



高圧下で合成された微小試料の常圧および高圧その場回折測定 ：高圧合成された極微小試料の低温 XRD 測定

丹羽 健, 松尾 拓, 佐々木 拓也, 長谷川 正
名古屋大学工学研究科

キーワード：超高圧, ダイヤモンドアンビルセル, 微小試料, 熱膨張

1. 背景と研究目的

超高圧実験技術は新機能が付加された材料の開発において非常に重要な手法である。近年ではダイヤモンドや立方晶 BN のような硬質材料から、触媒や磁性材料まで幅広い物理的・化学的性質を示す機能性材料が超高圧環境下で創製されている。超高圧力下における物質合成には、主にダイヤモンドアンビルセル (DAC) と赤外レーザーを組み合わせた Laser-Heated DAC (LHDAC) と、大容量試料が合成可能なマルチアンビルプレスが用いられている。LHDAC は 100 万気圧以上、数千度の幅広い温度圧力範囲で物質合成が可能である。その一方、試料が極微小なため既存の物性装置を用いた特性評価は困難を極める。しかしながら、申請者の研究室で取り組んできた LHDAC を用いた物質合成の研究から、数十万気圧の超高圧下で合成された物質であっても、常圧下に準安定的に回収することができる物質が多く存在する。これは超高圧下で合成されていたダイヤモンドがのちに薄膜で合成されるようになったことから明らかのように、他の非平衡プロセスを用いて新規物質が合成される可能性もある。したがって、微小試料であってもできる限り情報を引き出すことが、その後の物質開発への展開を考える上で非常に重要であると言える。本研究では高圧下で合成された新規物質の線膨張に注目した。高圧下で合成された物質には価数揺動に起因した負の熱膨張を示す物質も発見されており、超高圧下で合成された物質の熱物性は今後注目を集めるものと思われる。しかしながら、過去に報告された研究は大容量のプレスで合成された物質を汎用装置を用いて測定した結果から得られたもので、LHDAC で合成されるような 100 μm 程度の微小試料に対して測定された結果はない。そこで、本研究では超高圧下で合成された微小試料の熱膨張を BL2S1 に設置された吹き付け冷却装置と X 線回折測定から明らかにすることを目的とした。

2. 実験内容

実際に LHDAC で合成された物質の測定前に熱膨張がわかっている物質で予備実験する必要がある。そこで金に対して -90°C から室温までの温度範囲で低温その場 X 線回折実験を試みた。粒径 5 μm 以下の金粉末を軽く押し固め、LHDAC で合成される試料と同程度の大きさ (100 μm 角) に成型した。それをポリイミドのキャピラリーの先端に真空グリースで固定し、BL2S1 の試料台に設置した。実験は室温から低温までの冷却過程と低温から室温までの昇温過程で 10 $^{\circ}\text{C}$ ごとに回折線を測定した。波長は 0.75 \AA で測定時間は 30 秒である。2次元回折パターンを 1次元プロファイルに変換して相同定および格子定数を算出し、格子定数の温度依存性を評価した。

3. 結果および考察

冷却した乾燥窒素を吹き付けているときに試料が動くとき格子定数の精度が悪くなる。また、ポリイミドのキャピラリー自身熱膨張するため、温度を変えたあとは試料が動いていないか十分チェックしてから測定をおこなった。今回測定された金の格子定数から線熱膨張係数を計算したところ、既報と良い一致を示した。したがって同程度の線熱膨張係数を持つ物質の評価に使えることがわかった。現在、新規遷移金属リン化合物に対しても同様に低温実験を行っており、結果を解析中である。