

重希土類三二硫化物 Ln_2S_3 (Ln=Yb, Lu)の高温高压合成

著者	金澤 昌俊
学位名	博士(工学)
学位の種類	課程博士
報告番号	甲第409号
研究科・専攻	工学専攻・先端情報電子工学コース
学位授与年月日	2018-03-23
URL	http://hdl.handle.net/10258/00009630

平成 29 年度

博士学位論文

題目

重希土類三二硫化物

Ln_2S_3 (Ln = Yb, Lu) の高温高压合成

提出者

室蘭工業大学大学院
工学研究科 博士後期課程
工学専攻
先端情報電子工学コース
強相関電子物性研究室

平成 26 年 4 月入学
学籍番号 14096006

金澤 昌俊

提出年月日

平成 30 年 3 月 23 日

目次

1章 序論

1.1 希土類三二硫化物 Ln_2S_3 の物性	1
1.2 γ - Ln_2S_3 の合成	2
1.3 先行研究で作成された温度圧力相図	3
1.4 本研究の指針	6
1.4 本研究の目的	7

2章 実験方法

2.1 出発物質の合成	8
2.2 高温高压合成法	9
2.2.1 DIA型高压発生装置(UHP-500)	10
2.2.2 川井式二段アンビル型高压発生装置(UHP-1500)	13
2.2.3 斜面駆動式高压発生装置(700tonプレス)	16
2.3 粉末X線回折	20
2.3.1 粉末X線回折法の原理	20
2.3.2 粉末X線回折装置	20
2.4 高压下粉末X線回折実験	23
2.4.1 軌道放射光 (SR)	23
2.4.2 ダイヤモンドアンビルセル (DAC)	24
2.4.3 圧力媒体	27
2.4.4 イメージングプレート (IP)	28
2.4.5 ルビー蛍光法	29
2.4.6 高压下X線回折実験の手順	29
2.4.7 状態方程式	33
2.5 高温高压下その場観察実験	35
2.5.1 軌道放射光白色X線	35
2.5.2 高温高压下放射光X線その場観察	36
2.5.3 高温高压発生装置(MAX-80)	37
2.5.3.1 装置概要	37
2.5.3.2 6-6二段加圧方式	38
2.5.3.3 圧力セルアセンブリの改良について	42
2.5.4 高温高压発生装置(SPEED-1500)	50

2.6 物性測定	53
2.6.1 電気抵抗率の測定	53
2.6.1.1 電気抵抗率の測定原理	53
2.6.1.2 電気抵抗率測定装置	53
2.6.1.3 サンプルング	53
2.6.1.4 温度制御原理と測定装置	55
2.6.1.5 測定手順	58
2.6.2 比熱の測定	60
2.6.2.1 比熱の定義	60
2.6.2.2 比熱の測定方法	60
2.6.3 磁化率の測定	62
2.6.3.1 磁化率の定義	62
2.6.3.2 SQUIDの概要	62
2.6.3.3 SQUID磁化率測定方法	63
3章 実験結果と考察	
3.1 出発物質の試料評価	65
3.2 Yb_2S_3 の温度圧力相図と試料合成	68
3.2.1 出発物質に $\zeta\text{-Yb}_2\text{S}_3$ を用いた Yb_2S_3 その場観察実験	68
3.2.2 出発物質に元素を用いた Yb_2S_3 その場観察実験	82
3.2.3 Yb_2S_3 温度圧力相図	86
3.2.4 Yb_2S_3 高温高圧合成と試料評価	88
3.3 Lu_2S_3 温度圧力相図と試料合成	91
3.3.1 $\zeta\text{-Lu}_2\text{S}_3$ 高圧下粉末X線回折	91
3.3.2 出発物質に $\zeta\text{-Lu}_2\text{S}_3$ を用いたその場観察実験	93
3.3.3 出発物質に $\zeta\text{-Lu}_2\text{S}_3$ を用いた Lu_2S_3 温度圧力相図	103
3.3.4 出発物質に元素を用いた Lu_2S_3 温度圧力相図と試料評価	104
3.4 物性測定実験	106
3.4.1 電気抵抗測定	106
3.4.2 Yb_2S_3 磁化率測定	108
3.4.3 比熱の温度依存性	110
まとめと今後の展望	112
参考文献	113
謝辞	114

1章 序論

1.1 希土類三二硫化物 Ln_2S_3 の物性

希土類三二硫化物は一般式を Ln_2S_3 と表す。ここで、 Ln には希土類元素が含まれ、 S は硫黄である(以下 Ln_2S_3 と示す)。 Ln_2S_3 は大きな特徴として、合成条件によって数種類の結晶構造が得られることが Range らによって明らかとなっている[1]。本研究ではその中でも立方晶を有し、 Ln サイトの配位数が 8 をとる γ 相に着目している。 γ 相は Th_3P_4 構造をとり、希土類元素と硫黄の組成比が $LnS_{1.5}$ の場合希土類サイトの占有率は $11/12$ である。つまり単位格子ごとに希土類サイトは $1/12$ の空隙を有している。この空隙サイトには希土類を充填することが可能で、これにより γ 相の組成比 $LnS_{1.5} \sim LnS_{1.33}$ の範囲で非化学量論をとることができる。このことは物性にも大きく影響を与える。組成比が $LnS_{1.5}$ の場合は電氣的に中性であり、キャリアはほぼ存在せず電気抵抗のように高い値を示す。しかし、組成比が非化学量論になると Ln イオンが増えることで半導体内の電子が増加し n 型半導体となり、電気抵抗値は大きく低下する。このように Th_3P_4 構造は物性にも特異な性質をもたらす。融点が高いことから熱電変換材料への応用に向けた研究がおこなわれている[2, 3]。また、化学量論の γ 相はバンドギャップが $2.5 \sim 2.8$ と大きく、ワイドギャップ半導体としての特徴をもつ[4]。これらより、 γ - Ln_2S_3 は熱電変換材料から光学材料と幅広い応用が期待されている[2,3,4]。特に重希土類ルテチウムを含む Lu_2S_3 は先行研究において、常圧で合成された ϵ - Lu_2S_3 がセリウムをドーピングすることにより、PET 装置などに使われる高感度シンチレータ(γ 線検出装置)として高い性能を持つことが報告された[5]。しかし ϵ 相は菱面体晶をとり、光学的異方性を有しているためシンチレーション光が散乱されて性能の低下の要因となっている。そこで立方晶 γ 相を有する γ - Lu_2S_3 を合成することが出来れば光学的異方性が解消され、さらなる性能の向上が期待される。このように、 γ - Lu_2S_3 が合成されれば、工学の発展に大きく寄与できると考えられる。

1.2 γ - Ln_2S_3 の合成

先行研究において、主に La や Nd といった軽希土類含む γ 相や他の相について、単一相の合成法が確立されており、物性測定の報告も盛んにおこなわれている。合成方法としては単結晶の育成[3,4]や、希土類の酸化物をガスによる硫化処理を行った後、ホットプレスや SPS を用いた焼結などが挙げられる[2]。しかし、重希土類を含む γ 相に関しては単一相の合成方法は確立されておらずほぼ物性測定などがなされていないのが現状である。

先行研究において γ - Lu_2S_3 は、常圧では合成されず、高温高压合成による合成例が報告されている。しかし、単一相試料が合成されたという報告はない。 γ - Lu_2S_3 は先行研究において、7.7GPa, 2000°Cで、全試料の50%が転移したという報告がある[6]。また、 γ - Yb_2S_3 も先行研究において合成が報告され、圧力3GPa, 温度1200°C以上で見られているが、物性測定などの報告はない[7,8]。一般的に希土類硫化物系の単一相試料を合成することはきわめて困難である。理由は3つあり、一つ目は先に示した通り希土類三二硫化物は同じ組成比でも複数の結晶構造が存在する点である。これは、温度圧力条件により、複数の結晶構造を有するということを意味する。二つ目は、希土類硫化物が酸化されやすい点である。三つめは、希土類の二元型に多くの化合物が存在する点である。以上のことから、目的の相の合成は困難であり、合成のためには最適な条件で行う必要がある。最適な条件の探索のためには、合成条件を示す温度圧力相図の作成が不可欠である。先行研究で得られている温度圧力相図は次の項目で示す。

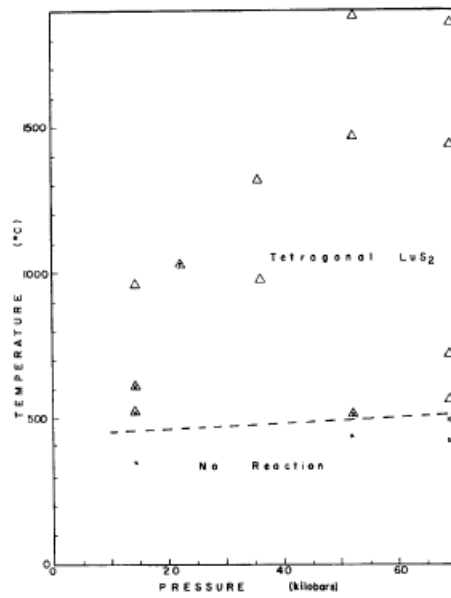
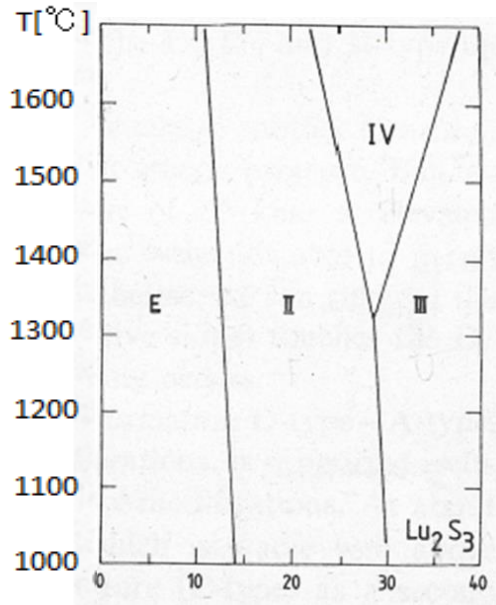
また、特に γ - Lu_2S_3 に対しては、室温高压下での研究報告もある。Grezechnik はダイヤモンドアンビルを用いた室温高压下の X 線回折実験により、 ϵ - Lu_2S_3 を出発物質として、5~7GPa 下で γ 相に構造変化し、減圧時に ϵ 相に戻るという可逆変化が起こると報告した[9]。また、Cunningham らはこの構造変化に着目し、Ce をドーブした ϵ - Lu_2S_3 単結晶を10GPa まで加圧し、高温高压下での発光特性を報告した[10]。このように複数の研究者によって室温高压下での ϵ 相から γ 相への構造変化が報告され、部分的な光学測定も行われている。

1.3 先行研究で作成された温度圧力相図

先行研究において温度圧力相図は部分的なものが示されている。Fig.1.3.1, 図 1.3.2 はそれぞれ Lu_2S_3 および Yb_2S_3 の先行研究により明らかになっている温度圧力相図である。また, Table.1 に先行研究で高温高压合成で見られた相の結晶構造の一覧を示す。先行研究において, Lu_2S_3 の温度圧力相図は出発物質に常圧で合成した $\epsilon\text{-Lu}_2\text{S}_3$ 及び混合元素粉末を用いたものについて調べられている。特に出発物質に e 相を用いたものについては複数の高温高压相が合成され, 1.4GPa, 1000°C以上の範囲では斜方晶であるII相(F相)が合成され, 3GPa, 1000°C以上ではIII相(U相)が合成され, 3GPaの1400°C以上の高温領域ではIV相(H相)が見られた[1]。また, 元素を出発物質としたものでは広い範囲で LuS_2 が見られたと報告されている[6]。また, Yb_2S_3 についても同様に $\epsilon\text{-Yb}_2\text{S}_3$ と元素混合粉末を用いた相図が作成されており, $\epsilon\text{-Yb}_2\text{S}_3$ を用いたものについては 0.6GPa, 1000°C以上で d 相が合成され, 同温度 1.1GPa 以上でII相(F相)が合成され, 2.4GPa 以上でIII相(U相)が合成されたという報告が挙げられるほか[1], 元素を出発物質としたものについては 3GPa 以上の広い範囲で $\text{YbS}_{1.7}$ (空間群 $P\text{-}4b2$, LuS_2 と同様の結晶構造の物質)が合成され, 3GPa, 1200°C以上で γ 相が合成されたほか, $\text{YbS}_{1.7}$ (空間群 $P\text{-}4nmm$), YbS が合成された報告がある[8]。

Table.1 Ln_2S_3 のとりうる結晶構造

記号	結晶構造	空間群	Ln サイトの配位数	代表的な結晶
ε	菱面体晶	$R\bar{3}c$	6	Al_2O_3
δ	単斜晶	$P2_1/m$	7, 6	Ho_2S_3
F	単斜晶	$P2_1/m$	8, 7, 6	Th_2S_3
U	斜方晶	$Pnma$	6, 8	U_2S_3
H	斜方晶	$Pnma$	6, 8	$NdYbS_3$
γ	立方晶	$I\bar{4}3d$	8	Th_3P_4



1.3.1 先行研究で得られている Lu_2S_3 の温度圧力相図。左は出発物質に $\epsilon\text{-Lu}_2\text{S}_3$ を用いた温度圧力相図。右は出発物質に混合元素粉末を用いた温度圧力相図。

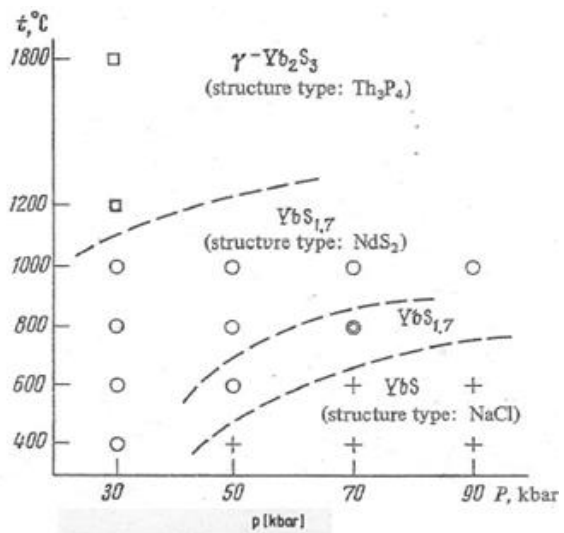
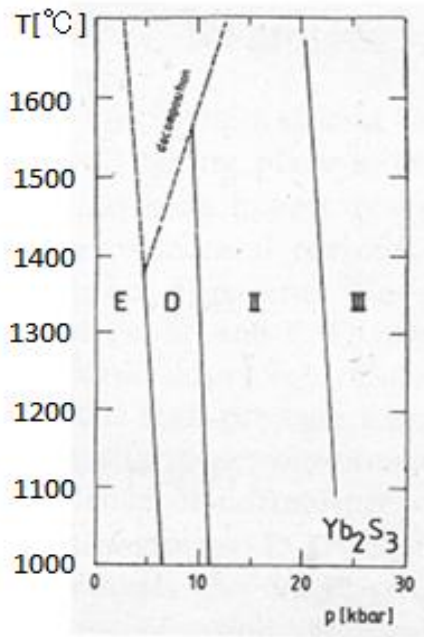


図 1.3.2 Yb_2S_3 の温度圧力相図。左は出発物質に $\epsilon\text{-Yb}_2\text{S}_3$ を用いた温度圧力相図。右は出発物質に混合元素粉末を用いた温度圧力相図。

1.4 本研究の指針

上述のように、先行研究では出発物質に ϵ 相、混合元素粉末を用いた γ 相の合成が試みられているが、単一相を得るには至っていない。また合成条件についても、 γ - Yb_2S_3 、 γ - Lu_2S_3 ともに詳細な条件は明らかとなっていない。単一相試料を得るためには、詳細な相図の作成が必要不可欠である。ここで先行研究における温度圧力相図を作成する方法について着目すると、高温高压合成を行い、合成した試料の試料評価をして相図に結果をプロットするという方法がとられていた。しかしこの方法では温度や圧力に対して離散的なデータしか得ることが出来ず、詳細な相図を作成することは困難である。また、詳細な相図を作成しようとするとき細かく条件を変えて数十回、数百回の高温高压合成をおこなわなければならない、きわめて大きく時間も労力も消費するため現実的とは言い難い。そこで本研究では、温度圧力相図の作成に高温高压下その場観察実験を用いることで効率的に詳細な温度圧力相図の作成ができるのではないかと考えた。高温高压下その場観察実験とは、試料の加圧し、加熱中の試料について、円形加速器より放出された強力な放射光X線を用いて観察する手法のことである。この手法を用いることで加熱、昇温中の試料を直接観察することが可能となるため、温度に対して連続的なデータを得ることができ、一回の実験で予言高压合成数十回分のデータを得ることが可能である。また、本研究では参照物質として Yb_2S_3 についても同様に温度圧力相図の作成を行った。先行研究において γ - Lu_2S_3 は、7.7GPa、2000°Cと、非常に高い温度、圧力条件において見られている。この条件はその場観察実験を行うには厳しい条件である。そこで先行研究で得られている ϵ - Yb_2S_3 と ϵ - Lu_2S_3 の相図を比較すると、高温高压下において同様の相が見られ、 Yb_2S_3 の方が低い圧力条件で合成されていることが分かる。また、 γ - Yb_2S_3 についても先行研究では3GPa、1300以上で見られており、これはその場観察実験が可能な条件である。そのため、 Yb_2S_3 の全体の温度圧力相図を作成することで γ - Yb_2S_3 の合成条件についてもある程度予想ができ、効率的に研究を行うことが可能であることが考えられる。本研究ではまず Yb_2S_3 の相図の作成を行い、その結果と Lu_2S_3 のその場観察実験の結果を基に、温度圧力相図を作成することで、 γ - Lu_2S_3 の合成条件をある程度絞り込むことに成功した。また、本研究では出発物質として室蘭工業大学の平井研究室で初めて単一相試料が合成された ζ 相を用いた[11]。 ζ 相を用いることで他では得られない新規の温度圧力相図を作成することができ、出発物質を変えることで、これまでに得られなかった単一相試料合成の可能性もある。

1.5 本研究の目的

。本研究ではでは Yb_2S_3 , Lu_2S_3 について出発物質に新規に合成された ζ 相と、元素混合粉末を用いてその場観察実験により詳細な温度圧力相図を作成し最適な合成条件を決定した後に、高温高压合成により γ 相の単一相試料を得ることを試みる。また、合成した試料に対して物性測定も行った。また、 ζ - Lu_2S_3 については高压下粉末 X 線回折実験をおこない、 ε - Lu_2S_3 で見られた γ 相への相転移が起こるかどうかの検証を行った。

2章 実験方法

2.1 出発物質の合成

出発物質には本学の平井研（材料合成学研究室）にて合成された ζ - Ln_2S_3 を用いた。出発物質の合成には CS_2 硫化法が用いられている。合成条件を表 2.1 に示す[12,13]。

表 2.1 ζ - Ln_2S_3 の合成条件

試料名	温度(°C)	硫化時間(min)
ζ - Lu_2S_3	900	360
ζ - Yb_2S_3	900	180

硫化装置の外観を図 2.1 に示す。試料を封入後合成中に酸化物の発生を防ぐため、装置内をアルゴン雰囲気にする。目標温度まで上昇させた後、 CS_2 をアルゴンに乗せて装置内にフローさせる。 CS_2 の流量は流量計により一定である。硫化時間中に目標温度を維持したのち、試料室内を徐冷する。

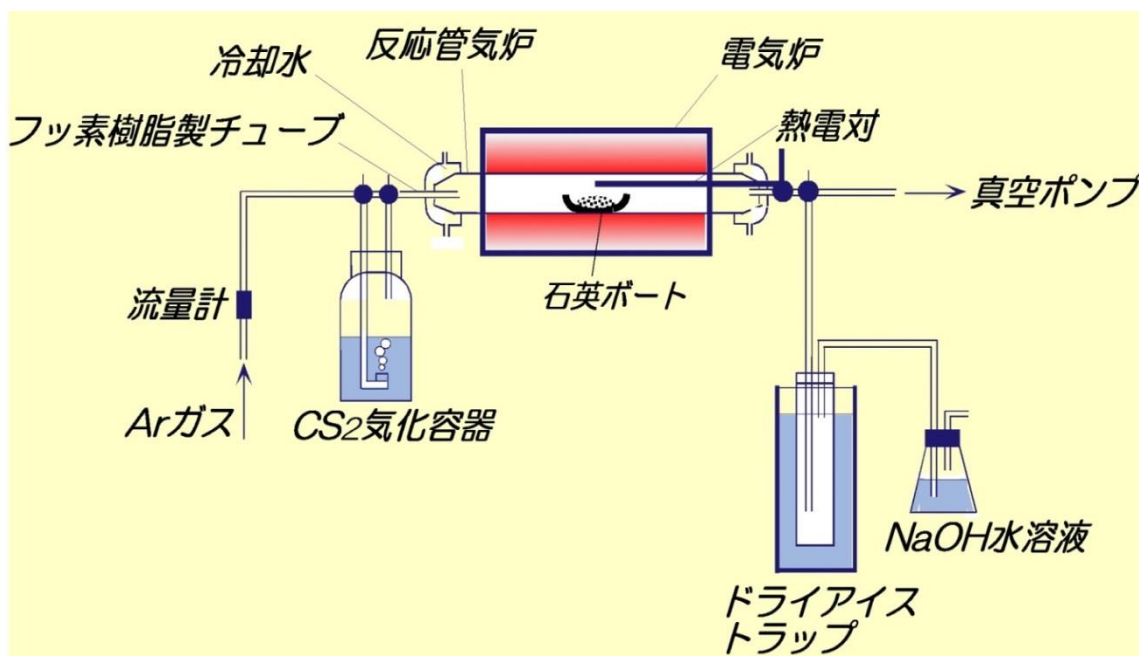


図 2.1 硫化装置外観図

2.2 高温高压合成法

高温高压合成の他の合成にはない特徴として、高压発生装置や使用しているアンビル等の実験条件によって、使用可能な温度、圧力範囲が限られるという特徴が挙げられる。本研究では温度圧力相図作成のために2GPから10GPaまでの圧力条件での実験が予想されるが、アンビルの特性からそれらを全て一つの加圧装置で網羅するのは難しい。そのため本研究では、複数の合成装置を合成条件によって使い分けた。表2.2に本研究で取り扱った合成装置と加圧方式、耐用できる条件を示す。加圧方式については、DIA加圧方式、川井式二段加圧方式、斜面駆動式高压発生方式の3種類に分けられる。本項ではすべての加圧装置について説明を行うのは冗長となるため、各加圧方式について1例として室工大、ISSPに設置されている装置について説明を行う。

表2.2 本研究で使用した加圧装置

加圧装置	加圧方式	設置場所	推奨圧力 [GPa]	最大温度 [°C]
UHP-500	DIA加圧方式 (6-6)	室工大	2~4	1600
Capricorn	DIA加圧方式 (6-6)	ISSP	6~7.7	1200
UHP-1500	川井型二段加圧 方式	室工大	4~6	1600
700tonプレス	斜面駆動式	ISSP	4~4.5	1600
Orange-1000	川井型二段加圧 方式	愛媛大 GRC	10	2000
Orange-3000	川井型二段加圧 方式	愛媛大 GRC	10	2000

2.2.1 DIA 型高圧発生装置（UHP-500）

図2.2.1に室蘭工業大学CRDセンターに設置されているDIA型高圧発生装置UHP-500の外観を示す。

DIAキュービックアンビル型高圧発生装置UHP-500は、立方体試料部(構成の詳細は図2.2.1の通りである)の各面を加圧するアンビル、アンビルを固定するアンビル台、そして上下ガイドブロックより構成されている。アンビルサイズ(TEL)は12mmである。上下のアンビル台は、それぞれ上下ガイドブロックに固定され、側面の4個のスライディングブロックは、上下ガイドブロックに固定された45°の傾斜面で摺動可能にセットされている。加圧には油圧制御システムを用いており、油圧によって下アンビル台が持ち上げられると、上下ガイドブロックに設置された45°の傾斜面により、その上下ガイドブロックの上下軸に相対して側面のアンビルが前進し、試料の入ったパイロフィライトキューブの6面に均等な圧力をかけることができる。

油圧制御システムについて、シリンダーはフレーム下部に取り付けられたガイドブロックを押し上げて加圧するプッシュアップ方式をとっている。最大使用圧力は70MPaであり、システムは、超高圧発生用シリンダーに対し、あらかじめ加圧、保持圧、減圧制御をパターンとして設定し、そのパターンに基づきシリンダーの圧力制御を行う形式となっている。

高圧の発生には、上下アンビルを電極とし、交流電流源を用いて試料内部のグラファイトヒーターに電流を流すことで試料内部のヒーターをジュール熱で加熱して温度を上昇させる仕組みとなっている。また、電流を流す上下以外の対向する2つのアンビルを、温度測定を目的とした熱電対用の電極として利用した。

図2.2.2に高圧合成に用いた圧力セルのアセンブリを示す。パイロフィライトは加工した後、1000°C、10時間加熱し、構造相転移が起きてピンク色になったものを使用した。焼いたパイロフィライトはわずかに大きくなるため、内部のパーツの寸法は焼いた後のパイロフィライトの大きさに合わせて作成した。例えばパイロフィライトの一辺が16.3mm、蓋とモリブデンディスクを封入するエンドミル部の深さが2.8mmと想定した場合、グラファイトヒーターの長さは10.7mm、外軽5.0mm内軽4.0mm、グラファイトふたは直径4.0mm厚さ1.0mm、BNカプセルの寸法は長さ8.7mm外軽4.0mm、内軽3.0mm、BNふたは直径3.0mm、厚さ1.0mmとなっている。還元剤として、試料はBN内に挿入したグラファイトスリーブ内に封入した。

ヒーターの上端と下端はモリブデンプレートに接触させており、それらはステンレスリングを通してアンビル面につながっている。熱電対は0.2φのPt-PtRh

熱電対を、絶縁のためのアルミナチューブに入れてグラファイトヒーターの側面に接する形で設置した。

出発物質をグラファイト内に封入する際は、グラファイト内の試料は複数回に分けて入れ、試料室内に入れてから丸い棒で押し固めることを繰り返した。試料室への酸素の混入を極力防ぐために、サンプリングはCRDに設置されているグローブボックス内で行った。

圧力セルを加圧装置に設置後、油圧ポンプによる下部ステージを上昇させて試料部を上下のラムに密着させた後、徐々に油圧をかけ目的の圧力まで上昇させて、その状態を保持する。その後、アンビルを電極としてステンレスリング、モリブデンプレートを通してグラファイトヒーターに交流電流を流し発熱させる。温度上昇は2分で100℃の割合で行った。

目的の温度になったら出力を一定としてその状態を保持する。この保持を行っている時間を保持時間と呼び、高温高压合成実験においては合成条件の一つとして考えている。熱電対によって測定した温度はサンプルの内容、グラファイトヒーターの変形具合、圧力条件グラファイトと熱電対との距離などによって大きく変化するため、熱電対による温度の測定のみでは再現性が乏しい。そのため試料の加熱温度を測定する際は加熱中のグラファイトにかかっている電力にも注目し、既知の電力と温度の相関関係も考慮した上で実験を行った。保持が終わったら、電流源の出力をゼロとして試料を室温まで急冷し減圧を行う。



図2.2.1 UHP500の外観

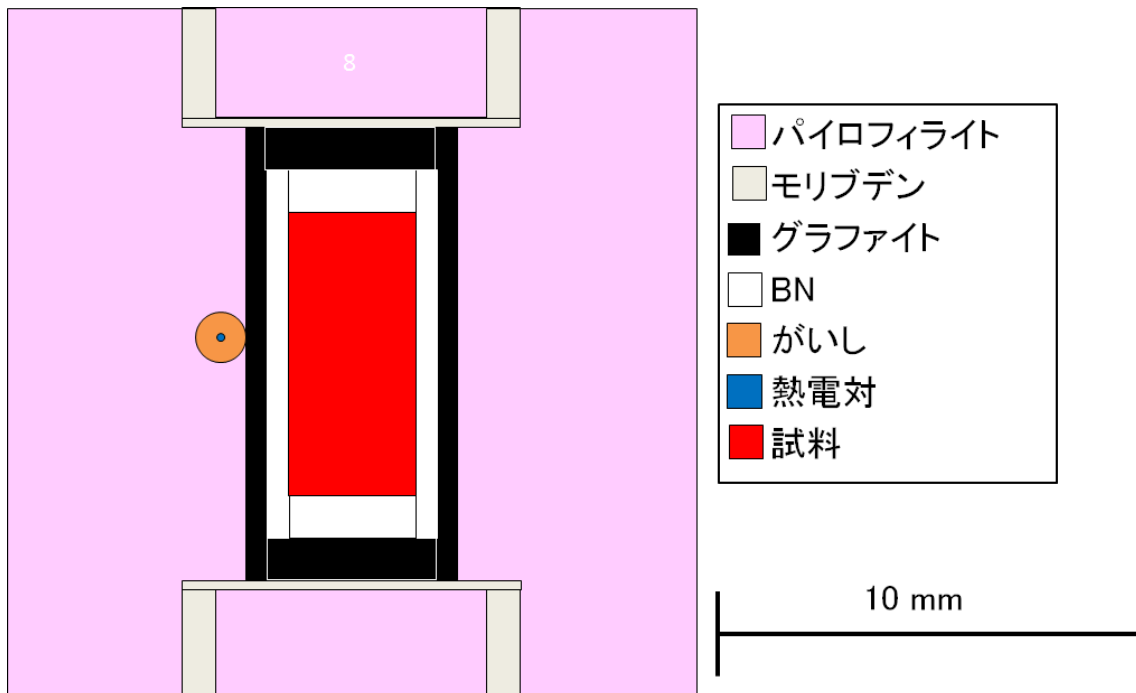


図2.2.2 UHP500で用いた圧力セルの寸法

2.2.2 川井式2段アンビル型高圧発生装置（UHP-1500）

川井式二段アンビル型高圧発生装置（UHP-1500）の外観を図2.2.3に示す。UHP-1500は上下のステージに置かれているガイドブロックと、8つのアンビルで構成されている。上ステージは固定されており、下ステージを油圧で押しあげることで加圧する。図2.2.4にアンビルの外観を示す。アンビルは立方体の角が(111)面で面取りされている形状であり、その面に8面体の圧媒体を設置して圧媒体の周囲を8つのアンビルで囲むように立方体をくみ上げて使用する。上下ガイドブロックはそれぞれ三つの面が45°の傾斜を持っており、ここにアンビルを設置することで、下ステージの押し上げによって生じた一軸の力を6方向に分散させ8個のアンビルに力を伝え、アンビルによって8方向から試料を加圧することができる。この方式により6方向から加圧する方式と比較して同体積の試料に対してより高い圧力を与えることができる。そのためUHP-1500は10GPaまで加圧することが出来る装置となっている。加熱は交流電流源とトランスを用いて、上下のガイドブロックを通してキュービックアンビルに電流を流して行う。ガイドブロックとキュービックアンビルの間はガラスエポキシによって絶縁されているため、導通させるアンビルとガイドブロックの間に銅箔を介して電流を流す。

図2.2.5にUHP-1500で使用する圧力セルの構成を示す。圧媒体にはマグネシア MgOの八面体を使用した。マグネシアは加工をし易くするためにエタノールに10分ほど付けた後に、試料を封入するために6.5mmの穴をあけ、穴と垂直な1辺の中心に1.0mmの穴をあけた。マグネシアはパイロフィライトと比較すると断熱性が悪いので、断熱性を補うために外径6.5mm、内径4.0mm、長さ14.7mmのジルコニアを穴の中に通し、アラルダイト接着剤で固定した。ジルコニアスリーブが固定したら、熱電対を通すためマグネシアにあけた穴からピンバイスを用いてジルコニアに1.0mmの穴をあけた。ジルコニアスリーブの内側にはヒーターとして外径4.0mm、内径3.2mmのグラファイトスリーブを入れた。グラファイトスリーブの内側にはエンドプラグとして、直径3.2mm、厚さ4.0mmのジルコニアの円柱を入れた。その間には外径3.2mm、内径2.2mm、長さ6.7mmのBNスリーブを入れ、その両端を厚さ1.0mmのBNディスクで塞いだ。試料はBNとの反応を防ぐため、外径2.2mm、内径1.5mm、長さ4.7mmのグラファイトカプセルの中に封入し、両端を厚さ1.0mmのグラファイトディスクで塞いだ。

合成手順に関してはUHP-500と同じであるので、2.2.1を参照して頂きたい。



図 2.2.3 UHP-1500 外観



図 2.2.4 二段目アンビル外観

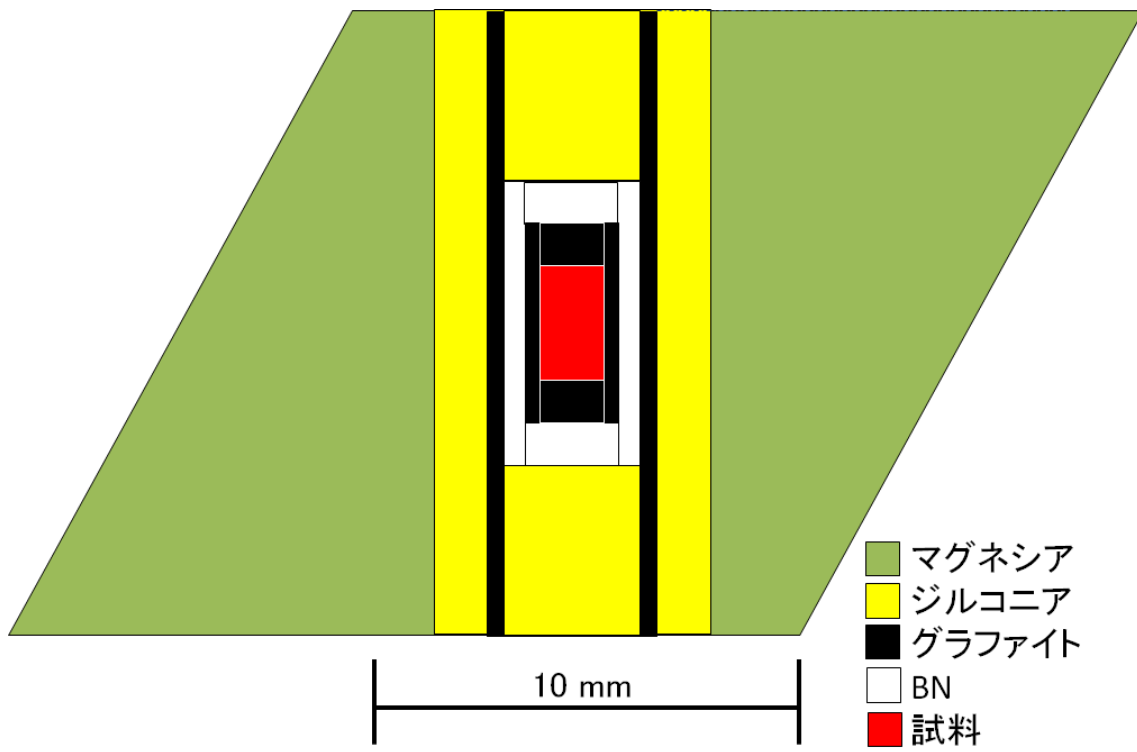


図 2.2.5 UHP-1500 圧力セルアセンブリ

2.2.3 斜面駆動式高圧発生装置(700ton プレス)

斜面駆動式キュービックアンビル型高圧発生装置(700ton プレス)の外観を図2.2.6, 概念図を2.2.7に示す。キュービックアンビル装置には上下ステージに各3個のタングステンカーバイド製アンビルが取り付けられている(図2.2.8, 図2.2.9)。上側ステージは固定されており, 下側ステージが油圧により昇降することで, 試料部を含むキューブを加圧している。この上下のアンビルは, ステージに対して45°の傾きを持って設置されており, 六つのアンビル面6方向から等しい圧力を加えることができる。アンビルトップの先端面積は16×16mm²であり, 約60mm³の試料を6.5GPaまでの圧力で高温高圧処理できる。

図2.2.10に高圧合成用パーツの組立図を示す。今回の実験での圧力媒体には, 一辺21mmのパイロフィライトを用いた。パイロフィライトは含有する水分を飛ばすため, 電気炉を用いて500°Cで30分程度加熱処理したものを使用した。高温発生にはヒーターとして円筒形のグラファイトを用い, 本実験ではその外径を6.1mm, 内径を5.5mmとした。その中に試料室として, 外径5.5mm内径4.5mmのチッ化ホウ素製(BN)の試料カプセルを入れる。グラファイトとBNには, BNと試料を詰めた後にそれぞれ厚さ1mmのふたをしてある。

ヒーターの上端と下端はモリブデンプレートに接触させており, それらはステンレスリングを通してアンビル面につながっている。内部温度の測定用として0.2φのPt-PtRh熱電対を使用した。

なお, 圧力媒体であるパイロフィライトは一つ一つ微妙にサイズが異なるため, グラファイトやBNなどの各パーツはパイロ毎に合うようにそれぞれ調整して作製した。



図2.2.6 斜面駆動式キュービックアンビル型高圧発生装置（全体像）

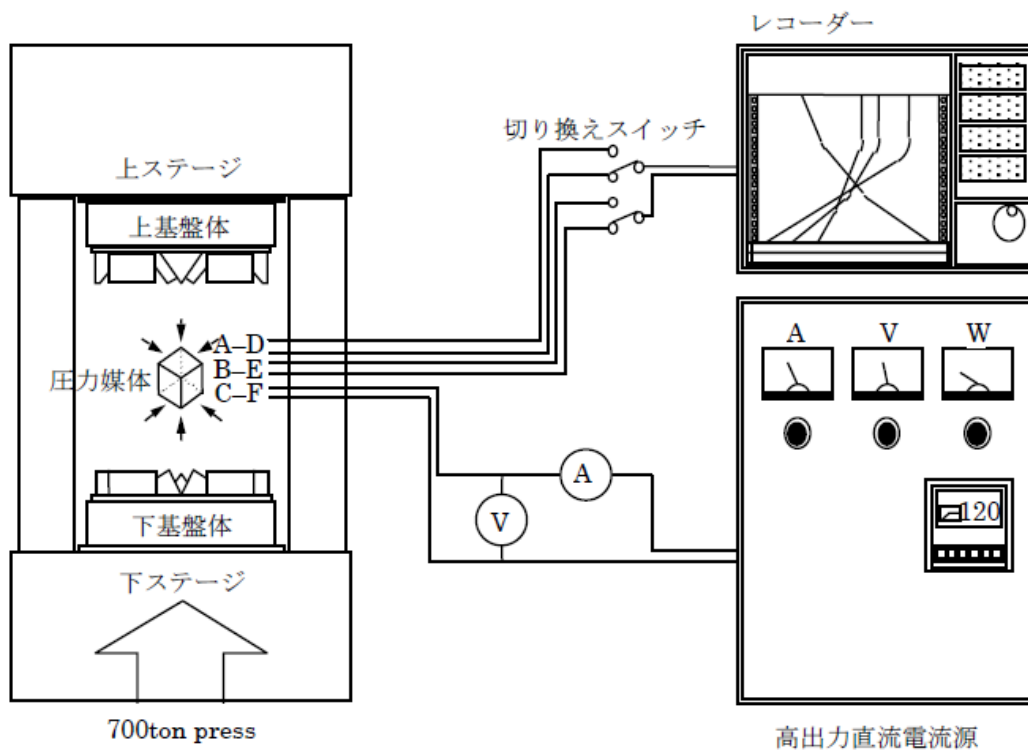


図2.2.7 斜面駆動式キュービックアンビル型高圧発生装置（概念図）



図2.2.8 上下ステージ各3個のタングステンカーバイト製アンビル



図2.2.9 下ステージ3個のタングステンカーバイト製アンビル

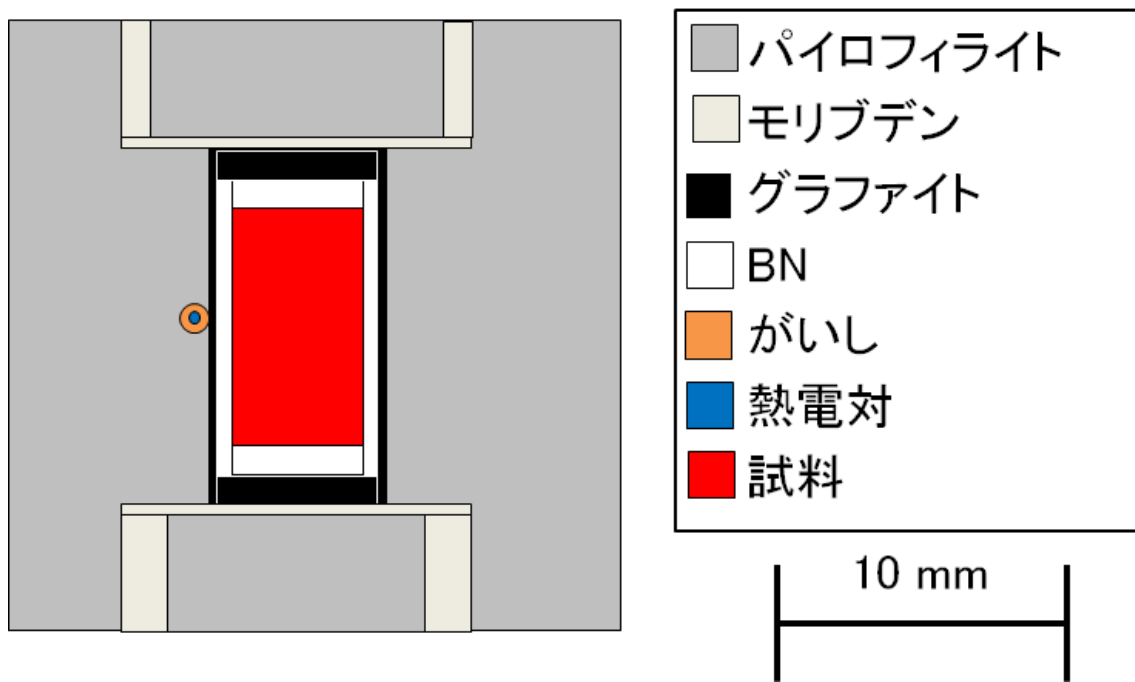


図 2.2.10 物性研 700ton プレスセルアセンブリ

2.3 X線回折

合成した物質の同定を行う方法として、本研究では粉末X線回折法を用いた。粉末試料のX線回折線として得られるパターンは、その物質により強度や角度が異なるので、物質の同定に際して純良な試料と不純物等を見極める手段として非常に有効である。

2.3.1 粉末X線回折法の原理

結晶を微視的に眺めた場合、ある面指数(hkl)をもった格子面が無数にあり、それがdという格子面間隔で並んでいると考えられる。dは一般に[Å]単位ではかれる大きさであり、X線の波長と同じオーダーである。このことから、結晶はX線に対して回折格子の役割を果たすので、(2.2.1)式のブラッグの条件式を用いてX線の干渉による波が強められる条件を求めることができる。

$$2d\sin\theta = m\lambda \quad (2.3.1)$$

ここで、mは整数、λはX線の波長、θは格子面に対するX線の入射角である。また、回折線の方法は、図2.2.1(a)に示すように入射X線に対して2θの角度をなし、この2θを回折角と呼んでいる。

粉末となった結晶粒子は入射X線に対して無秩序な方向をとった小さな単結晶とみなすことができ、どの格子面も入射X線に対して回折条件を満たす角度を持っている。このため、図2.2-1(b)のように回折したX線は $90^\circ < 2\theta$ のときは半頂角が2θの、また $90^\circ > 2\theta$ のときは半頂角が $2\theta - 180^\circ$ の円錐の母線に沿って進む。半頂角2θは面指数によって異なるので、粉末による回折X線は多数の同心円錐の母線を形成することとなる。このような円錐を円筒状のフィルム(イメージングプレート)で受けると入射X線の位置を中心とする同心円錐状の回折模様(デバイシユラー環)が得られる。このデバイシユラー環の回折模様の強度を周回積分したものを、2θの関数として記録することでX線回折結果が得られる。

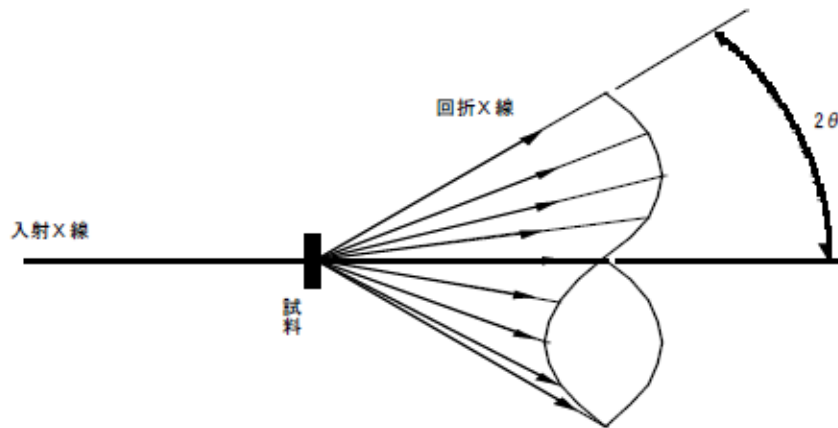
2.3.2 粉末X線回折装置

図2.2.2に本研究で使用した湾曲IPX線回折装置(RINT RAPID II)の概要図を示す。これらは、X線発生装置、角度2θを図るためのゴニオメータ、X線情報を検出するイメージングプレートおよび装置を制御する制御回路部からなっている。さらに、ゴニオメータ部の概略図を図2.2.3に示す。X線管球から発生するX線はコリメータで絞られ測定部に照射され、そしてω軸とφ軸が回転させることでバルクの試料でも任意の微小部分に対してX線回折パターンを得ることが可能である。

また、表 2.2.1, 2.2.2 に X 線とゴニオメータの測定条件を示す。



(a) 1つの結晶による回折



(b) 粉末による回折

図 2.3.1 結晶の X 線解析

表 2.3.1 X 線条件

線源	Co ($\lambda=1.788970 \text{ \AA}$)
管電圧/管電流	40kV, 40mA
照射時間	5~10min
コリメータ	0.3mm

表 2.3.2 ゴニオメータ条件

アタッチメントステージ	手動XYステージ
試料ホルダー	小型反射
ω 軸	固定、位置;20
ϕ 軸	回転、位置;360、速度;10 deg/sec

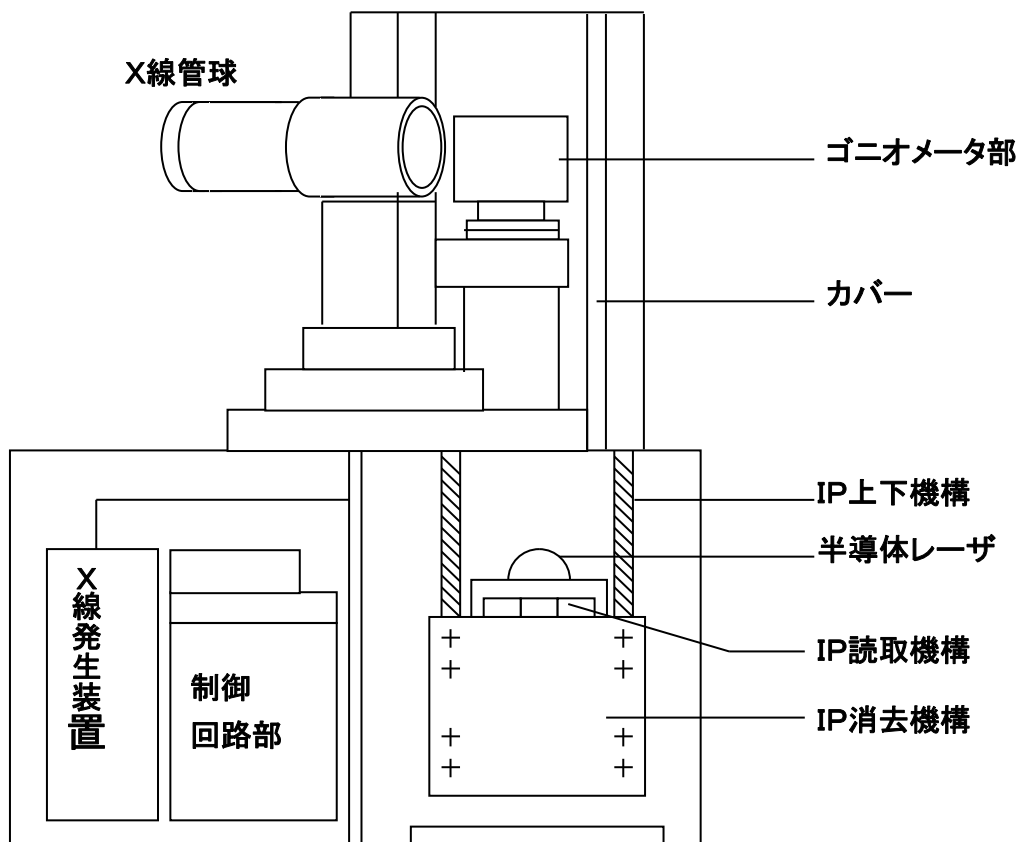


図 2.3.2 X線装置の概略図

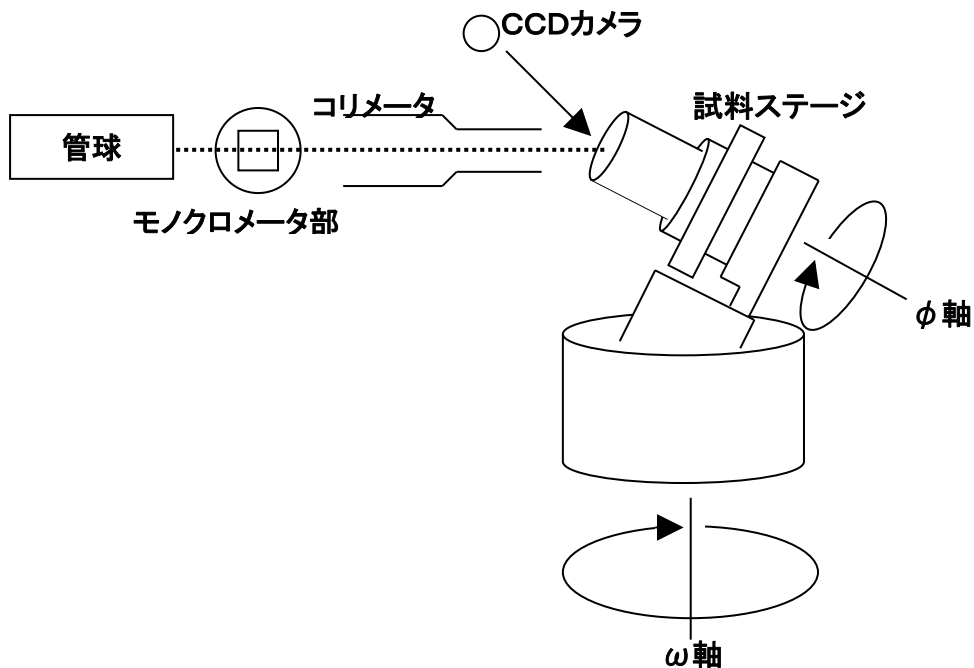


図 2.3.3 ゴニオメータ部の概略図

2.4 高圧下粉末 X 線回折実験

本研究で行った高圧下粉末 X 線回折実験では、圧力発生装置にダイヤモンドアンビルセル (DAC : Diamond Anvil Cell), 検出器にはイメージングプレート (IP : Imaging Plate), 圧力の決定にはルビー蛍光法を使用して, 1atm~10GPa までの圧力について実験を行った。DAC を使用した高圧下粉末 X 線回折は測定する試料の量がごく少量であることから, 強度の強い X 線が必要であるため, 本研究では, 茨城県のつくば市にある高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のフォトン・ファクトリー (PF) ビームライン (BL) 18C で実験を行った。ここでは, 一般に使われる管球の X 線よりも遥かに強度の強い軌道放射光 (SR : Synchrotron orbital Radiation) を用いた実験が可能である。

2.4.1 軌道放射光 (SR)

軌道放射光 (SR) は, 高エネルギー円形加速器によって発生する電磁波である。高エネルギー円形加速器とは, 予備加速させた荷電粒子を円形の閉軌道に打ち込んで高周波電場で加速させる装置のことである。電子を閉軌道に閉じ込め 360° 回すためには電子の軌道を曲げる必要がある。そこで, 偏向磁石を軌道に沿って配置し, この磁場によるローレンツ力で電子の軌道を曲げ, 円軌道を形成する。このとき, 図 2.3.1.1 に示すように円形軌道をたどる電子の接線方向に放射光が発生する。軌道放射光は, 相対論的に電子のエネルギーが大きいほど, 電子を大きく曲げるほど, 短い波長の光すなわちエネルギーの高い光となる。本研究では, 波長 0.62 Å の放射光を使用した。また SR の線源としての特徴は以下のようなことが挙げられる。

- (1) レーザーに匹敵する準平行光
- (2) 管球 X 線に比べ線源としての強度が著しく強い
- (3) 電波領域から X 線領域まで連続的なスペクトル
- (4) 軌道面上で直線偏光かつ全強度をとっても軌道面に並行な偏光成分が優勢
- (5) スペクトル, 角度分布, 偏り, 輝度を理論的に計算できる
- (6) パルス光である
- (7) 光源からフォトン以外を放出しない
- (8) 波動が干渉しない (インコヒーレント)

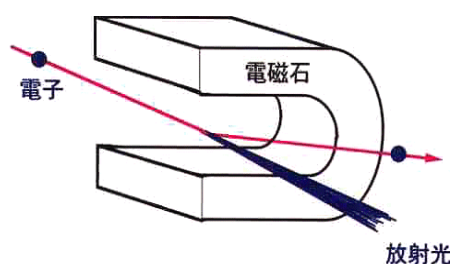


図 2.4.1 SR の原理

2.4.2 ダイヤモンドアンビルセル (DAC)

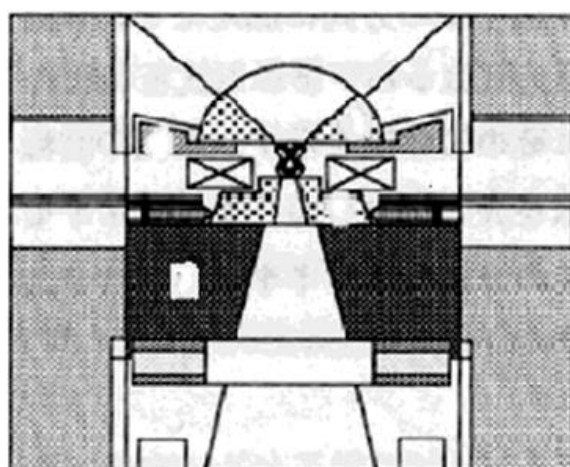
ダイヤモンドアンビルセル (DAC) は小型高圧装置として、1950 年代の終わりに始めて使用され、その後、金属ガasket、液体圧力媒体、ルビー蛍光法などの基本技術が確立した 1970 年代になってから幅広い学問分野で使われるようになった。

DAC は小型、軽量、安価であり、素人でも手軽に高圧実験が行える。これにより、高温・低温実験にも応用が効き、わずかな変更により他の測定装置へ組み込むことが可能となっている。また、ダイヤモンド自体の耐荷重性が大きく、ダイヤモンドアンビル先端の面積を小さくすることで超高圧を実現できる。さらに、このダイヤモンドは X 線などの電磁波に対しても透明であることから、アンビルを通して試料の観察ができ、単に加圧を目的とするだけでなく、高圧下における X 線回折実験から、光吸収、ラマン散乱、光散乱 (ブリルアン散乱)、メスbauer 分光などの研究も可能であり、高圧下の物性測定装置として最も強力な実験手段となっている。最近の研究では、赤浜氏、川村氏により DAC を用いて最大 410GPa までの加圧に成功したことが報告されている。

図 2.4.2 に DAC の外観図を示す。DAC は図のような一辺が約 5cm の正方形の装置となっている。内部は図 2.4.3 の断面図に示すように各パーツを組み合わせた構造となっている。図 2.4.4 に DAC 内のダイヤモンドアンビルの圧力発生部の拡大図を示す。図のように一対の単結晶ダイヤモンドのアンビル面を並行にして向い合わせに配置し、本研究では、アンビル間に厚さ 80~90 μm のガasket を挟む。このガasket に試料室として $\phi 150 \mu\text{m}$ 程度の穴を開け、ここに測定試料、圧力媒体およびルビーを詰め、上下二つのダイヤモンドアンビルで挟み、DAC のグランドナットを加圧装置のハネに合わせてはめて DAC を固定し、加圧装置のハンドルを回すことにより加圧装置内のウォームギアが回転してダイヤモンドアンビルに力が加わり加圧することができる。このハンドルを加圧と反対方向に回すと減圧となる。本研究で使用した KEK の協和製作所社製の加圧装置はハンドルとウォームギアの比が 1 : 100 となっている。



図 2.4.2. DAC の外観図



- 1: DAC 本体
- 2: 下部台座
- 3: 上部台座
- 4: 並行調節用 L 型ネジ
- 5: 上下台座移動ネジ
- 6: 上蓋
- 7: シリンダー
- 8: グランドナット

図 2.4.3. DAC の断面図

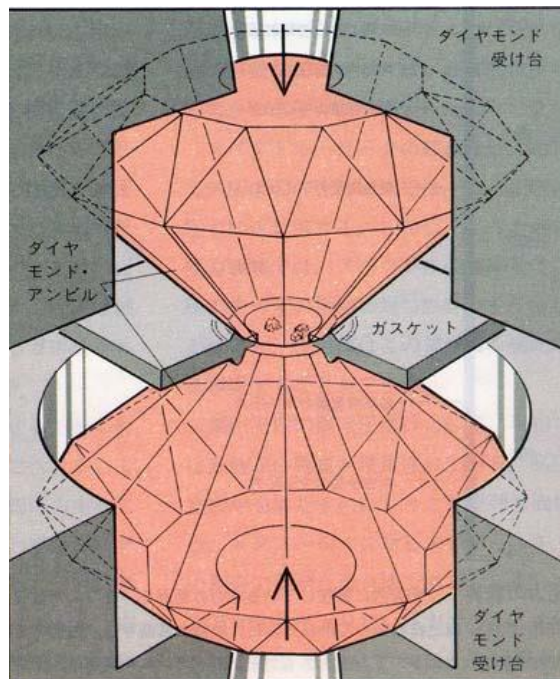


図 2.4.4 DAC 内の圧力発生部の構造

2.4.3 圧力媒体

本研究では、圧力媒体としてメタノールとエタノールの混合液（体積比 4 : 1）を用いた。この混合液は、DAC でよく使われる圧力媒体であり、室温約 10GPa まで液体状態にあり静水圧環境を保ち、10GPa 以降は固化により急激に固くなり大きな非静水圧性を生じる。メタノール・エタノール・水の混合液（体積比 16 : 3 : 1）は約 14GPa まで固化せず、メタノール・エタノール混合液より優れているといわれる。しかしこの場合にも固化すると大きな非静水圧性が生じることにはかわりなく、正確な混合比の液を作っても、アルコールと水の蒸発のしやすさの違いから、蒸発により混合比が変化してしまうため、注意が必要となる。

他の圧力媒体として、ノルマルペンタン、イソペンタン、フロリナートなどが挙げられる。これらの圧力媒体は、試料がアルコールで溶けてしまうなどのアルコール混合液が使えない場合によく用いられる。物質の溶解度は圧力で大きく変化するので、高圧で溶けてしまうことがある試料にこれらの圧媒体が用いられる。しかし、アルコールに比べ静水圧限界は低くなってしまう。

圧力媒体には、静水圧性を保ち、試料と反応しないこと、測定妨げにならないことが要求される。これらの条件を満たし、なおかつ高い圧力まで均質な圧力場を提供する圧力媒体としてヘリウムが挙げられる。ヘリウムは室温約 12GPa で固化する。しかし、固化ヘリウムはたいへん軟らかく、静水圧に近い環境（準静水圧）を与え、非静水圧性に極端に敏感な試料を除けば、室温 50GPa 付近まで固化ヘリウムは最良の圧力媒体となる。しかし、ヘリウムを DAC での圧力媒体にするには、室温で高圧ガスとして封入するか、低温で液体ヘリウムとして封入する必要がある、いずれも専用の装置が必要で、誰もがすぐに使えるわけではなく、取り扱いが難しい。更にヘリウムの静水圧が良すぎることで、ガasket 穴の境界でダイヤモンドに引張応力が働くことや、ダイヤモンドを研磨する際に表面にできるマイクロクラックによって、ダイヤモンドの破壊も見られる[3]。

本実験では、圧力媒体の取り扱いのしやすさなどを考慮し、メタノールとエタノールの混合液（体積比 4 : 1）を用いた。

2.4.4 イメージングプレート (IP)

X線の検出器として使用したイメージングプレート (IP) は、フィルム上に輝尽性蛍光体 ($\text{BaFBr} \cdot \text{Eu}^{2+}$) の微結晶を塗布した構造の二次元検出器であり、X線の吸収効率がよく、極めて高感度で適正露光域が広く、プレートを繰り返し使用でき、ランニングコストが低いことなどから、デバイセラー法などの写真法で広く利用されている。本研究では、 $25 \times 40 \text{cm}$ のイメージングプレート (IP) を使用した。

輝尽性蛍光体が塗布した側に X 線が入射すると、その入射された部分の Eu^{2+} イオンが Eu^{3+} イオンに変化し、ここに一種の着色中心が形成される。このときの Eu^{3+} イオンは準安定励起状態であるので、He-Ne レーザーを照射すると、逆励起して Eu^{2+} イオンとなり、逆励起光を発生する。よって、レーザー光を蛍光面上で 2 次元的に走査して発生する青色の蛍光強度を光電子増倍管で検出することにより、蛍光面上に記憶された X 線像を読み出し、2 次元の像を得ることができる。こうして得られた光電子増倍管の出力は増幅器を通した後、アナログデジタル変換機でデジタル化して計算機に取り込まれる。読み取りが終了した IP はその蛍光面に可視光を均一に照射することで X 線像を完全に消去できる。

2.4.5 ルビー蛍光法

ルビー蛍光法とは、ルビー（酸化アルミニウム $\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.5\% \text{Cr}$ ）に圧力をかけることで、それに比例してルビーの蛍光 R_1 線が長波長側へシフトするという性質を利用し、 R_1 線の波長を測ることで圧力を決定する方法である。 Al_2O_3 は透明な結晶だが、 Cr^{3+} が Al^{3+} のサイトに置き換わると、 Cr^{3+} 特有のエネルギー準位による光吸収のため赤く着色し、またレーザーなどの励起光源で光励起すると、強い蛍光（ R_1 線）を発する。本研究では励起光源として Ar レーザーを使用し、顕微測光装置を用いて分光測定を行った。ダイヤモンドがレーザーに対して透明であるため、ルビーを励起するレーザーは DAC のアンビルを通して試料室にあるルビーの欠片（ $5 \sim 10 \mu\text{m}$ ）に通じ、ルビー蛍光がアンビルを通過して分光器へ送られる。ルビー励起用のレーザーには、空冷レーザーを使用した。

本研究で圧力計算に用いた Mao-non の式を以下の (2.3.5) 式に示す[4]。

$$P(\text{GPa}) = (A/B)[\{1 + (\Delta\lambda/\lambda_0)\}^B - 1] \quad (2.3.5)$$

ここで、 λ_0 はルビー蛍光 R_1 線の常圧での波長 (nm) であり、 $\Delta\lambda$ はそこからのシフト幅である。また、 A と B にはそれぞれ、 $A=1904$ (GPa)、 $B=5$ が入る。

2.4.6 高圧下粉末 X 線回折実験の手順

高圧下粉末 X 線回折実験の実験手順を以下に示す。

① 試料準備

高圧下粉末 X 線回折実験では放射光の露光中に DAC 内の試料を揺動できないことから、結晶の傾きを均一とするために、高温高圧合成で生成されたバルク状の試料について乳鉢処理を行う。処理時間は物質の種類や量等によって変化し、本研究では約 3 時間の処理時間で行った。その後、粒形をそろえるために沈降法を行う。試料を入れたスクリュウ管瓶をトルエンで満たし、10 分間の超音波にかけて粉末粒子を拡散させ、20 分振動を与えずに放置した後スポイトを用いてトルエン表面から深さ 1mm くらいの部分を取り除き、遠心分離器にかけることで、トルエンと試料を分離する。この作業を試料の量が十分取り出せるまで、約 3~5 回行う。

② ダイヤモンドアンビルセル (DAC) の準備

②-1 ダイヤモンド取り付け

上ダイヤモンドアンビルの取り付けは、まず上アンビル台を専用の固定台上に取り付け、黒い円柱状の専用装置内に入れる。このとき、専用装置には上下

左右 4 方向に平行調整用のネジが取り付けられており、このネジの位置とアンビル台の長方形のスリット穴の一边が合うように調整しておく。次にダイヤモンドをアンビル台の中心位置に置き、装置の上蓋をゆっくり取り付けネジで締めすぎない程度に固定し、装置をゆっくりと裏返す。

顕微鏡で見て装置に取り付けてあるネジを調整してダイヤモンドをスリットの円の中心位置に合わせる。更に、ダイヤモンドの一边と長方形のスリット穴の一边が平行になるように調整する。このとき、ネジは必ず一方を緩めてから、もう一方を締めるようにする。この中心位置調整は今後の測定に影響を与えるので、慎重に行う。

ゆっくり装置を裏返して、ピンセットでダイヤモンドの横にアロンアルファを付け、ピンバイスでダイヤモンドに寄せて、ダイヤモンドの周りに流れさせて、仮止めを行う。このとき、スリットの穴に接着剤が流れ込まないように注意する。その後、余分な接着剤を片刃で削る。

次に、アラルダイトをダイヤモンドの斜面の半分を覆うくらいまで、爪楊枝を用いて多めに塗ってダイヤモンドと台の本止めを行う。スリットの穴に流れ込まないように、最初は側面二か所に塗り、その後にある程度固まったアラルダイトで全体に塗る。その後半日放置する。

下ダイヤモンドアンビルの取り付けは、上ダイヤモンドアンビルの取り付けと同様に行う。

②-2 平行，水平調整

十分、上下ダイヤモンドが離れていることを確認し、上アンビルを取り付ける。肉眼でダイヤが離れているか確認できるまで加圧し、確認できなくなったら顕微鏡で見ながら少しずつ加圧し、ダイヤモンド表面上に虹を確認する。始めの内はグリスを下ダイヤモンドの中央に適量付ける。これにより、ダイヤモンド表面上の虹が確認できる前にグリスの広がり確認でき、安全に虹を確認することができる。

次に平行調整を行う。虹確認の手前まで減圧し、六角を使い下アンビルの調節ネジを調整して、上下ダイヤモンドの 16 角を上下左右調整して合わせる。このとき、移動させたい方向のネジを緩めて反対のネジを締めるように上下と左右組で一緒に動かす。調節後は上下左右のネジをきっちり締めて終える。

次に水平調整を行う。虹が出てくる方向を確認し、虹が出てきた方向にある上アンビルの調節ネジを締め上げて調整する。この時ネジは緩めない。緩めたい場合は虹を消すように減圧してから行う。虹の色（緑，青，赤，黄）を減色させる。以上を繰り返し虹が中央から出てきて一色になるところができるようにする。この調節でもネジを締めて終わる。

②-3 ガスケット作り

本研究ではガスケットとして T301 を用いた。ガスケットの上下左右の位置を統一するために片刃で印を付ける。練り消しを使用しガスケットを 4 箇所固定して、下ダイヤモンドアンビルの上側に固定する。このとき、練り消しの高さは、ダイヤモンドよりも少し高くなるようにする。ガスケットの水平を保ち、ガスケットの縦横もなるべく調整する。

上ダイヤモンドと下ガスケットが十分離れているか確認し軟着させる（ダイヤモンド表面の虹がなくなるところ）。ゆっくりと虹、縞を見ながら加圧する。目安として、川のような模様が横に確認できるとガスケットの厚さが約 100 μm となり、白い川のような模様が縦に確認できると 100 μm 以下となる。目標まできたらゆっくりと減圧する。本研究では厚 90 \sim 80 μm とした。

マイクロメータでガスケットの厚さを測り目標の厚さでなければ、再度加圧する。ダイヤを掃除し、顕微鏡の十字線にダイヤ中心を合わせ、そこにガスケットの中心、上下左右を合わせ、ガスケットの位置の再現性を持たせる。その後、軟着時のダイヤモンド斜面模様を見ながら六角を用いてガスケットを回し微調整を行い、再度ガスケットを加圧し目標の厚さにする。

次に目標の厚さにしたガスケットに試料室となる穴を開ける。穴あけ用旋盤をテープで固定し、 $\phi 150\mu\text{m}$ のドリルを取り付ける。ドリルは新品のものを使用し、3 回程度使用可能である。旋盤の固定ダイヤルを操作してスコープから見ながら、ドリルを降ろしたときにガスケット表面に着くギリギリの位置に調整し、ドリルを手で回してドリルの中心を見ながら、旋盤のダイヤルを操作しドリルの位置をガスケットの加圧跡の中心になるように調整する。調整を終えたら、穴あけ時のドリルの逃げを防ぐため、手でドリルを回してガスケットに跡を付ける。その後スコープで再度確認し、ドリルを回転させゆっくりと穴をあける。

顕微鏡を用いて穴あけによって出てきたバリを穴に寄せ、手を使って 150 μm のドリルを穴に貫通させ、バリを取る。

②-4 試料詰め

まず、試料室に水を封入して水を加圧する（水押し）。水は 9000 気圧程度の圧力がかかると凝固して氷となるので、圧力発生部に圧力が発生しているか確認することができる。また、減圧して氷が融解するときに必ず体積圧縮が伴うので、本研究では、これによって縮まった穴を $\phi 110\sim 120\mu\text{m}$ とした。

水押し終了後、水分を十分に切り、その穴に試料、圧力媒体（メタノールとエタノールの混合液）およびルビーを詰める。まず、上蓋のダイヤモンドのキュレットの中心に極少量のグリスを付けてその上に約 5 \sim 10 μm のルビー小片

を置く。次に、万力で押し固め、厚さ $50\sim 60\ \mu\text{m}$ 、 $\phi\ 100\sim 110\ \mu\text{m}$ 程度にした試料を入れ、試料室に圧力媒体を流し込み、試料室内の空気を十分に逃がした上、圧力媒体が蒸発しない間に上蓋をして、 $1\text{GPa}\sim 2\text{GPa}$ の加圧を行う。

② 常圧下における粉末 X 線回折

①で準備した試料をインコネルのガスケットにあけた $\phi\ 100\ \mu\text{m}$ 程度の穴に詰め、常圧用サンプルホルダーに取り付けて試料台にセットし露光する。露光はダブルカセットを行うため、サンプルイメージングプレート間距離を変えて 2 回の測定を行う。また本研究で使用した標準試料 (CeO_2) についても同様の作業を行う。 CeO_2 のデータはブラッグの回折条件から、放射光の波長および画像データの pixel の補正を行うために用いる。

③ 高圧下における粉末 X 線回折

②で準備した DAC の圧力をルビー蛍光法より決定した後、露光をする。露光終了後、再度圧力を測定する。このときの露光時間は X 線回折パターンの強度から随時変更させる。また、ダイヤモンドの屈折による値の変動の補正のため、加圧開始時および加圧終了時にダブルカセットを行った。

2.4.7 状態方程式

存在する全ての物質（結晶）には、それぞれ固有の「硬さ」がある。これは例え同じ結晶構造であっても、その構成元素が異なれば異なり、逆に構成元素が同じでも結晶構造が異なれば異なる。また、単体であってもそれぞれの元素によって異なる。このような、ある物質の「硬さ」、つまり圧縮のしにくさを表す指標として体積弾性率というものがある。これは体積圧縮率の逆数をとったものであり、この値が大きいほどその物質が硬いことを示す。

体積弾性率を求めるには、Murnaghan の状態方程式[16]、Birch-Murnaghan の状態方程式[16]、Vinet の状態方程式[17]に代表されるような、有限ひずみ理論の考えから導出された固体の状態方程式を用いて求めることができる。有限ひずみ理論とは、物質（結晶）に対して GPa オーダーの高圧力がかけられたときのひずみ弾性論のことをいう。以下に個体の状態方程式の 1 つである Birch-Murnaghan の状態方程式の導出を記す。

物体のひずみが等方的であるとし、物質が圧力をかけられたときのひずみの大きさを ε ($\varepsilon > 0$) とすると、

$$V_0/V = (1 + 2\varepsilon)^{3/2} \quad (2.4.7.1)$$

となり、 ε が十分小さいものとして線形近似をすると、 $V_0/V = 1 + 3\varepsilon$ となる。つまり、圧縮ひずみは $\Delta V/V = 1 + 3\varepsilon$ である。

さらに、体積弾性率 β が圧力について $B = B_0 + kp$ と近似的に表されたとすると、圧縮率 κ は、

$$\kappa = d\{\ln(1/V)\}/dP = 1/B_0 + kp \quad (2.4.7.2)$$

となる。ここで、(2.3.3) 式を $P = 0$ から $P = P$ まで積分すると、

$$P = (B_0/k)\{(V_0/V)^k - 1\} \quad (2.4.7.3)$$

ここで、Murnaghan は、 κ は実験結果を再現するように決められる定数であるとして、Na 金属について Bridgman の実験結果と比較している。(2.4.7.3) 式から、

$$\begin{aligned} B'_0 &= (dB/dp)_{p=0} \\ &= \{-1 - V(dp/dV)(d^2p/dV^2)\}_{V=V_0} \end{aligned}$$

$$= k \quad (2.4.7.4)$$

であるから、Murnaghan の状態方程式は次の式で表される。

$$P = (B_0/B'_0)\{(V_0/V)^{B'_0} - 1\} \quad (2.4.7.5)$$

Birch は Murnaghan の展開した有限ひずみ理論を用いて以下に示すような状態方程式を導いた。

ひずみのエネルギー E^{st} をひずみのべき乗で展開すると、

$$E^{st} = a\varepsilon^2 + b\varepsilon^3 + \dots \quad (2.4.7.6)$$

となる。ただし、 $a, b \dots$ は温度だけに依存する定数である。(2.4.7.6) 式の第 2 項までの近似をし、体積とひずみの関係として (2.4.7.2) 式を用いると、

$$\begin{aligned} p &= -\partial E^{st}/\partial V \\ &= -(\partial E^{st}/\partial \varepsilon)(\partial \varepsilon/\partial V) \\ &= (a/3V_0)\{(V_0/V)^{7/3} - (V_0/V)^{5/3}\}[1 + \xi\{(V_0/V)^{2/3} - 1\}] \end{aligned} \quad (2.4.7.7)$$

ここで、 $\xi = 3b/4a$ であり、温度の関数である。また、 $B_0 = 2a/9V_0$ であるから (2.3.7.7) 式から、

$$P = (3/2)B_0\{(V_0/V)^{7/3} - (V_0/V)^{5/3}\}[1 + \xi\{(V_0/V)^{2/3} - 1\}] \quad (2.4.7.8)$$

という状態方程式が得られる。この状態方程式を Birch-Murnaghan の状態方程式という。

本研究では、体積弾性率 B_0 を (2.4.7.8) 式で表す Birch-Murnaghan の状態方程式を用いて求めた。

2.5 高温高压下その場観察実験

2.5.1 軌道放射光白色X線

試料の状態を知る方法として、X線回折が一般的に知られているが、研究室にある従来のX線回折実験装置では、高温高压合成中の試料の状態を知るにはX線強度が弱く、データを取るのに非常に長時間を要するため、試料の状態が随時変化する本実験では不可能である。そこで、従来のX線回折装置と比較し、桁違いに強度が強い軌道放射光のX線を利用する。ここで軌道放射光とは図2.5.1のように、高エネルギーの電子が磁場の中を運動するとき、電子はフレミングの左手の法則に従って、円運動の中心に向かって力を受け、軌道が曲げられ、この際に電子の周りにあった電磁波が振り落とされるように円運動の接線方向に放射される、この電磁波のことである。この放射光の利用によって、数日かかっていた1つの温度点の測定が数分で可能となる。

そのためその場観察実験を行うには大規模な粒子加速装置を持つ実験施設でのみ可能となる。本研究では高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究施設(KEK)の放射光科学研究所(フォトン・ファクトリー、PF)及び、大型放射光施設Spring-8で行った[14,18]。PFには3GeVのエネルギーまで加速された電子を蓄積するPFリングと大強度パルス放射光が利用できるPF-ARリング(6.5GeV)の二つのリングがあり、紫外線からX線までの非常に幅広い放射光を発生する。本研究ではPF-ARの実験ステーション(AR-NE5C)を利用した。またSpring-8(Super Photon ring-8GeV)では、8GeVのエネルギーまで電子を加速し、放射光を発生させることができる。

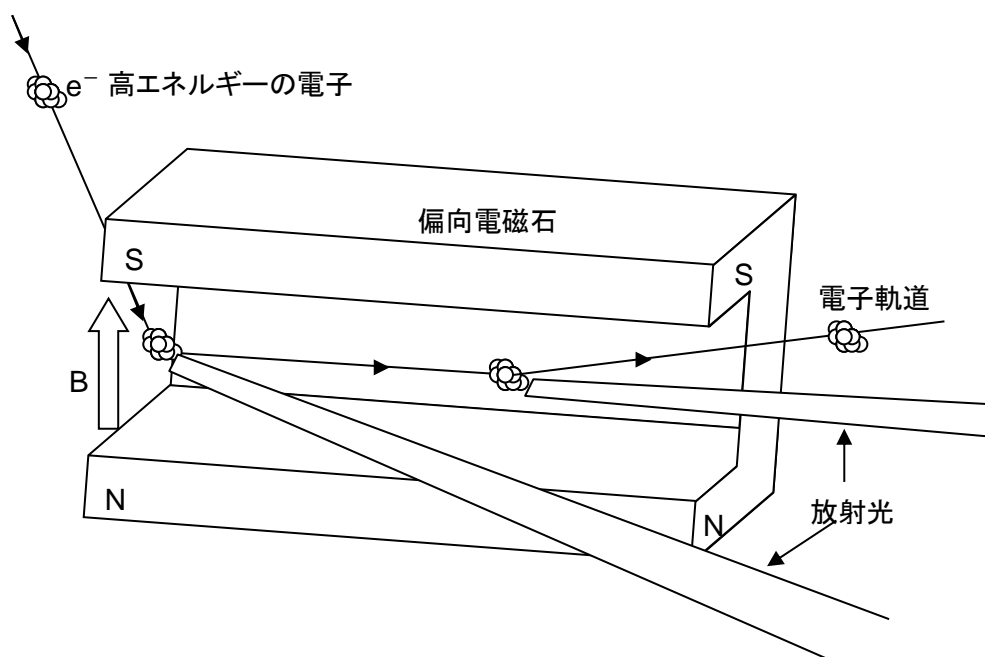
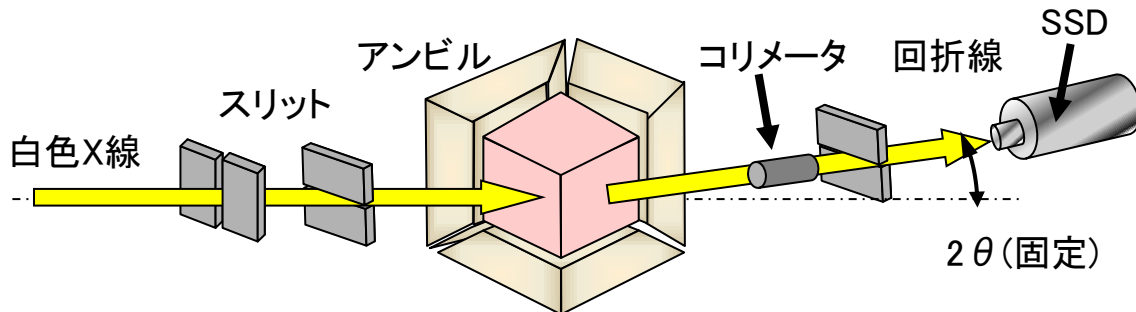


図 2.5.1 軌道放射光の原理

2.5.2 高温高压下放射光X線その場観察

実験ハッチ内に導かれた最大 $60\text{mmW} \times 5\text{mmH}$ 程度の高エネルギー白色 X 線を 4 次元スリットによって細束化して使用する。アンビルの隙間から X 線を入射し、回折線も反対側のアンビルの隙間から取り出し、検出には半導体検出器 (SSD) を用いる。粉末結晶の回折図は普通、角度の関数として測定される (角度分散法) が、半導体検出器を用いれば、試料と検出器を固定したまま、回折図形を X 線のエネルギーの関数として測定することができる (エネルギー分散法)。エネルギー分散法には前述のように白色 X 線 (連続 X 線) が利用され、図 2.5.2 のように一定方向から入射した X 線が一定方向に回折されるときの X 線のエネルギーを分析する。ブラッグの式とエネルギーと波長の関係より、各ピークのエネルギー値から、それに対応する結晶格子面がただちにわかる。散乱角が一定であるため、高压実験のように X 線を取り出す方向が限られる場合には適している。測定エネルギー領域は $20\text{keV} \sim 140\text{keV}$ 、エネルギー分解能は $\Delta E/E = 5 \times 10^{-4}$ である。エネルギー分散法では広い逆格子空間の回折図形 (角度分散法では広い角度範囲に相当) を短時間 (5~10 分) にリアルタイムで測定できるため高温高压力下での試料状態の同定を短時間に行うことができる。



ブラッグの条件： $2d \sin \theta = n\lambda$

$$E[\text{keV}] = \frac{12.4}{\lambda[\text{\AA}]}$$

図2.5.2 その場観察測定系概略図

2.5.3 高温高圧発生装置 (MAX-80)

2.5.3.1 装置概要

KEKでの高温高圧下その場観察実験に用いた高圧発生装置にはAR-NE5Cの実験ステーション設置の、キュービックアンビル型高圧発生装置 (MAX-80) を利用した (図 2.5.3)。これは、500 トン高精度油圧制御装置と DIA-10 型 100 押しキュービックアンビルプレス装置を組み合わせたものである。作業性を良くするため上部ブロックは大きく上に開放できる構造になっている。また X 線ビーム位置との微調整を行うため、自重が 10 トン近くある重い装置をマイクロン精度で移動させる必要がある。このため、全体をステンレス磨き板の上においた 24 個のパッドで支え、パッドの底面から圧縮空気を吹き出させて数マイクロン浮上させ平面内を移動できるようになっている。

キュービックアンビルプレス装置には、超硬合金アンビル (図 2.5.4) が上下に一つずつ、側面に 4 つ配置されている (図 2.5.5)。加圧は下側のラムを油圧によって上昇させ、それに連動し、側面の 4 つのアンビルがガイドブロックをスライドし、6 方向からキューブを押しことによって均一な圧力をかけることにより行う。X 線はアンビルの隙間から入射し、回折線は反対側のアンビルの隙間から取り出す。回折側の 2 つのアンビルの隙間には平行光を得るため、X 線取り出し用コリメーターを挿入している。発生圧力はアンビルの先端のサイズによって異なるが、10GPa 程度まで加圧可能である [14]。

2.5.3.2 6-6二段加圧方式

本研究では操作性向上のために、1 段目の大きなアンビルからの圧力を 2 段目の小さなアンビルを通して試料を加圧する 6-6 アンビル型加圧方式を採用した。図 2.5.6 に、6-6 アンビル加圧方式の概念を示した図を示す。(a)のような通常の DIA 型の加圧方式では、1 段目のアンビルが試料を直接加圧する仕組みになっている。DIA 加圧方式では圧力領域を大きく変えて実験を行う場合、アンビルの先端径を替える必要があり、この交換作業には一日を要す。KEK でのその場観察実験を行う機会はごく限られており、この交換作業によって実験回数が減少し効率的に実験ができないという問題があった。しかし、(b)のように二段目アンビルを採用することによって、1 段目アンビルを取り換えることなく、幅広い圧力領域で実験を行うことが出来るようになった。本研究では MAX-80 に備え付ける 1 段目アンビルの先端を 29mm とし、二段目アンビルを実験の圧力条件によって 6mm と 4mm で使い分けた[14]。

図 2.5.7 に 2 段目アンビルの内部を示す。上下と水平方向に 6 つのアンビルがあり、中心に圧力セルを置いている。二段目アンビルは、幾何学的な等方性を維持するために、フレームによって支えられているほか、二段目アンビル間にスペーサーとして同じ厚さのテフロンチップを挟んでいる。フレームは 4 つ組みとなっており、接着剤を使って組み合わせる。また、フレームと、アンビルの間を絶縁するために、二段目アンビルとフレームにカプトンテープを貼った。また、1 段目アンビルとフレームの間にはスペーサーとしてバルサチップを貼った。

圧力測定には、発生圧力を NaCl などの圧力マーカーの格子定数を測定し、結果からプレス油圧と発生圧力の関係を求め、発生圧力を見積もる。

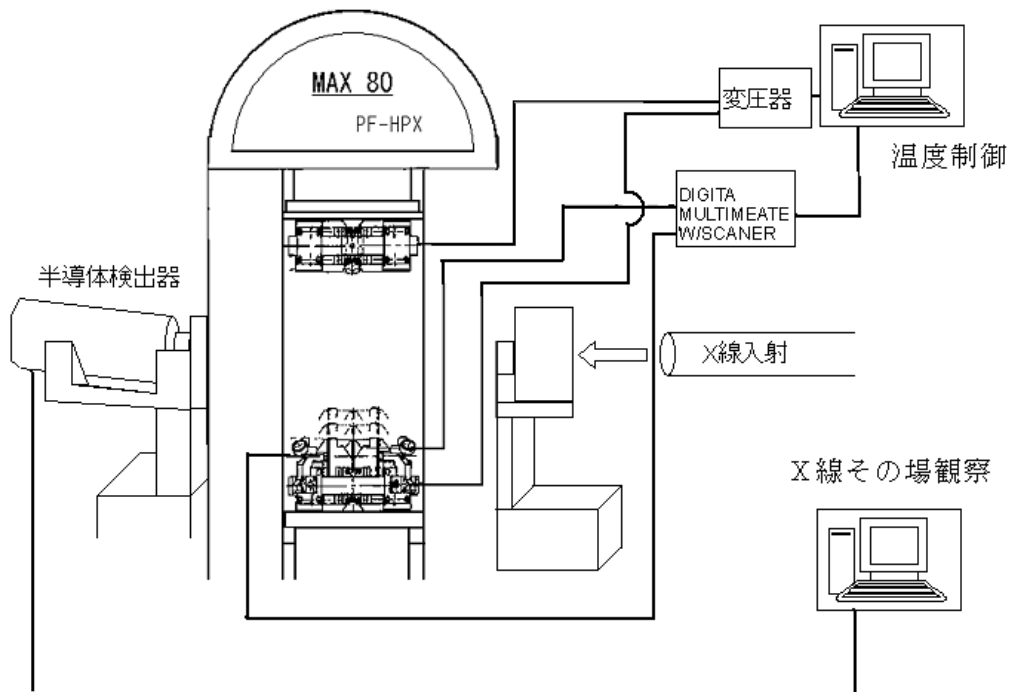


図2.5.3 キュービックアンビル型高圧発生装置 (MAX-80)



図 2.5.4 超合金（タングステンカーバイト）製一段目アンビル

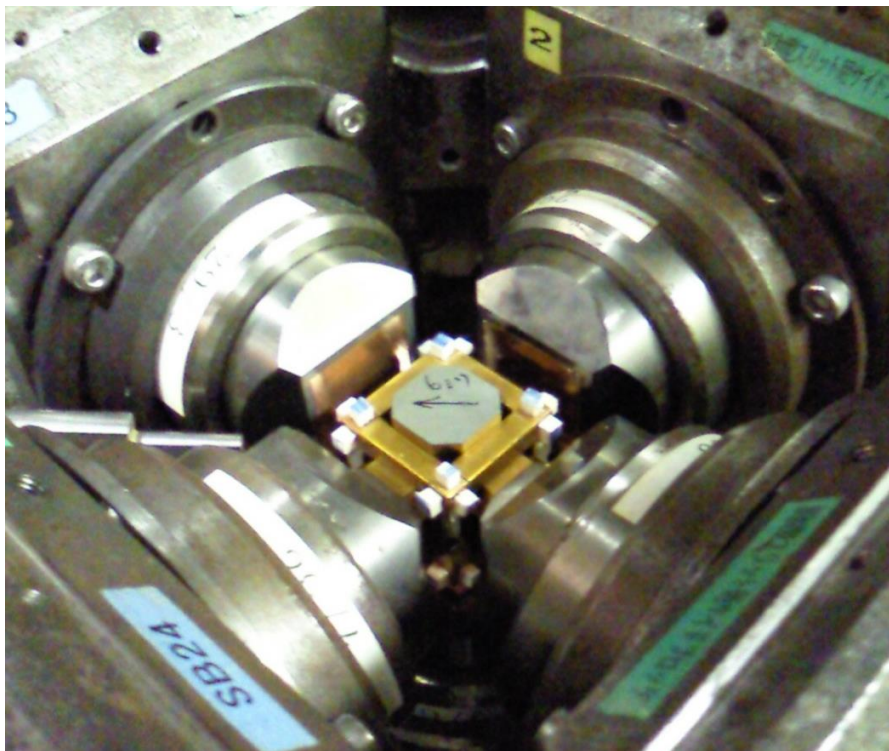


図 2.5.5 二段目アンビルに側面のアンビルが取り付けられた様子

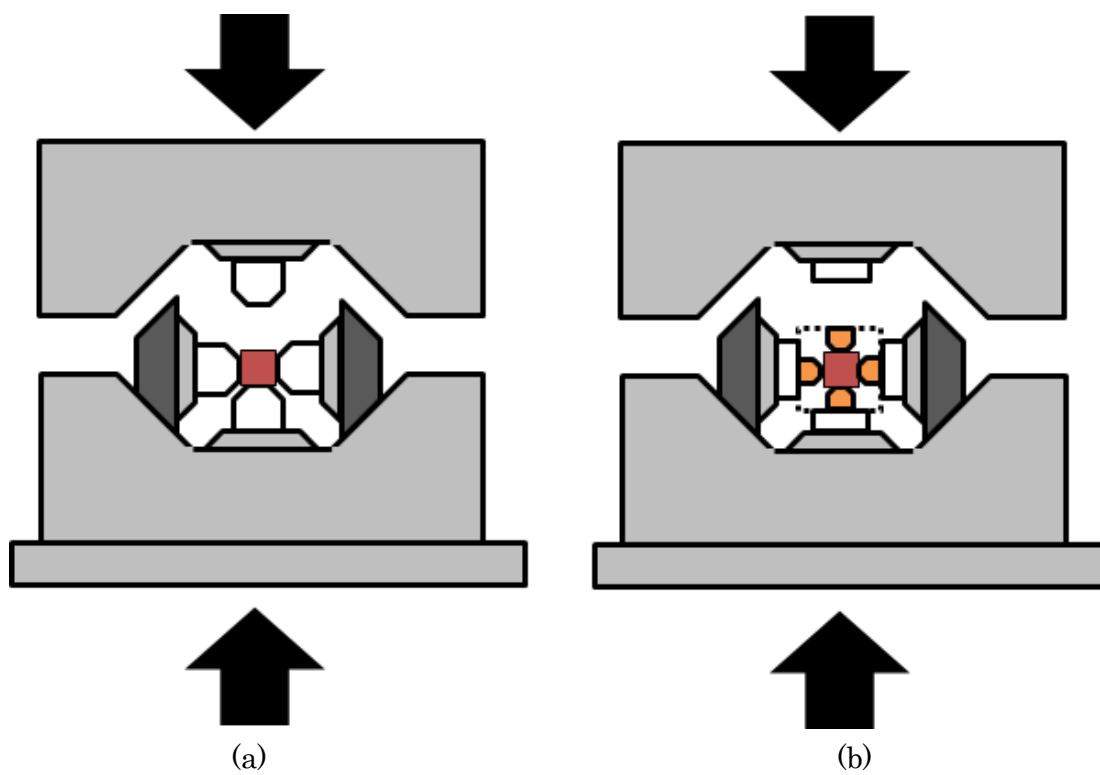


図 2.5.6 6-6 加圧方式概念図

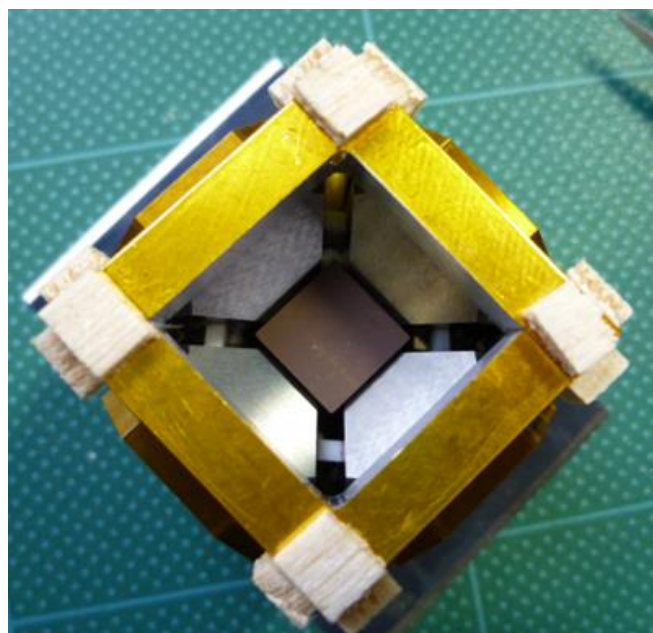


図 2.5.7 2 段階アンビルの内部構造

2.5.2.3 圧力セルアセンブリの改良について

本研究では高温高圧下その場観察実験に用いる圧力セルアセンブリについて高温に用いる仕様にするために改良を行った。この改良の過程について、私が学部生の頃から使用されていたセルアセンブリから順に、使用した際の簡単な所見を据えて記す。ついでに、今後のセルの改良を行う際の指針の参考にしていただきたい。蛇足であるが、本論文では大きく3段階に分けて開発の段階について記すが、完成までに失敗作も含めて10デザイン以上の試作が用いられていたことを記しておく。

・既存のセルアセンブリ(第0世代)

図2.2.3 に私が学部生の頃に完成品としてデザインされていた既存型の高温高圧下その場観察用圧力セルアセンブリを示す。ここでは第0世代と定義する。図は1辺7mmのセルのアセンブリである。このころの高温高圧下その場観察実験では、圧力条件によって1辺7mmと1辺9mmの2種類の大きさのセルアセンブリが使用されていた。以下に7mmセルのアセンブリについて記す。パーツの圧媒体には吸収が小さいアモルファスボロン粉末と工業用アラルダイトを乳鉢で重量比4:1で混ぜ合わせ、整形して110°Cで一時間乾燥させ固めたものを用いた。なお、アラルダイトは主剤と硬化剤を重量比100:27で混合して用いた。エンドプラグには外径2.7mm、長さ1.4mmのパイロフィライトを用いた。エンドプラグには電極として蓋の一部を削り、厚さ0.05mmの金箔を巻いた。

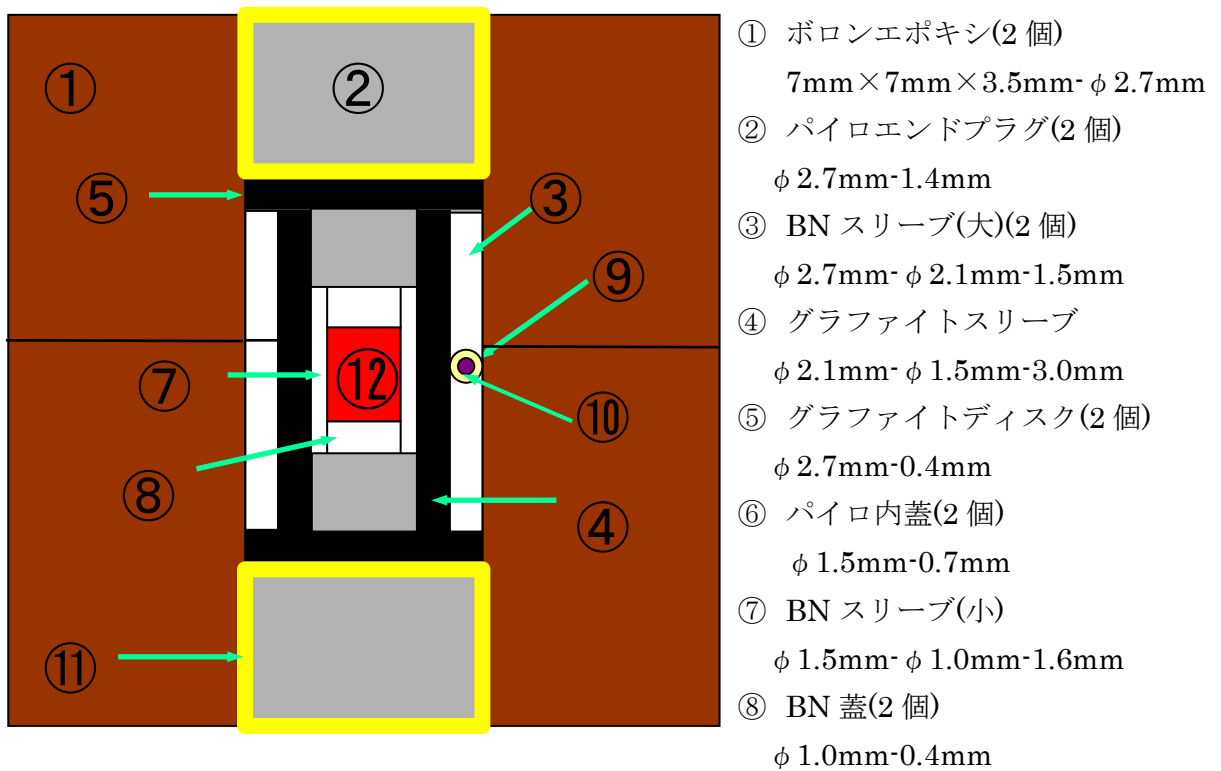
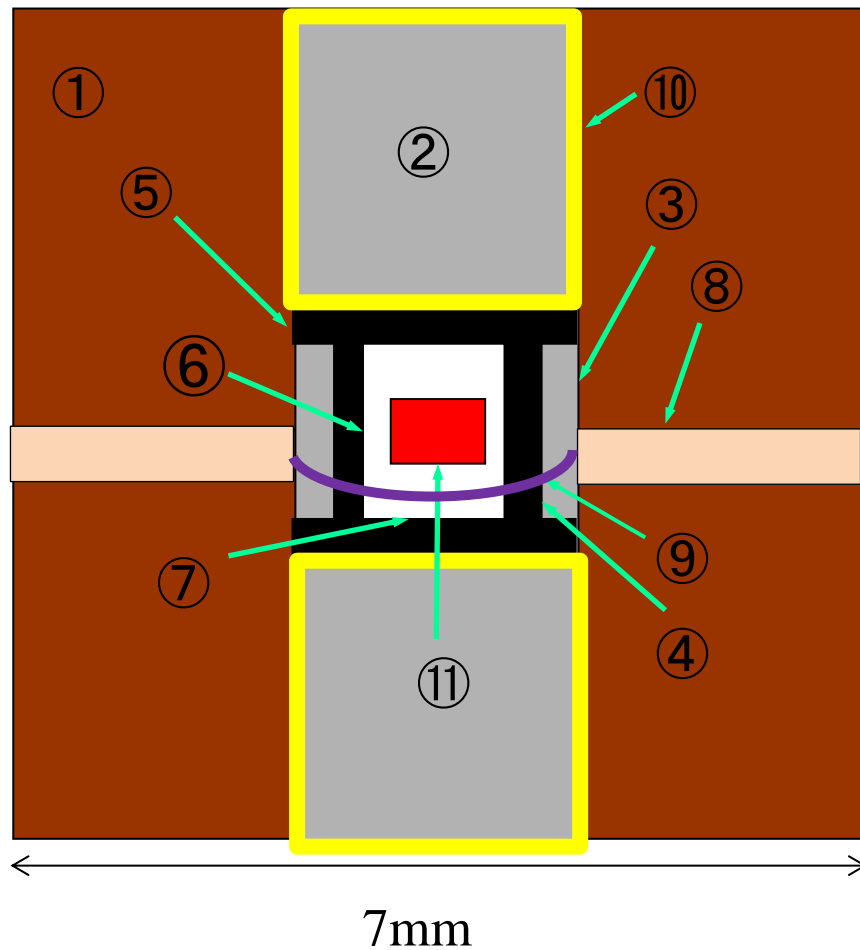


図2.5.8 MAX-80 既存型セルアセンブリ。1 辺7mmで耐用温度は約800℃。

・ パーツ数減少型(第1世代)

本研究ではまず既存のセルアセンブリのヒーターを小型化し、ヒーターの抵抗を稼ぐことで、少ないジュール熱で高温を出せるように取り組んだ。図2.2.5に改良を加えた第一世代型のセルアセンブリを示す。耐熱温度は1000°Cまで上昇した。また、少ないジュール熱で高温を出すことにも成功し、温度と電力の相関も向上した。図は1辺7mmのセルのアセンブリである。パーツの圧媒体第0世代と同様に工業用アラルダイトで固めたアモルファスボロンを使用した。大きく異なるのは内装を簡略化し、その分のスペースをエンドプラグで塞いでいるためエンドプラグが非常に大きい点である。エンドプラグは外径2.7mm、長さ2.0mmのパイロフィライトを用いた。エンドプラグには電極として蓋の一部を削り、厚さ0.05mmの金箔を巻いた。

当アセンブリは先行のものと比較してある程度の耐熱性の向上に成功したが、金電極の融点が1000°C付近である点と、熱電対を通すためパイロフィライトスリーブの一部を削っている点がボトルネックとなり、それ以上の温度での耐用はできなかった。次の第2世代では、主にその2点に関して改良を加えた。

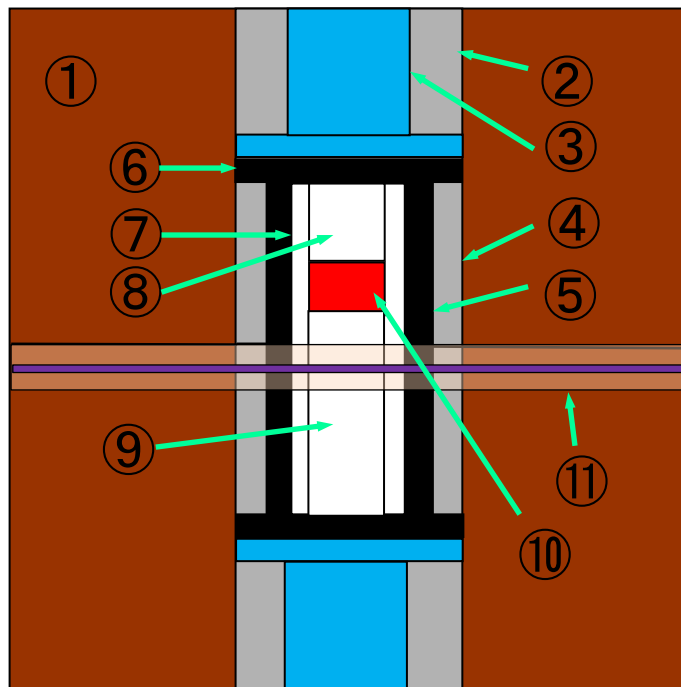


- | | |
|--------------------------|----------------------|
| ① ボロンエポキシ(2 個) | 9mm×9mm×4.5mm-φ3.0mm |
| ② パイロエンドプラグ(2 個) | φ3.0mm-3.1mm |
| ③ パイロスリーブ(2 個) | φ3.0mm-φ2.2mm-0.95mm |
| ④ グラファイトスリーブ | φ2.2mm-φ1.5mm-1.9mm |
| ⑤ グラファイトディスク(2 個) | φ3.0mm-0.4mm |
| ⑥ BN スリーブ | φ1.5mm-φ1.0mm-1.9mm |
| ⑦ BN 蓋(2 個) | φ1.0mm-0.6mm |
| ⑧ ガイシ | |
| ⑨ 熱電対 (パイロスリーブを掘って迂回させる) | |
| ⑩ 金箔電極 (厚さ 0.05mm) | |
| ⑪ 試料 | φ1.0mm-0.7mm |

図2.5.9 MAX-80 第一世代セルアセンブリ。1 辺7mmで耐用温度は約1000℃。

・熱電対貫通型，モリブデン電極採用型(第2世代)

本研究では7mmのセルアセンブリについて改良を加えたが，耐用温度に対して効果的な成果は得られなかった。そこで本研究では一旦7mmのセルアセンブリについて改良を中断し，9mmのセルアセンブリで1200°C以上の高温下での実験を行えるように方針の転換を行った(折しもこの時期に3GPa，1300°Cでg-Yb₂S₃の合成に成功した。) 図2.2.5 に改良を加えた第二世代型のセルアセンブリを示す。エンドプラグの長さは縮小したが，ボトルネックであった電極と熱電対の挿入方法についてそれぞれ，電極にモリブデンを用い，熱電対は中心部を直通するように変更を行った。モリブデンの電極は当初モリブデンの箔を巻いて行ったが，結果として高圧下での対応に向かず800°C付近でブローアウトした。そのため電極の形状を高圧下でも安定するように，形状をロッドとディスクに変更した(基本原理はUHP-500のセルアセンブリとほぼ同じである)。これにより対応温度は1000°Cから1300°Cに大きく向上した一方温度の電力に対する相関は第一世代よりも低い傾向を示した。これは，第一世代と比較して電極が大きくなった影響及び、ヒーターが大きくなったためと思われる。このアセンブリの開発により高温高圧下でg相への相転移も観察できるようになった。しかしこの9mmのセルアセンブリは3.5GPaまでの圧力範囲でしか用いることは出来ず，相図の完成のためには7mmのセルでも高温に耐用するアセンブリを作成する必要があった。当初9mmの縮小版を試したが約800°C程度でブローアウトした。これは圧媒体の厚さが9mmと比較して少ないため，圧媒体にウィークポイントが出来たためではないかと思われる。高圧力領域にて高温で耐用するには，さらに抜本的な改良が必要であった。

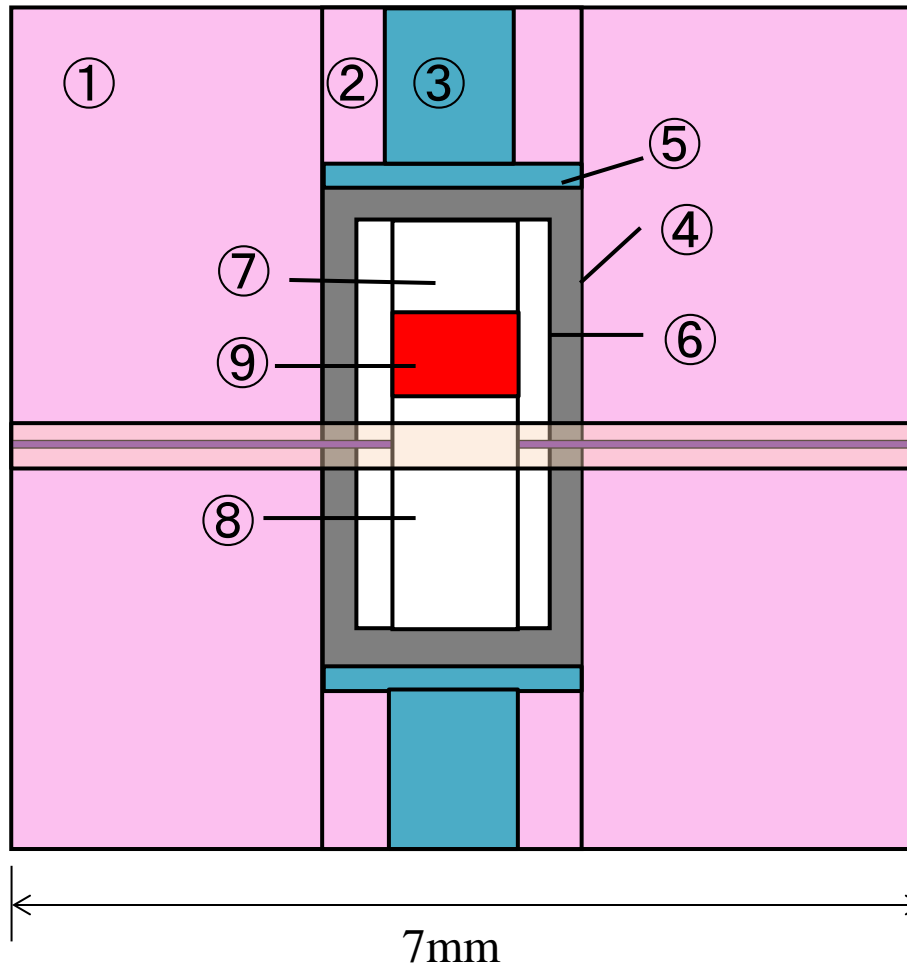


- | | |
|-------------------|----------------------|
| ① ボロンエポキシ(2 個) | 7mm×7mm×3.5mm-φ2.7mm |
| ② パイロエンドプラグ(2 個) | φ3.0mm-2.0mm |
| ③ Mo ロッド(φ1.0mm) | Mo ディスク(厚さ 0.2mm) |
| ④ パイロスリーブ | φ2.7mm-φ1.9mm-2.2mm |
| ⑤ グラファイトスリーブ | φ1.9mm-φ1.5mm-2.2mm |
| ⑥ グラファイトディスク(2 個) | 3.0mm-0.2mm |
| ⑦ BN スリーブ | 1.5mm-φ1.0mm-2.2mm |
| ⑧ BN 蓋(小) | φ1.0mm-0.3mm |
| ⑨ BN 蓋(大) | φ1.0mm-0.3mm |
| ⑩ 試料空間 | φ1.0mm-0.5mm |
| ⑪ がいし | |

図2.5.9 MAX-80 第二世代セルアセンブリ。1 辺7mmで耐用温度は約1300℃。

・圧媒体パイロフィライト，コンポジットBNヒーター型(第3世代・現在使用)

KEKの亀掛川先生との相談の結果，近年の放射光はビーム強度が増強されており，圧媒体にパイロフィライトを用いても回折強度は下がるが相転移の観察は可能であるということで，圧媒体をパイロフィライトに変更した。これにより作成の際にアモルファスボロンを固化する必要がなくなり，作成の労力が大きく低減された。パイロフィライトは焼成する温度，時間によって加圧時の振る舞いが大きく異なった。加熱時間が900℃，30分だと加圧開始時に圧媒体の変形が非常に大きく，試料の油圧に対する圧力の相関が少ない傾向を示し，逆に1000℃，1時間とピンク色になるまで焼くと，加圧開始時には変形が進まず5tonf辺りで大きく変形することが見られた。最終的にスムーズかつ効率的な加圧を行うために，パイロフィライトの焼成条件は900℃1時間となった。さらにヒーターをグラファイトからコンポジットBNに変更することで，1000℃以上の高温帯でも安定して加熱を行うことができるようになった。このアセンブリによって1600℃，6GPaまでの範囲で安定して実験を行うことが出来るようになった。



- | | | |
|---|----------------|---------------------|
| ① | パイロファイライト | 7mm×7mm-φ2.0mm |
| ② | パイロエンドプラグ(2個) | φ2.0mm-φ1.0mm-1.3mm |
| ③ | Mo ロッド(φ1.0mm) | Mo ディスク(φ2.0-0.2mm) |
| ④ | コンポジット BN スリーブ | φ2.0mm-φ1.5mm-3.4mm |
| ⑤ | コンポジット BN ディスク | φ2.0mm-0.3mm |
| ⑥ | BN スリーブ | φ1.5mm-φ1.0mm-3.4mm |
| ⑦ | BN 蓋(小) | φ1.0mm-0.5mm |
| ⑧ | BN 蓋(大) | φ1.0mm-2.2mm |
| ⑨ | 試料空間 | φ1.0mm-0.7mm |

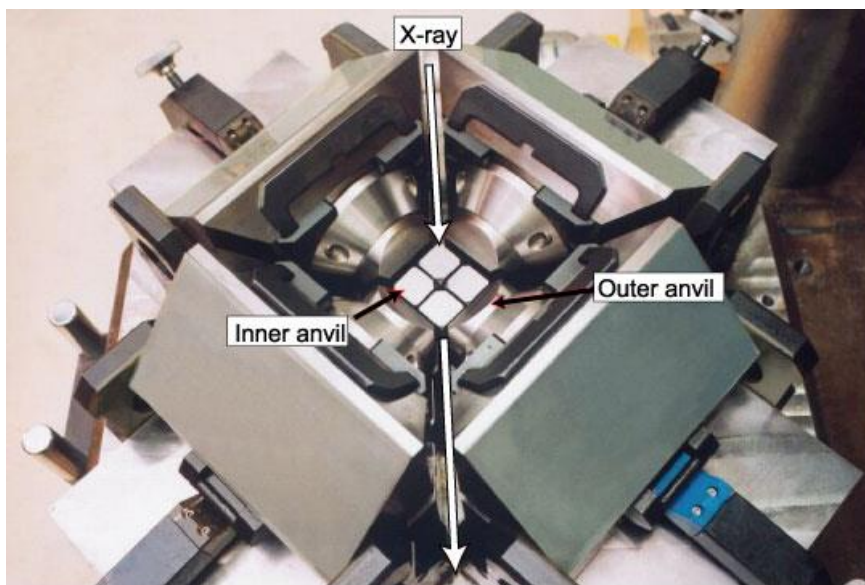
図2.5.10 MAX-80 第三世代セルアセンブリ。1辺7mmで耐用温度は約1600℃。

2.5.4 高温高压発生装置（SPEED-1500）

Spring-8での高温高压下放射光X線その場観察実験にはBL-04B1に設置されているSPEED-1500を用いた[11]。図2.4.9にSPEED-1500の外観を示す。SPEED-1500は川井式2段アンビル加圧方式の加圧装置である。SPEED1500はDIA型加圧方式の加圧装置と同じく[100]方向のアンビルが上下に2つと、水平方向に4つの、計6つのアンビルを持つ。1段目のアンビルの内側に、立方体に組んだ2段目アンビルを置き、下ラムを油圧によって押し上げることによって加圧する。つまり下ラムの上昇により生じた一軸の力を[1.0.0]方向の6つのアンビルにより6方向からの力に変え、二段目アンビルにより8方向からの力として伝え試料を加圧する。一辺26mmの超鋼アンビルを二段目アンビルに用いた場合、2200°C以上で30GPaまで加圧することができる。放射光X線は1段目アンビルの側面アンビルの間を通り、二段目アンビルの上下の隙間を通ったX線を半導体検出器により観察することにより試料を観察する。半導体検出器は水平方向に 2θ をマイナス 10° から 23° まで稼働することができる。またX線測定のために加圧装置全体をX, Y, Z, の3軸方向に1ミクロンの精度で移動させることが可能である。二段目アンビルには、一つの角が(1.1.1)方向に一辺9mmに面取りされている。これら8つのアンビルを立方体に組み、中心に一辺14mmの八面体の圧媒体を置いて加圧した。図2.4.11にSPEED-1500で用いた圧力セルのセルアセンブリを示す。圧媒体には一辺14mmのMgOの8面体を用いた。圧媒体は加工しやすくするために10分ほどエタノールで付けた後、試料を封入するために専用の治具で固定した後旋盤にて超鋼ドリルで4.5mmの穴をあけた。また垂直方向の辺には熱電対を挿入するための1.0mmの穴をあけた。通常UHP-1500で用いるような川井式セルは温度保持のため、マグネシアの内部にジルコニアスリーブを入れるが、ジルコニアは比重が重いため放射光を貫通しない。そのため試料を測定するために外径4.5mm、内径3.0mm、長さ4.7mmのジルコニアスリーブの間に、同じ外径、内径で長さ2.0mmのBNスリーブを置いた。エンドプラグには外径4.5mm、内径1.2mm、長さ4.0mmのジルコニアスリーブを用い、エンドプラグの中に直径1.2mmのモリブデン棒を入れて電極とした。また、モリブデンディスクが加圧されて試料を突き破るのを防ぐために、ヒーターとエンドプラグの間に厚さ0.1mm、直径3.0mmのモリブデンディスクを入れた。ヒーターには外径3.0mm、内径2.1mm、長さ3.4mmのグラファイトヒーターを用い、両端を直径2.1mm、厚さ0.5mmのグラファイトディスクで塞いだ。試料は外径1.5mm、内径1.5mmのBNスリーブの中に封入し、両端を直径1.5mm、厚さ0.7のBNディスクで塞いだ。また温度測定のためにPt-PtRh熱電対をBNスリーブを削って、グラファイトヒーターと接するように入れた。圧力の測定はBNスリーブのX線回折パターンを測定し、格子定数から見積もった。



(a) SPEED-1500 外観



(b) SPEED-1500 アンビル部

図 2.4.9 SPEED-1500 外観

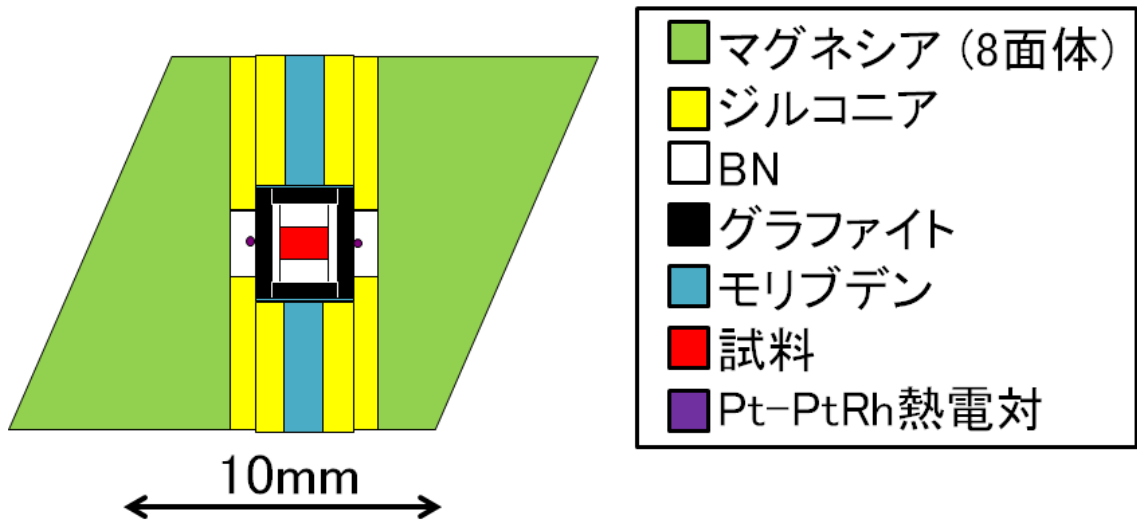


図 2.4.10 SPEED-1500 セルアセンブリ

2.6 物性測定

2.6.1 電気抵抗率の測定

2.6.1.1 電気抵抗率の測定原理

電気抵抗は直流 4 端子法により測定を行った。式(2.5.1)は電気抵抗率の算出式である。ここで r は電気抵抗率， R は電気抵抗， A は試料の断面積， L は電流方向の長さである。電気抵抗はオームの法則により，一定の電流を流した際の電圧大きさにより求められる。また，断面積 A は試料の幅 d と高さ h を測定することにより求められる。

$$\rho = R \cdot \frac{A \text{ (cm}^2\text{)}}{L \text{ (cm)}} = \frac{V}{I} \cdot \frac{(d \times h)}{L} \text{ (}\Omega \cdot \text{cm)} \quad (2.6.1)$$

2.6.1.2 電気抵抗率測定装置

本研究における電気抵抗率の測定に，室蘭工業大学に設置してある Quantum Design 社製の物理特性測定システム(PPMS)及び，GM 冷凍機を用いた。

2.6.1.3 サンプルング

PPMS を用いて電気抵抗率を測定するときのサンプルング法を次に示す。まず，X線回折測定をしておき試料の組成を確認しておく。次に紙やすりを用いてできるだけ直方体に近づけるように試料を削る。このとき試料はできるだけ細く，長くなるように削る。整形したサンプルのサイズを測定しておく。

整形したサンプルに 4 本の銅線（長さ 1cm， ϕ 0.03mm）を銀ペーストで取り付ける。また，銀ペーストの溶媒として酢酸ブチルを用いた。取り付ける位置は図 2.6.1 を参考にし，それぞれの銅線が接触しないようにすることと，取り付けるための銀ペーストが隣の銅線の銀ペーストと接触しないように注意する。

電気抵抗測定用試料ステージを図 2.6.2 に示す。初めに少量の GE ワニス を 1:1 のトルエンとエタノールの混合液で溶かす。電気抵抗測定用試料ステージに先ほどの混合液で溶かした GE ワニスをステージ上の全体に薄く塗布する。ステージ上に薄く塗布した GE ワニスの上からカプトン箔を貼る。こうするこ

とで，試料との絶縁を行い，熱的な接触だけにすることができる．ステージ上に混合液で溶かした GE ワニスで試料をステージに固定する．試料から伸びているそれぞれの銅線の先端をターミナルに銀ペーストを用いて取り付ける．

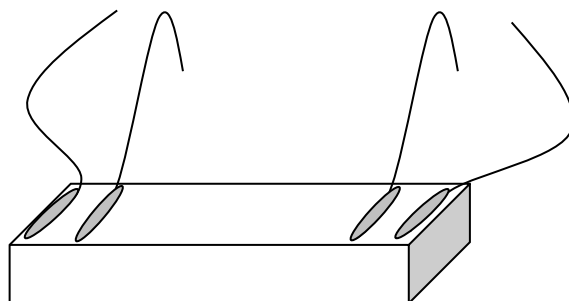


図 2.6.1 端子法銀ペースト

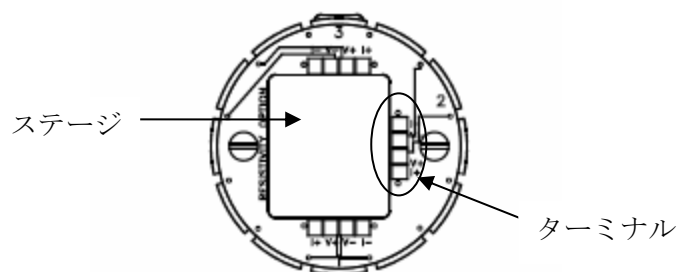


図 2.6.2 電気抵抗測定用試料ステージ

2.6.1.4 温度制御原理と測定装置

本研究で温度特性を測定する際に温度領域を 2~300K の間に設定し、温度を変化させながら測定をするのだが、約 4.2K を境に制御方法が異なる。

図 2.6.3, 2.6.4 に PPMS の構成と制御の図を示す。まず、約 4.2K 以上では、冷却は、冷たいヘリウム蒸気を、インピーダンス・チューブを介して、可変速度で冷却層およびサンプル・チャンバーの外側全体に引き込むことによって行われる。図 2.5.3 のように、サンプル・チャンバーの基底部にはブロック・ヒーターと呼ばれるヒーターが取り付けられており、加熱の場合、このヒーターは、サンプルを指定された温度まで暖めるために様々な力を受け取る。このヒーターは、冷却層内の蒸気も暖めるので、サンプル・チャンバー全体がより均一に暖められることになる。サンプルの上のネック温度計の近くでサンプル・チャンバーを囲っているのは、ネックヒーターである。ネックヒーターは、サンプル・チャンバーでの熱勾配をさらに最小限にする。

次に約 4.2K 以下では、温度制御は、冷却層に制御された量の液体ヘリウムを満たし、ヘリウムの沸点を操作することによって行われる。インピーダンス・ヒーターをオフにすると、液体ヘリウムがインピーダンス・チューブを介して冷却層を満たす。充填手順を制御するフィードバック・パラメータは、冷却層とデュワーの圧力差である。冷却層がほとんど一杯になると、インピーダンス・ヒーターがオンになる。これにより、インピーダンス・チューブ内のヘリウムの圧力によって、この管のどちら側からも液体ヘリウムが流れ込まないようになる状態まで、インピーダンス・チューブが暖められる。冷却層へのヘリウムの流れは、完全に停止される。冷却は弁を開け、液体ヘリウムへの圧力を減らし、結果ヘリウムの沸点を下げることによって行う。これに従い、冷却層内の液体ヘリウムの温度が下がる。この方法では、約 2K まで温度下げることが出来る。低温度型での加熱は、弁をわずかに閉め、冷却層内の圧力があがるようにし、その結果ヘリウムの沸点を上げることによって行う。ヒーターは、この温度型での加熱プロセスのスピードを上げるために短時間だけ使われる。

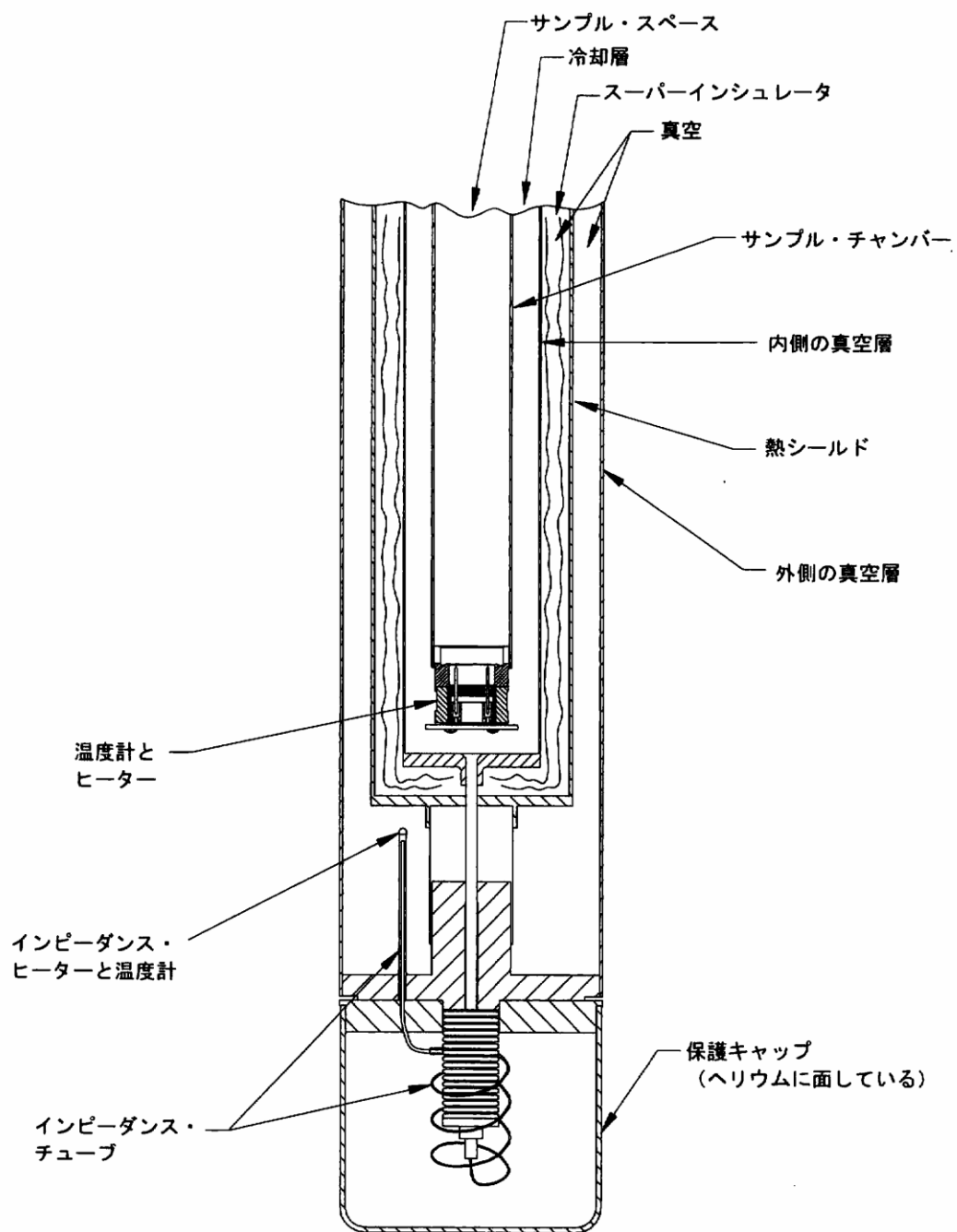


図 2.6.3 PPMS のプローブの温度制御構成

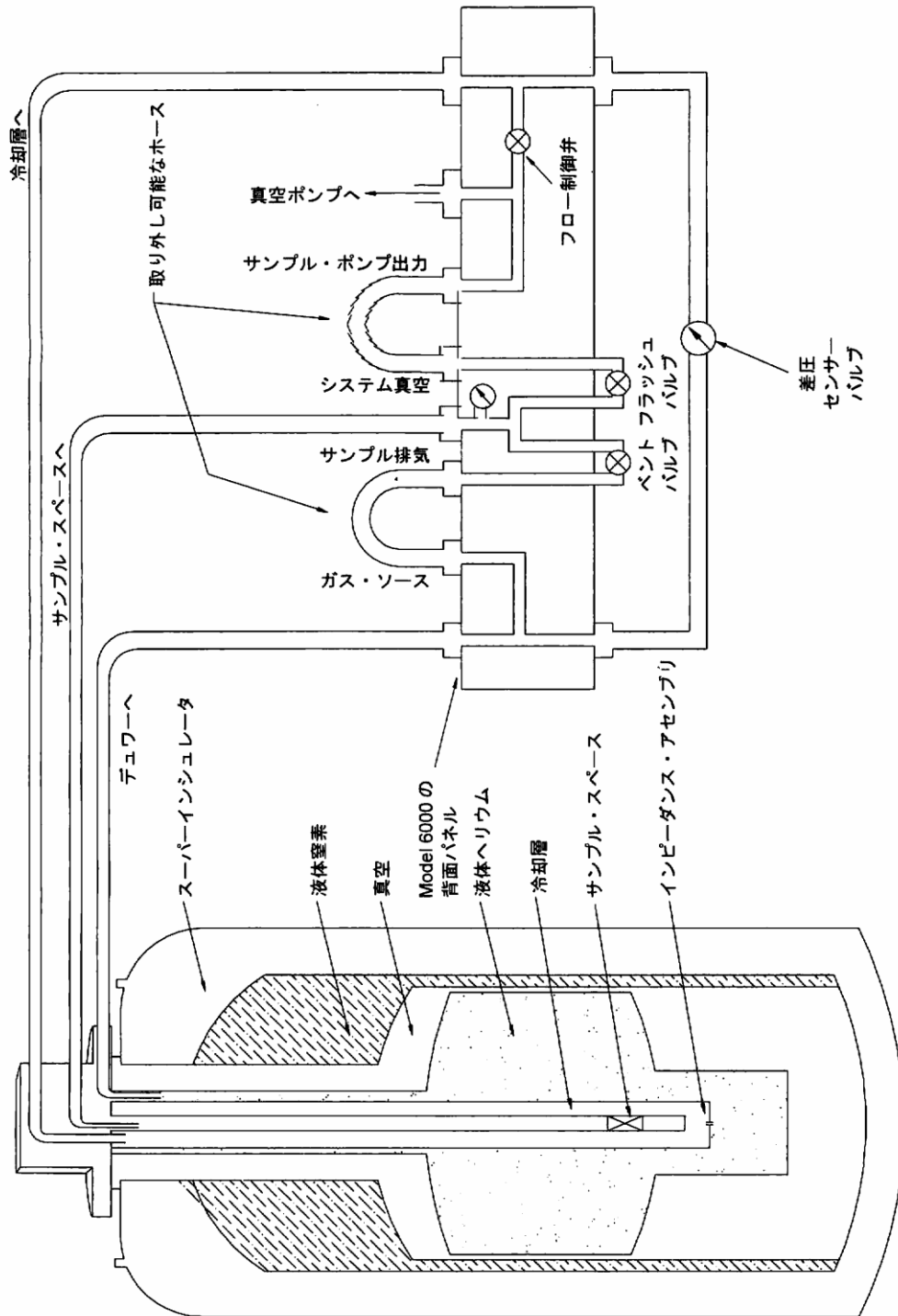


図 2.6.4 PPMS でのガス/真空制御

2.6.1.5 測定手順

電気抵抗の測定において、測定はプログラム入力による自動制御で測定を行う。その測定手順として、まず、試料を取り付けたステージを PPMS に設置するため、温度が 300K で stable となっていることを確認する。その後 vent して大気圧にし、試料ステージを装置内に設置する。試料ステージの設置にはサンプル挿入ツールを用いる。サンプル挿入ツールの外観図を図 2.6.5 と図 2.6.6 に示す。サンプル挿入ツールのレバーを非ロック位置にして、試料ステージをつかみ、サンプル挿入ツールのレバーをロック位置にして慎重に試料ステージを PPMS 装置内に設置する。設置後、コンピュータによりサンプルスペースを真空にするために purge 作業を数回行う。サンプルスペースに空気が入ったままだと、冷却した際に、酸素などが凝結し、測定にノイズなどの悪影響を与えるためである。サンプルスペースを真空にし、300K のままであることが確認できたら測定に移る。タンクの中の温度を 300K にセットし、そこから 5mA の電流を流しながら 20K まで 1 分間に 10K ずつ温度を下げていく。次に 19K から 10K まで 1 分間に 1K ずつ同様に 5mA の電流を流しながら温度を下げていく。最後に 4K から 2K まで 0.5K ずつ温度を下げながら同様に 5mA の電流を流す。昇温の際も同様である。降温と昇温の際に sweep で、電気抵抗を測定する。

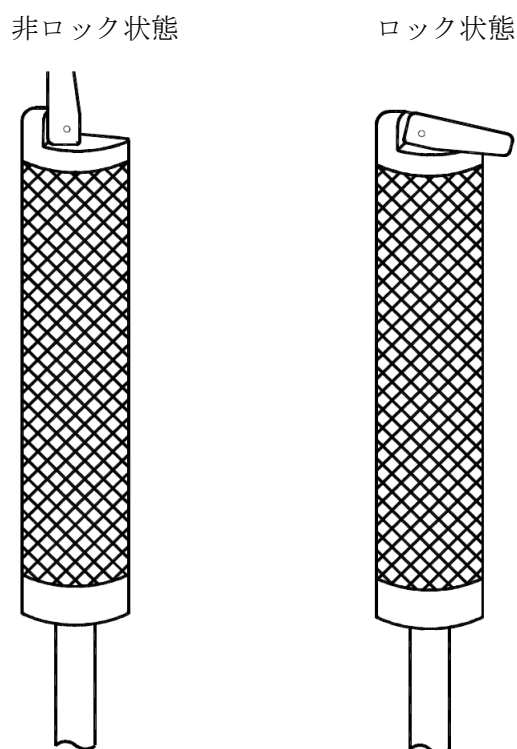


図 2.6.5 サンプル挿入ツールのハンドル

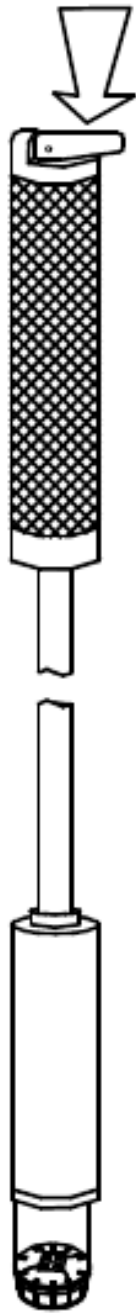


図 2.6.6 サンプル挿入ツール

2.6.2 比熱の測定

2.6.2.1 比熱の定義

比熱とは、物質の温度を 1K 上昇させるのに必要な熱エネルギーのことを言い、単位は 1mol のものを対象とすると、 $\text{J/mol}\cdot\text{K}$ とあらわすことができる。この比熱は、モル比熱と呼ばれている。

固体の比熱測定により、材料の格子特性、電子特性、磁気特性に関する情報を得ることができる。比熱測定により、特にデバイ温度を大きく下回る温度での比熱測定は、材料の電子エネルギーレベルおよび、磁気エネルギーレベルを調べることができるので、理論と実験との比較を行うことができる。

2.6.2.2 比熱の測定方法

比熱は定積比熱、定圧比熱とあるが通常、固体の比熱は定圧比熱のことを指す。本実験では、室蘭工業大学に設置されている Quantum Design 社製 PPMS (Physical Property Measurement System : 物理特性測定システム) の比熱測定オプションを使用した。この装置での測定も定圧比熱を測定するものである。比熱の測定方法は大きく分けて、緩和法、断熱法、AC 法が知られており、PPMS の比熱測定オプションは緩和法を用いて固体の定圧比熱を測定している。緩和法とは、試料に与えていた熱を切った際の試料温度の緩和現象から比熱を求める実験手法である。PPMS における測定でも試料に加える熱、取り去る熱をモニタリングしている。測定中は一定時間、一定出力において、既知量の熱を加えた後に、同じ時間だけ冷却時間をとることで測定を行っている。

図 2.6.7 に比熱オプションパックの概略図を示す。試料プラットホームの裏にはプラットホームヒーターとプラットホーム温度計が取り付けられている。細いワイヤがプラットホームヒーターやプラットホーム温度計への電気定接続を行うとともに、プラットホームの熱的接続と機械的な支持も兼ねている。プラットホームへの試料の取り付けは、薄く塗ったグリスを使用する。このグリスがプラットホームとの熱接触をしている。試料空間内は、試料プラットホームと熱浴との間の熱伝導に対して、ワイヤの熱伝導が完全に支配的になるように、十分な真空状態 (1mTorr 以下) にしている。

試料サイズは、1~200mg まで測定可能となっているが、試料サイズが大きすぎると温度の上昇、熱緩和に時間がかかるので、現実的な測定を考えると、10mg 程度が適当である。

測定温度範囲は最高 400K までであるが、現実的には温度上昇、緩和の時間

を考えると、100K 以下での測定が測定可能な範囲であると言える。

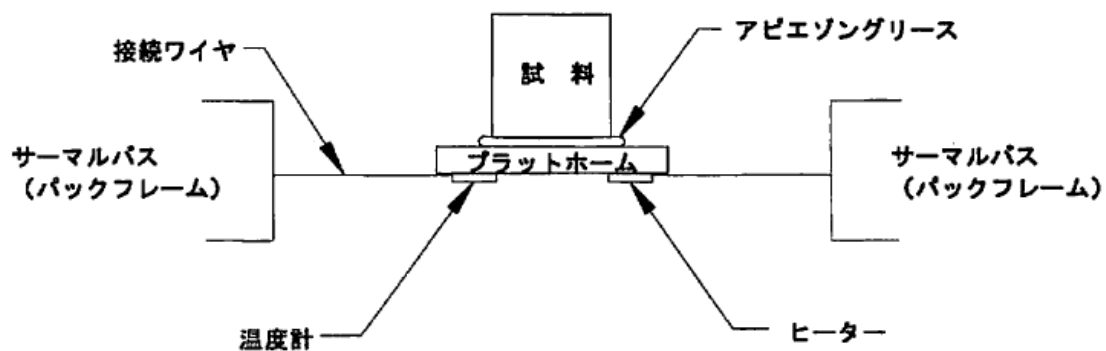


図 2.6.7 PPMS 比熱測定オプションの試料と試料プラットフォームの熱的接続

2.6.3 磁化率の測定

2.6.3.1 磁化率の定義

物質が磁化することとは、つまり外部磁界 B により物質内に磁気モーメント M を生じることと考えられる。よって単位量あたりの磁化率 χ (magnetic susceptibility) は以下の式(2.4.1)

$$\chi = M/B \text{ (emu/cm}^3\text{)} \quad (2.6.2)$$

よって定義される。磁化率に関する議論にはほとんどの場合 CGS 単位系が用いられるので、上式のように CGS 単位系を使う。また磁化率は単位重量、あるいはその物質の 1 モルあたりに対しても定義され、質量磁化率は χM (emu/mol) と書かれる。負の磁化率をもつ物質は反磁性体(diamagnetic)、正の磁化率をもつ物質は常磁性体(paramagnetic)と呼ばれる。

2.6.3.2 SQUID の概要

磁化率の測定は磁氣的性質の測定において最も基本的な測定の一つである。その測定法にはいろいろなものがあるがその一つに量子効果による方法がある。これは一個以上のジョセフソン接合を超伝導ループにつないだデバイスで超伝導量子干渉型デバイス(superconducting quantum interference device:SQUID)という。図 2.6.8(a)のような 2 つのジョセフソン接合を並列に組み合わされた超伝導回路において、電圧を伴わずに流しうる最大の超電流 I_m が、リングを貫く磁束 φ の周期関数になり、その周期が磁束量子 φ_0 ($=2.07 \times 10^{-15} \text{Wb}$) となる。2 つのジョセフソン接合の特性がそろっていて臨界電流がともに I_0 の場合、 $I_m = I_0 |\cos(\pi\varphi/\varphi_0)|$ となる。図 2.6.8(a)のように超伝導回路に適当な直バイアス電流 I_{dc} を流しておく、 φ の変化に応じた I_m の変化が、直流電圧 V_{dc} の変化として取り出せるので、 φ_0 を単位とする敏感な磁束計となる。これを DC SQUID という。ジョセフソン接合を 1 つしか含まない超伝導リングの場合、図 2.6.8(b)のようにタンク回路と結合し、高周波バイアス電流 I_{lf} を加えて、出力の高周波電圧 V_{rf} を観測する。 V_{rf} も φ の周期関数になるので、DC SQUID と同様に磁束計として働き、rf SQUID という。

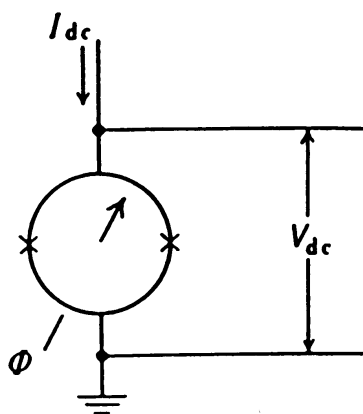


図 2.6.8(a) dc-SQUID

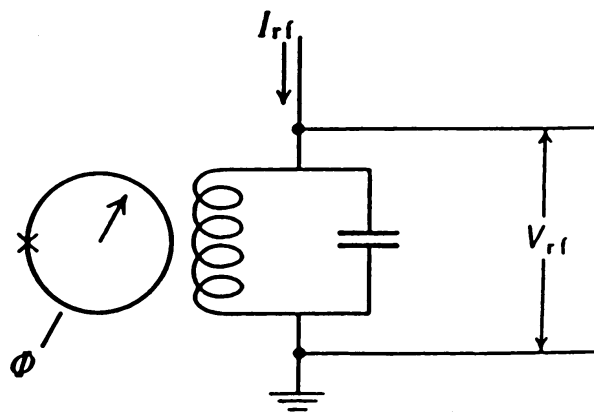


図 2.6.8(b) rf-SQUID

2.6.3.3 SQUID 磁化率測定方法

磁化率の測定は室蘭工業大学に設置されている Quantum Design 社製の SQUID 磁化測定器 MPMS を用いた。この装置は図 2.6.9 に示すように、試料移動型磁化率のコイルシステムで、三つのコイルからなる二次元微分グラディオメータを採用している。

測定するに当たり、ワニスを用い直方体に整形した試料を銅線(0.2mmφ 程度)に固定しストローと平行になるように取り付ける。試料を固定したストローよりもひと回り大きなストローの 1/3 くらいの長さの所に小さな穴を向かい合わせに 2 つ穴を開け、そこに銅線を通しよく固定する。そして、サンプルが落ちないようにストローの下部をテープでとめておく。このストローを SQUID のロッド部分に吊り下げる形でよく固定する。測定の際にはロッドが上下に移動するため、試料の固定はしっかりしたものにする必要がある。測定に関しては、まず、試料の移動の幅がピックアップコイルを境にして等しくなるようにする。磁場を印加し測定試料を二次微分グラディオメータの中を移動させて、図 2.6.10 のように出力信号を見て試料位置を確認する。ストローの磁化はサンプルに比べて非常に小さいことがわかっているため、サンプルの磁化の値に影響を与えないものであると考えられる。

本研究では、温度範囲 2~400K、一定磁場 1T、弱磁場での磁化率の温度依存性の測定及び、一定温度での 0~7T 間の磁化過程を測定した。

また、上記のサンプリング方法では試料の場所依存性に対しては有効だが、磁気モーメントが低い試料では磁場に反応しないため試料の位置が見つからず測定が出来ない。よって、大きめの試料を二つのストロー間に挟み、しっかり固定するなどして測定した。

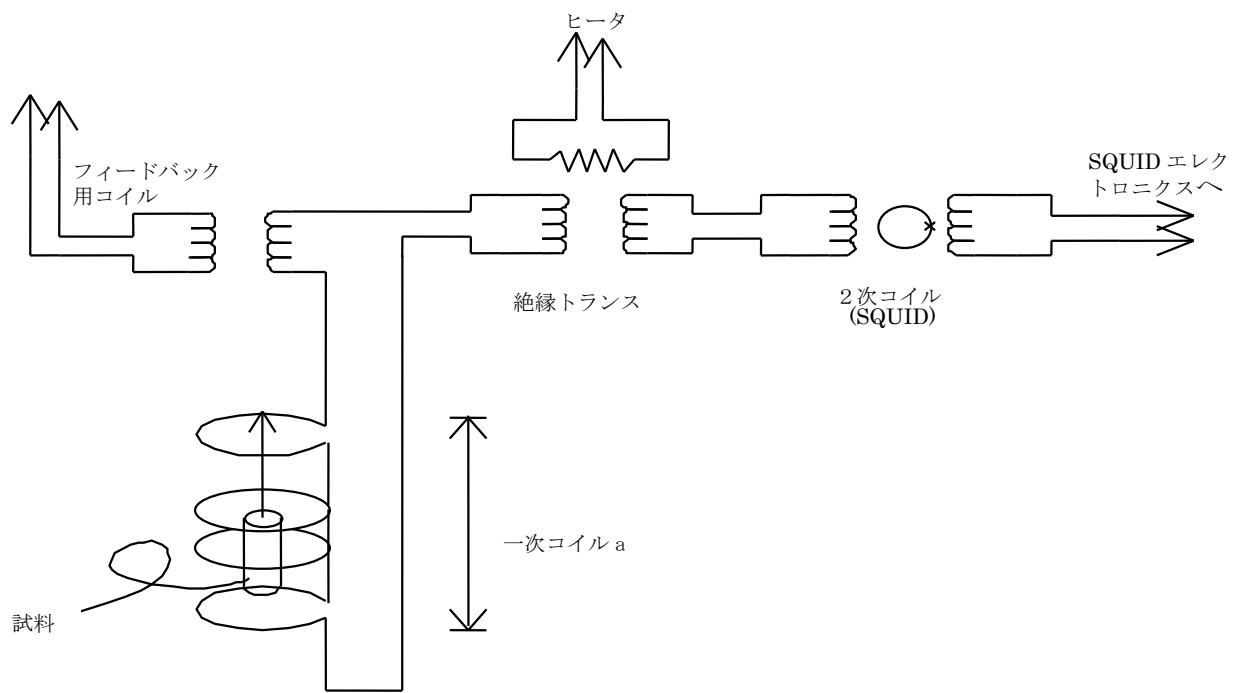


図 2.6.9 試料移動型磁束系のシステム

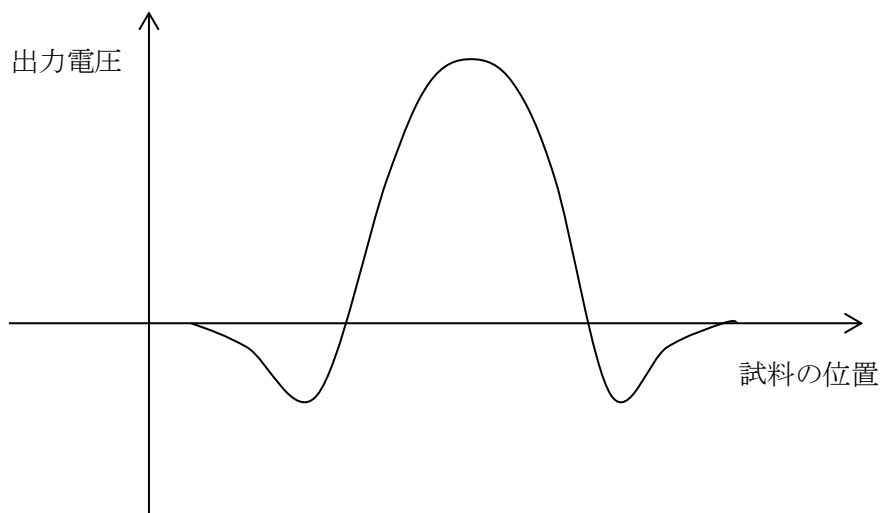


図 2.6.10 ピックアップコイル中を試料が移動したときの出力信号

3 章 実験結果及び考察

3.1 出発物質の試料評価

図 3.1.1 はそれぞれ ζ - Yb_2S_3 及び ζ - Lu_2S_3 の X 線回折パターンを示す。どちらもすべてのピークにおいて ζ 相の構造の面指数をもつピークを得ることができた。このことから、どちらの出発物質も ζ 相の単相試料であるといえる。次に、試料の組成比を SEM-EDX で測定した。図 3.1.2 は Yb_2S_3 の反射電子像と、測定箇所の組成比を示している。組成比表から、 ζ - Lu_2S_3 分子に約 0.5 個の割合で酸素が含まれていることが分かる。しかし、試料の X 線回折パターンでは硫酸化物などの不純物ピークは検出できなかった。このことから、酸素は試料粉末に付着するなどして結びついていることがわかる。この酸素は無視できない量であり、サンプリングの際に取り除くことができないことから高温高压合成の結果にも影響を与えることが予想される。

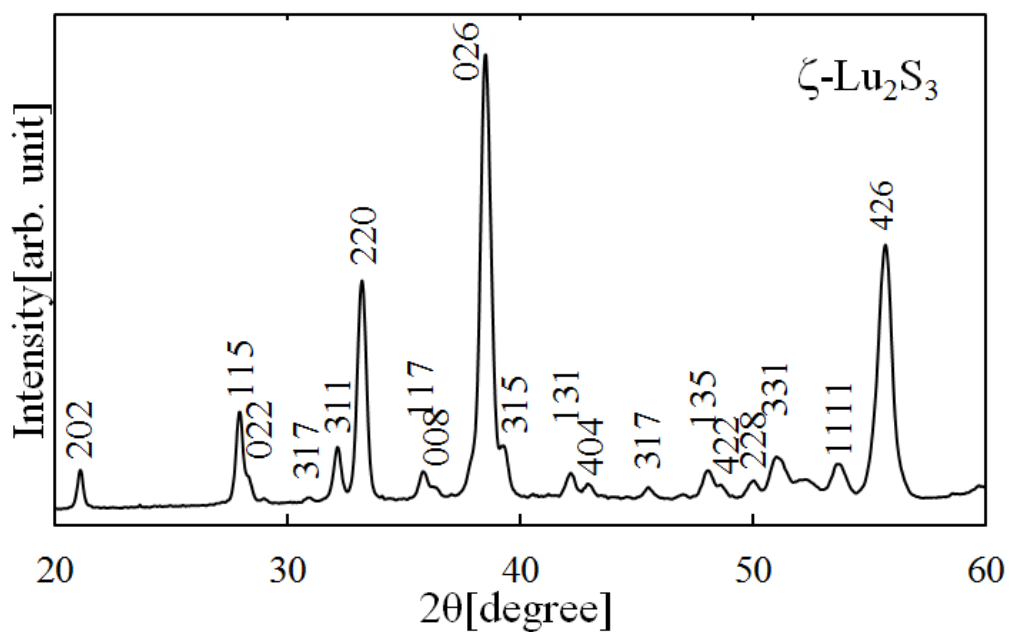
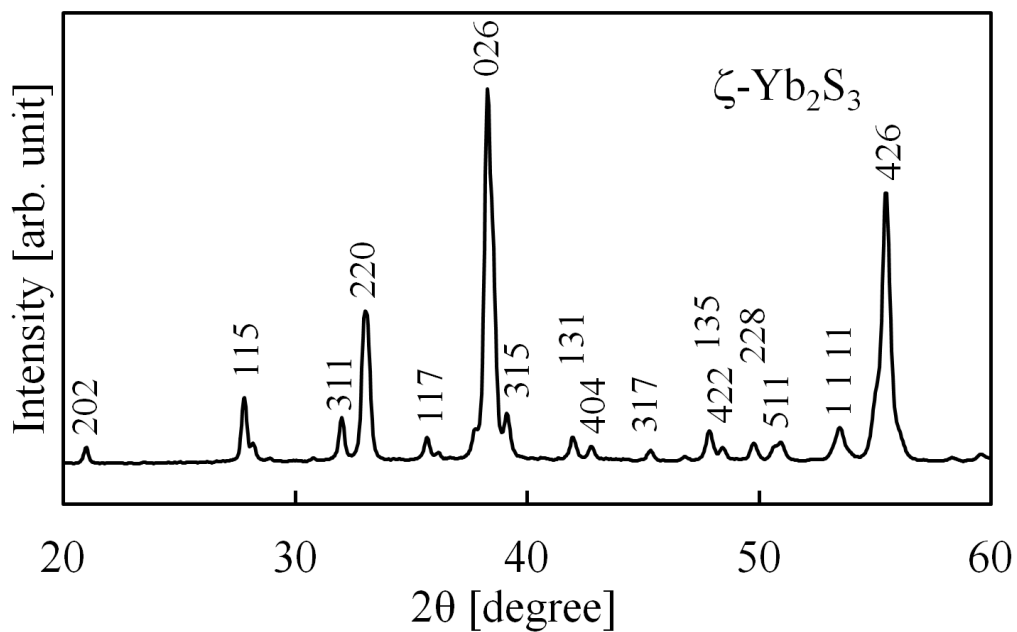
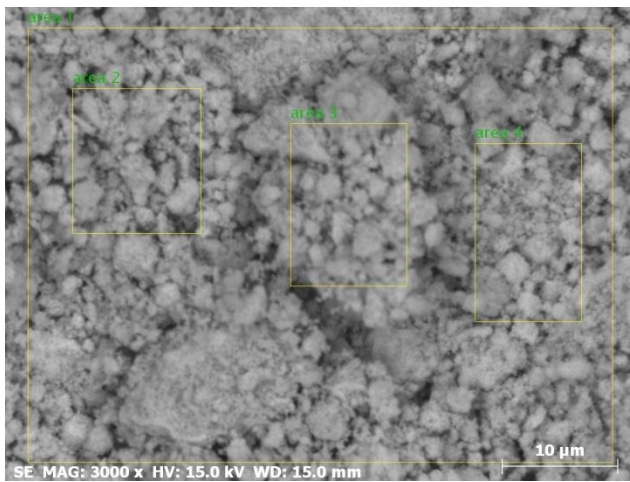


図 3.1.1 出発物質 $\zeta\text{-Yb}_2\text{S}_3$ (上)及び $\zeta\text{-Lu}_2\text{S}_3$ (下)の X 線回折パターン



測定部位	Yb	S	O
Area1	1	1.34	0.29
Area2	1	1.36	0.30
Area3	1	1.33	0.30
Area4	1	1.30	0.30

図 3.1.2 ζ-Yb₂S₃ 反射電子像及び分析結果

3.2 Yb₂S₃ の温度圧力相図と試料合成

3.2.1 出発物質に ζ -Yb₂S₃を用いた Yb₂S₃ その場観察実験

表 3.2.1 に出発物質に ζ -Yb₂S₃を用いたその場観察実験においてみられた試料の反応過程を示す。反応過程は合成条件の違いにより大きく分けて4種類が見られた。本論文で全ての実験結果を示すのは冗長となるため、代表的な 2GPa, 3GPa, 3.5GPa, 5GPa での実験結果について示す。

表 3.2.1 出発物質に ζ -Yb₂S₃を用いた Yb₂S₃ の高温高压下その場観察実験の実験条件と試料の反応過程

実験番号	圧力[GPa]	到達温度 [°C]	状態遷移
#1	2	1240	$\zeta \rightarrow \text{YbS}_{1.7} \rightarrow \text{II}$
#2	2.5	1600	$\zeta \rightarrow \text{YbS}_{1.7} \rightarrow \text{III} \rightarrow \gamma$
#3	3	1470	$\zeta \rightarrow \text{YbS}_{1.7} \rightarrow \text{III} \rightarrow \gamma$
#4	3.5	1500	$\zeta \rightarrow \text{YbS}_{1.7} \rightarrow \gamma$
#5	4	1520	$\zeta \rightarrow \text{YbS}_{1.7} \rightarrow \gamma$
#6	4.5	1200	$\zeta \rightarrow \text{YbS}_{1.7} \rightarrow \gamma$
#7	5	1500	$\zeta \rightarrow \text{YbS}_{1.7} \rightarrow \gamma (\gamma + \text{YbS}_{1.7})$
#8	5.5	1480	$\zeta \rightarrow \text{YbS}_{1.7} \rightarrow \gamma (\gamma + \text{YbS}_{1.7})$

・ 2GPa でのその場観察実験

以下図 3.2.1 は圧力 2GPa 下、昇温時の X 線回折パターンである。室温では出発物質である ζ -Yb₂S₃の X 線回折パターン及び、Yb の特性線が見られた。そこから加熱していくと ζ -Yb₂S₃のピークが減衰していき 500°C で新たに YbS_{1.7} 及び硫酸化物 Yb₂O₂S のピークが表れた。さらに加熱していくと YbS_{1.7} のピークが消え、新たに II-Yb₂S₃ のピークが出現した。さらに加熱していくと、II-Yb₂S₃ のピークが消滅し、回折線がなくなり試料メルトの兆候が見られた。ここから急冷すると、II-Yb₂S₃ 及び、Yb₂O₂S のピークが新たに表れた。

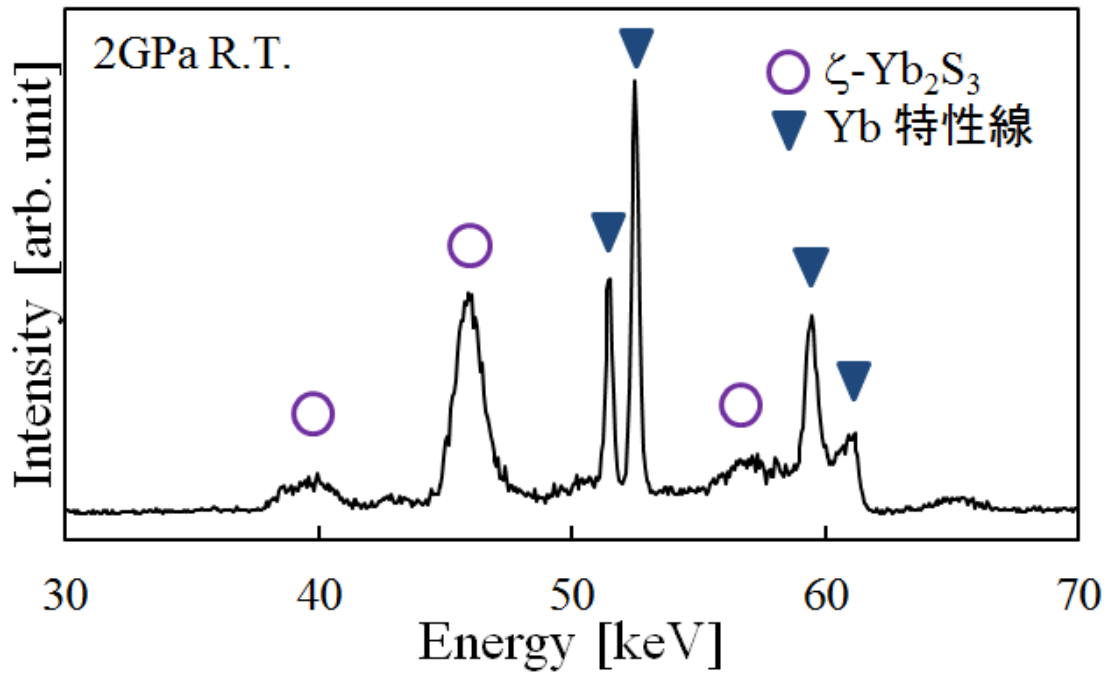


図 3.2.1(a) 2GPa, 室温時の X 線回折パターン

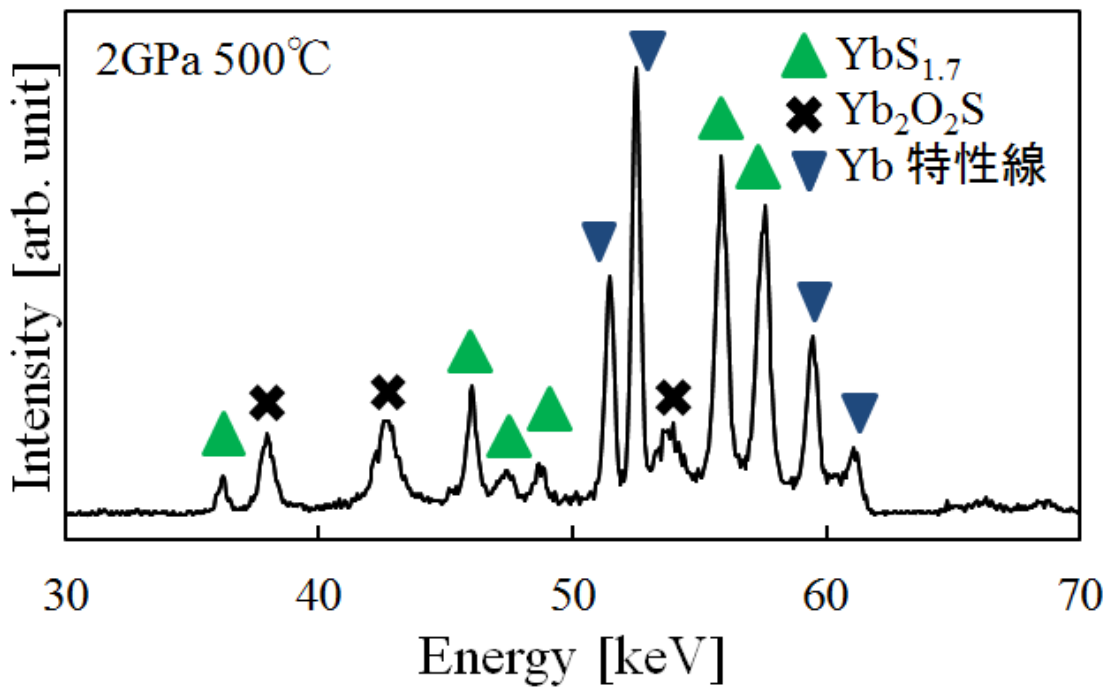


図 3.2.1(b) 2GPa, 500°C時の X 線回折パターン

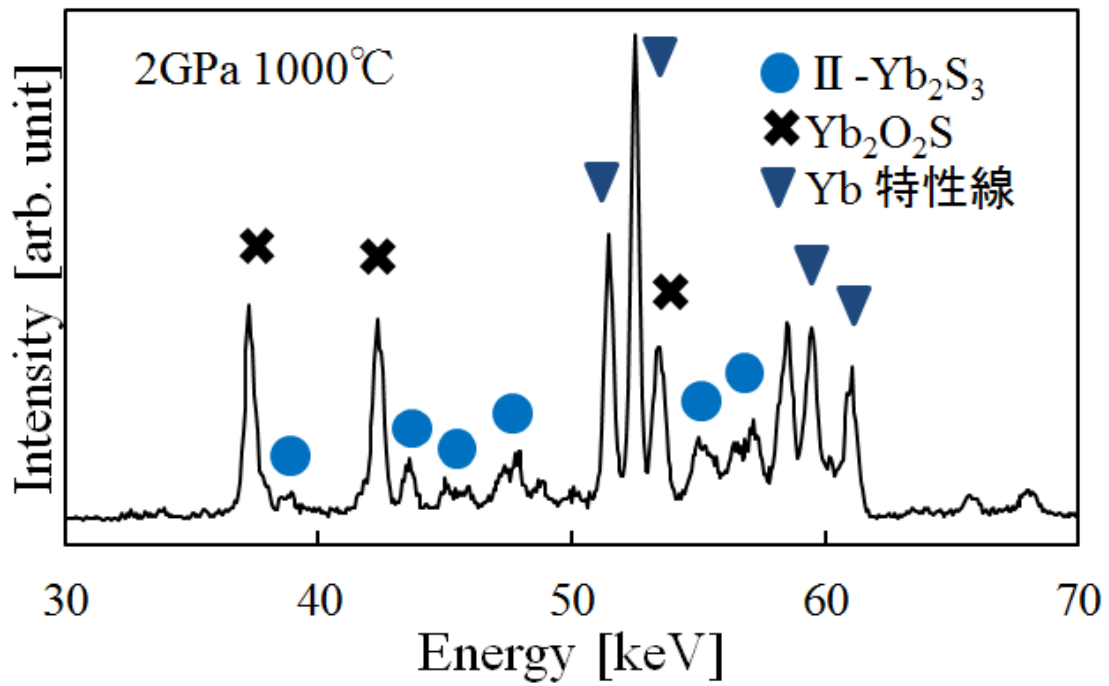


図 3.2.1(c) 2GPa, 1000°C時の X 線回折パターン

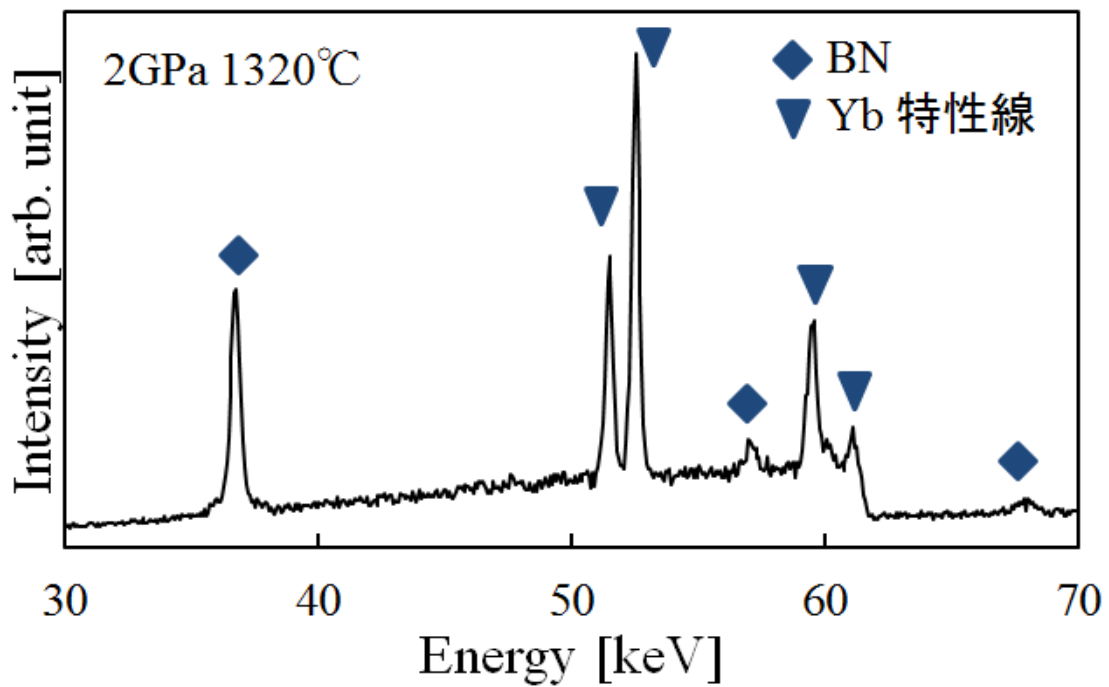


図 3.2.1(d) 2GPa, 1320°C時の X 線回折パターン

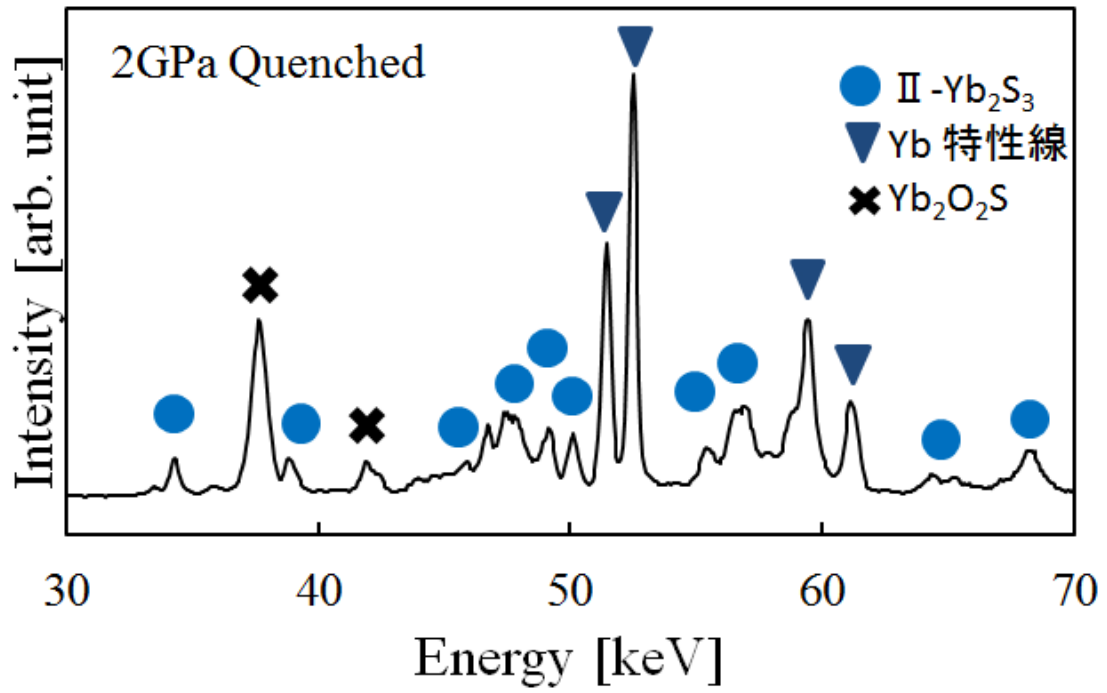


図 3.2.1(e) 2GPa, クエンチ後の X線回折パターン

・ 3GPa のその場観察実験結果

図 3.2.2 は 3GPa 下での昇温時の X 線回折パターンである。3GPa まで加圧後、室温時には出発物質である ζ -Yb₂S₃ の X 線回折パターンが確認できた。そこから昇温していくと、450°C で ζ 相のピークが消滅して新たに YbS_{1.7} のピークと Yb₂O₂S のピークが出現した。さらに昇温していくと、1149°C で III-Yb₂S₃ の回折線が出現し、さらに加熱していくと 1250°C で YbS_{1.7} のピークが消滅した。さらに昇温していくと 1359°C で γ 相のピークが出現し、1470°C まで加熱しても同様のピークが見られた。そこから冷却したところ、 γ -Yb₂S₃ の回折線と、Yb₂O₂S の回折線が見られた。

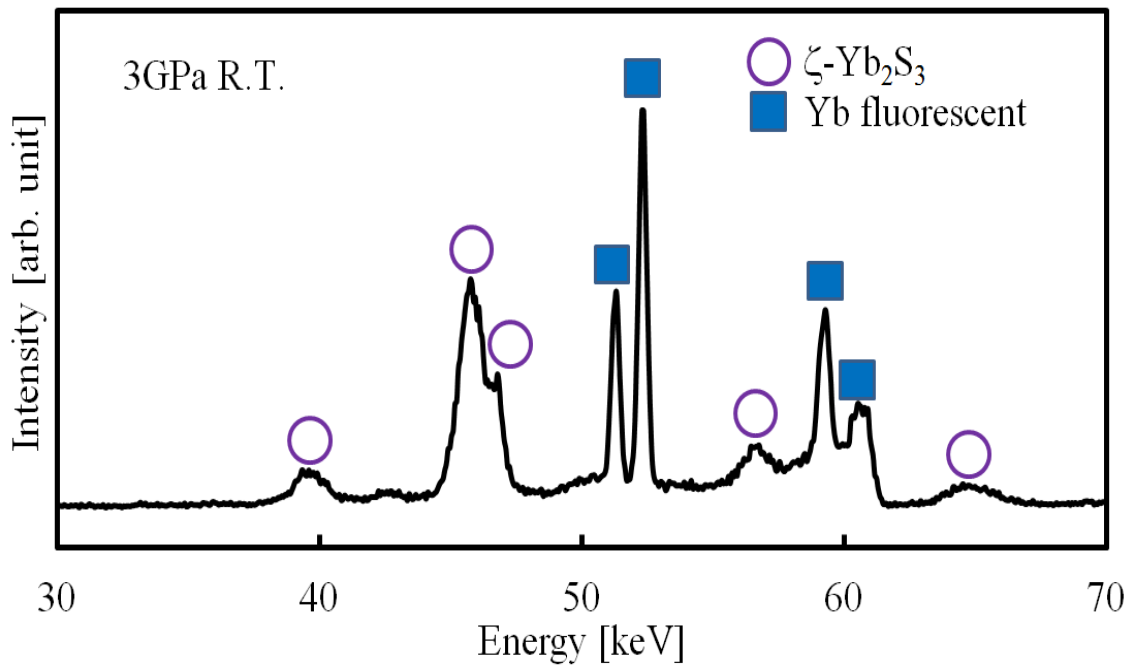


図 3.2.2(a) 3GPa, 室温時の X 線回折パターン

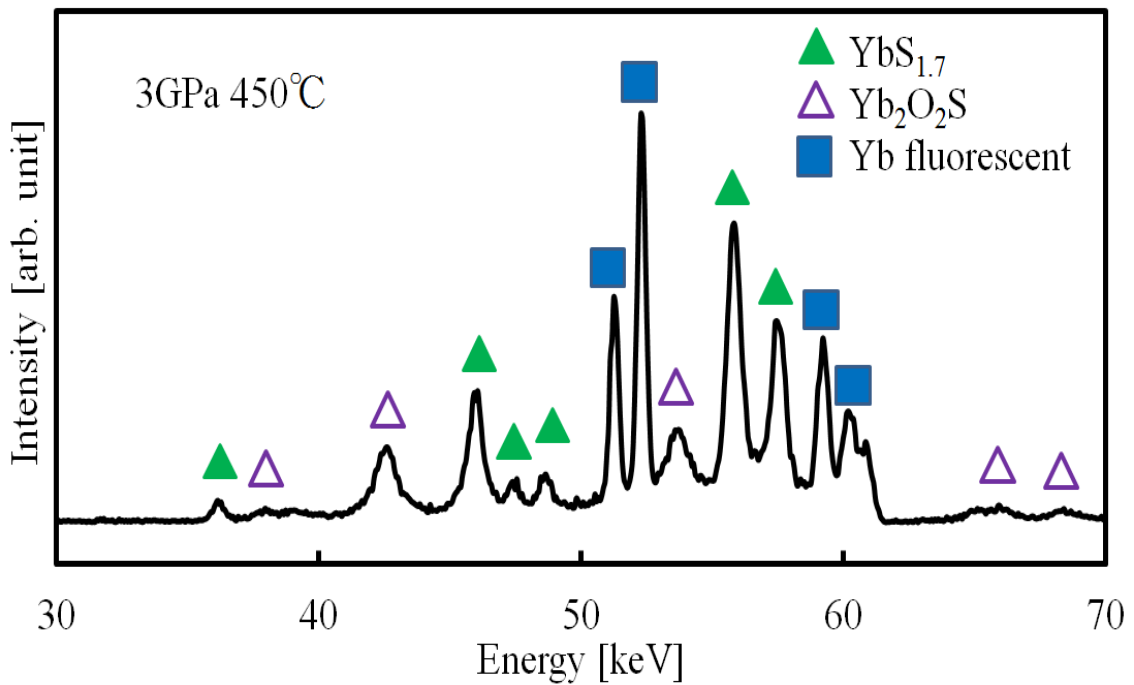


図 3.2.2(b) 3GPa, 450°C時の X 線回折パターン

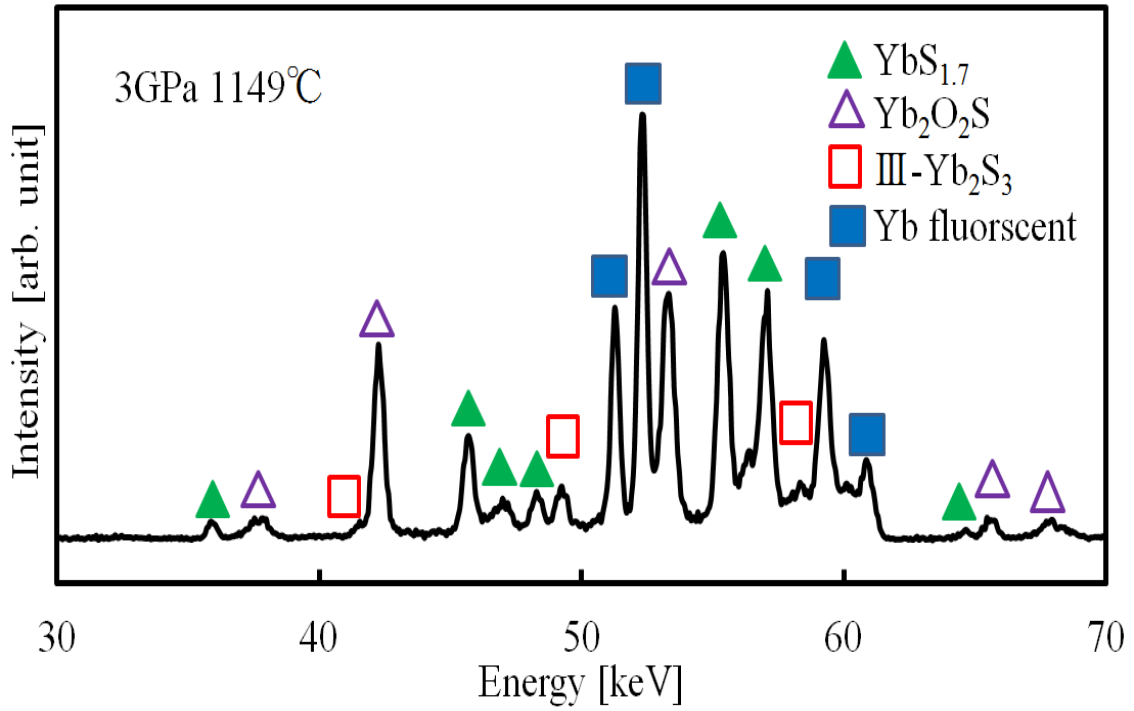


図 3.2.2(c) 3GPa, 1149°C時の X 線回折パターン

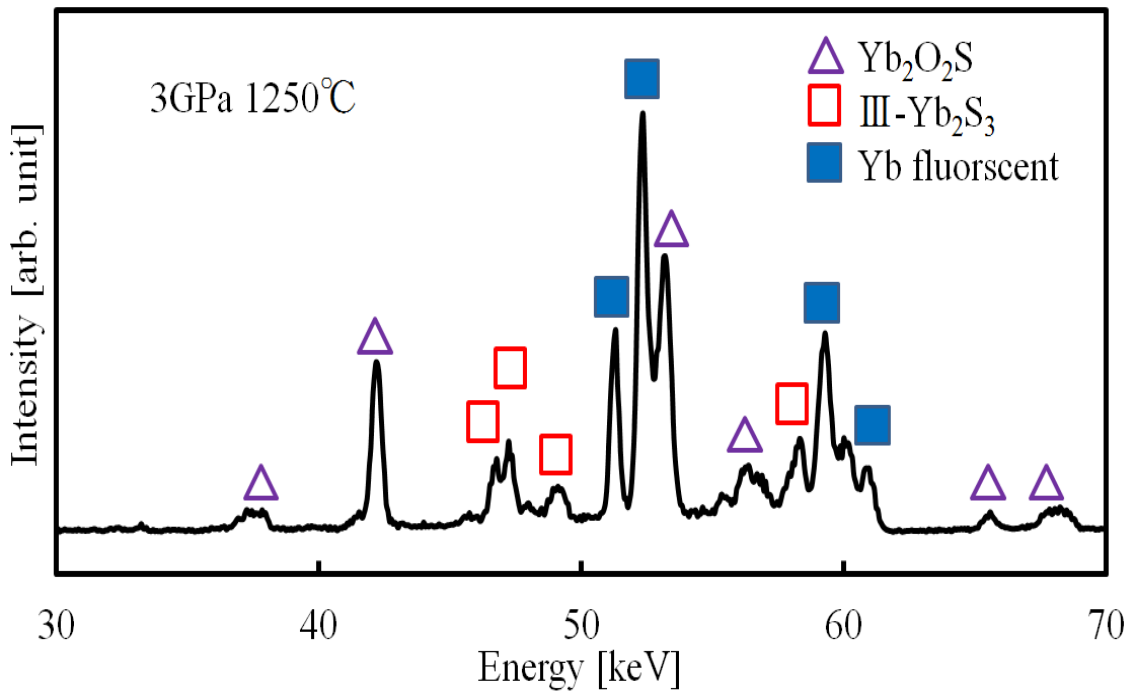


図 3.2.2(d) 3GPa, 1250°C時の X 線回折パターン

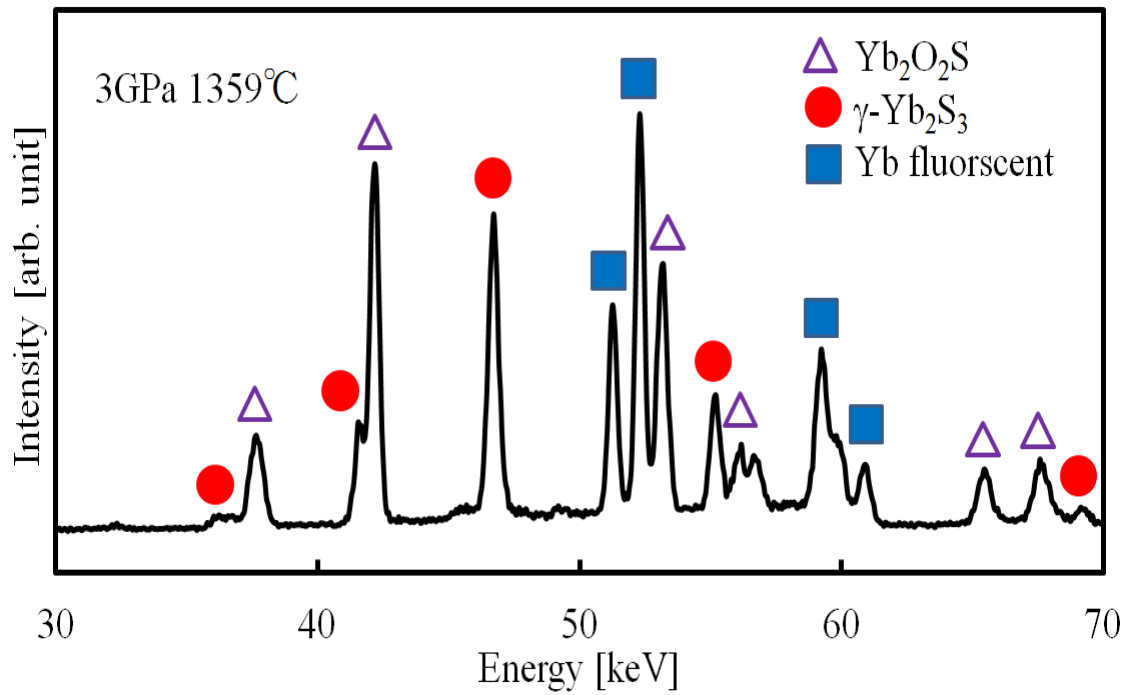


図 3.2.2(e) 3GPa, 1359°C時の X 線回折パターン

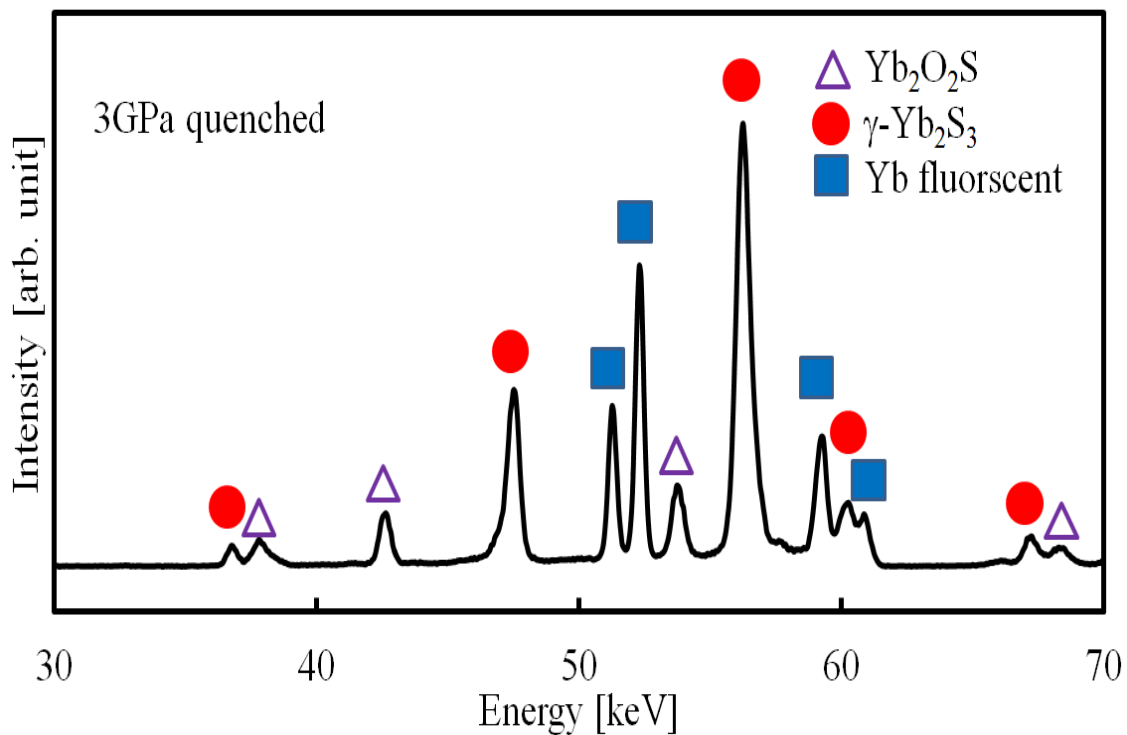


図 3.2.2(f) 3GPa クエンチ後の X 線回折パターン

・ 3.5GPa のその場観察実験結果

図 3.2.3 は 3.5GPa 下での昇温時の X 線回折パターンである。室温では出発物質の ζ -Yb₂S₃ の X 線回折パターンが確認できた。そこから昇温していくと、500°C で ζ 相のピークが消滅して新たに YbS_{1.7} のピークと Yb₂O₂S のピークが出現した。さらに昇温していくと、1200°C 付近で YbS_{1.7} のピークが消滅し、1380°C で γ 相のピークが出現し、1500°C まで加熱しても同様のピークが見られた。そこから冷却したところ、 γ -Yb₂S₃ の回折線と、Yb₂S₂O, Yb₂O₂S の回折線が主に見られた。

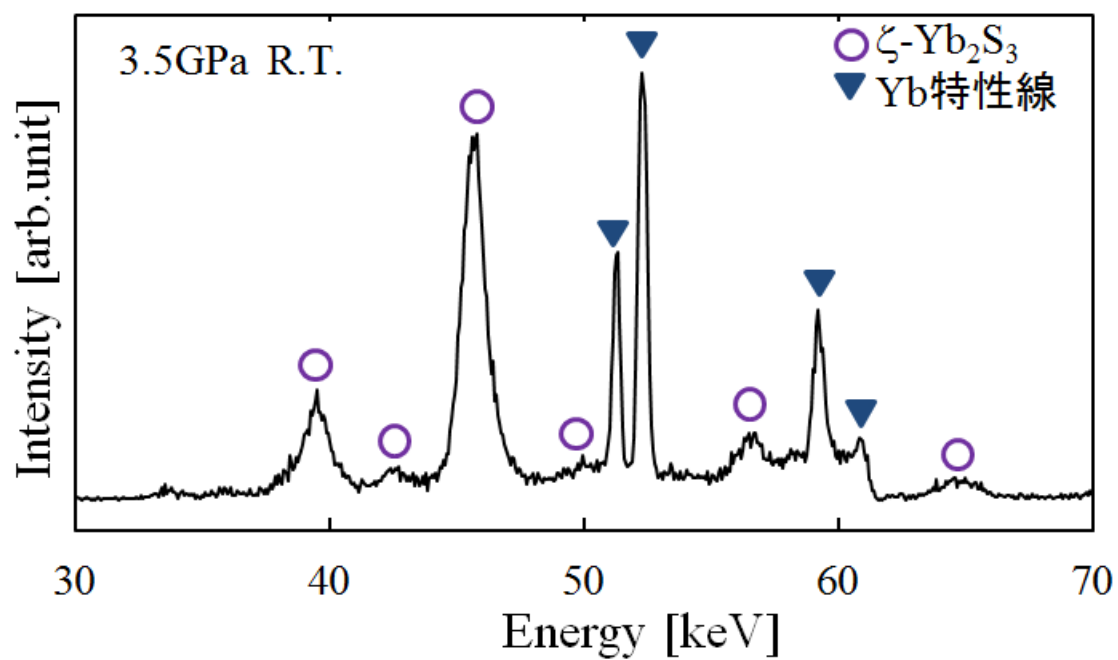


図 3.2.3(a) 3.5GPa 室温時の X 線回折パターン

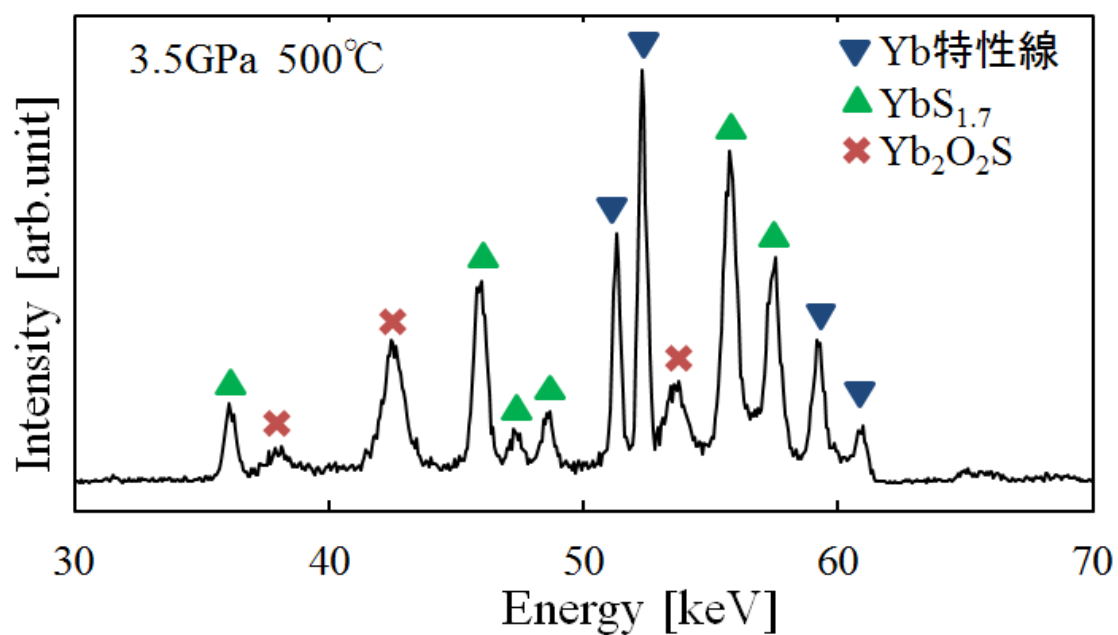


図 3.2.3(b) 3.5GPa 500°C時の X 線回折パターン

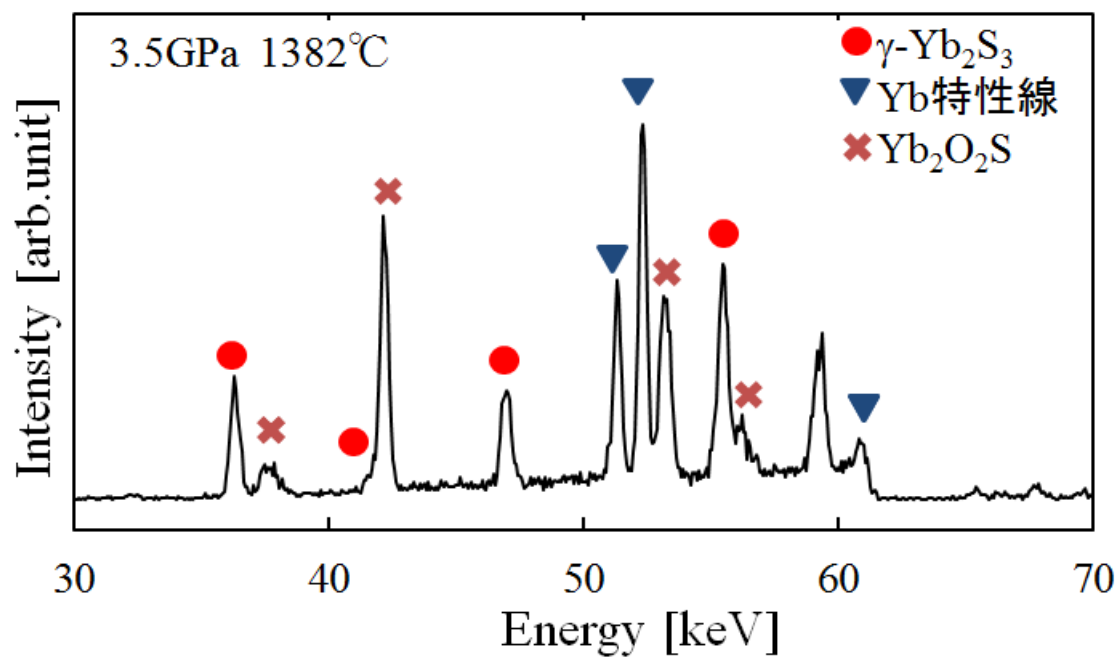


図 3.2.3(c) 3.5GPa 1382°C時の X 線回折パターン

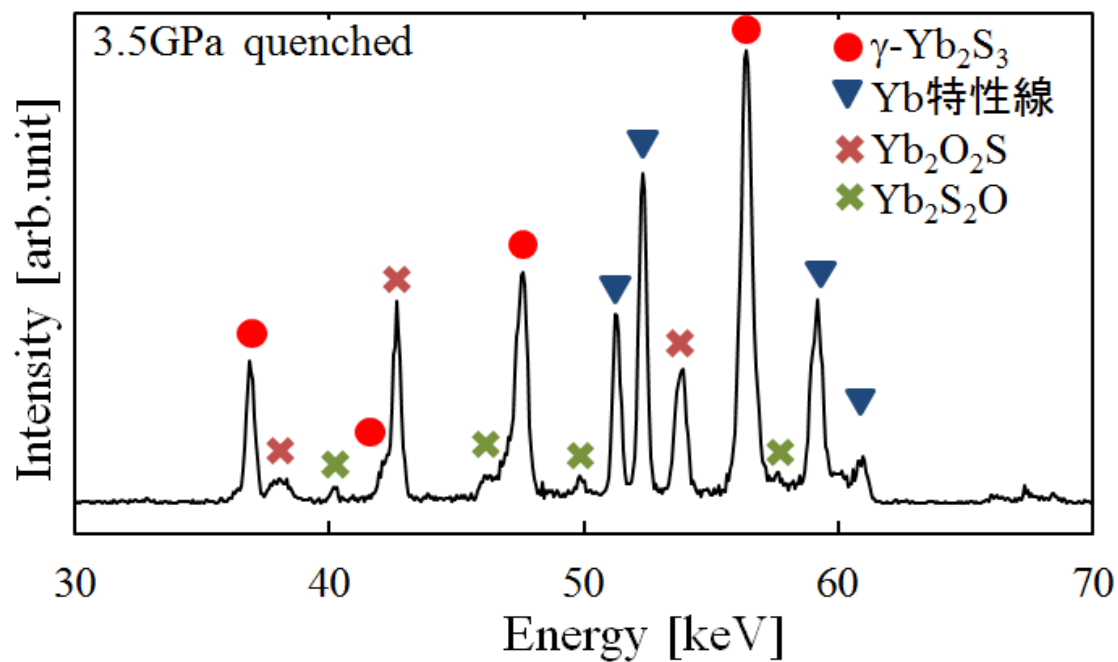


図 3.2.3(d) 3.5GPa クエンチ後の X 線回折パターン

・ 5GPa のその場観察実験結果

図 3.2.4 は 5GPa 下での昇温時の X 線回折パターンである。室温では出発物質の ζ - Yb_2S_3 の X 線回折パターンが確認できた。そこから昇温していくと、500°C で ζ 相のピークが消滅して新たに $\text{YbS}_{1.7}$ のピークと $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ のピークが出現した。さらに昇温していくと、1398°C で γ 相のピークが出現し、1480°C まで加熱しても同様のピークが見られた。そこから冷却したところ、 γ - Yb_2S_3 、 $\text{YbS}_{1.7}$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ の回折線が主に見られた。

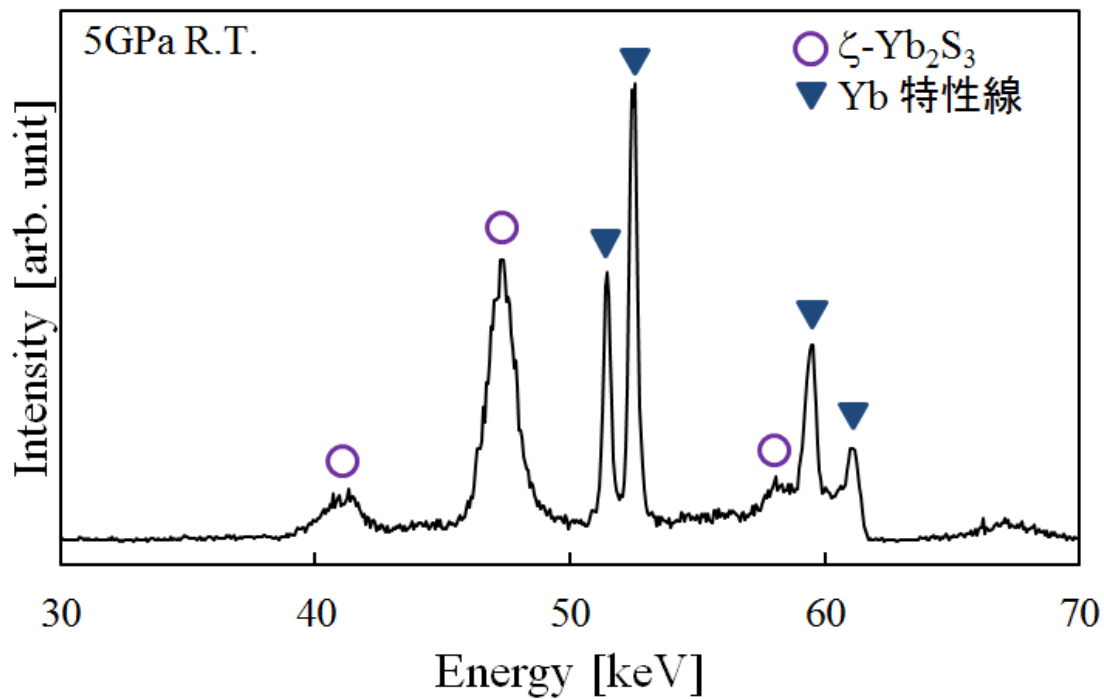


図 3.2.4(a) 5GPa 室温時の X 線回折パターン

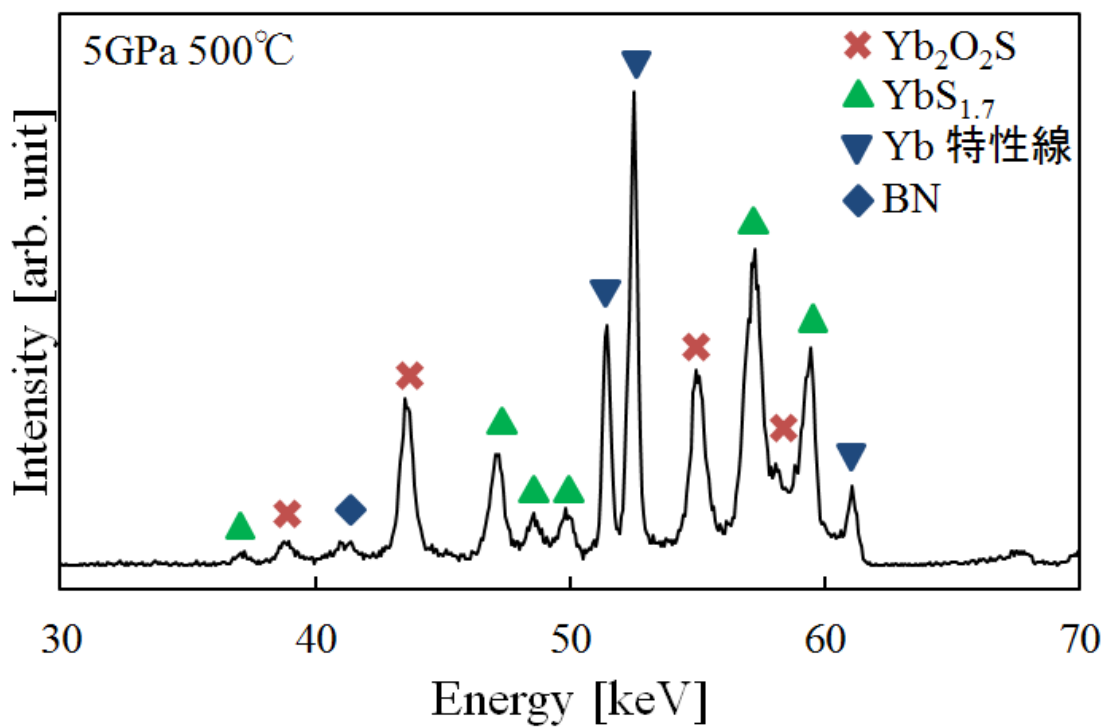


図 3.2.4(b) 5GPa 500°C時の X 線回折パターン

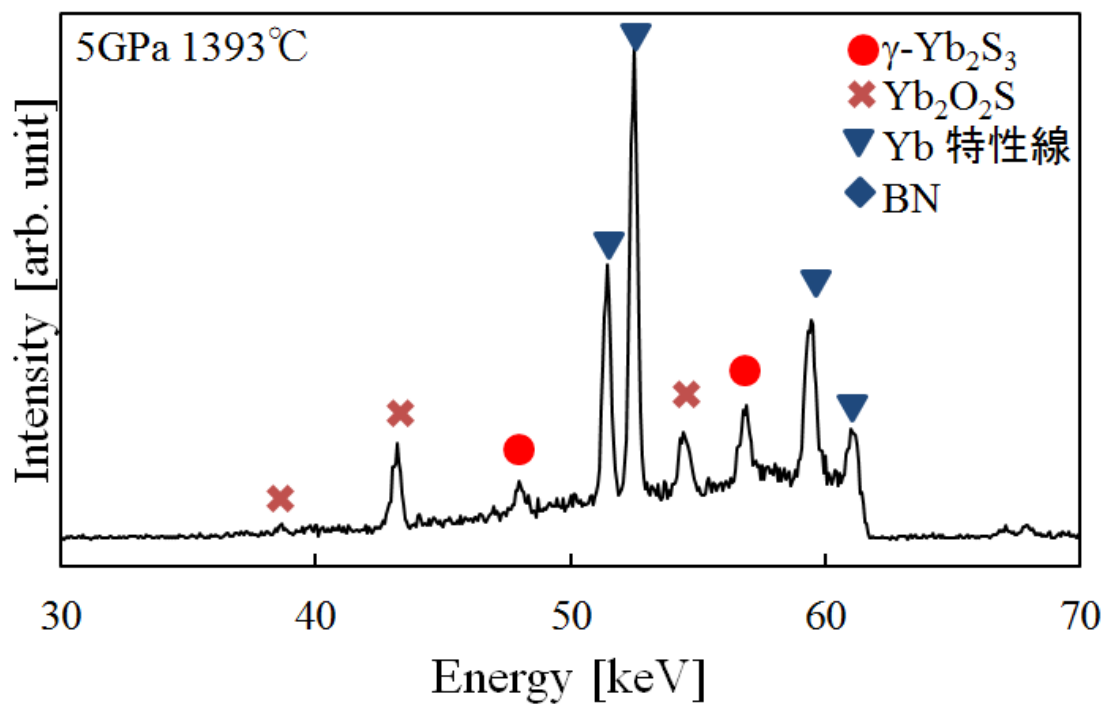


図 3.2.4(c) 5GPa 1393°C時の X 線回折パターン

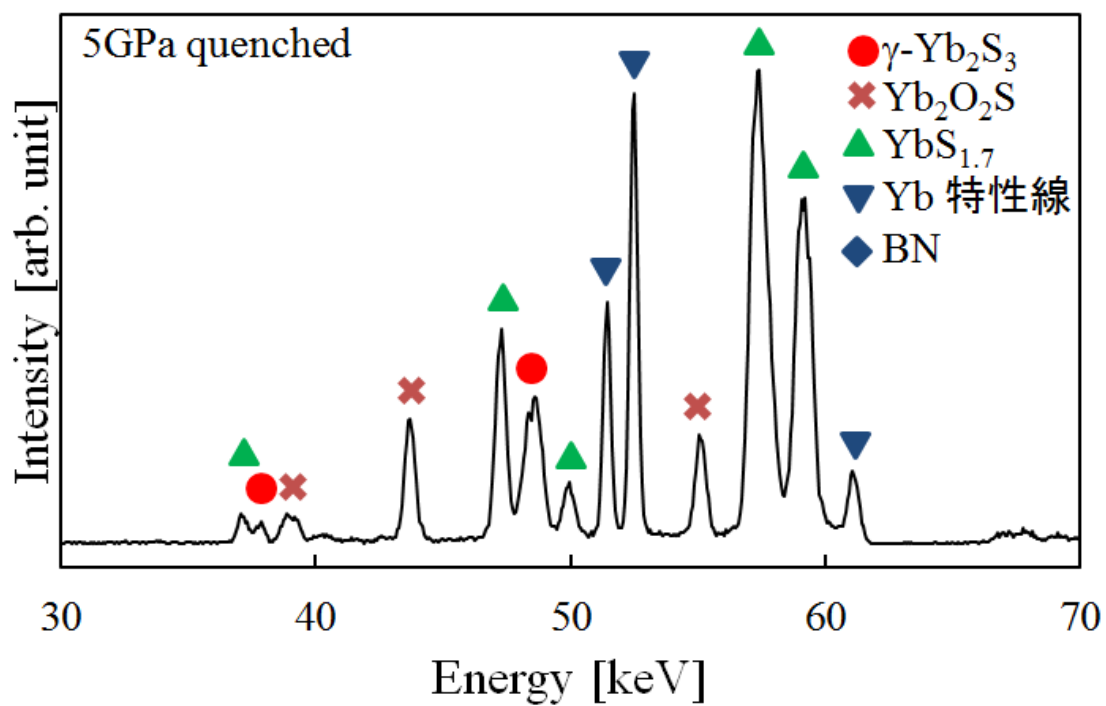


図 3.2.4(d) 5GPa クエンチ後の X 線回折パターン

3.2.2 出発物質に元素を用いた Yb_2S_3 その場観察実験

表3.2.2 にそれぞれ出発物質に $\zeta\text{-Yb}_2\text{S}_3$ を用いた実験条件と、出発物質に元素を用いた Yb_2S_3 のその場観察実験の条件を示す。出発物質に元素を用いた実験では、イッテルビウムと硫黄を 2 対 3 で混合した粉末を使用した。結果として、2GPa から 5GPa までの圧力範囲において、 $\text{YbS}_{1.7}$ から $\gamma\text{-Yb}_2\text{S}_3$ が転移する過程を観察した。本論文では 5GPa で加圧した試料の昇温過程の X 線回折パターンを示す。

表 3.2.2 出発物質に元素を用いた Yb_2S_3 の実験条件と反応過程

実験番号	圧力[GPa]	到達温度 [°C]	状態遷移
#1	2	1490	元素 $\rightarrow\text{YbS}_{1.7} \rightarrow \gamma$
#2	2.5	1500	元素 $\rightarrow\text{YbS}_{1.7} \rightarrow \gamma$
#3	3	1480	元素 $\rightarrow\text{YbS}_{1.7} \rightarrow \gamma$
#4	3.5	1600	元素 $\rightarrow\text{YbS}_{1.7} \rightarrow \gamma$
#5	4	1390	元素 $\rightarrow\text{YbS}_{1.7} \rightarrow \gamma$
#6	5	1480	元素 $\rightarrow\text{YbS}_{1.7} \rightarrow \gamma$

図 3.2.5 に元素を出発物質に用いた 5GPa 下の昇温時の X 線回折パターンを示す。室温では、出発物質である Yb のピークが見られた。S の回折線は軽元素であり観測出来ないため、出発物質を観察していると判断した。そこから昇温していくと 850°C で新たに $\text{YbS}_{1.7}$ のピークが出現し、1050°C で Yb の回折線が消滅した。さらに昇温していくと 1480°C で $\text{YbS}_{1.7}$ のピークが消滅し新たに γ 相のピークが見られた。そこから冷却していくと室温でも主に γ 相のピークを維持していた。

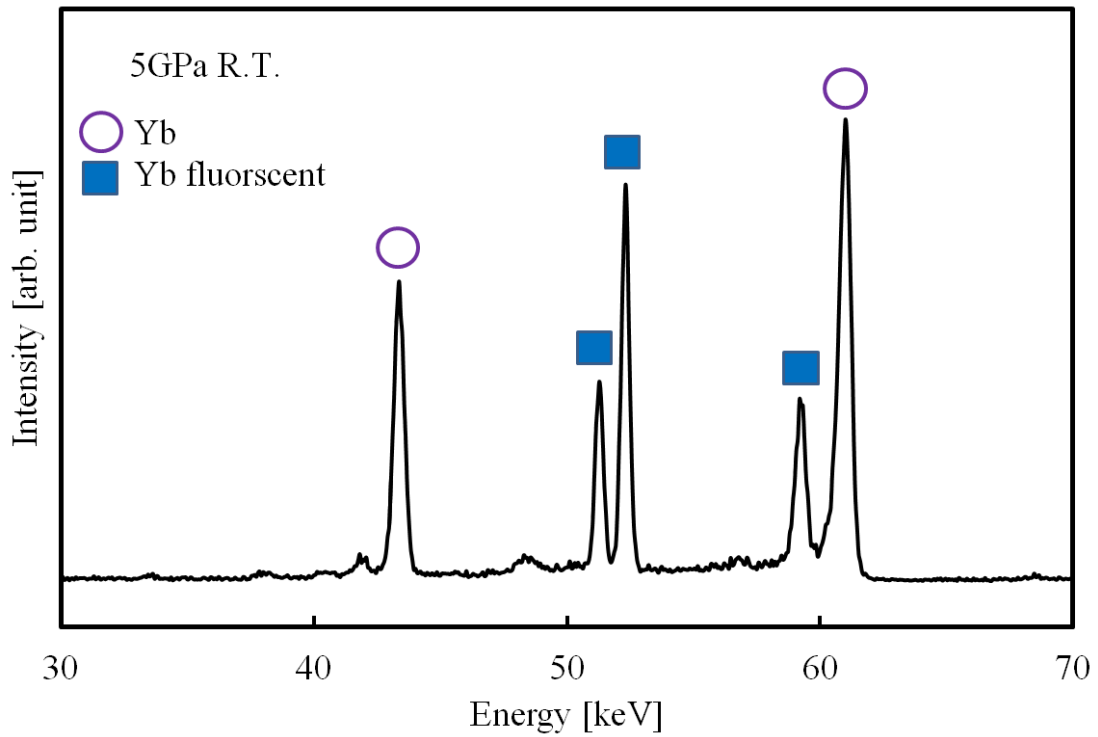


図 3.2.5(a) 5GPa 室温時の X 線回折パターン

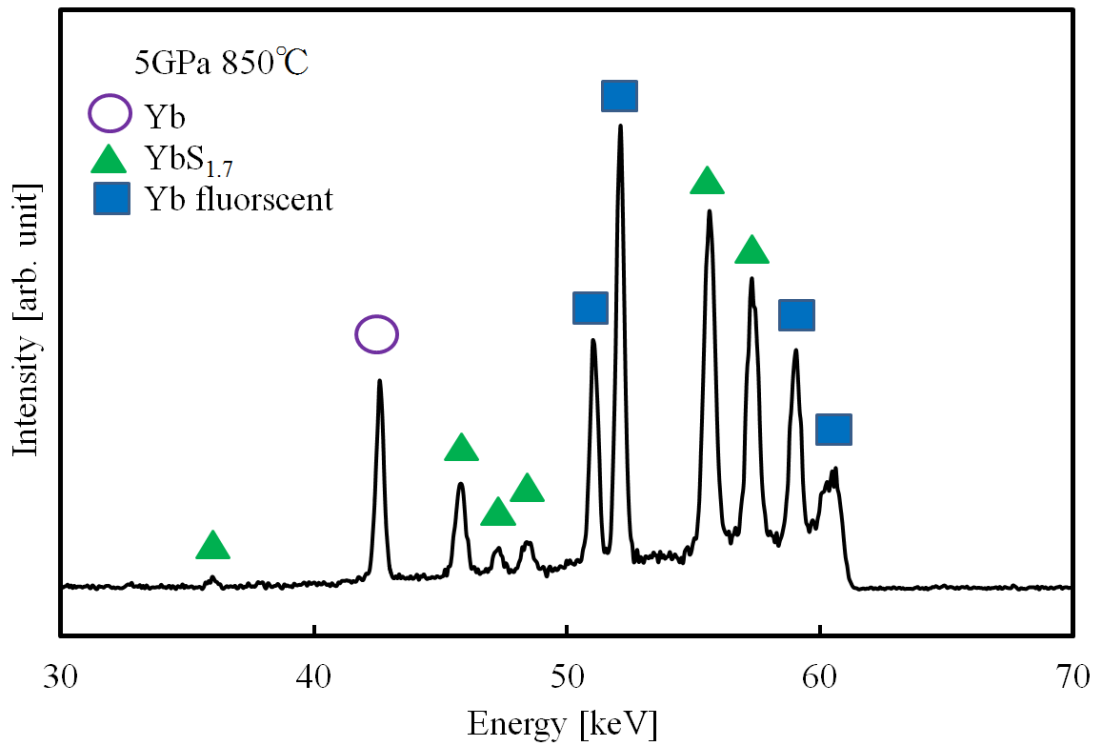


図 3.2.5(b) 5GPa 850°C時の X 線回折パターン

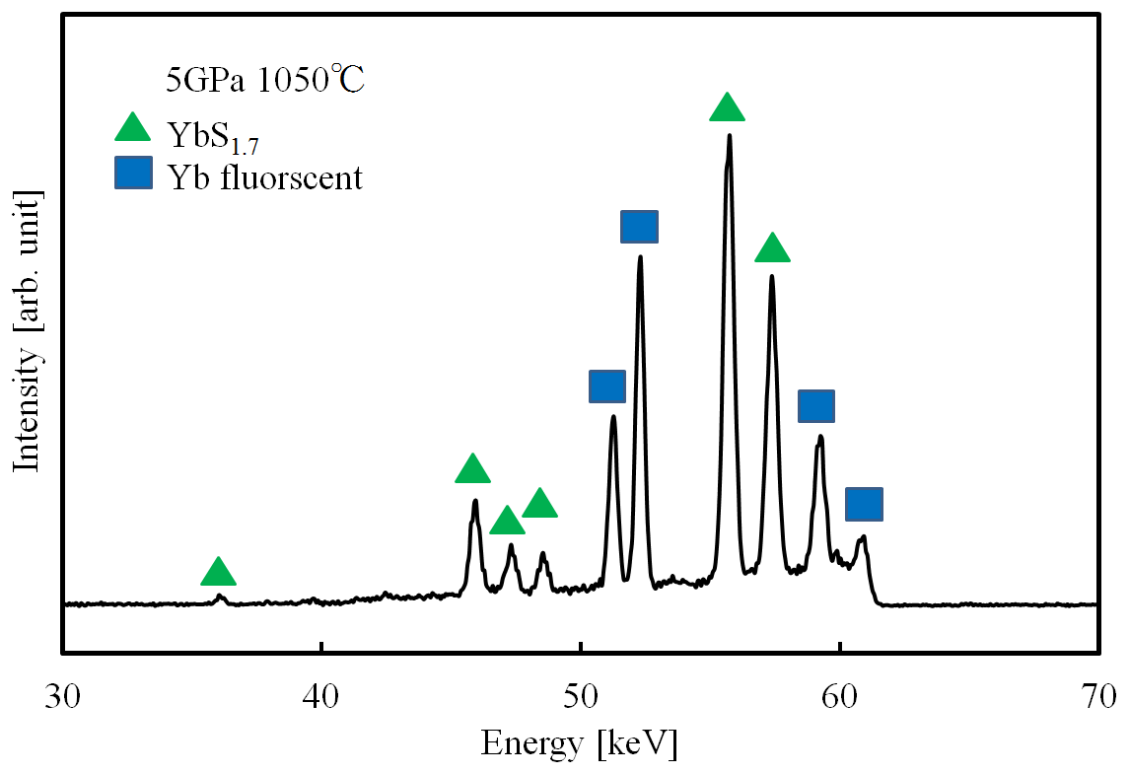


図 3.2.5(c) 5GPa 1050°C時の X 線回折パターン

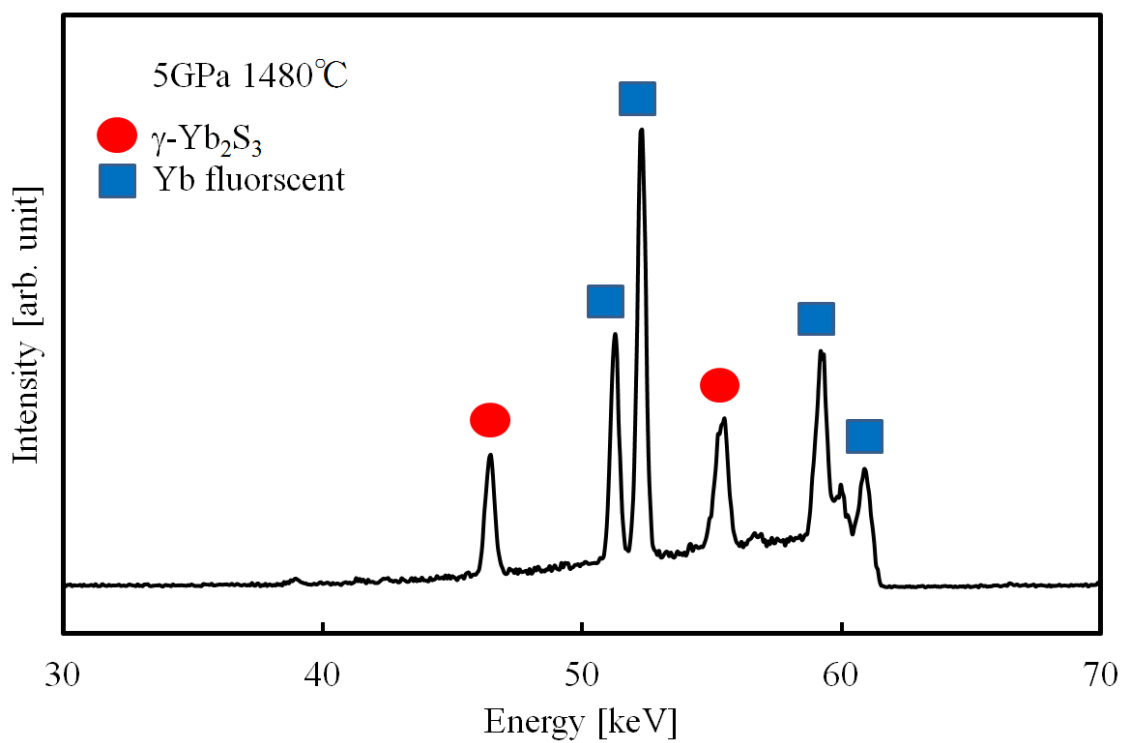


図 3.2.5(d) 5GPa 1480°C時の X 線回折パターン

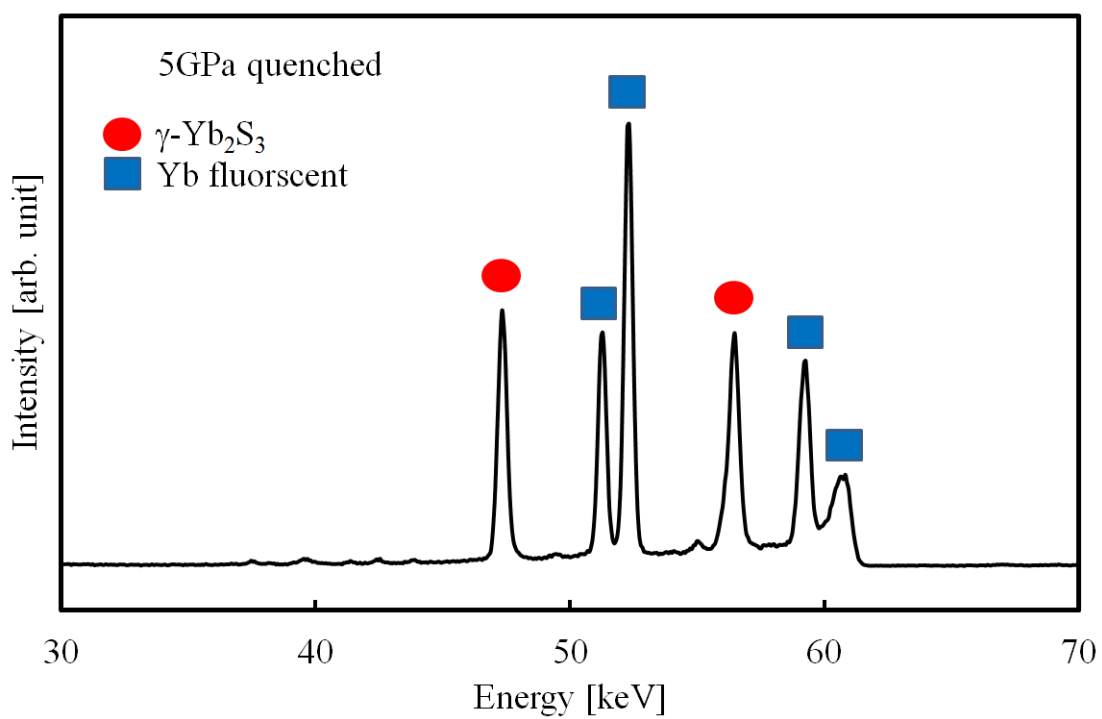


図 3.2.5(e) 5GPa クエンチ後の X 線回折パターン

3.2.3 Yb₂S₃ 温度圧力相図

図 3.2.6 及び図 3.3.7 にそれぞれ出発物質に ζ -Yb₂S₃ および元素を用いたときの温度圧力相図を示す。出発物質に ζ -Yb₂S₃ を用いた場合、2GPa でⅡ相のピークが見られ、2.5 ~ 3GPa の間で γ 相への中間生成物としてⅢ相のピークが見られた。また、すべての圧力領域において中間生成物として YbS_{1.7} が見られた。先行研究でも Yb₂S₃ の高温高压相合成において中間生成物が存在するという報告がされているほか、Ⅱ相やⅢ相は e 相を出発物質とした温度圧力相図でも見られた相である。その点では、 ζ 相を出発物質とした相図は e 相を出発物質とした相図と相似になっている。また、先行研究では γ 相の中間生成物として主に YbS_{1.7} が報告されているが、本研究では高温高压下において、Ⅲ相から γ 相への転移を観察した。この転移は先行研究では報告されておらず、 γ 相の合成に新たな知見を与えたと思われる。

出発物質に元素を用いたとき、2 ~ 5GPa の圧力帯においてすべての実験生成物として YbS_{1.7} が見られた。先行研究では 3GPa より高い圧力下での相図が報告されているが、元素から YbS_{1.7} への転移温度と、YbS_{1.7} から γ -Yb₂S₃ への転移温度において相似な結果となった。

以上より本研究では 2 種類の出発物質について温度圧力相図を作成し、それぞれ異なる相の温度圧力相図が得られ、両方の出発物質において高温高压下で相が得られることを確認した。また、 ζ -Yb₂S₃ を出発物質とした場合不純物に硫酸化 γ 物を含んでいるが、元素を出発物質とした場合硫酸化物を含まない試料が得られることがわかった。これは、出発物質である ζ -Yb₂S₃ 内に酸素が含まれている点や、出発物質と酸素の触れる表面積の違いなどに起因するものと思われる。結果として、元素を出発物質にする方が、純良な試料が得られる可能性が高いものと思われる。

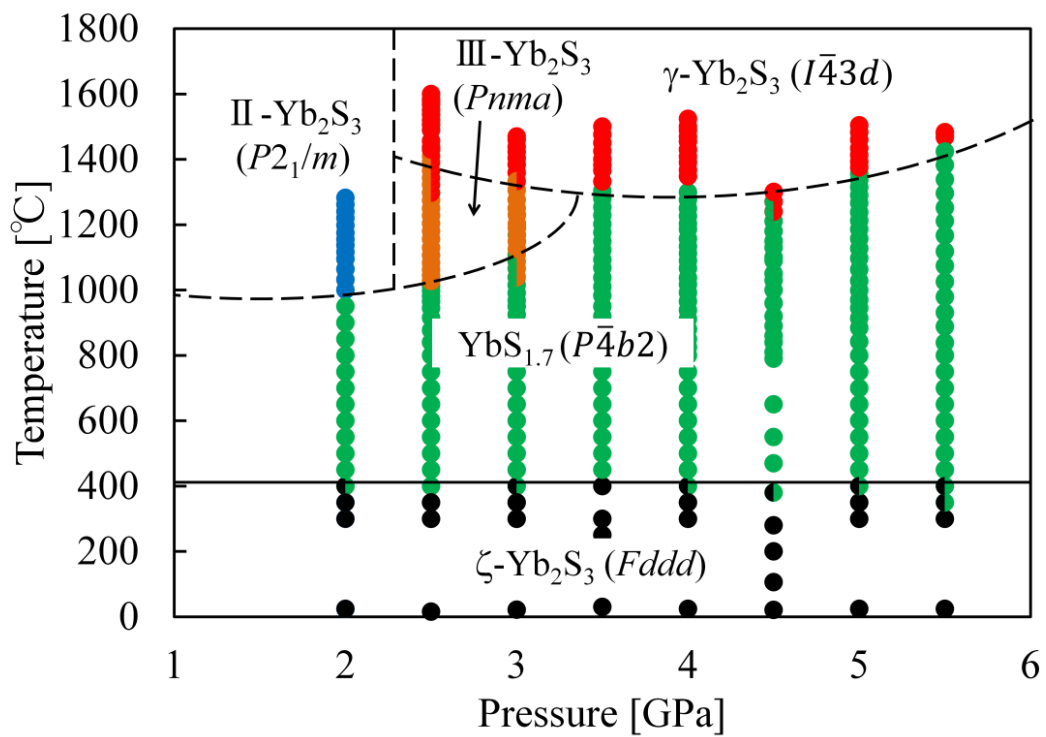


図 3.2.6 出発物質 ζ - Yb_2S_3 の温度圧力相図

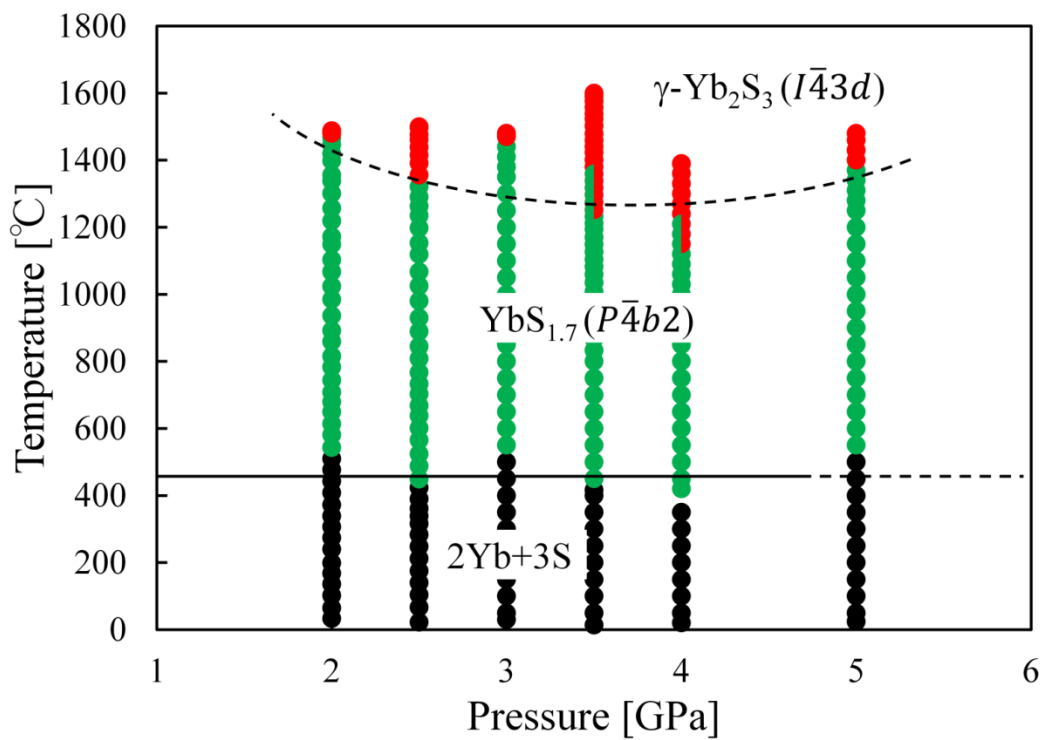


図 3.2.7 出発物質 $2\text{Yb}+3\text{S}$ の温度圧力相図

3.2.4 Yb₂S₃ 高温高压合成実験と試料評価

図 3.2.8, 図 3.2.9 は出発物質にそれぞれ ζ -Yb₂S₃, 元素を用いたクエンチ実験の実験結果を示している

図 3.2.10 にそれぞれの出発物質を条件 3GPa, 1400°C, 保持時間 30 分で高温高压合成した試料の X 線回折パターンを示す。上は出発物質に元素を用い, 下は出発物質に ζ -Yb₂S₃ を用いた試料である。結果として, 出発物質に ζ -Yb₂S₃ を用いたばあい不純物として硫酸化物を含が含まれるが, 元素を出発物質とした場合不純物を含まない, 単一相試料を得ることができた。

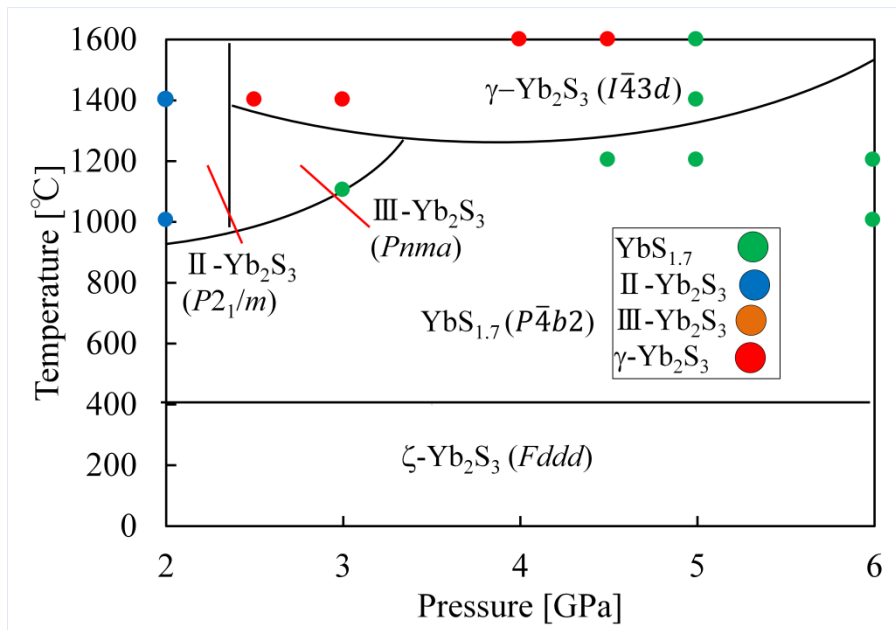


図 3.2.8 ζ - Yb_2S_3 を出発物質としたクエンチ実験結果

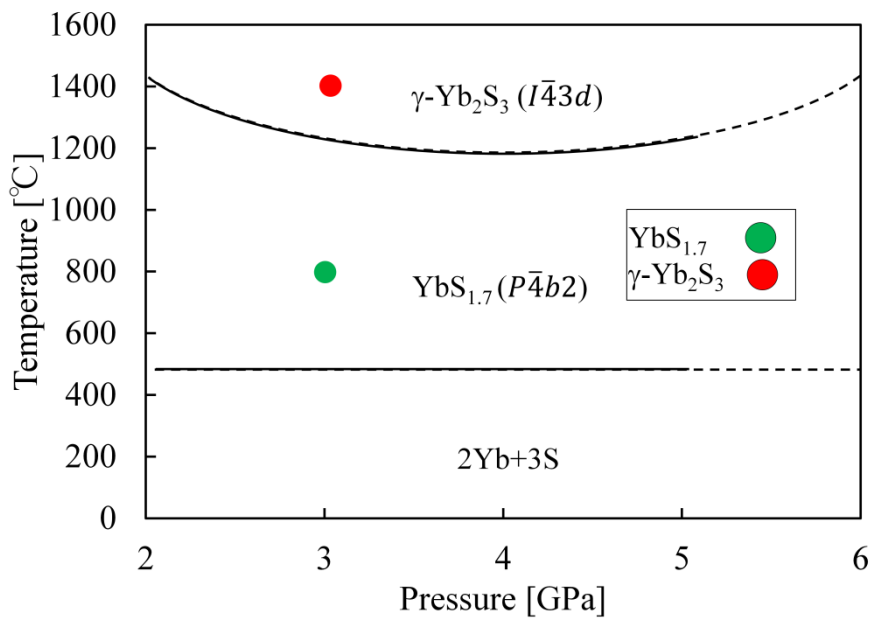


図 3.2.9 元素を出発物質としたクエンチ実験結果

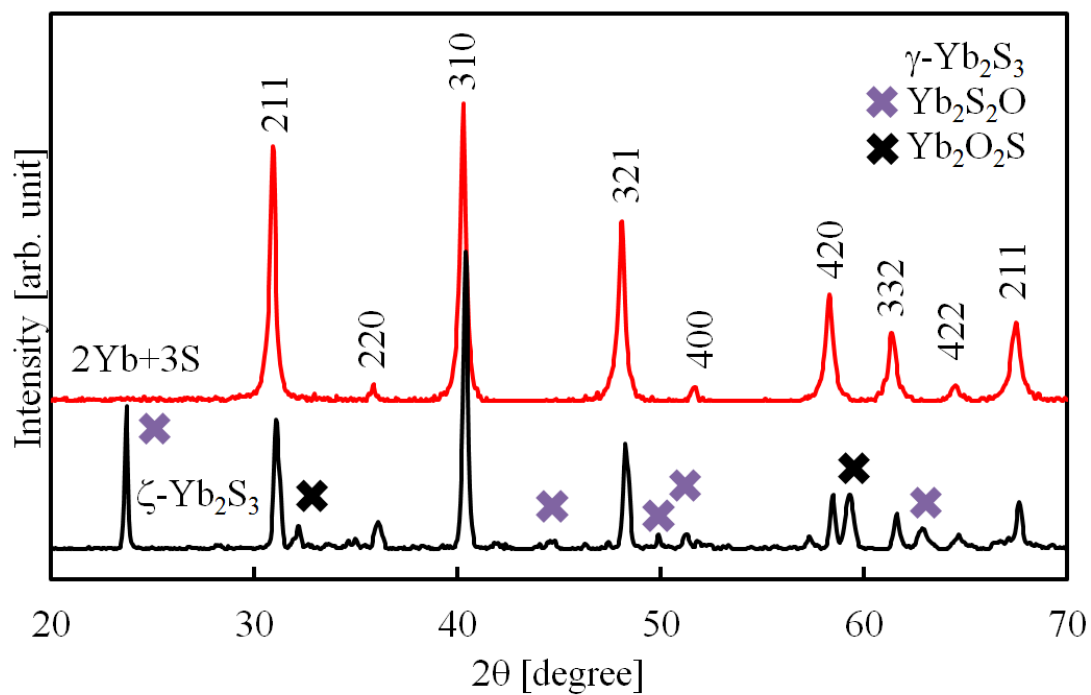


図 3.2.10 合成した Yb_2S_3 の X 線回折パターン

3.3 Lu₂S₃ 温度圧力相図と試料合成

3.3.1 ζ-Lu₂S₃ の高圧下粉末 X 線回折

図 3.3.1 に加圧過程の粉末 X 線回折パターンを示す。横軸は回折角度で、縦軸は回折光の強さである。本研究ではζ-Lu₂S₃ 粉末試料を 12.5GPa まで加圧した結果、新たなピークの出現、消滅など相転移を示唆する兆候は見えなかった、表 3.3.1 に X 線回折パターンより得られた格子定数をまとめ、図 3.3.2 に圧力-体積曲線を示す。図 3.3.2 から体積の急激な変化がなかったことがわかる。体積曲線を Birch-Murnaghan の状態方程式でフィッティングした結果、大きなずれが無くフィッティングすることができ、体積弾性率 $B_0 = 56\text{GPa}$ 、圧力微分係数 $B_0' = 4.2$ と求めることができた。

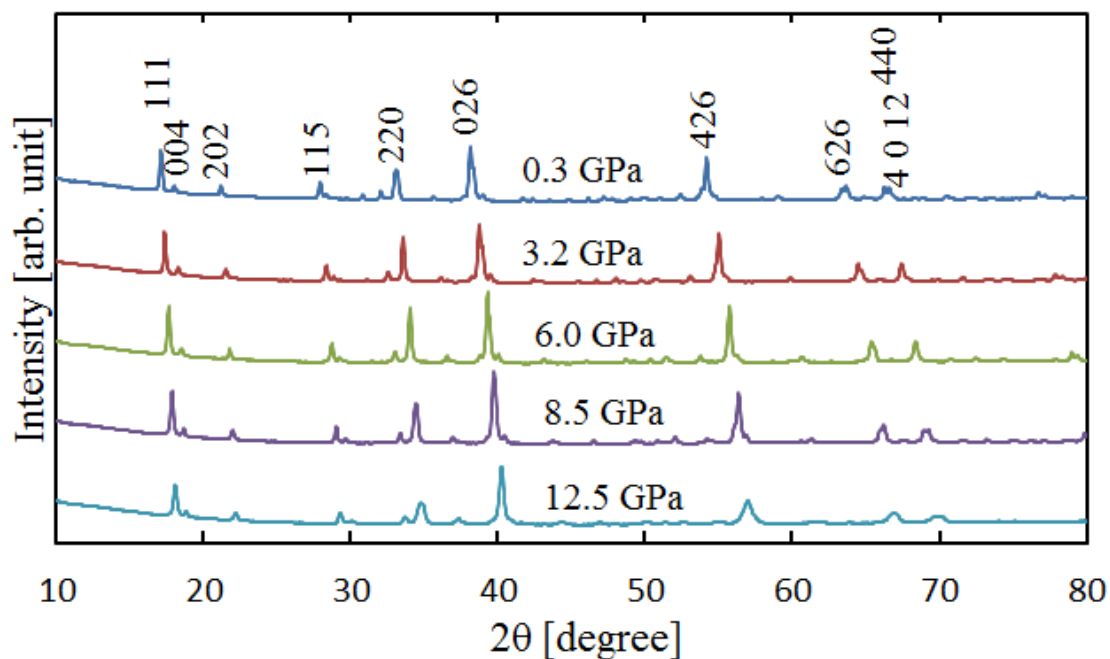


図 3.3.1 高圧下粉末 X 線回折パターン

表 3.3.1 各圧力下の格子定数とセル体積

Pressure (GPa)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
0.3	10.7976(2)	7.706(2)	22.9543(5)	1910.34(7)
3.2	10.6357(2)	7.5732(2)	22.6635(6)	1825.47(7)
6.0	10.5019(3)	7.4526(2)	22.4077(8)	1753.78(9)
8.5	10.4013(3)	7.3557(3)	22.2008(7)	1698.5(1)
12.4	10.299(1)	7.2427(6)	21.971(2)	1638.9(2)

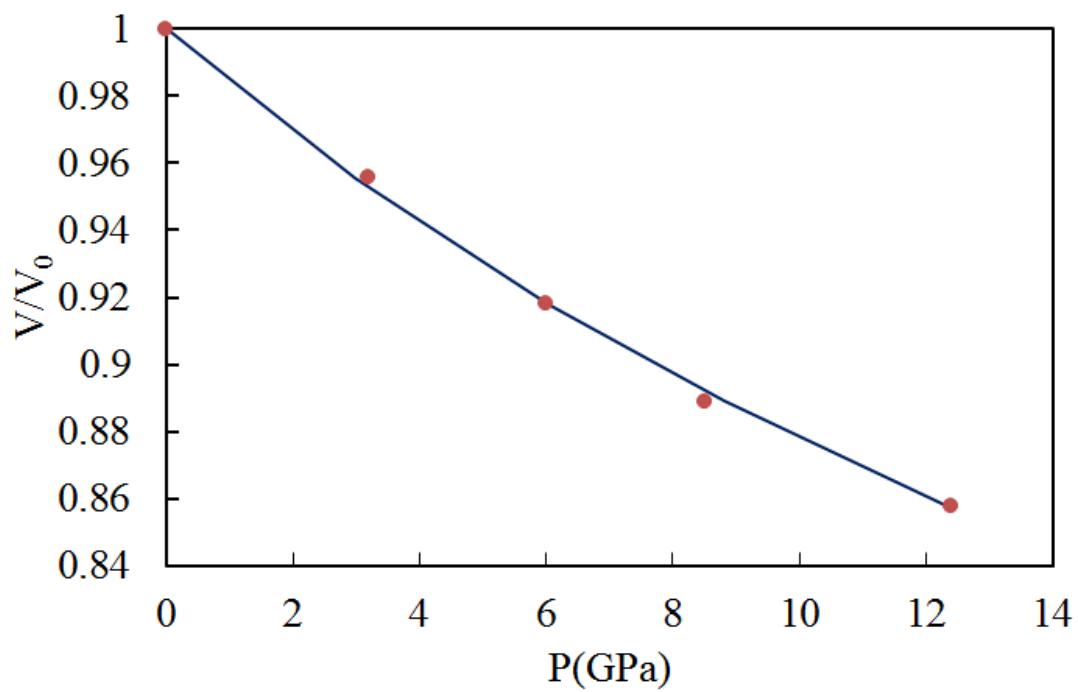


図 3.3.2 ζ -Lu₂S₃ の圧力-体積曲線

3.3.2 出発物質に ζ - Lu_2S_3 を用いたその場観察実験

表 3.3.2 に出発物質に ζ - Lu_2S_3 を用いた実験の圧力条件と最高到達温度，試料の反応過程を示す。本研究では圧力 10GPa, 1500°Cまでの範囲において，その場観察実験を実施した。本論文では代表的な反応過程をしめしている，2GPa, 4GPa, 6GPa, 8GPa, の実験結果について示す。

表 3.3.2 ζ - Yb_2S_3 を出発物質としたその場観察実験の実験条件

実験番号	圧力 [GPa]	最高到達温度[°C]	転移過程
#1	2	1250	$\zeta \rightarrow \text{LuS}_{1.7}(\text{P-4b2}) \rightarrow \text{II}$
#2	3	1100	$\zeta \rightarrow \text{LuS}_{1.7}(\text{P-4b2})$
#3	4	1150	$\zeta \rightarrow \text{LuS}_{1.7}(\text{P-4b2}) \rightarrow ? (\text{III})$
#4	5	1100	$\zeta \rightarrow \text{LuS}_{1.7}(\text{P-4b2})$
#5	6	1000	$\zeta \rightarrow \text{LuS}_{1.7}(\text{P-4b2})$
#6	8	1500	$\zeta \rightarrow \text{LuS}_{1.7}(\text{P-4/nmm}) \rightarrow \text{YbS}_{1.7}(\text{P-4b2})$
#7	10	1500	$\zeta \rightarrow \text{LuS}_{1.7}(\text{P-4/nmm}) \rightarrow \text{YbS}_{1.7}(\text{P-4b2})$

・ 2GPa でのその場観察実験

以下図 3.3.3 は圧力 2GPa 下，昇温時の X 線回折パターンである。室温では出発物質である ζ -Lu₂S₃ の X 線回折パターン及び，Lu の特性線が見られた。そこから加熱していくと ζ -Yb₂S₃ のピークが減衰していき 500°C で ζ -Yb₂S₃ のピークが消滅して，新たに YbS_{1.7} 及び硫酸化物 Yb₂O₂S のピークが表れた。さらに加熱していくと YbS_{1.7} のピークが消え，新たに II-Yb₂S₃ のピークが出現した。さらに加熱していくと，II-Yb₂S₃ のピークが消滅し，回折線がなくなったことから試料はメルトしたと思われる。ここから急冷すると，II-Yb₂S₃ 及び，Yb₂O₂S のピークが新たに表れた。

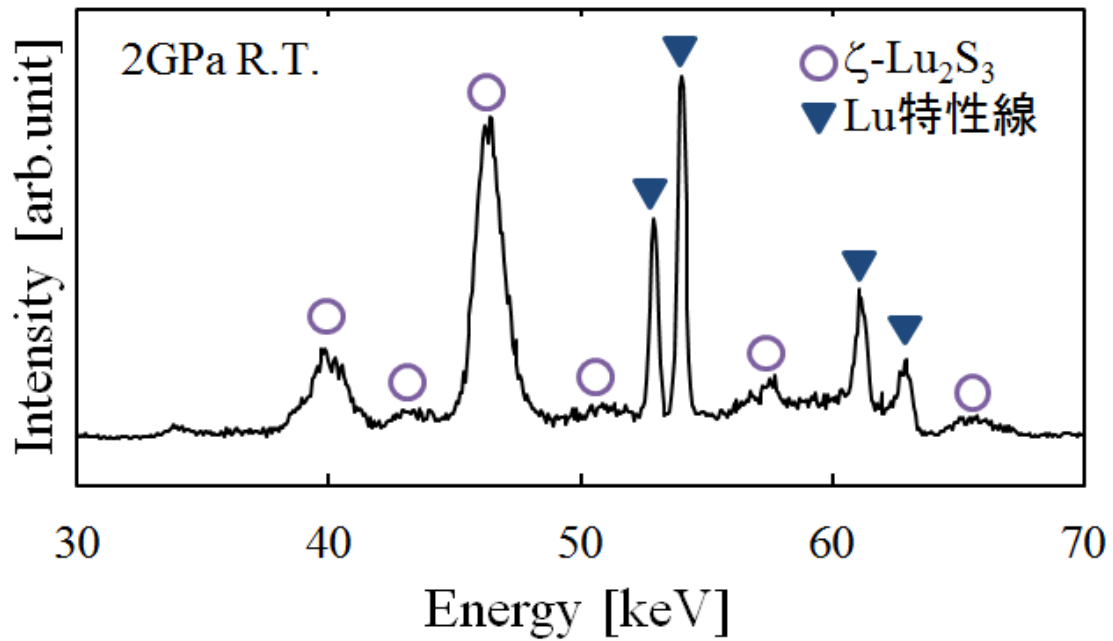


図 3.3.3(a) 2GPa, 室温時の X 線回折パターン

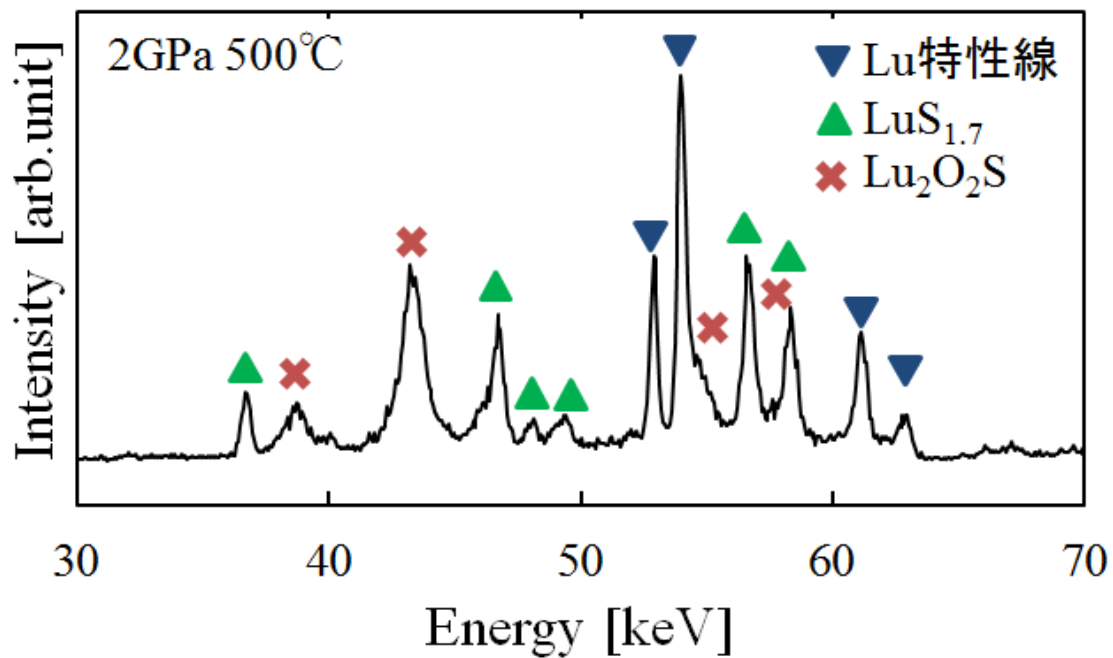


図 3.3.3(b) 2GPa, 500°C時の X 線回折パターン

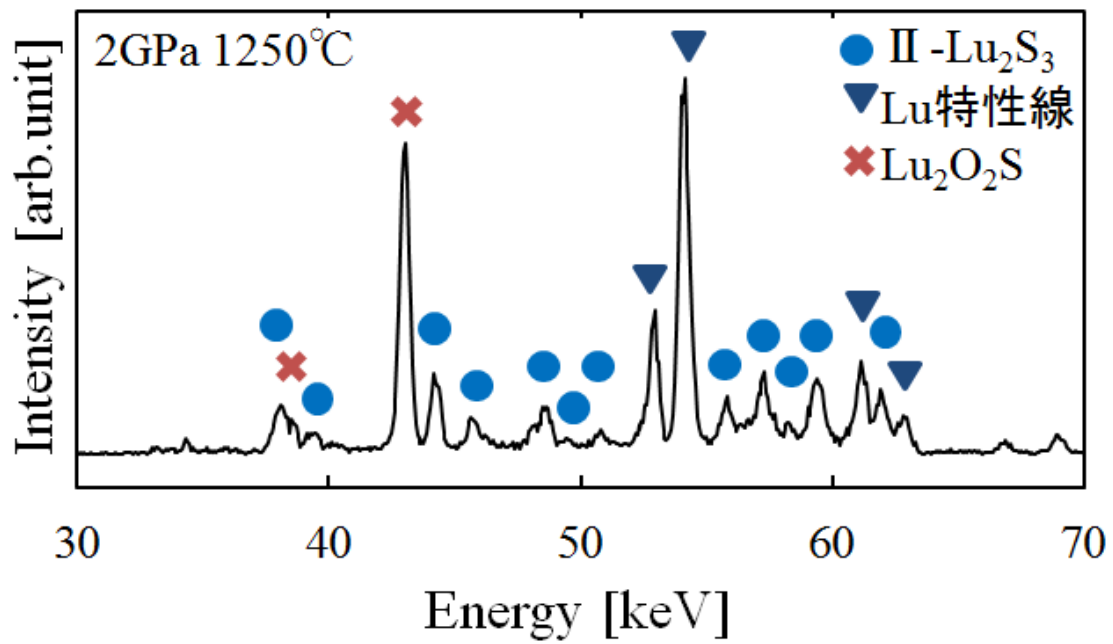


図 3.3.3(c) 2GPa, 1250°C時の X線回折パターン

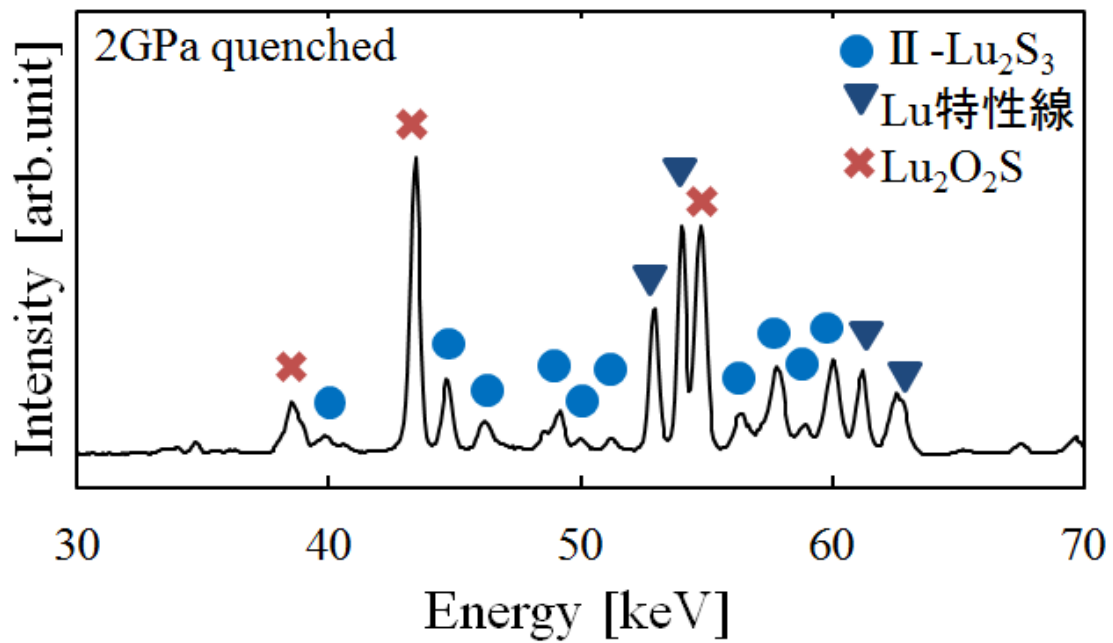


図 3.3.3(d) 2GPa, クエンチ後の X線回折パターン

・ 4GPa でのその場観察実験

以下図 3.3.4 は圧力 4GPa 下，昇温時の X 線回折パターンである。室温では出発物質である ζ - Lu_2S_3 の X 線回折パターン及び，Lu の特性線が見られた。そこから加熱していくと ζ - Lu_2S_3 のピークが減衰していき 500°C で ζ - Lu_2S_3 のピークが消滅して，新たに $\text{LuS}_{1.7}$ 及び硫酸化物 $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ のピークが表れた。さらに加熱していくと，1100°C で新たなピークの出現が確認できた。しかしピークの本数が少なく同定はできなかった。そこで 4GPa，1200°C の条件でクエンチ実験による再現実験を行った。図 3.3.5 はクエンチした試料の X 線回折パターンである。試料からは $\text{III-Lu}_2\text{S}_3$ と $\text{LuS}_{1.7}$ の二相が共存しているのが見られた。そのため高温高圧下で得られた反応は， $\text{III-Lu}_2\text{S}_3$ の生成に関連するものと思われる。

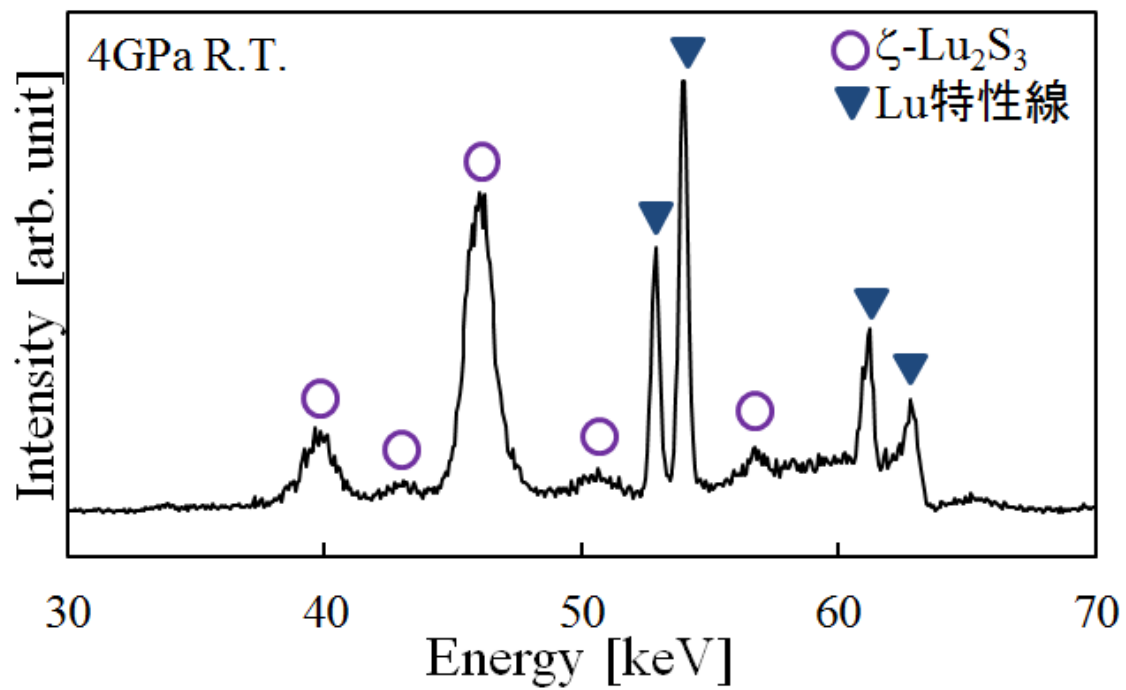


図 3.3.4(a) 4GPa, 室温時の X 線回折パターン

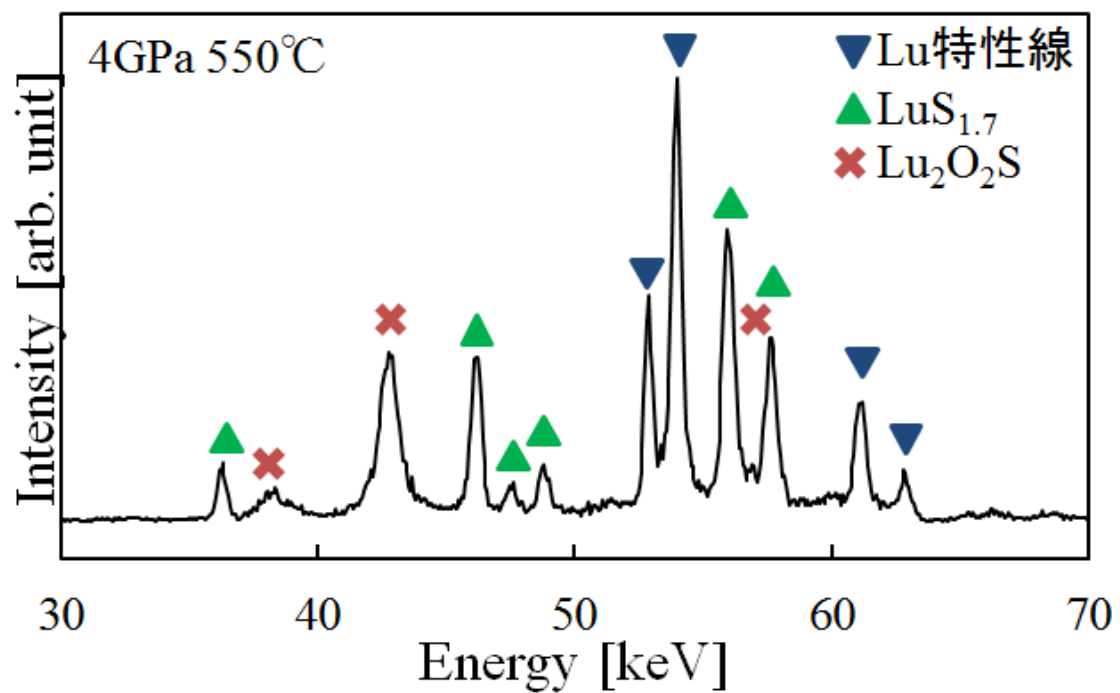


図 3.3.4(b) 4GPa, 500°C時の X 線回折パターン

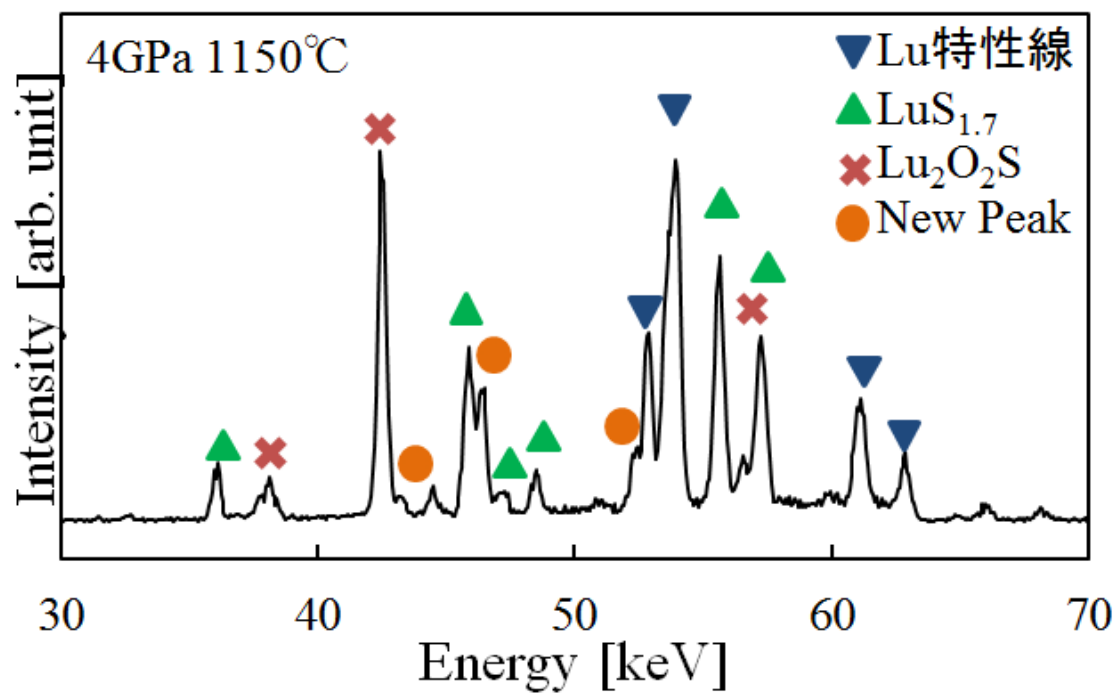


図 3.3.4(c) 4GPa, 1150°C時の X 線回折パターン

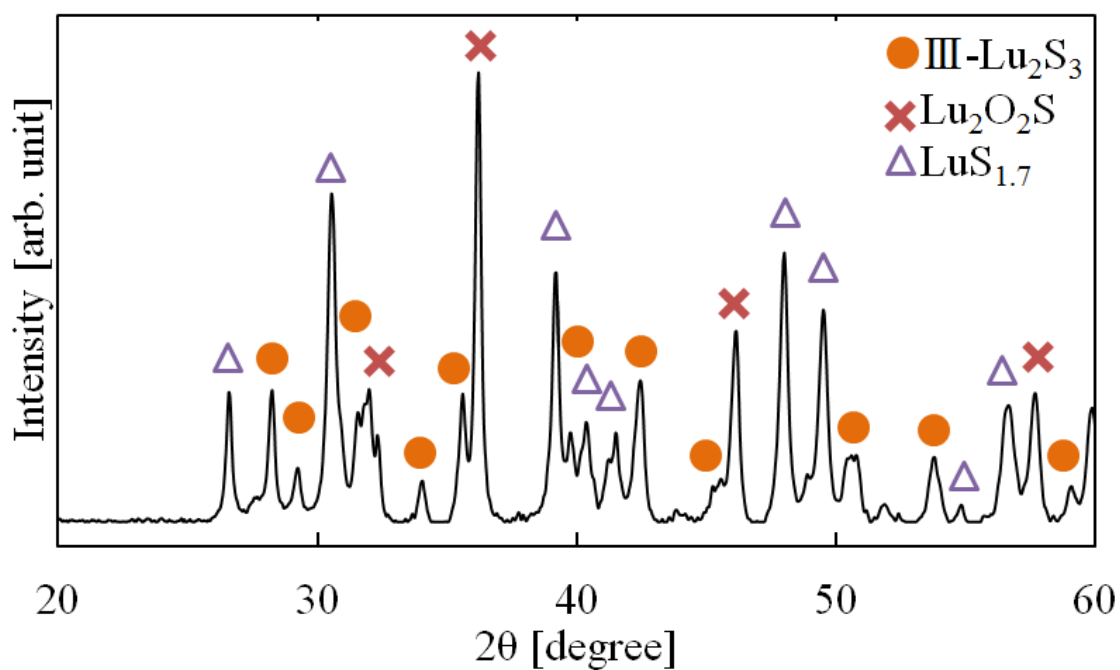


図 3.3.5 4GPa, 1200°Cでクエンチした試料の X 線回折パターン

・ 8GPa でのその場観察実験

以下図 3.3.6 は圧力 8GPa 下，昇温時の X 線回折パターンである。室温では出発物質である ζ - Lu_2S_3 の X 線回折パターン及び，Lu の特性線が見られた。そこから加熱していくと ζ - Lu_2S_3 のピークが減衰していき 500°Cで ζ - Lu_2S_3 のピークが消滅して，新たに $\text{LuS}_{1.7}$ ($P-4nmn$) 及び硫酸化物 $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ のピークが表れた。さらに加熱していくと，800°Cで新たに $\text{LuS}_{1.7}$ ($P-4b2$) のピークの出現が確認できた。さらに 1500°Cまで加熱後， $\text{YbS}_{1.7}$ ($P-4b2$) のピークが減衰していきメルトの兆候が見られ，新たなピークの出現する反応が見られなかったためクエンチしたところ，クエンチ後の試料からは $\text{YbS}_{1.7}$ ($P-4b2$) および $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ のピークが見られた。

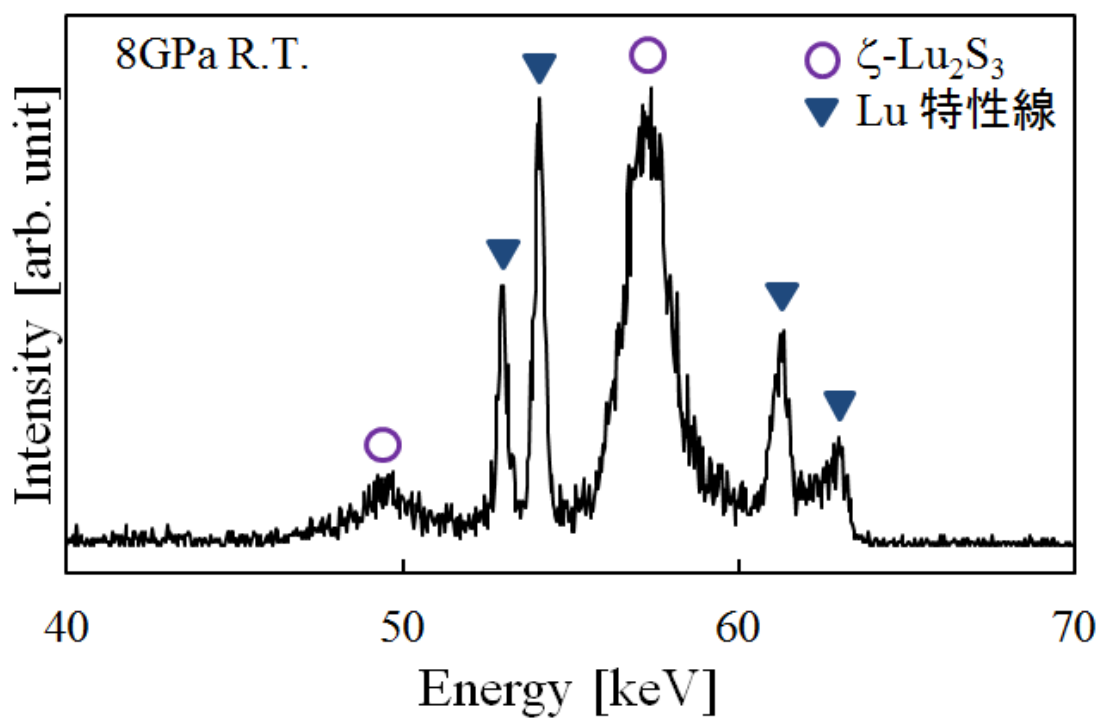


図 3.3.6(a) 8GPa，室温時の X 線回折パターン

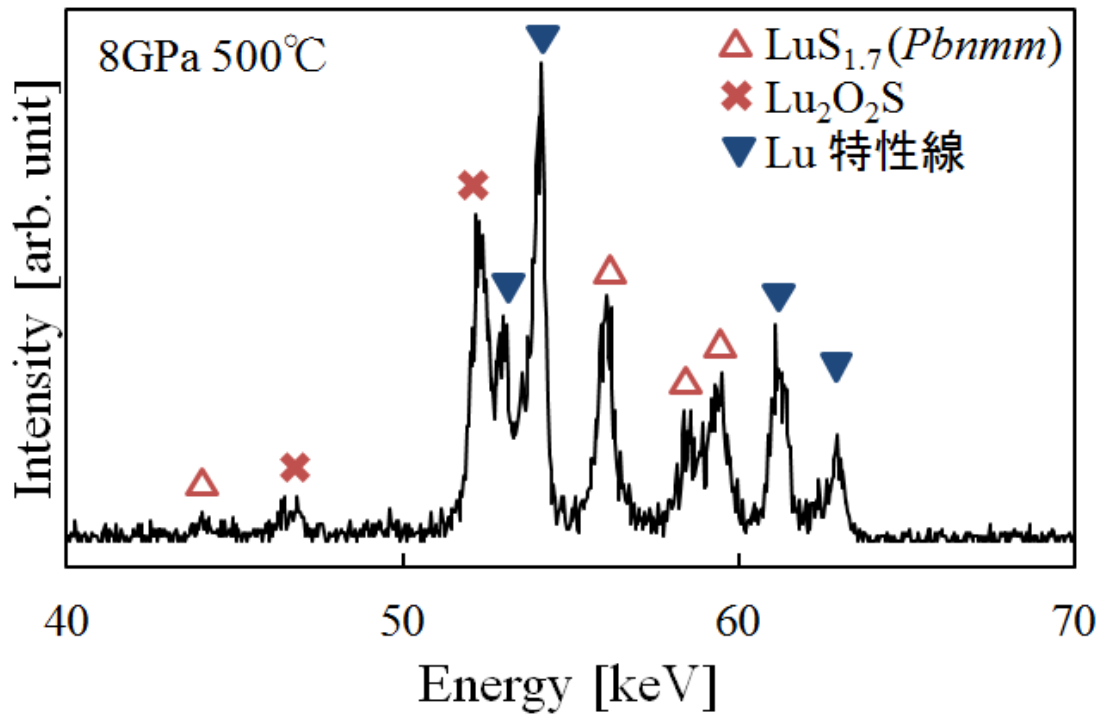


図 3.3.6(b) 8GPa, 500°C時の X 線回折パターン

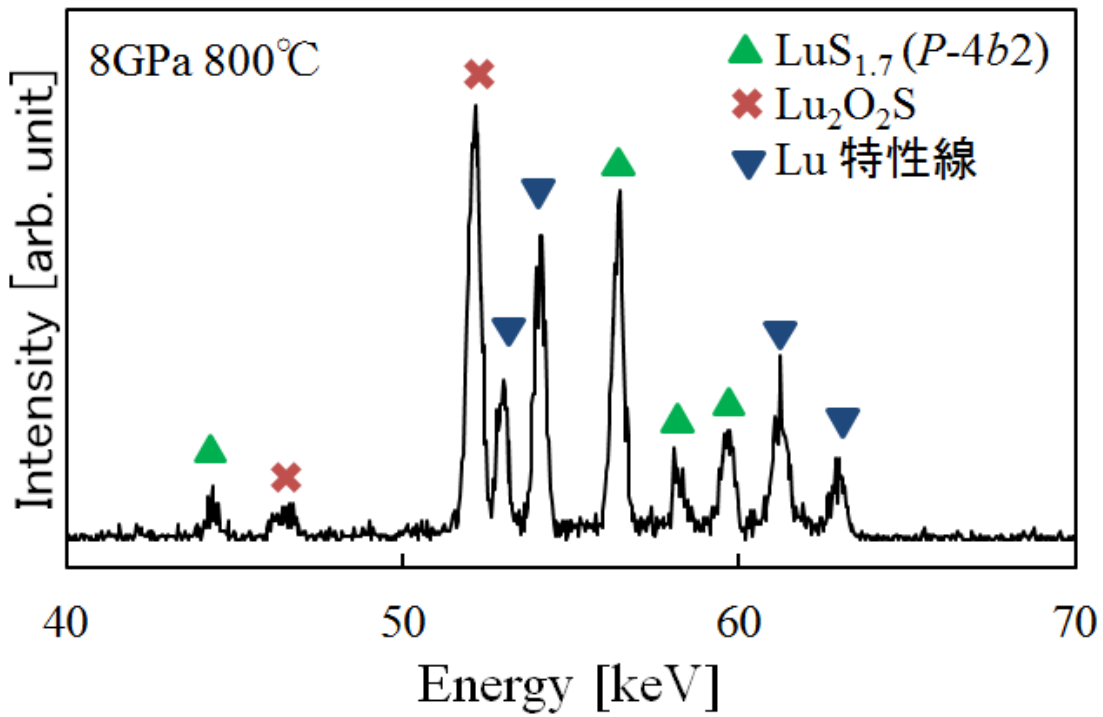


図 3.3.6(c) 8GPa, 800°C時の X 線回折パターン

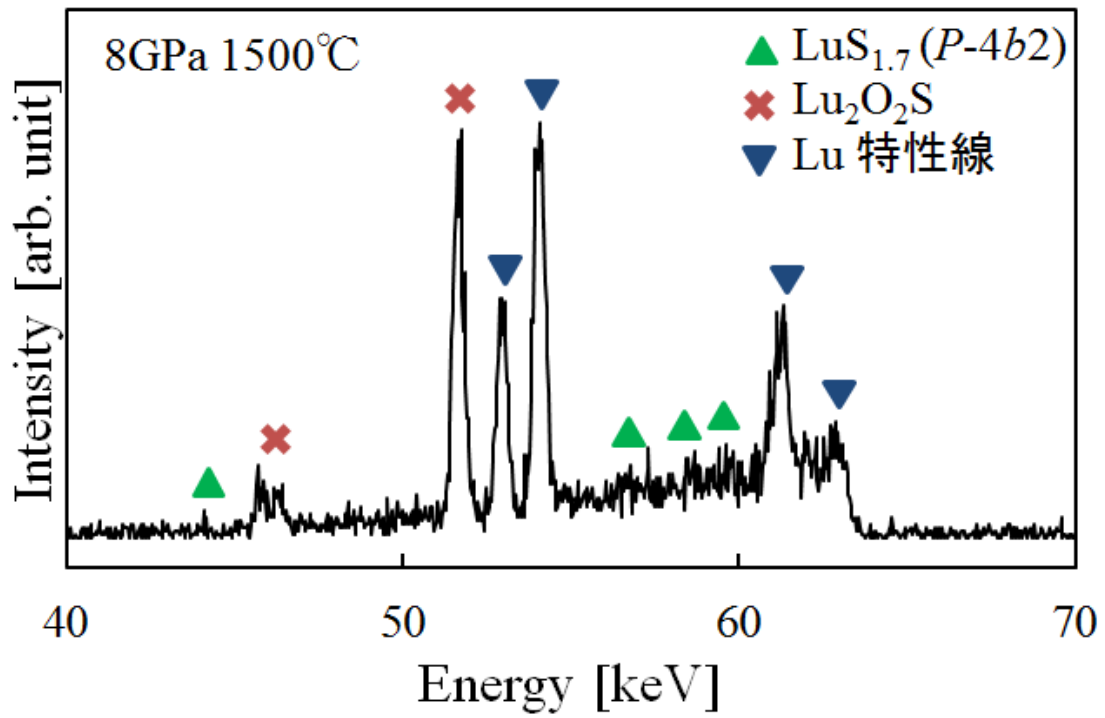


図 3.3.6(d) 8GPa, 1500°C時の X 線回折パターン

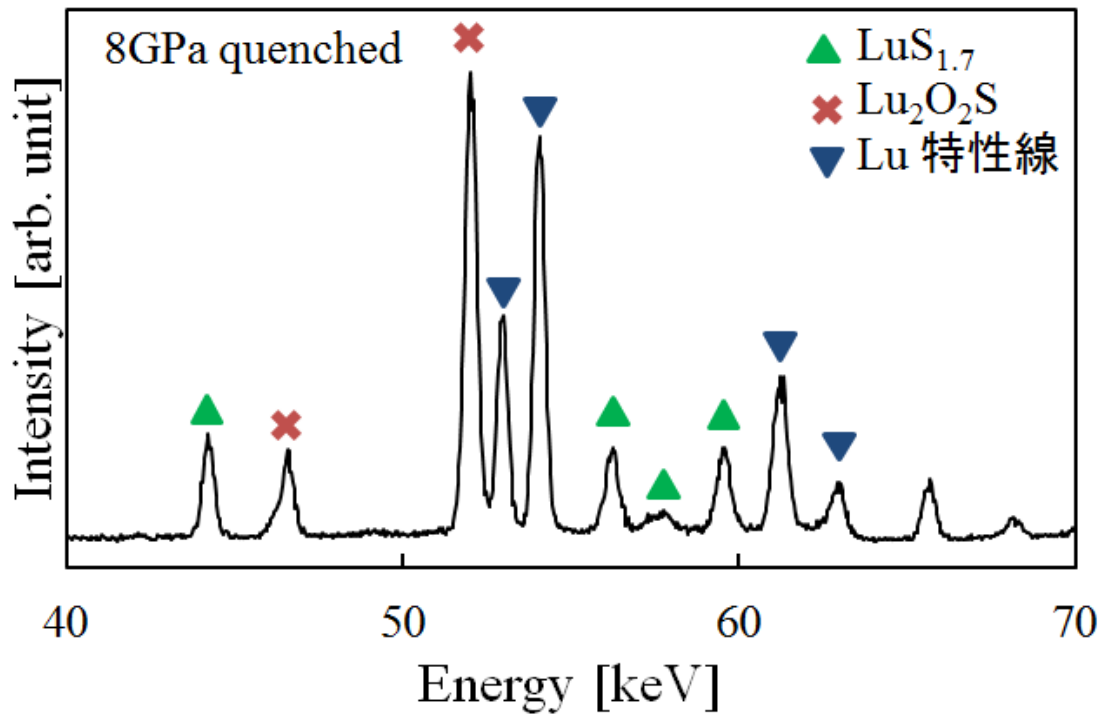


図 3.3.6(e) 8GPa, クエンチ後の X 線回折パターン

3.3.3 出発物質に ζ - Lu_2S_3 を用いた Lu_2S_3 温度圧力相図

図 3.3.7 に ζ - Lu_2S_3 を出発物質とした温度圧力相図を示す。本研究では ζ - Lu_2S_3 を出発物質とした温度圧力相図を2GPa から10GPa, 1500°Cまでの範囲において得られた。しかし、その場観察実験において γ - Lu_2S_3 は得られなかった。先行研究において ε - Lu_2S_3 との比較を図3.6.2に示す。図3.6.2より、本研究では初めて ζ - Lu_2S_3 の温度圧力相図を作成したのみではなく、より広い温度圧力領域において相図を作成することが出来たといえる。しかし、その

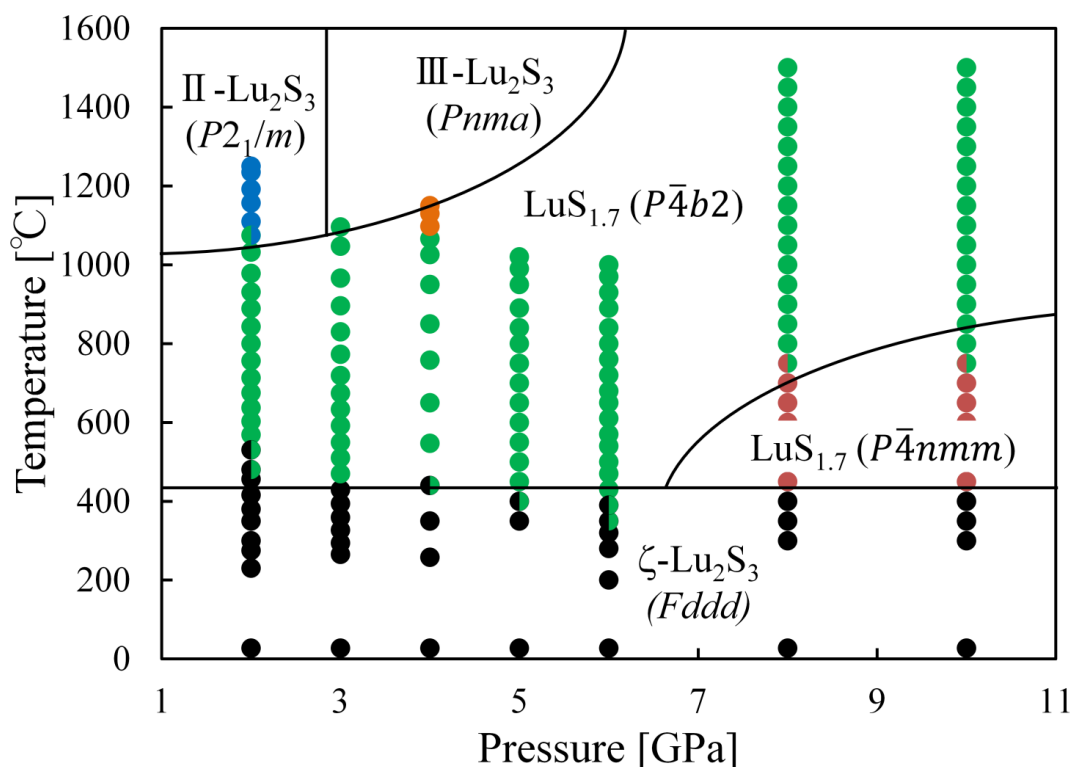


図 3.3.7 ζ - Lu_2S_3 を出発物質とした温度圧力相図

本研究では結果としてその場観察実験において γ 相への転移は観察していないが、原因として実験温度が低いためであると思われる。8GPa, 1500°Cでも γ 相への転移を確認していないことから、 γ 相が合成できる温度は 1500°Cを超えるものと思われ、これはその場観察実験が技術的に不可能な温度領域である。そこで本研究ではクエンチ実験によって、 γ - Lu_2S_3 の 1600°Cを超える温度領域での温度圧力相図を作成した。出発物質は純良な γ 相を合成するため、元素を用いた。

3.3.4 出発物質に元素を用いた Lu_2S_3 の温度圧力相図と試料評価

図 3.3.8 に出発物質に元素を用いた場合の温度圧力相図を示す。本研究は圧力範囲 5GPa から 8GPa, 温度範囲 1500°C から 1800°C の範囲で測定した。その結果, $\gamma\text{-Lu}_2\text{S}_3$ は圧力 5 から 7GPa, 1700°C から 1800°C の範囲で得られ, 1600°C 以下では $\text{III-Lu}_2\text{S}_3$ が得られた。また, 8GPa では $\gamma\text{-Lu}_2\text{S}_3$ が合成されず $\text{LuS}_{1.7}$ が見られた。これは Yb_2S_3 の温度圧力相図でも 5GPa より高い圧力範囲において冷却時に $\text{YbS}_{1.7}$ が生成されたことと, 同様の結果であると思われる。図 3.3.9 は圧力 7GPa, 温度 1800°C で高温高压合成した試料の X 線回折パターンである。サブフェイズに少量の $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ を含んでいるが, ほぼ $\gamma\text{-Lu}_2\text{S}_3$ の相で構成されている試料を得ることが出来た。

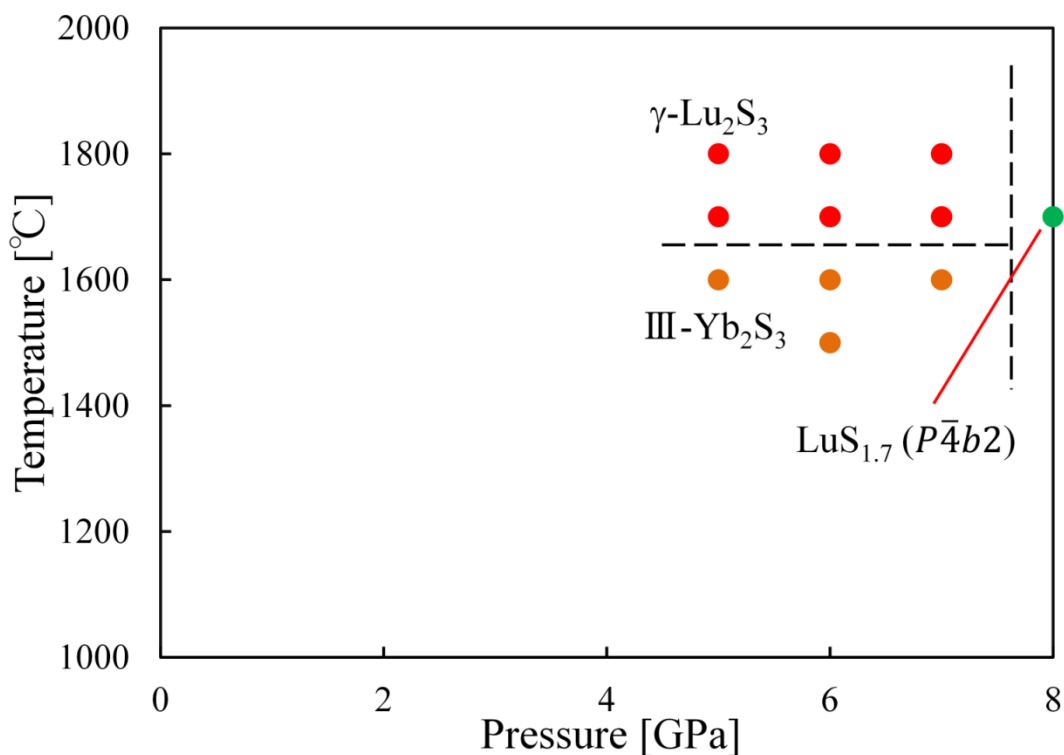


図 3.3.8 に出発物質に元素を用いた場合の温度圧力相図

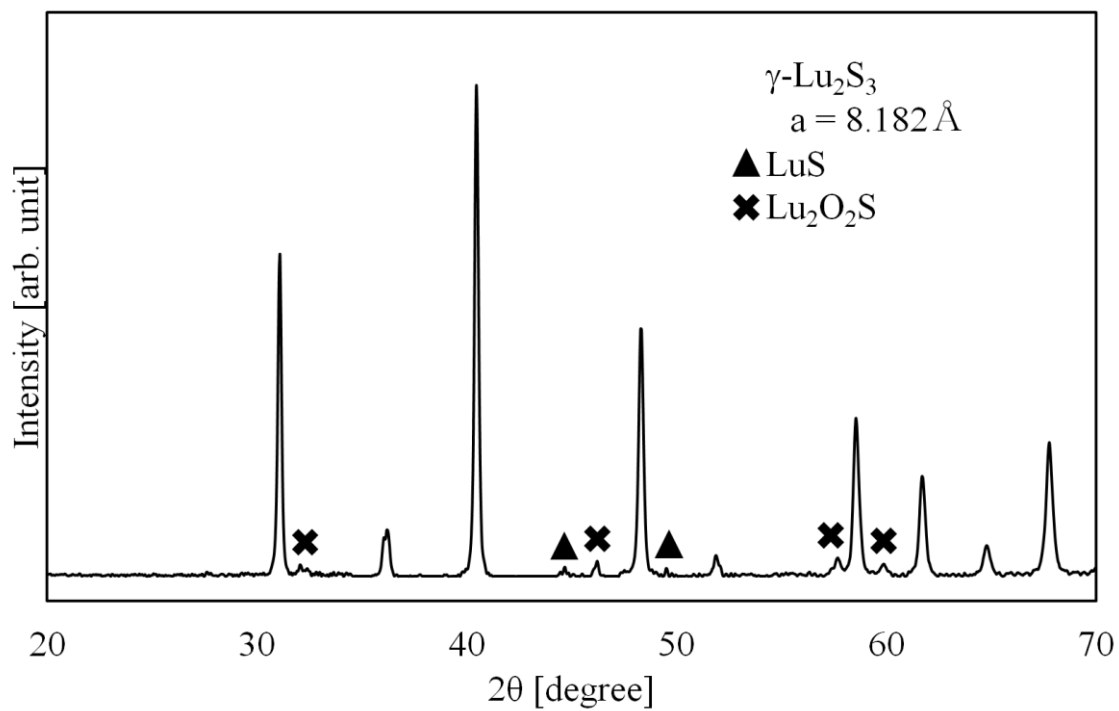


図 3.3.9 圧力 7GPa, 1800°Cの試料の X 線回折パターン

3.4 物性測定

3.4.1 電気抵抗測定

図 3.4.1 に Yb_2S_3 及び Lu_2S_3 の電気抵抗の温度依存性を示す。 Lu_2S_3 は 150K まで電気抵抗値は温度が低くなると微減し、その後上昇していく半金属的な振る舞いを示すが、 Yb_2S_3 は電気抵抗値が温度の低下とともに上昇していく半導体的振る舞いを示した。また、抵抗値の絶対値は大きく異なり、 Yb_2S_3 の方が電気抵抗値はるかに値を示した。 Yb_2S_3 の測定値から、活性化 300K での活性化エネルギーを計算した。計算した結果、 $E_g = 0.135\text{V}$ であった。先行研究では γ 相の光学的測定よりバンドギャップ E_g が求められており、 γ 相のバンドギャップは 2.5 ~ 2.8 程度の範囲であることが分かっており、光学測定から求められたバンドギャップと比較して低いことが分かった。

電気抵抗値は試料のキャリア濃度に大きく影響を受け、キャリア濃度が変動する要因として、希土類と硫黄の組成比の変化や、Yb の価数揺動が考えられる。そこで本研究では電気抵抗を測定した試料に対して SEM-EDX を用いた組成分析を行った。結果として組成比はそれぞれ YbS_x $1.41 < x < 1.44$, LuS_x $1.39 < x < 1.44$ と得られ、大きな差が無いことがわかった。このことから、電気抵抗値の大きな差を生じる要因には組成比以外のことが考えられ、全容の解明にはキャリア密度の測定や光吸収を用いたバンドギャップの測定など、より詳細な測定が必要であると思われる。

また、今回の測定では直流 4 端子法で測定を行ったが、これは試料の電気抵抗がそれほど高い値ではないという前提のもとでの測定であり Yb_2S_3 は実際の値とずれを生じていることが考えられる(再測定を行った際に室温下でオーミック接続をとれていなかった)このことから、 Yb_2S_3 については半導体の電気抵抗測定用の設備での再測定が必要であると思われる。

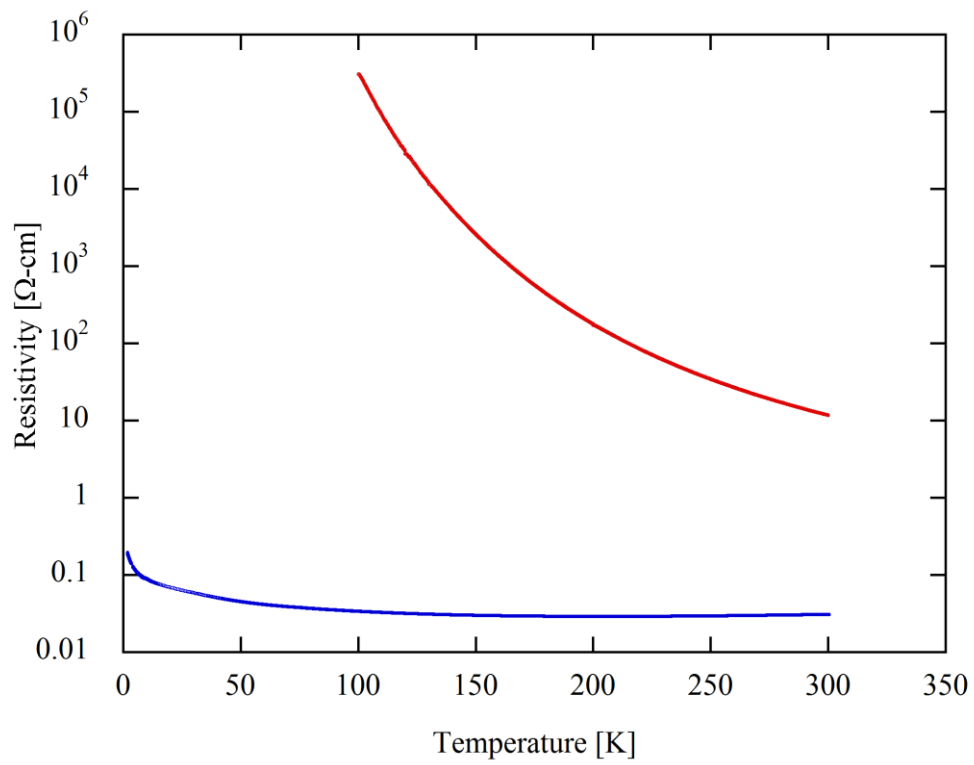


図 3.4.1 電気抵抗の温度依存性

3.4.2 Yb₂S₃ 磁化率測定

図 3.4.2 は Yb₂S₃ の磁化率の温度依存性と逆磁化率を示す。300K から 2K までの温度範囲において、転移などは起こらず常磁性であった。逆磁化率は 100K より高い温度領域において Curie-Weise の式とよくフィッティングした結果となった。Curie-Weise の式からキュリー一定数を求めたところ $C = 2.52$ となり、そこから Yb₂S₃ 内の Yb イオンの有効磁気モーメントを求めたところ $4.49\mu_B$ となり、Yb³⁺ の有効磁気モーメント $4.53\mu_B$ とほぼ一致した値をとった。このことから、Yb₂S₃ 内の Yb イオンの価数はほぼ 3+ を取ることがわかった。また、キュリー温度は $\theta_D = -15.8K$ となった。

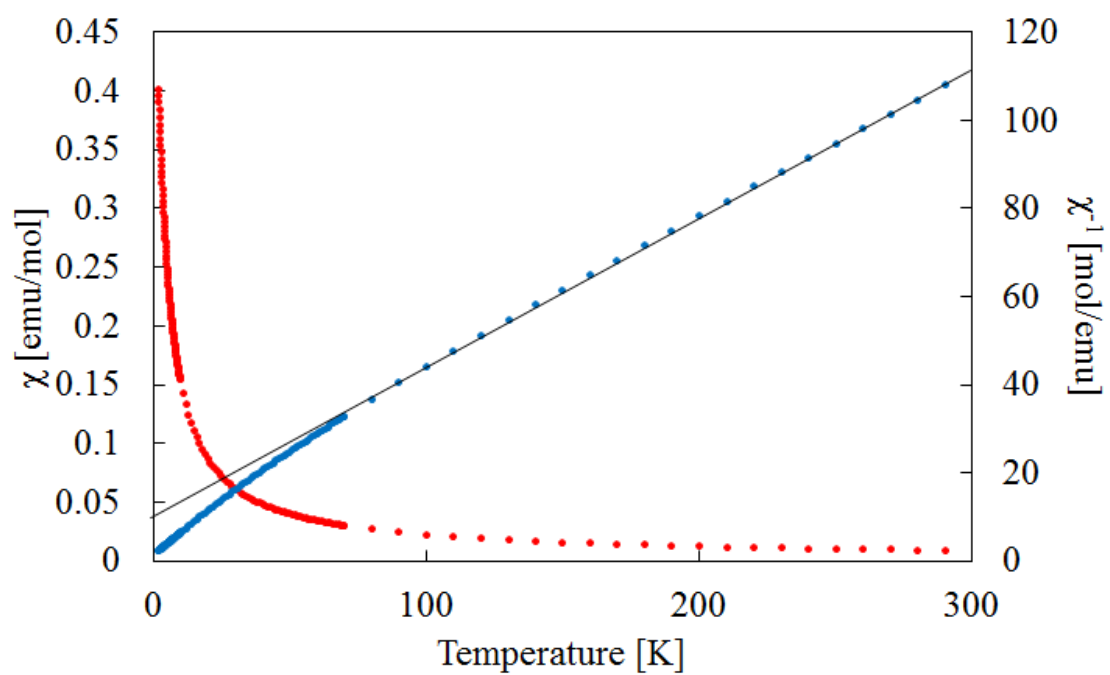


図 3.4.2 Yb_2S_3 の磁化率と逆磁化率の温度依存性

3.4.3 比熱の温度依存性

図 3.4.3 は Lu_2S_3 、 Yb_2S_3 の比熱の温度依存性を示している。比熱の温度依存性より Lu_2S_3 のデバイ温度及び電子比熱係数を算出した。結果として、デバイ温度 θ_D は 245K で、電子比熱係数はほぼ 0 であることが分かった。デバイ温度については、Gadzhiev らによって他の $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr, Gd, Dy}$) がそれぞれ 266, 264, 261, 247K と得られており、それらより低い値となっているのは $\gamma\text{-Yb}_2\text{S}_3$ がこれまで得られていたものより重い元素で構成されているためであると思われる。電子比熱係数は Lu が f 電子を持たないため低い値となっている。 Yb_2S_3 の 10K 以下の低温部では比熱にアップターンが見られ、20K 以下を拡大して見たところ、8K 付近より表れており、2K 以下でピークの兆候が見られていることが分かった。 Lu_2S_3 では同様の振る舞いが見られないことから、 Yb_2S_3 内の Yb^{3+} イオンのモーメントが原因となっている可能性が考えられ、全容の解明には低温下でのさらなる測定が求められる。

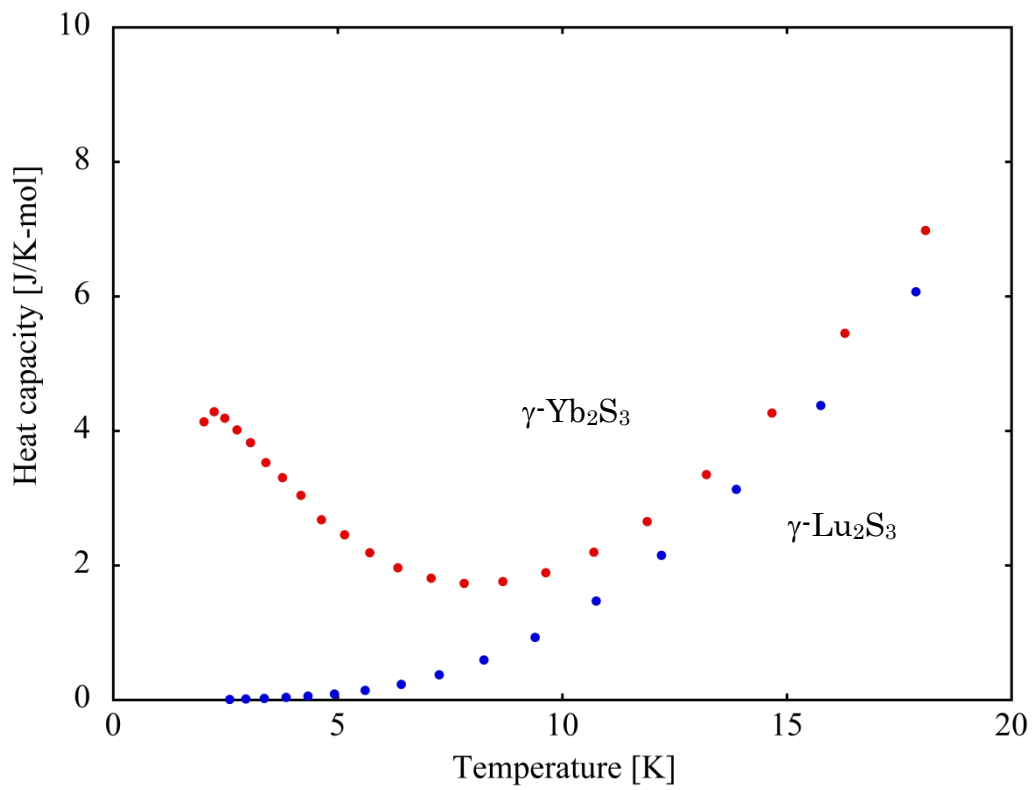
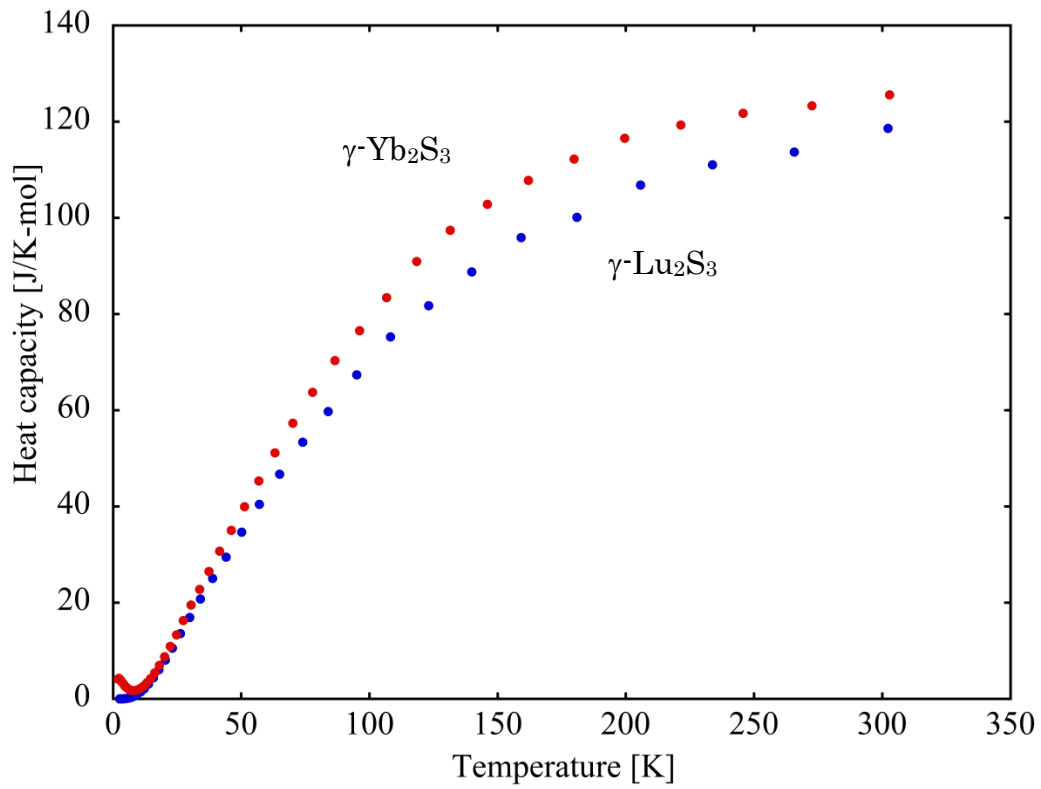


図 3.4.3 比熱の温度依存性

まとめと今後の展望

本研究では Yb_2S_3 及び Lu_2S_3 に関して出発物質に ζ 相および元素を用いて高温高圧下その場観察実験を行うことにより詳細な温度圧力相図を作成した。本研究で得られた相図は先行研究と整合性のある相図であり、 $\zeta\text{-Lu}_2\text{S}_3$ と $\zeta\text{-Yb}_2\text{S}_3$ の相図は類似した相図であった。相図を基に高温高圧合成を行った結果、 $\gamma\text{-Lu}_2\text{S}_3$ 、 $\gamma\text{-Yb}_2\text{S}_3$ の単一相試料を得ることに成功した。得られた試料に対しては、基本的な物性測定を行った。

本研究で得られた試料は $\gamma\text{-Yb}_2\text{S}_3$ 、 $\gamma\text{-Lu}_2\text{S}_3$ 共に半導体的特性であり、将来的には光学的応用や、熱電変換材料としての応用のどちらにも期待できる結果となった。しかし、光学材料として、光学的特性を評価するにあたり将来的には、高温高圧下フラックス法などを用いた単結晶育成が必要となると思われる。本研究では $\gamma\text{-Lu}_2\text{S}_3$ について、不純物の少ない試料が得られたが、高温高圧下その場観察実験において $\gamma\text{-Lu}_2\text{S}_3$ の合成は観察できておらず、最適な合成条件の探索や純良化にはさらに研究の余地があるものと思われる。しかし、KEK の MAX-80 を用いたその場観察実験の実験条件はすでに知りうる限りで耐用条件が最適化されており、やはり Spring-8 の SPEED-1500 を用いた高温高圧下その場観察実験による $\gamma\text{-Lu}_2\text{S}_3$ の合成過程の観察が必要不可欠であると思われる。

参考文献

- [1] K -J Range *et al.*, Inorg Chem 3 (1984) 171-188.
- [2] Michihiro Ohta *et al.*, Journal of Alloys and compounds 451 (2008) 627-631
- [3] G.G Gadzhiev *et al.*, High Temperature 38 (2000) 910-914
- [4] V. P. Zhuze *et al.*, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 23 (1989) 393-415
- [5] C.van't Spijker *et al.*, Nuclear instrument and methods in physics research B 134 (1998) 304-309
- [6] H T Hall *et al.*, Inorg Chem 8 (1969) 2069
- [7] H T Hall *et al.*, Inorg Chem 9 (1970) 1084
- [8] A.A. Eliseev *et al.*, Russian Journal Inorganic Chemistry 21 (1976) 2900-2903
- [9] A. Grzechnic *et al.*, Journal alloys and compounds 299 (2000) 137-140
- [10] G. Cunningham *et al.*, Physical review B 65 (2001) 024112
- [11] S. J. Kim *et al.*, J. Less Common Met. 157 (1990) 133-138
- [12] 小河原隆未 : 室蘭工業大学卒業論文 (2010)
- [13] L.Li *et al.*, J. Alloys Compd. 618 (2015) 742-749
- [14] C.Sekine *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. 502 (2014) 012017 (4pages)
- [15] N.Nishiyama *et al.*, High Press. Res. 28 (2008) 307-314
- [16] 野呂孝司 : 室蘭工業大学修士論文 (2002)
- [17] K. Takeda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A,77 (2008) 324
- [18] Spring-8 BL04B1 概要
http://www.spring8.or.jp/wkg/BL04B1/instrument/lang/INS-0000000411/instrument_summary_view

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多数の方の御助力、ご支援があったことをここに報告いたしますとともに、ここで謝辞を述べさせていただきます。最初に本研究テーマを与えてくださり、有力な成果を出せない頃から粘り強く、有益な御指導を下された関根ちひろ教授に深く感謝致します。また、実験を行うに際し、実験試料のご提供や御指導をしていただいた平井伸治教授及、葛谷俊博助教および、李良氏に深く感謝いたします。

実験や解析に際し、技術的な御指導をしていただいた武田圭生准教授、林純一技術職員、川村幸弘助教に深く感謝いたします。

高エネルギー加速器研究機構での実験では、安全かつ円滑に実験を行うに際しご協力して頂いた亀掛川卓美先生及び若林大祐氏にお世話になりましたこと深く感謝いたします。

東京大学物性研究所での実験では、技術的なご支援をしていただいた後藤弘匡氏に深く感謝いたします。

SPRING-8での実験では、実験を安全かつ円滑に遂行するに際し、技術的御指導、実験へのご協力をして頂いた肥後祐司氏に深く感謝いたします。

本研究は愛媛大学先進超高压科学研究拠点(PRIUS)に基づく愛媛大学GRCとの共同研究であり、実験の際に実験施設を提供していただき、安全に実験が行えるようにご指導くださった新明亨氏、入船徹男教授両氏に深く感謝いたします。

最後となりますが、本研究を遂行するに際しご協力して頂いた強相関電子物性研究室D2のMona Yuttana氏、Sirimart Jirattagan氏、D1のPonmai Hariharan氏、Phuangyod Atchriy氏、M2の中島良介氏、森英正将氏、M1の上田和生氏、長内俊英氏、星野愛氏、研究生の早崎友一郎氏、B4の西村和也氏、林晃広氏、佐藤裕也氏、千葉翔太氏、池端賢徳氏、堀口諒介氏には、研究の手助けをしていただいたことや、楽しい研究生活を過ごすうえで欠かせない仲間であり、お礼を申し上げますと共に、今後の人生の発展を祈念します。