTiO}_3$  は  $\text{FeO}$  と  $\text{FeTi}_3\text{O}_7$  相とに分解している。

$\text{FeTiO}_3$  という系において、これまで、ペロブスカイト相はポストペロブスカイト相へ相転移する、 $\text{FeO} + \text{FeTi}_2\text{O}_5$  相組み合わせや  $\text{FeO} + \text{TiO}_2$  へ分解する可能性が指摘されてきたが、本研究では  $\text{FeO} + \text{FeTi}_3\text{O}_7$  相への分解を初めて実験的に示すことが出来た。また、この  $\text{FeO} + \text{FeTi}_3\text{O}_7$  相組み合わせを、前者や仮想的に最も高密度とされる  $\text{FeO} + \text{TiO}_2$  とも比較を行ったところ、本研究で得られた  $\text{FeO} + \text{FeTi}_3\text{O}_7$  相組み合わせは  $\text{FeTiO}_3$  系のなかで最も高密度な存在様式であることが明らかとなった(図 4)。 $\text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{FeO} + \text{FeTi}_3\text{O}_7$  相への分解も  $\text{MnTiO}_3$  の場合と同様に、 $\text{ABO}_3$  型化合物が  $\text{AO} + \text{AB}_3\text{O}_7$  という分解を示す初めての例となった。

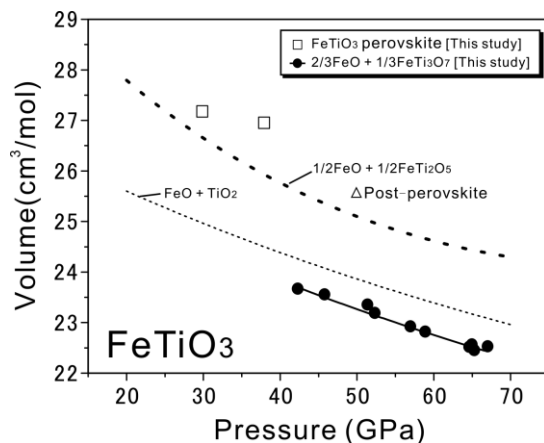


図 4.  $\text{FeTiO}_3$  系における各種相組み合わせの体積-圧力相関図。本研究で明らかとなった  $\text{FeO} + \text{FeTi}_3\text{O}_7$  相組み合わせは  $\text{FeTiO}_3$  系の中で最も高密度な存在様式である。

### (3) まとめ

MnTiO<sub>3</sub>および FeTiO<sub>3</sub>において、従来の予測とは異なる知見を得ることが出来た。圧力が高まるにつれ、MnTiO<sub>3</sub>はイルメナイト→ペロブスカイトに相転移し、約 38 ギガパスカル (GPa)以上の圧力においては MnO+MnTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> という相組み合わせに変化することが明らかとなった。また、FeTiO<sub>3</sub>においては、イルメナイト→ペロブスカイトを経由し、約 40GPa 以上で FeO+FeTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> という相組み合わせが出現した。これまで、ABO<sub>3</sub> 型化合物は高压下においてすべて AO+BO<sub>2</sub> という存在様式に分解すると考えられてきたが、チタネイトの研究から、ABO<sub>3</sub> には高压下において多様性に富んだ分解相が出現することが明らかとなった。また、FeO+FeTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> という相組み合わせは等モルの FeO+TiO<sub>2</sub> よりも高密度であることが明らかとなった。

巨大惑星深部に存在するであろう MgSiO<sub>3</sub> は、サブテラパスカルという超高压環境下でどのような存在様式をとるのかはまだわかっていない。本研究の結果が必ずしも適用されるものではないが、MgO + MgSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> や MgSi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> という存在様式の可能性は、超高压化における MgSiO<sub>3</sub> 物質の運命を予測するにあたって非常に重要となる。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

① Nishio-Hamane D., Yagi T., Ohshiro M., Niwa K., Okada T., Seto Y. (2010) Decomposition of perovskite FeTiO<sub>3</sub> into wüstite Fe<sub>1-x</sub>, Ti<sub>0.5x</sub>O and orthorhombic FeTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> at high pressure., Physical Review B, 82, 092103(1-4), 査読有.

② Okada T., Yagi T., Nishio-Hamane D., (2011) High-pressure behavior of MnTiO<sub>3</sub>: decomposition of perovskite into MnO and MnTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>., Physics and Chemistry of Mineral, 38, 251-258, 査読有.

③ 永井隆哉, 浜根大輔, 藤野清志 (2011) MgSiO<sub>3</sub>-FeAlO<sub>3</sub> 系ペロブスカイトの固溶メカニズムと結晶化学., 日本結晶学会誌, 53, 8-12, 査読有.

[学会発表] (計 1 件)

① 浜根大輔, 八木健彦, 大城正裕, 丹羽健, 岡田卓, FeTiO<sub>3</sub> の高压相転移: FeO+FeTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> への分解, 第 51 回高压討論会, 2011 年 10 月 22 日, 仙台.

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

浜根 大輔 (HAMANE DAISUKE)

東京大学・物性研究所・特任専門職員

研究者番号: 20579073