

論文内容の要旨

論文題目

Perovskite 型および Post-perovskite 型酸化物の弾性的・塑性的性質の研究

—CaIrO₃ をモデル物質とした超高压実験に基づく結晶化学的考察—

Study on Elastic and Plastic Properties of Oxide

with Perovskite and Post-perovskite Type Structures

—Crystal Chemistry Consideration

Based on the High Pressure Experiments of CaIrO₃ as a Model Material—

氏名 丹羽 健

Post-perovskite 型 MgSiO₃ (Fig.1-b) は、Perovskite 型構造 (Fig.1-a) に比べてその構造的異方性が強いことから、下部マントル最下部 (D''層) で観測される地震波速度異常を説明できる有力な候補となっている。特に対流が生じている D''層では Post-perovskite 型構造が選択配向を形成し、D''層全体の弾性的性質を大きく変化させている可能性が高く、高压実験により Post-perovskite 型構造の選択配向を明らかにすることが重要な課題となっている。

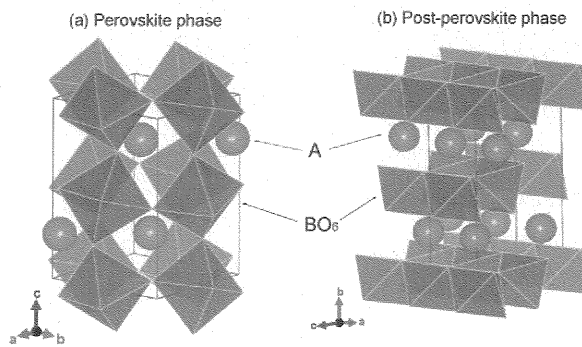


Fig.1 ABO₃型酸化物におけるPerovskite型およびPost-perovskite型結晶構造

Perovskite型はSiO₆八面体が3次元的に結合してネットワークを形成しているのに対してPost-perovskite型はSiO₆八面体がa-c面内で層を形成しb軸方向に積層下構造である。

過去にダイヤモンドアンビルセルを用いた高压実験から、Post-perovskite 型 MgGeO₃ および (Mg, Fe)SiO₃ の選択配向の観察が報告 [Merkel et al. 2006, 2007] され、D''層における地震学的観測結果との整合性が議論された。しかしながら、そこで観察された選択配向組織は変形により形成されたものではなく、相転移前の相の選択配向に起因した

選択配向組織である可能性が高く、現在のところ D'' 層のような対流の境界層で Post-perovskite 型構造がどのような選択配向を形成するのか全く分かっていない。

過去の実験で用いられたケイ酸塩やゲルマニウム酸塩では Post-perovskite 型構造への相転移圧力が非常に高く、現在の実験技術ではそのような高圧下で試料を大きく変形させて選択配向組織を観察することはできない。そこで、本研究では常温常圧下で Perovskite 型および Post-perovskite 型構造が存在可能な CaIrO_3 をアナログ物質として用い、『変形により生成した Post-perovskite 型構造の選択配向組織』を観察することを目的に研究を進めた。得られた Post-perovskite 型の選択配向組織と圧縮実験から明らかにされた両構造の弾性的性質から、D'' 層における地球科学的考察を行った。

変形実験はレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いて室温および高温下 30GPa までの条件で行った。生成された選択配向は、Radial diffraction 法および Axial diffraction 法を用いた

高圧 X 線その場観察による回折線強度の変化や回収試料の SEM-EBSD による方位解析から評価した。

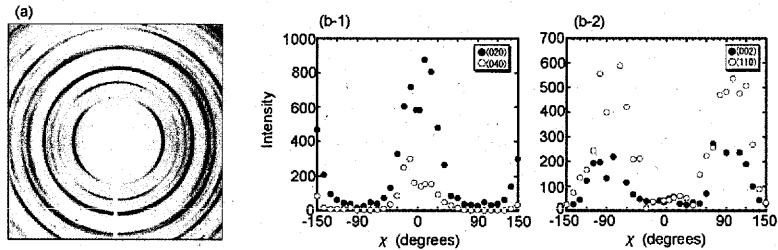


Fig. 2 Post-perovskite型 CaIrO_3 の選択配向

Fig.2 に 6.5GPa で得られた Post-perovskite 型構造の X 線回折パターンを示す。Fig.2-a にお

(a)はRadial diffractionにより得られた6.5GPaにおけるX線回折パターン。IP上で強度の分布に方位角依存性が見られる。水平方向が加圧軸方向に対応する。(b-1, 2)は(020)、(002)、(022)、(110)の強度を加圧軸となす角 x でプロットしたもの。 $x=0^\circ$ が加圧軸方向に対応している。

いて水平方向が加圧軸方向に対応し、Debye リング上では回折強度に強い方位角依存性が見られる。

Fig.2-b-1,2 は回折線強度の方位角方向の分布を指数ごとに比較したもので、Post-perovskite 型構造の選択配向組織は、b 軸が加圧軸方向と平行に揃っており (010) 面がすべり面として働き形成されたものであると解釈することができた。得られた結果は TEM によるバーガーズベクトルから予想されるすべり面や Yamazaki et al. (2006) による高温低圧変形実験の結果、そして結晶構造から予想されるすべり面の考察と整合的であった。Fig.2 は室温下 6.5GPa で得られた結果であるが、高温下 30GPa までの条件で行った実験でも同様の選択配向組織が観察された。その一方、Perovskite 型構造に関しては同程度の歪み量を与えた変形実験を試みたが、弱い選択配向しか観察されなかった。

CaIrO_3 は、現在のところ常温常圧で唯一 Perovskite 型および Post-perovskite 型構造が存在可能な酸化物であり、本研究によりケイ酸塩では観察できなかった『変形によ

り生成した選択配向』を観察することができた。しかしながら、 CaIrO_3 は酸化物ではあるがケイ酸塩 (eg; MgSiO_3) とは組成が大きく異なっており、D層における議論には CaIrO_3 の高压物性に関してさまざまな面から考察する必要がある。そこで静水圧下における圧縮実験から両構造の弾性的性質 (軸圧縮、体積圧縮挙動など) を明らかにし、 CaIrO_3 を MgSiO_3 のような地球深部物質のアナログ物質として扱うことの妥当性を考察した。

圧縮実験はメタノール・エタノール混合液やヘリウムを圧媒体とした静水圧的条件下で行い、両構造の圧縮挙動を室温下 35GPa までの高压その場合粉末 X 線実験により明らかにした。最高圧まで両構造とも各々の構造が保たれたまま圧縮されたが、比較のために行った粉末試料を圧媒体を用いず直接圧縮する非静水圧的条件下では、ストレスの増加と共に Perovskite 型から Post-perovskite 型に相転移する様子が観察された。圧縮実験では 10GPa 以上で Perovskite 型 CaIrO_3 の b 軸がほとんど縮まなくなるなど、主に Ir^{4+} の電子構造に起因すると考えられる独自の特異な圧縮挙動が顕著に見られた。そのため構造を反映した圧縮挙動の議論には、特異な挙動が見られない 10GPa までのデータを用いて行った。

Fig.3 に本実験で得られた 10GPa までの両構造の軸圧縮挙動を示す。両構造の軸圧縮率 ($\beta_{a,b,c}$) を比較すると、Perovskite 型 CaIrO_3 は $\beta_a : \beta_b : \beta_c = 1 : 0.37 : 0.7$ で 3 軸の圧縮率が各々異なるのに対して、Post-perovskite 型 CaIrO_3 では $\beta_a : \beta_b : \beta_c = 0.51 : 1 : 0.51$ で、積層構造した b 軸が、同程度の軸圧縮率を示す a、c 両軸に比べ、2 倍ほど縮みやすいものであった。 CaIrO_3 は MgSiO_3 に比べて軸圧縮異方性 (軸圧縮率の差) はより大きい。軸圧縮挙動に関しては両構造とも MgSiO_3 と同じ傾向を示した。

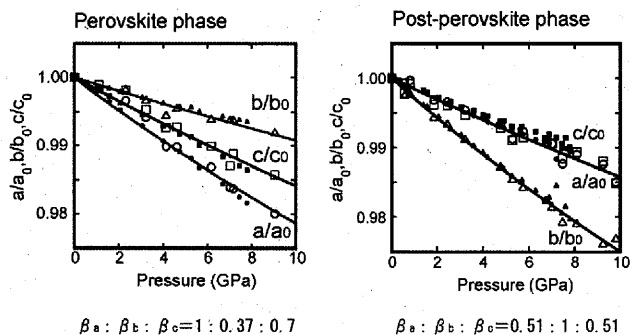


Fig. 3 Perovskite型 CaIrO_3 およびPost-perovskite型 CaIrO_3 の軸圧縮挙動

赤、青、黒の直線は、軸圧縮率を求めるため変形させた2次のBirch-Murnaghanの状態方程式にフィットさせた結果である。黒シンボルは過去に行われた単結晶構造解析の結果。

Perovskite 型および Post-perovskite 型ともに単結晶的に見た場合には弾性的異方性が強いが、多結晶のランダムな集合体となった場合、両構造間でそれ程大きな弾性的性質の差は見られない可能性が高い。このことは理論計算による考察や最近報告されたランダムな多結晶集合体 Perovskite 型および Post-perovskite 型 MgSiO_3 の横波弾性波速度を測定した実験結果からも示唆されている。

しかしながら、両構造の単結晶的な異方性が強いということは、多結晶集合体であっても選択配向が生じた場合には非常に強い異方性が生まれることを示している。実際、

CaIrO₃を用いた本研究では、同じ程度の変形でも Perovskite 型構造は弱い選択配向しかし示さないのに対して、Post-perovskite 型構造は非常に強い選択配向を示すことが明らかとなった。

こうした両構造の弾性的・塑性的性質を考慮すると、下部マントル D'' 層付近では、選択配向を形成しにくい Perovskite 型構造はランダムな方位をもつ集合体として存在しており、その一方 Post-perovskite 型構造は b 軸が揃う選択配向を形成し、両構造間ではバルクとして大きな弾性的異方性の差が生まれる可能性がある。こうした Perovskite 型と Post-perovskite 型の弾性的性質の差により D'' 層の地震波速度異常を説明できると期待される。