ノート

大型ナノ多結晶ダイヤモンド対向アンビルを用いた高圧下パルス中性子粉末回折実験

Powder Neutron Diffraction Using Nano-Polycrystalline Diamond as Opposed Anvils

奥地 拓生^{1,*}Takuo OKUCHI^{1,*}佐々木 重雄²Shigeo SASAKI²大野 祥希²Yoshiki OHNO²小松 一生³Kazuki KOMATSU³鍵 裕之³Hiroyuki KAGI³有馬 寛⁴Hiroshi ARIMA⁴阿部 淳⁵Jun ABE⁴服部 高典⁵Takanori HATTORI⁵佐野 亜沙美⁵Asami SANO⁵長壁 豊隆⁵Toyotaka OSAKABE⁵内海 渉⁵Wataru UTSUMI⁵ステファヌス ハルヨ⁴Stefanus HARJO⁴伊藤 崇芳⁴Takayoshi ITO⁴相澤 一也⁴Kazuya AIZAWA⁴入船 徹男⁶Tetsuo IRIFUNE⁶

We have recently carried out a neutron powder diffraction experiment at high pressure using nano-polycrystalline diamond as opposed anvils. Although spurious diffraction peaks from these anvils are rather large, a few peaks from Pb sample with 0.7 mm³ volume were clearly observed. Future potential and problem of the current scheme toward neutron diffraction at the highest pressure regime have been demonstrated.

[*neutron diffraction, high pressure, J-PARC, nano-polycrystalline diamond*]

¹ 〒682-0193 鳥取県東伯郡三朝町山田 827 岡山大学 地球物質科学研究センター
Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University, 827 Yamada, Misasa-cho, Tottori 682-0193

² 〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1 岐阜大学大学院 工学研究科
Department of Materials Science and Technology, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu 501-1193

³ 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学大学院 理学系研究科
Graduate School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

⁴ 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4 日本原子力研究開発機構 J-PARC センター
J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency, 2-4 Shirane Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195

⁵ 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency, 2-4 Shirane Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195

⁶ 〒790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5 愛媛大学 地球深部ダイナミクス研究センター
Geodynamics Research Center, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama, Ehime 790-8577

* Electronic address: okuchi@misasa.okayama-u.ac.jp

1. はじめに

水素を観察したい。高圧地球科学の分野では、鉱物・マグマ・水・金属などの地球惑星物質中の水素にいまや大きな関心が集まっている[1,2]。物質中の水素の微視的位置の観察には、中性子回折実験が特に有効である。高強度のパルス中性子源である J-PARC (大強度陽子加速器施設) の MLF (物質・生命科学実験施設) では共用実験が開始されており[3]、現在は 100 kW 出力のビームが利用可能で、近い将来にはさらに最大 1 MW に達するまでの出力の増加が計画されている。これは従来のパルス中性子施設の約 100 倍にも達する強度である。我々はこの高強度中性子ビームを活用して、これまでは実現が叶わなかった地球下部マントルや惑星深部の水素を観察するために、X 線回折や光散乱実験で使われるダイヤモンドアンビルセル (DAC) の圧力発生能力を維持しながらその試料体積を数桁増加させた、中性子散乱用対向アンビルセルの技術開発を進めてきた。目標実現への道のりはまだまだ遠いのだが、これまでに得た多少の進展について読者各位の率直なご批判を賜るべく、現状を簡単に報告しておきたい。

2. 実験デザイン

散乱が弱い中性子を使って、高圧下におかれた試料から十分な回折強度を得るためには、J-PARC の中性子ビーム強度をもってしても、とにかく試料体積を増やすことが必須である。我々は未踏の圧力領域での中性子回折[4]を実現するために、大型のナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) [5]を対向アンビルとして用いることで、少なくとも 1 mm^3 の試料を圧力 30 GPa 以上にまで加圧するという構想を 3 年前に立てた[1,2,4]。NPD は単結晶ダイヤモンドよりも高硬度、高強度であるうえにへき開性がなく、またより大きな材料が入手できるので、このような目的に対しては理想的なアンビルになり得ると考えた。大きなアンビルを使いこなすには大きな荷重が必要である。大きな荷重下でアンビルの破壊を避けるためには、アンビルを十分にサポートして使う必要がある。だが NPD があまりに硬いので、その整形が大きな課題となって、被サポート面となるアンビル背面の適切な形状を得ることが難しかった。そこで我々はレーザーを用いた NPD の精密三次元加工技

術の開発に取り組んだ[6]。この技術をもとにして高い形状精度のコーン型外周曲面を持つキュレット $\phi 1.25\text{ mm}$ のアンビルをつくり、ラテラルサポート用のステンレス製台座に埋め込んだ上で対向アンビルとして使用したところ、14 GPa の圧力の発生後もアンビルの破壊などは起こらず、NPD が単結晶ダイヤモンドよりも大きな荷重を支えて大きな体積を加圧できることが明らかになった[7]。

以上の準備作業を判断の材料として、ひとまわり大きな NPD を使い、キュレット $\phi 3.0\text{ mm}$ の側面サポート付き対向アンビルを製作した (Fig. 1)。このアンビルを用いた飛行時間法 (TOF; time of flight) による高圧下粉末中性子回折の試験測定を、JPARC-MLF (BL19) の高分解能型工学材料回折装置「匠」において 09 年 11 月に実施した[3,8]。加圧には大荷重を負荷できる独自設計の中性子用 DAC [7]をさらに改良して用いた。「匠」の中性子ビームの経路は、試料以外の散乱を効果的に遮蔽できることで高圧実験には最適な、 90° 散乱ジオメトリである[9]。中性子は線源を出た後にボイズン型モデレーターにより減速され、40 m の距離を飛行した後に、片側のアンビルを加圧軸方向に透過してから試料に入射する。そのうち $90^\circ (\pm 15^\circ)$ 方向に散乱された中性子がガasket を透過して、さらに空気中を 2 m 飛行した後にシンチレーター検出器によって検出される (Fig. 2)。中性子の散乱強度評価の標準物質として用いられている Pb を試料として封入した。ガasket には我々がいま国産化を進めている TiZr 合金を使用した。これは中性子の干渉性散乱断面積がゼロのいわゆる null alloy であり、中性子に対してほぼ透明で余計な回折を起こさず、しかも高い材料強度を発揮しうる、中性子用ガasket としては理想的な合金である (Fig. 2)。試料室の初期サイズは $\phi 1\text{ mm} \times$ 高さ 1 mm として、このサイズにペレット化した Pb を直接試料室に詰めた。圧力測定にはルビー蛍光法を用い、その際は NPD の光学特性にあわせて励起レーザーの特性を調整した[7]。また独自設計のスーパーミラー中性子集光デバイス[10]を用いて、試料位置における中性子の強度を上げるとともに、試料以外に当たるビームを減らした。 90° 散乱の中性子経路およびセルの外殻をカドミウム箔、六方晶窒化ホウ素 (hBN)、ホウ素ゴムの 3 種の遮蔽材で覆うとともに、さらに「匠」に備付けのラジアルコリメーター (ゲージ幅 2 mm) を使うことで、試料以外からの散乱を二重

Fig. 1. Photograph of NPD anvil with conical back surface and with 4.7 mm in girdle diameter, 3.0 mm in culet diameter, and 4.3 mm in height.

Fig. 2. Experimental setup and neutron beam path. Cadmium foil, hBN guide, boron rubber are shielding against the beam.

三重に遮蔽した (Fig. 2)。

3. 結果とまとめ

圧力 0.6 GPa において 7 時間の測定を行った後に得られた回折パターンを Fig. 3 に示す。指数付けされているピークが Pb 試料由来である。0.7 mm³ という中性子散乱の常識からすると極端に微小な試料を高圧セルに封じた状態において、格子定数の決定が可能な程度の信号雑音比を持つ回折パターンを検出することができた。これをパリエジンバラプレスを使って JRR-3 原子炉の高分解能粉末

Fig. 3. Neutron diffraction pattern of Pb test sample compressed by the supported NPD anvil cell. Indexed peaks are from Pb and the others are from NPD. Photograph shows the cell in measurement at J-PARC MLF BL19 (TAKUMI).

回折装置 HRPD で Pb を測定した結果と比較すると、両者の分解能（ピーク幅）はほぼ同じであるが、ピークの時間当たりカウント数は 1/3 程度となった [11]。パリエジンバラプレスの試料体積は 90 mm³ 程度なので、約 100 倍の体積比が 3 倍の感度比にまで縮まったわけだが、これがつまりは J-PARC の威力ということになる。なお集光デバイスが想定どおり機能しており、試料位置における中性子強度は 1.4 倍になった。さらに集光デバイス、各種遮蔽材、ラジアルコリメーターの複合的遮蔽の効果によって、バックグラウンドを大きく削減することができた。

Fig. 3 で指数付けのされていないピークはほとんどが NPD アンビル由来である。NPD はダイヤモンドの多結晶体なので粉末回折線が強く観測され、試料との体積比の関係から試料よりも目だっている。また試料以外からの散乱が寄与するバックグラウンドも依然として残っている。このままでも、例えば相転移に伴うピークの分裂などは検出できる可能性もあるが、結晶構造の精密化はまず不可能である。遮蔽と集光をより効率化して、NPD のピークとバックグラウンドをいかに削減していくかが今後の大きな課題である。なお今回の実験は NPD を使った中性子用 DAC の最初のオンライン高圧測定であり、試料ピークの検出とピーク・バックグラウンド比の評価が主目的だったので、圧力値を上げる意図はなかったことをお断りしておく。1 mm³ という試料体積の目標値の設定には大きな間違いがないことがわかったので、今後のビームタイムにおいては D₂O 氷など、Pb と同程度の散乱能を

持つ物質を同じ体積だけ封入して、セルの性能を活かせる高い圧力において測定をしていきたい。

謝 辞

本研究は科学研究費補助金学術創成研究（課題番号 19GS0205）および新学術領域研究（課題番号 20103001～20103005）の補助を得て行われました。

参考文献

- [1] 奥地拓生, 鍵裕之: 高圧力の科学と技術, **17**, 65 (2007).
- [2] 永井隆哉, 有馬寛, 奥地拓生, 鍵裕之, 八木健彦: 高圧力の科学と技術, **19**, 15 (2009).
- [3] 内海渉: 高圧力の科学と技術, **19**, 10 (2009).
- [4] W. Utsumi, H. Kagi, K. Komatsu, H. Arima, T. Nagai, T. Okuchi, T. Kamiyama, Y. Uwatoko, K. Matsubayashi, T. Yagi: Nucl. Instrum. Meth. A,

600, 50 (2009).

- [5] T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya: Nature, **421**, 599 (2003).
- [6] T. Okuchi, H. Ohfuchi, S. Odake, H. Kagi, S. Nagatomo, M. Sugata, H. Sumiya: Appl. Phys. A, **96**, 833 (2009).
- [7] T. Okuchi, S. Sasaki, T. Osakabe, Y. Ohno, S. Odake, H. Kagi: J. Phys.: Conf. Ser. (in press).
- [8] S. Harjo, A. Moriai, S. Torii, H. Suzuki, K. Suzuya, Y. Morii, M. Arai, Y. Tomota, K. Akita, Y. Akiniwa: Mater. Sci. Forum, **524–525**, 199 (2006).
- [9] 神山崇: 高圧力の科学と技術, **14**, 103 (2004).
- [10] H. Arima, K. Komatsu, K. Ikeda, K. Hirota, H. Kagi: Nucl. Instrum. Meth. A, **600**, 71 (2009).
- [11] 小松一生, 有馬寛, 鍵裕之, 奥地拓生, 佐々木重雄, 山内宏樹, 深澤裕, 井川直樹, 内海渉, 神山崇: 高圧力の科学と技術, **18**, 170 (2008).

[2010 年 1 月 25 日受付, 2010 年 2 月 15 日受理]

© 2010 日本高圧力学会