レーザー加熱 ダイヤモンドアンビルセルにおける温度制御

Temperature Control for Laser-Heated Diamond Anvil Cell

近藤 忠

Tadashi KONDO

Laser-heated diamond anvil cell is a powerful tool to generate ultra-high pressure and temperature. However, the temperature stability of laser-heated sample in a diamond anvil cell is correlated closely with stability of the absorption coefficient of the sample. A numeric control of laser power is occasionally effective to maintain a given temperature under the circumstances. In this paper, critical problems to realize a stable heating and principles of dynamic control of the sample temperature are discussed in detail. The software developed to enable temperature control using a personal computer has been shown with actual examples of the improved stability of the sample temperature.

[laser heating, diamond anvil cell, high temperature, radiation, numeric control]

1. はじめに

レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル (LHDAC) は、静的・高温・高圧発生的手段として比較的簡便に超高圧・高温条件を実現できる装置である。普及当初以来、各方面から指摘のあった温度や圧力に関する非一様性の問題も、ガス圧媒体の使用や[1]、大出力レーザーを用いた集光径の拡大により[2-3]、かなり改善されてきている。レーザー加熱が始められた初期の頃は数分程度の加熱実験が多かったが、近年の実験では反応速度論の問題だけでなく相平衡の確認や元素分配等で、1時間を超える加熱を行う事も珍しくない。その結果、LHDACにおいてもマルチアンビルを用いた高温高圧実験に匹敵するような長時間加熱の安定性が求められている。レーザー出力に対する数値制御の経験があるユーザーは多くはないと思うが、本稿では、加熱温度の安定化の目的で開発した PC を用いたレーザー加熱の温度制御に関する技術的情報について、筆者の経験を元に解説を行う。

2. レーザー出力を制御する意味はあるのか？

筆者の研究室に設置されているマルチモード駆動の Nd:YAG レーザー (LEE LASER 社製 8100MQ) は、国内では東大物性研究所 (八木研)、物質・材料研究機構 (超高圧)、高エネルギー研・放射光実験施設 (BL-13A)、SPring-8 (BL-10XU) 等でも同様のレーザーが加熱用として使用されており、共通点が多い。そこで最初にこのレーザーの特徴について整理しておきたいと思う。このレーザーのカタログ上の出力安定性は CW シングルモードで 3% 未満 (rms) となっており、ロッド毎の個体差は多少あるようだが、マルチモードのレーザー光出力の変動を試料位置にて調べると、総出力の 1-2% の変動が秒のオーダーで観察される。但し、この変動量は総出力設定、すなわち励起用アークランプの設定値により異なる。これはレーザーの励起モードが変化するためと思われる。多くの場合、ランプ出力の最高値付近で最もレーザーの出力が安定するようである。これは何も制御しなければ、加熱温度が 2000 K の場合に数十 K の温度変動が起こりうることを意味しており、非加熱位置との温度勾配が大き

〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 東北大学大学院 理学研究科地学専攻

Institute of Mineralogy, Petrology, and Economic Geology, Graduate School of Science, Tohoku University, Aoba, Aramaki, Aobaku, Sendai 980-8578

Electronic address: tdkondo@mail.tains.tohoku.ac.jp

いレーザー加熱においては十分な性能であると思われる。それでは、仮にレーザーの総出力が1%程度に安定しているとして、試料は均一な加熱をされているのだろうか？

レーザーのモード変化の様子は、赤外光の可視化が可能な非線形光学素子等を用いて観察できる。この様子を見ると、数Hz以上で繰り返されるレーザーの強度パターンの変化が認められ、励起ランプの出力に応じて低次の大きな構造を持ったモードが卓越したパターンから周辺に衛星的に高次のモードが重なったパターンに変化していくことが分かる。これはランダム偏光で駆動されているマルチモード光の一般的なパターンであり、このことは、たとえレーザーの総出力がほぼ一定に保たれていても、試料の各位置でレーザー照射強度の時間変動が生じていることを示している。幸いにしてこのパターン変化は比較的高い周波数で起こっており、アークランプの出力が十分に高く高次のモードまで重なったパターンが得られている時は見かけ上均一な強度分布に近い。従って、低出力で使用したい場合でも励起ランプの出力を落として使用することは望ましくない。さて、安定した出力と比較的均一なプロファイルのレーザー光の両方が得られたとして、いよいよ試料は均一に加熱されるだろうか？

Nd:YAG レーザーの吸収体としては、主に鉄などの遷移金属を含んだ試料の他に、白金の金属微粉末や箔も使われる。試料中にこれらの吸収体が不均質に分布していれば、当然ながら場所による温度分布が生じてしまう。初期状態として均一な試料を準備することは当然であるが、この状態が加熱中に保存される保証はない。高温下での試料は試料室内でマクロな変形・流動を起こすだけでなく、相転移に伴う原子の拡散や再配置のために吸収体の不均質が生じることは、レーザー加熱ユーザーが多々経験することである。温度変動はこれら吸収体の物理的・化学的な移動だけに寄らない。レーザー加熱される試料が高温になる理由は、試料がレーザー光の「一部」を吸収してエネルギーを得るからであるが、この「一部」は定数ではない。吸収率として用いられるこの値は試料の表面状態や温度の時間変化・相転移と共に変動する「変数」である。これが最も厄介な問題で、レーザーの出力に比例して温度が変化してくれる制御領域は必ずしも広くはない。鉄系試料の場合、温度の上昇と共に吸収率は上昇していく傾向が見られ、レーザーの出力を一定にしても徐々

に温度が上がっていってしまう。また、溶融・相転移等でレーザーの吸収率が急激に変わることも一般的である。珪酸塩試料では多くの場合、高压相転移後にレーザーの吸収率の低下が見られ、溶融と共に吸収率が上昇する（この原因には各相の組成変化も含まれるだろう）。溶融状態では試料の対流と再結晶の影響も加わり、温度（輻射量）が大幅に変動することから「温度制御不能」の状態になってしまうことが多く、従来通りのレーザー加熱法では安定した溶融実験が困難であることが推察できる。

以上のことを考えると、レーザー加熱の温度制御には希望の試料温度まで自由に变化させるための制御よりは、ある特定の温度を維持する制御の効果が期待できる。そもそも制御することが非常に困難な加熱状態があり得ることには注意が必要であり、どんな場合でも制御できる訳ではない。長時間加熱の安定を望むには、まずこれらの問題点を踏まえた上で、必要であれば次のステップとしてレーザー出力の制御を検討する事になる。

3. レーザー加熱アンビルセルにおける光学系と制御系

Fig. 1 に実際のフィードバック制御に必要な光学素子を含めたレーザー加熱装置の構成例として筆者の研究室のシステムを示す。光学系は両面加熱用のレーザー加熱光学系（太点線）、測温用及び像観察用光学系（細点線）、及び制御に関わる系（太実線）から成る。温度制御を行う場合、入力変数としては試料の温度に対応する数値が必要となる。多くのレーザー加熱システムが分光器を用いた輻射温度計による測温を行っており、温度の計算値を入力情報に使う事は原理的に可能である。しかし制御には Fig. 2 に見られるような高温試料からの輻射強度をモニターの方が実用的である。この理由は、輻射温度計が必ずしも正確な温度を計算してくれる保証が無いだけでなく測温に失敗する場合があること、PCを通して算出される値を待つこと無く対象の変化情報がリアルタイムで得られること、Plank の式から分かるように温度変化の割合より総輻射量変化の割合の方が遙かに大きい、すなわち光量をモニターした方が温度よりも敏感に変化をとらえられることなどが挙げられる。温度測定は基本的に輻射スペクトルを用いているが、市販品によく見られるような1波長もしくは2波長較正法ではなく、Plank や Wien の

関係式からプロファイル全体を用いて温度に換算する方法が用いられている。測温に関する方法論や補正法については、現在でも議論・改善が続けられており、従来から検討が行われてきた灰色体仮定の問題や光学系の補正法だけでなく、輻射強度を用いた測定法や、非弾性散乱を用いた絶対温度測定の試みなども行われている[4-7]、特にメガバールを超える圧力領域では、加熱スポットが著しく小さくなり正確な測温が困難になってくるので、制御用の測定量としては輻射量を評価する方がより確実かつ現実に即した情報が得られる。

受光素子には様々な種類があるが、反応速度とコストの面からもフォトダイオードが使いやすい。実際には肉眼観察でも制御の様子がクロスチェックできる可視光域用のフォトダイオード（例えば浜松フォトリクス製 Si フォトダイオード）を用い、その出

力を必要ならプリアンプを通してマルチメーターに入力する。可視観察用の試料部からの像をビームスプリッター等で分光し、フォトダイオード受光面の直前に結像させる。この像を任意サイズのアパーチャーでマスクしてモニターを行う加熱領域を調節する。光量をモニターする領域はレーザースポットよりも十分小さい必要がある。制御用として通常のレーザー光学系に追加設置するのは、この輻射量モニター用のフォトダイオードである。フォトダイオードの設置には素子が迷光（外乱）の影響を受けないように遮光措置が必要である。このシステムの稼働は可視光域での十分な輻射光が得られる事が前提であり、実際に制御が可能な温度は 1500 K 程度より高い側でのみ可能である。輻射強度は温度を別スケールに焼き直しただけの物なので、高温になって輻射が強い側では ND フィルターを通して絶対強度を落として使用しても差し支えない。逆にフォトダイオード

Fig. 1. Optics setting of laser-heated diamond anvil cell with T- control system.

Fig. 2. Thermal radiation of the heated sample at (a) 1800 K and (b) 2200 K.

の受光容量を超えるような場合は、入力光を減光していないと温度が上がっていないと判断した制御系がレーザーを暴走させる可能性があるので注意を要する。

4. 制御パラメーターとプログラム

直接制御に関係する入力パラメーターはこの場合フォトダイオードからの光量情報だけであるが、不用意なレーザー出力の暴走を防ぐために、可能ならレーザー出力情報、試料の温度情報などもインターロックのフラグとして併用しておく「安全」である。

LEE LASER 製の Nd:YAG レーザーの場合、レーザー出力の制御には、パルス光生成用の Q スイッチドライバを連続光用の出力制御器として使う。このシステムではコントローラに外部から入力する 0-5 V の直流電圧を用いて、レーザー出力を 0-100% で変化させることが出来る。レーザー出力変化の応答速度は msec オーダーであり、このシステムの中で最大のネックとなる GPIB 回線の速度に比べて十分速い。励起ランプ出力を制御してレーザーパワーの制御を行う事は、先に述べたモード変化の影響の他にも、励起ランプ出力の安定性や励起ランプの寿命確保の観点からも望ましくない。レーザーの出力は最もレーザーの安定性が良いランプ出力を予め調べておき、ランプ出力は固定のまま Q スイッチドライバで出力制御を行う。PC からの出力としてはこの Q スイッチドライバに inputs する直流電圧のみである。Q スイッチドライバによる出力制御機構を持たないレーザーの場合には、外部に設置した偏向制御素子を介して出力制御を行っても同様の効果が得られる。

以上、入力値はフォトダイオードからの光量、出力値はレーザーパワー制御用電圧という、至ってシンプルな制御と思いきや、実際にプログラムを書いて制御を行ってみると意外と苦勞することとなる。最初のプログラムを書いたのは 10 年ほど前になるが PC-9801VX (クロック数 12 MHz!) MS-DOS 4.0 上で参考資料[8-9]を基に C 言語 (Microsoft C) を用いて開発した。光量モニターからの信号を AD 変換するマルチメーター及びレーザー出力制御用の DC ソースを PC から GPIB インターフェースを介して制御する方式である。GPIB を用いた理由は開発当初 PC 付属の BASIC に簡便な GPIB コマンドが

使えたことであったが、如何に高速制御を行わないとはいえ、数秒に一度しかモニター画面が更新されない処理速度の遅さに耐えかねて、C 言語で書き直した。結果的には数 Hz のサンプリングを実現することができた。PC のクロック数が数 GHz となった現在では、LabView 等の汎用制御ソフトを用いてグラフィカルインターフェースを多用した制御を行っても計算処理が追いつかないと言うことは無いだろう。さて、温度制御の常套手段は PID 制御である。早速、PID 制御のプログラムを書いて実行したところ、うまく温度が安定化しないどころかいわゆる“ハンチング”現象(制御値から大きく外れた振動を繰り返す)を起こしてしまい、見事、制御に失敗した。これは、PID パラメーターを適宜チューニングしても同じ現象に陥った。後に検討してみた結果、I 制御(積分制御)、D 制御(微分制御)に至る前の時点で P 制御(比例制御)が成立していない事が明らかになった。一つの原因は Q スイッチドライバを通したレーザー出力制御が入力電圧に比例していない、3-4 V 付近で急に出力が立ち上がる特性となっていることである (Fig. 3)。しかし、これは制御電圧とレーザー出力を較正した換算テーブルを用いれば解決できる。また、かなり高速な制御サ

Fig. 3. Output characteristics of Q-SW driver (for LEE laser inc. model 8100MQ).

イクルを期待して試料の温度変化をスージングせずに入力値として使用してしまったことも原因であった。しかし最大の原因は、微少で高速な温度変化に追隨してレーザー出力が変動した結果、温度変化や流動に伴って試料体自身のレーザー吸収特性が変化し、期待した量の制御が実現しなかった事、また正のフィードバックと負のフィードバックが短時間で大きく逆転してしまいフィードバックの極性が一定していないことであった。すなわちこの加熱方法は「比例制御」が成り立たない、もしくは比例制御可能な領域が極めて少ないのである。これは試料のレーザー吸収特性の問題であり、制御の可否には強い試料依存性がある事を示している。通常の温度制御装置が想定している制御対象は一般に大きな熱慣性があり数秒から数十秒程度の反応遅れが生じる。出力変動に対する系の反応特性が分かれば、原理的に制御は可能である。しかしレーザー加熱システムの場合には、如何に断熱材で試料を熱伝導率の大きいダイヤモンドから離れたとしても、セル中の試料の熱慣性は恐ろしく小さい。レーザー光の強度変化に対する試料温度変動の応答遅れは、このシステムの処理速度では見かけ上ゼロに近く、ほぼステップ応答に近い。但し実際の遅れ時間は数 msec～数十 msec 程度の有限の値を持っており、制御ルーチン中ではレーザー出力の変化後にわずかなディレイを入れてある。それでもリアルタイムの入力値に追隨した制御を行うと、試料の一部が溶けたりしようものなら、レーザー吸収率の急激に変化した試料の温度に追隨しようとしたレーザーが、試料部の温度を暴走・迷走させることも珍しくない。但し、安定したレーザー吸収を見せる試料に対しては入力値を数秒で平滑化を行うことにより、安定した制御が可能であった。最も、安定した加熱が可能な試料の場合、そもそも制御などしなくても良いのであろう。

現システムではフィードバックサイクルを数 Hz 以上に上げることが困難であったため、最終的には、もっと遅い制御法に変えた。即ち、より短周期の温度変化はそもそも制御不能と割り切って追隨しないことである。3～9 点（1 秒～数秒）の入力値を平滑化した値に対して、その時間平均された輻射量の安定化を実現するなら制御が可能である。これは系の熱慣性を変える事と同様な効果をもたらす。制御設定値の許容範囲と入力データの移動平均量は試料毎に試行錯誤で決める事とする。これならば十分な応答時間が取れるので、通常の PID 制御も可能と思

われるが、処理速度の向上のために最もシンプルな「疑似」P 制御のフィードバックサイクルを用いた。「疑似」の意味は制御関数が厳密な意味では比例領域を持っておらず、I 制御・D 制御に相当する設定値からの偏差が見かけ上 P 制御に含まれている事を意味して付けた。とにかく試料側の反応速度が速いため、制御量を極端に大きくしなければオーバーシュートやフィードバック制御の欠点である制御操作後の外乱の影響も小さい。そもそもレーザー加熱の場合、外乱による変動はあまり無いが、試料自身の吸収特性変化という「内乱」に対処するため、制御のサイクルには以下のような操作・制限が組み込まれている。

- ・試料が溶けたり移動した場合のための急激な光量変化の判定（レーザー停止）
- ・応答時間の調整（温度が安定してきたら入力値の平滑時間を短くする）
- ・1 ステップあたりのレーザー出力変動量の微調整（温度履歴に応じて制御量が変化）
- ・レーザー出力の最大パワー制限（装置負荷軽減）
- ・光量モニター飽和の判定（レーザー出力暴走阻止）
- ・制御閾値からの大幅な逸脱の判定（加熱不能もしくは暴走加熱の対策）

結果、ソフトの基本的な機能としては、以下の制御を可能としている。

- ・レーザー出力の調整（アークランプ一定での出力制御）
- ・レーザー出力（追加外部入力）及び光量のモニター表示と記録（温度変動記録）
- ・任意の瞬間から設定値の光量を一定に保つように制御を行う（温度の保持）
- ・任意の瞬間からの設定値のステップ変更（急加熱）
- ・一定の速度で目標値まで光量を加減させる（アニール用）
- ・指定した時間の保持後の温度クエンチ（加熱タイマー）

プログラム本体は GPIB 制御用の低レベル関数を入れても C 言語で 1000 行程度であり、比較的小さなプログラムである。些か原始的なグラフィックではあるが、マウスによる GUI で各設定・操作を行っている。

5. 温度制御の実例

それではこのプログラムを用いたレーザー加熱の温度制御の実例を見ていこう。何れの場合もレーザーは試料上のある固定された位置に照射され、レーザーのスキャンなどは行っていない。レーザーのスポット系は直径約 40 ミクロンで、この加熱中心部からの光をフォトダイオード直前の結像部で $\phi 0.3$ mm 程度（試料部で $\phi 20 \mu\text{m}$ 程度）に切り出してモニターしている。レーザーの最大許容出力は何れも 90 W に設定されている。プログラムを走らせた状態でゆっくりとレーザースキャンを行う場合も試料によっては温度の保持に一定の効果がある。しかし、試料中のレーザー吸収体が極端に不均質な分布をしてしまうと認め温度の急変動をもたらすので、予め手動でレーザースキャンを行ってみる等、十分な注意が必要である。

Fig. 4 にガーネットの試料を 40 GPa, 2200 K の条件で保持した例を示す。縦軸の光量値は制御開始前が平滑化をしていない 1 秒毎の生データが表示されているが、制御開始後の光量値は高速制御モードとなっており、時系列 3 点（約 1-2 秒）の移動平均値で示されているので御注意願いたい。即ちこの値が各制御判定を行う基データとなっており、実際にはより大きな変動が生じていてもある程度は平滑化されている。このガーネット試料は試料自身がレーザー吸収体である鉄酸化物成分を含んでおり比較的加熱は容易である。実験は輻射温度計の数値が 2200 ± 150 K に達した時点から温度一定条件の制御を開始した例で、CCD を通した試料の像観察からは比較的安定した均一な輻射が見えている。実際の初期レーザー出力は 20 W 程度である。制御設定値の許容閾値は光量の 3% であり、図中の点線で示されている。即ち検出した光量データの値が点線に達しない限りシステムは何も制御を行わない。制御を開始した点からの温度安定性は、しない場合に比べて移動平均分を考慮したとしても数秒程度のオーダーでは改善されており、輻射温度計の指示値からは ± 50 K 程度の温度変動に改善されているが、より短周期の変動は除く事ができていない。許容閾値幅を更に小さくしていくと、逆に大きく光量が変動する場合があります。最適な制御設定幅がある事がわかる。この実験では 1 時間以上の加熱保持中、終始安定した温度保持が可能であった事から、制御がうまく機能していた例と考えられる。但し、加熱 1 時間後の試料を

CCD で像観察するとレーザー照射域内で輻射量の不均質が観察された。設定光量の初期値は保持されている事から、一部の比較的高温になった部分の輻

Fig. 4. Time series data of radiation intensities for garnet sample at high P - T .

Fig. 5. Time series data of radiation intensities for silica sample with platinum black.

Fig. 6. Time series data of radiation intensities for platinum sample at room pressure.

射が低温部の輻射低下を補っていた可能性がある。

次に制御が最終的に安定しない例を見ていこう。まず、レーザー加熱の試料では典型的な試料である珪酸塩と白金黒（5 wt%）の粉末混合物の場合を Fig. 5 に示す。制御開始からの温度安定性はそれ以前よりは比較的改善されるが、時間と共に温度が次第に低下していく事が分かる。これは、レーザー照射領域に存在している白金黒の分布が変化し吸収率が低下している事が原因であり、制御系は温度を保持すべくレーザー出力を一定の割合で増加させていく。4%の許容設定範囲を超えて尚、試料温度は低下し続けていき、この実験の場合はレーザー出力のソフトリミッターとした総出力の80%を超えた時点でレーザー出力が強制停止されて終了している。この状態になった試料は、不用意に加熱位置を変えると急激な温度の変化が起こるので注意が必要である。

続いて常圧下での微小白金球を融点（1770°C）近傍で保持した場合を見てみよう。常圧の白金は比較的安定したレーザーの吸収特性を見せ、融点近くでも温度の極端な暴走を起こさずに加熱が可能である。Fig. 6 のグラフからは制御が始まってから平滑化が進んでいるように見えるが、これは時系列3点の移動平均値が示されているためにそのように見えるだけで、制御開始後もしばらくは許容設定範囲内で検出値が落ち着いており、特に活発な制御がなされていない事を示している。しかしながら150秒を超えたあたりで急激に温度上昇が始まり、この時点から制御が頻繁に行われている。しかしながらその直後に温度の急激な変化を察知してレーザーが停止されている。これは白金の融体量が相対的に増えたときにレーザーの吸収量が急増して暴走的に温度が上昇したためと思われる。液体の温度制御が如何に困難であるかを示す例であろう。

以上、元のレーザーの安定性を考えれば、これらの制御は加熱時のレーザー加熱の安定化には有意な効果をもたらしていると思われる。しかしながらレーザー加熱試料の温度変動は必ずしもレーザー出力の制御だけでは安定化できない場合が多々ある事を再度強調しておきたい。

6. おわりに

本稿で解説した温度制御システムは、IT 特集というハイテクな話題にはあまりふさわしくないレト

ロな構成機器を紹介することとなったが、制御の方法と注意点は参考にして頂けることと思う。クロック数の高い近年の PC とオンボードの AD 変換器を搭載した更に高速制御が可能なシステムなら、動的なレーザー制御を行うことにより、より短周期の温度変動も取り除けるかも知れない。また、これまでに紹介してきたレーザーの制御は PC を用いたソフトウェアによる制御であるが、制御ルーチンそのものに関してはハードウェアによる置き換えが可能であり、実際に岡山大学固体地球研究センターや東大物性研に設置されているレーザー加熱装置ではハードウェアによるレーザー出力のフィードバック制御を実現している。今後、長時間加熱の需要は増えてくる事かと思われるが、加熱用レーザーを制御してみようと思う方にとって、本稿が少しでも有用な情報となってくれば幸いである。

謝 辞

本稿作成に当たって有用な情報を頂いた東大物性研の八木健彦教授、末元徹教授に感謝します。また、レーザー加熱システムの立ち上げ・調整・改善に多大な協力をして頂いた東北大学大学院理学研究科の平尾直久氏、境毅氏、小坂雄一氏、小林祐介氏に感謝します。あまり紹介する機会のない本稿の内容を纏める機会を下さった、本会誌森嘉久編集委員にお礼申し上げます。

参考文献

- [1] 竹村謙一: 高圧力の科学と技術, **12**, 167 (2002).
- [2] 近藤忠: 高圧力の科学と技術, **12**, 112 (2002).
- [3] 近藤忠, 八木健彦, 向出太平: 高圧力の科学と技術, **9**, 43 (1999).
- [4] R. Boehler: *Rev. Geophys.*, **38**, 221 (2000).
- [5] A. Kavner, W.R. Panero: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **143-144**, 527 (2004).
- [6] M.J. Walter, K.T. Koga: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **143-144**, 541 (2004).
- [7] J.F. Lin, W. Sturhahn, G. Shen, H.K. Mao, R.J. Hemley: *Geophys. Res. Lett.*, **31**, 14611 (2004).
- [8] 川上峻史: PC-9801 BIOS とプログラミング (工学図書, 東京, 1991).
- [9] トランジスタ技術編: 別冊トランジスタ技術 SPECIAL No. 3: 特集 PC9801 と拡張インターフェースのすべて (CQ 出版社, 東京, 1987).

[2004 年 11 月 25 日受理]