特集 —— 新しい超硬物質の高圧技術への応用 ——

焼結ダイヤモンドアンビルを組み込んだ
川井型高圧装置による圧力発生High Pressure Generation in a Kawai-Type Apparatus
Equipped with Sintered Diamond Anvils

山崎 大輔

Daisuke YAMAZAKI

In this decade, attainable pressure range in a Kawai-type high-pressure apparatus equipped with sintered diamond as second stage anvil is significantly increased and we generated pressure to 97.2 GPa measured by *in situ* X-ray observation at SPring-8. By using this technique, we measured compressibility of $(\text{Fe}_{0.08}\text{Mg}_{0.92})\text{SiO}_3$ perovskite up to more than 90 GPa. The bulk modulus and its pressure derivative are determined to be 268 GPa and 3.8, respectively. These values are slightly different from previous results. However, we obtained consistent results with previous study of bulk modulus of 257 GPa and pressure derivative of 4.3 when we fitted the data in the pressure range less than 70 GPa. The change of compressibility may indicate the spin transition in Fe-bearing perovskite around 70 GPa as suggested by previous study, for example, electrical conductivity measurement, X-ray emission method and so on.

[Kawai-type multianvil apparatus, sintered diamond anvil, pressure generation, perovskite, compressibility]

1. はじめに

圧力は最も基本的な状態量であり、様々な物性値に影響をあたえる。特に、地球科学分野に於いては、全地球的な物質循環という観点から、地球深部でのダイナミクスの理解が必要不可欠である。そのためにも、実験室内に地球深部条件である高温高圧力状態を再現し、地球構成物質の相関係や物性値の圧力効果を調べる必要がある。

地球の下部マントルは、珪酸塩ペロフスカイト $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ が主要な構成物質であり、この相の物性が鍵となる。さらに、珪酸塩ペロフスカイトはマントル最下部に存在する D' 層に相当する圧力において (約 120 GPa)、より高圧相へと相転移することが、ダイヤモンドアンビルセル (以下、DAC) による高圧実験により 2004 年に明かにされた (ポストペロフスカイトの発見) [1]。核・マントル境界の性質を知るためにも、広範囲な温度圧力

条件下で、これらの物質の物理化学的性質を高圧実験に基づき詳細に決定する必要がある。そこで、我々の研究室では、川井型マルチアンビル高圧装置 (以下、KMA) を利用して物性研究を行うべく本装置の圧力領域の拡大を行っている。

数 GPa 以上の高圧実験には、主に DAC と KMA が用いられてきている。DAC は、圧力発生に優れており、かつ、その透明性により光学測定に長じている。一方、KMA においては、加熱時の温度安定性・均質性に優れており、また、試料体積が大きいという利点を有している。実際の地球構成物質は複雑な化学組成を有しており、多成分系での実験が求められており、試料内部の均質性や化学組成分析の観点から大試料容量を必要とする。従って、KMA での圧力領域を拡大することは非常に重要である。

KMA において、通常アンビル材としては、タングステンカーバイドが用いられている。この場合には、発生圧力限界は約 30 GPa となる。これは、タ

Fig. 1. Experimental pressure and temperature range in KMA. Stability field of MgSiO_3 post-perovskite and the expected range of the geotherm are also shown.

Fig. 2. Attainable pressure in KMA with the times. Maximum pressure was recorded to be 97.2 GPa.

ングステンカーバイドの強度による (Fig. 1)。そこで、より堅い材料である焼結ダイヤモンドをアンビル材に用いる実験が 80 年代末期から行われている[2]。1998 年には焼結ダイヤモンドの立方体一辺の長さが、それまでの 10 mm から 14 mm に拡大したアンビルが用いられるようになった[3]。また、2004 年には大型放射光施設 SPring-8 の高圧ビームラインに高精度の圧縮が可能な新しい高圧プレス (SPEED-Mk.II) が導入された[4]。さらに、前述したポストペロフスカイト相が発見された[1]。これらの要因が重なりあい、それまで焼結ダイヤモンドにおいて 40 GPa という発生圧力上限が飛躍的に増大するようになった (Fig. 2) [5-7]。Fig. 2 にも

Fig. 3. Schematic figure of cell assembly.

示してあるように、現在、焼結ダイヤモンドにおいて発生可能圧力は、約 95 GPa となっている。今回は、この 95 GPa を発生した実験について、圧力発生および、同時に測定した $(\text{Fe}_{0.08}\text{Mg}_{0.92})\text{SiO}_3$ ペロフスカイトの圧縮特性について紹介する。なお、KMA の歴史的経緯や発生圧力領域の変遷に関しての詳細は、伊藤[3]、入舩[8]、丹下[9]らの解説を参照されたい。

2. 実験方法

高圧実験には、SPring-8 の BL04B1 に設置されている 1500 ton プレス SPEED-MK.II を用いた。30 GPa 以上の圧力定点が確立していないことから、光学的測定が困難な川井型マルチアンビル高圧装置実験においては、30 GPa 以上の圧力決定には、放射光を用いた X 線回折実験が有効である。プレスで圧縮する川井型高圧セルには、アンビルとして、一辺の長さが 14 mm 焼結ダイヤモンドを用いた。住友電工製製の WD グレードで、ダイヤモンドの粒径は約 $10 \mu\text{m}$ で、コバルトバインダーを 10% 程度含んでいる。切り欠き長 (Truncation Edge Length) は 1 mm である。圧力媒体には、Cr がドーブされた半焼結 MgO を、ガスケットには、高温処理を施したパイロフィライトを用いた。また、抵抗加熱のためのヒーター材には、BN と TiB_2 のコンポジット材を用いた。本研究では、実験試料に、 $(\text{Fe}_{0.08}\text{Mg}_{0.92})\text{SiO}_3$ ペロフスカイトと金との混合焼結体を用いた (Fig. 3)。実験中の温度測定は、ヒーター内の試料部中心に設置された $\text{W}_{75\%}\text{Re}_{25\%}$ - $\text{W}_{97\%}\text{Re}_3\%$ 熱電対からの起電力により決定し、圧力

の見積もりには、試料に混合した金の格子常数を高温高压その場観察することにより決定し、状態方程式を利用した[10]。

高温高压その場観察においては、垂直方向に 0.1 mm、水平方向に 0.05 mm に切り出した白色の X 線を入射光とし高温高压下の試料に照射し、約 6 度の角度に設定したゲルマニウム半導体検出器で回折線の収集を行った。また、同時に、CCD カメラにより試料の X 線像を得た。これらの入射 X 線、回折線、X 線像は全て 2 段目アンビルに用いている隣り合う焼結ダイヤモンドアンビル間の隙間（アンビルギャップ）を通過する。回折線は 20–150 keV の領域でパルス波高分析器（マルチチャンネルアナライザー）により解析された。エネルギーの測定精度は、30 eV 程度であると考えられる。

3. 実験結果

3.1 圧力発生

X 線その場観察実験での川井型セルに於いてのガスケット材には、2 通りの役割がある。一つは、ガスケット本来の役割である圧力の封入であり、もう一つは、前述したように X 線の通り道である。数十 GPa を超えるような圧力になると、ガスケット自体の大きな流動に伴い初期のガスケット厚からかなり薄くなる。Fig. 4 は、アンビルギャップを通して得られた CCD カメラによる X 線試料像を示している。圧力あるいはプレス荷重の増加に伴って、アンビルギャップが小さくなっていく様子が見える。しかしながら、本実験においては、95 GPa においても、約 0.3 mm のアンビルギャップが確保されており、十分な回折線の収集が可能であった。

Fig. 5 には、今回の紹介する実験およびそれ以前の実験における圧力発生の様子を示している（300, 800, 1000 K の場合）。単純に、プレスにより高荷重を加えることによって、圧縮されている川井型セル内の試料はより高圧力に到達し得る。しかし、実際の実験においては、一段目アンビルなどのそれぞれの装置部品の強度により最高荷重は制限される。一辺 14 mm の 2 段目アンビルを用いた場合には、最高荷重は約 10 MN と推定される（実際には、11 MN の荷重を加えた例もある）。従って、この制限された荷重のうちで、より高効率で圧力を発生する必要がある。Fig. 5 に示されているように、本実験においては、2.5 MN で 60 GPa を発生し、

Fig. 4. Sample images at 300 K obtained from CCD camera during the experiment from ambient pressure to 95.3 GPa.

Fig. 5. Generated pressure versus press load. For comparison, previous result by Ito *et al.* (2010) is also plotted. In run M868, we annealed sample to 800 to 1600 K at every 5 to 10 GPa to release stress stored during compression to prevent blowout.

6.5 MN で 95 GPa の発生を確認した。なお、この圧力領域では、800 K までの高温発生に留めている。加圧レートは 0.6–1 MN/h である。減圧には、通常、十分な時間をかけるのであるが、放射光施設を用いた実験の場合ビームタイムが限られており、3 時間程度で減圧を行う。なお、今回の実験では、最高荷重で昇温中にブローアウトした。今回の圧力発生効

高圧力の科学と技術 Vol. 21, No. 4 (2011)

SiO_3 ペロフスカイトにおいては、スピン転移の有無、あるいは、その圧力に関しては統一された見解はない。30 GPa で起こるという報告から、より高圧でないとスピン転移は起こらないという報告もある[17]。そこで、もしペロフスカイトにもスピン転移が存在するとして、フェロペリクレスの場合と同様に体積変化が観察されるかどうかということの検証を試みた。フェロペリクレスの場合と比較して、ペロフスカイトでは、格子内における鉄の量が少ないので転移がある場合でも検出が難しいことが予想される。そこで、鉄の含有が無い系 (MgSiO_3)、すなわちスピン転移が起こらない系での実験結果との比較を行う。前述したように、ペロフスカイトのスピン転移については未だに明らかにはなっていない。例えば、最初にペロフスカイトのスピン転移を報告した研究は、X 線発光実験であり、転移は 70 GPa であるとしている[18]。また、電気伝導度測定実験より、65–80 GPa の間に伝導度の顕著な変化域があり、これがスピン転移に相当するという報告がある[19]。さらに、第一原理計算では、80–90 GPa でのスピン転移を示唆している[20]。そこで、本実験から得られた体積データを 70 GPa 未満の領域と、70 GPa 以上の領域に分け、70 GPa 未満のデータを用いて、体積弾性率とその圧力微分値をもとめた (Fig. 8)。その結果、 $K_{T0} = 257$ GPa, $K' = 4.3$ となった。これらの値は、Katsura *et al.* [13]のそれと非常に近い値である。

次に、70 GPa 未満のデータを外挿して、70 GPa 以上のデータと比較した。Fig. 9 には、70 GPa 以下のデータから導出された体積弾性率 (257 GPa) とその圧力微分 (4.3) を用いた体積で規格化した体積変化を示している。図中の水平方向の破線は、第一原理計算から予想されるペロフスカイトの高スピンと低スピン状態の体積比を表している[20]。先行研究結果に基づき 70 GPa からスピン転移がはじまるとするならば、70 GPa から体積減少が起き、約 100 GPa で今回の実験から求められた体積比が計算の予想値とはほぼ一致している。しかしながら、一方、20–40 GPa にかけて体積の増加を示すようにも見て取れる。この見かけ増加はスピン転移等では説明不可能であり、高圧セル内部圧力不均質などの測定誤差以外の不確かさに起因する可能性もある。ペロフスカイトの場合には、フェロペリクレスと比べて鉄の占める割合が低いいためスピン転移に伴う体積減少率が低いため、微量な体積変化を詳細に論

Fig. 8. The data in the pressure range less than 70 GPa were fitted to the third-order Birch-Murnaghan equation of state. The results show K_{T0} equal to 257 GPa and K' equal to 4.3.

Fig. 9. Volume ratio between measured volume in this study and calculated value using K and K' shown in Fig. 8. It seems that volume ratio starts to decrease around 70 GPa. From the first-principle calculation, volume ratio between high spin and low spin state is estimated to be 0.9964 at 100 GPa (horizontal dashed line).

ずるには、より高圧までのより高精度な測定を行う必要がある。

5. まとめ

焼結ダイヤモンドアンビルを KMA に 2 段目アンビルとして組み込むことによって、95 GPa (室温) (800 K では、97 GPa) の発生が可能となった。高圧プレスの能力を考慮に入れると、120 GPa の発生も可能であると考えられる。また温度発生において

も、まだ、投入可能電力に余裕があったため、2000 K 程度の温度発生までは現状の高圧セルで可能であると思われる。しかしながら、マントル最下部条件 (136 GPa, 4000 K?) を再現するためには、ヒーター材やガasket材の改良を含めた高圧セルの開発が必要である。

より高圧力下、高温下において、ペロフスカイトの体積を精密に測定することにより、ペロフスカイトのスピン転移に関して、決定的な、議論を行えるようになる。

最後に、2004 年頃から KMA での圧力領域が飛躍的に拡大してきた理由については、冒頭に述べたが、そのうちの最大の要因は、「ポストペロフスカイトの発見」であると考えている。

謝 辞

この研究は多くの方との共同によるものです。伊藤英司さん、桂智男さん、芳野極さん、下宿彰さん、米田明さん、Xinzhuang Guo さん、Shuangming Shan さん、舟越賢一さん、肥後祐司さん、松井正典さん、他研究室の皆さんに感謝いたします。また、本稿執筆の機会を与えていただいた編集委員の大高理さん、さらに、きっかけとなりましたセミナーシリーズの世話人および実行委員長である戸田直大さんと入船徹男さん、匿名の査読者に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, Y. Ohishi: *Science*, **304**, 855 (2004).
- [2] E. Ohtani, N. Kagawa, O. Shimomura, M. Togaya, K. Suito, A. Onodera, H. Sawamoto, M. Yoneda, S. Tanaka, W. Utsumi, E. Ito, A. Matsumoto, T. Kikegawa: *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 922 (1989).
- [3] 伊藤英司：高圧力の科学と技術，**14**, 158 (2004).
- [4] T. Katsura, K. Funakoshi, A. Kubo, N. Nishiyama, Y. Tange, Y. Sueda, T. Kubo, W. Utsumi: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **143-144**, 497 (2004).
- [5] Y. Tange, E. Takahashi, Y. Nishihara, K. Funakoshi, N. Sata: *J. Geophys. Res.*, **114**, B02214 (2009).
- [6] D. Yamazaki, E. Ito, T. Katsura, T. Yoshino, S. Zhai, H. Fukui, A. Shatskiy, X. Guo, S. Shan, T. Okuchi, Y. Tange, Y. Higo, K. Funakoshi: *Am. Mineral.*, **96**, 89 (2011).
- [7] E. Ito, T. Yoshino, D. Yamazaki, A. Shatzkiy, S. Shun, X. Guo, T. Katsura, Y. Higo, K. Funakoshi: *J. Phys.: Conference Series*, **215**, 012099 (2010).
- [8] 入船徹男：高圧力の科学と技術，**19**, 62 (2009).
- [9] 丹下慶範：高圧力の科学と技術，**21**, 221, (2011).
- [10] T. Tsuchiya: *J. Geophys. Res.*, **108**, 20395 (2003).
- [11] A.E. Ringwood: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2083 (1991).
- [12] S. Lundin, K. Catalli, J. Santilan, S.-H. Shim, V.B. Prakapenka, M. Kunz, Y. Meng: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **168**, 97 (2008).
- [13] T. Katsura, S. Yokoshi, K. Kawabe, A. Shatskiy, M.A.G.M. Manthilake, S. Zhai, H. Fukui, H.A.C.I. Hegoda, T. Yoshino, D. Yamazaki, T. Matsuzaki, A. Yoneda, E. Ito, M. Sugita, N. Tomioka, K. Hagiya, A. Nozawa, K. Funakoshi: *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L01305 (2009).
- [14] S.V. Sinogeikin, J. Zhang, J.D. Bass: *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L06620, doi:10.1029/2004GL019559 (2004).
- [15] J. Badro, G. Fiquet, F. Guyot, J.-P. Rueff, V.V. Struzhkin, G. Vank, G. Monaco: *Science*, **300**, 789 (2003).
- [16] Y. Fei, L. Zhang, A. Corgne, H. Watson, A. Ricolleau, Y. Meng, V. Prakapenka: *Geophys. Res. Lett.*, **34**, doi:10.1029/2007GL030712 (2007).
- [17] C. MacCammon, I. Kantor, O. Narygina, J. Rouquette, U. Ponkratz, I. Sergueev, M. Mezouar, V. Prakapenka, L. Dubrovinsky: *Nature Geoscience*, **1**, 684 (2008).
- [18] J. Badro, J.-P. Rueff, G. Vank, G. Monaco, G. Fiquet, F. Guyot: *Science*, **305**, 383 (2004).
- [19] K. Ohta, K. Hirose, K. Shimizu, N. Sata, Y. Ohishi: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **180**, 154 (2010).
- [20] K. Umemoto, H. Hsu, R.M. Wentzcovitch: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **180**, 209 (2010).

[2011 年 7 月 29 日受付, 2011 年 9 月 12 日受理]

© 2011 日本高圧力学会