特集 —— 様々な高圧合成法による無機化合物の探索 ——

ポストペロブスカイト型酸化物および
フッ化物の高圧合成と結晶化学High-Pressure Syntheses and Crystal Chemistry of
Postperovskite-Type Oxides and Fluorides梶谷 浩^{1,*}白子 雄一^{1,2}Hiroshi KOJITANI^{1,*}Yuichi SHIRAKO^{1,2}遊佐 斉³赤荻 正樹¹Hitoshi YUSA³Masaki AKAOGI¹

Compounds with the postperovskite (PPv)-type crystal structure were searched using a Kawai-type multi-anvil high-pressure apparatus. We succeeded in synthesizing PPv-type CaRuO_3 , CaRhO_3 , NaNiF_3 , NaCoF_3 , and NaZnF_3 and found that perovskite (Pv)-type NaMnF_3 decomposes into two phases above about 10 GPa instead of phase transition to a PPv phase. The PPv-type CaRuO_3 , CaRhO_3 and NaNiF_3 are quenchable without partial back-transformation to the Pv-type structure. The structure refinements of the synthesized compounds suggest that PPv-type NaNiF_3 and NaZnF_3 are preferable to the other PPv-type compounds as analogue materials of PPv-type MgSiO_3 which is accepted as a major constituent mineral in the Earth's lowermost mantle.

[*postperovskite, oxide, fluoride, Kawai-type high-pressure apparatus, quench method, Rietveld analysis*]

1. はじめに

地球のマントルは、マグネシウム、鉄、ケイ素、および酸素を主体とする元素から成っており、下部マントルにおいては GdFeO_3 型ペロブスカイト構造を持つ $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ が最も主要な構成鉱物であると考えられている。その端成分であるペロブスカイト型 MgSiO_3 は、約 120 GPa、約 2000°C でさらなる高圧相に相転移する[1,2]。その高圧相はペロブスカイトの次の相という意味から、“ポストペロブスカイト”と呼ばれている。下部マントルの最下部(深さ約 2700~2900 km)においては地震波速度の

急激な変化が見られ、この部分は D'' 層と名付けられている。 MgSiO_3 のペロブスカイト-ポストペロブスカイト転移圧が D'' 層の深さによく一致しているため、 D'' 層はポストペロブスカイト相転移によるものであろうということが現在広く受け入れられている。しかしながら、ポストペロブスカイト型 MgSiO_3 は 1 気圧下で急冷回収することができない。このことから、ペロブスカイト-ポストペロブスカイト相転移についての理解を深めるためには、急冷回収可能なアナログ物質を用いた結晶化学的見地からのアプローチが重要となってくる。

ポストペロブスカイト型結晶構造は CaIrO_3 の常

¹ 〒171-8588 東京都豊島区目白 1-5-1 学習院大学理学部 化学科
Department of Chemistry, Gakushuin University, 1-5-1 Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171-8588

² 〒464-8603 名古屋市千種区不老町 名古屋大学大学院 工学研究科 結晶材料工学科
Department of Crystalline Material Science, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

³ 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1 物質・材料研究機構 先端材料プロセスユニット
National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044

* Electronic address: hiroshi.kojitani@gakushuin.ac.jp

Fig. 1. (a) Crystal structure of a postperovskite-type ABX_3 compound. (b) Edge-sharing connection of BX_6 octahedra along a -axis. (c) Corner sharing connection of BX_6 octahedra along c -axis.

圧常温で安定な構造と同じである。Fig. 1 にポストペロブスカイト型 ABX_3 化合物の結晶構造を示す。 BX_6 八面体は a 軸に沿って稜共有により鎖を形成しており、さらにそれらの鎖は c 軸に沿って頂点共

有により繋がって BX_6 八面体から成る層を形成する。 A イオン席は、この BX_6 八面体から成る層の間に位置している。したがって、 b 軸に対して垂直に A イオンから成る層と B イオンから成る層が交互に積層する構造となる。このような層状の構造によりもたらされる擬2次元的な電子の振る舞いが予想され、新規の物性が期待できることから、地球深部科学のみならず物質科学分野や物性物理分野でも興味を持たれている（例えば[3–5]）。物性測定を行うためには、高圧力下で合成されたポストペロブスカイト型化合物が1気圧下に急冷回収可能であることが要求される。

本稿では、川井型マルチアンビル高圧発生装置を用いた高圧合成による急冷可能なポストペロブスカイト型酸化物およびフッ化物の探索について紹介する。また、合成されたポストペロブスカイト型化合物のリートベルト解析から得られた結晶構造の詳細について比較を行う。

2. 探索のためのターゲット物質

CaIrO_3 は1気圧下において約 1000°C 以下でポストペロブスカイト型結晶構造が安定である[6]。ペロブスカイト型 CaIrO_3 は1気圧下において準安定であると考えられているが、ペロブスカイト相からポストペロブスカイト相への直接相転移は高圧高温実験により確認されている[7,8]。また、ポストペロブスカイト型 CaPtO_3 が、約 $4\sim 7\text{ GPa}$ の圧力下で合成されている[9,10]。これらのことは、 CaMO_3 化合物において M が白金族元素の場合には比較的低い圧力でポストペロブスカイト型結晶構造を取る可能性が高く、且つそれらが1気圧下に急冷回収できることを示唆している。そこで、 M として Ru , Rh , Pd , Os が候補として挙げられる。このうち、 Pd は高温での Pd^{4+} の不安定性のため、また Os は Os^{8+} にまで酸化された場合の毒性を考慮し、候補から除外した。 Ru については、ペロブスカイト型 CaRuO_3 が材料科学分野では酸化物伝導体として古くから知られており（例えば[11]）、比較的容易に高圧実験を行うことが可能である。一方、 Rh に関しては一般的に Rh^{3+} が安定であるため、 Rh^{4+} を含む CaRhO_3 のような化合物を合成することはかなり難しいと予想される。ところが、Yamaura and Takayama-Muromachi[12]によりペロブスカイト型 CaRhO_3 が報告され、 CaRhO_3 化合物

が高圧力下で合成可能であることが示された。したがって、酸化物においては CaRuO_3 と CaRhO_3 についてポストペロブスカイト相の探索を行った。

ペロブスカイト型 NaMgF_3 は、結晶構造の類似性から地球下部マントルの主要構成鉱物と考えられているペロブスカイト型 MgSiO_3 の良いアナログ物質として用いられてきた (例えば[13])。このペロブスカイト型 NaMgF_3 は、約 20~30 GPa の圧力でポストペロブスカイト型構造へと相転移することが高圧 X 線その場観察実験により報告されている [14-16]。しかしながら、ポストペロブスカイト相への相転移圧や 1 気圧下へ急冷回収可能かどうかは未だにはっきりとしていない。このため、急冷回収可能なポストペロブスカイト型フッ化物についても探索を行うため、 NaMF_3 の M において Mg^{2+} (0.72 Å) に近いイオン半径を持つ 2 価の陽イオン、 Mn^{2+} (0.83 Å), Co^{2+} (0.745 Å), Ni^{2+} (0.69 Å), Zn^{2+} (0.74 Å) を候補とした。ここで、イオン半径の値は Shannon[17] による 6 配位のものである。なお、 NaZnF_3 については高圧 X 線その場観察実験によりペロブスカイト型からポストペロブスカイト型構造への相転移が確認されているが、減圧過程においてポストペロブスカイト相からペロブスカイト相への後戻り転移により急冷回収が困難[18]とされていたため、急冷回収の可能性について再検討する必要がある。

3. 高圧合成方法

3.1 出発物質

高圧高温実験用の出発物質の選択は、高圧合成を成功させることができるかどうかを左右する重要な鍵となる。 CaRuO_3 と CaRhO_3 については、1 気圧下で高温合成されたペロブスカイト型 CaRuO_3 および予め高圧高温合成されたペロブスカイト型 CaRhO_3 [12] をそれぞれ出発試料とした。 $\text{CaO} + \text{RuO}_2$ や $\text{CaO} + \text{Rh}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_4$ (酸化剤) を出発物質に使用した場合、 $\text{CaO} + \text{PdF}_2$ 型 MO_2 ($M = \text{Ru}, \text{Rh}$) として回収されたり、カルシウムフェライト型 CaRh_2O_4 などの目的以外の化合物が生成したためである。さらに、 CaO は Re と反応し易いため、それらの CaO を含む酸化物混合試料を Re の加熱用ヒーター内に直詰めすることはできない。

NaCoF_3 と NaNiF_3 の実験には、それぞれ $\text{NaF} + \text{CoF}_2$ および $\text{NaF} + \text{NiF}_2$ の混合物を出発物質として

用いた。 NaNiF_3 の場合は、1 気圧 Ar 気流下において $\text{NaF} + \text{NiF}_2$ を約 500°C で加熱することによりペロブスカイト型 NaNiF_3 を合成できるが、不純物として NaF や NiO を含んでしまう。このため、単相の NaNiF_3 高圧相の合成には好ましくない。 NaCoF_3 に関しても同様である。一方、 NaMnF_3 と NaZnF_3 の実験では、約 3 GPa, 1050°C で合成したペロブスカイト型 NaMnF_3 および 1 気圧下、350°C で合成したペロブスカイト型 NaZnF_3 をそれぞれ出発物質として使用した。

3.2 高圧高温実験

高圧高温下での合成実験には、川井型マルチアンビル高圧発生装置を用いた。この高圧発生装置は、8 個の 2 段目アンビルを 1 段目アンビルにより 6 方向から圧縮する仕組みになっている。物質科学や物性物理の分野では、キュービックアンビル高圧発生装置が一般的に用いられてきたが、最高発生圧力は現在のところ約 10 GPa である。これに対して、川井型マルチアンビル高圧発生装置は、一度に実験できる試料の重量が数~数十 mg とキュービックアンビル高圧発生装置に比べかなり減少してしまうものの、最近では 2 段目に炭化タングステン (WC) アンビルを用いた場合で約 30 GPa までの圧力発生が可能である。

本研究では、WC 製の 2 段目アンビルを使用した。2 段目アンビルの角は正三角形の面が現れるように切り取られており、8 個のアンビルを組み上げて立方体を作ると中心部に正八面体の空間ができる。そこに試料や加熱用ヒーターを組み込んだ高圧セルを設置する。Fig. 2 に高圧セルの断面図を示した。正八面体の形をした MgO 圧力媒体に穴を開け、円筒形の断熱用 LaCrO_3 を挿し込む。そのすぐ内側には、Pt または Re の箔を丸めて円筒状にしたヒーターがある。試料はヒーターの中央部に位置しており、その両端は円柱形の LaCrO_3 により栓をする。 CaRuO_3 および CaRhO_3 の実験では、出発試料はそれらのヒーターに直詰めした。試料と LaCrO_3 の栓は Pt ディスクにより仕切り、それらの間で反応が起こらないようにした。一方、 NaMnF_3 や NaCoF_3 , NaNiF_3 , NaZnF_3 の実験では、出発試料を Au カプセルに詰めた。Au は Na との反応性がかなり低いためである。さらに、Au カプセルを窒化ホウ素 (BN) 容器に入れ、金属ヒーターから電氣的に絶縁した。BN 容器と LaCrO_3 の栓の間を Pt デ

Fig. 2. Section of a high-pressure cell assembly.

ィスクにより仕切ることとはしなかった。試料部の温度は、Pt-Pt/13%Rh 熱電対を用いて測定した。熱電対の接点は試料室中央部の金属ヒーターのすぐ外側に置いた。

実験の圧力範囲は約 5~27 GPa, また温度範囲は酸化物において約 900~2000°C, フッ化物において約 600~1200°C であった。出発試料は目的の圧力温度条件で 30 分~1 時間保持され, 加熱用ヒーターの電源を切ることにより急冷した後, 常圧に減圧回収した。

4. 高圧高温実験の結果

CaRuO₃ および CaRhO₃ については, ポストペロブスカイト型結晶構造を持つ高圧相の存在が見出された。Fig. 3 にそれらの高圧相関係を示す。CaRuO₃ では, 約 1000°C において 22~23 GPa でペロブスカイト型からポストペロブスカイト型構造へ直接相転移する[19]。一方, CaRhO₃ については 1200°C において約 5 GPa 以上の圧力でポストペロブスカイト相が安定となる[20]。その相転移圧は CaRuO₃ と比べるとかなり低い。しかしながら, 実験の圧力温度範囲においてペロブスカイト相は直接ポストペロブスカイト相へ相転移せず, それらの安定領域の間に Fig. 4 に示した結晶構造を持つ中間相の存在が明らかとなった[20,21]。

Fig. 5 に高圧高温実験により決定されたフッ化物の高圧相関係を示す。NaMnF₃ については, ペロブスカイト相が約 10 GPa 以上の圧力で Na₃Mn₂F₇+MnF₂ の 2 相に分解し, ポストペロブスカイト相は現れないことが明らかとなった[22]。一方,

Fig. 3. High-pressure phase relations in (a) CaRuO₃ and (b) CaRhO₃. Pv, PPv and IM indicate perovskite, postperovskite and intermediate phase, respectively. Open squares, black closed squares and gray closed squares show postperovskite, perovskite and intermediate phase, respectively. Half open and half gray squares and a half gray and half black square represent mixtures of postperovskite+intermediate phase and perovskite+intermediate phase, respectively. Closed triangle shows mixture of postperovskite, perovskite and intermediate phase. Inverse triangles are results of reverse runs.

NaCoF₃, NaNiF₃, NaZnF₃ に関しては, いずれも 1000°C において約 16 GPa でペロブスカイト型からポストペロブスカイト型へ相転移することが分かった[22-24]。それらの相境界線のクラペイロン勾配は 11~16 MPa °C⁻¹ でほぼ同じである。Dobson *et al.*[25] も NaCoF₃ のペロブスカイト-ポストペロブスカイト相境界線を報告しているが, 我々の結果([24]) は Dobson *et al.*[25]のものに比べてさらに高温側までポストペロブスカイト相の安定領域が広がっていることを示している (Fig. 5b)。Dobson

Fig. 4. Crystal structure of intermediate phase in CaRhO_3 .

et al.[25]がペロブスカイト相と同定した回収試料は、高圧力でポストペロブスカイト型構造であったが減圧過程または常圧下に取り出した後にペロブスカイト型構造へ後戻り転移した可能性がある。また、ポストペロブスカイト型 NaCoF_3 は約 20 GPa 以上の圧力で $\text{Na}_5\text{Co}_3\text{F}_{11} + \text{NaCo}_3\text{F}_7$ の 2 相に分解することも判明した[24]。

フッ化物の高圧回収試料の X 線回折プロファイルを Fig. 6 に示す。ポストペロブスカイト型 NaNiF_3 は 1 気圧下への急冷回収が可能であった。一方、ポストペロブスカイト型 NaCoF_3 は、減圧過程において一部がペロブスカイト型へ後戻り転移するために、単一相として回収することは困難であった。また、ポストペロブスカイト型 NaZnF_3 も

Fig. 5. High-pressure phase relations in (a) NaMnF_3 , (b) NaCoF_3 , (c) NaNiF_3 and (d) NaZnF_3 . Open squares, black closed squares and half open and half black square show postperovskite, perovskite and mixture of them, respectively. Open triangles represent mixture of $\text{Na}_3\text{Mn}_2\text{F}_7 + \text{MnF}_2$. Gray closed squares and half open and half gray squares indicate mixtures of $\text{Na}_5\text{Co}_3\text{F}_{11} + \text{NaCo}_3\text{F}_7$ and postperovskite + $\text{Na}_5\text{Co}_3\text{F}_{11} + \text{NaCo}_3\text{F}_7$, respectively. Closed inverse triangles are perovskite in reverse runs. Solid lines are phase boundaries. A broken line is a perovskite-postperovskite phase boundary in NaCoF_3 reported by Dobson *et al.*[25].

NaCoF₃と同様に減圧過程でのペロブスカイト型への後戻り転移により急冷回収が困難[18]とされてきたが、減圧時間の短縮および粉末X線回折測定用試料作製時における液体窒素温度での粉碎により、大部分をポストペロブスカイト型のまま回収できることが分かった[22]。

Fig. 6. Powder X-ray diffraction profile of postperovskite-type NaCoF₃, NaNiF₃ and NaZnF₃. Inverse triangles and closed circles represent diffraction peaks of perovskite phase generated by back-transformation and of ZnO and FeO as impurities, respectively.

5. 結晶構造の比較

合成されたポストペロブスカイト型 CaRuO₃, CaRhO₃, NaCoF₃, NaNiF₃, NaZnF₃ について粉末X線回折プロファイルを取得し、それらを用いてリートベルト法により結晶構造の精密化を行った。リートベルト解析には、RIETAN-2000 または RIETAN-FP プログラム[26,27]を用いた。なお、NaCoF₃ と NaZnF₃ については後戻り転移によるペロブスカイト相が共存していたため、それらを含めて解析を行った。

Table 1 に解析から得られた原子座標を用いて計算した結合距離や結合角をポストペロブスカイト型 MgSiO₃, CaIrO₃, CaPtO₃ のものと合わせてまとめた。Figs. 1b, 1c に示すように、B-X 結合距離と X2-B-X2 および X1-B-X2 結合角から BX₆ 八面体の形状が、また B-X1-B 結合角から c 軸方向に沿った BX₆ 八面体の頂点共有による繋がり具合が分かる。

ポストペロブスカイト型酸化物において B-X1 距離と B-X2 距離との比を見てみると、CaPtO₃ がほぼ 1 であるのに対してその他のものは 0.95~0.97 と比較的小さな値を取る。つまり、CaPtO₃ 以外は B-X1 軸方向に少しつぶれた BX₆ 八面体を持つ。4 価イオンの低スピン状態での電子配置 (Pt⁴⁺: t_{2g}⁶; Ir⁴⁺: t_{2g}⁵; Ru⁴⁺: t_{2g}⁴; Rh⁴⁺: t_{2g}⁵) から、t_{2g} 軌道に不対電子を持たない Pt⁴⁺ 以外は、ヤーン・テラー効果のために B-X1 軸方向に縮んでいることが示唆される。ポストペロブスカイト型フッ化物においても、NaNiF₃ と NaZnF₃ の (B-X1)/(B-X2) はほぼ 1 であるが、NaCoF₃ のものはそれらに比べて若干小さい。Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ の高スピン状態での電子配

Table 1. Bond distances and bond angles in postperovskite-type ABX₃ compounds.

Material	B-X1 (Å)	B-X2 (Å)	(B-X1)/(B-X2)	X1-B-X2 (deg.)	X2-B-X2 (deg.)	B-X1-B (deg.)	References
CaIrO ₃	1.967	2.081	0.945	93.3	81.8	136.1	[28]
CaPtO ₃	2.016	2.017	0.999	96.0	78.6	131.2	[9]
CaRuO ₃	1.947	2.039	0.955	92.2	80.4	139.0	[19]
CaRhO ₃	1.950	2.006	0.972	92.0	78.7	137.3	[20]
NaNiF ₃	1.998	2.008	0.995	92.3	82.2	135.7	[23]
NaCoF ₃	2.018	2.049	0.985	92.9	83.1	134.8	Unpublished
NaZnF ₃	2.016	2.034	0.991	92.6	83.0	135.5	Unpublished
MgSiO ₃	1.644	1.664	0.988	91.2	84.9	135.8	[1]

置はそれぞれ $t_{2g}^5 e_g^2$, $t_{2g}^6 e_g^2$, $t_{2g}^6 e_g^4$ であり, このうち Co^{2+} のみが t_{2g} 軌道に不対電子を持つ。したがって, NaCoF_3 の B - $X1$ 軸方向の縮みもヤーン・テラー効果により解釈が可能である。

正八面体の場合, 稜共有の方向の $X2$ - B - $X2$ 結合角は 90° となる。これに対して, ポストペロブスカイト型酸化物およびフッ化物の $X2$ - B - $X2$ 結合角は, それぞれ $78 \sim 81^\circ$ と $82 \sim 83^\circ$ である。このことは, ポストペロブスカイト型化合物中の BX_6 では, 4 個の $X2$ から成る平面が稜共有の方向に伸びた長方形となっていることを示している。隣り合う B イオンは稜共有のためより接近することになり, それらの間の反発が主要な原因と考えられる。酸化物の方がフッ化物より小さな $X2$ - B - $X2$ 結合角をとる傾向がみられ, より電荷の高い B イオンほどより大きく反発するであろうことと調和的である。

最後に, ポストペロブスカイト型 MgSiO_3 とその他のポストペロブスカイト型酸化物およびフッ化物との比較を行ってみる。ポストペロブスカイト型 MgSiO_3 中の SiO_6 八面体の形状は, B が $4d$ または $5d$ 遷移金属であるポストペロブスカイト型酸化物中の BX_6 八面体とはかなり異なっている。一方, ポストペロブスカイト型フッ化物中の BX_6 八面体は, SiO_6 八面体にかかなり類似していることが分かる。また, 頂点共有による八面体の連結の具合を示す B - $X1$ - B 結合角においても, フッ化物は酸化物よりもポストペロブスカイト型 MgSiO_3 に近い値となっている。したがって, 結晶構造の見地からポストペロブスカイト型 MgSiO_3 のアナログ物質を考えた場合, Table 1 に挙げたポストペロブスカイト型化合物の中では, フッ化物 (特に急冷回収が容易である NaNiF_3) がより好ましいであろう。

6. おわりに

本稿では, 従来のキュービックアンビル高圧発生装置による発生圧力を大きく超えた圧力領域において, 川井型マルチアンビル高圧発生装置を使用したポストペロブスカイト型酸化物およびフッ化物の高圧合成について紹介した。川井型マルチアンビル高圧発生装置を用いた高圧発生技術は地球深部科学の研究において改良・発展されてきたが, 一度に合成できる試料量の少なさから材料科学や物性物理の分野ではこれまであまり利用されてこなかった。ところが, 最近では PPMS (Physical Property Measure-

ment System) や MPMS (Magnetic Property Measurement System) のような装置が普及してきており, 約 10 mg 以下の試料重量で十分精度の高い物性測定が可能となって来ている。このため, 新規の高圧無機化合物の探索圧力領域を大きく広げ且つ高圧合成を行う手段として, 川井型マルチアンビル高圧発生装置は益々普及していくであろう。今後様々な分野においてさらに活用されることを期待したい。

謝 辞

本研究を進めるにあたって, 学習院大学の永俣貴之さん, 石井貴之さんは実験データ取得に大きく貢献してくれました。物質材料研究機構の山浦一成博士にはペロブスカイト型 CaRhO_3 を提供していただき, また本稿では記述できませんでしたがポストペロブスカイト型化合物の物性測定において多大なご協力をいただきました。学習院大学の稲熊宜之教授, 森大輔助教, 相見晃久博士, 田中樹恵さん, 中島護さん, 東海大学の勝又哲裕准教授には, 放射光 X 線回折データの取得および高圧実験用出発物質の合成などにおいて非常にお世話になりました。これらの方々に深く感謝致します。

参考文献

- [1] M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, Y. Ohishi: Science, **304**, 855 (2004).
- [2] A.R. Oganov, S. Ono: Nature, **430**, 445 (2004).
- [3] K. Ohgushi, H. Gotou, T. Yagi, Y. Kiuchi, F. Sakai, Y. Ueda: Phys. Rev. B, **74**, 241104 (2006).
- [4] K. Yamaura, Y. Shirako, H. Kojitani, M. Arai, D.P. Young, M. Akaogi, M. Nakashima, T. Katsumata, Y. Inaguma, E. Takayama-Muromachi: J. Am. Chem. Soc., **131**, 2722 (2009).
- [5] J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, Y. Sui, Y. Ren, M.R. Suchomel: Phys. Rev. B, **83**, 064401 (2011).
- [6] C.L. McDaniel, S.J. Schneider: J. Solid State Chem., **4**, 275 (1972).
- [7] K. Hirose, Y. Fujita: Geophys. Res. Lett., **32**, L13313 (2005).
- [8] H. Kojitani, A. Furukawa, M. Akaogi: Am. Mineral., **92**, 229 (2007).
- [9] Y. Inaguma, K. Hasumi, M. Yoshida, T. Ohba, T. Katsumata: Inorg. Chem., **47**, 1868 (2008).
- [10] K. Ohgushi, Y. Matsushita, N. Miyajima, Y. Katsuya, M. Tanaka, F. Izumi, H. Gotou, Y. Ueda, T. Yagi: Phys. Chem. Minerals, **35**, 189 (2008).

- [11] J.M. Longo, P.M. Raccach, J.B. Goodenough: J. Appl. Phys., **39**, 1327 (1968).
- [12] K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi: Physica C, **445-448**, 54 (2006).
- [13] M. O'Keeffe, B.G. Hyde, J.-O. Bovin: Phys. Chem. Minerals, **4**, 299 (1979).
- [14] H.-Z. Liu, J. Chen, J. Hu, C.D. Martin, D.J. Weidner, D. Hausermann, H.K. Mao: Geophys. Res. Lett., **32**, L04304 (2005).
- [15] C.D. Martin, W.A. Crichton, H. Liu, V. Prakapenka, J. Chen, J.B. Parise: Geophys. Res. Lett., **33**, L11305 (2006).
- [16] J. Hustoft, K. Catalli, S.-H. Shim, A. Kubo, V.B. Prakapenka, M. Kunz: Geophys. Res. Lett., **35**, L10309 (2008).
- [17] R.D. Shannon: Acta Cryst., **A32**, 751 (1976).
- [18] S. Yakovlev, M. Avdeev, E. Sterer, Y. Greenberg, M. Mezouar: J. Solid State Chem., **182**, 1545 (2009).
- [19] H. Kojitani, Y. Shirako, M. Akaogi: Phys. Earth Planet. Inter., **165**, 127 (2007).
- [20] Y. Shirako, H. Kojitani, M. Akaogi, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi: Phys. Chem. Miner., **36**, 455 (2009).
- [21] Y. Shirako, H. Kojitani, A.R. Oganov, K. Fujino, H. Miura, D. Mori, Y. Inaguma, K. Yamaura, M. Akaogi: Am. Mineral., **97**, 159 (2012).
- [22] M. Akaogi, Y. Shirako, H. Kojitani, T. Nagakari, H. Yusa, K. Yamaura: Phys. Earth Planet. Inter., **228**, 160 (2014).
- [23] Y. Shirako, Y.G. Shi, A. Aimi, D. Mori, H. Kojitani, K. Yamaura, Y. Inaguma, M. Akaogi: J. Solid State Chem., **191**, 167 (2012).
- [24] H. Yusa, Y. Shirako, M. Akaogi, H. Kojitani, N. Hirao, Y. Ohishi, T. Kikegawa: Inorg. Chem., **51**, 6559 (2012).
- [25] D.P. Dobson, S.A. Hunt, A. Lindsay-Scott, I. G. Wood: Phys. Earth Planet. Inter., **189**, 171 (2011).
- [26] F. Izumi, T. Ikeda: Mater. Sci. Forum, **321-324**, 198 (2000).
- [27] F. Izumi, K. Momma: Solid State Phenom., **130**, 15 (2007).
- [28] S. Hirai, T. Sanehira, N. Nishiyama, T. Irifune, S. Klemme, G. Bromiley, J.P. Attfield: Chem. Mater., **23**, 114 (2011).
- [2014年5月29日受付, 2014年6月26日受理]
© 2014 日本高圧力学会