

高温高圧条件下での MgSiO_3 の相平衡図

Phase diagram of MgSiO_3 at high pressures and high temperatures

小野重明・国立研究開発法人海洋研究開発機構

高温高圧条件下での MgSiO_3 の相平衡実験は、地球内部の層構造、ダイナミクス、化学進化を解明するため、これまで数多くの研究がおこなわれてきた。本研究では、いくつかの先行研究において矛盾が確認されている2つの相境界に注目し、高温高圧条件下での結晶構造の変化を観察し、構造相転移境界を精密に決定することを試みた。1つめの相境界は高圧型単斜エンスタタイト (MgSiO_3) がワズレアイト (Mg_2SiO_4) とステイショバイト (SiO_2) へ分解する相境界である。2つめはリングウツタイト (Mg_2SiO_4) とステイショバイト (SiO_2) がアキモトアイト (MgSiO_3) へ反応する相境界である。これらの相境界は、過去の研究間で温度・圧力や境界の傾きが大きく異なった報告がされている。本研究では、これらの相境界を高温条件下で精密に決定することを試みた。

実験は、AR-NE7A で行い、ハッチ内に設置されているマルチアンビル型高圧発生装置を用い、高温高圧条件下での X 線その場測定を試みた。実験試料は合成した MgSiO_3 粉末を用い、粉末状態の試料を試料容器中の発生圧力を見積もるための金粉末と混合した。測定した金の体積と、熱電対で測定した試料温度を、金の状態方程式へ組み込み、その結果から、発生した試料容器中の圧力を見積もった。実験手順においては、加圧→加熱→減圧 or 加圧のサイクルを複数回で行い、相転移境界を精密に決定した。実験手法の詳細は報告済みである[1,2]。

我々の実験結果から見積もられた相境界は以下である[3,4]。

高圧型単斜エンスタタイト → ワズレアイト + ステイショバイト

$$P \text{ (GPa)} = 16.1 + 0.0064 \times (T - 1250) \text{ (K)}$$

リングウツタイト + ステイショバイト → アキモトアイト

$$P \text{ (GPa)} = 22.0 - 0.0012 \times T \text{ (K)}$$

これらの結果から 3 重点(ワズレアイト+ステイショバイトーリングウツタイト+ステイショバイトーアキモトアイト)は 20GPa、1700K であることが見積もられた。

References

- [1] S. Ono et al. (2011) Phys. Chem. Minerals, 38, 735–740.
- [2] S. Ono et al. (2013) Phys. Chem. Minerals, 40, 811–816.
- [3] S. Ono et al. (2017) Phys. Chem. Minerals, 44, 425–430.
- [4] S. Ono et al. (2018) Am. Mineral., 103, 1512–1515.

CeCoSi の高圧低温下における秩序相と構造相転移 Ordering Phase and Structural Transition of CeCoSi at Low Temperatures and under Pressures.

川村幸裕¹、上田諒大¹、谷田博司²、池田翔¹、林純一¹、
武田圭生¹、関根ちひろ¹、富田崇弘³、高橋博樹⁴

1 室蘭工大、2 富山県立大、3 東大物性研、4 日本大学

元素の組み合わせにより多様な結晶構造を示す RTX (R = 希土類、 T = 遷移金属、 X = p ブロック元素) 群[1]の中で CeCoSi は常圧において正方晶 $P4/nmm$ の結晶構造であるが[2]、 $P_s \sim 4.9$ GPa で構造相転移により対称性が低下する[3]。また CeCoSi は反強四極子秩序と提案されている秩序状態(第 II 相)を秩序温度 $T_0 \sim 12$ K 以下で[4]、反強磁性秩序(第 III 相)をネール温度 $T_N \sim 9$ K 以下で示す[5]。第 II 相、第 III 相はそれぞれ加圧により $P^* \sim 2.2$ GPa、 $P_1 \sim 1.3$ GPa で消失する[6]。これらの第 II 相、第 III 相の境界付近の結晶構造の変化や、 $P_s \sim 4.9$ GPa との関係性を明らかにする目的で、0~6 GPa の圧力範囲、6 K~300 K の温度範囲における低温高圧下粉末 X 線回折実験をおこなった。

低温圧力下粉末 X 線回折実験はメンブレン駆動式時計型ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いておこなった。DAC は BL-18C 設置の GM 冷凍機で冷却した。アンビル径は 0.8 mm および 0.5 mm でコリメータは $\phi 100 \mu\text{m}$ を用いた。CeCoSi は単結晶を粉末にしたものを用いた。圧力媒体はメタノール:エタノール=4:1 の混合液を用い、圧力はルビー蛍光法により同定した。

第 II 相、第 III 相近傍において明確な構造相転移は観測されなかった。一方 P_s は降温とともに低圧にシフトすることが明らかになり、0 K への外挿圧力は 3.5 GPa~4.2 GPa であった。これは P_1 、 P^* よりも 1 GPa 以上高く、構造相転移と P_1 、 P^* での電子状態の変化は、直接関係がないと考えられる。一方で、加圧による体積の縮みで正方晶の格子定数の比 c/a は圧力とともに減少するが、温度に対する体積の収縮に対しては増加する傾向がみられた。

[1] S. Gupta and K. G. Suresh, J. Alloys Compd. **618**, 562 (2015).

[2] O. I. Bodak, et al., **11**, 283 (1970).

[3] Y. Kawamura et al., J. Phys. Soc. Jpn., **89**, 054702 (2020).

[4] H. Tanida et al., J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 054716 (2019)

[5] B. Chevalier and S.F. Matar, Phys. Rev. B **70**, 174408 (2004).

[6] E. Lengyel et al., Phys. Rev. B **88**, 155137 (2013).

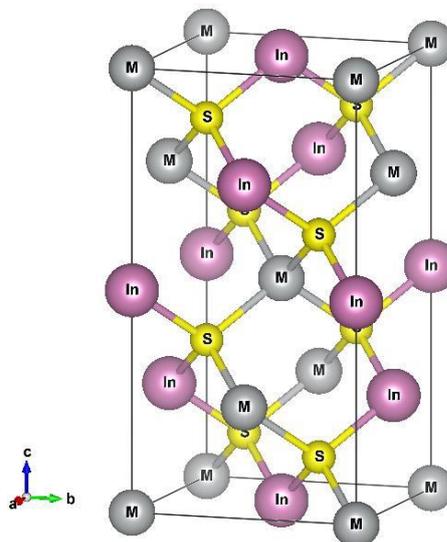
カルコパイライト構造をもつ半導体ナノ粒子の 高圧下 X 線回折

X-ray diffraction of semiconductor nanoparticles with chalcopyrite structure under high pressure

武田 圭生¹, 大野 圭太¹, 林 純一¹, 葛谷 俊博¹,
関根 ちひろ¹, 濱中 泰², 若林 大佑³, 佐藤 友子⁴, 船守 展正³
¹室蘭工大、²名工大院物質工学、³KEK PF IMSS、⁴広大院理

半導体ナノ粒子は量子サイズ効果により発光色を制御できるなどの興味深い特徴を持ち、これらを利用した太陽電池などの新機能材料が盛んに研究されている。右下図のような構造をもつ CuInS_2 ナノ粒子は、蛍光量子収率が高く、毒性元素を構成元素に含まないため、 CdS 系蛍光性ナノ粒子の代替材料として注目されている。チオール系の有機配位子で表面を修飾された CuInS_2 AgInS_2 ナノ粒子は、凝集すると有機配位子がスペーサーとなり、ナノ粒子間の距離を一定に保つことによりナノ粒子間に働く相互作用を制御できる。表面配位子の交換により粒子間距離を変えることができるが、その距離は当然配位子の長さで決まるため段階的になる。また、配位子の交換とはナノ粒子を一から作成することと何ら変わらないため効率が悪い。ナノ粒子に圧力を印可することにより、ナノ粒子間隔を連続的に変化させることが期待できる。ナノ粒子間距離の精密制御による粒子間相互作用を明らかにするため、高圧下においてカルコパイライト構造をもつ半導体ナノ粒子の構造を研究した。

CuInS_2 ナノ粒子径は透過電子顕微鏡による観察及び粉末 X 線回折線幅から 2~4nm 程度の大きさであった。大気圧下では、粒子サイズの影響からブロードのピークではあるが、それらの回折指数から正方晶系で右下図の構造であることを確認した。 CuInS_2 についての SAXS を測定すると約 2nm と約 3nm のサンプルで、それぞれ約 30 Å、約 40 Å 付近に大きなピークが現れる。ピーク位置はナノ粒子間距離に相当するものと考えられる。加圧すると比較的滑らかに減少し、大気圧下での 30 Å から 8GPa で約 28 Å となった。この結果と高圧下における発光特性から粒子間距離によるエネルギーの連続的な変化を見出した。



新規 RB_{12} ホウ化物の高圧合成と圧縮特性 High-pressure syntheses of novel lanthanoid dodecaborides and their compression behavior

遊佐 齊¹、伊賀文俊²、山田貴大²、竹森氷馬²、藤久裕司³

1 物材機構、2 茨城大院理工、3 産総研

希土類ホウ化物は、ホウ素量に応じ多様なホウ素フレームワークを形成し、様々な結晶構造の化合物の存在が知られる。そして、その特異なふるまいから、強相関電子系の物性分野において注目されている[1]。希土類ホウ化物は、高融点材料として知られ難合成物質である。その中で、希土類 12 ホウ化物 (RB_{12})の結晶構造は、12 ホウ素クラスター(立方八面体)と希土類元素を中心とする 24 配位ホウ素ケージ(切頂八面体)構造を有する特徴があり、Gd よりサイズの大きな軽希土類元素をケージ内に配置させるためには高圧合成が有効であることが示唆されている。しかしながら、よりサイズの大きな Pr, Ce の 12 ホウ化物の合成については報告されていなかった。既に報告されている GdB_{12} および SmB_{12} の合成圧力[1,2]から予想すると、 PrB_{12} , CeB_{12} の合成には、より高い圧力が必要であることが推察される。そこで、本研究では、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル(DAC)により PrB_{12} , CeB_{12} について、合成を試み、格子定数および合成圧力の系統性について、X線その場観察実験(KEK-PF, SPring-8)や XAFS 測定(AichiSR)の結果から考察をおこなったので報告する。また、体積弾性率の測定をおこない、異なるホウ素クラスター・ケージを持つ PrB_6 , CeB_6 と比較した結果について、DFT 計算による検証結果とともに報告する。

参考文献

[1] 伊賀文俊, 高圧力の科学と技術 26, 216 (2016).

[2] J.F. Cannon, D.M. Cannon, H.T. Hall: J. Less-Common Metals, 56, 83 (1977).

キュービックマルチアンビルプレス用 6-6 アセンブリの開発* A unique multianvil 6—6 assembly for a cubic-type multianvil press*

淵崎員弘¹、和田智之²、成田博貴¹、鈴木昭夫³、入野和朗⁴

1 愛媛大理、2 新興工機(株)、3 東北大理、4 愛媛大社会連携

KEK-AR の NE5C に設置されたキュービックマルチアンビルプレス MAX-80 は 2011 年度から二段式の加圧方式がデフォルトモードとなった。二段目も六方向からの加圧を採用する、所謂、6-6 加圧方式が採られている。本開発研究は現行の 6-6 加圧方式を見直すものである。

プレスによる高圧発生では用いるアンビルの先端サイズにより発生圧力領域が異なる。アンビルアラインメントには数時間を要するため、ビームタイム中のアンビル交換は避ける方が好ましい。6-6 方式では一段目アンビルアラインメントさえ調整できていれば、発生圧力を決定する二段目アンビルサイズを二段目アセンブル時に自由に選べるため、実験自由度が格段に拡張された。

しかるに、二段目アンビルのアセンブルにはエキスパートでも 1 時間強を要する。一段圧しの場合、単純なサンプル交換が 10 分程度でできた。二段目アンビルを含め、二段目アセンブルに必要なパーツはユーザ負担である。従って、同一先端サイズの二段目アンビルを用いる限り、6-6 方式は必ずしも優れているとは言えない。

そこで、現行方式のデメリットを完全に排除することを目標に本研究開発はスタートした。前回の報告[1]ではプラスチック(PEEK)素材を用いたフレームを採用し、アセンブルに必要なパーツを可能な限り削減し、アセンブル作業を約 30 分までに短縮できる方式を紹介した。その後、二段目アセンブル専用ジグの開発により、正確な二段目アンビルアラインメントを保証しつつ、アセンブル作業を 5 分以内に短縮することに成功した。先端長 6mm アンビルを用いて 1500K 下で 120 トン荷重印加した場合、0.13mm 幅の試料を幅 0.78mm のアンビルギャップ中心に捉えられることをその場観察実験で確認している。さらに、PEEK より安価なプラスチック素材 POM を見出し、1500 K 下で 120 トン荷重印加しても安定な保持を保証できる。これらの開発には愛媛県ライフサポート事業からの援助を頂いた。PEEK、および POM フレームと組み立てジグ一式は令和二年度に新興工機(株)から発売された。

* K. Fuchizaki, T. Wada, H. Naruta, A. Suzuki, and K. Irino, Rev. Sci. Instrum., accepted for publication.

[1] 淵崎ら、2016 年度 PF シンポジウム

高温高圧下における硫化銅系ナノ粒子の カチオン交換過程その場観察

In-situ observation of cation exchange process of copper-sulfide nanoparticles under high temperature and pressure

関根ちひろ, 大久保行人, 上野公輔, 福井達也, 葛谷俊博
室蘭工大院工

CuInS₂ などの硫化銅系ナノ粒子は高い量子効率を有することから、太陽電池、発光デバイスなどへの応用が期待されている。ナノ粒子の創成において、圧力は原料物質や界面活性剤などの化学物質、温度に続く第 3 の変数である。結晶構造による自由エネルギー変化を考える場合、超高圧下では、充填密度の高い構造への相転移が起こる。また同様に、超高圧下では格子歪みを小さくするように構造変化が進むため、格子欠陥の低減やカチオンオーダリングの変化が期待できる。そこで、我々は従来の方法では得られない組成・結晶構造のナノ粒子の創製を目指し、超高圧下における硫化銅系ナノ粒子の合成手法の確立を目指している。

本研究では、カチオン交換法により、Cu_{2-x}S ナノ粒子を CuInS₂ ナノ粒子に転化させることを試み、その反応過程をその場観察することを目的とした。CuInS₂ ナノ粒子の結晶構造は母相である Cu_{2-x}S ナノ粒子の結晶構造に依存することが、これまでの研究で確認されている[1]。そこで、母相となる Cu_{2-x}S の結晶構造を圧力で制御し、超高圧下において、Cu_{2-x}S ナノ粒子と In チオラートを反応させることで、CuInS₂ ナノ粒子の合成を行い、カチオン交換過程を、放射光 X 線を用いてその場観察した。実験は、PF-AR のビームライン NE5C において、キュービックアンビルプレス(MAX80)と 6-6 式加圧装置を用いた高温高圧下 X 線その場観察実験を行った。X 線回折パターンは、白色 X 線と半導体検出器を用いたエネルギー分散法により行った。

母相として六方晶 Cu_{2-x}S ナノ粒子を用い、鎖長の異なる In チオラートと 1:1 の比率で混合したものを出発物質とし、圧力 2~4 GPa, 350°C までの昇温過程をその場観察した。その結果、六方晶 Cu_{2-x}S は立方晶に転移し、その後カチオン交換により正方晶 CuInS₂ が生成されることが分かった。また、鎖長が短いほど CuInS₂ が生成されやすいことが分かった。

[1] Kuzuya et al., J. Colloid and Interface Science, **388** (2012) 137.

Ultrafast lattice dynamics of laser-shocked titanium

Sota Takagi¹, Kouhei Ichiyanagi¹, Nobuaki Kawai², Shunsuke Nozawa¹,
Ryo Fukaya¹, and Shin-ichi Adachi¹

¹Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba, Ibaraki, Japan.

²Institute of Industrial Nanomaterials, Kumamoto University, Kumamoto, Kumamoto, Japan.

Titanium (Ti) and its alloy show high strength to light-weight and superior corrosion resistant. Hence, those materials are used in a wide range of industries and applications such as automotive, aerospace, medical equipment, marine equipment, etc. Ti possesses a hexagonal close-packed structure (α -phase) at ambient condition, while it transform to simple hexagonal structure (ω -phase) at high-pressure conditions. A formation of ω -phase leads an increase in strength but reduction in ductility resulting in embrittlement of materials. Therefore, it is essential to reveal the α - ω phase transition behavior under dynamic loading for using Ti materials in applications.

Previous shock wave profile measurements and post-mortem analysis revealed that the α - ω phase transition started from 10.1–11.4 GPa (giga (10^9) pascal), and the ω -phase was quenchable. In these experiments, the response of high-purity (>99.99%) Ti to shock loading induced by plate impact techniques (strain rate of 10^4 s⁻¹– 10^6 s⁻¹ and shock duration of micro (10^{-6}) second order) was investigated. However, impurity and time scale of loading can affect the phase transition behavior.

In this study, α - ω phase transition in Ti under nano (10^{-9}) second order loading is being investigated. The target materials are high-purity titanium (99.99%) and commercially pure (CP)-Ti (99.8%). The dynamic responses under loading are observed by nano-second time-resolved X-ray diffraction (XRD) method. Up to now, the experiments on CP-Ti have been conducted. The time evolution of XRD patterns showed the occurrence of α → ω phase transition and subsequent ω → α reversion. The behavior is different from the results of previous micro second loading experiments. Detailed dynamics will be considered with combining the data of shock wave velocity measurements. The experiments on high-purity Ti will be carried out next. In our poster presentation, the lattice dynamics of Ti materials under short-time loading and the effect of impurity will be discussed.