サファイア・アンビル技術への誘い

An Invitation to Sapphire - Anvil Technique

小野寺 昭史

Akifumi Onodera

A brief description is given of the techniques for sapphire - anvil cell including anvil design, selection of gasket materials, operation, and applications.

本シリーズでは、ダイヤモンド・アンビルの技術の記事がスタートから3回続いた。ここでは、サファイア・アンビルによる加圧について紹介する。結論から先に書こう。到達圧力は1桁(いや、2桁とも)低い；アンビルは頻繁に壊れる；しかしそれなりに使い方がある。

報われない努力

アンビルはFig.1のように、円柱の先端を円錐状に尖らせた単純な形とする。先端の傾斜角度 θ と、結晶のc軸からの傾き ϕ が主たるデザインパラメータである。この他に先端面の大きさ、円柱部の直径と全体の高さ、圧力媒体(固体か液体か)、ガスケット材料などが変数として加わる。われわれは θ と ϕ について種々の組み合わせを試して、アンビルがどれだけ高い圧力まで耐えうるかを知ろうとした。その実験のために壊したアンビルは800個余り。途中で有限要素法や境界要素法による解析の助力も仰いだが、どうしても実験によって納得したいとの一心で続けてきたら、いつの間にかそんな数になって

いた。約400ペアのアンビルを消費しておよそ20のデザインについて実験を済ませても、最適デザインを把握できないままである。

いまのところ、液体圧縮では θ が 30° で ϕ が 0° の組み合わせがよく、固体圧縮では θ が 18° で ϕ は 0° でも 90° でも構わないという状況である。それに加えて、液体圧縮には θ が 18° で ϕ が 90° の組み合わせも使える。ダイヤモンド・アンビルでは θ が $35^\circ \sim 50^\circ$ であるのと比べると、サファイア・アンビルでは様子が異なることがわかる。

アンビルの直径は5 mm、高さは3 mmとするのが、われわれの標準仕様である。先端面の直径が1 mmのとき、液体圧縮で3 GPa、固体圧縮で14 GPaくらいの圧力に到達可能である。

アンビル先端にベベルを施しても、到達可能圧力を伸ばすのに有効であるとはいえない。この点も、ダイヤモンド・アンビルによる加圧の技術をそのまま踏襲できないところである。

一山の違い

さて、デザインの決まったアンビルをどこに、どう発注するか。購入先は文末にまとめてある[1]。図面にはアンビル先端面と円柱底面に4つ山仕上りを指示するものの、側面と斜面は梨地仕上げで我慢する。仕上げ粗さを指示する山の数一つの違いで、価格を随分低減できるからである。これで、近い大きさのダイヤモンド・アンビルとの価格差は2桁程度となる。サファイア・アンビルの破壊は先端面上、あるいは、面から少し内部に入ったところから起こ

Fig.1. Design - parameters for a sapphire anvil.

大阪大学基礎工学部 Faculty of Engineering Science, Osaka University
 豊中市待兼山町1-1 Machikaneyama 1-1, Toyonaka 560

るので、粗い側面と斜面に残る傷がアンビル破壊の起点とはならない。山の数の節約がアンビルの強度を落とすことはなかろうと考えている。

ガスケット材料

ダイヤモンド・アンビルで使うようなステンレス鋼や耐熱合金鋼は、硬くてサファイア・アンビルを壊してしまうので使えない。固体圧縮の場合、ガスケットには銅を用いている。銅には多種の規格があるが、われわれは、廃材置き場から厚手の銅板を拾ってきて、ローラーで薄くして使っている。液体圧縮のときには、銅ではガスケット穴が加圧とともに広がってしまい、試料室が維持できない。ベリリウム銅あるいは磷青銅ならば使える。これらの銅合金にもそれぞれいくつかの規格があるが、引っ張り強度を一つの目安としている。例えば、磷青銅では軟質で引っ張り強度が0.38 GPa程度のものを選ぶ。加圧前のガスケットの厚さは0.3 mm付近である。

加圧の手順

サファイア・アンビルの駆動には、ダイヤモンド・アンビル用のセルをそのまま使える。アンビルの高さが5 mmなのでスペースが足りないことも起こるが、これは台座を低くすることで解決できる。単結晶X線回折用の3本のネジでクランプする方式のセルでも、加圧できる。

本加圧に入る前のガスケットの成型のための仮押しには、水をガスケットの穴に入れて行う。この操作は氷VI相が現れる(約1.0 GPa)程度でとどめておく。ときには、この仮押しの段階でアンビルが壊れてしまうことも起こるからである。

近紫外分光測定

サファイアの光学的特性の一つとして、可視領域の透過率が90%以上であることが挙げられる。ちなみに、ダイヤモンドでは70%以下である。さらに、サファイアはダイヤモンドに比べて、より短い波長の光を透過させることができる。したがって、近紫外領域の透過光測定に好適である。ただし、問題の領域での透過率はメーカーによることは勿論、同じメーカーでもロットによってバラツキがある。

測定のための試料構成の一例をFig.2に示す。アンビルの先端の直径が1.2 mmでガスケットの穴

Fig.2. Sample arrangement for absorption measurement.

の直径が0.4 mmの場合、試料の大きさはほぼ直径が0.2 mmで厚さが0.05 mm以下である。圧力測定のためのルビーの薄片も置く。集光のために光源側にも分光器側にも石英レンズを置くが、その屈折率が波長により変化するため色収差が避けられない。この結果直径0.2 mm内に入射光を絞込むことは困難となる。逃げ道として、キッチンで使うアルミニウム・フォイルをガスケットに巻きつけて、それに穴をあけることで絞りとしている。

近紫外領域光の透過率測定でも、圧力媒体それ自身の吸収が問題となる。メタノール：エタノール：水(16:3:1)より、水のみの方が短い波長の光に対する透過率が高い。水だと前出のように1 GPa付近で氷VIとなってしまい固体圧縮に変わるが、静水圧性は失われない。

研究対象物質と現象には、広いバンドギャップを持つ物質の吸収端の圧力依存性がまず挙げられる。ダイヤモンド[2]と立方晶型窒化ほう素[3]では圧力とともにバンドギャップはひろがる。ダイヤモンドについての測定例をFig.3に示す。

その他の応用

(1) ダイヤモンド・アンビルに比べて安価であることと、(2) サファイアとは α - Al_2O_3 であるということの2点のみから記すと以下ようになる。

Fig.3. Transmittance of diamond(type IIa) at high pressure.

項目(1)からは、高圧下のレーザー加熱など、比較的過酷な実験を果敢に進めることができる[4]。温度の簡単な見積もりは、高融点金属をアンビルの間に挟み、レーザー照射後の融解の有無の観察によってできる。

次いで項目(2)から、10 GPa領域での中性子散乱用のセルのアンビルとしての利用が見込まれる。中性子散乱実験の要請上、アンビルは本稿で述べたものより遥かに大きくて複雑なものとなろうが、これに挑戦したいと考えている。

参考文献

[1] 中住結晶ラボラトリー ☎(0727)51-8832

京セラ(株)

☎(075)592-3851

- [2] A.Onodera, M.Hasegawa, M.Kobayashi, Y. Nisida, H.Sumiya, S.Yazu: Phys. Rev. **B 44**, 12176-12179(1991), "Pressure dependence of the optical - absorption edge of diamond."
- [3] A.Onodera, M.Nakatani, M.Kobayashi, Y. Nisida, O.Mishima: Phys. Rev. **B 48**, 2777-2780 (1993), "Pressure dependence of the optical - absorption edge of cubic boron nitride."
- [4] 小野寺昭史, 古野克尚, 久米昭一, 吉川孝男; 圧力技術, **26**, 67-75(1988), "合成サファイアを対向アンビルとして用いる高圧発生."

〔1993年9月14日受理〕

サロン

化学系報文の国別貢献割合

米国化学会が編集・発行している Chemical Abstracts 誌は、物質の性質と変化(反応)に関する世界中の報文(原著論文や総説類)の要旨を収録している。1992年には43万余篇の報文が集められ、それらの報文の第1著者の所属から、国別の貢献割合が算出されている[Chem. & Eng. News, Aug.23, p53 (1993)]。我が国の貢献は米国に次いで第2位であり、全報文の13%を占めている。過去のデータを眺めると、国際情勢の変化を反映しているようで興味深い。ロシア(USSR)の論文の激減と、中国の急成長ぶりもうかがえる。発表された表から、1992年のベストテン国について、各年の総報文数と各国の貢献割合(%)を抜粋すると右の表のとおりである。

年 代	1992	1984	1976
総報文数($\times 10^3$)	430.2	380.7	318.0
米国	27.4 %	27.1 %	25.6 %
日本	13.2	10.4	7.8
ドイツ	7.4	7.2*	7.1*
ロシア(USSR)	6.5**	16.8	24.1
英国	5.7	5.6	6.3
中国	4.7	2.3	0.1
フランス	4.4	4.0	4.2
カナダ	3.0	2.8	2.7
インド	2.8	3.2	2.8
イタリア	2.6	2.5	2.0

* 東独・西独の合計、** 著者の住所が旧 USSR である報文の合計

[TM]