特集 — 地球深部研究の最新の話題 —

焼結ダイヤモンドアンビルを用いた ゲルマニウム酸塩のポストペロフスカイト転移の観察

Post-Perovskite Transformation in Germanates Using Sintered Diamond Anvils

山崎 大輔

Daisuke YAMAZAKI

伊藤 英司

Eiji ITO

Transformation from perovskite to post-perovskite was observed in MnGeO_3 and MgGeO_3 in the Kawai-type apparatus equipped with sintered diamond anvils by means of in situ X-ray diffraction method. In MnGeO_3 , post-perovskite phase was observed at 63.5 GPa and 1233 K. The transition pressure was ~ 6 GPa higher than previous report by the laser heated diamond anvil cell experiment. In MgGeO_3 , we observed the transformation from perovskite to post-perovskite and the reversal transformation under the conditions of 61-64 GPa and 1100-1700 K. The phase boundary was determined to be P (GPa) = $5.2 \times 10^{-3} T$ (K) + 55.2, where P is pressure and T is absolute temperature, which is almost consistent with previous result by diamond anvil experiments. However, reliable pressure standard is needed to determine the boundary precisely.

[post-perovskite, Kawai-type apparatus, sintered diamond anvil, germanates]

1. はじめに

MgSiO_3 組成は地球内部物質を代表する端成分であり、この組成の高圧高温下での挙動は地球内部構造とダイナミクスを理解するうえで欠くことのない情報である。2004年に MgSiO_3 が約120 GPa, 2000°Cにおいて、斜方晶ペロフスカイト構造（空間群： $Pbnm$ ）からポストペロフスカイト相と呼ばれる CaIrO_3 型構造（空間群： $Cmcm$ ）をもつ高压相へ相転移することがダイヤモンドアンビルセルを用いた実験により報告された[1]。現在、地震学的に特徴付けられるマントル最下部のD''層境界はペロフスカイト相からポストペロフスカイト相への相転移に起因していると考えられている[2]。従って、この相転移境界の決定は、核・マントル境界（CMB）の構造・ダイナミクスに重要な制約を与えることになる。

正確な相転移境界は、温度・圧力・相同定を実験的に精度良く制御・決定することにより得られる。川井型高压発生装置による実験は、ダイヤモンドアンビルに較べて、大容量のサンプル確保が可能であ

るとともに、加熱の安定性・温度の均質性と測温の確実性に優れており、相境界をより正確に決定できる手法である。しかしながら、川井型装置で発生できる圧力は焼結ダイヤモンドアンビルを装着してもダイヤモンドアンビルセルのそれに較べて低く、 MgSiO_3 のペロフスカイトーポストペロフスカイト相転移を観察することは現状では不可能である。ゲルマニウム酸塩はしばしば珪酸塩鉱物のアナログ物質として有効的に利用されてきており[3]、とくに MnGeO_3 、 MgGeO_3 とも、圧力増加にともなって、輝石構造ーイルメナイト構造ーペロフスカイト構造へと相転移し、この相転移順序は MgSiO_3 と同様である[4, 5]。さらに、約60 GPaで MnGeO_3 のペロフスカイトからポストペロフスカイトへの相転移の観察がダイヤモンドアンビルセルを用いた実験により報告されている[6]。また、同様に MgGeO_3 においては、約63 GPaで、ペロフスカイトからポストペロフスカイト構造への相転移が報告されている[7]。

本稿では、 MnGeO_3 と MgGeO_3 における川井型装置を用いてのペロフスカイトーポストペロフスカイト相転移観察の結果と相転移境界について述べる。

〒682-0193 鳥取県東伯郡三朝町山田 827 岡山大学地球物質科学研究センター

Institute for the Study of the Earth's Interior, Okayama University, 827 Yamada, Misasa, Tottori 682-0193

Electronic address: dy@misasa.okayama-u.ac.jp

2. 実験方法

MnGeO_3 , MgGeO_3 ポストペロフスカイト相は常圧下に構造凍結不可能であると報告されており[6, 7], 放射光を用いてのその場観察実験が必要不可欠である。また相転移圧が 60 GPa 以上と予想されることから, 焼結ダイヤモンドアンビルを組み込んだ川井型高圧セルが求められる。実験に使用した焼結ダイヤモンドアンビルは住友電工製の一辺 14 mm の立方体であり, 先端切り欠き長は 1.0 mm と 1.5 mm である。この川井型セルを放射光施設 SPring-8 のビームライン BL04B1 に設置されている DIA 型高圧装置 (SPEED-Mk. II)[8] で加圧した。

実験の出発試料には, MnGeO_3 イルメナイトと MgGeO_3 イルメナイトを用いた。イルメナイトは輝石に比較して単純な構造をしており X 線の回折線が少ない。そのため, 圧力測定マーカーと混合した際の回折線の重複を避けることが出来る。 MnGeO_3 に関しては, まず GeO_2 と MnO_2 の試薬を混合し, 常圧炉を用いて輝石相を合成した。その後, 岡山大学に設置の高圧装置を用いて, 7 GPa, 1473 K でイ

ルメナイト構造へと相転移させた。回収したイルメナイト相を, 金と重量比で 10:1 となるように粉末混合した後, 再度高温高圧実験により焼結した。この焼結体をコアリングドリルで目的のサイズに成形加工し出発試料とした。一方, MgGeO_3 についても, MnGeO_3 の場合と同様にイルメナイト相を合成した後, 金と重量比で 10:1 となるように粉末混合し出発試料とした。試料中に混合した金は, その場観察実験の圧力測定マーカーである。

川井型セルの試料部構成は, 圧力媒体としてマグネシアあるいはアルミナを, ヒーターには $\text{TiB}_2 + \text{BN} + \text{AlN}$ (電気化学工業株式会社製) を, ガasket には焼き入れパイロフィライトを用いている (Fig. 1)。 $\text{TiB}_2 + \text{BN} + \text{AlN}$ ヒーターは, X 線の透過能が高く, X 線用の「窓」を設ける必要がないという利点がある[9]。温度測定は $\text{W}_{97\%}\text{Re}_{3\%}$ - $\text{W}_{75\%}\text{Re}_{25\%}$ 熱電対を用い, その接点は試料中もしくはその側近に配置した。測温に際して, 起電力の圧力効果は考慮していない。圧力は, Anderson *et al.* の金の状態方程式[10] に依った。金の体積の導出には, (111), (200), (220), (311), (222) の 5 本の回折線を用いたが, サンプルの回折線と重なる場合には 1 本もしくは 2 本の使用不可能の回折線があった。加熱中あるいは加熱後の圧力測定誤差は, 概ね 0.2 GPa 以下である。

3. 実験結果

3.1 圧力発生

一辺 14 mm の焼結ダイヤモンドアンビルを用いてマルチアンビル型高圧装置で加圧する場合には, SPEED-Mk. II でのプレス荷重の上限は 1 段目アンビルの強度より実効的に ~ 10 MN である。従って, この荷重範囲内で効率よく圧力を発生する必要がある。また同時に, プレス荷重増加とともに川井型セルの 2 段目アンビル間隔 (アンビルギャップ) が縮まり, 圧力約 52 GPa でおよそ 0.3 mm 程度になる (Fig. 2)。入射および回折 X 線はアンビルギャップを通過するので, 良質な回折線を得るためにはアンビルギャップを広く確保する必要がある。従って, プレス荷重に加えてアンビルギャップが, 圧力発生における制約を与えることになる。

Fig. 3 に, 本実験で用いたセルを利用しての圧力発生の様子を示す。加圧過程において, 高圧セル内部が高応力状態となり, さらに圧力不均質が生じ,

Fig. 1. Schematic drawings of furnace assemblies used in this study. Octahedra with edge were used in run nos. M511, M596, M609 (A), and without edge was used in run no. M471 (B). The incident X-ray beam direction is shown by the arrow in Fig. 1B and is perpendicular to the figure section in Fig. 1B.

それがブローアウトを誘発と考えられるので、10–20 GPa 毎に 1000 K 程度まで加熱を行った。多くの場合、最初の加熱後は加熱前に比較して圧力が数 GPa 低下するが、2 回目以降の加熱では逆に上昇する。これは、加熱に伴うガスケットおよび圧力媒体の流動と、高圧セル内部の圧力分布・応力緩和の程度の割合に起因していると考えられる。

発生圧力は、Fig. 1A のセル構成を用いた場合 (run # M511, M596, M609) で 3 MN で 50 GPa 程度、5 MN で 60 GPa 程度であり、Fig. 1B のセル構成を用いた場合 (run # M471) でそれぞれ 40 GPa, 50 GPa 程度であった。また、M596 と M609 では切り欠き長 1.0 mm のアンビルを使用した、1.5 mm の場合と比較して顕著な発生圧力の増加は認められなかった。

Fig. 2. X-ray images of center part of furnace assemblies before and during compression at 0 GPa, 41 GPa and 52 GPa. The central dark portion is sample of MnGeO_3 and thermocouple junction is located above sample. Note that the anvil gap decreased with increasing pressure.

Fig. 3. Pressure generating curve at room temperature with press load for runs M471, M511, M596 and M609. At around 20 GPa, 40 GPa, 50 GPa and 55 GPa, samples were annealed up to ~ 1000 K (see text) and hence pressures before and after annealing are plotted.

Fig. 4. X-ray diffraction pattern for MnGeO_3 at 61.8 GPa and 1123 K with acquisition time of 5 min and at 63.5 GPa and 1233 K with acquisition time of 20 min (A), and MgGeO_3 at 62.0 GPa and 300 K with acquisition time of 5 min and at 63.2 GPa and 1325 K with acquisition time of 15 min (B). Abbreviations at each peak represent follows; Au: gold, ppv: post-perovskite, pv: perovskite, il: ilmenite, *: fluorescence of gold, ?: unknown.

3.2 ポストペロフスカイト相の観察

M471 において 63.5 GPa・1233 K で MnGeO_3 ポストペロフスカイトが観察された。前述の加圧過程での前駆加熱によって、出発物質のイルメナイト相は 16.7 GPa, 973 K においてペロフスカイト相へと相転移した。このペロフスカイト相をさらに加圧し、最終的に室温下で 56.7 GPa で加熱を試みた。加熱によって圧力は上昇し、1123 K では 61.8 GPa であった。この条件で回折線収集を 300 秒間行い、ペロフスカイト相であることを確認した (Fig. 4A)。さらに温度を上昇させる過程で新たなピークの出現・成長が観察され、1233 K, 63.5 GPa において回折線の収集を行った。その結果、ほとんど全ての回折線がポストペロフスカイト相として指数付け可能であり、ポストペロフスカイト相への転移を確認できた (Fig. 4A)。 MnGeO_3 におけるペロフスカイトからポストペロフスカイトへの相転移は急速であり、ほとんどのペロフスカイトのピークはただちに消滅した。 MnGeO_3 において相転移速度が早いことはイルメナイトーペロフスカイト相間の相転移実験においても観察されている[9]。

一方、 MgGeO_3 組成に関しても同様の手続きで実験を行った。しかし、 MgGeO_3 は MnGeO_3 に比較して反応速度が顕著に低く、1000 K の前駆加熱においてもイルメナイト相から高压相への相転移は緩慢で、多くの実験で出発試料であるイルメナイト相が 60 GPa を越える圧力まで認められた。M511 の実験では、61.4 GPa, 1170 K でイルメナイトからペロフスカイト相への相転移を観察した。その後の加圧・昇温によって、63.2 GPa, 1325 K において新たなピークが出現し、ポストペロフスカイト相への相転移であることを確認した。その後、1325 K を保持した状態で減圧を行い、60.7 GPa においてペロフスカイト相のピークが成長することを確認した。しかしながら、相転移速度が非常に低いため、完全なペロフスカイト単一相には至らなかった。さらにその後、昇温加熱を行い 62.9 GPa, 1473 K でペロフスカイトから再びポストペロフスカイト相のピークが成長することを確認した。M596 の実験では、58.4 GPa, 1100 K で出発物質のイルメナイトからペロフスカイト相への相転移を確認した。その後、63.7 GPa, 1500 K でポストペロフスカイト相のピークの出現を確認した。しかし、M511 と同様にしてペロフスカイト相のピークの完全な消滅には至らなかった。その後、温度を 1700 K (圧力は 64.1 GPa) へ昇温

させ、長時間高温保持することによって単一相としての安定相の確認を試みたが、およそ一時間の高温保持においても両相の共存が観察され、平衡共存点とみなされた。

3.3 ペロフスカイトーポストペロフスカイト相境界

MnGeO_3 に関しては、ポストペロフスカイト相からペロフスカイト相への逆転移の観察には至っていない。しかしながら、1) イルメナイトーペロフスカイト間の相転移が非常に早いこと、2) 1123 K から 1233 K への昇温中に短時間 (1-2 分間) にポストペロフスカイトへ相転移したことから、相転移のエネルギーの障壁は低いと考えられ、相転移境界はおよそ 63 GPa, 1200 K となる (Fig. 5)。この圧力温度条件は、ダイヤモンドアンビルセルの実験結果から推定された境界[6] よりもおよそ 6 GPa 以上高い。

ダイヤモンドアンビルの実験では圧力決定には Holmes *et al.* の白金の状態方程式[11] を用いており、本実験では Anderson *et al.* の金の状態方程式[10] を利用している。両者の圧力スケールの同時比較が 30 GPa までの範囲でなされており、この範囲ではその差は 1 GPa 以下である[12]。従って、この不一致は状態方程式に由来するものではない。ダイヤモンド

Fig. 5. Data points plotted in P - T diagram and the expected phase boundary between perovskite structure and post-perovskite structure in MnGeO_3 (thick dotted line). Solid circle symbol shows the P - T condition at which transition from perovskite to post-perovskite structure occurred, and open circle symbols show those at which the perovskite were present with some period of heating including previous reports with same experimental set up[23]. The slope of dP/dT is assumed from the results by diamond anvil experiment[6] shown with thin dotted line.

ンドアンビルの実験では、58–59 GPa, 1620–2150 K における加熱初期においてポストペロフスカイト相のピークの出現を確認したが、その後消滅してペロフスカイト相のピークのみになったことを観察している。この出現・消滅は相境界近傍であるためと解釈し、Fig. 5 に示されている相転移境界（細い破線）を推定している。従って、60 GPa 程度でのポストペロフスカイトの安定領域は確認されたとは言えない。一方、本実験では、ペロフスカイトからポストペロフスカイト相への相転移は観察しているが、逆相転移は観察しておらず、境界を精度良く決定するには至っていない。従って、高精度の相境界の決定にはさらなる追加実験が必要である。なお、この相転移にともなう体積変化は約 63 GPa 室温で -1.8% と見積もられ、先行研究結果[6] ならびに MgSiO_3 における計算結果[1] とも調和的である。

MgGeO_3 に関しては、ポストペロフスカイトからペロフスカイト相への逆相転移も観察しており相転移境界に関して十分なデータが得られている。64.1 GPa, 1700 K で 1 時間の加熱保持においてもペロフスカイトとポストペロフスカイトのピークの相対強度の顕著な変化を示さなかったことから、この温度圧力を共存条件と考えることができる。また、他の相への転移を確認した温度圧力条件はその相の安定領域であると考えられる。従って、Fig. 6 に示

Fig. 6. Representative data points plotted in P - T diagram and the phase boundary between perovskite structure and post-perovskite structure in MgGeO_3 (solid line) with $dP/dT = 5.2$ MPa/K. Solid circle symbol shows the P - T condition at which transition from perovskite to post-perovskite structure occurred, open circle symbols show those at which the reverse transition was observed, double circle shows those at which the both of perovskite and post-perovskite was observed for 50 min heating. The dotted line shows the result of previous experiments by diamond anvil cell[7].

した相境界を決定することが出来た。その境界は、 P (GPa) $= 5.2 \times 10^{-3} T$ (K) $+ 55.2$ となる。この境界は、ダイヤモンドアンビルセルによる実験報告[7] よりも 2 GPa 程度高圧側である。

ダイヤモンドアンビルの実験結果と本実験結果は誤差の範囲内でおおむね一致を示していると考えられる。本実験によって決定されたクラペイロン勾配 (dP/dT) は、Anderson らの金の圧力スケール[10] に基づく 5.2 MPa/K であり、Tsuchiya の金の圧力スケール[13] に基づく 6.1 MPa/K となる。他のペロフスカイト–ポストペロフスカイト相転移に着目すると、i) CaIrO_3 においては、ピストンシリンダーを用いての試料急冷回収法により相転移境界が決定されており、クラペイロン勾配は 16 MPa/K である[14]。ii) CaRuO_3 ではマルチアンビル型高圧装置を用いての試料急冷法により相転移境界を 23 GPa で 1073 K 程度と決定しており、そのクラペイロン勾配は 10 MPa/K である[15]。iii) MgSiO_3 においては、Murakami らのポストペロフスカイトの発見以後、精力的にダイヤモンドアンビルセルを用いて X 線その場観察によって相転移境界の決定が試みられており、Tsuchiya の金の圧力スケール[13] を用いた場合で 4.7 MPa/K、Speziale *et al.* の MgO の圧力スケール[16] を用いた場合で 11.5 MPa/K と報告されている[17]。また、理論計算からは、10 MPa/K という値が報告されている[18]。今回の実験の結果も含めて、ペロフスカイト–ポストペロフスカイト相転移のクラペイロン勾配は、5–14 MPa/K と広い変動を示している。この変動は、化学組成の相違のみならず、圧力スケールの相違にも起因していると考えられる。従って、信頼性の高い、圧力スケールの確立も依然として極めて重要である。

4. おわりに

ペロフスカイト–ポストペロフスカイトの相転移境界線の精密な決定は、 D'' 層の構造を理解する上で重要である。例えば、クラペイロン勾配が小さい場合には比較的高温のマントル最下部にもポストペロフスカイト領域が存在し得るが、逆に大きい場合にはポストペロフスカイト相領域が存在しない可能性もある。また、勾配によっては、ポストペロフスカイトが D'' 層の中間にレンズ状に存在する可能性も指摘されている[19]。

現在まで焼結ダイヤモンドアンビルを用いることによって、80–85 GPa の圧力が発生可能となってきた[20, 21]。伊藤らが希望的予測をしていたように、100 GPa さらには核・マントル境界 (CMB) の圧力領域を発生することの可能性が実現に近づいてきている[22]。近い将来にはアナログ物質ではなく MgSiO₃ 組成のペロフスカイトーポストペロフスカイト相転移の観察も可能となり、D'' 層のさらなる理解に絶大な威力を発揮すると考えている。

謝 辞

高圧その場観察実験を行うに当たって、アントンシャツキー博士、芳野極博士、ザイシャンメン博士、福井宏之博士、桂智男博士、ギートマンシレイ博士、丹下慶範博士、舟越賢一博士には大変お世話になりました。米田明博士、村上元彦博士にはいろいろと議論していただきました。匿名の査読者には有益なご意見をいただきました。また、大高理博士には本稿を発表する機会を与えていただきました。皆様に深く感謝の意を表します。

参考文献

- [1] M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, Y. Ohishi: *Science*, **304**, 855 (2004).
- [2] K. Hirose: *Rev. Geophys.*, **44**, RG3001 (2006).
- [3] A.E. Ringwood: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **3**, 109 (1970).
- [4] A.E. Ringwood, M. Seabrook: *J. Geophys. Res.*, **68**, 4601 (1963).
- [5] E. Ito, Y. Matsui: *Phys. Chem. Miner.*, **4**, 265 (1979).
- [6] S. Tateno, K. Hirose, N. Sata, Y. Ohishi: *Phys. Chem. Miner.*, **32**, 721 (2005).
- [7] K. Hirose, K. Kawamura, Y. Ohishi, S. Tateno, N. Sata: *Amer. Mineral.*, **90**, 262 (2005).
- [8] T. Katsura, K. Funakoshi, A. Kubo, N. Nishiyama, Y. Tange, Y. Sueda, T. Kubo, W. Utsumi: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **143-144**, 497 (2004).
- [9] D. Yamazaki, E. Ito, Y. Tange, T. Yoshino, S. Zhai, H. Fukui, A. Shatskiy, T. Katsura, K. Funakoshi: *Phys. Chem. Miner.*, **34**, 269 (2007).
- [10] O.L. Anderson, D.G. Isaak, S. Yamamoto: *J. Appl. Phys.*, **65**, 1534 (1989).
- [11] N.C. Holmes, J.A. Moriarty, G.R. Gathers, W.J. Nellis: *J. Appl. Phys.*, **66**, 2962 (1989).
- [12] Y. Fei, J. Li, K. Hirose, W. Minarik, J. Van Orman, C. Sanloup, W. van Westrenen, T. Komabayashi, K. Funakoshi: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **143-144**, 515 (2004).
- [13] T. Tsuchiya: *J. Geophys. Res.*, **108**, 2462. (2003).
- [14] K. Hirose, Y. Fujita: *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L13313, doi:10.1029/2005GL023219 (2005).
- [15] H. Kojitani, Y. Shirako, M. Akaogi: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **165**, 127 (2007).
- [16] S. Speziale, C. Zha, T.S. Duffy, R.J. Hemley, H.K. Mao: *J. Geophys. Res.*, **106**, 515 (2001).
- [17] K. Hirose, R. Sinmyo, N. Sata, Y. Ohishi: *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L01310, doi:10.1029/2005GL024468 (2006).
- [18] A.R. Oganov, S. Ono: *Nature*, **430**, 445 (2004).
- [19] R.D. van der Hilst, M.V. de Hoop, P. Wang, S.H. Shim, P. Ma, L. Tenorio: *Science*, **315**, 1813 (2007).
- [20] Y. Tange, T. Irifune, K. Funakoshi: *High Press. Res.* (submitted)
- [21] E. Ito, D. Yamazaki, T. Yoshino, A. Shatskiy, S. Zhai, T. Katsura, Y. Ueda, A. Yokoyama, K. Funakoshi: in preparation.
- [22] 伊藤英司, 久保敦: 高圧力の科学と技術, **12**, 101 (2002).
- [23] D. Yamazaki, T. Shinmei, T. Inoue, T. Irifune, A. Nozawa, K. Funakoshi: *Amer. Mineral.*, **91**, 1342 (2006).

[2008 年 3 月 26 日受理]

© 2008 日本高圧力学会