



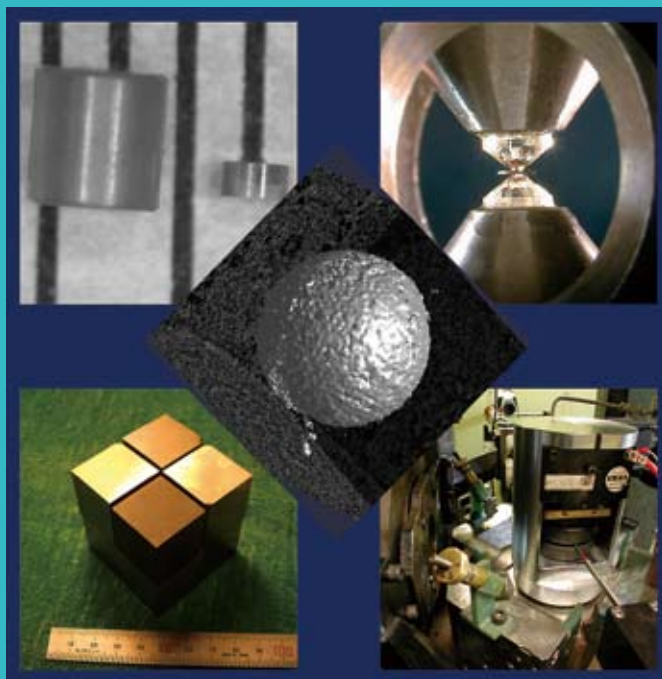
KEK Proceedings 2007-7
December 2007
M

— PF研究会報告 —

放射光高压研究における実験技術の新展開

*Recent development of the experimental techniques
in high-pressure research on synchrotron radiation sources*

*KEK, Tsukuba, Japan
November 8th and 9th, 2007*



Edited by

K. Kusaba, T. Kikegawa, K. Takemura,
O. Ohtaka, T. Kondo, C. Sekine and T. Hattori



High Energy Accelerator Research Organization

PF研究会報告書タイトル： 放射光高圧研究における実験技術の新展開
KEK Proceedings 2007-7
出版責任者： 草場啓治、亀卦川卓美
編集委員会： 草場啓治、竹村健一、大高 理
近藤 忠、関根ちひろ、服部高典
発行元： 高エネルギー加速器研究機構
発行日： 2007年12月26日

High Energy Accelerator Research Organization (KEK), 2007

KEK Reports are available from:

High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

1-1 Oho, Tsukuba-shi

Ibaraki-ken, 305-0801

JAPAN

Phone: +81-29-864-5124

Fax: +81-29-864-4602

E-mail: irdpub@mail.kek.jp

Internet: <http://www.kek.jp>

目次

はじめに	iii
平成 19 年度後期フォトン・ファクトリー研究会実施報告	iv
掲載原稿の編集内容および著作権に関して	vi

大容量プレス装置関係技術 1 ー単結晶ダイヤモンドを用いた試料容器ー

ダイヤモンドカプセルを用いた珪酸塩メルトの X 線吸収密度測定	浦川 啓、逆巻竜也	1
含水系地球科学物質の単結晶ダイヤモンドカプセルを利用した放射光 X 線その場観察実験	井上 徹、山田明寛、吉見 勇	5
ダイヤモンドカプセルを用いた粉末 X 線回折実験	青木真由、松浦文恵、浜谷 望、湊崎員弘、草場啓治、亀卦川卓美	10
レーザー加工による液体回折実験用ダイヤモンドカプセルの製作と実験結果	松浦文恵、青木真由、浜谷 望、湊崎員弘、浅野優太、亀卦川卓美	14

大容量プレス装置関係技術 2 ー種々の試料容器と圧力媒体構成ー

液体金属・半導体の構造	辻 和彦	18
スクッテルダイト化合物の結晶成長	関根ちひろ	22
MAX80 を用いた静水圧実験	草場啓治	27
パイロフェライトに代わる低温用キュービックアンビル装置のためのガスケット	竹下 直、寺倉千恵子、高木英典、十倉好紀	31

対向型アンビル装置関係技術 ーガスケットの改良ー

ダイヤモンドアンビル装置用 c-BN ガスケットの開発とその応用	船守展正、佐藤友子、松尾俊彦	36
DAC 実験でのボロンガスケットとダイヤモンドガスケット	岡田 卓、八木健彦、丹羽 健	40
非金属ー金属複合ガスケット（ドリッカマー型高圧力発生装置）	後藤弘匡、八木健彦	44
プラスチックガスケット（トロイダル）	寺崎英紀、浦川 啓、舟越賢一	48

新素材アンビルの開発と利用 —アンビルを通したX線回折実験—

HIP 合成したダイヤモンド/SiC アンビルを用いた高温高压発生	大高 理、下埜 勝	52
cBN アンビルを用いた非晶質物質の高压構造研究	服部高典、齋藤寛之、金子 洋、岡島由佳、青木勝敏、内海 涉	56

X線回折実験以外の測定技術 —放射光利用の多様性—

高温高压下でのイメージング実験	鈴木昭夫、西田圭佑、坂巻竜也、寺崎英紀、大谷栄治	61
小型キュービックアンビルによる核共鳴散乱実験	深井 有、河内泰三、岡野達雄	65
赤外放射光を用いた高压下赤外顕微反射分光法	難波孝夫、入澤明典	70
RI 測定用ドリッカーマーアンビルセルの開発	亀卦川卓美	73

表紙写真の説明

- 左上： 単結晶ダイヤモンド製高温高压用試料容器（写真提供、浦川啓氏）。
- 右上： Radial 回折実験用ダイヤモンドアンビルセル（写真提供、岡田卓氏）。
- 中央： 高温高压下における Fe-S 液滴のトモグラフィー像（写真提供、寺崎英紀氏）。
- 左下： 26mm サイズのダイヤモンド/SiC アンビル（茶色）2個と同サイズの WC アンビル6個で組んだ川井型高压装置用の立方体（写真提供：大高理氏）。
- 右下： AR-NE5C の MAX80 金型にセットされた小型キュービックアンビル装置（写真提供：亀卦川卓美氏）。

はじめに

放射光とマルチアンビルプレスを組み合わせた高圧 X 線実験は 1980 年代に日本の高圧研究者が協力して独自に開発した実験手法であり、地球科学や材料科学、凝集系物理学などの分野に多くの足跡を残してきた。この間、圧力発生や試料構成、X 線測定技術などの関連する様々な技術開発がなされ今日に至っている。マルチアンビルプレスは世界各地の放射光施設にも導入され活発な研究が行われている。またダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧研究においても、日本の高圧グループは世界に先駆けてイメージングプレートを導入し、多くの業績をあげてきた。このように高圧研究においては圧力発生や測定方法など実験技術の開発が研究の重要な核をなしている。この流れは、21 世紀に入っても続いており、単結晶ダイヤモンド製試料容器を始め、新しい材料を用いたガasket やアンビルなどの開発や従来の測定技術の洗練化、新しい測定方法の試行が行なわれている。

そこで、放射光ユーザー間でこれらの新技術の共有をはかることを目的とする“放射光高圧研究における実験技術の新展開 (Recent development of the experimental techniques in high-pressure research on synchrotron radiation sources)”と題するフォトン・ファクトリー研究会が、高エネルギー加速器研究機構主催、日本高圧力学会協賛で本年 11 月 8、9 日に開催された。研究会では、最近の高圧実験技術の長所およびそれらのさらなる展開における問題点が報告され、さらに今後の高圧科学の新しい方向が議論された。

今回刊行される“放射光高圧研究における実験技術の新展開”は、上述の研究会発表者に発表内容を解説形式で執筆して頂き、研究会報告書の形でまとめたものである。研究会の目的が放射光ユーザー間での新技術の共有である事から、執筆者には、通常公表されない実験技術上の注意点や問題点などを積極的に記述して頂いた。本報告書が、今後の放射光高圧研究の一助になれば望外の喜びである。

末尾ながら、研究会開催および報告書の刊行にあたっては、高エネルギー加速器研究機構の多く職員の方々に御協力頂いた。ここに記して感謝したい。

2007 年 12 月 12 日

研究会世話人：亀卦川卓美（物質構造科学研究所超高压担当）

研究会提案者：竹村謙一（PF 懇談会高圧ユーザーグループ代表）

報告書担当者：草場啓治（AR-NE5C 協力ビームライン代表）

平成 19 年度後期フォトン・ファクトリー研究会実施報告

研究会和文名称：放射光高圧研究における実験技術の新展開

研究会英文名称：Recent development of the experimental techniques
in high-pressure research on synchrotron radiation sources

研究会実施日時：平成 19 年 11 月 8 日(木) 13:30 - 9 日(金) 12:40

研究会開催場所：高エネルギー加速器研究機構、交流ラウンジ 1

研究会発表件数：18 件

研究会参加者数：50 名（未登録 2 名を含む）

研究会プログラム：

11 月 8 日（木）

13:30-13:40 開会挨拶 近藤 忠(阪大院)

<セッション 1、座長：船守展正>

13:40-14:00 「高温高圧下でのイメージング実験」 鈴木昭夫(東北大院理)

14:00-14:20 「HIP 合成したダイヤモンド・SiC アンビルを用いた高温高圧発生」
大高 理(阪大院理)

14:20-14:40 「cBN アンビルを用いた非晶質物質の高圧構造研究」
服部高典(原子力機構放射光)

14:40-15:00 「液体金属・半導体の構造」 辻 和彦(慶應大理工)

15:00-15:20 「スクッテルダイト化合物の結晶成長」 関根ちひろ(室蘭工大工)

----- 休 憩 (15:20-15:40) -----

<セッション 2、座長：舟越賢一>

15:40-15:55 「レーザー加工による液体回折実験用ダイヤモンドカプセルの
製作と実験結果」 松浦文恵、浜谷 望(お茶大院人間文化)

15:55-16:10 「ダイヤモンドカプセルを用いた粉末 X 線回折実験」
青木真由、浜谷 望(お茶大院人間文化)

16:10-16:30 「含水系地球科学物質の単結晶ダイヤモンドカプセルを利用した
放射光 X 線その場観察実験」
井上 徹、山田明寛、吉見 勇(愛媛大 地球深部セ)

16:30-16:50 「ダイヤモンドカプセルを用いた珪酸塩メルトの X 線吸収密度測定」
浦川 啓(岡山大理)、逆巻竜也(東北大理)

----- 休 憩 (16:50-17:00) -----

<セッション 3、座長：亀卦川卓美>

17:00-18:00 ユーザーグループ総合討論

「新高圧ビームライン AR-NE1 と今後の PF 高圧ビームラインについて」

BL-13A：近藤 忠、AR-NE1：亀卦川卓美、BL-14C2：鈴木昭夫

BL-18C：中野智志、AR-NE5C：草場啓治

18:30-20:00 懇親会 (レストラン「くらんべりい」) <進行: 亀卦川卓美>
開会のあいさつ: 八木健彦
乾杯 : 下村 理

(18:45) 日本高圧力学会功労賞受賞者紹介<進行: 草場啓治>
記念品の贈呈: 大澤昭夫 (八木健彦)
山本 明 (下村 理)

20:00 懇親会 閉会

=====

11月9日(金)

<セッション4、座長: 浦川 啓>

09:00- 09:20 「MAX80を用いた静水圧実験」 草場啓治 (東北大金研)
09:20- 09:35 「パイロフェライトに代わる低温用キュービックアンビル装置の
ためのガスケット」 竹下 直 (産総研)
09:35-09:55 「プラスチックガスケット (トロイダル)」 寺崎英紀 (東北大院理)
09:55-10:15 「ドリッカマーセルの大容量化の試み」 亀卦川卓美 (物構研)
10:15-10:30 「非金属- 金属複合ガスケット (ドリッカマー)」 後藤弘匡 (東大物性研)

----- 休 憩 (10:30-10:50) -----

<セッション5、座長: 服部高典>

10:50-11:10 「DAC 実験でのボロンガスケットとダイヤモンドガスケット」
岡田 卓 (東大物性研)
11:10-11:30 「ダイヤモンドアンビル装置用 c-BN ガスケットの開発とその応用」
船守展正、佐藤友子、松尾俊彦 (東大院理)
11:30-11:50 「赤外放射光を用いた高圧下赤外顕微反射分光法」
難波孝夫 (神戸大院理)、入澤明典 (神戸大院自然)
11:50-12:10 「小型キュービックアンビルによる核共鳴散乱実験」
深井 有 (物構研)、河内泰三、岡野達雄 (東大生産研)

<セッション6、座長: 近藤 忠>

12:10-12:40 総合討論
「放射光高圧研究の新展開について」

12:40 閉会

掲載原稿の編集内容および著作権に関して

- 1) 本報告書掲載内容の水準を高めるために、研究会に協賛している日本高圧力学会の学会誌編集委員会メンバーの内、研究会参加者で編集委員会を組織した。
- 2) 本報告書に掲載されている原稿は、編集委員会が研究会発表者に予め発表内容を日本高圧力学会学会誌の解説類解説に準ずる形式で執筆を依頼した物である。
- 3) 提出された原稿は、編集委員会で選定した匿名査読者による査読を行ない、必要に応じて執筆者に原稿の改訂等を求めた。
- 4) 各解説の末尾に初稿入稿日と査読終了後の最終印刷原稿入稿日をそれぞれ受理日と掲載決定日として記した。
- 5) 本報告書掲載の原稿は、一般的に執筆依頼による査読付き和文解説類に分類される。
- 6) 掲載解説の著作権は執筆者に帰属する。出版にあたっては、著作権を保有する執筆者から高エネルギー加速器研究機構および編集委員会に出版権を設定して頂いた。

付記：執筆者は、機関リポジトリ等を利用して、著作権保有者として各自の解説原稿を別途公表できる。

2007年12月12日

編集委員会
草場啓治
竹村謙一
大高 理
近藤 忠
関根ちひろ
服部高典

解説集

本報告書では、研究会における発表順にこだわらずに、寄稿された 18 件の解説をその内容をもとに以下の 5 分野に分類し掲載した。

- | | |
|----------------|---------------------|
| 大容量プレス装置関係技術 1 | －単結晶ダイヤモンドを用いた試料容器－ |
| 大容量プレス装置関係技術 2 | －種々の試料容器と圧力媒体構成－ |
| 対向型アンビル装置関係技術 | －ガasketの改良－ |
| 新素材アンビルの開発と利用 | －アンビルを通したX線回折実験－ |
| X線回折実験以外の測定技術 | －放射光利用の多様性－ |

ダイヤモンドカプセルを用いた珪酸塩メルトの X 線吸収密度測定

浦川 啓¹⁾ 坂巻竜也²⁾

1) 700-8530 岡山市津島中 3-1-1 岡山大学大学院自然科学研究科

2) 980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 東北大学大学院理学研究科

1 はじめに

マグマの地球深部における移動は、その密度と粘性に支配される。マグマの粘性は放射光を用いた落球法で研究が進められてきた。一方、高压下におけるマグマの密度を精度良く求めることが期待されていた。我々は単結晶ダイヤモンドカプセルを用いることにより、片山等[1]が液体金属の密度測定用に開発した X 線吸収法による密度測定法を珪酸塩マグマに適用し、高温高压下におけるその密度測定に成功した[2]。本稿では、マルチアンビル型高压発生装置を用いたマグマの密度測定法の実際について述べる。

2 X 線吸収密度測定法

マルチアンビル型装置を用いた高温高压実験では試料は圧力媒体、ヒーター、試料カプセルなどに囲まれている。従って、高压セルを通して試料を透過する X 線の強度 I は次式のように、X 線パス上にある様々な物質による吸収の和として表せる。

$$I = I_0 \exp\left\{-\sum_i \mu_i \rho_i \cdot t_i\right\} \quad (1)$$

ここで、 I_0 は入射 X 線強度、 μ_i は i 成分の質量吸収係数、 ρ_i は密度、そして t_i は厚さである。試料以外の物質による吸収を補正して、試料の質量吸収係数と厚みを知ることができれば (1) 式から試料の密度を見積もることができる。高温高压実験では試料の密度と厚みは温度と圧力によって変化する、この場合の問題点と補正方法は Katayama (1997) [1] に整理されている。問題点は次の 2 点である。(a) 試料以外の物質の密度と厚みの温度圧

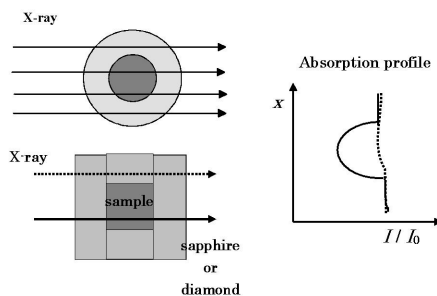


図 1 吸収測定のご概念図

力による変化が試料以外の部分の補正を困難にすること。(b) 試料の厚みが温度圧力によって変化するため密度を導くことが困難であること。(a) については、高压セルを構成している周囲の物質に比べて X 線吸収が十分大きい試料について測定を行う場合は透過力の強い X 線を使うことで軽減でき、(b) については、測定する温度圧力範囲で弾性変形しにくい非常に硬い物質を試料容器とし、それを試料の厚みの基準とすることで解決可能である。片山等は単色化した放射光 X 線とリング状のサファイヤ容器を用いることで金属メルトの X 線吸収プロファイルを測定した (図 1)。

一方、珪酸塩メルトの小さな X 線吸収、高融点、そして高い反応性はサファイヤに変わる試料容器を要求する。我々はこれらの問題を解決する試料容器の素材としてダイヤモンドに着目した。

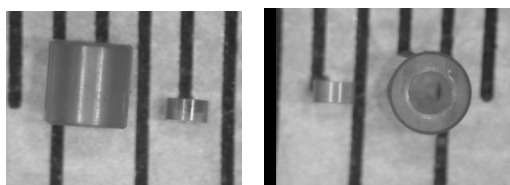


図 2 ダイヤモンドカプセル

ダイヤモンドは炭素原子のみで構成されるため珪酸塩よりX線吸収が小さく、珪酸塩試料のX線吸収量を測定することが可能である。また、ダイヤモンドはほとんどの珪酸塩メルトに対して化学的に不活性であり、試料容器として最適である。そこで、人工ダイヤモンド単結晶からリングを作成した。ダイヤモンドは住友電工ハードメタル製の type 1B である。これをレーザー加工機で粗加工した後研磨するという手順で外径 1.0mm・内径 0.5mm・長さ 1.0mm のリングとした (図2)。この加工は(株)シンテックに依頼した。

ダイヤモンドを試料カプセルにすることで(b)の問題は解決できるが、珪酸塩の場合はX線の吸収が圧力媒体に用いるボロン-エポキシ混合物や試料カプセルのダイヤモンドに比べてそれほど大きくないため、放射光を用いても(a)の問題を無視できない。図3から試料と周りの物質の間の吸収コントラストが大きくなる最適のX線エネルギーは 20keV 前後ということになる。この場合でも、試料のX線吸収は十分ではなく、試料部の吸収プロファイルに圧力媒体の変形による吸収の違いに起因するリップルが現れることがある。また、高压力下ではアンビル間隔が狭くなりバックグラウンド測定が難しく、試料のみの吸収を見積もることができない。この問題点は試料容器のリードに用いているダイヤモンドのX線吸収を

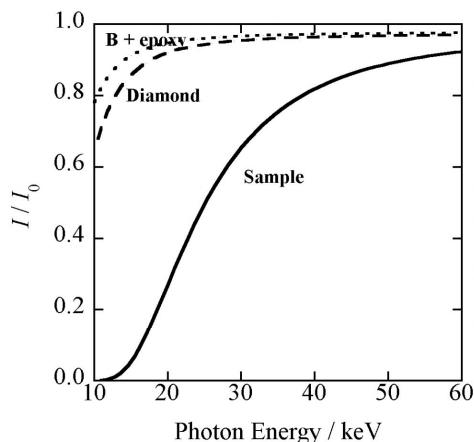


図3 珪酸塩試料とダイヤモンドのX線透過率

基準として用いることにより解決する (図1)。これにより、試料カプセルと同程度の大きさの試料以外の物質の変形はキャンセルすることができ、試料の吸収プロファイルにのるリップルを除去できる。また、ダイヤモンドを基準として次式から試料の密度を正確に見積もることが可能となる。

$$\frac{I_{sample}}{I_0^{sample}} = \frac{I^{Dia}}{I_0^{Dia}} \exp\left[\left\{\mu_{Dia}\rho_{Dia} - \mu_{sample}\rho_{sample}\right\}t(x)\right] \quad (2)$$

$$t(x) = 2\sqrt{R^2 - (x - x_0)^2}$$

ここで、 R は試料の半径、 x 軸は試料の円筒軸に垂直な方向にとり、 x_0 は円筒試料の中心とする。

3 高温高压X線吸収実験

キュービック型高压発生装置を用いて高温高压発生を行った。キュービック型高压装置は一軸押しのプレスで駆動された6個の超合金製アンビルが同期して前進することにより立方体の圧力媒体を圧縮して高压力を発生する。6個のアンビルは上下2個と水平面内に4個配置され、X線は水平方向4個のサイドアンビルうち上流側(光源側)2個のアンビル間の隙間から圧力媒体内に導入される。試料を透過したX線は下流側2個のアンビル間の隙間を通り検出器に導かれる (図4)。4個のサイドアンビルは高压力でアンビル間隔が狭くなっても試料を見込めるように深さ0.2mmの溝が掘ってある (図5)。

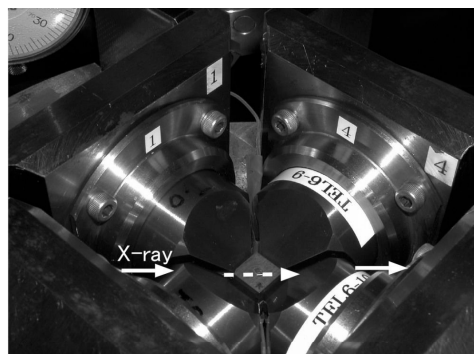


図4 キュービックプレスのサイドアンビル

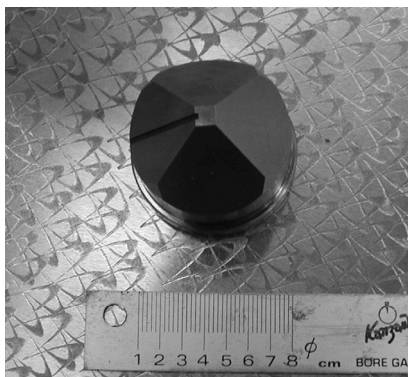


図5 溝付きサイドアンビル

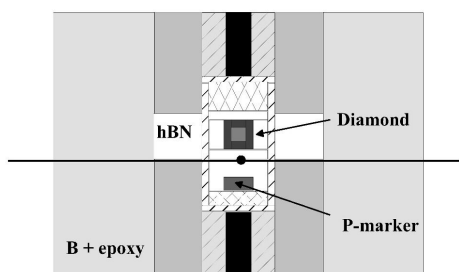


図6 高圧セル

高圧セルの模式図を図6に示す。圧力媒体にはボロン-エポキシ混合物を用いた。これはX線吸収が非常に小さい(図3)。ヒーターはグラファイトを用いる。中央に熱電対(W3%Re-W25%Re)を置き、上下にダイヤモンドカプセルと圧力マーカー(MgO + hBN)を配した。ダイヤモンドカプセルは加圧時の破壊を避けるため、BNのリングで覆いダイヤモンドにかかる差応力の軽減をはか

った。回収したカプセルは圧力媒体の流動が大きかった2回の実験をのぞいて、いずれも変形も破壊もなく無傷で回収された。ダイヤモンドが破壊された実験ではサイドアンビルの溝が0.5mmと深く、1500K以上の温度でボロンエポキシが溝に流れ圧力媒体が大きく変形した。溝の深さを0.2mmとすることでこの問題は回避された。

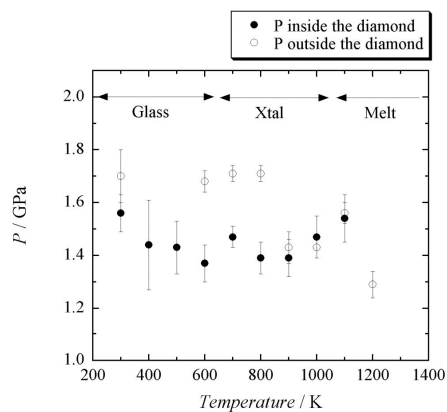


図7 ダイヤモンドカプセル内外の圧力差

ダイヤモンドカプセル中の試料は圧力媒体が加圧されることに伴い、上下二つのダイヤモンドリッドが進行することにより加圧される。ダイヤモンドの中と外の圧力差を検定したところ、加圧過程において約1.5GPaの圧力条件下で内外の圧力差は最大0.4GPaあり、ダイヤモンド内は外側に比べ低圧であった。この圧力で加熱すると、圧力差は900K以上で無視できるようになり、ダイヤモンドカプセル内と外の圧力は誤差の範囲内で一致した(図7)。

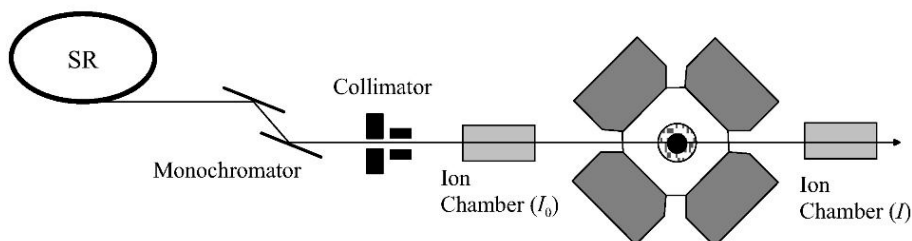


図8 X線吸収実験の概念図

X線吸収実験のセットアップを図8に示す。入射X線はスリットで絞られ試料に照射される。スリットサイズは $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ を使用している。入射X線と透過X線の強度は試料の上流側と下流側に置かれたイオンチャンバーで測定する。また、実験中の試料の状態と圧力測定のため、イメージングプレートを使用して角度分散法でX線回折を行った。イメージングプレートは下流側のイオンチャンバーと交換して設置する。X線回折プロファイルの測定には、受光側にスリットを使用しないのでX線パス上のすべての物質からの散乱が記録される。

測定されたX線吸収プロファイルの例を図9に示す。これは1.6 GPa, 1200 Kにおいて $\text{Na}_2\text{FeSi}_2\text{O}_6$ メルトの吸収を測定したものである。両端はアンビルにより遮られており、アンビル間のギャップ0.7 mmが観察窓となっている。試料部では円筒形試料に対応した吸収プロファイルが観測され、右端にダイヤモンドカプセルが観測される。この吸収プロファイルに(2)式をフィットすることにより試料の密度を求めた。この時、ダイヤモンドの密度は高温状態方程式から計算し、ダイヤモンドと試料の厚さは幾何学的に求めた。また、試料とダイヤモンドの質量吸収係数は実測値を用いた。データのフィッティングエラーは1%以下であるので、そのほかの誤差を小さくすることで同程度の測定精度を実現できると考える。

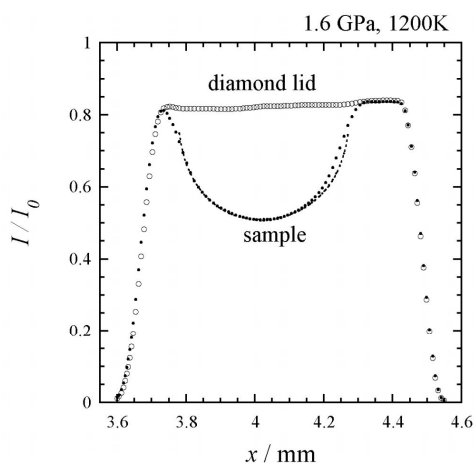


図9 X線吸収プロファイル

4 おわりに

単結晶ダイヤモンドを加工して試料容器とすることにより、これまで不可能であった高温高圧下における珪酸塩メルト(マグマ)の密度測定が可能となった。しかしながら、この実験にはアンジュレーターからの高輝度の単色光と大容量の高圧装置が必要であり、現在のところ SPring-8 の BL22XU でのみ実験が可能である。PF ではより小型のバリ・エジンバラ型プレスを高輝度単色光が利用できるビームラインに持ち込み実験を展開する可能性がある。

また、本研究会でも多くの研究例が紹介されている、マルチアンビルプレスで用いられたダイヤモンドカプセルの最初のものが我々のものである。研磨加工したダイヤモンドカプセルは現在でも1個13万円程度と高価であるが、当初は歩留まり等の問題から倍程度を要求された。ダイヤモンドカプセルを作成してメルトの密度測定を行うという科研費が採択されていなかったら、まだ、試料容器としてのダイヤモンドは登場していなかったかもしれない。

参考文献

- [1] Y. Katayama, The Review of High Pressure and Technology, **6**, 216-221, (1997).
- [2] E. Ohtani et al., in Frontiers in High Pressure Research, AGU, (2006).
(2007. 11. 08 受理, 2007. 11. 09 掲載決定)

含水系地球科学物質の単結晶ダイヤモンドカプセルを 利用した放射光X線その場観察実験

井上 徹、山田明寛、吉見 勇

790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5 愛媛大学 地球深部ダイナミクス研究センター

1 はじめに

水は地球の重要な揮発性成分の1つであり、その地球内部での影響を明らかにすることは、地球内部の状態、活動を知る上できわめて重要である。このような理由から、多くの含水系での高温高圧実験が行われてきており、地球内部での水の影響が明らかにされつつある。

含水系の実験においては、当然のことながら、流体相を封入するためのカプセルが必要となる。これらのカプセルには、従来、試料との反応性が乏しく、かつ融点がある程度高いという観点から、Pt や AuPd 合金のような貴金属が、その試料状況に応じて使われてきた。しかしながらこれらの貴金属はX線に対しては不透明であるため、急冷回収実験のカプセルには適しているが、放射光X線その場観察実験には適していない。

このような理由から、我々は放射光X線その場観察実験用のカプセルを模索し、当初は貴金属の中で比較的原子番号の小さい AgPd 合金を使い始めた。このカプセルで肉厚を 50 μm にすることによって、十分解析に耐えうるカプセル内の回折像を 10 分程度で得ることができ、これにより高圧含水相の安定領域や脱水分解反応を検出し、またこの相の状態方程式を求めることができた[1]。

しかしながら、その後、含水メルトの構造を調べる実験に取りかかった際、この AgPd カプセルでは回折データのクオリティーは話にならず、また融点もそれほど高くないことから、非常に困難を極めた。そこで、含水系の試料と反応せず、かつ融点が高いカプセルを模索し、ダイヤモンドカプセルに行き着いた。本稿ではそのダイヤモンドカプセルを使用したデータ収集の有用性について述べる。

2 ダイヤモンドカプセル

我々の実験で用いたダイヤモンドスリーブを図 1 に示す。カプセル材には (株) 住友電工ハードメタル製の合成単結晶ダイヤモンド「スミクリスタル type1b」を使用し、それをレーザーで(100)方向にスリーブ状にカットしたものを用いた。大きさは、今までにいくつかのサイズを試しはしたが、主に外径 ϕ 2.3-内径 ϕ 1.0-長さ1.8 mm のものをトランケーション(以下 Tr.) 6 mm (圧媒体 9 mm) 用に、外径 ϕ 1.8-内径 ϕ 1.0-長さ1.8 mm のものを Tr. 4 mm (圧媒体 7 mm) 用に用いた。

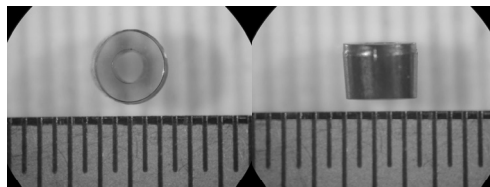


図 1. ダイヤモンドスリーブ
(左：上面、右：側面)

価格をできるだけ安く抑えるため、レーザーでの加工精度は緩く設定してあり、 $2\text{-}3^\circ$ のテーパを容認しているため、結果として ± 0.1 mm 程度の誤差がでる。また、レーザーでの加工のため、表面には薄いグラファイトの層が形成されている。我々はこの悪い加工精度を補うように、上下に、Pt あるいは Au 等の貴金属でできた蓋を用いている。上下の蓋をダイヤモンドにすると、そのクリアランスの不十分さから流体相が散逸することが想定され、またかなりの費用もかさむことになる。我々の実験試料は含水系の試料で、流体相の H_2O も確実に封入されなくてはならず、X線パスに関

係しない上下の蓋は流動性の高い貴金属が優れている。さらに上下にこの貴金属を使用することにより、非圧縮率の大きいダイヤモンドの中に、この上下の貴金属を使って圧力が内部に伝わり、ダイヤモンドのみのカプセルより、高温下では静水圧に近い条件が達成される。加えて、流体相を確実に封入する観点から、スリーブの上下だけでなくサイドも覆うことにより、封入をより確実なものにした。図2にこのダイヤモンドスリーブ-白金蓋の複合カプセルの写真を示す。

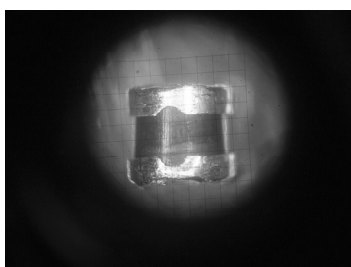


図2. ダイヤモンド-白金複合カプセル

このカプセルを用いることにより、高温高压下で、含水メルトの構造解析に耐えるデータを収集することが可能になった[2]。また、含水相の高温高压下での脱水分解反応の速度論的研究も可能となった。

3 含水珪酸塩メルトのX線散乱実験

エネルギー分散法でメルトの構造を求める場合、 2θ を例えば $4-25^\circ$ まで振って数度の間隔でデータを収集する必要がある。このデータ収集にはかなりの時間がかかるが、高温高压下での実験の場合、ヒーターの安定性や試料の封入、またカプセル材との反応を最小限に抑えるためには、できるだけ迅速な測定が望ましい。このダイヤモンドカプセルを用いることにより、その一連の収集時間は2時間程度で十分であった。図3にこのダイヤモンドカプセルを用いて収集された 6.5 GPa, $\sim 1550^\circ\text{C}$ での $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgSiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系 ($\text{Mg}/\text{Si}=1.5$, $\text{H}_2\text{O}=18.3$ wt%) 含水珪酸塩メルトのX線散乱パタ

ーを示す。また、この実験で使用したセル構成を図4に示す。結果の詳細については既に投稿済みであるので、Yamada et al. (2007) [2]を参照されたい。

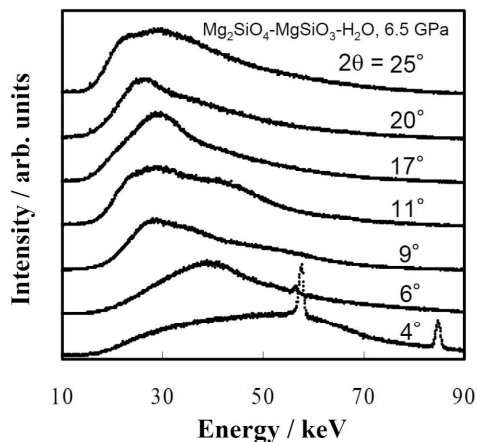


図3 6.5 GPa, $\sim 1550^\circ\text{C}$ での $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgSiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系 ($\text{Mg}/\text{Si}=1.5$, $\text{H}_2\text{O}=18.3$ wt%) 含水珪酸塩メルトのX線散乱パターン

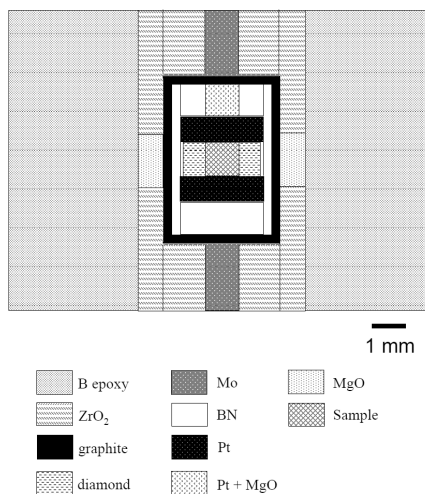


図4 含水珪酸塩メルトのX線散乱パターン収集用のセル構成

3 含水珪酸塩の脱水分解反応のX線回折実験

地球深部での含水珪酸塩の脱水分解反応は地球内部への水の供給やマグマの形成、さらにはスラブ内地震の原因を解明する上でも重要である。現在までに急冷回収実験により、その関係等は明らかにされてきているが、その反応速度論的研究はその困難さのため、ほとんどなされてきていない。反応速度を調べる場合、できるだけ短い時間間隔で解析に耐えうる SN 比でデータを収集する必要があり、このダイヤモンドカプセルは脱水分解反応の速度論的研究においても、威力を發揮している。図5には収集時間 50 秒、待機時間 10 秒、すなわち 1 分ごとの蛇紋石(理想式 $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$)の脱水分解反応の測定例を示す。実験条件は 5.2 GPa, 650°C である。

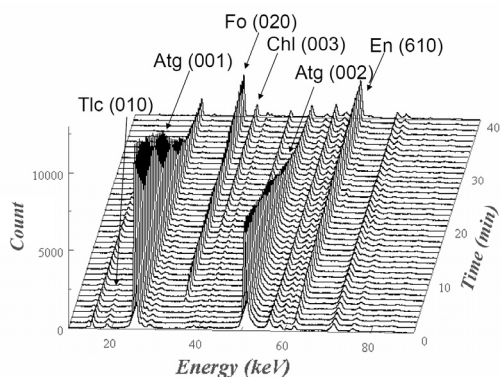
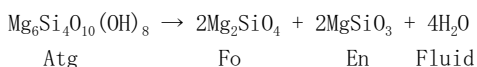


図5 蛇紋石の脱水分解反応 (5.2 GPa, 650°C). Atg: antigorite, Fo: forsterite, En: enstatite, Tlc: talc, Chl: chlorite.

また、この実験で使用したセル構成を図6に示す。温度は W3%Re-W25%Re 熱電対で測定し、X線パスにあたる $LaCrO_3$ スリーブには BN でできた窓をつけ、効率的に X線回折パターンが収集できるようにした。(BN 窓の配置は図では手前、及び奥になるため書かれていない。)

実験は最初 500°C で 30 分保持した際に、ごく少量の talc (010) (以下 Tlc) に相当するピークが見られたが、その後全くピークは成長せず、また蛇

紋石(以下 Atg)のピークの減少も見られなかった。その後 550°C で 80 分、600°C で 60 分保持しても、ピークの変化は全く見られなかった。そして 650°C に上昇した際に、図5のように Atg のピーク減少、及び forsterite (以下 Fo) 及び enstatite (以下 En) のピークの上昇がみられ、この変化は 40 分足らずでほとんど終了した。すなわち、以下の反応が起こっていることを示す。この脱水分解反応では 13 wt% の H_2O を脱水する。



ただし、本実験試料は天然の蛇紋石を使用しており、少量の Al や Fe を含んでいる。そのため、chlorite (Chl: 理想式 $Mg_3Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$) のピークが出現しており、Chl の安定領域は Atg より高温であり、より高温まで H_2O を保持できることが解る。また、500°C で生成した少量の Tlc は Atg の消失と同時に消失している。

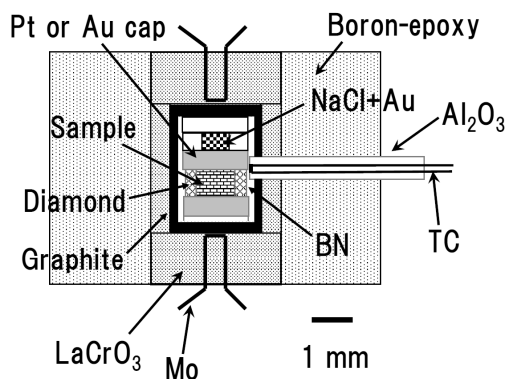


図6 含水珪酸塩鉱物の脱水分解反応のX線回折パターン収集用のセル構成

このように、蛇紋石の脱水分解反応は 650°C という低温に関わらず、極めて早く、1 時間以内に脱水分解反応が完了することが明らかとなった。この境界は、熱量測定を基に熱力学的に決められた相平衡境界[3] (~5 GPa 付近で ~650°C) と比

較して極めて近く、相転移境界を越えれば、極めて短時間で脱水分解反応を起こすことを示している。すなわち、沈み込むスラブ中では準安定な蛇紋石は存在しにくいことを示している。

さらに面白いことには、この時分割測定によって、En のピークは脱水分解反応が始まったと同時に出現しているが、Fo のピークは 10 分弱潜伏期間があってから後、出現している様子が明らかとなった。このことは、脱水分解反応で生成した流体相中に Fo が溶けており、その後、過飽和になった後、析出しているプロセスが想定される。この現象はこのような迅速な時分割測定により、初めて明らかになった現象である。

4 ダイヤモンドカプセルセルの圧力発生、及びセルパフォーマンス

ダイヤモンドカプセルを用いた場合、極めて堅い試料がセル内に存在するという状況のため、セルのパフォーマンスが一般の試料の場合と異なってくるのが想定される。よって、試料部に AgPd カプセルを用いた場合と、ダイヤモンドカプセルを用いた場合での温度—圧力パスの違いを調べた。その結果を図 7 に示す。

AgPd カプセルでは Tr. 4mm、アンビル G1F、ボロンエポキシガスケットを使用し、荷重を 75 トンまでかけてから昇温した。また、ダイヤモンドカプセルでは Tr. 4mm、アンビル F、ボロンのりガスケットを使用し、荷重を 90 トンまでかけてから昇温した。

AgPd カプセルの場合、温度上昇とともに圧力は減少し、急冷すると圧力が下がるというパフォーマンスを示した。これは一般的に見られる現象で、温度上昇とともにセル内の応力緩和が起こり圧力が減少し、急冷した場合には、熱収縮のため圧力が下がるということに対応している。一方、ダイヤモンドカプセルでは変わった振る舞いを示し、温度上昇とともに圧力が増加する傾向を示した。これはダイヤモンドカプセルにより、室温下ではセル内の応力分布がかなり一般の場合と異なり、圧力が低く出ていると考えられる。しかしながら、温度

を上げればその応力分布の緩和も起こり、静水圧に近い条件が再現されているものと思われる。

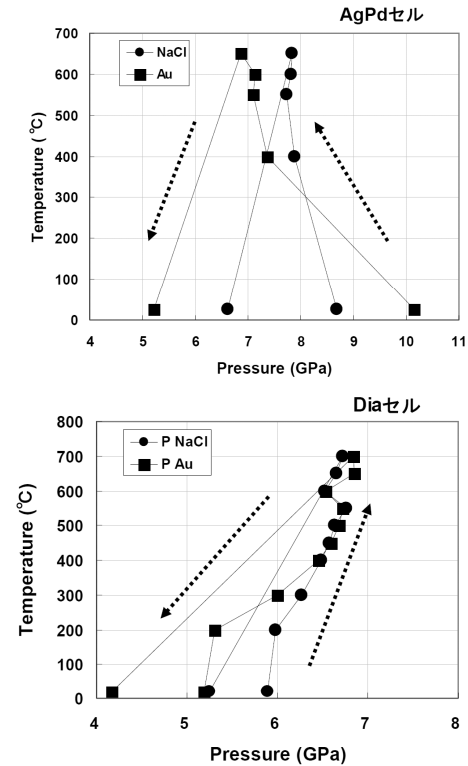


図7 温度圧力パスのカプセル材質での違い
上: AgPd カプセル, 下: ダイヤモンドカプセル。
点線の矢印は温度圧力パスの変化の方向を示す。

最後に、アンビルパフォーマンスとプレガスケットについて少し述べる。今回のダイヤモンドカプセルを使った含水珪酸塩メルトの構造解析の際、メルトを生成させるという制約から、温度を 1600°C 程度まで上昇させなければならなかったため、特に Tr. 4mm のシステムで相当なアンビルダメージが実験初期の段階で起こった。よって、普段 PF での実験ではアンビルは G1F を用いているが、このアンビルより硬度や圧縮強度に優れている東芝 F アンビルを自前で用意した。また、プレガスケットとして、澱粉のりをバインダーとしたボロンのりガスケットを用意した。このガスケットは、

高圧実験でよく使われているパイロフィライトと同じような強度になるようにしたものであり、以前に我々のMA 8型アンビルでの実験にも用いている[4]。この改良により、アンビルダメージはほとんどなくなり、荷重 120 トンで室温~10 GPa、高温下の 1600°C で~6 GPa 程度の実験もアンビルダメージなく行うことが可能となった。

図8にはTr. 4 mmでのガスケットなし、ボロンエポキシガスケット、ボロンのりガスケット使用時における圧力発生のパフォーマンスの違いを示す。

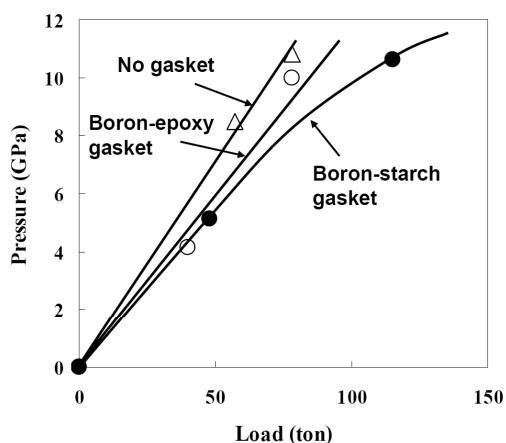


図8 圧力校正曲線。△：ガスケットなし、○：ボロンエポキシガスケット、●：ボロンのりガスケット。

ガスケットなし、ボロンエポキシガスケットとも 10 GPa までほぼ直線上の圧力校正曲線となり、これは荷重上昇とともに有効にガスケットが作られず、荷重がアンビル先端でのみささえられ、有効にラテラルサポートが効いていないことを示している。一方、ボロンのりガスケットを用いた場合、圧力校正曲線は緩やかなカーブを示し、荷重上昇、すなわち圧力上昇とともに、ガスケットが徐々に流動し、ラテラルサポートが有効に効いてアンビルの破壊を防いでいることを示している。

5 おわりに

本稿では、放射光 X 線その場観察実験におけるダイヤモンドカプセルの有用性について述べた。含水系やメルトの試料の放射光 X 線その場観察実験を行う場合、試料の完全な封入に加えて、X 線透過能をできるだけ確保する必要があり、ダイヤモンドカプセルは非常に優れている。このカプセルを導入することによって、高温高圧下でいままで見ることのできなかった含水珪酸塩メルトの構造や脱水分解反応の速度論的研究が行えるようになってきた。しかしながら、まだ問題も残っている。それは実験が成功しても、試料を回収するとかなりの確率でダイヤモンドカプセルにクラックが入っており、再度使用不可能となることである。これはダイヤモンドカプセルの肉厚を厚く取れば少しは防げるが、これだけでもないらしい。ダイヤモンドカプセルは高価なカプセル材であることから、繰り返し使用できるようにすることが必要であり、この点、まだ改良が必要である。

謝辞

我々が PF での放射光実験を始めるにあたり、東京大学の船守展正准教授、岡山大学の浦川啓准教授には装置の使用法等をご教授いただいた。また愛媛大学の河村崇紀氏、勝田雅典氏、河野養生氏、國本健広氏、肥後祐司氏(現 JASRI)、大森美紀氏、大西郁美氏には放射光実験を手伝っていただいた。ここで感謝の意を述べたい。

参考文献

- [1] T. Inoue *et al.*, In "Earth's deep water cycle, Geophysical monograph series 168", Ed. by Steven D. Jacobsen and Suzan van der Lee, AGU (2006) 147.
- [2] A. Yamada *et al.*, *Geophys. Res. Lett.*, **34** (2007) L10303.
- [3] K. Bose and A. Navrotsky, *J. Geophys. Res.*, **103** (1998) 9713.
- [4] T. Irifune *et al.*, *Phys. Chem. Mineral.*, **29** (2002) 645.
(2007. 11. 08 受理, 2007. 11. 20 掲載決定)

ダイヤモンドカプセルを用いた粉末 X 線回折実験

青木真由¹⁾、松浦文恵¹⁾、浜谷 望¹⁾、湊崎員弘²⁾、草場啓治³⁾、亀卦川卓美⁴⁾

1) 112-0012 東京都文京区大塚 2-1-1 お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科

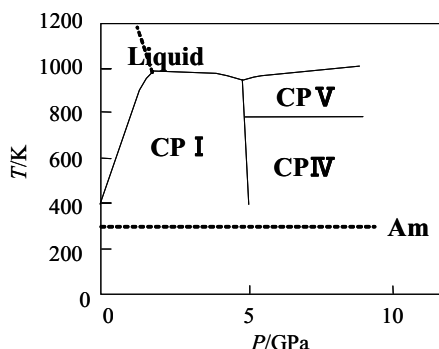
2) 790-8577 愛媛県松山市文京町 3 愛媛大学大学院 理工学研究科

3) 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 東北大学 金属材料研究所

4) 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1 高エネルギー加速器研究機構 物質構造研究所

1 はじめに

圧力誘起アモルファス化は、 H_2O のアモルファス氷をはじめとして、酸化物、水酸化物、分子性結晶など多くの物質で観測されており、アモルファス化の発生機構には様々な議論がなされている。我々は分子性結晶の圧力誘起アモルファス化の機構を考える一環として SnI_4 の相平衡図を作成してきた (図 1)。

図 1 SnI_4 相図の模式図

その結果、 $P > 5 \text{ GPa}$ の高温領域で 2 つの結晶相 (低温相 CPiV と高温相 CPV) の存在が示唆された。また、CPiV はアモルファス (Am) の加熱によってできる結晶相とほぼ同じ回折パターンを示すことが分かり、アモルファス相との関連を調べるた

め、これら 2 つの結晶相の構造決定を目指している。しかし、回折パターンは大変複雑であり、NaCl を試料容器に用いた高温高压実験からは、結晶系を決定することができなかった。本研究では、広範囲の d 値において良好な S/N 比のパターンを検出し、異なる圧力温度 (P - T) 条件でのパターンの違いを明らかにするために、試料容器にダイヤモンドカプセルを使用し、放射光 X 線回折実験を行った。

2 実験

2.1 実験条件

PF-AR NE5C のキュービックアンビル装置 MAX80 を使用し高温高压放射光 X 線回折実験を行った。2 つの結晶相について、異なる P - T 条件でのデータを得るため、各 2 試料ずつ 3 回の実験を行った。それぞれの実験条件を表 1 にまとめる。RUN1 で使用した試料容器の模式図を図 2 に示す。圧媒体には一辺 7.0 mm のボロン+エポキシ、圧力標準物質には NaCl、ヒーターにはグラファイト、試料容器には外径 2.0 mm、内径 0.5 mm、高さ 1.0 mm のダイヤモンドスリーブ (RUN1, 2)、あるいはカプセル状の BN (RUN3) を使用した。コリメーションは、入射側を地面と垂直方向に

表 1 実験条件

RUN	試料容器	アンビル/mm	ヒーター	$P_{\text{max}}/\text{GPa}$	T_{max}/K
1	ダイヤモンド	WC, 4	チューブ	7.8	830
2	ダイヤモンド	WC, 4	チューブ	8.1	831
3	BN	SD, 4	ディスク	11	851

0.05 mm、水平方向に 0.2 mm、受光側に垂直方向に 0.05 mm、水平方向に 0.5 mm のビームサイズになるようにスリットを挿入した。エネルギー分散法を用い、 $1.5 \text{ deg.} \leq 2\theta \leq 4.5 \text{ deg.}$ の回折角、 $7.1 \text{ GPa} < P < 11.0 \text{ GPa}$ 、 $643 \text{ K} < T < 851 \text{ K}$ の条件で対象とする結晶相の回折パターンを測定した (図 2)。

表 2 CPIV、CPV の主な測定条件

No.	P/Gpa	T/K	RUN	Phase
A	7.1	667	1	IV
B	8.0	730	2	IV
C	10.6	641	3	IV
D	7.7	830	1	V
E	8.1	830	2	V
F	10.5	823	3	V
G	7.4	830	2	V
H	10.3	643	3	IV

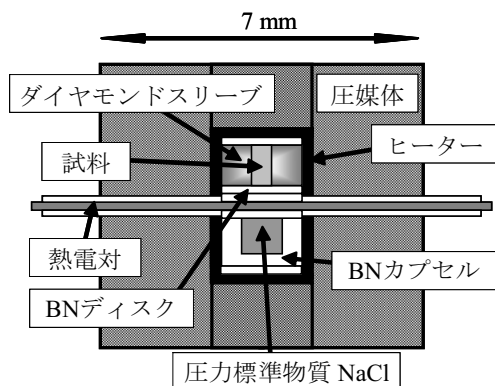


図 2 RUN1 での試料容器の構造

2. 2 SSDが見込む領域の大きさ

SSDが見込む領域の形状は、回折角 2θ が低角になるほど細長くなり、試料外側の圧媒体からの回折も検出してしまう (図 3)。今回、外径 2.0 mm のダイヤモンドスリーブを用意し、入射・受光 X 線のスリット幅を 0.05 mm に設定した。よって、 $2\theta > 2.9 \text{ deg.}$ で圧媒体の非晶質ボロンの散乱を検出することなく試料の回折線を測定できる。

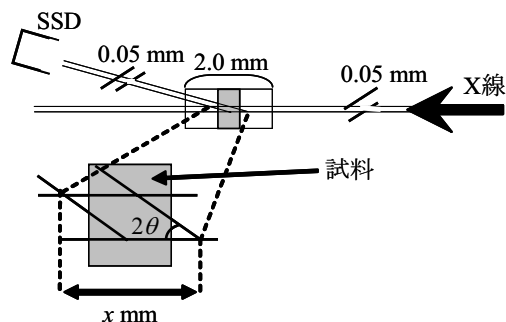


図 3 X 線の経路と試料部

3 結果と考察

3. 1 試料の回折線の特定

高压容器に入った試料と圧媒体の回折パターンを図 4 に重ねて示す。この図から、 $2\theta = 1.5 \text{ deg.}$ では、非晶質ボロン内の 5 つの強いピークが試料の回折パターン内に幅広なピークとしてみられる。 $2\theta = 2.0 \text{ deg.}$ では、非晶質ボロンのピークが弱くなってはいるものの、存在が認められる。しかし、 $2\theta = 3.0 \text{ deg.}$ では、バックグラウンドがなめらかで、非晶質ボロンが全く検出されていないことが分かる。これは前述した計算に矛盾しない。このことから、 $2\theta = 3.0 \text{ deg.}$ のデータで見られる全てのピークが試料の回折線であるということが保障される。

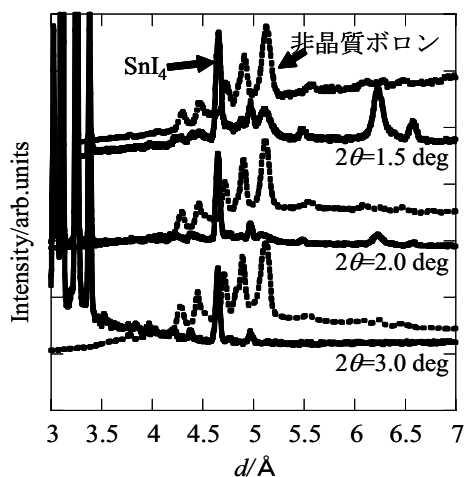


図 4 試料とボロンの回折パターン比較

3. 2 S/N 比

表 1 に示したように、RUN 3 では試料容器にダイヤモンドではなく BN を使用した。図 5 の黒線はダイヤモンドカプセル内の試料からの回折パターン ($P=7.1$ GPa, $T=667$ K) で、灰色の線が BN カプセルを使用時の回折パターン ($P=10.6$ GPa, $T=641$ K) である。両者を比較すると、BN カプセルを用いた場合よりダイヤモンドカプセルを用いた場合の方が明らかに高い S/N 比が得られることが分かる。1.5 deg. $\leq 2\theta \leq 4.5$ deg. の範囲では、1.4 Å $< d < 6.6$ Å の広い範囲にわたって S/N 比が良好な SnI₄ の回折パターンが得られた。

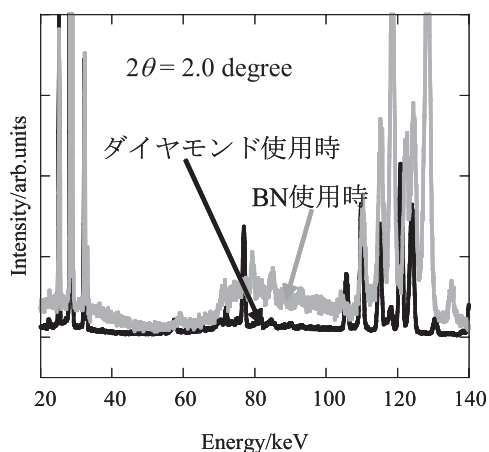


図 5 異なる試料容器からの回折パターン比較

3. 3 ダイヤモンド内の P - T 条件

試料容器にダイヤモンドを使用することで、試料温度の均一性が期待できる。一方、加圧過程において、ダイヤモンドスリーブ内の試料に加わる圧力は、NaCl から求めた圧力よりも低くなっていた。SnI₄ の CP I (常温) の状態方程式を用いて見積もった圧力は 6.5 GPa、NaCl から決定した圧力は 7.3 GPa であった。

3. 4 CPIV と CPV の回折パターン

図 6 にダイヤモンドカプセルを使用して測定し

た CPIV (表 2 の A)、CPV (表 2 の D) の回折パターンを示す。 $E = 30$ keV 付近の 4 つのピークが SnI₄ の蛍光線で、それより高エネルギー側が回折線である。解析ではこの 4 つの回折角の回折パターンにある全ての回折線 d 値を用いる。複雑なパターンであるが、S/N 比が大変良いため個々の回折線は鮮明である。

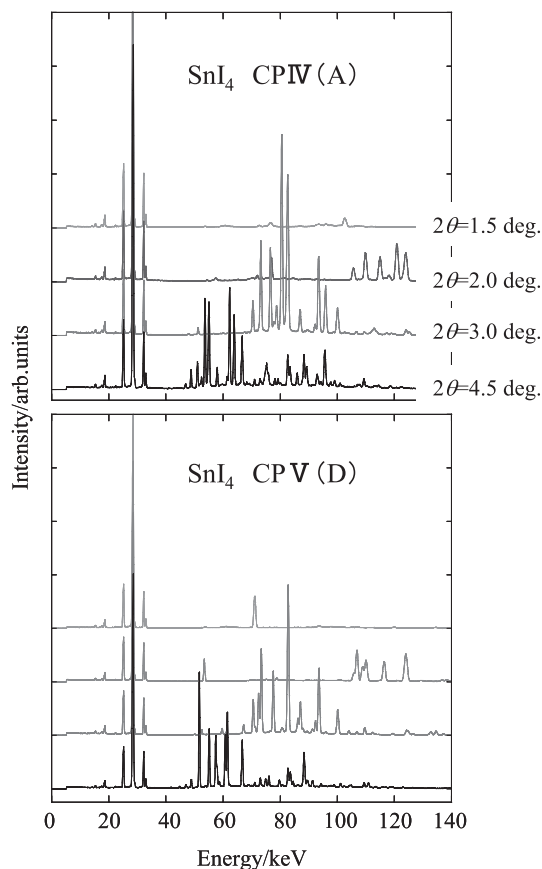


図 6 CPIV、CPV の回折パターン

CPIV、CPV の異なる P - T 条件で測定したパターンの各回折線 d 値を比較した (図 7)。A~D、F の条件は表 2 に示す。C と F は他のデータより圧力が高いので、圧縮分を考慮して測定値を 0.97 で割った値と比較してある。まず、CPIV と考えている A、B、C を比較すると、A と B は一致した。しかし、高圧条件の C では●印で示した 4 本が A、

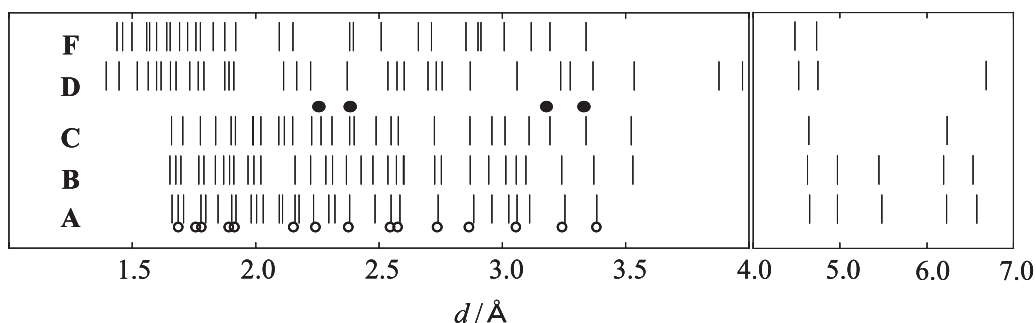


図7 CPIV、CPVの異なる P - T 条件で測定したパターン各回折線 d 値の比較

B に一致せず、圧縮率の異なる別の構造が含まれている可能性がある。また、CPVについては、D と高圧のEを比べると d 値が一致しない回折線が数多くあり、互いに異なる構造である可能性が高い。最後に、CPIV (A, B) と CPV (D) を比較すると、○印で示した多数の回折線の d 値が重複することが分かった。このことから、CPIVが X+Z の混合相で、CPVが Y+Z の混合相である可能性が考えられる。この仮定に基づいて、結晶系推定

プログラム DICVOL を用いて、CPIV、CPVに共通する構造の特定を試みた。しかし、有力な結晶系を得ることはできなかった。共通の構造の一部は、Sn、 I_2 、 SnI_2 などに分離している可能性もあり引き続き検討している。

この研究の一部は PF-PAC2006G035 と東大物性研共同利用(H19 前期)として行われた。(2007. 11. 08 受理, 2007. 11. 09 掲載決定)

レーザー加工による液体回折実験用ダイヤモンドカプセルの製作と実験結果

松浦文恵¹⁾、青木真由¹⁾、浜谷 望¹⁾、湊崎員弘²⁾、浅野優太²⁾、亀卦川卓美³⁾

1) 112-8610 文京区大塚 2-1-1 お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科

2) 790-8577 松山市文京町 2-5 愛媛大学大学院 理工学研究科

3) 305-0801 つくば市大穂 1-1 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

1 はじめに

一般に、液体は気体と同様に乱雑・一様に分布しているという概念が定着している。しかし近年、黒リンの融解曲線の傾きが 1 GPa 付近ではほぼゼロになり、1 GPa より低圧側の液体相は分子性液体、高圧側ではネットワーク構造になっていることが分かった[1]。これによって、液体にも局所的な秩序があるという新しい概念が生まれた。

本研究で扱う SnI₄ は常温常圧で分子性結晶 (四面体型分子) を形成し、低圧での融解曲線 (T_m) の傾きは $dT/dP \sim 310 \text{ K/GPa}$ である (図 1)。ところが、融解曲線は 950K、1.7GPa 付近で傾きがほぼゼロに変化することが明らかになった。よって、黒リンと同様に、SnI₄ の液体相にも 1.7GPa を境に 2 種類の異なる構造が存在する可能性が予想された。

これまでの液体 SnI₄ の X 線回折実験では、試料容器としてダイヤモンドのスリーブに BN や NaCl

の蓋と底を組み合わせていた。しかし、高温高压状態の SnI₄ 液体はそれらと混合したり外に漏れたりし、容器内に封じ込めておくことが難しかった。BN と SnI₄ が混合すると図 2 のような回折パターンが測定され、BN の回折線 (図 2 の●) が液体 SnI₄ のパターンと重なり解析が困難となる。本研究では、液体 SnI₄ を長時間保持できるような試料容器を工夫して、回折パターンの測定に成功した。

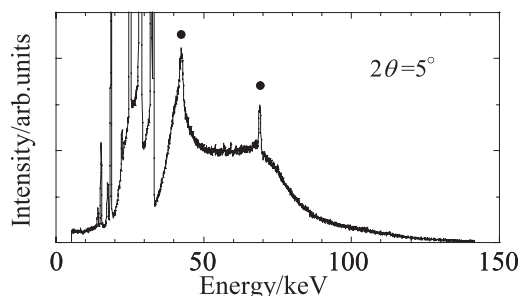


図 2 BN + SnI₄ 混合状態の回折パターン

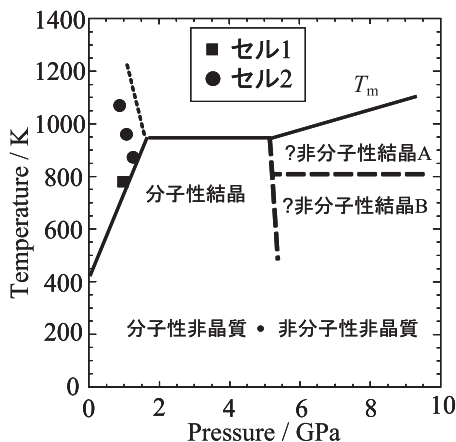


図 1 測定点と SnI₄ の温度圧力推定相図

2 ダイヤモンドカプセル

MAX 80 の 6 mm アンビル用セルを用い、圧力マーカーには BN のカプセルに入れた NaCl を使用した。試料容器には、ダイヤモンドのスリーブ (外径 2.0 mm、内径 0.5 mm、高さ 1.0 mm) の下にダイヤモンドのディスク (直径 2.0 mm、厚さ 0.2 mm) を組み合わせ、さらにダイヤモンドのピストン (直径 0.5 mm、厚さ 0.2 mm) を蓋に使い、試料と BN の触れる面積を少なくした (図 3)。

ダイヤモンドディスクとピストンは、厚さ 0.2 mm の板から東大物性研の YAG レーザーを用いて切り出した。YAG レーザーの位置は固定されてい

るので、ダイヤモンドの板を固定した台を回転させて照射した。ダイヤモンドは、レーザーがある出力になると突然切れ始めるので、台を早く回転させながら出力を徐々に上げ、切れ始めが粗くならないよう気をつけた。ダイヤモンドのディスク1枚を切り出すのに要した時間は、5~10分であった。

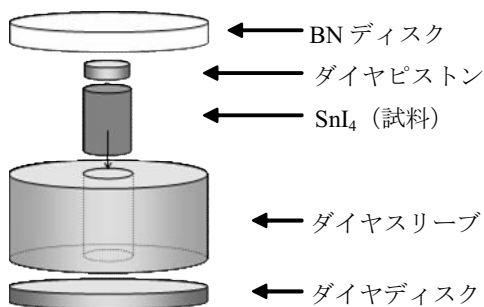


図3 試料容器

3 実験方法

エネルギー分散型放射光 X 線回折実験は KEK の PF-AR NE5C の MAX80 (キュービックアンビル) を使用して行なった。2 つのセルで異なる 4 つの温度圧力条件 ($0.9 \text{ GPa} < P < 1.3 \text{ GPa}$, $777 \text{ K} < T < 1050 \text{ K}$) の低圧液体相を、回折角 $3^\circ \sim 20^\circ$ の範囲、測定時間 300 秒~5500 秒で測定した (図1の■●)

4 結果と考察

4.1 圧力推定

セルの問題点として、ダイヤモンドスリーブ内の圧力と NaCl で測定した圧力の値が異なることが分かった。1 つめのセル (セル 1) で測定した P - T 条件は融点直上だったので、融解曲線から圧力を見積もった。2 つめのセル (セル 2) では、融点から高温領域を測定したので、他の方法で圧力を推定する必要があった。セル 2 における圧力変化を操作順にプロットすると図 4 のようになる。横軸には測定時の温度を示してある。室温時の

SnI_4 の圧力は既知の Birch - Murnaghan の状態方程式から求めた。NaCl で測定した圧力値と比較したところ、室温時は SnI_4 の方が圧力操作に対する応答が鈍いことが分かった。

加熱中に SnI_4 が融解した温度 844 K と冷却中に凝固した温度 530 K での圧力を融解曲線から見積もると、それぞれ 1.30 GPa、0.30 GPa であった (図 5)。NaCl の圧力は徐々に抜けているので、試料中でも一様に圧力が抜けたと仮定して圧力変化の推定直線を引いた。この直線から液体回折パターンの測定時の圧力を見積もり、温度 860 K、950 K、1050 K での圧力はそれぞれ 1.27 GPa、1.08 GPa、0.88 GPa と推定した (図 5 の●)。

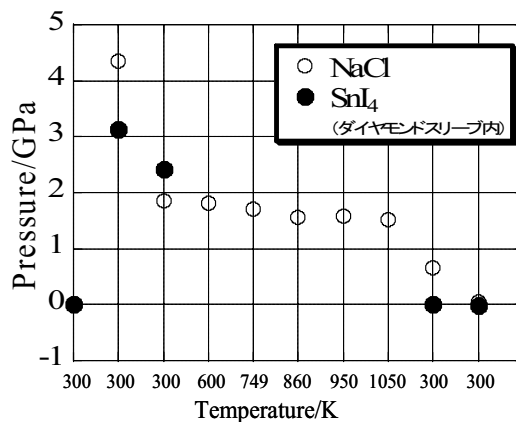


図4 測定毎の圧力変化

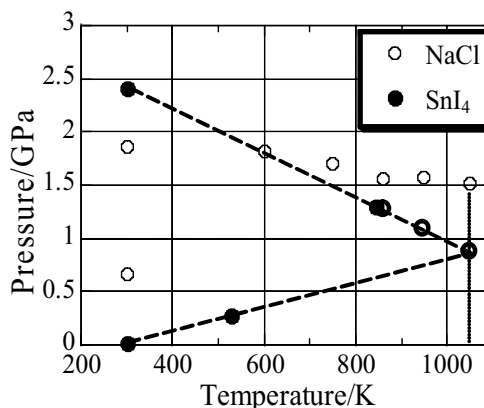


図5 温度操作における圧力変化

4.2 回折パターン

2つのセルのうち、1つでは約13時間安定に液体状態を保つことができた。最後に測定した条件での回折パターン(図6)にはBNの最強線が少し見えたが、図2と比べるとかなり少なく、解析時に取り除ける程度であった。

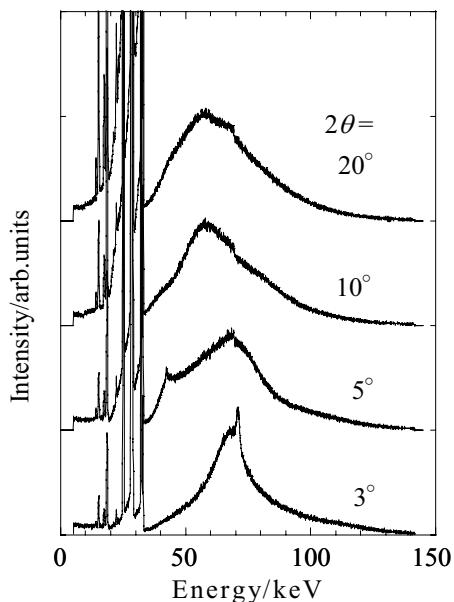


図6 0.88 GPa, 1050 Kでの回折パターン

4. 3 SnI₄の低圧液体相

回折パターンから得られた構造因子 $S(Q)$ と動径分布関数 $G(r)$ から低圧側の液体は分子性液体であることが分かった。図7、8に、例として0.88 GPa、1050 Kの $S(Q)$ と $G(r)$ をそれぞれ示す。どの測定条件の $S(Q)$ にも、分子内の相関を示す高波数側の振動がはっきりと見られた。また、 $G(r)$ の第1、第2ピークの位置は、各温度圧力条件でそれぞれ $2.66 \text{ \AA} \sim 2.68 \text{ \AA}$ 、 $4.28 \text{ \AA} \sim 4.37 \text{ \AA}$ の範囲内であった。SnI₄分子のSn-I距離、I-I距離はそれぞれ 2.65 \AA 、 4.33 \AA であることから、今回測定した P - T 条件では分子としてのユニットが存在する分子性液体であることが分かった。

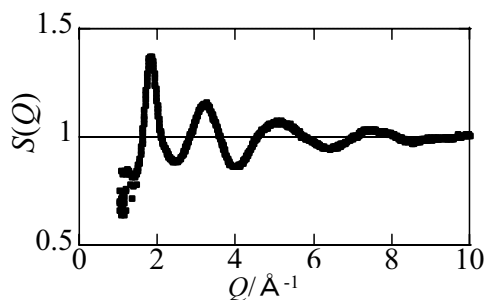


図7 0.88 GPa, 1050 Kの構造因子 $S(Q)$

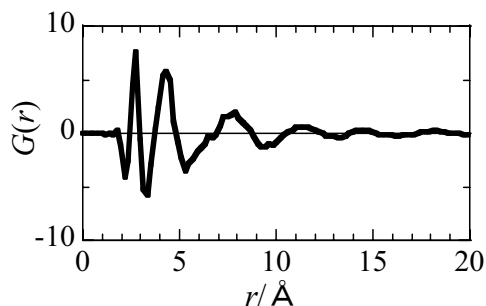


図8 0.88 GPa, 1050 Kの動径分布関数 $G(r)$

4. 4 回収セル

セル1ではダイヤモンドスリーブが割れていてダイヤモンドディスクのみ回収できたが、セル2からはディスクとスリーブ両方とも回収できた。これは、セル2では加減圧の操作をよりゆっくり行なったためと考えられる。図9は実験後のセルを分解したときの写真である。図9(a)は試料容器部分を横から見た写真で、光っている部分がダイヤモンドスリーブ、その下にダイヤモンドディスクがある。図9(b)は図9(a)を底側から見た写真で、ディスクを取り除くと図9(c)のようになる。中心部に見られる残った試料は、元の鮮やかなオレンジ色のままであった。ところが、はじめ高さが 0.8 mm あった試料は、回収後、 0.15 mm に減少していた。これは、大部分がピストン側から外に漏れたためと思われる。瀧崎氏はパイロリティックBN (PBN) とダイヤモンドディスクでダイヤモンドスリーブを挟んで液体SnI₄の高圧実験を行い、

長時間の測定を実現している。よって今後は、BNの代わりに PBN ディスクとダイヤモンドピストンを用いて、高圧側液体領域の回折パターンを測定することを考えている。

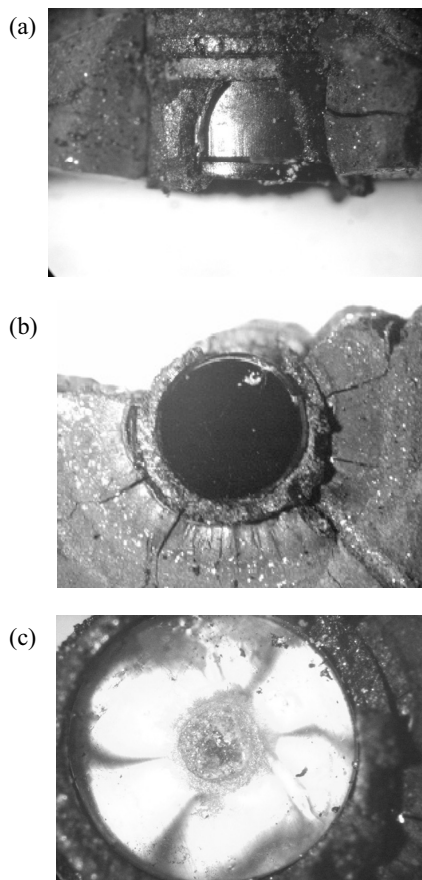


図9 底側から見た回収後の試料容器

5 ダイヤモンドカップの製作

コスト削減を目的に、東大物性研のエキシマレーザーでダイヤモンドを掘ってカップを作ろうと試みた。レーザーの照射時のビームサイズは、

円形スリットで調節することができ、スリットサイズの1/30に縮小される。直径2.0 mm、高さ1.0 mmのダイヤモンドに直径0.5 mm、深さ0.8 mmの穴を開ける予定で、直径7.5 mmのスリットを用いステージを回転させて照射した。しかし、中心部分にレーザーが長時間あたることや、レーザービームのテーパーによってできた斜めの側面が削れにくくなることから、照射領域の中心部が深く掘られていく結果となった(図10)。これは、ダイヤを傾けて、斜めになった側面にできるだけ垂直にレーザーを照射することや、レーザービームの直径を大きくして回転させずに照射することによって改善されると考えられる。

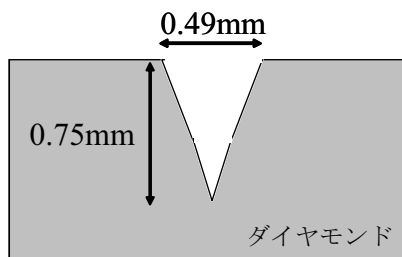


図10 加工後の断面図

謝辞

この研究の一部はPF-PAC2006G035および東大物性研共同利用(H19前期)として行われた。試料容器部品の加工については東大物性研の八木健彦教授、後藤弘匡氏に、測定結果の解析では長谷貴樹氏に数々のご指導をいただきました。心より感謝いたします。

参考文献

- [1] Y. Katayama *et al.*, Nature **403**, 170 (2000).
(2007. 11. 08 受理, 2007. 11. 09 掲載決定)

液体金属・半導体の構造

辻 和彦

224-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1 慶應義塾大学理工学部

1 はじめに

結晶に圧力をかけていくと、圧力誘起の構造相転移が起こり、結晶構造が不連続に変化し、物性が著しく変わる。一方、液体では構造に長周期構造がなく、その局所構造は多くの液体で融点直下の結晶の局所構造と類似である。したがって、液体中でも加圧による急激な構造変化が期待できる。ところが液体には構造のゆらぎがあり、複数の局所構造が共存できるので、液体では結晶のような不連続な構造変化は起こりにくいと考えられてきた。

しかしながら、これまでの液体の構造変化の系統的研究により、液体の局所構造やその圧力変化は結晶とは著しく異なることが明らかになってきた[1-3]。たとえば、結合がs-電子によるアルカリ金属では、局所構造は一樣に収縮するが、共有結合性液体では、体積収縮にもかかわらず最近接原子間距離(結合長)は長くなり、結合角を変化させることにより、体積を収縮させることがわかっている。

14 族元素、III-V 化合物、II-VI 化合物の液体の局所構造の圧力変化は、結晶とは著しく異なり、Ge, Sn, III-V 化合物では液体中の局所構造の変化は連続的であり、かつ、20GPa 以上にも及ぶ広い圧力幅で起こることがわかった[4-7]。また、CdTe では、狭い圧力幅で急激な構造変化が起こることを見出した[8,9]。

この発表では、液体 15 族元素、液体 IV-VI 化合物などにおける最近の成果について報告する[10-16]。

2 実験法

液体の局所構造は、放射光を用いたエネルギー分散法 X 線回折実験により調べた[13, 3]。試料容

器には NaCl 加圧成型体、KCl 加圧成型体、BN、MgO 焼結体などを用いた。とくに、高圧力高温下の液体は反応性に富むので、試料容器の選択は重要である。図 1-5 に測定例を示す。

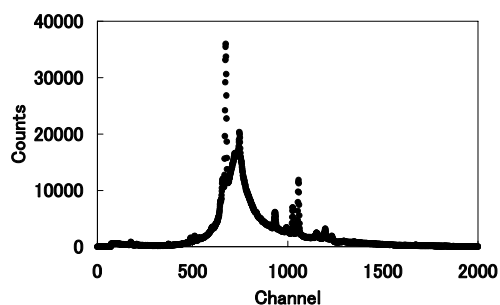


図 1 NaCl 容器での測定例 液体 Pb 7.5 GPa

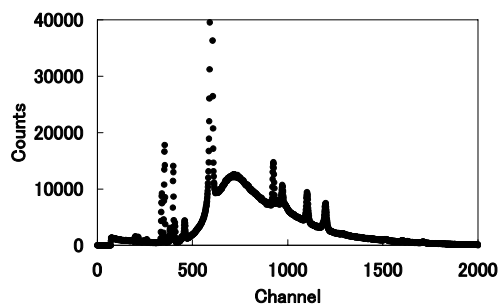


図 2 BN 容器での測定例 液体 SnSe 1.0 GPa

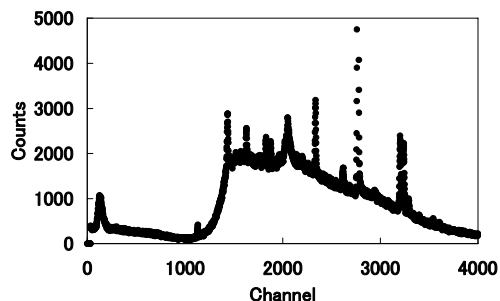


図 3 MgO 容器での測定例 液体 SnSe 9.0 GPa

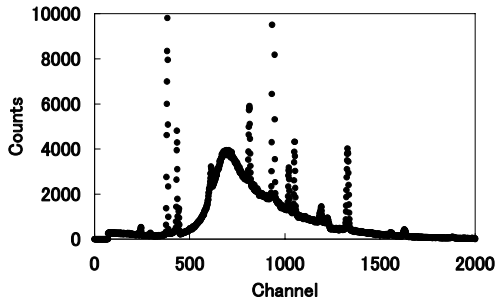


図4 MgO 容器での測定例 液体 PbTe 2.5 GPa

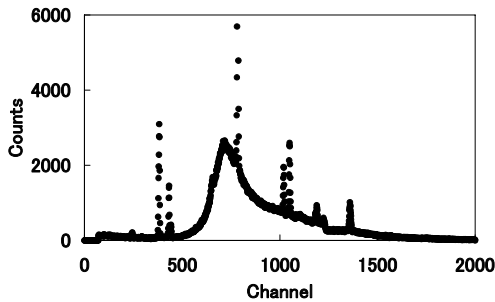


図5 KCl 容器での測定例 液体 PbTe 7.8 GPa

3 液体 15 族元素、液体 IV-VI 化合物

15 族元素の結晶構造はヒ素型 (A7) であり、Peierls distortion によって、共有結合による 3 配位 2 次元層状構造をとると考えられている。常圧の液体でも Peierls distortion が起こるかどうか論争されている。高圧力実験の結果、液体の局所構造の圧力変化は結晶とは異なっており、結合角の変化が重要であることがわかった。

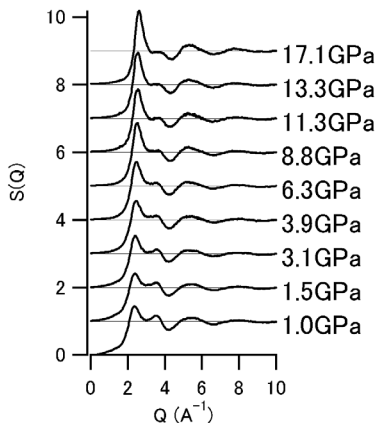


図6 液体 As の $S(Q)$

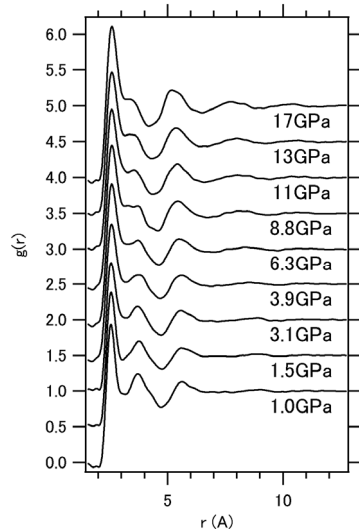


図7 液体 As の $g(r)$

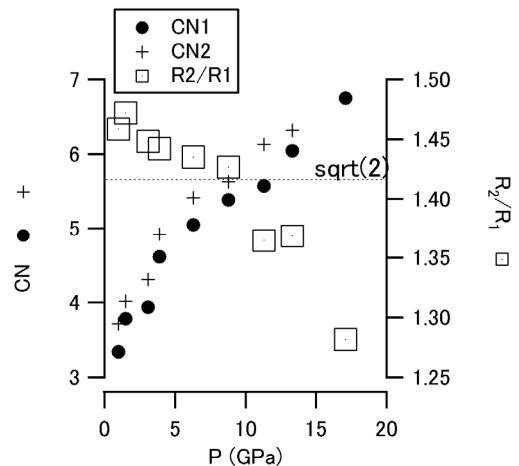


図8 液体 As の配位数と R_2/R_1 の圧力変化

図6と図7に液体 As の構造因子 $S(Q)$ と 2 体分布関数 $g(r)$ を示す[14]。低圧力領域で、 1.3 \AA^{-1} 付近に小さなピークが存在する。このピークは加圧により、次第に小さくなっていく。結晶の As は加圧により Peierls distortion が小さくなり、長い結合と短い結合の長さの差は減少し、結合角は 90° に近づくことが知られている。液体では、加圧による体積収縮にもかかわらず、 $g(r)$ の第 1 ピーク位置(結合長)は、ほとんど変化しないかむしろ長くなっている。一方、第 1 ピークと第 2 ピークの間にある谷の部分の値は、加圧により増加する。こ

これは、結晶でみられる Peierls distortion の減少に伴う $g(r)$ の谷の部分の値の減少とは逆の変化である。液体の $g(r)$ の第 1 ピークの位置と第 2 ピーク位置の比から結合角を見積もると、結合角は今回測定された全圧力範囲で減少しており、結晶の結合角が 90° に向かって増加するのはまったく異なる構造の圧力変化をしていることがわかる(図 8)。

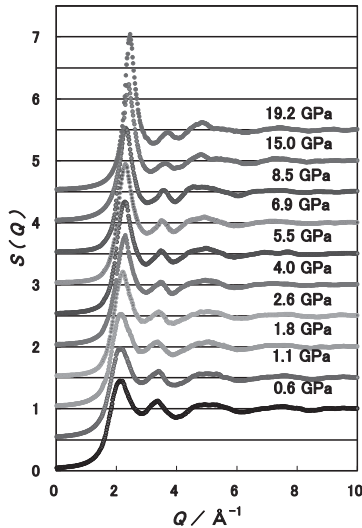


図 9 液体 GeTe の $S(Q)$

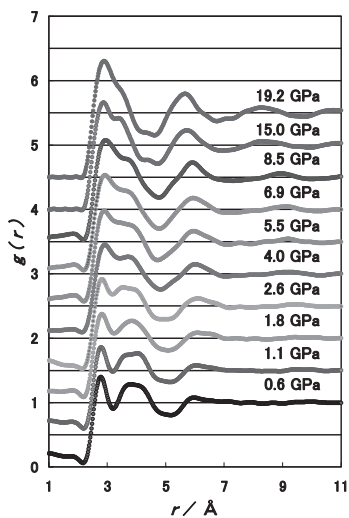


図 10 液体 GeTe の $g(r)$

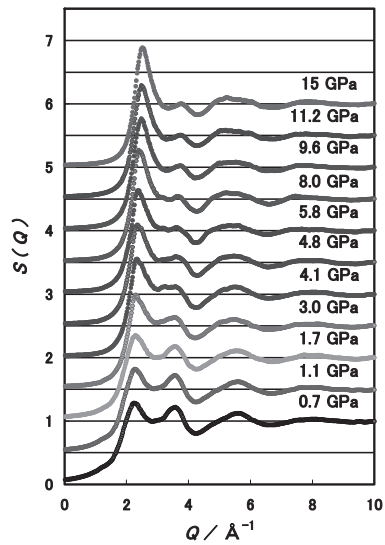


図 11 液体 GeSe の $S(Q)$

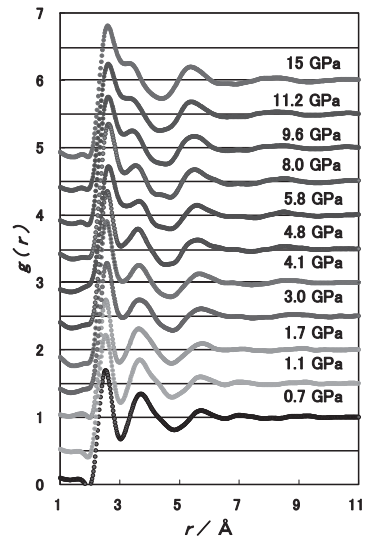


図 12 液体 GeSe の $g(r)$

IV-VI 化合物は、平均的には 15 族元素と同じ電子構造をとると考えられるが、結晶では IV 族元素と VI 族元素が交互に並んで、ZnS 型構造や GeS 型構造、GeTe 型構造をとり、高圧力下では NaCl 型構造をとる。さらに加圧すると、中間層の TII 型構造を経て、CsCl 型構造に相転移することが知られている。液体では、結晶でみられるような異

種原子が交互に並ぶような化学秩序があるかどうかは不明であり、また、disorder 系での Peierls distortion の存在についても議論があるので、IV-VI 化合物の液体の局所構造の圧力変化を調べた。図 9-12 に液体 GeTe および液体 GeSe の結果を示す [15]。

4 液体銅ハライド

結晶銅ハライドには超イオン伝導相が現れるなど、平均 14 族物質とは異なった相をもつ。液体 CuI、液体 CuBr、液体 CuCl の結果を図 13-15 に示す [16]。

参考文献

- [1] 辻、高圧力の科学と技術、**17** (2007) 151.
 [2] 辻、高圧力の科学と技術、**11** (2000) 21.
 [3] Y. Katayama *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003) 6085.
 [4] K. Tsuji *et al.*, J.Phys.:Condens. Matter **16** (2004) S989.
 [5] T. Narushima *et al.*, Phys. Rev. B **76** (2007) 104204.
 [6] T. Hattori *et al.*, Phys. Rev. B **72** (2005) 064205.
 [7] T. Hattori *et al.*, Phys. Rev. B **68** (2003) 224106.
 [8] T. Kinoshita *et al.*, Phys. Rev. B **72** (2005) 060102(R).
 [9] T. Hattori *et al.*, Phys. Rev. B **73** (2006) 054203.

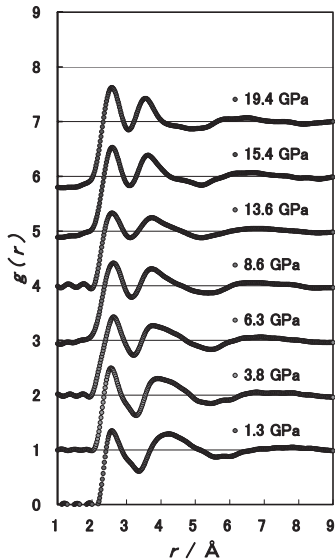


図 13 液体 CuI の $g(r)$

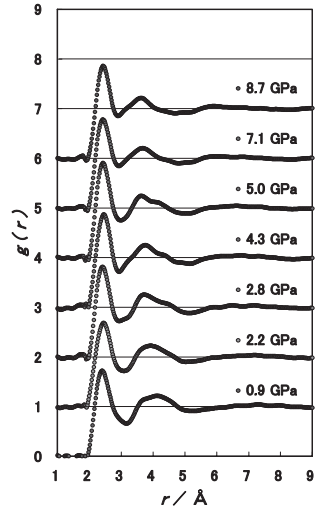


図 14 液体 CuBr の $g(r)$

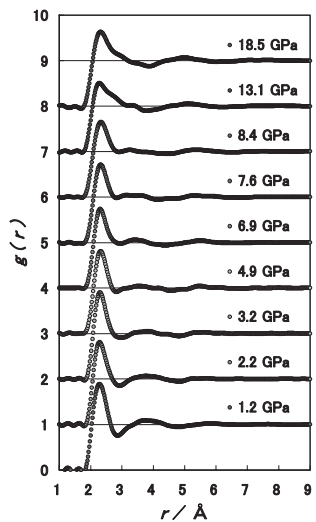


図 15 液体 CuCl の $g(r)$

(2007. 11. 08 受理, 2007. 11. 09 掲載決定)

スクッテルダイト化合物の結晶成長

関根ちひろ

050-8585 室蘭市水元町 27-1 室蘭工業大学工学部 電気電子工学科

1 はじめに

スクッテルダイト化合物は次世代の高効率熱電材料への応用が期待されている物質である。さらに近年、非BCS超伝導、多極子転移、重い電子系的振舞、金属-絶縁体転移などの強相関電子系物質に特有の異常物性を示すことが明らかとなり、固体物理学分野における基礎科学的な研究対象としても注目されている物質である。スクッテルダイト化合物には CoAs_3 等の二元系の非充填スクッテルダイト化合物と三元系の充填スクッテルダイト化合物が存在することが知られている[1]。一般形はそれぞれ、 TX_3 、 $\text{LnT}_4\text{X}_{12}$ (Ln = 希土類元素、 T = Co、Fe、Ru、Os 等の遷移金属元素、 X = P、As、Sb のプニクトゲン元素)と表される。 Ln 、 T 、 X の各元素の組み合わせによって、100種類以上のスクッテルダイト化合物が考えられ、実際、多くの化合物の合成が報告されている。スクッテルダイト化合物の単結晶育成は、これまでPを含む化合物はSn、Sbを含む化合物はSb自身をフラックス剤とするフラックス法で1mm程度の大きさの単結晶を育成する方法が一般的であった。しかし、合成には1ヶ月近くの長時間を要し、小さな試料しか得られないという欠点があり、この方法では中性子散乱実験、超音波実験などで必要となる大形単結晶試料を得るのは極めて困難である。我々は高温高圧合成法がスクッテルダイト化合物の合成に有効であることを見出し、これまでに高圧合成法により、新物質を含む多くの充填スクッテルダイト化合物の単一相多結晶試料の合成及び二元系スクッテルダイト化合物の単結晶育成に成功している[2、3]。本稿ではスクッテルダイト化合物の高圧下における合成条件、単結晶育成条件を決定する目的で行なっている放射光X線を利用した高温高圧力下における結晶化過程その場観察実験に関して紹介する。

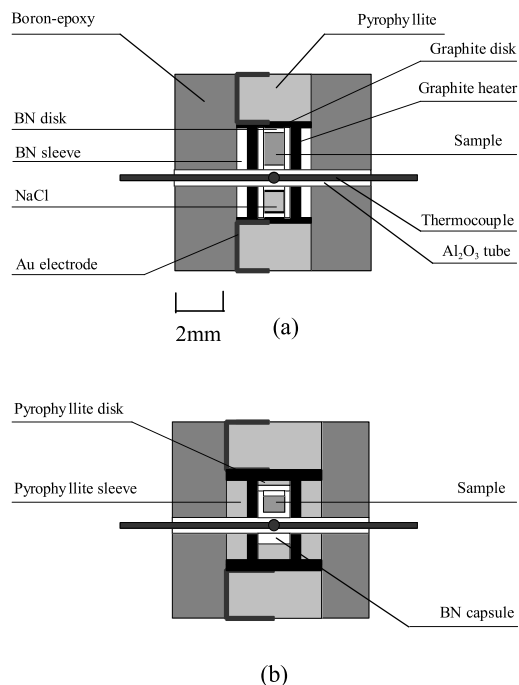


図1 セルアセンブリ (9mm角キューブ)



図2 組み上がったX線その場観察用セル

2 X線その場観察実験

実験はPF-ARの実験ステーション (AR-NE5C) において、キュービックアンビル型高圧発生装置

(MAX80) を使用して行った。その場観察には白色 X 線を用い、検出には半導体検出器を用いた。

図 1 にその場観察用のセルアセンブリの例を示す。基本的には高压合成のアセンブリと同様である。压力媒体にはアモルファスボロンをエポキシ系接着剤で固めたものを用いた。高压合成の際には压力媒体としてパイロフィライトキューブを用いているが、X 線の吸収が大きいため、その場観察実験にはボロンエポキシを用いている。加熱用のヒーターにはグラファイト、試料カプセルには高压合成の場合と同じ BN を用いた。酸化物の高压合成には試料カプセルの材料として Pt、Au を用いるが、スクッテルダイト化合物のような P、As、Sb 化合物の合成では、これらの金属と反応し、 AuSb_2 、 PtSb_2 等が生成されるため、使用できない。また、高融点の金属 Mo など同様に反応するため使用できない。試料の加熱は上下のアンビルを電極とし、パイロフィライトのエンドプラグに巻き付けた金箔を介してグラファイトヒーターに通電することにより行う。温度測定には R 熱電対 (Pt/PtRh) を用いた。熱電対はガイシに通しキューブの中央、試料に近い位置に配置する。キューブの外に取り出した熱電対は側面の対向するアンビルを電極として用いる。図 1(a) のアセンブリは 1000°C 以下の実験には問題ないが、これより高温になるとボロンエポキシの断熱効果と機械的強度の低下が起こりブローアウトの可能性が高まる。文献 [4] によるとボロンエポキシは 800°C 付近からエポキシ樹脂の分解が顕著になり、それともなると、断熱効果が下がり、物理的性質も変化するので、 1300°C 以上の実験はかなりの困難をともなうようである。そこで、 1000°C 以上の高温での使用を可能にするためパイロフィライトのスリーブを用い、高温での断熱効果を高めた (図 1(b))。このセルアセンブリで 1650°C までの高温で安定して使用できることを確認している。図 2 に組み上がったその場観察用セルを示す。ただパイロフィライトを使うことで低エネルギー側の X 線の吸収が大きくなり逆格子空間の観測可能範囲が狭まることから測定試料によっては使用できない場合

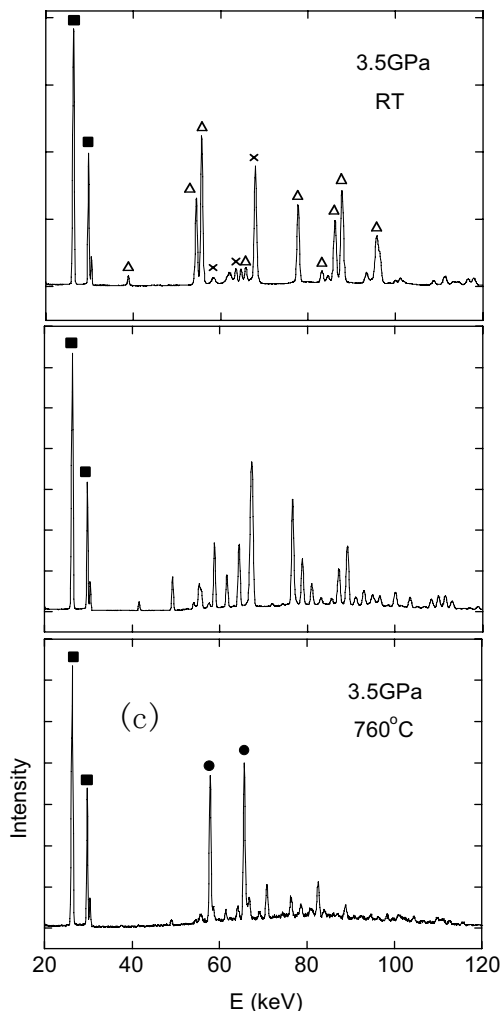


図 3 Co、Sb 粉末の 3.5GPa、各温度における X 線回折パターン

もある。そのような場合は X 線の通り道として BN の窓をつけるなどの工夫が必要である。

3 測定例

3.1 合成過程その場観察

二元系のスクッテルダイト化合物 CoSb_3 を、キュービックアンビル型高压発生装置を用いて合成するための条件を決定するため、高温高压下における合成過程の X 線その場観察実験を行なった [5]。実験手順は、出発物質として各元素の粉末を組成比どおりに混合したものを用い、室温で

3. 5GPa まで加圧、圧力を保持したまま昇温し、反応の様子を観測した。図 3(a)に Co と Sb の混合物の 3. 5GPa、室温における X 線回折パターンを示す。測定時間は 5 分である。30keV 付近の強いピーク (■) は Sb の特性 X 線である。その他のピークは Co (×)、Sb (△) の回折線である。図 3(b) は 540°C 付近まで昇温したときの回折パターンである。反応が進みほとんどのピークはスクッテルダイト構造のピークに帰属できる。さらに温度を上げていくと不純物ピーク (●) が成長する (図 3(c))。この結果より CoSb_3 の 3. 5GPa での合成可能温度は 550–750°C であることが分かった。同様の実験を、Co を Rh で置換した二元系のスクッテルダイト化合物 RhSb_3 についても行ない、2GPa での合成可能温度は 600–700°C であることが分かった。このように、高圧力下の固相反応合成における X 線その場観測は不純物相の成長を抑え目的物質だけを合成する条件を決定するには最適な方法といえる。

3.2 溶融及び再結晶化過程その場観察

単結晶育成には試料を溶融させ、その後徐冷する必要がある。そこで、我々は、高圧下における単結晶育成の第一ステップとして高圧合成で得られた多結晶試料を出発物質として、X 線その場観察により融点を調べる実験を行なった。二元系のスクッテルダイト化合物 CoP_3 、 CoSb_3 、 RhSb_3 、 IrSb_3 及び三元系の充填スクッテルダイト化合物 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の測定を行なった。 CoP_3 は 3. 5GPa、1100°C、60 分保持で多結晶試料を合成し、その後 1500°C まで昇温し、徐冷することで、単結晶が得られている [3]。まず、この物質の高圧下の融点を調べる実験を行なった [5]。出発物質は東京大学物性研究所の斜面駆動式キュービクアンビル型高圧発生装置を用い、圧力 4GPa、温度 1100°C、保持時間 30 分で合成した CoP_3 を粉末にしたものを用いた。実験手順は室温で昇圧を 3. 8GPa まで行い、この圧力を保持したまま室温から 1400°C まで上昇させ、試料が溶融する温度前後の回折パターンを観察した。図 4 に CoP_3 の室温、

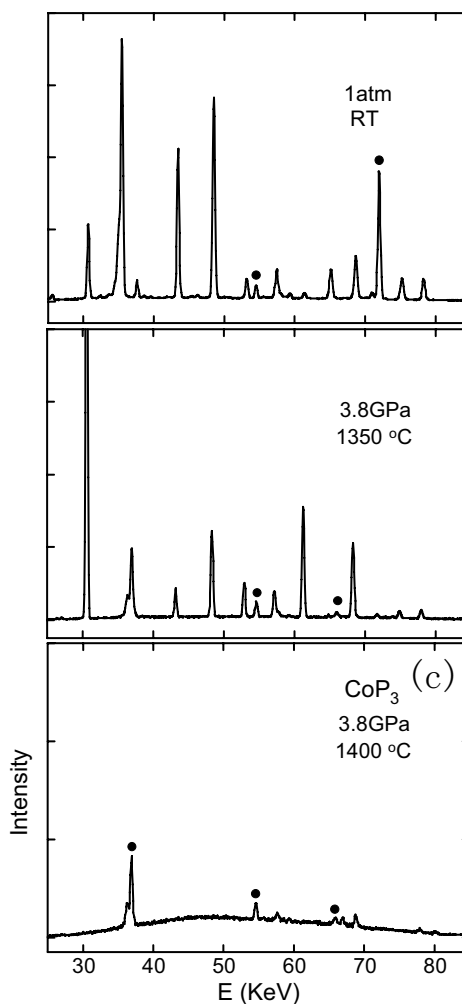


図 4 CoP_3 の 3. 8GPa、各温度における X 線回折パターン

1 気圧の X 線回折パターン及び 3. 8GPa における 1350°C、1400°C の X 線回折パターンを示す。室温、1 気圧で観測されたピークはほとんどが CoP_3 のものであり、スクッテルダイト構造の面指数を付けることができる (図 4 (a))。数字はスクッテルダイト構造の面指数を表している。●印は試料以外の BN 等のピークである。3. 8GPa、1350°C では結晶粒の配向などにより、試料ピークの強度比は変化しているが、回折線の位置のパターンは変化していないことから、この温度ではスクッテルダイト構

表1 スクッテルダイト化合物の高圧下における融点、熔融状態

Compound	Pressure (GPa)	Melting point (°C)	State of melt
CoP ₃	3.8	1350～1400	Congruent
CoSb ₃	2.0	930～ 980	Congruent
RhSb ₃	2.0	760～ 800	Congruent
IrSb ₃	2.0	850～ 940	Congruent
CeFe ₄ Sb ₁₂	2.3	690～ 700	Incongruent
CeRu ₄ Sb ₁₂	2.5	750～ 800	Incongruent
PrRu ₄ P ₁₂	3.4	1600～1650	Incongruent

造を保っていると考えられる (図4 (b))。1400°C になると X 線回折パターンが劇的に変化し、1350°C で観測された試料ピークは完全に消失している (図4 (c))。これは、この温度で試料が熔融したことを示している。本実験により CoP₃ の 3.8GPa での融点は 1350～1400°C であることが分った。熔融状態から徐冷すると再び試料ピークが観測され、CoP₃ はこの圧力でコングルエント熔融状態になることが分った。CoSb₃、RhSb₃、IrSb₃ に関しても CoP₃ と同様の実験を行なった。CoSb₃、RhSb₃、IrSb₃ の 2GPa での融点はそれぞれ 930～980°C、760～800°C、850～940°C であると考えられ、この圧力下でコングルエント熔融することが分った。これらの化合物は融点以上に昇温し、徐冷することで単結晶化が可能であると考えられる。充填スクッテルダイト化合物 CeFe₄Sb₁₂、CeRu₄Sb₁₂ 及び PrRu₄P₁₂ に関しても同様の実験を行ない、高圧力下での融点を決定した。しかし、二元系の CoSb₃ や CoP₃ と異なり、熔融状態から温度を徐々に下げるとスクッテルダイト構造のピークは消失し、不純物のピークが観測された。従って、これらの化合物は高圧力下でもコングルエント熔融状態にはなく、融解後は分解してしまうことが分った。各スクッテルダイト化合物の高圧力下の融点を表1にまとめる。

4 まとめ

高圧合成法はスクッテルダイト化合物の合成に非常に有効な手段である。特に、1気圧では合成できない重希土類元素を含む充填スクッテルダイト化合物の合成には不可欠な方法である。また、1気圧で合成できる充填スクッテルダイト化合物であっても希土類サイトが欠損することがあり、物性に大きな影響を与える。高圧合成で育成した試料に関しては希土類サイトの充填率はほぼ100%であり、精密な物性測定には高圧合成による試料作成が不可欠である。応用研究、基礎研究の観点から今後ますますスクッテルダイト化合物の試料合成の需要が高まってくると考えられる。そのため、効率的な試料合成方法の確立が必要であり、合成条件の決定にはその場観察実験が非常に有効である。また、X線その場観察を行なうことで、試料の高圧力下における融点を知ることや、コングルエント熔融かどうかの判別が可能であり、実際に二元系のスクッテルダイト化合物 CoP₃ では単結晶育成に成功している。スクッテルダイト化合物は1気圧の下ではインコングルエントであり、単結晶育成には適切な組成のフラックスを選択し、添加しなければならない。しかし、少なくとも二元系の CoP₃、CoSb₃、RhSb₃、IrSb₃ では高圧力下でコングルエント熔融状態が実現され、フラックス無しでも単結晶化が可能である。しかし、大型の単結晶育成には大きな容積の容器に高温の

液体を安定して封じ込む必要があり、容器材の開発や封じ込む技術の開発が重要である。三元系の充填スクッテルダイト化合物 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ 及び $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ は高圧力下でコングルエント熔融状態にはなく、熔融状態から徐冷しても単結晶育成は望めない。今後はフラックス剤の使用を試みたいと考えている。

参考文献

- [1] W. Jeitschko, D. Braun: Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Chem., **33**, 3401 (1977).
- [2] 関根ちひろ, 城谷一民: 高圧力の科学と技術, **13**, 176 (2003).
- [3] C. H. Lee, H. Kito, H. Ihara, K. Akita, N. Yanase, C. Sekine, I. Shirovani: J. Crystal Growth, **263**, 358 (2004).
- [4] 内海渉: 高圧力の科学と技術, **14**, 346 (2004).
- [5] 関根ちひろ: 高圧力の科学と技術, **16**, 336 (2006).
- (2007. 11. 08 受理, 2007. 11. 09 掲載決定)

MAX80 を用いた静水圧実験

草場啓治

980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1 東北大学 金属材料研究所

1 はじめに

PF-AR の放射光専用リング化と大電流化に伴い、MAX80 を用いた実験の自由度が格段に大きくなっている。本稿では、この PF-AR の実験条件の向上によって可能となったより精度の高い静水圧実験に焦点をあて、その改良点と実験結果を紹介する。

2 エネルギー分散法の測定系

エネルギー分散型粉末 X 線回折法では、エネルギーと回折角 2θ の測定精度が重要となる。そこで、まずこの 2 点に関して精度の評価を行なった。

(エネルギー校正)

エネルギー分散型粉末 X 線回折法による最小 2 乗法を用いた格子定数の精密化においては、原理的に各回折線のエネルギーの 2 乗に比例する重みがつく。つまり、より高エネルギー側の回折線の測定が重要となる。6.5GeV で運転される PF-AR から得られる白色 X 線を用いる高圧下の X 線その場観察では、研究室線源を用いた場合に比べ、通常 20–140keV と高エネルギー領域が利用可能である。しかし、これまでの MAX80 の実験では固体検出器そのもののエネルギー校正が約 80keV までしか行なわれておらず、80–140keV 領域の値に関しては、80keV 以下の更生結果を直線外挿して使用していた。

そこで、 ^{57}Co 線源 (図 1 参照) と従来の特性線を共に用い 140keV 領域までの直接更正を行なった。その結果、このエネルギー領域でも、 $\pm 20\text{eV}$ (± 0.3 チャンネル) 程度の誤差で、従来の直線外挿によるエネルギー校正が可能である事が明かとなった。

(光学系の見込む範囲)

図 2 に対称光学系における固体検出器が見込む X 線ビーム方向 (MAX80 のプレス X の方向に対応) の長さを回折角 2θ の関数として、鉛直方向のスリットサイズ 0.1mm と 0.05mm の結果を示した。図 2 から明らかなように、スリットサイズ 0.1mm の場合、 $2\theta > 6^\circ$ の条件で、検出器が見込む長さが、

2mm 以下となる。ここで、簡単の為に試料による X 線の吸収効果を見逃すとする。この条件のもと、見込む範囲全てを試料でみたせれば、光学系の機械的な 2θ の値と実際の有効な 2θ の値が一致することになる。高圧下の圧媒体の変形を考慮した場合 (図 3 参照)、6mm サイズのアンビル用の標準的なセル構成を用いると、試料だけの X 線回折パターンが得られることになる。

一方、PF-AR の大電流化が進んだことで、利用される事が多くなったスリットサイズ 0.05mm の場合、 $2\theta > 6^\circ$ の条件で検出器が見込む長さが 1mm 以下となる。この値は、3mm サイズのアンビルを用いた場合でも、試料だけの X 線回折パターンが得られ、光学系の機械的な 2θ の値と実際の有効な 2θ の値が一致することを意味する。焼結ダイヤモンドアンビルを用いた場合、常用発生圧力上限は 16GPa を超える。

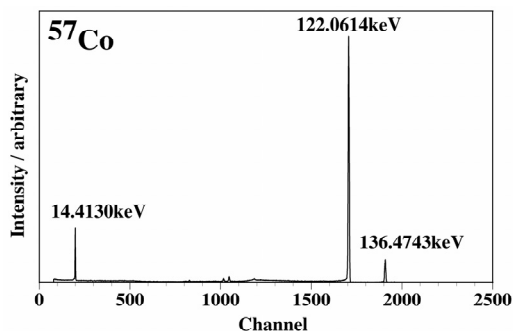


図 1 ^{57}Co からの放射線

3 室温静水圧実験

テフロン容器に試料と混合アルコール圧媒体を封じ、これを固体圧媒体に収納する実験法は、DIA 型高圧装置を用いた X 線その場観察実験法の一つとしてよく利用されている [1]。ここでは、まずこの方法を用いる場合の問題点を考察し、そのあとに MAX80 を用いた研究例を紹介する。

因みに、“テフロン”は商品名で、正式には 4 フッ化ポリエチレンという化合物名がある。しかし、材料の名称としては“テフロン”の方が、一般的に利用されている。本稿でも、“テフロン”を材料の名称として用いる。

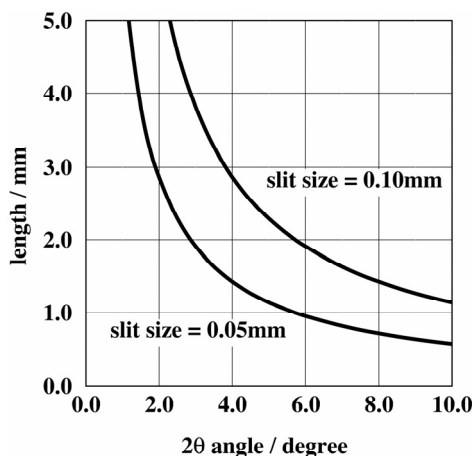


図2 検出器が見込む長さ

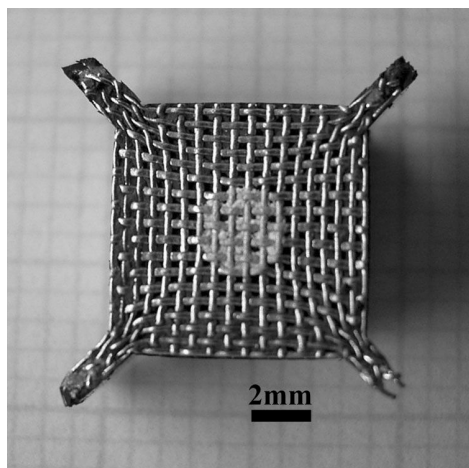


図3 6mm アンビルで 60ton まで
加圧した場合の圧媒体の変形

(テフロンの室温高圧相転移)

テフロンは、圧力 1GPa 程度までに、二つの可逆な高圧相転移が室温でも起こる [2]。図 4 に MAX80 で測定した典型的な X 線パターンを示す。テフロン容器を用いる静水圧条件下の相転移研究におい

ては、常にこの相転移の存在を念頭においておく必要がある。

試料と同時に封じているアルコールの圧縮率が大きいので、加圧過程でのテフロン容器の変形も大きい。このため、加圧前は検出器の見込む範囲にテフロン容器がなくとも、加圧中に見込む範囲にテフロン容器が侵入し、その回折線が観察される場合がある。この問題は、単純な圧縮挙動の測定の場合はさほど深刻ではないが、相転移を観察する場合は、テフロンそれ自身の回折パターンを別途測定しておいた方が無難である。

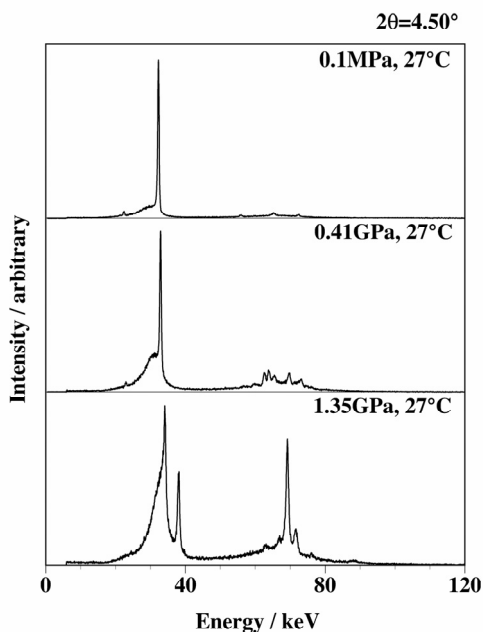


図4 テフロンの粉末 X 線パターン

(静水圧条件の確認方法)

この静水圧実験においては、容器の加工精度の問題や初期加圧における変形などから、加圧中にアルコールが容器から散逸して、静水圧環境が保てないことが起こりうる。また上述のように、アルコールの圧縮率が大きいため、加圧中のアルコールの絶対量の不足が懸念される。このため、混合アルコール圧力媒体を用いるこの実験法では、静水圧条件の確認が常に必要となる。従来、色々な間接的な確認方法は提案されていたが、直接的な方法は報告されていない。

PF-AR の大電流化で利用しやすくなった 0.05mm の入射ビームを用いる事で、固体試料の量を減らし、アルコールの初期封入量を増やす事で、高压下でもアルコール媒体のみの回折パターンを測定することが可能となった(図5参照)。この高压条件下における余剰アルコールの存在確認が、現状では最も簡単で直接的な静水圧条件の確認方法といえる。

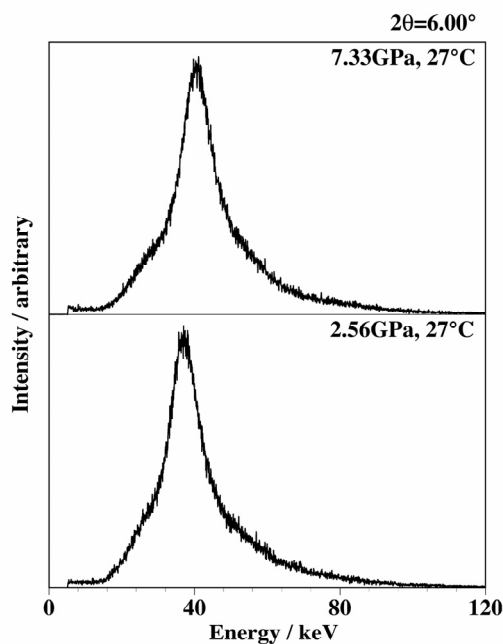


図5 混合アルコール媒体のX線パターン

(水酸化亜鉛の静水圧条件下の圧力誘起相転移)

これまで述べてきた実験技術を用いた結果、水酸化亜鉛が室温静水圧条件下 1GPa 付近で可逆な斜方晶-正方晶相転移することが明らかとなった[3](図6参照)。図7に、この化合物の圧縮挙動を示した。図中にはMAX80を用いた独立な2回の実験結果(○:実験1加圧過程、△:実験2加圧過程、▽:実験2減圧過程)とDACを用いた単結晶試料の結果(★)および角度分散法による大気圧下の結果(+)がまとめて示してある。互いに独立な実験間にまたがる各圧力における体積の誤差は、0.05%程度と見積もられる。常圧相が斜方晶系をとっている事を考えると、図7は、現状におけるMAX80のX線回折装置としての格子体積決定

精度をほぼ表していると推定される。

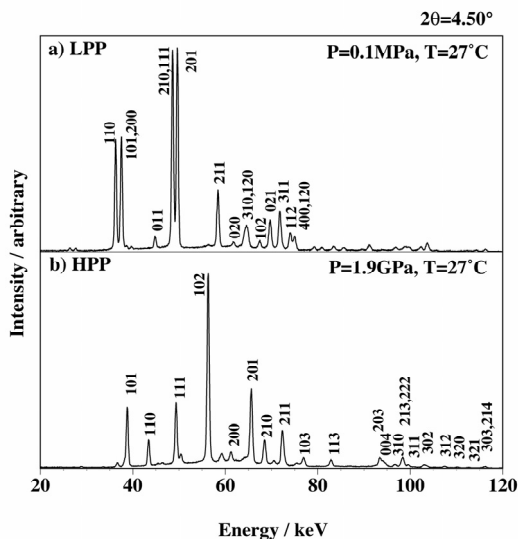


図6 水酸化亜鉛のX線パターン[3]

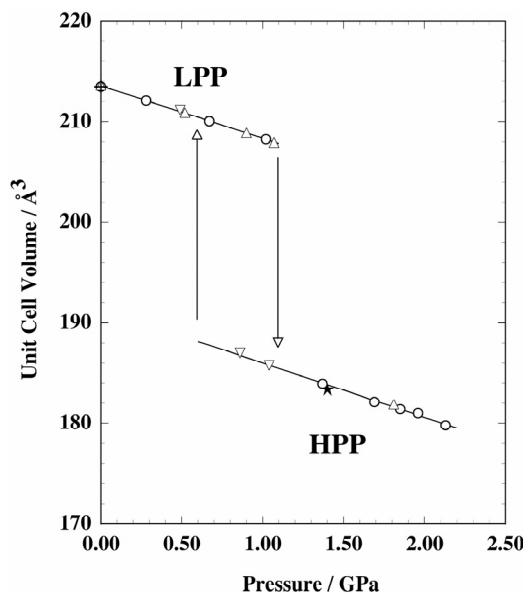


図7 水酸化亜鉛の圧縮挙動[3]

4 高温静水圧実験

テフロン容器を用いた場合でも、ヒーターを組み込むことで、高温実験は可能ではあるが、その

温度上限はさほど高くないと考えられる。そこで、アルミニウム合金で容器を作成し、試料と共に混合アルコール媒体を封じる手法の開発を行なった。また、BN や MgO の焼結体で作成した試料容器中に高温高压条件下の融液を保持する手法についても開発を試みている。

(アルミニウム合金を用いた高温静水圧実験)

図8に酸化亜鉛の岩塩型高压相のX線パターンを示した[4]。図8の上段は、標準的な固体圧縮用圧媒体を用いた場合に得られたパターンで、下段は、アルミニウム合金 (Al2024) 容器を用いた高温静水圧実験用圧媒体を用いた場合に得られたものを示している。図8から明らかなように、Al2024を用いた場合は、低エネルギー側の回折強度が激減している。特に、35keV 付近の 111 回折線は、ほとんど観察されていない。これは、アルミニウムによる吸収の他に、合金中に 5%程度含まれる銅による吸収も無視できない。一方、80keV 以上の回折線は明瞭に観察されている。

140keV までの高エネルギーのX線が利用できる MAX80 では、低エネルギー側の吸収効果はさほど問題はないと考えられる。

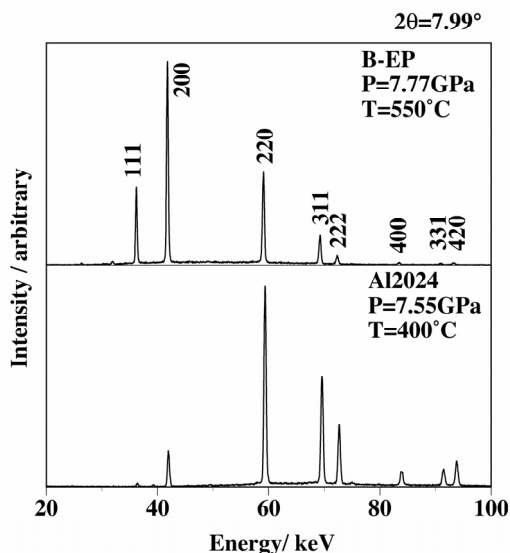


図8 酸化亜鉛のX線パターン[4]

(高温高压条件下の融液の保持)

図9にBNで作成した試料容器に封じた硫黄の高

温高压下の融液のX線パターンを示す。図の例は、比較的低压条件の測定のため、検出器がBN試料容器を見込まない光学系となっている。高压条件の場合は、試料容器を見込まざるをえなくなる。この場合、回折パターンが簡単なMgOで、試料容器を作成している。

試料容器材料としてのBNとMgOはそれぞれ、長所短所があり、試料と実験条件に合わせて容器材料を選ぶ必要がある。例えば、BNの場合、10GPaまでの範囲で相転移があり、容器からの回折線が観察される場合には、注意を要する。一方、MgOの場合は、加工性がBNに比べて劣る。

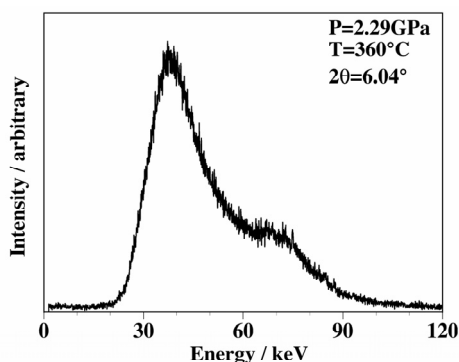


図9 硫黄融液のX線パターン

5 おわりに

本稿では、テフロンをはじめとした種々の容器材料を用いる MAX80 による静水圧実験技術に関してまとめた。これらの実験技術の改良は、PF-AR の大電流化によって可能となった。今後も PF-AR のユーザーフレンドリーな進歩が、新たな高压実験技術や実験結果をもたらすであろう。ユーザーとして PF に期待するところ大である。

参考文献

- [1] 八木健彦、学位論文 (東京大学) (1975).
- [2] 中村一隆、*高压力の科学と技術*, **17** (2007), *in press*.
- [3] K. Kusaba *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **437** (2007) 61.
- [4] K. Kusaba *et al.*, *Proc. Jpn. Acad.*, **B75** (1999) 1. (2007. 09. 25 受理, 2007. 10. 17 掲載決定)

パイロフェライトに代わる

低温用キュービックアンビル装置のためのガasket

竹下 直¹⁾、寺倉千恵子^{1,4)}、高木英典^{1,2,4)}、十倉好紀^{1,3,4)}

1) 305-8562 つくば市東 1-1-1 産総研強相関電子技術研究センター

2) 東大新領域 3) 東大工 4) 理研

1 はじめに

まず最初に、現在、低温高圧力下の物性測定について、どのような装置がどんな領域をカバーしているのかについてのイメージを図1にまとめてみた。ここでの物性測定というのは、電気抵抗測定や NMR 測定等の、広汎な物理量測定全般に関するものとする。低い圧力領域ではピストンシリンダー型の装置がほぼすべての温度領域をカバーすることができているが、それ以上の圧力領域ではいろいろな装置が温度圧力領域を分けあっている。ダイヤモンドアンビルセルは最も広い領域をカバーしているが、今のところ高精度で扱いやすい装置とはいえない。すなわち、より高圧力の領域まですべてを満遍なくカバーできるような装置は今のところ存在しないと考えられる。

圧力下の物性測定実験には一体どの程度の圧力が必要な実験条件であるのか決まった値を指し示すことができるわけではない。しかしながら、いわゆる化学的圧力として試料に与えることのできる格子定数の変化との比較を考えると、体積で言うと1割くらい減少させることができればイイことあるかな?というイメージがある。これを圧力値に換算すると、一般の無機化合物であれば10~20 GPa程度であろうか。これに対して、最も広く用いられているピストンシリンダー型装置では、ほぼこれの1/10程度の圧力しか発生することができない。たまたまそれで十分な現象を追いかけるのであれば良いが、客観的には観測可能な領域が狭く「お楽しみはこれから」なのに手を出せない、という風情がある。

それでは、ピストンシリンダー装置よりも高い

圧力を発生する方法がないのか?という勿論ある。ただ、それぞれに良い点悪い点があり、完全にオールマイティな装置といえそうなものは現状では見あたらない。たとえばダイヤモンドアンビルセル(DAC)は発生可能な圧力は圧倒的に大きいですが、電気抵抗率や NMR 実験などを考えたときには静水圧性確保の不安と圧倒的に狭い試料空間がもたらす様々な測定上の困難がある。しかし、様々な工夫でこれらの困難をほぼ克服し、常圧下の測定と比べても遜色ない様な測定結果も数多く得られている。これはいわば職人技で壁を突破する方向性の努力といえ、誰にでもできるものではない。

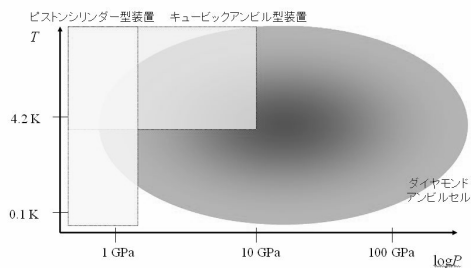


図1 各装置のカバーする温度圧力領域

一方、DAC と対照的な装置と言えるのがキュービックアンビル装置である。低温高圧力下の物性実験に使用されているキュービックアンビル装置は、もともと高温高圧領域を対象とする地球科学の分野で開発されたもの[1]を毛利、高橋らが低温実験用に応用したもので[2]、すでに15年以上の歴史を持った安定した実験装置である。DAC と比べると発生圧力は低いですが、試料空間の広さや発生

する圧力の等方性、再現性の良さなどは他の方式を圧倒している。ただし、装置自体がかなり大型になるため、極低温に冷やすことは難しいのと、維持費の面でも難点がある。このような特徴から、キュービックアンビル装置は DAC とは逆の方向性を持った、取り扱いの容易な高精度の汎用高圧力下物性測定装置としての性格を持っていると言える。従って、今後はこの良さを生かしつつ、高性能化及び更に扱いやすい装置として発展させていくことが望まれる。つまり、低温/物性測定用のキュービックアンビル装置を改善するポイントとしては、1. 良い圧力（再現性、静水圧性）、2. 高い圧力（Max.10~20GPa）、3. 易しい圧力（取り扱いが易しい、部品等は人手に頼らずに用意できる）を目指す必要があった。

2 問題点はなんだったか？

さて、低温用キュービックアンビル装置においては、ガスケットに関して主にパイロフェライトが使われてきている。パイロフェライトは天然物であることや、使用前に施す熱処理の条件などにおいて発生圧力にバラツキが生ずる可能性がある。ボロンエポキシガスケットも使用された例があるが、ブローアウトする危険性があることと、我々には部品製作上の問題点（大量生産が難しそう）があるため、使用してこなかった。また、パイロフェライトにおいては更に高い圧力を目指す際に、先端 4mm のアンビルを用いた場合は 12GPa あたりで流動性が大きく出てくるようで、これより上の圧力領域での使用は期待することができなかった。我々は先端 4mm の WC 製アンビルとパイロフェライト製ガスケットの組み合わせで、最高出力 10GPa で装置を運転してきたが、これを upgrade して最大 20GPa 程度の圧力を発生するために、まずアンビルを焼結ダイヤモンド製（GE 製、加工はタンガロイ）に置き換えた。このアンビルの性能を発揮させるためにも、ガスケット材も良いものを探し出す必要があった。

このような背景で、パイロフェライトを除く人工素材の中からガスケット材料として使える物は

ないか、いろいろ探し始めた。そして幾つかのプラスチック素材やセラミックスについてお教え頂き[3]、テストを行った。

3 どんな物を試してみたか？

では実際の試行錯誤について、いろいろ細かく述べていく。

エンジニアリングプラスチック、略してエンブレと呼ばれる素材群がある。これはもともと金属の材料をプラスチック素材で置き換えるという発想の基で開発された比較的高強度、あるいは耐熱性などに優れたプラスチックの総称である。その頃、ちょうど他の用途でこのエンブレを使用する機会があったので、ついでにキュービックアンビル実験で使えるかどうかをテストしてみた。このときの結果については以前に報告した[4]。

プラスチックの入手に関しては、最も手に入れやすかった日本ポリペンコ社のものにした。使用

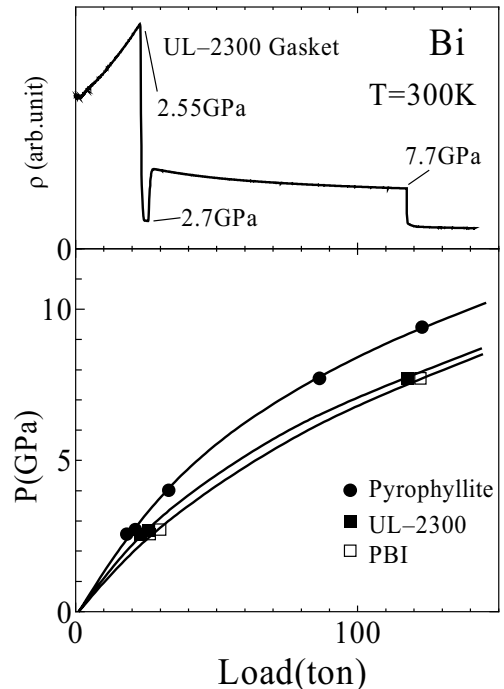


図2 プラスチックガスケットを使用した場合の圧力較正

してみたのは、ポリペンコ社のエンブラの中でも最も強度に優れているポリペンコ PBI とポリエーテルイミド樹脂にガラス繊維を混入することで高剛性化した UL-2300 である。各々の物性に関しては日本ポリペンコ社のホームページを参照されたい[5]。それぞれのガスケットを使用し、室温高圧下で Bi の電気抵抗測定を行い、その転移を利用して圧力較正をおこなった。結果を図 2 に示す。これらのプラスチック製ガスケットでもパイロフェライトには圧力発生効率の点で劣るものの、Bi の 7.7GPa の転移が観測できた。圧力発生効率の減少はすなわち、プラスチック製のガスケットがパイロフェライトより流動性を持ち、アンビル間へのはみ出しが大きかったということの意味する。実際、加圧後のガスケットを観察してみるとそのようなようになっていた。しかしながら、このような素材でも加圧初期に割れてしまったり、高荷重下で簡単に流動してしまわずに、ちゃんと変形し圧力を封止することができたのはちょっとした驚きであった。一方、普通のナイロンであるとか、高強度プラスチックではない素材の場合や、繊維を混合して強化したものと（たとえばこのテストで使用した UL-2300 はナチュラルグレードの UL-1000 に対してガラス繊維を混合し高剛性化したグレードである）していないものとの比較を行っていないので、実際どの程度エンジニアリングプラスチックを用いたことによる効果があったのかに関してはさらなる検証の余地がある。

次に、より高い圧力を目指すために、セラミックスのガスケットの試用を行った。キュービックアンビル装置は、私的な解釈としては「壁も加圧されてくるピストンシリンダー型装置」で、圧力発生効率の様なものが定義できる。DIA 型の場合は掛けた荷重の 1/3 が構造的に一つのアンビルに対してかかってくるので、これを 4mm 角の断面積で受け止める訳であるから、たとえば 100ton の荷重を掛けた場合に、仮に圧力発生効率が 100% であれば、20.4GPa の圧力が発生することになる。実際は、アンビル間にはみ出た部分が受け止める荷重や斜面での滑りのよし悪しから、圧力発生効

率は減少することになる。先ほどの図 2 を見ても分かるように、パイロフェライトの場合、100ton では 50% を切る効率となっている。また、圧力の発生効率がだんだん落ちてくる（圧力較正曲線がの傾きが寝てくる）ことは、ガスケットの流動性のため荷重が高くなるにつれてアンビル間にはみ出しているガスケットの量が増加していくということの意味していると考えられる。つまり、より高い圧力を目指すには、あまりにはみ出していないガスケット素材を見つける必要があった。

また、我々の場合、マンパワーの問題や圧力の再現性などの点から、ガスケット部品はすべて市販のモデリングマシンを利用して作製することにしていたため、機械加工ができる素材であることが要求された。たとえばボロンエポキシガスケットの場合には、加工の前提となる板材として用意することが難しいことと、一度加工してみた際に、おそらく刃先が高温になるのか、超硬の刃物のみみるみるダメになっていった経験があるので、もうすこし容易に加工でき、そして板材として手に入れることができるものはないか、と考えていた。そういった良い素材がないかと相談した結果、セラミックス系の素材に関してアドバイスを頂いたので[3]、早速試してみることにした。セラミックス板材の提供を美濃窯業株式会社[5]にお願いし、様々な種類のセラミックスに対してテストを行った。

まず、加工性に関してであるが、セラミックスはやはり硬く、半焼結体とはいえ加工には苦勞する。普通にのこぎりで切ったりすることはできるのに、おそらくは切り粉が硬い研磨剤の様な役割をするのだと思うが、超硬の刃物程度では穴を一つあけると先が鈍ってしまい使い物にならなくなる。刃物に関してはいろいろ試してみたが、値段と消耗具合のバランスの良さで、現在は三菱マテリアルツールズ（株）のダイヤモンドコーティングエンドミルを主に使用している。しかし、ダイヤモンドコーティングの刃物でも刃先部分はすぐにダメになってしまい、これが工作物の寸法精度を下げてしまうので、加工に関しては荒削りと仕

上げの2段階で行い、仕上げには新品の刃物を使い、これを順次「2軍」と称して荒削り用に降格させていくローテーションを組んでいる。また、最も消耗が激しいのは細かい工作ではなく、板材を目的の厚みにまで整形する段階の加工であるので、セラミックスの板材は納入前に平面研削盤で工場に於いて目標の厚みにまで研削してもらおう。これらの処置で、パイロフェライトを用いたときとほぼ同じ程度の気軽さで、セラミックス製ガスケットを作製することができるようになった。

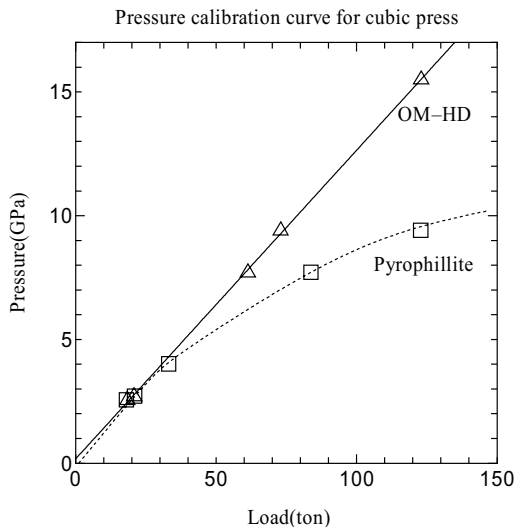


図3 OM-HDを使用した場合の圧力較正曲線

このような点を踏まえ、数種のセラミックスについて検討を行った結果、MgOの半焼結体(製品名OM-HD)での結果が最も優れていることが分かった。ある種のガスケット素材では、高効率で圧力発生をさせることができるが、減圧時に必ずブローアウトするものなどがあつた。OM-HDではそのようなことが無く、常圧まで減圧することができる。これは試料を回収できることを意味しており、その後さらに同じ試料で違う種類の実験を行うことができる。これは実験データの信頼性を高める上でも重要な要件であるといえる。圧力較正はBi、Sn、ZnSの電気抵抗変化を利用することで行った。このときの結果を図3に示す。特徴的

なことは、圧力定点としては5点しか使用していないがほぼ直線的に荷重に対して発生圧力が上昇していくことである。これは先ほどの議論から考えると、荷重を増やしていってもガスケットのアンビル間へのはみ出し量があまり変化しない、

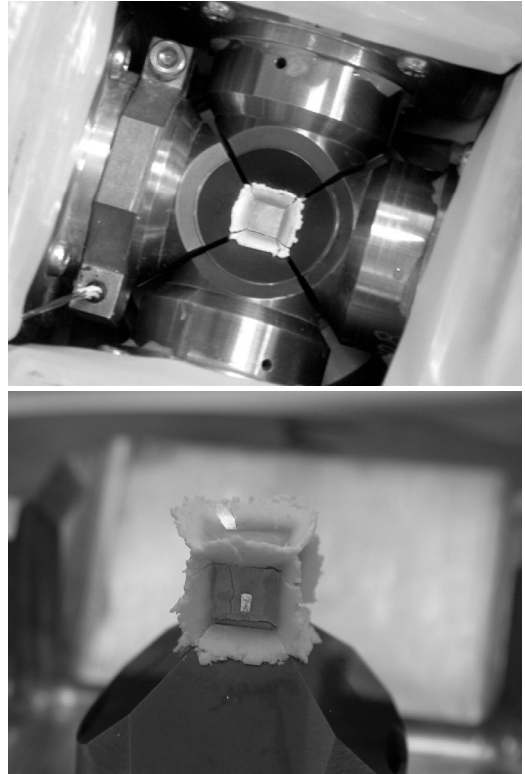


図4 140ton(上)15ton(下)まで加圧したガスケットの様子

ということを示唆している。実際に最大荷重(140ton~17.5GPa)まで加圧した後回収した試料と15ton程度まで加圧し回収した試料の写真(図4)を見比べてみると、はみ出し量が荷重によってそれほど変化していないことが分かる。

ZnS(15.5GPa)以上の圧力で信頼性の高い圧力定点がよく分からないので、現状ではそれ以上の圧力に関しては直線で延長して圧力較正曲線(直線?)としているが、一度、油圧機器のトラブルで際限なく加圧していった「事故」を起こしてしまった際は175ton付近で、どうやらアンビルが破壊することでブローアウトが起きた。このときの

圧力値を仮に単純に直線外挿して見積もってやると 21–22GPa 程度となる。転んでもタダでは起きないというわけで、我々の装置の公式スペックとしては最大 20GPa、常用 18GPa というところで現在安定に使用している。

その他、特徴としては圧力のヒステリシスが比較的大きいことも挙げられる。図 5 は OM-HD ガasket で Bi を加圧した際の上げ側下げ側の結果であるが、これはパイロフェライトなどと比較してややヒステリシスが大きい。

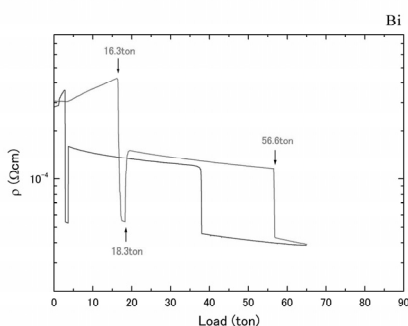


図 5 OM-HD ガasket を使用した場合のヒステリシスの様子

また、加圧終了後に一定荷重を保ったまま放置した場合に、圧力が時間とともに少し上昇していく様子が見られている。これも MgO ガasket の変形特性から来る現象だと考えられるが今のところ定量的な検討はしていない。詳細な圧力値の決定の際には注意を払う必要があると思われる。

4 おわりに

ガasket を吟味することによって、大幅な圧力発生効率の向上を達成することができた。これにより、試料空間の大きさの利点はそのままに、装置全体の大幅なコンパクト化ができるようになった。図 6 は我々が試作した小型キュービックアンビル装置である。装置を小さくすることは維持

費の低減や温度調節の容易さ、磁場との組み合わせなど様々な新しい可能性をキュービックアンビル装置に対して吹き込むことになる。現在 NMR などの電波分光実験の実現を目指して努力している。



図 6 試作した小型キュービックアンビル装置

参考文献

- [1] J. Osugi *et al.*, Rev. Phys. Chem. Jpn. **34** (1964) 1.
- [2] N. Môri *et al.*, High Pressure Research **24** (2004) 225.
- [3] 内海様、草場様、亀卦川様、厚く御礼申し上げます。
- [4] 竹下直、寺倉千恵子、「プラスチックを使ってみよう」、高圧力の科学と技術, **14** (2004) 260.
- [5] <http://www.polypenco.co.jp/products/index.html>
- [6] 担当：志村さん(Tel 03-3291-1711)
(2007. 11. 08 受理, 2007. 11. 09 掲載決定)

ダイヤモンドアンビル装置用 c-BN ガasket の開発とその応用

船守展正、佐藤友子、松尾俊彦

113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学 大学院理学系研究科

1 はじめに

ダイヤモンドアンビル装置のガスケット材には、主にレニウムなどの金属材料が用いられているが、Mbar 領域において、その厚みは数 μm まで減少する。ガスケットの厚みを増やすことができれば、信号強度の弱い試料に対する測定や、より複雑な試料構成を実現することが可能になる。近年、ダイヤモンドや非晶質ボロンのような高硬度非金属材料をガスケット材として用いる試みが行われ、高圧下での厚みを増やすことに成功したとの報告がある [e.g., 1-3]。我々は、ダイヤモンドに次いで硬度の高い立方晶窒化ホウ素 (以下、c-BN) について試験を行ったので報告する。

2 実験

試験には、粒径 0-1 μm の c-BN (米国 LANDS SUPERABRASIVE 社・BN3600) を用いた。c-BN 単体、c-BN エポキシ混合体のほか、c-BN を電着したタングステンレニウム合金 (両面電着、層厚 10 μm 、ニッケルマトリクス)、および、レニウムと c-BN の複合体 (直径 250 μm のレニウムの周囲に内径 250 μm ・外径 350 μm のリング状に加工した c-BN エポキシ混合体を配置したもの) などについて試験を行った。なお、c-BN エポキシ混合体は、10:1 混合粉末 (重量比) に約 1.5GPa の圧力をかけてペレット状に固め、それを 120°C で 24hr 以上乾燥させて準備した。治具を用いて所定の厚みまで削った後、YAG レーザーを照射して切れ目を入れ、パンチ (ピン) で抜くことで希望する形状に加工して使用することが可能である。

試験は、アウターガスケット内に保持された被試験材を所定の圧力まで加圧した後、減圧して回収厚みを測定することで実施した。被試験材の初期厚みは 250 μm に統一し、キュレット径 350 μm のアンビルを使用した。ただし、c-BN を電着したタング

ステンレニウム合金の初期厚みは 220 μm であり、アウターガスケットも使用していない。比較のため、レニウムや非晶質ボロンに対する試験も行った。アウターガスケットには、250 μm まで予備加圧した後に直径 350 μm の穴を開けたタングステンあるいはインコネル X-750 (705°C/20hr の析出硬化処理を施した材料) を使用した。

超高压実験における c-BN ガスケットの有用性を検証するため、c-BN エポキシ混合体をガスケット材に用いて SiO₂ ガラスの X 線回折測定を行った。軽元素から構成される SiO₂ ガラスの X 線回折強度は極めて弱い。高エネルギー加速器研究機構・放射光科学研究施設 BL-18C において、25keV の単色 X 線とイメージングプレートの組み合わせで X 線回折測定を実施した。SiO₂ ガラスの実験では、キュレット径 350 μm または 250 μm のアンビルを圧力領域に応じて使用した。

なお、ガスケット材の試験と SiO₂ ガラスの実験、共に、圧力の測定には、ダイヤモンドアンビルのラマンピークのシフトを利用した [4]。

3 結果と議論

3.1 ガスケット材の試験

主な試験結果を表 1 と図 1 にまとめた。c-BN は、レニウムと比べると 25GPa で 2 倍強、50GPa では 3 倍強の厚みを保持できた (c-BN エポキシ混合体とレニウムとの比較)。また、非晶質ボロンと比べると 25GPa で 1.3 倍程度の厚みを保持できた (単体同士の比較)。当初、タングステン製のアウターガスケットを用いたが、層状のクラックを生じることがあったため、途中から、機械的性質の類似したインコネル X-750 に切り替えた。図 1 における 25GPa 付近の c-BN の 3 点のデータと Re の 2 点のデータは、アウターガスケットに関する条件を変えて実施した試験の結果を表している。c-BN については、初

Material	Hardness (HV)	Young's modulus [GPa]	Outer gasket	Recovered thickness (from 25 GPa) [μm]
Re	170-550	469	-	48
W ₇ R ₂₆ (c-BN coated)	400-500	430	-	33
B	2500	300	W	93
c-BN	5000	730	W	118
c-BN(epoxy)	5000	730	W	113
c-BN(epoxy)	5000	730	Inconel X-750	108
Re	170-550	469	Inconel X-750	47
Re in c-BN(epoxy) ring	-	-	Inconel X-750	58

表 1 c-BN ガasketの試験結果 (抜粋)

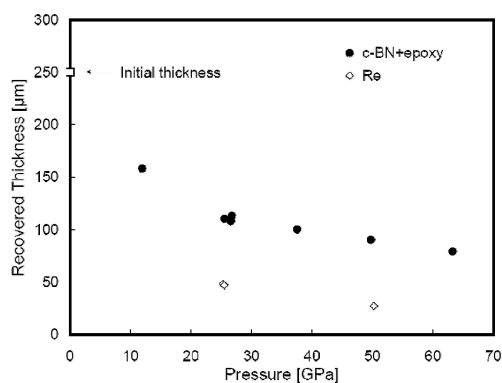


図 1 回収厚みの圧力依存性

期厚み 500 μm および 400 μm のインコネル X-750 と初期厚み 500 μm のタングステン 3 種類のアウトーガスケットを使用して測定したデータである。Re については、初期厚み 500 μm のインコネル X-750 を使用して測定したデータとアウトーガスケットを使用せずに測定したデータである。データのバラツキは、回収厚みの測定に関する誤差 ($\pm 5\mu\text{m}$ 程度) の範囲内であり、アウトーガスケットに関する条件の違いが結果に有意な影響を与えないことを示している。c-BN 電着タングステンレニウム合金は、電着層が加圧に伴う変形時に剥離してしまい、電着層なしのタングステンレニウム合金の場合と結果に有意な差は見られなかった (レニウムと比べると薄い)。レニウムと c-BN の複合体については、c-BN によるサポートの効果は、有意ではあるが、大きくはないことが分かった。

キュレット面内の圧力分布を図 2 に示す。c-BN

の場合、キュレット中心で圧力値が最大とならない。アンビルの変形やガスケットの流動などが関係している可能性があるものと思われるが、実際に圧力が高くなっているのか、あるいは、偏差応力などにより、見かけ上、ダイヤモンドアンビルのラマンピークのシフトが大きくなっているだけなのかということも、残念ながら現時点では結論できない。キュレット面内の動径方向の圧力勾配とキュレット間の距離 (厚み) は、被加圧物 (今の場合、ガスケット材) の剪断強度に比例する [e.g., 5]。c-BN ガasketの剪断強度が極めて大きいことが、特殊な分布の要因となっていることだけは事実であろう。なお、レニウムの場合の圧力分布は、金属ガスケットの典型的なものである。過去にマルテンサイト鋼 SUS440C や日立金属製の粉末ハイス鋼 HAP10 を試験した経験 (アウトーガスケットは使用していない) があるが、これらの高硬度鋼は、10-20GPa 領域でブローアウトした。どちらもレニウムの場合に比べ、キュレット中心から端にかけて、かなりフラットな (あるいは、端にかけて、増加するような) 分布となっていたことを指摘したい。

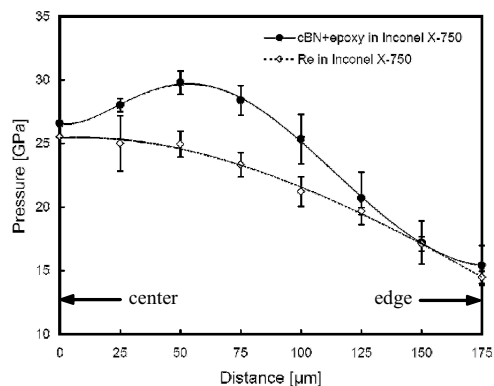


図 2 キュレット面内の圧力分布

3.2 SiO₂ ガラスの X 線回折

キュレット径 350 μm のアンビルを用いた実験における加圧直前の試料の写真を図 3 に示す。中央の白色の部分が SiO₂ ガラス、その周囲が c-BN ガスケ

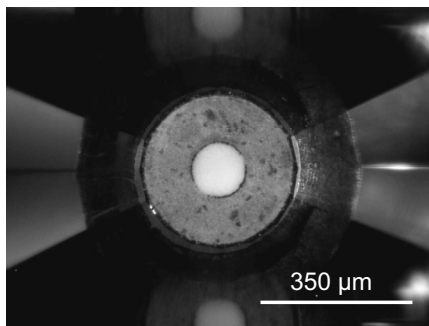
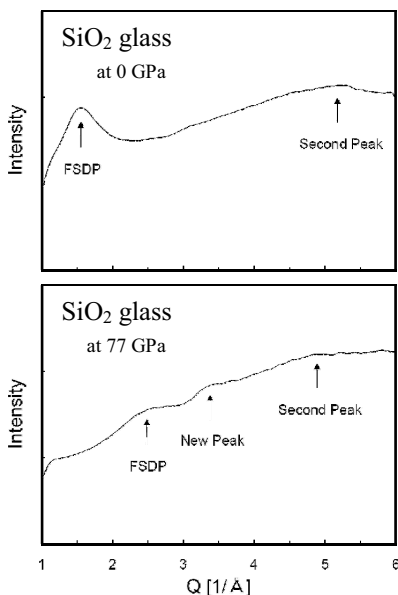
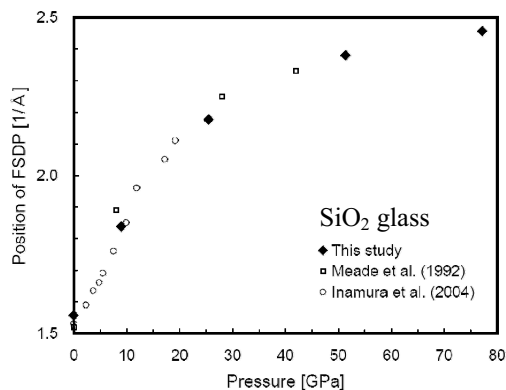


図3 加圧直前の試料の写真

ットである。写真は、アンビル越しに撮影されている。常圧および77GPaにおいて測定された回折パターンを図4に示す。ダイヤモンドアンビルからの非弾性散乱の影響の補正などは行っていない。77GPaの回折パターンは、40 μm のコリメータを使用して、2hrの露出で測定された。常圧の回折パターンに比べ、ピークの強度は弱い(高さは低い)ものの、第一ピーク(FSDP)だけでなく、第二ピークや、それらの間に出現した新しいピークも明瞭に読み取れる。なお、ピークの強度が弱い原因は、試料の厚みの減少だけでなく、SiO₂ガラスの構造の変化や、

図4 SiO₂ガラスのX線回折パターン図5 SiO₂ガラスのFSDPの圧力依存性

非静水圧性に起因するピークのプロードニングにもある。第一ピークの圧力変化の様子を図5に示す。低圧領域における文献データ [6, 7] との一致は良い。

3.3 c-BNガスケットの有用性

本研究の結果は、c-BNのダイヤモンドアンビル装置用ガスケット材としての有用性を示している。それでは、ダイヤモンドや非晶質ボロンと比べてどうであろうか？ 本稿の最後に、その点を議論したい。

ダイヤモンドをガスケット材として使用したくない理由、それは、アンビルへのダメージが懸念される点にある。過去に六方晶窒化ホウ素 h-BN を50GPa程度まで加圧した経験がある。この時、実験後の微分干渉観察により、アンビルの表面に無数の小さな凹みが確認された。これは、ウルツ鉱型に相転移した試料 w-BN が原因と考えられる。今回の c-BN ガスケットでは、同様のダメージは確認されていない。本当にダメージがなかったのか、c-BN の粒径が小さいために検出限界以下であったのかは分からない。しかし、w-BN や c-BN に比べて硬度の高い、ダイヤモンドをガスケット材として使用することのリスクは、たとえ粒径は小さくても、極めて大きいものと思われる。なお、Zou *et al.* [2] によれば、キュレット径 400 μm のアンビルを使用した場合、ダイヤモンドガスケットの25GPaからの回収厚みは115 μm 程度である。試料構成などの諸条

件も異なるが、今回の c-BN ガスケットの結果は、回収厚みの観点からも、ダイヤモンドガスケットと比べて遜色ない。

非晶質ボロンについては、前述の通り、本研究でも試験を行った。回収厚みには、25GPa で 1.3 倍程度の違いがあったが、その差は、圧力とともにさらに拡大するものと思われる。Lin *et al.* [3] では、非晶質ボロンとエポキシの 4:1 混合体 (重量比) が推奨されている。本稿の著者の一人 (船守) は、ダイヤモンドアンビル装置と類似な対向アンビル式のドリッカマー型装置で、同じ比率の混合体をガスケット材として使用した経験がある [8]。その経験からは、初期厚みを一定以上に大きくとった場合には、ブローアウトの危険性が極めて高くなることを指摘したい (ドリッカマー型装置での経験では、先端径 3mm アンビルで 1mm 厚の試料を加圧すると 20GPa 程度の圧力で必ずブローアウトした)。Lin *et al.* [3] においても、キュレット径 150-300 μ m のベベルアンビルに対して、初期厚みは 30 μ m と薄い。また、この混合体の YAG レーザーの照射による微細加工は、エポキシの劣化と再接着が問題となるため不可能ではないものの難しく、加工性の観点からも、c-BN ガスケットの優位性は変わらない。なお、X 線回折実験に使用する場合には、結晶質である c-BN は非晶質の試料に、非晶質ボロンは結晶質の試料に対する実験に有利である。電気伝導率測定に使用する場合には、電氣的絶縁性の高い c-BN

が有利である。

4 おわりに

ガスケット材の選択は、実験の成否にも直接的な影響を及ぼす。本稿が、選択の一助になれば幸いである。

謝辞

X 線回折実験は、高エネルギー加速器研究機構・放射光科学研究施設 BL-18C (担当: 亀卦川卓美博士) において実施された。本研究は、科学研究費補助金を受けている。佐藤友子は、日本学術振興会の特別研究員である。

参考文献

- [1] R. Boehler *et al.*, Phys. Rev. Lett., **78** (1997), 4589.
 - [2] G. Zou *et al.*, Rev. Sci. Instrum., **72** (2001), 1298.
 - [3] J. Lin *et al.*, Rev. Sci. Instrum., **74** (2003), 4732.
 - [4] Y. Akahama and H. Kawamura, J. Appl. Phys., **96** (2004), 3748.
 - [5] C. Sung *et al.*, Rev. Sci. Instrum., **48** (1977), 1386.
 - [6] C. Meade *et al.*, Phys. Rev. Lett., **69** (1992), 1387.
 - [7] Y. Inamura *et al.*, Phys. Rev. Lett., **93** (2004), 015501.
 - [8] N. Funamori and T. Yagi, Geophys. Res. Lett., **20** (1993), 387.
- (2007. 11. 08 受理, 2007. 11. 15 掲載決定)

DAC 実験でのボロンガスケットとダイヤモンドガスケット

岡田 卓、八木健彦、丹羽 健

277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5 東京大学 物性研究所

1 はじめに

DAC を用いた高圧下での X 線回折による選択配向性 (LPO) 及び差応力測定のために、あるいは X 線発光分光測定などにおいて低エネルギーの X 線を試料へ出入りさせるために、X 線に透過なガスケットが必要である。従来は主にベリリウムガスケットが使用されてきたが、本研究室では、ベリリウムの毒性に起因する工作上の問題や結晶質バックグラウンドの問題から、ボロンガスケットを開発してきた。またレーザー加熱を効率よく行うために、あるいは試料を超高圧下で塑性変形させるために、高圧下でガスケットの厚さを十分に保持することは重要である。この目的のために我々はダイヤモンドガスケットの利用を試みた。これらの結果を報告する。

2 LPO 観察のためのボロンガスケット

加圧に伴う LPO 及び差応力を明らかにするためには、加圧軸に垂直にガスケットを通して X 線を入射し (図 1: radial 回折ジオメトリー)、最大応力方向 (加圧軸方向) と最小応力方向両方向の X 線回折パターンを得る必要がある。大きな窓を持つ DAC [1] (図 2) と共に、X 線を透過するエポキシで固めた非晶質ボロンとカプトンシートを同心円状に配置したガスケット [1] を用いた。

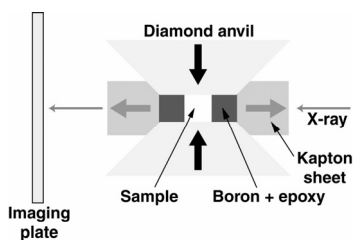


図 1 ボロン-カプトン複合ガスケットを用いた radial 回折実験の模式図

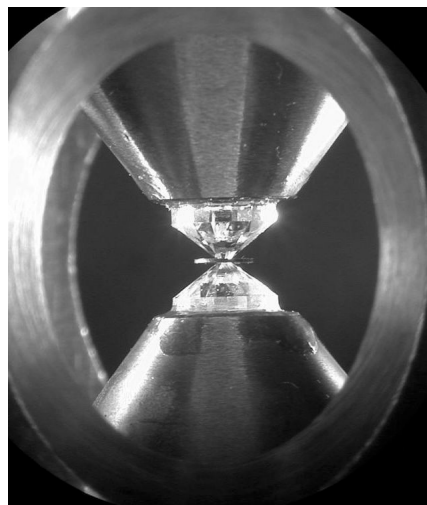


図 2 Radial 回折実験用 DAC

キュレット径 $250\mu\text{m}$ のダイヤモンドアンビルに対応したボロン-カプトン複合ガスケット (図 1, 3) の作成方法を以下に記す。まず外側のカプトンのリングを、厚さ $250\mu\text{m}$ のカプトンシートから、内径 $275\mu\text{m}$ (内側ボロンエポキシガスケットの外径より少し大きめ)、外径 2mm のドーナツ状に 2 枚、回転ステージ付き YAG レーザー加工装置で切り出す (図 3(a))。このカプトンのサポートリングは、加圧に伴い内側のボロンエポキシガスケットがアンビル間からこぼれ落ちるのを防ぐ役割を果たす。まず、このカプトンリング 2 枚のみを、それぞれ上下のアンビルに乗せ、キュレット面どうしが触れ合う程度まで押し込み、カプトンリングの内径を広げることによりアンビルに固定する。一方、高純度ボロンとエポキシを、重量比 10:1 でアセトン中にて混合する。アセトン揮発後、少量の混合粉末を内径 5mm の円板作成治具に入れ、荷重を 1 トン程度かけることにより、厚さ 1mm 程度の円板を作成する。 110°C のオープン中に 1 日置きエポキシ

シを充分固化させた円板を、厚さ $80\mu\text{m}$ まで指で押さえながら研磨する。この円板から、YAG レーザーにより、内径 $80\mu\text{m}$ (試料室の外径)、外径 $270\mu\text{m}$ (アンビルキュレット径より少し大きめ) のドーナツ状に切り出す (図 3(b)中央)。薄いボロンエポキシガasketは脆いので取扱いには注意を要する。切り出したボロンエポキシガasketの試料室に試料を詰める。これを、先程のカプトンリングの中心、アンビルの上に置くと加圧準備完了である。

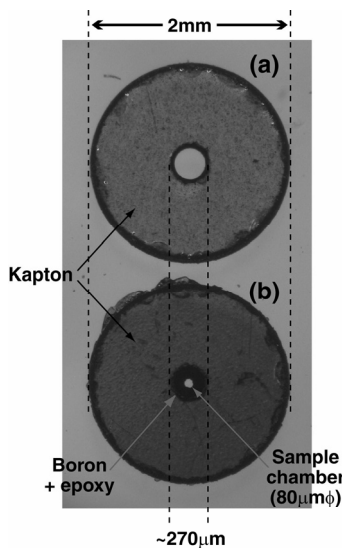


図 3 ボロン-カプトン複合ガasket

このガasketを用い、PF-BL13Aにおいて、約 80GPa で白金粉末と混合した MgGeO_3 ポストペロブスカイト (PPv) の radial 回折パターンを得ることに成功した (図 4)。IP 上の方位角 (azimuth, δ) 0° 及び 180° (加圧軸方向=黒矢印) 付近の低回折角領域に、非晶質ボロンに起因するバックグラウンドが観察されたが (図 5(a))、ベリリウム結晶によるバックグラウンド (図 5(c): [2]より引用) よりも低く、また試料の回折線と重なる領域も少ない。さらに DAC を鉛直軸周りに 10° 回転させてガasketを少し避けて X 線を入射させることにより、このバックは図 5(b)程度まで軽減できた。

$\delta=0^\circ$ 及び 180° 付近における加圧軸方向成分の割合は減少するが、LPO 解析は可能である。

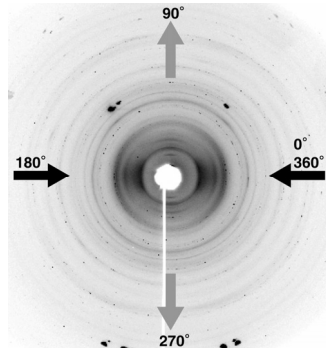


図 4 MgGeO_3 -PPv の radial 回折パターン

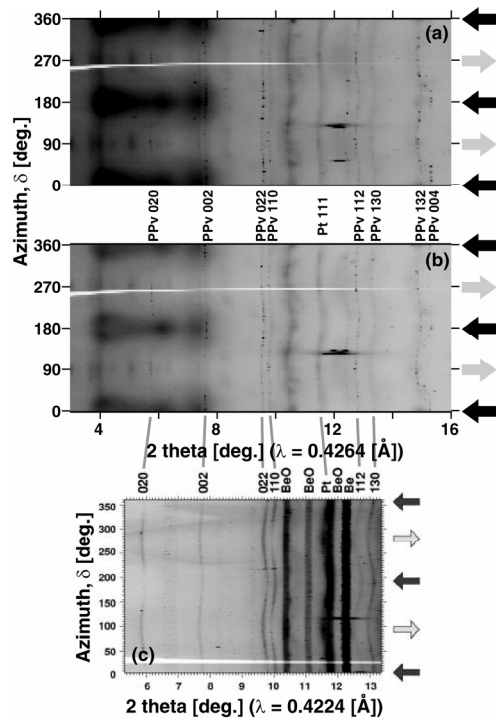


図 5 Unroll された MgGeO_3 -PPv の radial 回折パターン

Radial 回折パターンにおける各回折線強度の方位角変化 (図 5 における「濃淡」) から LPO を、また各回折線 d 値の方位角変化 (図 5 における「うねり」) から差応力を明らかにすることができる [3, 4]。

このガスケットで約 90GPa まで加圧したところで、アンビルの「カッピング」変形によりキュレット端が互いに接したため更なる加圧は断念した (図 6)。

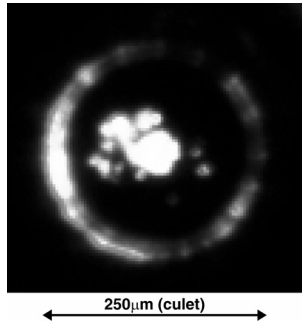


図 6 約 90 GPa における試料の透過光による顕微鏡写真

3 塑性変形を起こさせるための「ダイヤモンドガスケット」

超高圧下におけるレーザー加熱を、アンビルへの負荷を減らすため少ないレーザー出力で行うためには、アンビルと試料を充分断熱すること、即ち試料室の厚みを大きくすることが効果的である。一方、DAC 中において塑性変形実験を行うためには、加圧に伴い加圧軸方向の厚みが薄くなり、試料室の直径が広がるようにすることが必要である [5]。つまり、塑性変形開始前の高圧下において、試料室の厚みが十分に大きいことが必要とされる。これらの目的のために我々は、Zou et al. (2001) [6] により開発された「ダイヤモンドガスケット」を用いた実験を行った。

「ダイヤモンドガスケット」は、ダイヤモンド粉末とステンレスガスケットから成る。キュレット径 250 μm のダイヤモンドアンビルに対応したダイヤモンド-ステンレス積層ガスケット (図 7) の作成方法を以下に記す。まずステンレスガスケットを約 15GPa まで仮押しをする。ステンレスガスケットは、ダイヤモンドガスケット成形時のサポートの役割を果たすと共に、加圧の初期にダイヤモンド粉末がアンビル間から外へ抜け出るのを防

ぐ。粒径 0-1 μm のダイヤモンド粉末を、仮押ししたステンレスガスケットの窪みの片面にのせ、DAC で約 20GPa まで加圧する (図 8(a))。脱圧後、成形されたダイヤモンドガスケットの縁の周りに少量のエポキシを付け、ステンレスガスケット基盤からの脱落を防ぐ (図 8(b))。その後、回転ステージ付き YAG レーザー加工装置により、直径 80 μm の穴 (試料室) を開ける (図 8(c))。このガスケットは X 線を透過しないので、回折実験は通常の axial 回折ジオメトリー (図 7) にて行った。

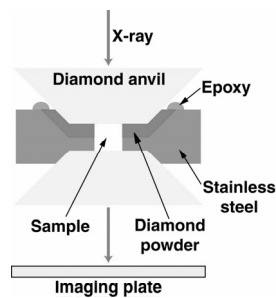


図 7 ダイヤモンド-ステンレス積層ガスケットを用いた axial 回折実験の模式図

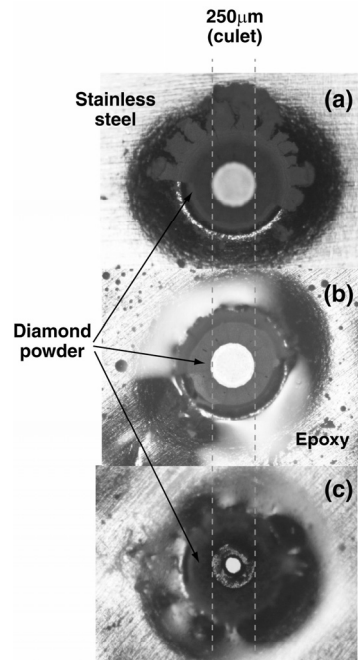


図 8 ダイヤモンド-ステンレス積層ガスケット

このガasketを用いてMgGeO₃-PPvを78 GPaから110 GPaまで加圧した結果、通常のガasketを使用した実験では見られなかった、塑性変形に起因するLPO形成と考えられる相対ピーク強度の変化を観察できた(図9(a)-(c))。これは試料が厚かったことだけでなく、ガasketの非対称層状構造が塑性変形に効果的であった可能性が考えられる。実際に、110 GPaでは、ステンレスガasket側の試料穴直径は、78GPaの時とほぼ等しい70 μ mであるのに対し(図10(a))、ダイヤモンド粉末側の試料穴直径は140 μ mにまで広がっていた(図10(b))。

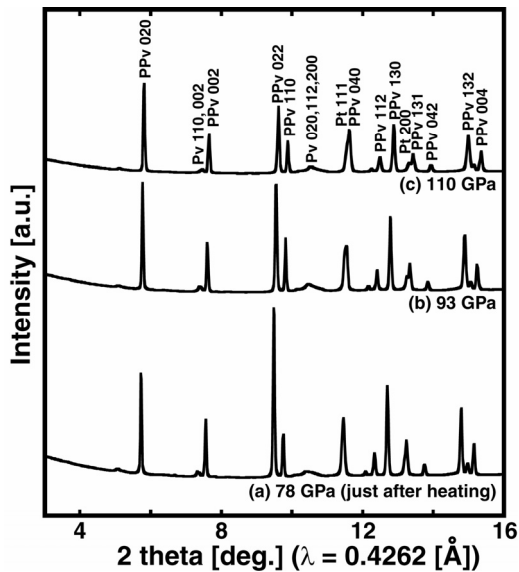


図9 MgGeO₃-PPvのaxial回折パターンの加圧に伴う変化

4 おわりに

我々は、ボロン-カプトン複合ガasketを用いて、radial回折パターンを得ることができた。しかし、90GPa以上の加圧は不可能で、試料を塑性変形させることはできなかった。一方、ダイヤモンド-ステンレス積層ガasketを用いて、110GPaまで加圧することができ、加圧中に試料を塑性変

形させることができた。しかし、この「ダイヤモンドガasket」はX線に対して不透過なため、radial回折パターンを得ることはできない。我々の真の目的は、試料を高圧下で塑性変形させた後、radial回折測定し、塑性変形によるLPOを決定することである。この目的のためには、もう一工夫必要である。そこで我々は、「ダイヤモンドガasket」を用いて塑性変形させた試料を、DACごと鉛直軸周りに20°程度回転させてガasketを避けてX線を入射させることにより、加圧軸方向の回折X線情報を得る擬似的なradial回折測定に取り組んでいる。

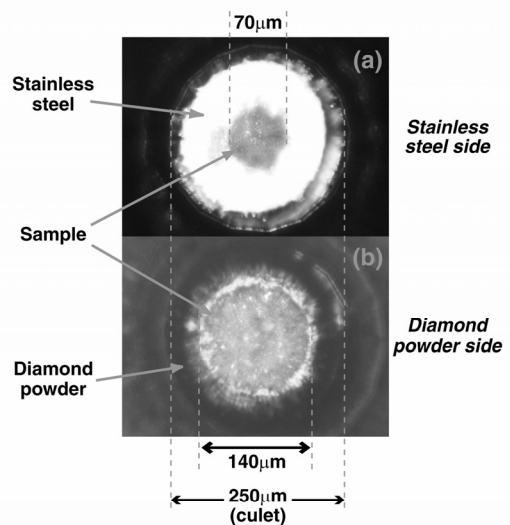


図10 110 GPaにおける試料の顕微鏡写真

参考文献

- [1] S. Merkel and T. Yagi, Rev. Sci. Instrum., **76** (2005) 046109.
- [2] S. Merkel et al., Science, **311** (2006) 644.
- [3] T. Uchida et al., J. Appl. Phys., **80** (1996) 739.
- [4] A.K. Singh et al., J. Appl. Phys., **83** (1998) 7567.
- [5] K. Niwa et al., Phys. Chem. Minerals, (in press).
- [6] G. Zou et al., Rev. Sci. Instrum., **72** (2001) 1298. (2007. 11. 08 受理, 2007. 11. 09 掲載決定)

非金属-金属複合ガスケット (ドリッカマー型高圧力発生装置)

後藤弘匡、八木健彦

277-8581 柏市柏の葉 5-1-5 東京大学 物性研究所

1 はじめに

著者等は、アンビルに焼結ダイヤモンドを用いたドリッカマー型高圧力発生装置に、抵抗発熱を利用して加熱するヒーターを組み込んだ実験装置を作製し、この装置を使った高温高圧実験技術の開発を進めてきた。これまでに行った技術開発により、1)実験準備にかかる手間を大幅に軽減できた、2)加圧・減圧・加熱時のブローアウトを大幅に抑制できた、3)現状で 1700K-48GPa 程度の高温高圧を極めて安定した状態で発生させる事が可能になった、等の結果が得られている[1][2]。実験技術の開発過程において最優先で取り組んだ課題は、

「ブローアウトを如何に抑えるか」だった。結論から言えば、ダイヤモンド粉末を固めて作った円板とジュラルミンで作った円板を組み合わせで作った複合ガスケットを使用する事で、上記の課題を解決する事ができた。

本報告では、ドリッカマー型高圧力発生装置と、ブローアウトの発生頻度を低下させる事に成功した複合ガスケットの特徴や作成方法を説明し、更にこのガスケットを使った高温高圧発生実験でどのような結果が得られたかについて概要を述べる。

2 ドリッカマー型高圧力発生装置

ドリッカマー型装置は、図1に示すようなパーツから構成されている。アンビルは焼結ダイヤモンド (SYNDIE 15151, De Beers co. ltd.) を使用した。アンビルのテーパ一面に被せるパイロフィライト製のキャップは、アンビルとシリンダーの内壁との隙間を埋めるだけでなく、アンビルにラテラルサポートを加え、テーパ部分が膨らんで割れてしまうのを抑える効果がある。シリンダーにはX線を通す穴が設けてあり、放射光施設にお

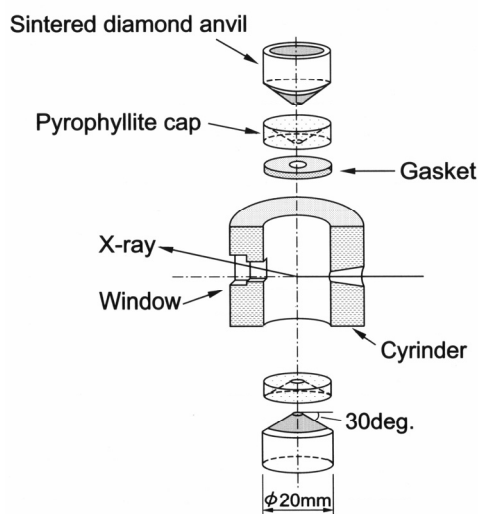


図1 ドリッカマー型高圧力発生装置のパーツ構成

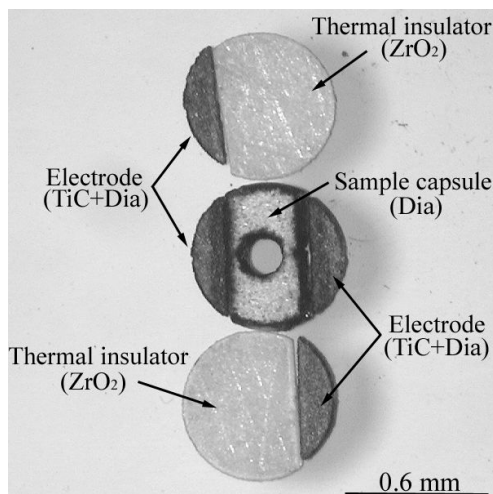


図2 ドリッカマーセル用の各パーツの形状

いてX線その場観察実験が行えるようになっている。ガスケットの構造に関しては後に詳しく説明するが、この中心にはφ0.6mmの穴が空けてあり、

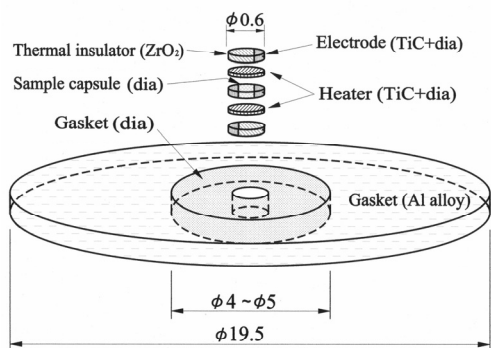


図3 セルアセンブリ

この穴の中に図2の様な形状に加工した断熱材、サンプルカプセル、ヒーター等のパーツを図3の様に下から順番に積み重ねて入れる事で高温高圧実験用セルを組み立てた。図2に示されているような形状のパーツは、物性研八木研究室に設置されている、最大出力 10 W の YAG レーザーと X-Y ステージを組み合わせたレーザー加工機を使用して作成した。材料を切断する際は、1 kHz の Q スイッチでパルス状にしたレーザー光を、集光レンズを用いて直径約 20 μm 以下に集光して使用する。X-Y ステージは、コンピュータ制御により 0.1 μm ステップで平面内を自由に動かす事ができるので、単純な穴だけでなく、多少複雑な図2の様な形状のパーツであっても再現性良く、かつ、容易に作成する事ができる。欠点としては、レーザー光をレンズで絞っている関係から、切断面に多少テーパーがつく事である。厚さが薄いパーツの場合は気にならないが、厚い材料を加工する際には注意が必要である。

圧力発生は、油圧プレス装置を用いて焼結ダイヤモンドアンビルに上下から荷重を加え、アンビルの先端でガスケット内に封入された試料を圧縮する事により行った。実験室内でおこなう高圧実験の場合は、物性研八木研究室に設置してある 50 トン精密油圧プレス、または、CAPRICORN 500 トン油圧プレスを用い、放射光を用いたその場観察実験の時には、KEK-PF-BL-14C2 ハッチに設置されている MAX-III 700 トン油圧プレスをそれぞれ使用して試料に圧力を加えた。

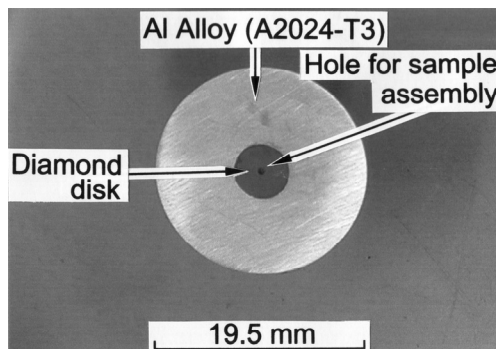


図4 複合ガスケットの写真

3 複合ガスケット

3.1 ガスケットの概要

当初使用していたボロンをエポキシで固めたガスケットは、硬い反面で延性に乏しいため、破壊強度を超えると即座にき裂が入りブローアウトが発生しやすかった。き裂の発生を抑制するには、単に硬いだけでなく、緩やかに塑性変形をしながらもき裂を生じることなく、圧力を封止し続けてくれる材料、すなわち、適当な引張強度と延性を持つ金属材料を使用する方が効果的であると考えられる。しかし、アンビルを通してヒーターに電流を流し、抵抗発熱を利用した加熱を行う事を考えた場合、上下のアンビルは電氣的に絶縁しなければならない。そこで本研究では、アンビルの先端が直接接触するガスケットの内側部分を絶縁体であるダイヤモンドの粉末を固めて作った円板とし、この外側に金属製の円板を配置した複合構造のガスケットを考案して使用した。

図4に複合ガスケットの写真を示す。内側のダイヤモンド円板は、ダイヤモンド粉末:エポキシ=10:1(wt%)で混ぜ合わせた粉末をシリンダーに詰めた後、ピストンロッドに荷重を加えて円板形に押し固めて作成した。ダイヤモンド円板を抑える外側の金属部分には、放射光を利用した実験を行う事を考えてアルミ系合金を採用した。

3.2 金属ガスケット

放射光を利用したその場観察実験を行う事を

考えると、ガスケットの金属部分には比較的 X 線を通し易い軽金属を使用する必要がある。現在市販されており、かつ、容易に入手可能な軽金属としては Al 系か Mg 系の合金が考えられる。表 1 に、購入を検討した幾つかの Al 系および Mg 系合金の室温における機械的性質を示す。表 1 から、Al 合金の方が Mg 合金よりも引張強さと耐力が高い事が分かる。また、Al 合金の破断伸びは 10%以上あり、1 割程度までの変形ならば破断に至らない事が分かる。本研究では引張強さと耐力が高く、かつ、実験で使用する 0.4mm~0.8mm 程度の薄板として入手が可能だった A2024-T3 と A7075-T6 を購入して使用した。なお、厚い材料から薄いガスケットを機械加工により削り出す場合、材料に加わる切削応力を考慮しながら切削しないと、材料に残留した切削応力が原因で加工後のガスケットがたわむ、あるいは、加工中にガスケットが割れたりする事がある。そこで本研究では、加工後のガスケットの残留応力を極小にするために、実験で使う厚さの薄板を用意して、ここからガスケットを切り出す事にした。

3.3 薄板から金属ガスケットを製作する方法

色々な加工方法が考えられるが、一度の作業で同品質の円板を複数枚作る手法を紹介する。

- (1) 図 5 の写真上部にあるようなガスケットの内径と同じ大きさの穴が空いた四角板を多数枚作る。この時、穴あき四角形の一辺の大きさは、ガスケットの外径(仕上げ寸法)+5mm 程度にしておく。
- (2) 図 5 の下部に写っている様な治具を作る。次に(1)で作った四角板を複数枚重ね、治具 A のシャフト部を四角板に空けた穴に通す。最後に蓋(B)をシャフト部先端に切ってあるネジにはめて、蓋で Al 合金板を治具に締め付けてしっかりと固定する。
- (3) 旋盤のチャックで治具をつかみ、丸棒の外径を切削する要領で、治具からはみ出た Al 合金板をバイトを使って削り落とす。

4 装置の性能

表 1 Mg 合金と Al 合金の機械的性質 (値は代表値)

合金名	引張強さ (MPa)	耐力 (MPa)	伸び (%)
AZ31B (Mg 合金)	290	220	20
AZ91D (Mg 合金)	230	160	3
A1050 (純 Al)	78	34	40
A2017-T4 (Al 合金)	425	275	20
A2024-T3 (Al 合金)	485	325	20
A5056-H38 (Al 合金)	415	345	13
A7075-T6 (Al 合金)	570	505	11

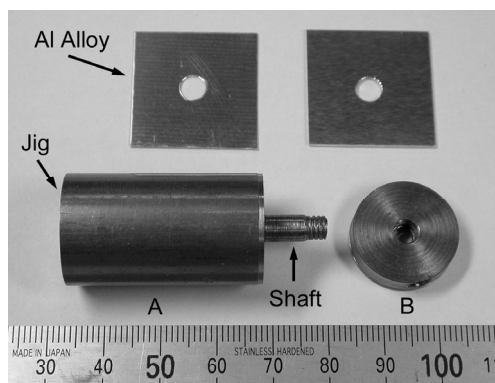


図 5 ガスケット円板に加工する直前の穴あき Al 合金と、Al 合金を保持する治具。

図 6 に、今回考案したガスケットやセルアセンブリを用いて、試料部に約 27GPa、1700K 程度の高圧高圧を加えた後に回収したセルの試料部周辺の断面写真を示す。アンビルの先端で押されるダイヤモンドガスケット部の厚さが約半分になるまで圧縮されるにもかかわらず、試料、ヒーター材、及び、断熱材は、ほぼ均一に変形している事が分かる。一方、ダイヤモンドガスケットの外側に配置されている Al 合金ガスケットの厚さと外径は加圧前後で全く変化がなかったが、内径は約 1 割程度広がっている事がわかった。この塑性変形により Al 合金部にき裂が生じる事が心配されたが、

実体顕微鏡を使った目視による観察では、き裂がどこにも入っていない事が確認できた。同じガスケットを使ってより高い温度と圧力を発生させる実験を数回行ったが、Al 合金ガスケットに気裂が発生する事はなく、ブローアウト、ヒーターでの異常発熱や断線等がほとんど起こらなくなり、極

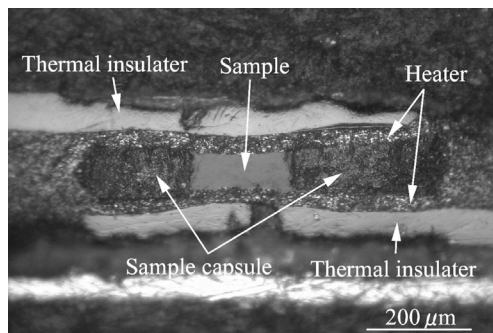


図6 回収したセルの断面写真

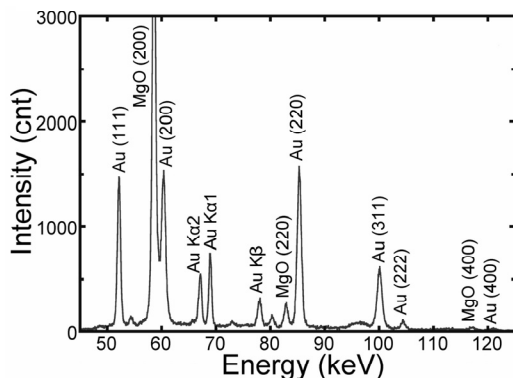


図7 放射光実験で得られた X 線回折パターン

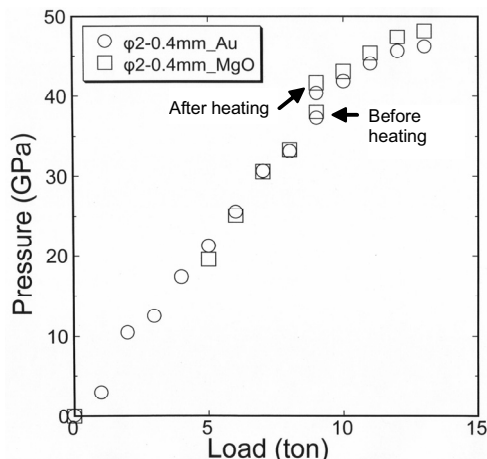


図8 室温における圧力発生効率

めて安定した状態で加圧と加熱が行えるようになった。以上の結果から、Al 合金製ガスケットが有する適度な延性がき裂の発生を抑え、これがブローアウトの発生防止に対して効果的に働いた、と考えられる。

次に放射光を用いた実験の一例を示す。図7は、約 26 GPa、730 K 程度の高圧発生時に得られた X 線回折パターンの例である。測定時間は 1000 秒で、サンプルは Au と MgO である。入射 X 線は約 8 mm の Al 合金ガスケットを透過して試料に達し、回折 X 線はダイヤモンドディスクやパイロフィライトを透過して検出器に入るが、40~50 keV 以上の X 線は十分な透過能を有することが分かる。また、細いスリット系を使用して中心の試料部分のみを見込むため、バックグラウンドが低く、かつ、シャープな回折線が得られた。この結果は高精度の高圧発生その場観察実験が可能であることを示している。図8に室温下で圧力発生効率を測定した例を示す。この実験時におけるアンビルの先端径は ϕ 2mm、ガスケットの厚さは 0.4mm、圧力校正物質は MgO と Au である。荷重を 13ton まで加えたとき、約 48GPa の圧力を発生させることができた。また、試料室に入れた 2 つの圧力校正物質の X 線回折パターンから格子体積を測定し、温度と圧力値を同時決定する手法[3]を用いて、荷重が 9ton で投入電力が約 210W の時に試料部に発生していた温度と圧力を計算したところ、およそ 1700K-48GPa 程度の高圧発生していたと見積もることができた。また、加熱中、試料部の温度が上昇するにつれて圧力も上昇しており、室温に戻した後の圧力値も加熱前のそれよりも上昇していることが分かった。

謝辞

ヒーター材の TiC+dia 焼結体を提供いただきました産業技術総合研究所の谷口 尚 氏に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] H. GOTOU, T. YAGI *et al.*, Rev. Sci. Inst., **77** (2006) 035113.
- [2] 後藤ほか、第 48 回高圧討論会要旨集(2007) 3P04.
- [3] T. YAGI, O. SHIMOMURA *et al.*, in *Solid State Physics under Pressure*, edited by S. Minmura (KTK Scientific Publishers, Tokyo, 1985), p. 363. (2007. 11. 08受理, 2007. 11. 09掲載決定)

プラスチックガasket (トロイダル)

寺崎英紀¹、浦川 啓²、舟越賢一³

¹980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 東北大学大学院理学研究科

²700-8530 岡山市津島中 3-1-1 岡山大学大学院自然科学研究科

³679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1 高輝度光科学研究センター

1 はじめに

X線イメージングを用いて高压条件下でのトモグラフィー実験をおこなうためには、水平方向に360° 開口した一軸圧縮の対向型の加圧方式が必要となる。我々は超硬製のカップ状アンビルおよびトロイダルアンビルを使用して、高温高压下におけるX線トモグラフィー実験をおこなった。カップ状アンビル(Cupped anvil)はブリッジマンアンビルの中央部が円錐形にくぼんだアンビルを指し、圧力媒体はそろばん玉状の形状をしている。圧力媒体自身が加圧時に流れて圧力を封止するガasketの役割も担っている。トロイダル型アンビル(Toroidal anvil)は中央部が半球状にくぼみ、その周囲にガasket用のリング状の溝のあるアンビルを指す。トロイダルアンビルはロシアのKhvoantsevらにより1977年に開発された[1]。図1にそれぞれのアンビルの模式図を示した。それぞれの圧媒体部分の圧力分布および応力分布などの詳細については文献[2]を参考にされたい。

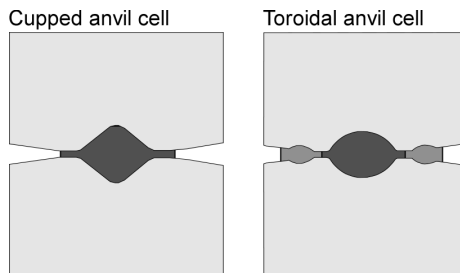


図1 カップ状アンビル(左)とトロイダル型アンビル(右)中央の色の濃い部分は圧媒体に相当する。

X線トモグラフィー実験ではX線の視野に相当す

るアンビルギャップを確保する必要がある。そこで我々はX線イメージングに影響のないX線透過性のよいリング状の高強度プラスチック材料をガasket材として採用した。

2 実験方法

(高压トモグラフィー実験)

高压下でのトモグラフィー実験は、米国シカゴ、アルゴンヌ国立研究所の大型放射光施設 Advanced Photon Source (APS)の13BMDビームラインでおこなった。トモグラフィー装置は250tプレスのガイドブロックに回転ドリッカマー装置を採用し、このドリッカマー装置は、装置上下に配置されたスラストベアリングを介して荷重下においても回転できる機構を持っている[3] (図2)。この機構により装置を回転させながら、高压条件下で試料のX線ラジオグラフィー像を収集し、得られた画像を再構築することにより高温高压下における試料の3次元トモグラフィー像が得られる。

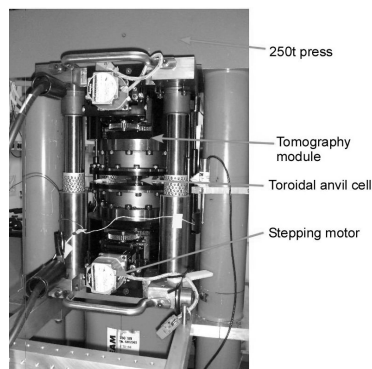


図2 トモグラフィー実験用高压装置

実験は、静滴法を用いて高圧下での Fe-S 融体の界面張力を測定するためにペレット状にした Fe-S 試料（直径 0.5 mm）とその周囲に $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 粉末を BN カプセルに封入した。圧媒体はボロンエポキシを使用し（図 3）、加熱にはシリンダー状のグラファイト抵抗ヒーターを用いた。実験条件としては 1-2 GPa, 1273-1943 K の温度・圧力範囲で行った。イメージングには単色 X 線、圧力測定のための圧力マーカーの回折線収集には白色 X 線を使用した。単色 X 線は試料の合金と周囲の珪酸塩とのコントラストが最も大きくなる 32-46 keV のエネルギー領域を使用した。0-180° の角度範囲において 0.5° きざみで試料のラジオグラフィー画像を収集した。

（トモグラフィー実験用ガスケット）

我々は当初は溝のない中央部だけがくぼんだカップ状アンビルを用いて、ガスケットを使用せずに実験をおこなったが加圧と共にボロンエポキシ圧力媒体が周囲に流れてしまったため、トモグラフィーには不向きな結果となった（図 4.a）。試料視野を確保するためにラテラルサポートとなるガスケットを配置する必要があるが、このトモグラフィー用ガスケットの条件としては、（1）試料観察のために X 線透過性が高いこと、（2）圧媒体の流れを封じアンビルギャップを確保するため、材料強度がある程度高いこと、（3）加熱のために上下に電流を流すためガスケットには導電性のないことなどが挙げられる。そこで我々は文献[4]を参考に高強度のプラスチック材に着目し、PEEK（PK-450, ポリエーテルエーテルケトン素材）、ULTEM（UL-1000, ポリエーテルイミド素材）、TORLON（TR-4203, ポリアミドイミド素材）の 3 種類のポリペンコ製プラスチックをリング状にボロンエポキシ圧媒体の周りに配置してトモグラフィー実験をおこなった（図 3）。それぞれのガスケットの高さは 2.5-3.0 mm、厚みは 2.0 mm（外径 12 mm-内径 8.0mm）である。

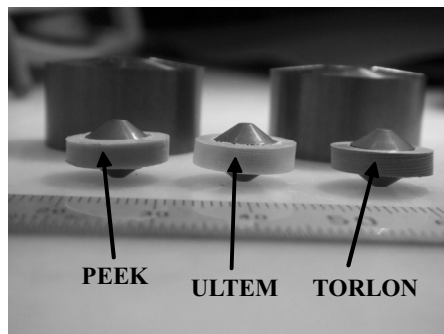


図 3 3種類のプラスチックガスケット

表 1 に各プラスチック材料についての物性値をまとめた。

表 1 プラスチック材料物性表

	PEEK	ULTEM	TORLON
比重	1.32	1.27	1.40
引張強度[MPa]	98	124	147
伸び[%]	20	23	35
圧縮強度[MPa]	119	118	117
曲げ強度[MPa]	170	157	196
使用温度[°C]	250	170	250

（日本ポリペンコホームページより[5]）

3. 実験結果

（カップ状アンビルを用いた実験）

いずれのプラスチック材も X 線に対してはボロンエポキシと比較しても透過性は非常に高かった。図 4 の (a), (b) にガスケットを用いない場合と用いた場合の試料の X 線ラジオグラフィー像を示した。この図の (b) からプラスチックがない場合と比較して試料部のコントラストはきれいについており、プラスチックの X 線透過性は非常によいことがわかる。ガスケットを用いない場合は図 4.(a) に示すようにボロンエポキシ圧媒体が加圧により水平方向に流れてしまうため、加圧と共に視野となるアンビルギャップが大幅に減少し、試料の一部がアンビルにより隠れてしまった。アンビルギャップは加圧前の 3mm から 1mm 以下まで減少した。またボロンが流れたことにより、ボロン圧媒

体自身の吸収領域が増加しラジオグラフィー像における試料のコントラストは悪化した。一方、プラスチックガasketを用いた場合は、図4.(b)に示すように、図4.(a)と比較しても、倍以上の視野を確保することができ、トモグラフィー用として十分な試料コントラストが得られた。

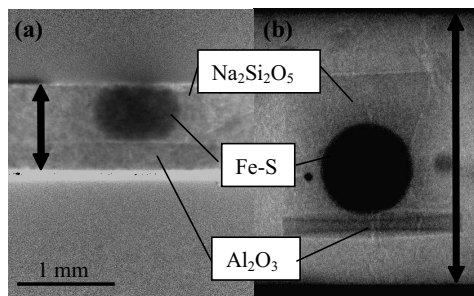


図4 10tでの試料のX線ラジオグラフィー像 (a)ガasketなし (b)プラスチックガasketあり 矢印はアンビルギャップを示す。

TORLON材は10tonあたりで圧媒体の流れに耐えきれず破断したが、PEEK材、ULTEM材については加圧中に破断することなく安定した視野を確保できた(図5)。また温度の効果について、1873 Kまで加熱した実験および1373 Kにおいて3時間程度保持した高温実験においても多少の視野の減少は観察されたが、ガasketの破断や溶融はなく十分な視野が確保できた。

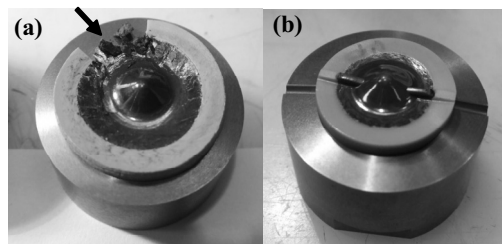


図5 10tまで加圧した回収試料の様子 (a)TORLON材(矢印:破断部) (b)PEEK材ガasket

このガasketを用いて得られた高温高压下に

におけるトモグラフィーの例として、1.8GPa, 1273KにおけるFe-S液滴のX線トモグラフィー画像を図6に示す。Fe-S融体は周囲の珪酸塩メルトに対して、高い界面張力を持つためほぼ球に近い形状を呈した。また図6(b)に示す液滴のCT断面において、均質な組織であることから液滴は均一に溶融していたことがわかる。

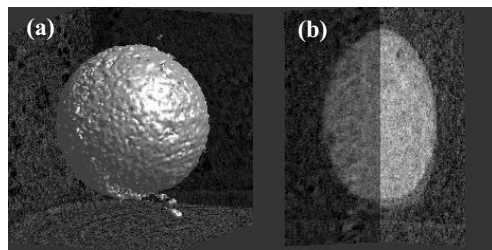


図6 Fe-S液滴のトモグラフィー像(1.8GPa, 1273K) (a)液滴の3次元像 (b)液滴の断面像

ただしアンビルギャップである視野確保と高压力発生は相反する。図7にガasket(PEEK材)を使用した場合と使用しない場合におけるセルの圧力発生効率を示す。圧力はすべてカプセル中に入れたNaClの回折線から決定した。この図よりガasketを用いた場合は用いない場合に比べ、圧力効率は半分近くまで低下することが明らかとなった。したがって高压力発生に向けたセルとしては上記とは別の強度を持ったガasket部材あるいは異なるセル構成を考える必要がある。

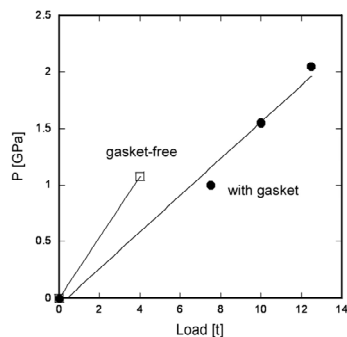


図7 圧力発生効率 (□:ガasketを用いない場合, ●:ガasketを用いた場合)

(トロイダルアンビルを用いた実験)

より精度の高い界面張力測定をおこなうためには更に大容量の試料体積を使う必要があるため、我々は次に中央部のくぼみが直径 15mm のトロイダルアンビルの使用を試みた。ガスケットには、内側に PEEK 材、外側に ULTEM 材の複合プラスチックガスケットを用いた (図 8)。

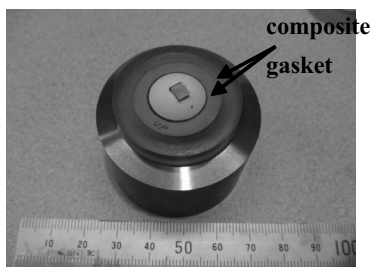


図 8 複合ガスケットを用いたトロイダルセル
(内側ガスケット : PEEK, 外側 : ULTEM)

外側の ULTEM 材がトロイダルアンビルの溝にはまり、直径 2 mm の試料を用いても加圧後に十分な試料視野が確保できた。図 9 に加圧前と加圧後のガスケットの様子を示す。アンビルの溝に対するガスケットの余剰分が溝からはみ出ている様子が観察される。これだけガスケット領域が広がったにもかかわらず大きな吸収の影響もなく X線イメージによる試料コントラストの状態は良好であった。

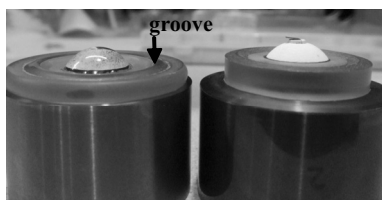


図 9 複合ガスケットを用いたトロイダルセル
(左)40t まで加圧後 (右)加圧前

しかしながら圧力発生については 40t で ~1GPa 程度と非常に圧力発生効率は低いものであった。

4. おわりに

本稿では、X線イメージング、トモグラフィー実験用のセルとしてポリペンコ製のプラスチックガスケットを用いた場合の視野 (アンビルギャップ) の変化と圧力発生効率についてまとめた。このプラスチックガスケットを使用することで、トモグラフィーに十分な視野を確保することが可能となった。しかし高圧力発生に向けたセルとしては他のガスケット部材あるいは異なるセル構成を考える必要がある。

謝辞

この研究を進めるにあたって、Y.Wang 博士、西山宣正博士、実平武博士、大谷栄治教授、片山芳則博士には大変にお世話になりました。この場を借りてお礼申し上げます。

参考文献

- [1] L.G. Khvostantsev *et al.* High Pressure Res. **24** (2004) 371.
- [2] M.I. Eremets, High Pressure Experimental Methods, (1996) Oxford Univ. Press.
- [3] Y. Wang *et al.* Rev. Sci. Instrum., **76** (2005) 073709.
- [4] 竹下ほか、高圧力の科学と技術、**14** (2004) 3
- [5] 日本ポリペンコ (株) ホームページ <http://www.polypenco.co.jp/index.html> (2007. 11. 08 受理, 2007. 11. 12 掲載決定)

HIP 合成したダイヤモンド/SiC アンビルを用いた高温高圧発生

大高 理¹⁾、下埜 勝²⁾

1) 560-0043 豊中市待兼山町 1-1 大阪大学大学院理学研究科 宇宙地球科学専攻

2) 520-2194 大津市瀬田大江町横谷 1-5 龍谷大学理工学部 物質化学科

1 はじめに

近年、マルチアンビル高圧発生装置を用いた Kawai 式加圧の 2 段階アンビルに焼結ダイヤモンドを使用することで到達可能な圧力範囲を拡大する試みがなされている。現在までに金属バインダーや SiC バインダーを用いたダイヤモンド焼結体が実用化されているが、それらの大きさや形状には限界があり、また大変高価であるために誰もが手軽に利用することが難しい。一方、下埜等は HIP(Hot Isostatic Press)を用いてダイヤモンド粉と熔融 Si を 100MPa・1450°C の条件で反応させることでダイヤモンド/SiC 複合体の合成に成功した [1,2]。我々はこのダイヤモンド/SiC 複合体を Kawai 式加圧の 2 段階アンビルに用いて加圧実験を行い、高圧アンビルとして十分機能することを確認した [3,4]。ダイヤモンド/SiC アンビルは X 線透過率が高いという特徴を持つことから、WC アンビルとは違ってアンビルギャップに関係無く試料部分を観察することが可能であり、様々な X 線その場観察実験に大変有効であると期待される。ダイヤモンド/SiC 複合体の HIP 合成およびこれをアンビルに用いた高温高圧実験について最近の結果を報告する。

2 HIP 合成

図 1 に HIP 合成の工程を示す。Si と SiC 粉末を CIP(Cold Isostatic Press)により整形後、真空中 1100°C で半焼結させ反応カプセル及びその蓋を作成した(図 1 (A))。カプセルは外側が円柱状、内側が立方体アンビルの形状になっている。生成物の形状はこの反応カプセルの内側の形状と同じであり、この形状を変えることである程度複雑な複合体の合成も可能である。また、生成物のサイズ

も制御しやすいため、仕上げの研磨量を少なくすることができる。このカプセルにダイヤモンド粉を充填し、SiO₂ ガラス中に 730°C で真空封入したもの(図 1 (B))を Ar 雰囲気中で 100MPa・1450°C・30 分の条件で HIP 合成した(図 1 (C))。これを表面仕上げした後、トランケーション(3mm)をつけた(図 1 (D))。写真のアンビルは 1 辺 14mm である。この方法によって、立方体アンビルや機械試験用の円柱試料を作製している。

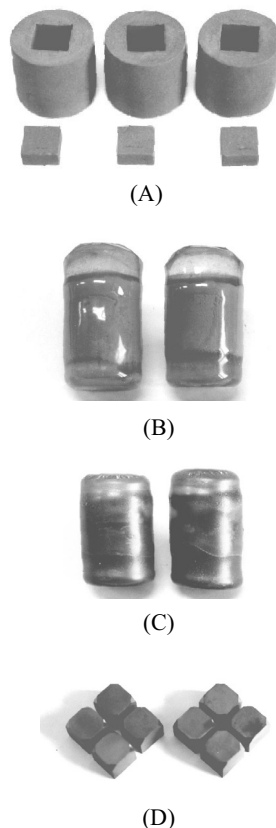


図 1 HIP 処理の概要

図2にダイヤモンド/SiC 複合体アンビルの写真を示す。左が14mm角で普段我々が高温高圧実験で用いているアンビル、中央が最近試作した26mm角の大型アンビルである。右は SPring-8 で使われている26mm角のWCアンビルである。

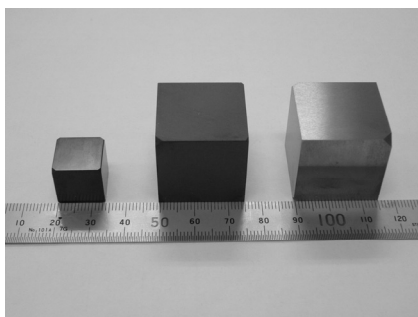


図2 ダイヤモンド/SiC 複合体アンビルの写真

図3にアンビル表面の光学顕微鏡写真を示す。この写真より見積もった表面積比はダイヤモンド:SiC が55:45となった。この面積比から計算されるバルク密度は 3.387 Mg/m^3 となり、アルキメデス法による実測値(3.37 Mg/m^3)に近いことから、アンビル内部にも均一にダイヤモンドとSiCが分布していると考えられる。この写真が示すようにダイヤモンド粒子間には直接の結合はなく、SiCのマトリックス中にダイヤモンド粒子が分散する組織となっている。本研究でのダイヤモンド/SiC複合体の反応合成メカニズムとして以下が考えられる。Siの融点を超える温度でのHIP処理によって熔融Siがダイヤモンド粒子間に侵入し、グラファイト化したダイヤモンド表面で次々に炭素原子と反応してSiCが生成し、これが空隙部分を埋めていく。HIP条件を最適化することで残留グラファイトを無くすることができる。

このアンビルの機械的性質として、抗折強度1120 MPa、圧縮強度3.4 GPa、ビッカース硬さ37 GPa、ヤング率706 GPa、体積弾性率317 GPa、ポアソン比0.12がそれぞれ得られている。なお、これらの機械的性質と熱的性質の詳細については文献[2, 5, 6]を参照されたい。

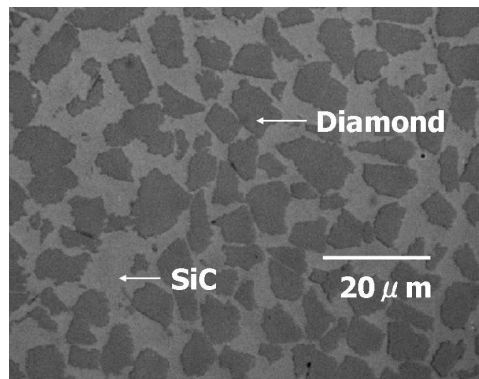


図3 アンビル表面の顕微鏡写真

3 室温での高圧発生

HIP合成したダイヤモンド/SiCアンビルの性能を調べるために、Kawai式加圧の2段目アンビル8個すべてにダイヤモンド/SiC複合体を用いた加圧実験を行った。高圧セルは圧媒体にMgO、ガスケットにパイロフィライト、試料にはMgOとNaClの混合粉末をそれぞれ使用した。発生圧力はMgOの状態方程式より決定した。実験はPFとSPring-8の両方で行った。

PFのMAX-IIIとMAX-80は縦振りゴニオであるため、回折線はアンビルを通して記録される。図4に15mm角のアンビルを通して測定した回折図を示す。240 secの露光によりNaClの最強線が7500カウント程度あり、我々のアンビルがX線に対して十分透明であることが確認された。

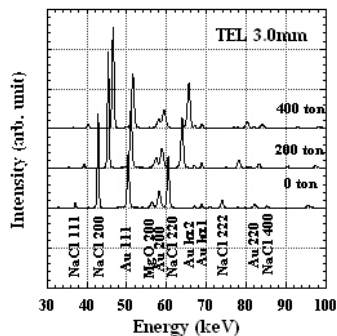


図4 アンビルを通して得たX線回折図形

図5にSPring-8で14mm角のアンビルにトランケーション(TEL) 1.5mmをつけて行った加圧実験結果を示す。30GPaを超えてもほぼ線形の圧力発生が得られ、最高で38GPaの圧発生が確認された。ダイヤモンド/SiCアンビルによる圧発生効率は、実験した圧力範囲では、市販されている焼結体ダイヤモンドアンビルと同程度である。また、この圧力領域までダイヤモンド/SiC複合体アンビルが破壊されることなく使用できることが分かった。

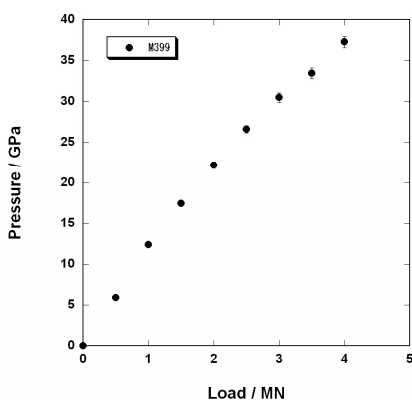


図5 荷重と発生圧力

図6にSPring-8で26mm角の大型アンビルにTEL 3mmをつけて行った室温での加圧試験結果を示す。この実験では、ダイヤモンド/SiC複合体アンビルは2個のみ使用し、残りは通常WCアンビルを用いた。そのため圧発生曲線はWCのそれに近い。ダイヤモンド/SiC複合体アンビルは、20GPaの圧発生の後、割れることなく回収された。X線の透過試験も行ったが、やはり26mmサイズになると吸収が大きく、アンビルを通した回折データの収集はともかく、ラジオグラフィーは難しいように思われる。

4 高温高圧X線その場観察

ダイヤモンド/SiCアンビルは絶縁体であり、高温発生にはヒーター電極用のリードを必要とする。そこで電極用のWCアンビルと組み合わせる、所謂

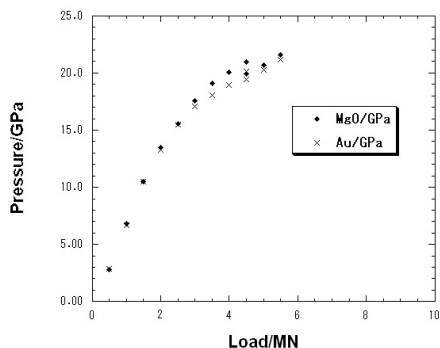


図6 荷重と発生圧力

ハイブリッドシステムを使用し、MAX-IIIおよびMAX-80を用いたX線回折実験を行った。縦型ゴニオを持つこれらの装置の場合、回折実験では最低1個のアンビルがX線に対して透明であればよいが、ラジオグラフィー実験への適用も踏まえ、ダイヤモンド/SiC 4個とWC4個を試料部がアンビルを通して見えるように組み合わせた構成(図7左)にした。グレーがダイヤモンド/SiC複合体アンビル、白がWCアンビルである。圧力媒体は主に LaCrO_3 、またX線の“窓”部分にはMgO、ヒーターにはReを用いた。ガスケットにはパイロフィライトを用いた。温度はW-Re熱電対を用いて測定した。高温発生用のセル構成を図7に示す。TEL 3mmをつけた15ないし14mm角アンビルを使用する場合、20GPa・1500°C程度までの条件でX線回折実験がルーチン化できた[6]。

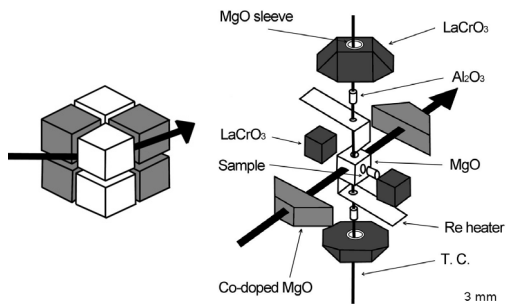


図7 アンビルの組み合わせと高温発生用セル

図 8 にこのアンビルとセル構成で行った、CuI の高温高压相関係の研究結果を示す[7]。

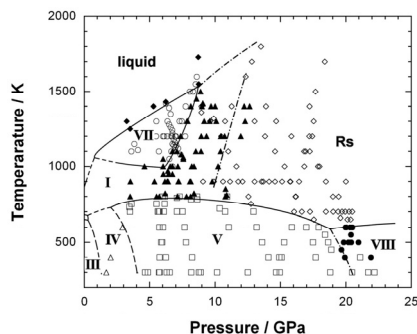


図 8 CuI の P-T 相図

ダイヤモンド/SiC アンビルでは、高压セル内の広い部分を観察できる。図 9 は高压セルのラジオグラフィである。最も明るいところが、アンビルギャップであり、その上下は図 7 の組み合わせで、ダイヤモンド/SiC アンビルを通して撮影された画像である。試料部分はアンビルを通して観察されることがわかる。なお、完全に暗い部分は一段目の WC アンビルである。

5 おわりに

Si/SiC カプセルにダイヤモンド粉末を封入し、100 MPa・1450°C の条件で HIP 処理することでダイヤモンド/SiC 複合体を反応合成した。このダイヤモンド/SiC 複合体をマルチアンビルプレスでの Kawai 式加圧の 2 段目アンビルに使用し、高温高压発生を試みた。室温での加圧実験では約 40 GPa の圧発生が達成され、この複合体が超高压アンビルとして十分機能することが分かった。さらに、高温発生を試み、20GPa・1500°C 程度までの条件での X 線回折実験がルーチン化できた。

今後この高い X 線透過率を生かして、回折実験に加え、X 線ラジオグラフィ実験（液体の粘性測定、吸収法による液体や非晶質の密度測定、変形実験、拡散実験、単結晶成長の観察など）にも使用していきたいと考えている。また、HIP 処理ではより大きな試料や様々な形状の試料の合成が

可能である。高压アンビルとして、キュービック型装置の第一段アンビルやパリーエジンバラ装置のアンビルなどの製作も試みたいと考えている。

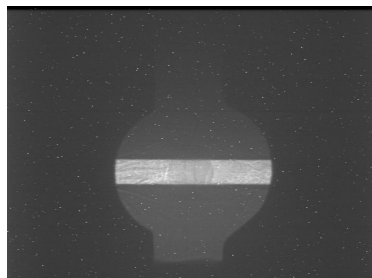


図 9 高压セルのラジオグラフィ

謝辞

トーメイダイヤモンド(株)の細見氏には原料のダイヤモンド粉末を提供していただいた。放射光実験では PF の亀卦川氏と SPring-8 の舟越氏に、また高压実験では歴代院生の大西、久保、有馬、福井、板倉、岡本、高岡氏にお世話になった。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] Shimono et al., J. Soc. Mat. Sci. Jpn., **47**, 990 (1998).
- [2] Shimono and Kume, J. Am. Ceram. Soc., **87**, 752 (2004).
- [3] Ohtaka et al., PEPI, **143-144**, 587 (2004).
- [4] Ohtaka et al., High Pressure Research, **25**, 11, (2005).
- [5] 大高理、下埜勝、久米昭一、材料、55 巻 3 号 271 (2006).
- [5] 下埜勝、大高理、板倉慶宜、有馬寛、粉体および粉末冶金、54 巻 3 号 152 (2007).
- [7] Ohtaka et al., Proc. 20th AIRAPT-43th EHPRG (2005).
(2007. 11. 08 受理, 2007. 11. 09 掲載決定)

cBN アンビルを用いた非晶質物質の高圧構造研究

服部高典、齋藤寛之、金子 洋、岡島由佳、青木勝敏、内海 渉

679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門

1 はじめに

片山による液体間の一次相転移[1]の発見以来、液体・非晶質固体の圧力誘起構造変化が注目されている。これまで、非晶質物質の高圧構造研究は、散乱強度の弱い非晶質試料でも良質のデータを得ることができるように、マルチアンビルプレス高圧発生装置と放射光を組み合わせたエネルギー分散X線回折法(EDX法)によって主に行われてきた。この際、試料周りの物質(試料容器、圧媒体等)からの散乱の混入を防ぐために、検出器がほぼ試料のみを見込むように、sharpなスリット系を用いている。この方法は、角度分散法(ADX法)のように広い角度範囲にわたって検出器を走査する必要がないため、マルチアンビルプレスを用いた高圧実験と大変相性がよく、多くの放射光施設で標準的に用いられている。

一方、この方法は、デバイリングの一部しか見ていないために、一様なデバイリングを出さない物質(例えば、高いせん断応力下で大きく歪んだ試料や、粒成長してspottyな回折パターンを与える試料)においては、誤った解釈を与える元となる。このような場合には、デバイリング全体を観察できる方法が望まれる。実際に、このような不十分な情報に基づいた発見(単元素におけるバルク金属ガラスの高圧形成[2,3])が最近報告された。われわれは、その現象を検証するために、高温高圧下においてもデバイリング全体を観察できる方法を開発した。本稿では、そのシステムとその検証結果を紹介する[4]。

2 cBN アンビルを用いた角度分散X線回折システム

われわれが開発したcBNアンビルを用いた角度分散X線回折システムを従来のEDXシステムと共に図1に示す。従来のEDX法を用いたX線

回折システムにおいて、約0.3mm×0.1mmに切り出された白色線を、タングステンカーバイド製のアンビルの隙間を通して高温高圧下にある試料に入射する。試料によって散乱されたX線を、反対側のアンビルの隙間を通して、固体半導体検出器(SSD)で受光する。検出したX線をエネルギー分散することで試料の面間隔の分布を得る。一方、新しいシステムでは、高圧アンビル材料としてタングステンカーバイドの代わりにX線に対して透明な立方晶窒化ボロン(cubic BN)を用いる。単色化されたX線を、アンビルの隙間を通して試料に入射する。試料で回折されたX線は、アンビルを通過し二次元検出器イメージングプレート(Fuji BAS-MS2025,富士フィルム)で検出される。この時、アンビル越しに回折X線を検出するため、広い角度範囲にわたってデバイリングを観察することができる。これにより、デバイリングを一様に出さない試料に対しても、より正確に試料の状態を知ることができる。これは、高温高圧下のような粒成長を起ししやすい条件下での試料の状態を観察するのに威力を発揮する。

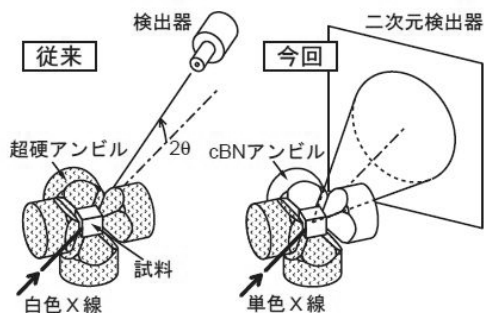


図1 従来の方法(EDX法)と今回新たに開発したADX法の比較。

3 応用例：高圧下における Zr, Ti の非晶質化の検証

2004年に高温高圧下において単元素 Zr がバルクメタリックガラス(BMG)を形成するとの報告がなされた[2]。これは、単元素における BMG 形成の世界初の例であり、Scientificにも実用面でも大きな反響を呼んだ。Zrに引き続き、同族元素である Ti においても同様の報告がなされた[3]。しかしながら、これらの結果は、先に述べた EDX 法による結果に基づくものであり、高温下での粒成長の誤認の可能性を捨てきれない。われわれは、先に述べた新しい ADX システムを用いてその検証を行ったので以下に説明する。

図2に、Zrの高温高圧相図および過去の実験で非晶質化の報告された温度圧力領域を示す。両元素とも、常温常圧下では hcp 構造を持つ α 相が安定であり、高圧下では ω 相(六方晶)へと転移する。また高温下では bcc 構造をもつ β 相が安定である。Zhang & Zhao は Zr を室温で 5.3 GPa~6.8 GPa の圧力まで加圧した後昇温すると、 β 相の安定領域に入ったところで β 相の回折パターンが表れ、その後まもなく全ての Bragg ピークが消失すると報告した。また、これらの相は回収しても依然 Bragg ピークを出さず、常温常圧下にクエンチ可能であるとしている[2]。さらに、同族元素である Ti においてもほぼ同じような振る舞いが見られる[3](Ti においては、形成された BMG は常温常圧下に回収すると結晶相に逆転移してしまう)。これらの実験結果から、単元素のバルク金属ガラスが高温高圧下で形成されると結論されている。

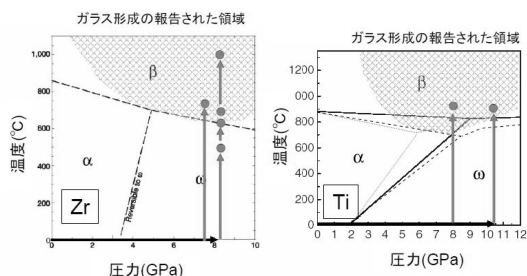


図2 ZrとTiの高温高圧相図と過去の研究で非晶質化の報告された温度圧力領域[2,3]

われわれもまず、EDX 法によって Zhang & Zhao らの追試実験を行い、かれらの結果を確認した。このことから、われわれも非晶質化が確かに起きているものと考え、形成された非晶質固体の構造解析を試みた。測定データを解析してみると、予想に反して非晶質固体の原子配列を特徴付ける構造因子 $S(Q)$ 及び二体分布関数 $g(r)$ をうまく導出できないことが分かった。また、その元となる非晶質固体の X 線散乱強度プロファイルも実験ごとに再現性がなく、また出発試料の状態(粉末かロッドか)によっても得られる結果が異なるということが分かった。これらの結果から、われわれは単元素 BMG の形成に関して、疑問を持ち始めた。そのような立場から、彼らのデータを見直してみると、以下に示すいくつかの奇妙な振る舞いが見られることが分かった。

(1) 非晶質固体の形成に際し、X 線回折パターンにおいて顕著なベースラインの上昇が見られない点。非晶質といっても散乱強度がないわけではなく、その局所構造に応じた特徴的な散乱パターンが生じる。一般にその強度は、非晶質固体の第一ハローにおいて、結晶の最強線の強度のおよそ 1/5~1/20 となる。従って、非晶質固体が形成された場合、それに伴う顕著なベースラインの上昇が見られなくてはならない。

(2) Ti において、形成された BMG を常温に戻した場合、結晶相に戻る点。Wang らが報告している「形成された非晶質が 1250°C まで安定である」という事実は、ガラス転移温度が 1250°C 以上であることを示しているが、それに反して、室温へ戻す際に凍結されたはずの原子の動きが復活し、結晶化を起こすのは不思議である。

以上のことは、高温高圧下で非晶質化と異なる何か別の現象が起こっている事を示している。

4 ADX 実験の結果

図3に新しく開発した ADX システムによって得られた高温高圧下における Zr 及び Ti の回折パターンを示す。実験は、過去に非晶質化の報告された温度圧力パスに沿って行った。以下に実験結

果の概略を示す。Zrにおいて、約 8.3 GPa、500°C では ω 相のきれいなデバイリングが観測される(図 3a)。そのまま 650°Cまで加熱すると、高温 β 相への転移が見られる。この時、回折パターンはきれいなデバイリングを示さず、デバイリングに沿ったスポット状になっている(図 3b)。さらに約 700°Cまで加熱すると、もはやデバイリングは見られず、いくつかの強い Bragg スポットののみが観測される(薄くみえているデバイリングはボロン圧力媒体又は六方晶 BN 試料容器からのものである)(図 3c)。この一連の回折パターンの変化は、温度の上昇に伴って結晶が粒成長することを示している。さらに 1000°Cまで加熱しても、回折パターンに変化は見られず、Zr は依然結晶のままであった。同様な振る舞いは Ti においても見られ、非晶質化を示すような証拠は得られなかった。

5 EDX データにおいて Bragg ピークが見られない理由

すでに述べたように、EDX 法においては試料からのデバイリングのごく一部しか見ていない。そのため、今回 ADX 法で観察されたような結晶の粒成長が起こった場合に、EDX 法では Bragg スポットを見落とす可能性がある。これを示すために、EDX 法で観測している角度領域を ADX 法のものと比較したものを図 3c に示す。EDX 法で観測している角度領域は ADX 法で観測している領域に比べずいぶん小さいことがわかる。また実

際に、ADX 法で観測された Bragg スポットは EDX 法における観測可能領域に入っていないことが分かる。このことから、過去の Zr、Ti における BMG 形成は、EDX 実験での Bragg スポットの見落としに起因する結晶の粒成長の誤認であることが分かる。

6 高温高压下の回折パターンにおける不可解な点とその謎解き

このようにして、われわれは過去に報告された単元素物質における BMG 形成を否定したわけであるが、Zr、Ti の粒成長の様子及び EDX 法で得られた回折パターンにおいて、以下に示すような不可解な点が見受けられた。これらの点は、過去の研究において、非晶質化を結論させた原動力となったものであり、また非晶質化を否定する上で最後までわれわれを悩ませた現象である。われわれは、これらを理解するために、過去の Zr、Ti に関する研究を精査し、それらの原因を推定し実験的に確認した。以下にその詳細を示す。

今回の実験において、Zr 及び Ti は(各圧力での)融点に比べ比較的低い温度で急激な粒成長を起こした。例えば、Zr において急激な粒成長が見られた温度は、7.6GPa において約 600~650°Cの間であり、その圧力下での融点(約 2500°C)の約 1/3 である(絶対温度比)。同様に、Ti において急激な粒成長が見られた温度は、10.4GPa において約 890°Cであり、その圧力下での融点 2200°Cの約 1/2 程度である。これらは、通常の結晶の粒成長が始

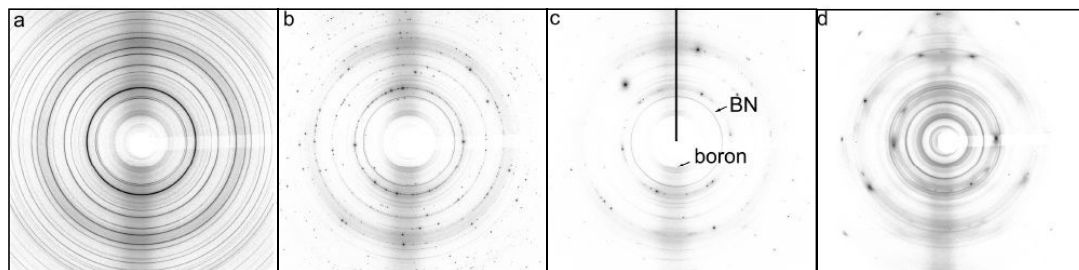


図3 ADX 法で得られた高温高压下における Zr、Ti の X 線回折パターン。(a) 8.3 GPa、500°C における ω -Zr、(b) 8.3 GPa、650°C における β -Zr への転移、(c) 8.1 GPa、700°C における β -Zr (デバイリングは、ボロン圧媒体及び cBN 試料容器からのもの)。図中の太線部分は、EDX 実験における観測領域に対応。(d) 10.7GPa、1050°C における Ti。

まる温度に比べて比較的低い。また粒成長の開始温度は、各圧力での β 相への相転移温度とほぼ一致しており、相転移に絡んだ現象と考えられる。過去の文献を調べてみると、Zr及びTiの高温 β 相(bcc構造)は異常な格子振動、その結果として生じる異常な原子拡散を持つことが知られており[4]、これらが高温高圧下における急激な粒成長に寄与したものと考えられる。一般にIII-VI族の遷移金属は、常温もしくは高温下においてbcc構造をとる。しかしながら、そのbcc構造の安定性は元素によって異なり、VI族からIII族へとd電子数が減少するにつれその安定性は減少していく。bcc構造の安定性の減少に伴い、つまりVI族からIII族に移行するにつれて、Lattice Dynamicsに特徴的な変化が現れ、低温 ω 相への転移につながるモード(縦波 $^{2/3}[111]$)がソフトになっていくことが知られている[4]。また、これらの相における原子拡散は、 $[111]$ 方向への原子のjumpによって支配されているために、このソフトになった縦波振動の影響を受け、拡散が促進される。そのために、Ti、Zr高温bcc相の自己拡散係数は、他の遷移金属に比べ、数桁大きいことが知られている[4]。このような拡散は、低温相(α 及び ω 相)には見られず、 β 相のみに見られる特徴である。そのために、 β 相の安定領域まで昇温した際に、急激な粒成長が起こったものと考えられる。実際にわれわれは、この原子拡散の元となる異常な格子振動(ソフトな縦波 $^{2/3}[111]$)が起こっていることを、散漫散乱によって確認している(後述)。

X線回折パターンにおいて、見られたもうひとつの不思議な点は、EDX実験の回折パターンにおいて、非晶質固体で説明するには小さすぎるが、通常の結晶と比べると大きなベースラインが見られる。この起源を調べるために、その散乱強度の波数依存性を調べ、これまで報告されている散漫散乱強度プロファイルと比較した。過去に、Zrにおける β - α 相転移及びZrNb合金における β - ω 相転移のDynamicsを調べるために、X線散乱及び中性子散乱[4]により、散漫散乱の2次元強度分布が調べられている。その結果、前述の異常な格子振

動(ソフトな縦波 $^{2/3}[111]$ モード)に起因して、散乱ベクトル $Q=^{2/3}(111)\times n$ (n:整数)の位置に強い散漫散乱が生じることが分かっている[4]。今回得られたZr,Ti高温相における散乱強度プロファイル(図4)においても、そのハンプは、 $Q=^{2/3}\sqrt{3}|a^*|n$ (n:整数)に位置しており、今回観測された比較的大きなベースラインは、ソフトな縦波 $^{2/3}[111]$ モードによる散漫散乱で説明がつく。

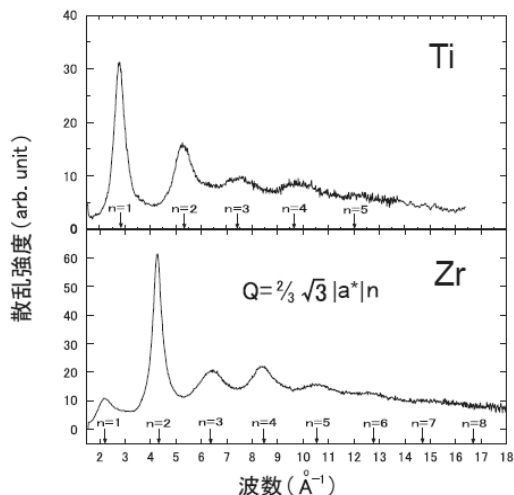
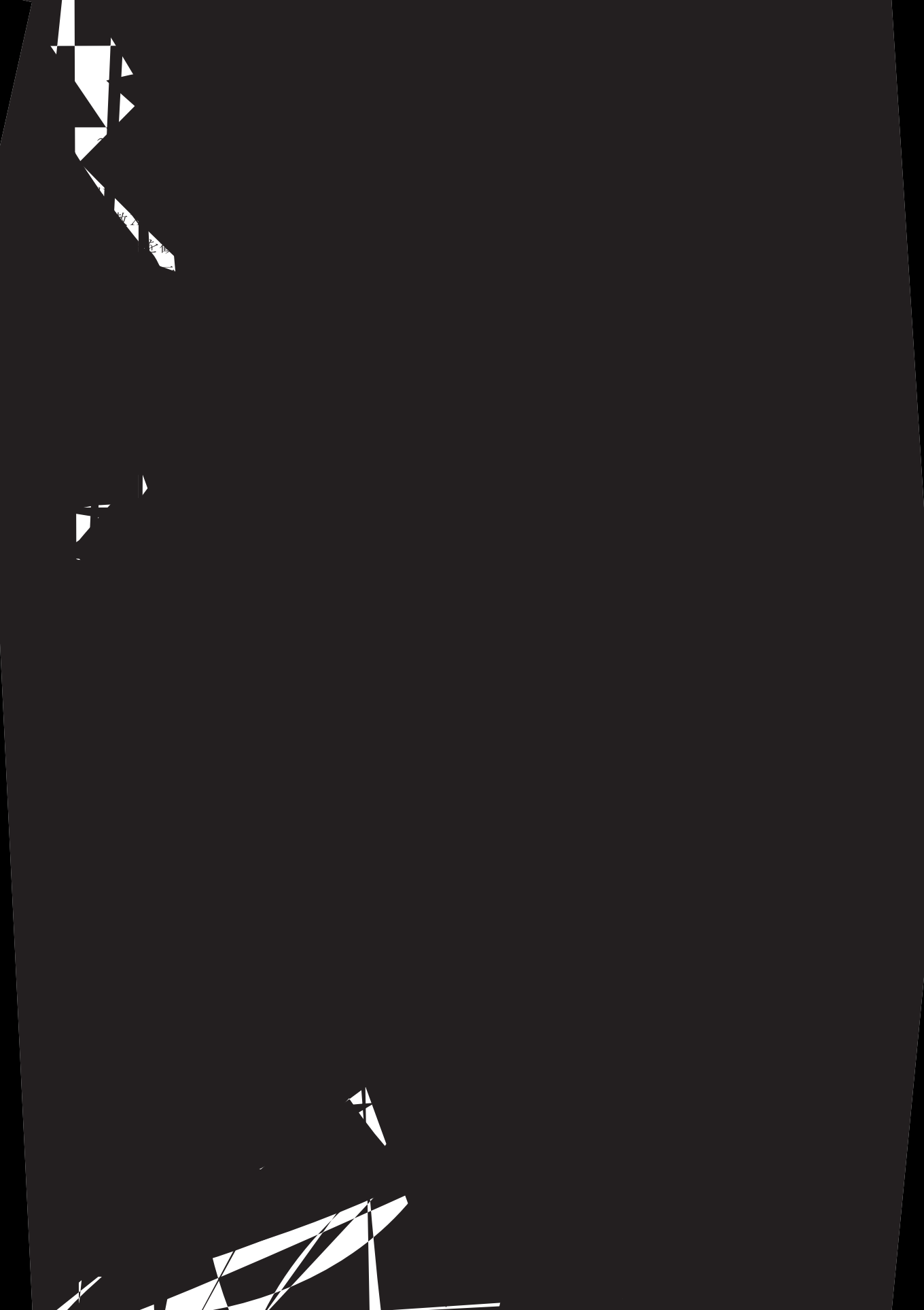


図4 bcc-Zr (7.5 GPa, 1000°C) と bcc-Ti (10.4 GPa, 1000°C)のX線散乱強度プロファイル。

追補 焼結ダイヤモンドアンビルとcBNアンビルの透過率の比較

焼結ダイヤモンドアンビルとの比較のために、今回使用したcBNアンビルの透過率を測定した。実験は、SPring-8のBL14B1ビームラインで、白色X線を用いたエネルギー分散法によって行われた。広いQ範囲にわたって連続的な散乱強度を示す石英ガラス(厚さ1.0mm)を試料とし、焼結ダイヤモンドアンビル(厚さ14.9mm)及びcBNアンビル(厚さ22.4mm)を通した際の、石英ガラスの散乱強度プロファイルの変化から、各アンビルに対してのX線透過率を見積もった。実験のジオメトリーを図5に、その結果を図6,7に示す。また、用いたアンビル材料の厚さの違いの影響を取り除くために、各アンビル材に対して計算した線吸収係数 μ を図8に示す。図6-8を見て分かる通り、約20



高温高压下でのイメージング実験

鈴木昭夫、西田圭佑、坂巻竜也、寺崎英紀、大谷栄治
980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 東北大学 大学院理学研究科地学専攻

1 はじめに

地球内部には、大まかに分けて三種の融体が存在する。一つはマグマであり、地球内部で岩石が熔けて生ずる、珪酸塩の融体である。もう一つは鉄とニッケルを主成分とし、O、S、Si、Hなどが混入した金属融体で、外核を構成している。三つ目は水に富んだ流体で、含水鉱物が高压下で分解することなどによって生ずる。これら融体に関する研究は、実験技術が進歩したことなどによって、現在精力的に行われている。

高压下でのイメージング実験は、神崎らによって世界に先駆けて PF において、X線影像落球法で珪酸塩融体の粘度を測定するために始められた [1]。その後、実験の場所は SPring-8 に移り、イメージング技術を用いた高压高温実験は、主として上記三種の融体を研究するために開発されてきた。

従来、スリットで絞った入射X線が高压セルのどの部分を通っているかは、回折X線を測定して相の同定を行いながら一点一点確かめるものであった。この方法は経験を要する上に、経験者にとってすら時間がかかる。しかしながら、(教育上はよくないという意見もあるが) X線影像を観察すれば、どこに何があるかは画像で識別でき、回折線を取得したい場所にすぐにビームを導くことが出来る。また、セルが異常に変形したときなどにもすぐにわかるため、実験の失敗を未然に防げる。このように、高压セルの内部が見えるということは、高压実験全般の効率化に有用であるため、現在ではイメージング装置がビームラインに常設される傾向にある。

本稿では、我々が PF の BL-14C2 に導入した装置を例として、X線イメージング実験について解説する。

2 白色X線を用いたイメージング

高压セルを透過してきた白色X線を蛍光板で可視光に変換し、CCDカメラで観察する。現在 BL14C2 で使用している蛍光板は受光面の直径が10mm、厚さ0.15mmのYAG:Ceであり、SPring-8のBL04B1で使われているものと同じである(図1)。天然のCaWO₄結晶から切り出して作った自作の蛍光板(厚さ0.15mm)も試したが、安価である反面、蛍光の強さはYAG:Ceのおよそ70%である。実用化のためには、研磨法や厚みを変えて試す必要がある。このほか、緑色に発光するGd₂O₂S:Tbを用いてもよい。図1のシステムでは、X線によるCCDへのダメージを防ぐため、ビームと垂直な方向からミラーを介して蛍光板を見る仕組みになっている。我々はこのシステムを、X線影像落球法による融体の粘度測定に使用している。

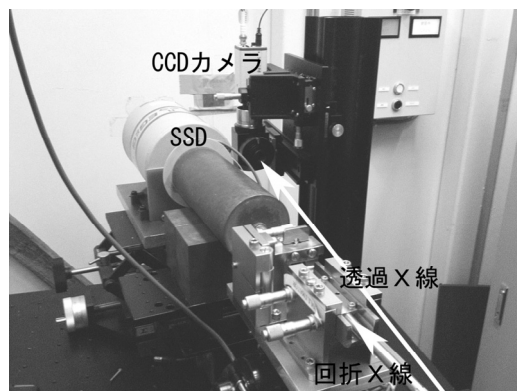


図1 白色X線用イメージングシステム

図2に粘度測定に用いる高压セルを示す。白金もしくはレニウムの球を容器上部に装填しておき、融体中を落下する球の速度を測定してStokesの式を用いて粘度を求める。珪酸塩融体の粘度測定では、我々は外径2.0mm、内径1.5mmのモリブデン

を試料容器に使用してきた(図2)。容器はおひつを逆さにしたような形状で、中蓋にモリブデンとグラファイトの板を入れている。この二重蓋は、液漏れを防ぐとともに、金属球の受け皿の役割を果たす。このグラファイト板がない場合、液中を落下してきた球がモリブデン容器に接すると、反応して融けてしまう。無水珪酸塩の実験は、グラファイトを容器に用いることが多い。あえてグラファイトよりもX線吸収の大きなモリブデンを容器として用いるのは、それがX線で適度に透けて見えるためである。落球法による粘度測定では、高圧実験で用いる容器の大きさの場合、容器の内径を測定し、壁面が落下速度に与える影響を補正する必要がある。このため、珪酸塩中の白金球やレニウム球が見え、なおかつ容器の内径が分かる材料として、我々はモリブデンを選択した。参考までに、金属融体の実験では、容器に六方晶窒化ホウ素を使用している[2]。金属の場合は容器と比べてX線の吸収が大きいので、X線画像から試料の直径を測定することが出来るためである。

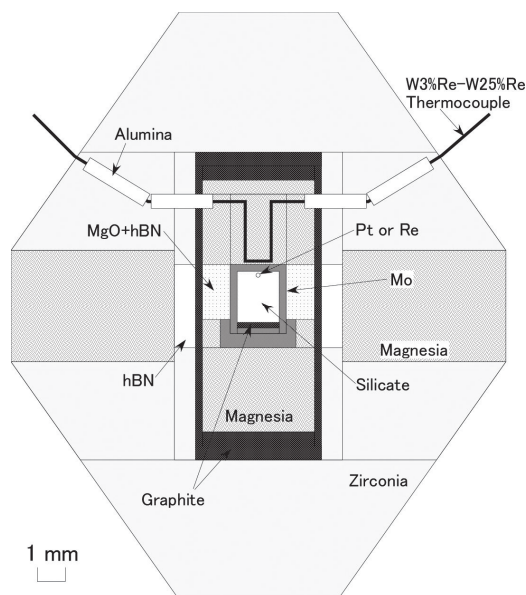


図2 粘度測定用セル (TEL12mm用)

図3は図2のセルを用いて粘度測定を行った際のX線画像である。この実験では、X線が透過

してくる中央部にはマグネシアを使用したが、X線の吸収が大きく、シャッター速度を15フレーム/秒より高速に出来ないため、中央部にはX線吸収の少ないボロン+エポキシ樹脂を使用した方がよい。

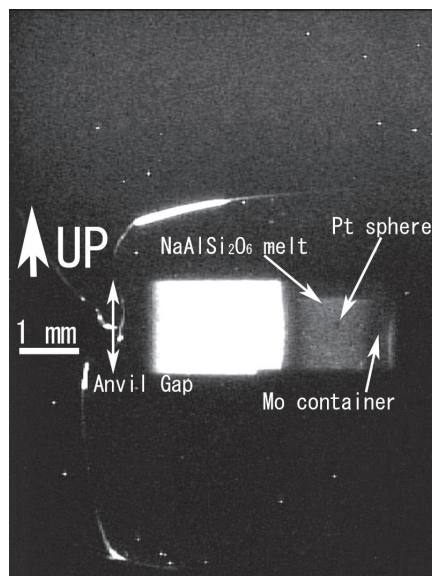


図3 粘度測定時のX線イメージ

落下の動画から、球の座標を読み取り、落球の終端速度を求める。一例を図4に示す。初期位置からの落下距離を縦軸にし、録画開始時刻からの経過時間を横軸にした。

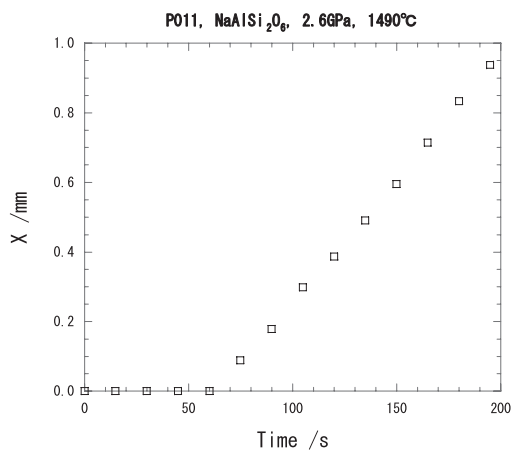


図4 白金球の位置変化

図1で使用している CCD カメラは動画用の物で、DV カメラやハードディスクレコーダーに録画する。落球の観察が終了したら、続いて入射スリットを取り付け、容器の周囲に配置した圧力マーカークの X 線回折パターンを測定する。我々は、主として圧力マーカークに MgO と h-BN の混合物を使用している。MAX-III では現在、一辺 22mm の超硬アンビルを用いた Kawai 式(6-8 式)での実験を可能にしてあり、図1のように SSD を配置することで、ガasket を通して回折 X 線を水平方向に取り出し、X 線回折パターンが得ることができる。

3 単色 X 線を用いたイメージング

PF の BL-14C2 ビームラインでは、Si (220) で単色化した X 線を使用することが出来る。我々は、この単色 X 線を用いたイメージング実験も行っている。図4にイメージングシステムの写真を示す。カメラ以外の部分は図1のものと同じで、蛍光板は YAG:Ce である。単色 X 線では、白色 X 線と比べてビームの強度が弱いため、動画用のカメラを用いることが出来ない。図1で使用しているカメラは微弱光対応型で、128 倍まで露出時間を長くできるが、単色 X 線で高圧セルの X 線イメージを得ることは出来なかった。図4で使用しているカメラは、静止画用の電子冷却 CCD カメラで、さらに冷却素子を水冷している。このカメラを用いることにより、30~40keV では図8のような高圧セルの内部を 5~10 秒の露光時間で観察することが出来る。

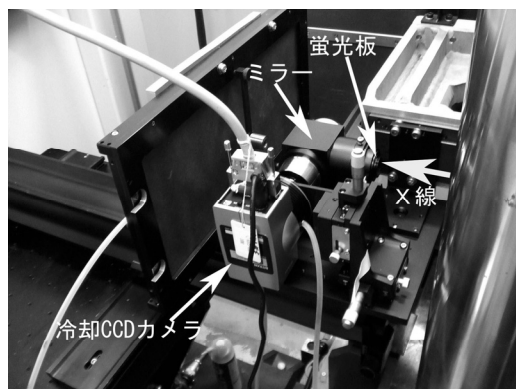


図4 単色 X 線用イメージングシステム

単色 X 線での実験では、試料や圧力マーカークの X 線回折パターンは、イメージングプレート (IP) を用いて得られる (図5)。IP 使用時にはカメラを取り付けたゴニオアームを約 25°回転させればよい。短時間で切り替えが可能である。図5では、光学ベンチ上に 20×40cm の IP 用ホルダーを設置してある。現在、MAX-III 用のサイドアンビルでは円錐状に 10°彫り込んだものを用意してもらったため (図6)、20×40cm の IP を使用すれば、彫り込みの全領域からの回折線が得られる。また、IP に加え、回折 X 線の測定にイメージインテンシファイアー付きの CCD (浜松ホトニクス C4880) を使用することもできる (図7)。

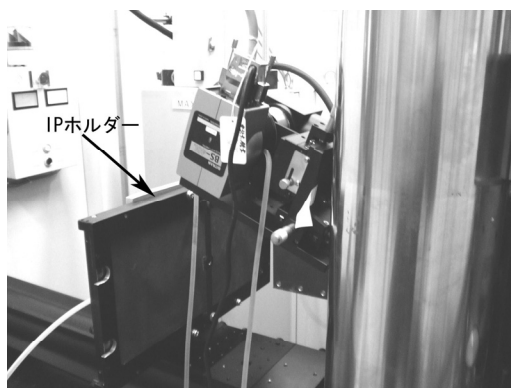


図5 イメージングプレート使用時



図6 彫り込み付きサイドアンビル

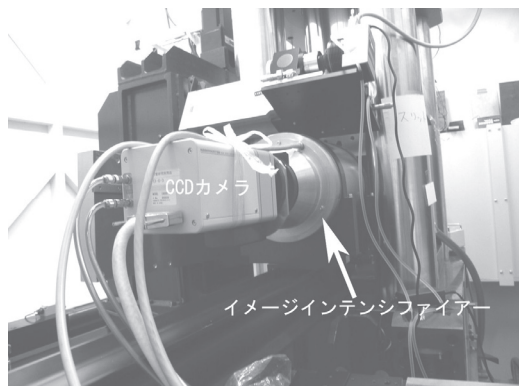


図7 X線I.I.付き CCD 検出器

単色X線用の高圧セルの一例を図8に示す。これは、単結晶コランダムでできた円筒容器に FeS を入れて融解させ、そのX線イメージをもとに、FeS 融体の吸光度を測定して密度を求めるためのものである。X線が透過する経路にはボロン+エポキシ樹脂を使用し、TiB₂ と h-BN のコンポジットヒーターを使用した。試料容器の周囲は h-BN で覆った。図9は7.5GPa、1700°CでのX線イメージで、35keVのX線を使用した。

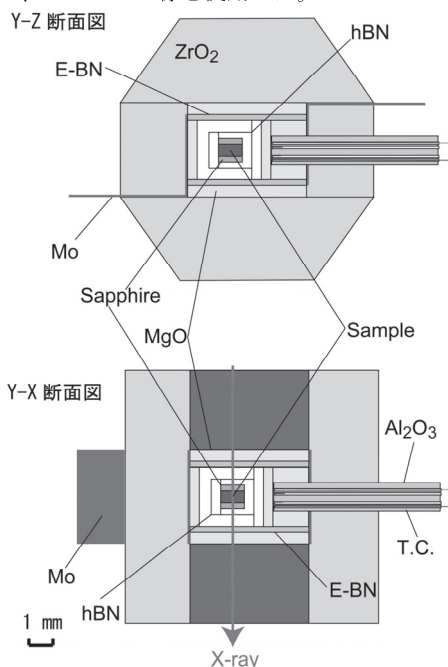


図8 FeS 融体用セル (TEL5mm 用)

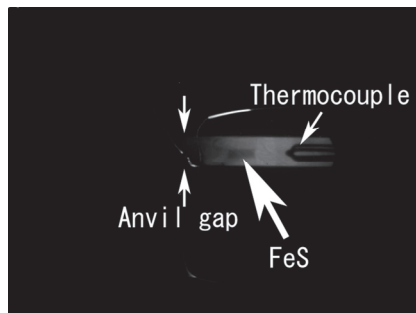


図9 FeS 融体のX線イメージ(7.5 GPa, 1700°C)

単色X線を用いる利点は、X線イメージの取得に最適なエネルギーを選択できることである。このシステムを用いて、我々は Fe-O-S 系の液相不混和の観察を行った[3]。

4 おわりに

本稿では、白色X線および単色X線を用いた高温高圧下でのイメージング実験について、PFのBL-14C2で使用している装置を例にまとめた。現状では、“バラック”という表現が適当な装置ではあるが、ようやくイメージング実験が可能な状態まで漕ぎ着けることができた。今後は、実験を進めつつ、可能なところから装置を充実させていく予定である。

参考文献

- [1] K. Kanzaki *et al.*, in *High-pressure Research in Mineral Physics*, eds. M.H. Manghnani, Y. Syono (TERRAPUB/AGU, Tokyo/Washington, D.C., 1987), p. 195.
- [2] H. Terasaki *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **190** (2001) 93.
- [3] K. Tsuno *et al.*, *Geophys. Res. Lett.*, **34** (2007) L17303, doi:10.1029/2007GL030750. (2007. 11. 08 受理, 2007. 11. 13 掲載決定)

小型キュービックアンビルによる核共鳴散乱実験

深井 有¹⁾、河内泰三²⁾、岡野達雄²⁾

1) 305-0801 つくば市大徳 1-1 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

2) 153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1 東京大学生産技術研究所

1 はじめに

核共鳴 X 線散乱実験の原理はメスbauer分光と同じであるが、アイソトープ線源を用いた通常のメスbauer分光にはない特徴がある。

- 単位立体角当たりの輝度が極めて高く、微小体積試料の測定が可能。
- 入射エネルギーが可変であるため、非弾性散乱の測定が可能。
- 協同励起による核エキシトン状態が実現できる。
- 適当なアイソトープ線源がない核種についても測定が可能。

従来の放射光を用いた高圧下核共鳴散乱実験では、主として上記の特徴 a, b を利用して圧力誘起相転移やフォノンの状態密度を調べるための DAC 実験が行われていた[1]。これに対してわれわれは、放射光がコヒーレントなパルス光源であ

るという特徴を生かして、試料による散乱 X 線の時間スペクトルから結晶中の原子の動的挙動を調べるための実験に着手した。パルス核共鳴散乱による原子拡散の研究は第三世代の放射光光源の利用によって 1990 年以降に行われるようになり、散乱 X 線の時間スペクトルからマイクロな原子拡散機構を読み取る手法も確立された[2]。われわれはその手法を結晶の表面近傍での原子の動的性質の研究に応用しようとしている。その計画の動機となった実験データを図 1, 2 に示す。

図 1 は水素を固溶した Nb 試料中での Nb 原子の拡散係数のアレニウスプロットである[3]。水素が固溶したことによる拡散係数の増大は著しく、その変化は低温側では何 10 桁にも及んでいる。同様の水素誘起拡散は、多くの金属で表面からの水素の侵入によって引き起こされていると推測される。

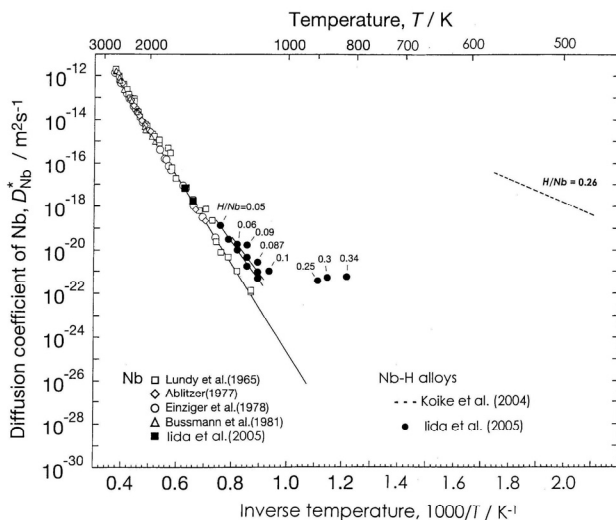


図 1 Nb と Nb-H 合金中の Nb 原子拡散

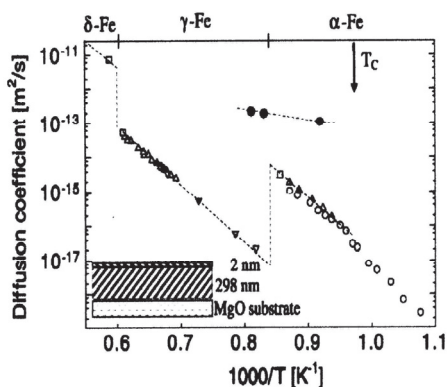


図2 表面下 Fe 原子の異常拡散

図2は純鉄の表面近傍 ($\leq 2\text{nm}$)での原子拡散が内部に比べて2桁近く増大していることを示す核共鳴散乱実験の結果である[4]。通常メスバウアー分光によるバルクの鉄中の拡散測定では全く異常は認められていない[5]。

これらの実験結果は固体表面近傍の原子が極めて異常な動的性質を持つことを示唆している。

表面下 (subsurface) 領域の研究は表面上と内部に比べて極めて限られており、著しく遅れているが、これは適当な研究手段が得られなかったことによる。しかしながらパルス核共鳴散乱実験には、表面下のきまった深さにプローブ核をドープすることによって異常拡散の深さ方向分布を調べ得る可能性がある。実際、河内・岡野らは表面単原子層の信号を測定しているため、これは十分に可能と考えられる[6]。これまで高水素圧実験に携わってきた深井と、超高真空下の清浄表面についての核共鳴散乱実験に携わってきた河内・岡野らが協力することによって、固体表面近傍の物性研究という新しい分野を拓くことが出来るものと期待している。

2 測定の原理と実験結果

ここでは共鳴核 ^{57}Fe を 98% enrich した箔 ($4\mu\text{m}$ 厚) を試料として前方散乱 X 線を測定した。核共鳴 X 線散乱の時間スペクトルから原子拡散に関する知見が得られる原理を図3に示す。 ^{57}Fe の核共鳴エネルギーは 14.4keV であり、緩和の時定数は 141ns である。パルス励起光 (数 10ps) の後に多数の核が協同励起される核エキシトン状態では原子

の移動によって位相のずれが生じ、協同励起が崩されるので、コヒーレントな前方散乱強度が小さくなる。したがって前方散乱強度の時間スペクトルの解析から前方散乱方向の原子のジャンプ頻度が求められることになる。

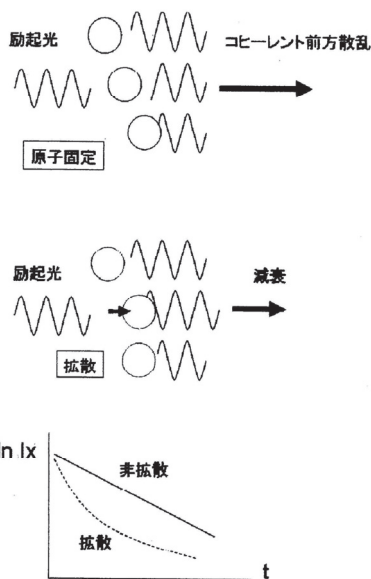


図3 時間スペクトルへの拡散の影響

装置は東北大・大谷研で光学測定用に試作された、公称 30t の小型キュービックアンビルプレスを改造して 4mm 角アンビルを装着したものである (図4)。X線の吸収を小さくするために装置全体を

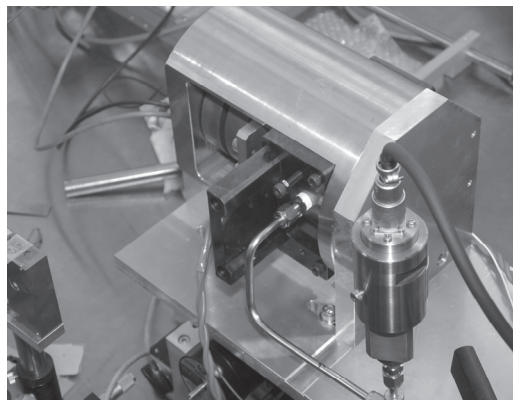
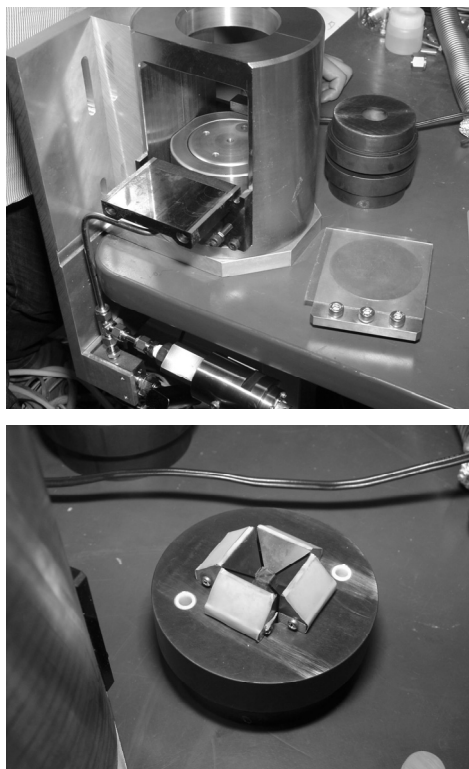


図4 小型キュービックアンビルプレス外観 (次ページに続く)

図4 (つづき)



小型化し、セル材料の選択に注意した。透過配置での試料セル (6mm cube) を図5に示す。B-epoxy 圧媒体と graphite disk heater の吸収は十分に小さいが、水素封入用 NaCl カプセル (1.03mm×2) による吸収はかなり大きく (透過率 ~1/6)、これが限界を決めている。(水素源を入れないときには単に試料を2枚の NaCl 板で挟んで測定した。)

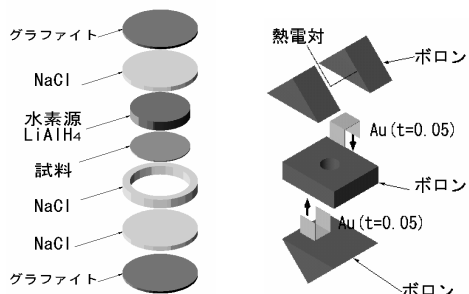


図5 試料セルの分解図

参考のために、14.4keV の X 線に対して行ったセル材料の吸収測定の結果を図6,7に示す。これによると圧媒体は B-epoxy (或いはダイヤモンド) にほぼ限定される。ヒーターとしてはグラファイトより比抵抗の大きな BN composite (デンカ製) を試してみたが、吸収が大きくて使えなかった。

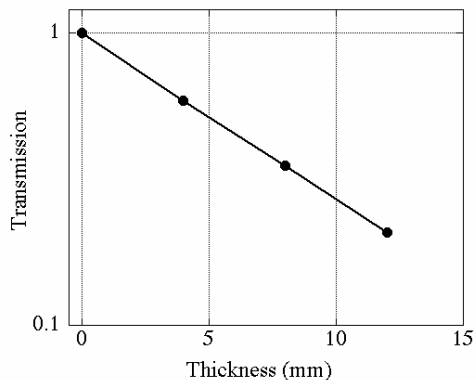


図6 B-epoxy の吸収測定 (吸収長 7.5mm)

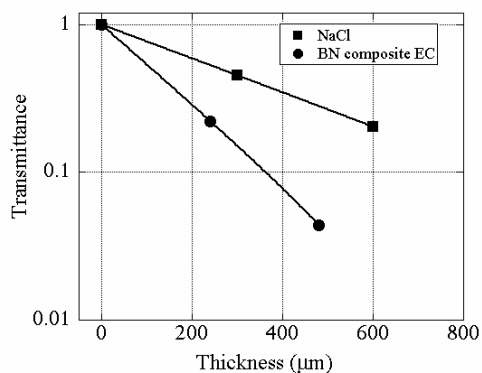


図7 吸収測定 (吸収長 NaCl; 0.38mm, BN composite; 0.16mm)

本年10月4-9日、AR-NE3Aのビームタイムでの測定結果の例を図8に示す。予備実験なので圧力は0.3GPa程度に押さえてある。測定は強磁性領域で行われたので温度上昇に伴う内部磁場の変化がビートの形の変化として観測されている。このビートの存在のために拡散による減衰は明らかには見られない。計数率は室温で約15cpsであったが、570°Cでは3-4cpsまで減少した。これから得られた無反跳率の温度依存性はメスbauer分光から得られた値とよく合っている(図9)。

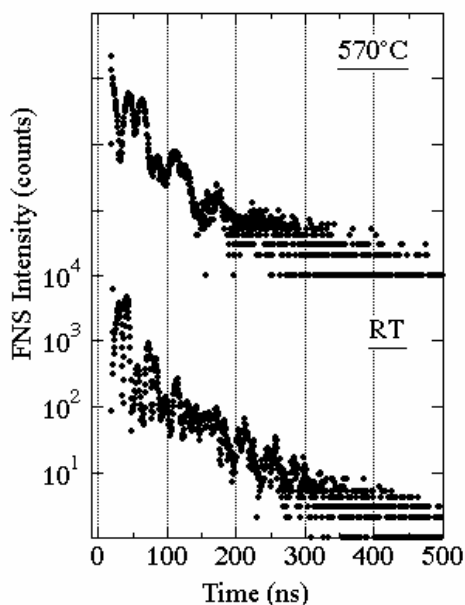


図8 室温と 570°C のスペクトル

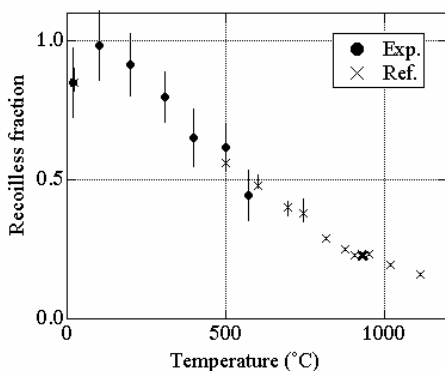


図9 無反跳率の温度依存性

3 今後の実験計画

原子拡散の効果が時間スペクトルに現れるのは平均ジャンプ時間が約 100ns 以下になる高温領域であるが、純鉄の場合にはスペクトルへの内部磁場の影響を避けるために温度はキュリー点以上でなくてはならず、また高温の γ 相 (fcc) では拡散が遅くなってしまうので $\alpha \rightarrow \gamma$ 転移点以下でなくてはならないという制約がある。したがって測定温度は 770~911°C の範囲に限られる。図 9 によれば、この温度での信号強度は 570°C に比べて約 1/2

になる筈なので、1 回の測定時間を数時間程度に抑えるためには、NaCl 板の厚さを 0.2mm にしたり計数ロスを極力減らすなどの工夫が必要になると考えられる。

一般にこの種の実験では放射光の単色化を極限まで追求するために、もとのビームの輝度は高ければ高いほどよい。AR-NE3A でのビームの輝度は、この実験の目的には些か不足である (文末の表 1 参照)。

しかしながら、PF-AR がパルス繰り返し時間の長い (1 μ s) 単バンチ運転であることは、この実験にとっては他では得られない利点である。

本実験は表面下の物性を調べることを第一義としているので、当面、あまり高圧を求めることはしない。高圧になるほど一般に拡散は遅くなり、また鉄では $\alpha \rightarrow \gamma$ 転移温度が低下して測定対象である α 相 (bcc) の安定領域が狭くなるので研究目的からすると不都合になる。ただし、水素を封入するための NaCl カプセルの気密を保つには約 2GPa を必要とするので、これを当面の圧力目標値とする。

実際の発生圧力は、本年 12 月 4-6 日に NE5C の MAX80 による XRD で較正する予定である。

4 謝辞

本実験に当たっては大谷栄治・鈴木昭夫氏 (東北大) からキュービックアンビルプレスを貸与して頂き、張小威・岸本俊二・亀卦川卓美氏 (KEK) の協力で AR-NE3A での実験を具体化することができた。また笠井秀隆君 (東大生研) には実験全般にわたって協力を得た。記して謝意を表したい。

参考文献

- [1] R. Lübberts *et al.*, *Science* **287** (2000) 1250, H. K. Mao *et al.*, *Science* **292** (2001) 914, V. V. Struzhkin *et al.*, *Phys. Rev Lett.* **87** (2001) 255501, H. Kobayashi *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 195503.
- [2] G. V. Smirnov, V. G. Kohn, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 3356, V. G. Kohn, G. V. Smirnov, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 5788, G. Vogl, M. Hartmann, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) 763, G. Vogl, *Hyperf. Interact.* **144/145** (2002) 93, M. Kaisermeyer *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **9** (2002) 210.

- [3] H. Koike *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **16** (2004) 1335, T. Iida *et al.*, Acta Mater. **53** (2005) 3083, 深井有, 固体物理 **41** (2006) 853.
- [4] M. Sladeczek *et al.*, Surface Sci. **507-510** (2002) 124.
- [5] S. J. Lewis, P. A. Flinn, Appl. Phys. Lett. **15** (1969) 331, A. Heiming *et al.*, J. Phys. F: Met. Phys. **18** (1988) 1491.
- [6] M. Matsumoto *et al.*, Japan J. Appl. Phys. **45** (2006) 2390, X. Zhang *et al.*, *ibid.* **45** (2006) L742.

表 1. 世界の放射光施設の核共鳴ビームラインでのビームパラメータの比較

サイト		エネルギー分解能(meV)	強度(10^8 cps)	size (mm)
KEK	AR-NE3A	6.3	2	7×0.5
SPring-8	BL09XU	3.5	40	1.3×0.85
ESRF	1D22N	6.4	18	(?)

(2007. 11. 08 受理, 2007. 11. 12 掲載決定)

赤外放射光を用いた高圧下赤外顕微反射分光法

難波孝夫¹⁾、入澤明典²⁾

1) 657-8501 神戸市灘区六甲台 神戸大学 理学研究科

2) 657-8501 神戸市灘区六甲台 神戸大学 自然科学研究科

1 はじめに

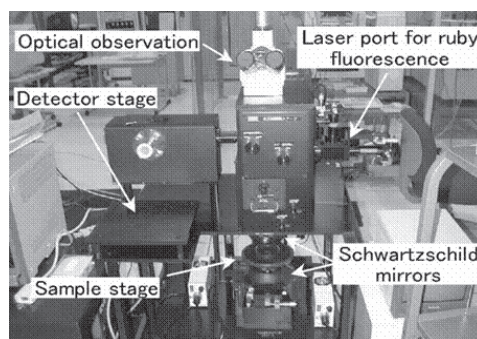
最近の高圧合成技術の進歩により、数 GPa 下での物質合成が可能となったこともあって、固体物質、特に d 電子系や f 電子系の強相関電子系物質で、圧力下でこれまでに無い新奇物性を呈するものが幾つか発見されている。これらの新奇物性の起源となっている高圧下の電子状態の変化はその物質のフェルミ準位近傍の電子状態の変化である。その変化を知るためには今のところ 10~20GPa 位の高圧条件での赤外（遠赤外）分光実験が有用である。何故ならフェルミ準位近傍の固体の電子状態を知る有力な実験手法である光電子分光は原理的に圧力下での実験は不可能であり、又、ドハース・アルフェン実験では発生できる圧力は高々 3~4 GPa 位であるからである。RIXS（共鳴非弾性 X 線散乱）は高圧でも実験が可能であるから高圧分光研究には将来的には強力な手段となりえるが、今のところその分解能は 100meV 程度に留まっており、数 meV オーダーでのフェルミ準位の微細な電子構造を調べるには役不足である。従って、高い圧力が必要な強相関電子系物質の電子状態の観測には今のところ赤外（遠赤外）分光実験しかない。そこで、この目的もあって、2000 年に SPring-8 に赤外物性 BL が建設された [1, 2]。ここではそこで遭遇した実験上の問題も含めて、赤外放射光を用いた高圧下赤外顕微反射分光法の現状について報告する。

2 赤外顕微鏡ステーション

2.1 赤外顕微鏡

図 1 に SPring-8 に設置された赤外顕微鏡の写真を示す。図 2 はその概念図である。Bruker 社 HR420 干渉計からの赤外光束（SPring-8 光）はスクロールポンプで 10^{-1} Pa 程度に排気されたダクトの中を通過して顕微鏡に導かれる。顕微鏡は基本設計の後、製作は（株）分光計器に特注した。顕微鏡の N/A は 0.5、縮尺倍率は 8 倍である。透過

配置でも反射配置でも顕微鏡による試料の局所分析をするため、試料面の極一部のみ照射したいときは光路途中に視野制限の細孔（アパーチャー）を入れればよい。通常光源と組み合わせる用いる



赤外顕微鏡st.

図 1 BL43IR に設置の赤外顕微鏡。

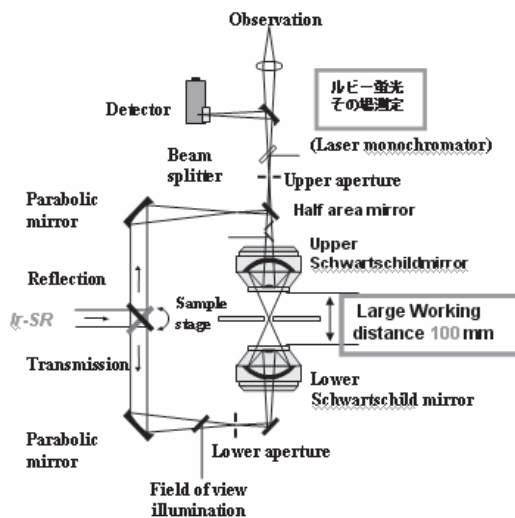


図 2 赤外顕微鏡の光学配置（概念図）

市販の顕微鏡の顕微鏡作業空間は通常 30mm 程度しかないのに比べて、SPring-8 ではその光束が無理無く絞られているので、100mm とれる。このため、対を成すシュバルツシルド鏡間の作業空間に本研究で用いた高压セルデバイス (DAC) + 冷却クライオスタットセットを挿入することが出来る特徴がある。

図 3 にアパーチャー無しで顕微鏡の焦点で測定した赤外光 (a) と遠赤外光 (b) の 2 次元強度分布を示す。赤外領域での光束は通常光源に比べておおよそピーク強度度が 100 倍、空間分解能は $10\ \mu\text{m}$ 程度に絞られているので約 25 倍である。この結果は、期待通り、SPring-8 の赤外光が DAC を用いた高压分光実験に適していることを示すものである。

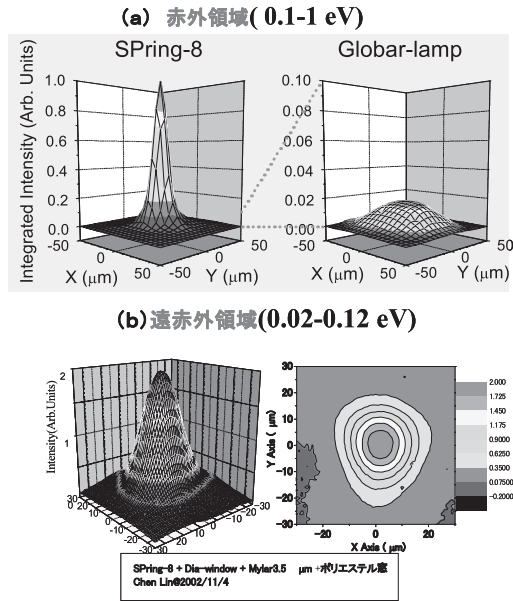


図 3 SP8-BL43IR での顕微鏡 st における焦点位置での赤外光束の 2D 強度分布図。

2. 2 DAC での反射測定の問題点

図 4 に高压セル (DAC) とその中にセットされた試料の反射光学配置を示す。圧媒体はフロリナート、アピエゾングリースなどである。発生圧力はルビー粉末の蛍光測定による。高压セルは低温クライオスタットの先端に設置されて、液体 He

のフローにより 5~6 K まで冷却できる。反射測定は 0.6mm 直径のキューレット面と SUS ガスケットで構成した直径約 0.2mm の狭い空間にセットされた試料面について行うので、波長 $20\ \mu\text{m}$ よりも長い (遠) 赤外領域では光量が少なくて実験的な困難さが伴う。問題点は a) 直径約 $20\ \mu\text{m}$ 程度の微小試料面について反射測定を行うので、波長の長い赤外-遠赤外領域 ($\lambda: 1\sim 100\ \mu\text{m}$) では光量が少なくて実験が困難。b) 反射スペクトルに不可欠な参照信号をどう得るか、などである。

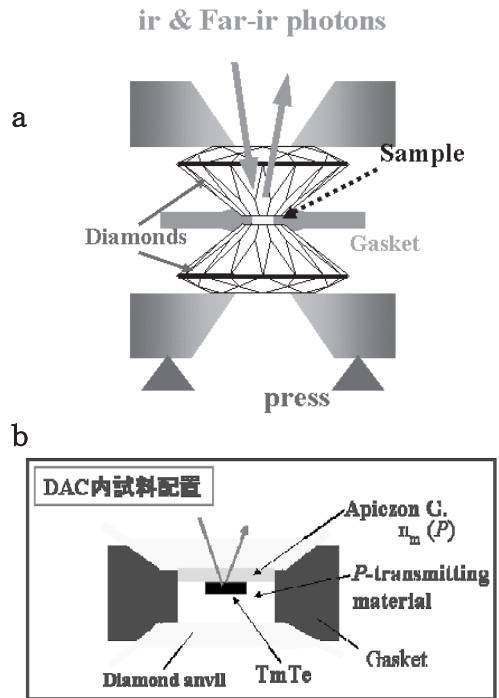


図 4 DAC 内の試料配置。(a) 全体図、(b) 試料配置図。

問題点 a) に対しての解はより輝度の高い赤外放射光 (SPring-8) を使う、b) に対してはガスケットに金薄膜を置き、それを参照信号の代用とする、こと等で問題点を一応クリアーしている。

3. 結果

このようにして得られた一例を図 5 に示す。試料は TmTe 単結晶である。小さく砕いたときに得られる壁開面を反射面としている。Te の電子配置

は $Tm^{2+}:(4f)^{13}(5d)^0(6s)^0$ 、 $Tm^{3+}:(4f)^{12}(5d)^1(6s)^0$ であるから $Tm^{2+}Te^{2-}$ だとこの物質は閉殻構造をとる。このため常圧では $TmTe$ はエネルギーギャップ $0.36eV$ を持ち[3]、低温で強磁性秩序を示す磁性半導体である。金属的な性質は Tm が Tm^{3+} になって1個の $4f$ 電子が伝導帯の $5d$ に入ると金属的な性質が現れる。

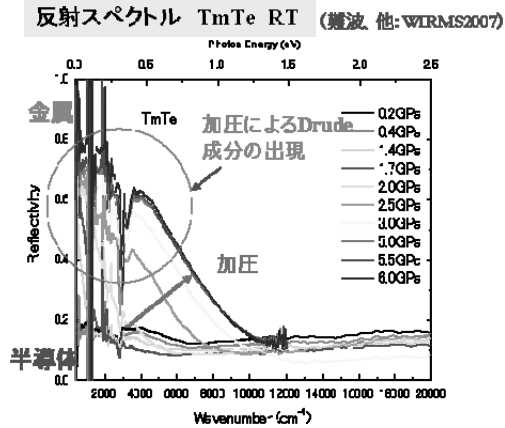


図5 高圧下の $TmTe$ の反射率の圧力依存性。温度は室温。

図を見ると、低圧領域では反射率が低く、半導体であるが、加圧により低エネルギー領域での反射率が急激に増加している ($P=2.5GPa$ で $1.0eV$ 付近に反射率の立ち上がりがある)。この反射率の増加は加圧により、伝導帯中にキャリアが誘起され、圧力とともにその密度が増加していることを意味している。一般にこの伝導帯中の自由電子による反射率は「ドルーデ (Drude) 反射」と呼ばれている。金属的な物質の反射率はこの Drude 成分とバンド間遷移に対応するローレンツ成分の2つから成り立っているため、この場合もこの物質の複素誘電率 $\tilde{\epsilon}(\omega)$ は

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} + \sum_{i=1,2,3} \frac{S_i}{(\omega_{i0}^2 - \omega^2) - i\gamma_i\omega}$$

という式で表すのが自然である。 $\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 N}{m^*}$ が

「プラズマ周波数」と呼ばれる自由電子の密度 N

に関係する量である。反射率 R は $R = \left| \frac{\tilde{\epsilon}(\omega) - n_0}{\tilde{\epsilon}(\omega) + n_0} \right|^2$

で与えられるので、この反射率の解析から自由電子の有効質量 m^* 、 N などの情報が得られる。解析結果は、例えば $P=5GPa$ では $m^*=3m_0$ となり、圧力で誘起された伝導電子は自由電子質量 m_0 の3倍程度の重い電子状態になっていることが分かった。これはフェルミ準位直下に位置している本来局在性が強い $4f$ 電子状態が圧力で伝導帯の $5d$ 電子状態と強く混成しているためであると解釈される。この光学スペクトルでの振舞いはこの物質で観測されている電気抵抗の圧力変化[4]と良い一致を示している (図6)。

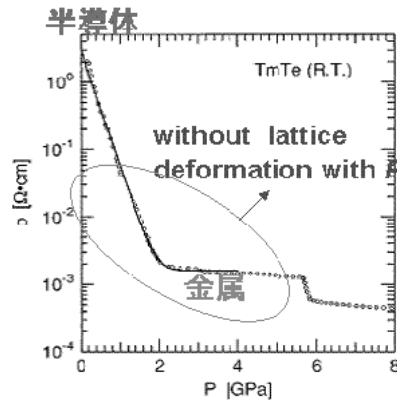


図6 $TmTe$ の室温における電気抵抗の圧力変化。約 $2.0GPa$ で電気抵抗は金属的な値に落ち着く。

本講演では、この反射率の圧力変化を圧力による電子状態の変化から解釈した結果を報告する。

参考文献

- [1] S. Kimura *et al.* Nucl. Instrum. Meth.A, **467-468** (2001)893-896 .
- [2] Y.Ikemoto *et al.* Infrared Physics & Technology, **45** (2004) 369.
- [3] R. Sryanarayanan *et al.*, Phys. Rev. B, **12** (1975) 4215.
- [4] T. Matsumura *et al.*, Phys. Rev. Lett., **78** (1997) 1138. (2007. 11. 09 受理, 2007. 11. 13 掲載決定)

RI 測定用ドリッカーマーアンビルセルの開発

亀卦川卓美

305-0801 つくば市大穂 1-1 高エネルギー加速器研究機構 物質構造研究所

1 はじめに

本来高圧装置は、夫々の実験目的に応じて選ばれるべきであるが、実際にはそれ以外の様々な理由で選択せざるを得ないことも多い。今回は、カリウム 40 (^{40}K) を試料にした原子核崩壊定数の圧力変化を測定するために、ある程度大きな試料体積を出来るだけ超高圧に加圧・保持するだけでなく、持ち運びが容易に出来るという難しい条件をクリアするために製作した高圧装置について報告する。

2 高圧装置の開発

当初は、超高圧発生と可搬性の 2 点を重視することで、実験にはダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いることを考えていた。しかし同装置が加圧できる体積では、市販されている濃縮 ^{40}KCl を用いても、測定精度確保に必要な崩壊 γ 線強度を得られないことが判明したために、新たな高圧装置を開発することになった。今回の高圧装置開発でまず考慮したことは、次の 3 点である。(イ) 大容量の試料。 ^{40}K 試料 (6.5% ^{40}K) は金属のままではなく KCl の形で扱う。1mm³当たりの崩壊 γ 線強度は 1.5×10^{-2} cps ときわめて微弱で、そのため RI の管理も不要で取り扱いが容易であるものの、実際に測定する際は常に周囲のバックグラウンド(*1)が障害となる。RI 線源の密度として希薄な試料を用いるために、その体積を大きくすることが必須となる。(ロ) 超圧力の発生。我々のグループで行われたコンピュータ・シミュレーションの結果[1]から、予想される崩壊定数 λ の圧力依存性は $\Delta \lambda / \lambda = 2 \times 10^{-6} / \text{GPa}$ と大変小さい値であり、変化を測定するためには、出来るだけ圧力領域が広いことが望まれる。(ハ) γ 線測定窓の確保。試料から全方向に放射される崩壊 γ 線を可能な限り取り込むために、高圧容器の窓を出来る限り大きくとることが必要である。

これら 3 つの条件は、高圧装置としては鼎立する命題であるが、最終的な測定精度を確保するた

めに、最高到達圧力は 30 万気圧以上、試料体積を 1mm³以上確保、今回は半導体検出器を 4 台使用する、窓を 4 方向に設けるということを目標にして開発にあたった。

以上の条件を満足すれば、崩壊 γ 線を必要な統計精度内で測定可能となるが、圧力の決定には放射光実験が不可欠である。そのために最後の条件として (ニ) X 線回折実験。試料の圧力を正確に決定するために、放射光実験施設に持ち込み、既存の回折装置に搭載して実験することが必要である。そのため小型で可搬性のある高圧装置であることが重要である。また小型であることは、バックグラウンドの遮蔽に必要な鉛の量を減らす利点もある。

3 新しく開発した高圧装置の概要

前述した 3 条件を満たす高圧装置としては、放射光施設(高エネルギー加速器研究機構の PF や大型放射光実験施設 SPring-8)に設置されている推力千トン程度の大型プレスによる多面体アンビル(KAWAI 型)装置が条件に適合する。しかし総重量が十トン以上にも達しているために、 γ 線測定のために移動することは不可能である。また施設内で全ての測定を数週間にわたって行うことは、定常的に多くのユーザーに供されている装置の利用法として実際的ではない。一方、DAC よりも試料体積が稼げる小型の高圧装置としては、ブリッジマンアンビル装置やドリッカーマーアンビル装置、パリーエジンバラプレス等が挙げられる。それぞれ特徴はあるものの、基本的に 1 軸加圧装置であり、加圧軸方向の試料厚みが非常に小さく、加圧面内での圧力分布が顕著であるという欠点がある。一方 KAWAI 型高圧装置は 3 次元的に加圧するために試料は立体で、圧力分布は比較的小さいという長所はあるが、大出力の油圧ラムが必要となり必然的に大型化は避けられない。最近小型のキュービックプレスが低温実験用に開発され使われ始めたが、到達圧力は十数 GPa に留まっている。また大容量高圧装置の代表とも言えるベルト型装置も、

発生圧力は同程度である。

そこで、今回は 1 軸加圧装置の欠点を解消することにより、小型の高圧装置の利点を生かすことを目的に、ドリッカーマーアンビル装置を基に改良を加えた。高圧発生装置としては、ピストンシリンダー装置のように、試料空間が外部と原理的に隔離されている閉鎖系のもと、ブリッジマンアンビル装置のように流動性のガスケットなどで連続的につながっている開放系のものとの 2 種類に分けられる。閉鎖系のもは基本的に試料容積を確保しやすく、等方的な圧力を掛けやすいという特徴があるものの、シリンダーの材料強度に大きく依存しており、高い発生の発生は望めないのが現状である。他方、開放系の装置はガスケット内部で圧力勾配を生じているために、アンビルの 1 軸圧縮に対する強度を持つ材料が要求されるだけで、超高圧の発生が容易である。とはいえ、試料体積は限定される上に形状も変化するという欠点もある。ベルト型装置とドリッカーマーアンビル装置は、それぞれの短所をカバーすることを目的に開発されたものである。前者はピストンシリンダー装置のガスケット部分を開放系に置き換えたもので、高圧発生と大容量を兼ね備えていることから、高圧合成産業の主要な装置になっている。ただしこの装置は、シリンダー部の強度が重要なために、実験窓を確保するのが難しく、研究室で行われるような物性測定には向いていないと考えられている。一方、ドリッカーマーアンビル装置は、開放系であるブリッジマンアンビル装置のガスケット部を閉鎖系に変えて、試料体積と到達圧力を向上させたものと考えられる。

今回、両装置の長所を組み合わせ、超高圧・大容量の高圧装置開発を試みた。基本的にドリッカーマープレスとベルト型プレスの折衷型で、ガスケットを封鎖型にし、ドリッカーマープレスではラテラルサポートのために使われていたガスケットの一部をベルト型のシリンダーに置き換え、 γ 線/X線を透過させるために超ジュラルミン等高強度の軽金属で作成し、ピストンとシリンダーをドリッカーマーアンビル装置同様窓のついたスチールのシリンダーに収めることで、今回の実験のみならず、通常の物性実験にも使用できる小型の高圧装置を実現することが出来た。

4 新型ドリッカーマーアンビルセル

今回製作した高圧装置の断面を図 1 に示した。図中の番号はそれぞれ次に示す部分を示している。

1 : 試料 (今回は KCl)、2 : ダイヤモンド粉末ガスケット、3 : 超ジュラルミン製インナーシリンダー、4 : 焼結ダイヤモンドアンビル、5 : ボロンエポキシガスケット、6 : 超硬製ピストン、7 : スチール製シリンダー。

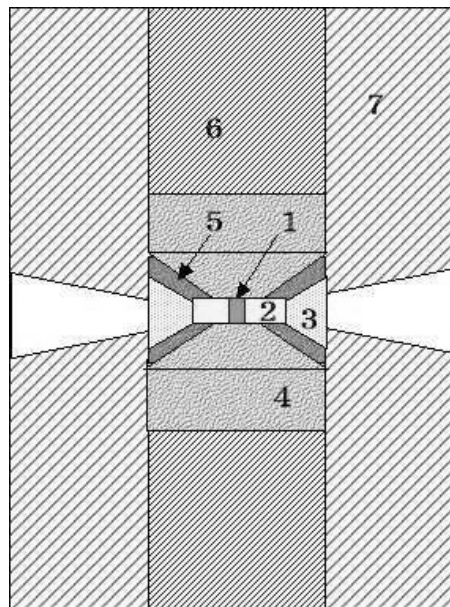


図 1 新型ドリッカーマーアンビルセル断面図

図 2 は装置の写真で、スチール製シリンダー 7 は、外径が $\phi 65\text{mm}$ 、高さ 70mm 、内径 $\phi 20\text{mm}$ で、SKS3 を HRC60 程度に硬化させたものを使用している。シリンダー側面には γ 線・X線の窓の役目を果たすコーン状の開口部が 4 箇所設けられている。超硬 D25 製ピストン 6 は外径 $\phi 20\text{mm}$ 、高さ 23.6mm 。写真左手前の焼結ダイヤモンドアンビルは、 $\phi 12.5\text{mm}$ の焼結体 (GE 製) を SUSU304 製保持リングで焼き嵌めたもので、先端は 3mm の 8 角形で 30 度のテーパで面取りしてある。側面のみ見ることのできる超ジュラルミン製インナーシリンダー 3 はアンビルと同じ 30 度の斜面を持ち、外径 $\phi 10\text{mm}$ のダイヤモンド粉末ガスケット 2 が収まるスペースがある。KCl 試料 1 は前もって 15MPa 程度の圧力で $\phi 1.5\text{mm} \times 1\text{mm}$ のペレットに成型しておく。これをダイヤモンド粉末ガスケット中心部

のφ1.6mmの穴に組み込む。アンビルとシリンダーの隙間を埋めるために、ボロンエポキシガスケット5 (MAX80用ガスケットと同じ成分構成比)を挿入する。写真右手前には、茶色のガスケット5と白色のダイヤモンド粉末ガスケット2、及びその中心に黒く見えるKCl試料を示した。

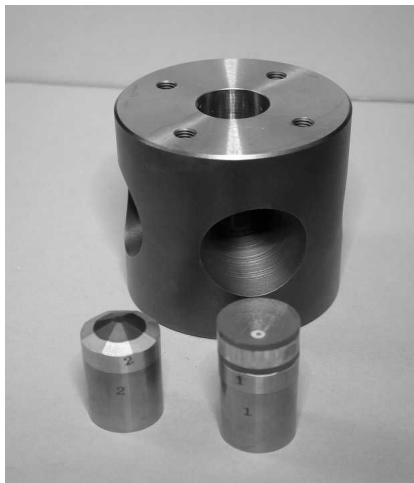


図2 新型ドリッカーマーアンビル装置分解写真



図3 加圧システム全体図

このドリッカーマープレスはPFのMAX80やMAX-IIIなど既存の高圧装置に組み込み、装置の油圧ラムで加圧しながら放射光実験を行うことが可能である。しかし原子核崩壊定数の圧力変化を測定するために、加圧保持した高圧装置ごと理研にあるγ線測定装置にセットする。そのために市販の油圧シリンダーを利用した加圧装置を製作した。図3に加圧システム一式を示した。これは前述のドリッカーマープレスを収納するSNM439製のボディ(φ120mm×227mm)に30ton油圧シリンダー(理研S3-50)を組みこみ、高圧ニードルバルブ(400MPa)を介してハンドプレス(理研PIB)に接続する。加圧・放射光実験時にはハンドプレスを使用するが、γ線測定時には、ニードルバルブを残して取り外す。このとき油圧シリンダーとニードルバルブの間に、圧力変換器(共和電業PG-H)を組み込んで常時油圧をモニターしている。

5 放射光回折実験

PFの高圧ステーション(AR-NE5C)に設置してある高温高圧実験装置MAX80にドリッカーマーアンビルセルを設置し(図4)、白色X線を用いたエネルギー分散型回折実験を行い、後述の方法で圧力を測定する。

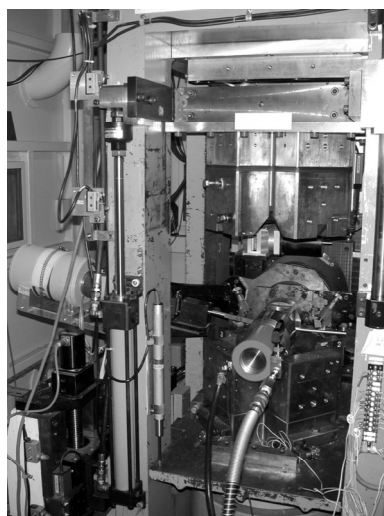


図4 MAX80に組み込んだ新型装置

写真では右上流 2.4 m に放射光源である偏向電磁石が設置されている。入射 X 線は右側からドリッカーアンビル装置（横倒してプレス金型に搭載されている）中の試料に入射し、回折 X 線が左手側に散乱して Ge 半導体検出器で測定される。格子定数はブラッグの回折条件式、 $2d\sin\theta = 12.4/E$ を用いて求められた面間隔値から決定する。ここで $d(A)$ が各指数の面間隔、 θ は回折角度で、 $E(\text{keV})$ は回折した X 線のエネルギーである。このようにして求めた KCl の格子定数を、報告されている KCl の圧縮曲線[2]と比較して圧力を決定する。AR-NE5C における実験では X 線ビームは $100\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ のスリットで絞られて試料に入射する。試料からの回折 X 線は回折角度 $2\theta = 6^\circ$ に置かれた Ge 半導体検出器で検出される。1 つの回折データ収集に必要な時間は 5 ~ 10 分である。

KCl は常温常圧下で岩塩型 (B1) 結晶構造をとっているが、他のアルカリハライドと同じように圧力によって塩化セシウム型 (B2) 構造に相転移する。KCl の場合その転移圧力は 2.0 GPa で、転移に際して 1 分子当たりの体積が約 13% と非常に大きく減少する特徴を持っている。

図 5 に常温常圧下での KCl の回折像を示した。横軸は回折 X 線のエネルギーで、縦軸が回折 X 線強度である。6 本の強いピークは面指数が (200) から (422) までの回折線で、B1 構造 KCl 試料の格子定数が $a = 6.293 \text{ \AA}$ と計算される。

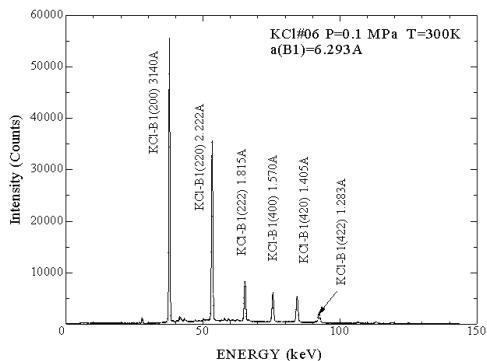


図 5 常温・常圧下での KCl の回折図形

この試料を 2 GPa まで加圧すると、相転移して

B2 構造になった高圧相のピークが出現する。図 6 は B1 相と B2 相が入り混じった共存状態で、B1 構造からの 5 本の回折線のほかに、B2 構造に起因する (110) から (331) まで 6 本の回折線が観測される。この共存状態での格子定数は、B1 相が $a = 6.072 \text{ \AA}$ 、B2 相が $a = 3.661 \text{ \AA}$ となり、分子モル当たりの体積は $33.70 \text{ cm}^3/\text{mol}$ と $29.55 \text{ cm}^3/\text{mol}$ で体積変化が 12.3% という値が得られる。

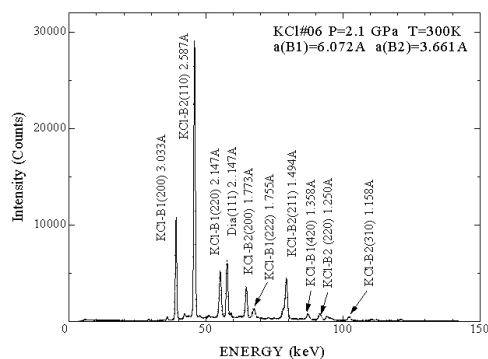


図 6 2.1 GPa での回折図形 (B1・B2 共存状態)

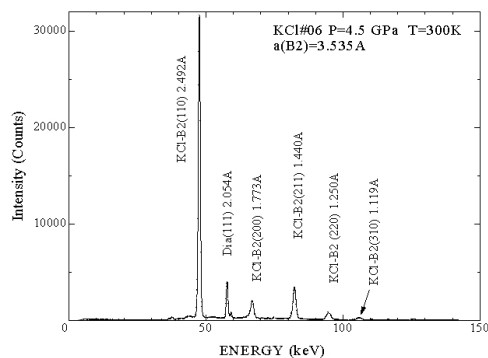


図 7 4.5 GPa における B2 相からの回折図形

更に加圧して 4.5 GPa になると、図 7 に示すように完全に B2 構造に転移し、KCl の回折線は全て B2 相からのもので指数付けが出来る。この圧力下で格子定数は $a = 3.534 \text{ \AA}$ となり、体積は 26.58 cc/mol と常圧のものから約 30% も減少している。更に今回の実験で得られた最高圧力である

20.1GPa では、格子は更に縮んで $a=3.34\text{\AA}$ 、体積は 22.44cc/mol という結果が得られた。この値は常圧のものに比較すると 59.7%まで縮んだことを示しており、約4割圧縮されたことを意味している。今後は体積が約半分になる 40GPa を目指して実験を行う予定である。

6 おわりに

このように、新型のドリッカーマーアンビル装置は当初の目標圧力には達していないものの、大きなトラブルなしに 1mm^3 の試料で 20GPa の圧力発生に成功している。アンビルの先端角度や先端径、それにインナー・シリンダーの形状や内径など、最適な形状を見いだすことで、既存の高圧装置を凌ぐ性能を発揮することが出来るものと考えている。

謝辞

この研究は 15, 16 年度科研費基板研究 B (15340082) によって行われた。

(*1)自然界に ^{40}K は 0.01%存在している。特に花崗岩やコンクリートには K が多く含まれているため、建物の中ではバックグラウンドきわめて高くなる。

参考文献

- [1] 望月優子、私信。
- [2] D.Walker *et. al.*, *Am. Miner.*, **87**, 805 (2002).
(2007. 12. 12 受理, 2007. 12. 12 掲載決定)