メガバール領域での Pt と Au 圧カスケールのクロスチェックと Bi の状態方程式

Crosscheck of Pt and Au Pressure Scales and EOS of Bi to Megabar Pressures

赤浜 裕一
Yuichi AKAHAMA

川村 春樹
Haruki KAWAMURA

Anil K. Singh*
Anil K. SINGH

The volume compression of Bi, Pt and Au has been measured to megabar pressures by x-ray powder-diffraction experiments using a synchrotron radiation source. The EOS's of Pt and Au as the pressure scale have been crosschecked up to 145 GPa, and a considerable inconsistency between them is revealed in the megabar pressure region. The EOS of Au has been determined up to the megabar pressure range by the Pt scale. Stability of the high-pressure *bcc* phase of Bi is confirmed up to 222 GPa. The equation of state (EOS) of *bcc*-Bi is determined in a megabar pressure range with the bulk modulus, $B_0 = 35.45(26)$ GPa, its pressure derivative, $B_0' = 6.294(32)$ and the relative atomic volume, $V/V_0 = 0.8927(8)$ at atmospheric pressure, respectively.

[*bismuth, gold, platinum, equation of state, x-ray diffraction, high pressure, pressure scale, synchrotron radiation*]

1. はじめに

近年、高圧物性研究はダイヤモンドアンビルセル (DAC) 圧力発生技術の進歩によりマルチメガバール領域に及んでいる。特に、SPRING-8 に代表される第三世代の高輝度放射光の登場により、X 線回折実験から極端に圧縮された微量試料の結晶構造の解析が可能となり、物質構造の特性や相転移の研究は新展開を遂げている。しかし一方で、300 GPa に及ぶ超高压領域への圧力の拡張に伴って、この領域での圧力決定法や圧カスケールの確立が重要な課題になっている。100 GPa 以上の圧力では最も普及し、簡便を誇るルビースケール[1-3]もその蛍光線強度の減衰のためスペクトルの観測が困難となり、結局 Pt[4,5], Au[4,6,7], Ag[8,9]等の単体金属の状態方程式(EOS)が圧カスケールとして使われている。これらの EOS は衝撃圧縮実験から提案されたものであるが、提案された P-V データは Pt[5]を除けば 100 GPa 以下に限られていて、これらデータを Birch-Murnaghan 方程式にフィットして、メガバール領域に外装して使っているのが現状である。問題は、これら EOS スケールの間の一致性が検証されていないことである。また、ルビースケールが Pt や Au 状態方

程式スケールでは較正されていない点にも問題がある。さらに、DAC ではその一軸性加圧の性格上、弾性論的な“ひずみ”の効果が無視できない。超高压領域ではどんな圧力媒体も固化してしまうことからこの偏差応力が圧力決定の上で問題となる[10,11]。

Vb 族元素の Bi は高压下で A7-distorted-sc (tetragonal)-*bcc* の逐次相転移を起こす[12-15]。この構造相転移は今日室温における圧力定点としてよく知られているが、Vb 族元素の相転移のプロトタイプ (原型) と言える。我々は、“最高圧相の *bcc* 相の構造安定性と post-*bcc* 構造の探索”をテーマに、10 年程前 Bi-*bcc* 相の圧縮実験を行った。その結果、*bcc* 相は 90 GPa まで安定で、この相の圧縮率が Au や Pt に比べかなり大きいことを本討論会で報告した[14]。圧縮率が大きい物質を圧カスケールに使えば、より高い精度での圧力決定を可能にする。Bi は X 線回折実験における内部圧力標準物質の候補と言える。青木らによるバンド計算から、Bi-*bcc* 相は比体積で 0.4-0.5 の高压縮下でも安定であることが報告されている[13]。

従って、本研究では放射光を用いた Bi, Pt, Au の圧縮実験により 1) 今日圧カスケールとして使われている Pt と Au 状態方程式のクロスチェックを、予想され

〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-2-1 姫路工業大学理学部

Faculty of Science, Himeji Institute of Technology, 3-2-1 Koto, Kamigohri-cho, Akou-gun, Hyogo 678-1297

akahama@sci.himeji-tech.ac.jp

*Material Science Division, National Aerospace Laboratories, Bangalore 560 017, India

Table 1. The equations of state of Pt, Au, Ag and *bcc*-Bi at RT (300 K) as a pressure scale. The bulk modulus, B_0 , its pressure derivative, B_0' , the atomic volume at atmospheric pressure, V_0 , are listed with the Birch-Murnaghan or Vinet equation.

	B_0 (GPa)	B_0'	V_0 ($\text{\AA}^3$)	ref. No., equation
Pt	270	5.3	15.095	Jamieson <i>et al.</i> [4], BM*
	266	5.81		Holmes <i>et al.</i> [5], V**
Au	172	5.0	16.964	Jamieson <i>et al.</i> [4], BM
	166.66	5.482		Heinz <i>et al.</i> [6], BM
	166.65	5.4823		Anderson <i>et al.</i> [7], BM
	162.8(1.0)	6.404(12)		present work, V
	168.9(1.7)	5.954(29)		present work, BM
Ag	105.7	5.41		Carter <i>et al.</i> [8], BM
	116.32	5.866		Xie <i>et al.</i> [9], BM
Bi	35.45(26)	6.294(32)	31.58	present work, V
	51.8(5)	4.91(6)	30.5	present work, BM

BM*: the third-order Birch-Murnaghan equation[16]

V**: the Vinet equation[17]

る一軸性加圧に伴う“ひずみ”効果の X 線回折実験による解析と評価を含めて行って、メガバール領域における両スケールの一致性を検証する。2) マルチメガバール領域までの Bi-bcc 相の安定性を調べ、bcc 相の状態方程式を決定する。また、Bi-bcc 相の高い圧縮率を活用して高压 X 線回折実験の圧力標準物質としての応用を検討する。

2. 圧力スケール

今日、圧力スケールとして良く使われている単体金属の状態方程式を Table 1 に示す。各物質の室温での体積と圧力の関係が Birch-Murnaghan 方程式[16]又は Vinet 方程式[17]を使って、体積弾性率(B_0)とその体積微分(B_0')で与えられている。この状態式は、基本的に衝撃圧縮データ(ウゴニオ)から導かれた。特に、Holmes らの Pt スケールは二段軽ガス銃を用いた衝撃圧縮法による 660 GPa までの圧縮データを基に、その解析に第一原理計算を組合せ、クオリファイされている。Fig. 1 に示す圧縮曲線からメガバール領域へ状態方程式を外挿すると Au ではスケール間にかなりのずれを生じてくることが解る。しかし、この領域での各スケールの

Fig. 1. Compression curves of Pt, Au and Ag listed in Table 1. Present result of Au was based on the Holmes' Pt scale.

クロスチェックの報告はない。

3. 実験

今回、Bi/Au/Pt と Bi/Pt の試料構成で 2 回の実験を行った。圧力の発生にはダイヤモンドアンビルセルを用い、圧力媒体は用いなかった。最初の実験では、箔状の高純度試料、Bi(9 μm , 99.9999%), Pt(7 μm , 99.98%), Au(7 μm , 99.98%)をマイクロサイズのルビーボールと一緒に Re ガスキットの試料室(初期内径:65 μm , 厚さ:24 μm)に重ねて詰めて、キュレット径が 150 μm のダイヤモンドアンビルで 145 GPa まで圧縮した。2 回目の実験では Bi(11 μm), Pt(7 μm)の箔試料をキュレット径が 50 μm のアンビルで 222 GPa まで加圧した。Re ガスキットの試料室の初期内径は 35 μm , 厚さは 18 μm であった。尚、ルビースケールは昇圧時の圧力モニターとして用いた。X 線回折実験は BL04B2 ビームラインの高エネルギー X 線を用い角度分散法で行った[18]。入射 X 線を Pt 箔のピンホールを使って直径 30 μm (又は 26 μm)程に絞り、15 分間露光した。イメージプレート上の回折像は積算ソフト(PIP)を使って解析された[19]。X 線波長、ピクセルサイズ、カメラ長は粉末標準試料の CeO_2 を使って精密に校正された。この時、縦横のピクセルサイズの 2 次元面分布を調べ IP の読み取りに伴う回折像の歪みも補正した。ここでの圧力の値は Holmes の Pt スケール[5]を基に決定した。

Fig. 2(a). X-ray diffraction profiles of the first run to 145 GPa.

Fig. 2(b). X-ray diffraction profiles of the second run to 222 GPa.

4. 結果

回折写真上のデバイリングは各試料のもとのテクスチャー（組織）を反映して不均一であったがシャープな線として観測された。回折像から得られた粉末パターンを Fig. 2 に示す。この結果から、Bi-bcc 相は室温において 220 GPa まで構造相転移を起こさず、安定であった。常圧では、Au の格子定数が Pt より大きい、Au の圧縮率が大きいため、圧力の増加に伴って両者の回折線が接近した。何れの回折線も半値幅が狭く、試料室内の圧力分布（勾配）が小さいことを示唆している。2 回目の実験でも回折線は 220 GPa までシャープに観測された。Au の回折線の半値幅は圧力と共に広がるが、Bi では 50 GPa 以上で収まった。Bi の大きな圧縮率のため、Bi 自身が圧力媒体としての役割を果たしていると考えられる。これらのことから、Bi は回折データのクオリティーが良く、圧力スケールに適していると言える。

Fig. 3 は、回折線の各面指数の d 値から得られた見かけの格子定数 (a_0) が平均値からどの位ばらついているかを、それぞれの試料に対して圧力の関数として示している。低压ではいずれの試料も“ばらつき”は 0.03% 以下と小さいものの、50 GPa を越えると大きくなった。しかし、その値は Bi と Pt では 200 GPa でも 0.08% 程で、この“ばらつき”を Pt のスケールで圧力に換算すると、222 GPa に対して 2.8 GPa と 1% 強程度

Fig. 3. Pressure dependence of scatter of lattice constants on d -spacings for each sample, corresponding to diffraction profiles in Figs. 2(a) and (b).

で予想したより小さい。

DAC の一軸性加圧の性格上、偏差応力の効果が予測された。試料が立方晶の場合、ミラー指数(h,k,l)の各回

Fig. 4. The Γ dependence of lattice constants of each diffraction lines on d-spacing for each sample at 145 and 201 GPa. a_0 corresponds to an average value at each pressure.

折線から計算される見かけの格子定数: a はミラー指数の関数として与えられる $\Gamma = (h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2$ に依存して大きくなるのが解っている[10,11]。ところが、Fig. 4 からわかるように本実験の回折データの“ばらつき”は、一軸加压に起因する様な面指数(Γ)依存性を示さず、また小さい。予想以上に静水圧性が良いことが示唆された。従って、この“ばらつき”はむしろ格子欠陥や結晶粒界での歪に関連していると考えられる。Au の“ばらつき”は 150 GPa で 0.16%程と Bi や Pt に比べ大きい。しかし、この値はヘリウム圧力媒体を使って測定された Au の 61GPa での 0.2%と比較すると充分小さい[20]。Au については、結晶の大きな弾性的異方性 ($A = 2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$) がその大きな“ばらつき”の原因と考えられている($A_{Au} = 2.8$, $A_{Pt} = 1.6$) [7,21]。現在、偏差応力の精密な解析を進めている。

結果的に、1 回目の最高圧は fcc-Pt の格子定数: $a = 3.5952(10)$ Å から Holmes の Pt スケールを使って 145.2(0.8) GPa と決定された。この時、Au の格子定数は 3.6564(25) Å で Jamieson の Au スケールから見積もられる圧力は 128.9(1.5) GPa と誤差が大きい上、Pt に比べかなり低い値を与えた。後に述べる Bi の状態方程式を使って圧力に換算すると、145.5±0.2 GPa となり、圧力の誤差は Pt や Au に比べて小さい。言うまでも無く、Bi の圧縮率が大きいことによる。Bi では、201 GPa でも格子定数の標準偏差を圧力の見積り誤差と考えると ±0.6 GPa と誤差は小さい。

Fig. 5. Crosscheck of Pt and Au pressure scales. Pressures estimated pressure each scale are plotted against the Holmes' Pt scale.

5. Pt と Au 圧力スケールのクロスチェック

Holmes の Pt スケールを基準にして、縦軸に他のスケールから求まる圧力をプロットしたのが Fig. 5 である。100 GPa を超えると明らかに圧力値に有意な差を生じ、150 GPa で Jamieson の Au スケールは Holmes の Pt スケールより 20 GPa, 13%低い圧力を与える。また、Pt と Au スケールの食い違い (ズレ) はこの 27 GPa において既に生じていて圧力の増加に伴って広がっていく。つまり、メガバール領域で、Pt と Au スケールの不一致が明らかとなった。我々は極最近、ルビースケールの圧力校正[2]に使われている Ag スケール[8]と Au スケールのクロスチェックも 150 GPa まで行った。現在、一軸性ひずみの効果を解析中であるが、Carter の Ag スケール[8]は Jamieson や Anderson の Au スケールより高い圧力を与え、100 GPa までは Jamieson や Holmes の Pt スケールに良く対応する結果を得ている。また、100 GPa 以上では Jamieson の Pt スケールより低めの圧力を与えた。

最近、He 圧力媒体を用いるルビーと Au スケールの一致性が竹村[20]により確かめられている。今回の実験でルビースケール[1]から得られた圧力は 60 GPa で Au スケールより僅かに高いものの 50 GPa までは Au スケールの圧力に対応している。このことは、本実験での一軸性ひずみの効果はかなり小さいとする格子定数の

“ばらつき”からの結果と矛盾しない。なぜなら、この効果が大きければ Au の格子定数を大きく見積もることになり、Au スケールからの圧力はルビーに比べかなり低めに現れるはずである。今回得られた Au の圧縮曲線を Holmes の Pt スケールを基にして Fig. 1 に示す。当然ながら Jamieson や Anderson のものに比べ、高压側で圧縮され難い。Vinet 方程式を用いて計算された B_0 と B_0' を Table 1 に示す。

最近、オリビンの γ 相とペロブスカイト+MgO の相境界が地球内部の構造と関係して話題になっている[22-24]。DAC を使ったレーザー加熱実験から見積もられたこの相境界[23]がプレスを使った高温高压実験から提案されたもの[22]に比べて 2 GPa 程圧力が高い。前者の圧力は Pt スケールより決定され、後者は Au スケールに基づいている。実験条件が異なる上、高温の議論なので話は単純ではないが、ここで明らかになった圧力スケールの不一致が原因している可能性がある。このことを確かめるには高温高压下での Pt と Au スケールのクロスチェックが必要であり、スケールの一致性を検証する必要性はメガバール領域に止まらない。

6. Bi-bcc 相の状態方程式

Fig. 6 に今回の実験で得られた Bi の圧縮曲線を我々が以前に得たデータと合わせて示す。1 回目と 2 回目のデータが非常に良い一致を示すことが解る。これに対して、黒丸で示した Jamieson の Au スケールを使った以前のものは今回の Holmes の Pt スケールからの結果と明らかに食い違っているのが解る。この違いは、圧力スケールに原因する。前回のデータを本研究で決定した Holmes の Pt スケールに基づく Au スケールでプロットしなおすと今回の圧縮曲線とよい一致を示した。今回の圧縮データを Vinet の状態方程式に最少二乗フィットすることにより、Bi-bcc 相の B_0 と B_0' がそれぞれ 35.45(26) GPa と 6.294(32) と決定された。得られた B_0 と B_0' の値を Table 1 にまとめて示す。また、Vinet の式の他に、Birch-Murnaghan の式でもフィッティングを行ったが、Au の場合と同様に Vinet のものに比べ誤差が大きくなった。Vinet の式の方がメガバール領域までの圧縮データを記述するのに適しているとみられる。Bi は確かに他の標準物質に比べ格段に圧縮率が大きく、より高い精度での圧力決定を可能にすると共に、試料室内により静水圧的な圧力場を作り出してくれる。このことから、Bi は X 線回折実験における内部圧力標準としての特性を持っていると言える。

Fig. 6. Compression curve of Bi-bcc together with our previous data (●). Pressure of previous data were recalculated by Holmes Pt scale and they are replotted with the symbol, (×).

7. まとめ

今回の Bi, Pt, Au 圧縮実験から(1) Pt と Au 圧力スケールのクロスチェックの結果、両スケールの有意な不一致が明らかにされた。スケールの不一致はメガバール領域に止まらなかった。残念ながら本実験から Pt と Au スケールのどちらが正確な圧力を与えているか、つまりどちらが絶対圧力に近いについて言及することはできない。そのためには、今後多くの衝撃圧縮や静的圧縮実験を通して各スケールの精度の再検討が必要である。(2)Bi-bcc 相は室温で 220 GPa まで構造相転移を起こさず安定で、その状態方程式は圧力スケールに適していることが検証された。

物性研究を未踏の超高压領域に拡張していく上で圧力スケールは不可欠であることは言うまでもない。この分野の発展のためにもメガバール領域のより精度の高い圧力スケールそして圧力測定法の確立の努力は欠かすことが出来ない。本稿はそんな思いで我々が最近行った実験をまとめたものであり、メガバール領域の圧力スケール確立という最も基本的なテーマへの問題提起と考えて頂きたい。

なお、ここではルビースケールには触れなかった。その理由は、観測されたルビーのスペクトルが R_1 と

R_2 の分離や半値幅において常圧のものと区別できないにもかかわらず、このスケールから得られた圧力が金属の状態式スケールから求まる圧力に対して“ばらつき”が大きかったためである。固体圧縮下でのルビーはもともとマクロな単結晶粒として試料室内の圧力分布やガasketの変形に伴うシェアーストレスを受け、サイズ、形状そして方位に敏感であるから、金属のミクロな多結晶粒の場合と単純に比較することを避けた。ルビーの非静水圧と準静水圧スケールの違いもこのスケールとの比較を難しくした。ルビースケールについては次の解説に委ねたい。

謝辞

圧力スケールに関する貴重なご意見と議論をして頂いた近藤建一氏、八木健彦氏そして竹村謙一氏に感謝致します。また、大石泰生氏には SPring-8 での X 線回折実験を支援して頂き感謝致します。本研究は SPring-8 利用実験課題 No.2000B0178-CD-np と日本学術振興会科学研究費助成 (C) (GrantNo.12640321) そして文部科学省科学研究助成 (特定領域 B) (Grant No. 12126204) のもとで行われた。

参考文献

- [1] H.K. Mao, P.M. Bell, J. Shaner, D. Steinberg: J. Appl. Phys. **49**, 3276 (1978).
- [2] H.K. Mao, J. Xu, P.M. Bell: J. Geophys. Res. **91**, 4673 (1986).
- [3] C.S. Zha, H.K. Mao, R.J. Hemley: Proc. Natl. Acad. Sci. **97**, 13494 (2000).
- [4] J.C. Jamieson, J.N. Fritz, M.H. Manghnani: Adv. Earth Planet Sci. **12**, 27 (1980).
- [5] N.C. Holmes, J.A. Moriarty, G.R. Gathers, W.J. Nellis: J. Appl. Phys. **66**, 2962 (1989).
- [6] D.L. Heinz, R. Jeanloz: J. Appl. Phys. **55**, 885 (1984).
- [7] O.L. Anderson, D.G. Isaak, S. Yamamoto: J. Appl. Phys. **65**, 1534 (1989).
- [8] W.J. Carter, S.P. Marsh, J.N. Fritz, R.G. McQueen: Nat. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ. **326**, 147 (1971).
- [9] J. Xie, S.P. Chen, S. Gironcoll, S. Baroni: Philosophical Magazine **B79**, 911 (1999).
- [10] A.K. Singh: J. Appl. Phys. **73**, 4278 (1993) and A.K. Singh, J. Appl. Phys. **74**, 5920 (1993).
- [11] A.K. Singh, K. Takemura: J. Appl. Phys. **90**, 3269 (2001).
- [12] H. Iwasaki, T. Kikegawa: Acta Cryst. **B53**, 353 (1997).
- [13] K. Aoki, S. Fujiwara, M. Kusakabe: J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 3826 (1982).
- [14] 赤浜裕一, 小林本忠, 川村春樹, 第 31 回高圧討論会概要集 (大阪, 第 31 回高圧討論会準備委員会, 1990), pp. 392-393.
- [15] M.I. McMahon, O. Degtyareva, R.J. Nelmes: Phys. Rev. Lett. **85**, 4896 (2000).
- [16] F. Birch: Phys. Rev. **71**, 809 (1947).
- [17] P. Vinet, J. Ferrante, J.H. Rose, J.R. Smith: J. Geophys. Res. **92**, 9319 (1987).
- [18] see in *SPring-8 Beamline Handbook 2001*, by Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), (SPring-8 Users Office, Japan, 2001), pp. 20.
- [19] O. Shimomura, K. Takemura, H. Fujihisa, Y. Fujii, Y. Ohishi, T. Kikegawa, Y. Amemiya, T. Matsushita: Rev. Sci. Instrum. **63**, 967 (1992).
- [20] K. Takemura: J. Appl. Phys. **89**, 662 (2001).
- [21] S.M. Collard, R.B. McLellan: Acta metal. mater. **40**, 699 (1992).
- [22] T. Irifune, N. Nishiyama, K. Kuroda, T. Inoue, M. Isshiki, W. Utsumi, K. Funakoshi, S. Urakawa, T. Uchida, T. Katsura, O. Ohtaka: Science **279**, 1698 (1998).
- [23] S.H. Shim, T.S. Duffy, G. Shen: Nature **411**, 571 (2001).
- [24] L. Chudinovskikh, R. Boehler: Nature **411**, 574 (2001).

[2002 年 1 月 8 日受理]