

九州大学中央分析センター

26

# センター ニュース

平成元年 9 月

## 目 次

分析機器解説シリーズ (26) . . . . .	1
超高压物性測定装置	
第 7 回中央分析センター講演会報告 . . . . .	6
お 知 ら せ . . . . .	6

## 分析機器解説シリーズ(26) 超 高 圧 物 性 測 定 装 置

総合理工学研究科 桑 野 範 之

### 1. はじめに

物質の相状態は、簡単な状態方程式を見てもわかるように、その物質の組成、温度、圧力に依存する。物質の状態は一般に組成と温度の関係の関数として与えられることが多いが、圧力も温度と同様に重要な変数である。物質の中には、温度を変えてもあまり状態変化を示さないが、圧力を加えていくと徐々に結晶構造を変えていくものがある。(もちろん、その逆もある)また、物性の圧力変化から物質の電子構造などに関する情報が得られる場合も多い。いずれにしても高圧力技術が物性研究のための重要な手段の1つであることはいうまでもない。

標題にかかげた“超高压”の範囲を、1GPa ( 1GPa = 10kbar 1万気圧 )以上とする。上限の方は用いる装置と実験者の技術(それと多分に運による)に依存する。この範囲の高圧力下で物性値を測定する装置には多くの種類があるが、ここでは中央分析センター(筑紫地区)に設置されている超高压物性測定装置について紹介する。

### 2. 超高压物性測定装置

“超高压物性測定装置”は高圧力下における結晶構造変化をX線回折法で調べるためのもので、高圧発生装置であるダイヤモンドアンビルセルと圧力測定装置から成っている。

#### (1) ダイヤモンドアンビルセル ( diamond - anvil - Cell )

高圧発生装置は高圧を発生させ、その圧力を保つ必要があるので、元来「密閉容器」である。一方、圧力下にある試料の物性を測定するためには容器内と外界とをつなぐ必要がある。すなわち線回折法を用いる場合は、X線を試料にあてて回折したX線を記録することができるように、容器に窓を設ける必要がある。「密閉」と「窓あけ」とを両立させるのは容易ではない。しかし、ダイヤモンドは硬くて圧縮応力に強く、しかも回折実験に用いる波長のX線に対しては透明に近いので、圧力発生のためのアンビル材と線用窓材の2役をこなすことができる。(何にでも欠点はある。これの欠点は、装飾用のブリリアントカットしたものを使うので値が高い!)ダイヤモンドアンビルセルには多くの型式があるが、いずれも一対のダイヤモンドが向かい合ってタングステンカーバイド製の台座にセットしてある。このダイヤモンド対の間に0.3mm程度の厚さのガスケット(孔径0.2~0.3mm)と試料を挟み、対間隔を押し狭めることで圧力を発生させる。このときの台座を移動させる方法によって、ネジ式、レバー式、クランプ式などに分類される。ネジ式は寸法が小さく手軽ではあるが、レバー式のはうが圧力の調整が容易であるなど、それぞれに特徴がある。

図1にアンビルセルの原理図とねじ式セルの断面図を示す。回折実験では通常、線は図1の上下方向から照射するが、紫外線や赤外線などはダイヤモンドの側面からあてる場合もある。

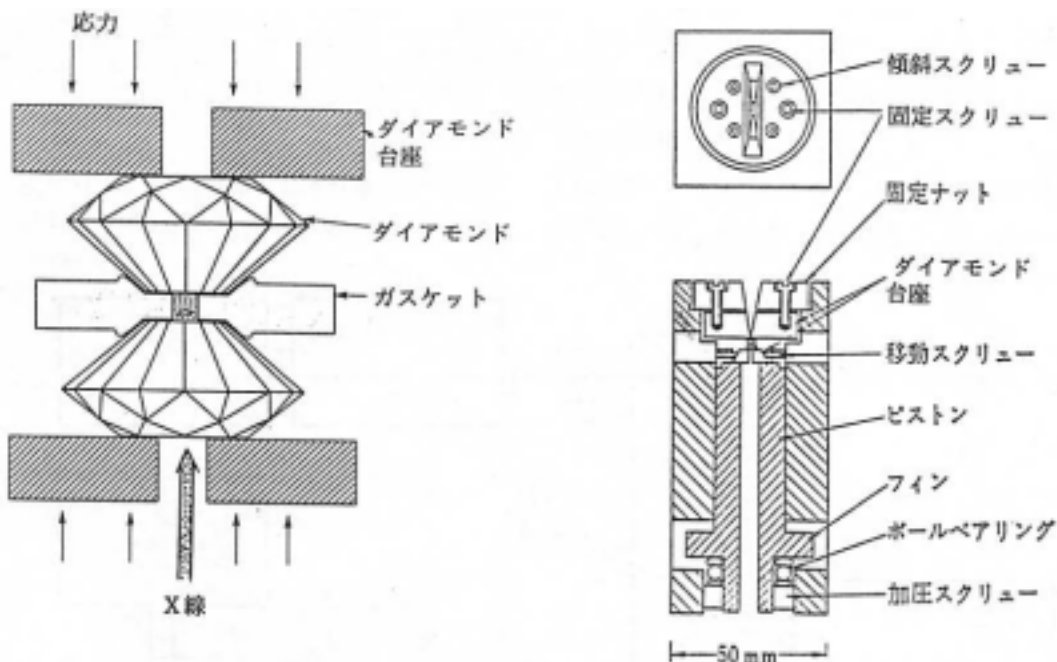


図1 ダイヤモンドアンビルの原理図と断面図（物性研タイプ）

圧力面が小さいほど発生できる圧力は大きいが、回折強度が観測できる試料の量とのかね合いで、圧力面は1mm 前後が標準である。ダイヤモンドアンビルで発生できる最大圧力は、理論的には100GPa 以上とも言われているが、実際に得られる圧力は、用いるガスケットの材質と寸法、圧力媒体の材質、実験者の技術の習熟度に強く依存する。例えば、試料と圧力媒体をガスケットに詰めるときに気泡がわずかでも入り込むと、高圧は得られない。また、ダイヤモンドの圧力面は干渉縞（ニュートンリングと同じ）を見ながら完全に平行にしておく必要がある。これが不完全であると、加圧中にガスケットがいびつに変形して破損したり、最悪の場合はダイヤモンドが割れてしまう。（困ったことに、どこまで圧力がかかるかは、ダイヤモンドが割れる直前までわからない）結局、通常得られる最大圧力は25～30GPa である。

## (2) 圧力測定装置

1GPa 以下の圧力発生装置など液体を圧力媒体とするものでは、パスカルの原理によって、試料とは別の場所で圧力を正確に測定できる。しかしながら、ダイヤモンドアンビルセルではそのような方法は用いることはできないので、どうしても試料位置での圧力を見積もる必要がある。簡易な方法としては標準試料の格子定数の変化からセル内の圧力を知ることでもできるが、この場合は何ら

かの方法でカメラ長の補正を行う必要がある。これに対して、ルビーの  $R_1$  蛍光波長が圧力に対してほとんど直線的に増加するのを利用すれば、正確にしかも短時間に圧力を測定することができる。圧力と波長の変化量の関係は多くの研究者<sup>1)-7)</sup>によって測定されている。Mao ら<sup>5)</sup>は Ag を標準物質として

$$P \text{ (GPa)} = A / B \{ (1 + \lambda / \lambda_0)^B - 1 \}$$

$$A = 0.1904, B = 7.664$$

を得ている。図 2 は中央分析センターに設置されている圧力測定装置の構成図である。『He - Cd レーザ』 + 『顕微鏡』 + 『分光器』 + 『フォトマル』 + 『レコーダー』から成っている。

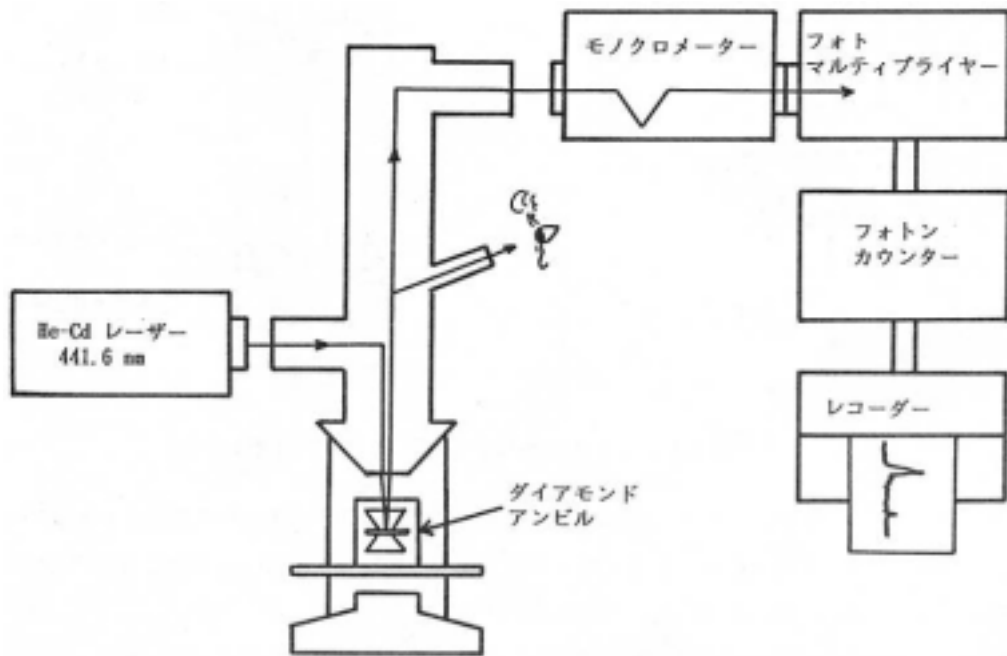


図 2 超高压物性測定装置の構成図

### 3. 実験方法

ガスケット（材質はステンレス鋼、スーパーアロイ、インコネルなど）の孔に粉末状の試料と標準試料およびルビーチップ（10 μm 程度）を圧力媒体と共に詰め、ダイヤモンドセルの間に挟み、圧力をかける。一旦うまく圧力がかかれば、後は通常のデバイーリングを撮影し、結晶構造解析を行えばよいが、実際には種々の技術的な問題が出てくる。例えば、格子定数を正確に求めるには正確なカメラ長の値が必要であるが、写実法を使う場合はフィルムの伸縮も問題となる。このような場合は、NaCl, KCl, CsCl などの内部標準試料を用いるとよい。セル内の圧力はルビー蛍光から分かるので、その圧力での格子定数の値<sup>8)9)</sup>からカメラ長を決めることができる。標準試料は回折線が未知試料となるべく重複しないものを選ぶことも重要である。しかし、圧力が増すと回折線位置

が移動して互いに重なって来ることもあるので、圧力領域によって標準試料を変えるなどの工夫も必要である。

ダイヤモンドアンビルセルではその構造上どうしても一軸圧縮となりやすい傾向がある。これを防ぐには、高圧下でも固体になりやすく、また固体状態でも内部摩擦係数が小さい圧力媒体を採用する、ガスケットの寸法や試料の量を適切なものにするなどの注意が必要である。因みに、圧力媒体として、流動パラフィン、シリコン、AgClなどが使用されている。メタノール・エタノール（4：1）混液は10.4GPaまで液体状態を保つので理想的な圧力媒体であるが、常圧での流動性がよすぎるためこの目的のためには使いにくい。一方、データ解析法に工夫をこらして、一軸圧縮の影響を除く試みもなされている。<sup>10)11)</sup>

#### 4. 実験結果

図3はGeBiにおける原子体積の圧力依存性<sup>12)</sup>を示したものである。約13GPa付近で不連続に変化しているが、これはNaCl - CsCl格子転移に伴う変化である。このような転移はCeの4f電子の特異性に関連したものであり、希土類化合物の物性を研究する上で興味深い実験結果である。

#### 5. おわりに

ここでは、超高圧物性測定装置の概略を紹介した。この装置では常温でのみ測定可能であるが、低温あるいは高温用のダイヤモンドアンビルセルも考案されて

いる。これについては、Jayaraman<sup>13)</sup>の解説が参考になる。また、回折X線の計測も、円形スリットとSSDを組み合わせてエネルギー分散方式で行う試み<sup>14)</sup>もなされている。この他、目的によって種々の加圧装置が用いられている。例えば、電気抵抗測定にはダイヤモンドアンビル以外にピストン・シリンダー式アンビルやブリッジマンアンビルなどがよく利用されている。また、かなり大型の装置になるが、できるだけ静水圧が得られるように3方向から圧力をかけることができるキュービックアンビルなどが考案されている。つくば（筑波）にある高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設には、800 で13GPa、2000 で5GPaまで発生できるキュービックアンビル型加圧装置（Max80）が共同利用に供せられている。金属・無機化合物の高圧相については、少し古いが日本

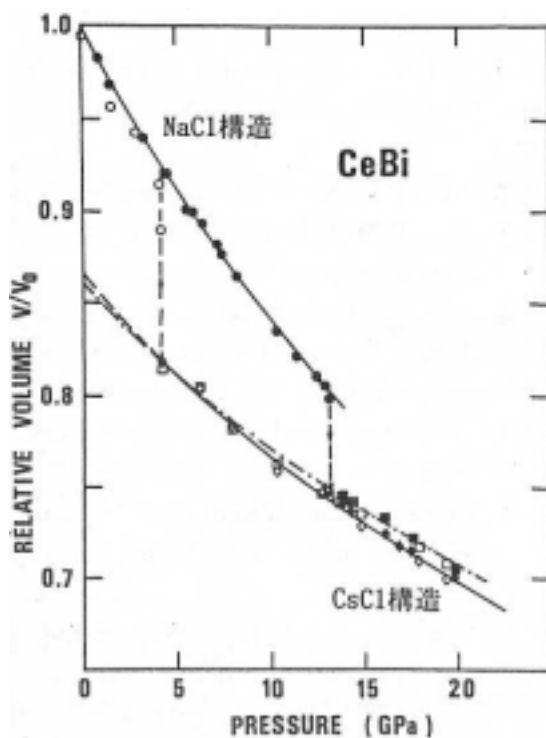


図3 CeBiの原子体積の圧力変化<sup>12)</sup>

金属学会会報や日本結晶学会誌掲載の収録<sup>15)-19)</sup>が参考となる。種々の高圧相、実験方法、解析方法については、箕村によるテキスト<sup>20)</sup>が詳しい。

線回折実験は、原理は比較的簡単であるが、一般に幾分“伝統的”な技術を必要とするところがある。ある種の分析装置のようにルーティンワークで誰がやっても同じ値が出て来るというわけにはいかず、試料のセットのしかたや軸合わせなどちょっとしたことで得られる精度が大きく変わってくる。また、それぞれの実験内容に最適になるように、実験者が各自装置を組み上げて行く必要がある場合も多い。結局、じっくり腰を落着けて取り組む他はない。

## 参 考 文 献

- 1) J. D. Barnett, S. Block and G. J. Piermarini : Rev. Sci. Instrum., 44 (1973), 1.
- 2) G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett and R. A. Forman : J. Appl. Phys., 46 (1975), 2774.
- 3) G. J. Piermarini and S. Block : Rev. Sci. Instrum., 46 (1975), 973.
- 4) H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner and D. J. Steinberg : J. Appl. Phys., 49(1978), 3276.
- 5) H. K. Mao, J. Xu and P. M. Bell : J. Geophys. Res. Jamieson Volume (1985)
- 6) D. L. Heiz and R. Jeanloz : J. Appl. Phys., 55 (1984), 885.
- 7) P. M. Bell, J. Xu and H. K. Mao : Proc. 4th Topical Conf. Shock Wave Condensed Matter, Ed., Y. M. Gupta, Plenum (1986)
- 8) D. L. Decker : J. Appl. Phys., 37 (1966), 5012.
- 9) D. L. Decker : J. Appl. Phys., 42 (1971), 3239.
- 10) G. L. Kinsland : High Temp. High Pressures, 10(1978), 627, & 651.
- 11) I. Vedel, A. -M. Redon, J. M. Mignot and J. M. Leger : J. Phys. F, (Metal Phys.), 17 (1987), 849.
- 12) J. M. Leger, K. Oki, J. Rossat-Mignod and O. Vogt : J. Physique, 46 (1985), 889.
- 13) A. Jayaraman : Rev. Sci. Instrum., 57 (1986), 1013.
- 14) 八木健彦、鈴木敏彦、秋本俊一：第25回高圧討論会講演要旨（筑波），（1984）p.100.
- 15) 金子武次郎、三浦成人：日本金属学会会報、8（1969）、473.
- 16) 金子武次郎、三浦成人、大橋正義、阿部峻也：日本金属学会会報、9（1970）、231.
- 17) 特集“高圧力と金属学”：日本金属学会会報、10（1971）、No. 6
- 18) 岩崎 博：日本金属学会会報、13（1974）、37.
- 19) 岩崎 博：日本結晶学会誌、25（1983）、187.
- 20) 箕村 茂 編：“超高压”共立出版(株)、1988.

## 第7回中央分析センター講演会報告

中央分析センター第7回講演会が平成元年3月22日(水)筑紫地区共通管理棟大会議室にて、午後3時より開催されました。講演は機能研・又賀駿太郎助教授による「芳香環が縮環したピシクロケトン-かたちと動き」および、理学部(物理)間瀬正一教授による「超音波及び輸送現象を手段とする高温超伝導体の研究:特に超伝導機構について」でした。又賀助教授は有機化合物の分子設計から合成並びにその同定のおもしろさ・醍醐味をわかりやすく説明されました。一方、間瀬教授は高温超伝導体研究の現状並びに九大での超音波を手段とした研究をもとにした超伝導機構の提唱など広範囲にわたって総括されました。

座長を加藤昭夫・中央分析センター長、理学部(基礎情報)の青峰陸文教授にお願いし、活発な質疑応答が行なわれました。講演内容はセンター報告に掲載しますので、御期待下さい。

### お 知 ら せ

#### (1) センターにおける放射線取扱者の登録について

センターの 線装置(蛍光 線分析装置、エネルギー分散型 線回折装置、島津X線回折計および集中法粉末 線回折計)の使用予定者は各部局庶務掛において、放射線同位元素等取扱者登録の申請を行なって下さい。

#### (2) 集中法粉末X線回折計のデータ保存について

集中法粉末 線回折計のデータをフロッピーディスクに保存し、各ユーザーが持ち帰る事が可能になりました。また、パソコンを利用しデータのグラフィック化、スケールの変更が自由に来るようになりました。拡張ラムディスク、数値演算プロセッサを搭載のPC9801(NEC)もしくはPC-286(エプソン)をお持ちの研究室は各研究室でピークプロファイルの拡大・縮小が出来ます。(この事は、中央分析センターでも可能です。)このためのソフトは理学部物理教室の阿知波助教授の御厚意により、分析センター用としていただき、保管しております。

言語はMS フォートラン(フォートラン4)を使用しておりますので、この方面の知識が必要です。詳しくは、中央分析センター職員にお尋ね下さい。