解説

X線吸収法による高温高压下での密度測定

Density Measurements under High Temperature and High Pressure
by Means of X-ray Absorption

片山芳則

Katayama, Yoshinori

We developed a new method for density measurements under high temperature and high pressure by means of X-ray absorption using a large volume press combined with a synchrotron radiation source. To overcome the variation of the sample thickness under pressure, a sapphire ball or a sapphire ring was used as a calibrant of the thickness. Results on tellurium and bismuth were reviewed.

[density, high pressure, high temperature, liquid, synchrotron radiation, x-ray absorption, tellurium, bismuth]

1. はじめに

近年、高压下での液体あるいは非晶質固体（ガラス、アモルファス）の構造の研究が、X線回折実験やX線吸収実験によって行われるようになり、多様な構造変化の様子が明らかになってきた[1-7]。これらの研究の発展には、従来のX線源に比べ格段に強いシンクロトロン放射光の利用により、良質のデータが得られるようになったことが大きく寄与している。たとえば、辻らは高温高压下での各種液体金属のX線回折実験を、放射光とマルチアンビル型プレスを組み合わせることによって世界に先駆けて行い、原子間距離や配位数の圧力変化を求めることに成功した。その結果、液体アルカリ金属では配位数がほとんど変化せず、原子間距離が短縮していくのに対し、13族のガリウムや15族のビスマスといった液体では最近接原子間距離がほとんど変化せず、配位数が増えていくこと、16族元素のセレンやテルルの液体では、体積収縮にもかかわらず、逆に最近接原子間距離が伸びて行くことなど興味ある結果を見出した[1-3]。また、MeadeらはSiO₂

ガラスの高压X線回折実験をDACにより行い、Siが4配位構造から6配位構造へと変化していることを示している[4]。Itiéらは、EXAFSを用いることにより、GeO₂ガラスの構造を調べ、配位数の変化が起きることを見出した[5]。我々も、マルチアンビル型プレスをを用いた高温高压EXAFSによりアモルファスおよび液体セレンの構造の圧力変化を研究している[6,7]。このような研究を通じて、液体やガラスはただ単純に収縮するのではなく、各物質固有の局所構造を反映した変化が起ることがわかってきた。

以上の研究に加え、最近ロシアのグループがビスマス、セレン、テルル、ヨウ素といった液体で、液体-液体相転移が存在することを報告し、注目されている[8-11]。彼らは電気抵抗測定とTBA測定を高温高压下で行い、温度圧力相図上のある境界線上で抵抗が急激に変化するとともに、TBA信号に異常が現れることを見出した。TBA測定は2種の異なる圧力依存性を持つ熱電対を利用して、圧力の急激な変化を検出するもので、この信号の異常は、試料体積の急激な変化、すなわち一次的な相転移を

〒678-12 兵庫県赤穂郡上郡町SPring-8日本原子力研究所 大型放射光開発利用研究部
Department of Synchrotron Radiation Facility Project, Japan Atomic Energy Research Institute,
SPring-8, Kamigori, Ako-gun, Hyogo 678-12

示唆するものとして注目を集めている。

密度はこれらの構造変化や相転移を研究する上でもっとも基本的な量であるにも関わらず、高温高圧で液体やガラスなど非晶質の密度を測定した例は、実験的な困難のためほとんどない。結晶ならば X 線回折実験から格子定数を求めることにより密度を得られるが、非晶質にはこの方法を適用できない。これまで落下球法やアルキメデス法などによる測定が行われているが [12]、これらの方法は相図上のある一点の密度決定に一つの試料がいるため、広い温度圧力範囲の密度を測定するのには適さない。

我々は大容量プレスと放射光を組み合わせた X 線吸収法を用いて、効率よく密度を測定する方法を開発した [13-17]。本稿ではこの方法と最近の結果について解説する。

2. 測定原理

まず X 線吸収法による密度測定の原理を説明しよう。試料の厚みを t 、試料の質量 X 線吸収係数を μ 、試料の密度を ρ とする。この試料に強度 I_0 の単色 X 線を入射すると、透過する X 線の強度 I は以下ようになる。

$$I = I_0 \exp(-\mu \rho t) \quad (1)$$

ここで、 μ と t が既知であれば、 I と I_0 を測定することによって、密度 ρ を求めることができる。

固体圧縮を利用した高圧実験では、試料は試料容器、ヒーター、圧力媒体などにより囲まれている。それぞれを添字 i で表すと、透過 X 線強度は、

$$I = I_0 \sum_i \exp(-\mu_i \rho_i t_i) \quad (2)$$

とあらわせられる。ここで問題になるのは、次の 2 点である。

(1) 試料以外の物質の厚み、密度が圧力依存性を持ち、それを正確に知ることが難しいため、試料だけの吸収を求めることが難しい。

(2) 試料の吸収がわかったとしても、一般に固体圧縮では試料の変形が大きく、厚みがわからないため密度を求めることが困難である。

第 1 の問題点は、試料の X 線吸収が大きい場合には、その他の物質の吸収が無視できるような透過力の強い X 線を使うことによって、ある程度解決することができる。一方、第 2 の問題点は避けることができない。そこで我々は、厚みの基準となるも

Fig.1. Schematic diagrams of sample assemblies.

のを試料中に入れることを考えた。原理を Fig.1(a) に示す。たとえば、サファイアは X 線吸収が小さく、変形しにくい。これを試料中に入れ、細く絞った X 線を入射して、サファイアを通った場合と試料のみを通った場合の透過 X 線強度を測定する。その差はサファイアの厚み分の、試料とサファイアの吸収の差によるものである。圧力下でのサファイアの厚さおよび吸収は圧縮率から計算できるから、この差から、試料の密度を求めることができる。また、試料以外の吸収は、それぞれの物質の変形が、試料の大きさ程度の領域で同様であれば、キャンセルされてしまう。

この方法は、土田らによって始めて試みられた [18]。彼らは試料中にシリコン板を入れて実験を行ったが、板が X 線に対して垂直でないと厚みが正確に決まらない、相転移に伴い板が割れてしまう、などの問題点があった。そこで我々はサファイアの球を用いた。球であれば回転しても厚さは一定であるし、破壊に対しても強い。

第 2 の方法として、試料をサファイア (ルビー) の円筒に入れ、試料の形自体を一定に保つことも考えられる。原理を Fig.1(b) に示す。圧力はサファイアの上下の圧媒体から試料に加わる。試料の径が決まっているので、X 線吸収量を試料位置の関数として測定することにより、密度を求めることができる。第一の方法では、試料容器が不均一に変形する可能性があったが、この方法では均一であることが保証されるため、より精度の高い実験が可能である。一方、固体中の大きな体積変化を伴う相転移では円筒

が割れやすいという問題点もある。

3. 実験方法

結晶および液体テルルの実験は高エネルギー物理学研究所、放射光実験施設(PF)、BL14C ステーションに設置されたマルチアンビル型高温高压発生装置、MAX90 を用いて行われた[15,16]。アンビルの先端寸法は 6 mm 角である。試料は内径 1 mm の BN 製の試料容器に詰められる。この中に、直径 0.5 mm のサファイア球を入れた。圧媒体はボロン：エポキシ混合物を用い、加熱にはグラファイトのチューブ型ヒーターを用いた。Fig.2 に実験装置の概略を示す。超伝導ウィグラーからの放射は Si(311) 2 結晶分光器で単色化される。テルルは比較的 X 線吸収が大きいので、透過力の強い 60 keV の高エネルギー X 線が用いられた。これをスリットで 0.1 mm×0.1 mm の大きさまで絞り試料に入射する。入射 X 線の強度はビーム上に置かれたスズ箔からの蛍光 X 線をシンチレーション検出器で測定しモニターした。透過 X 線強度はシンチレーション検出器で測定した。プレスを移動して、吸収を試料位置の関数として測定した。圧力は NaCl 粉末を試料の下部に入れ、その格子定数を角度分散型 X 線回折により測定し、求めた。

実験精度をあげるため、強力な高エネルギー X 線が得られる第 3 世代放射光施設、ESRF (フランス) でも実験を行った[17]。加圧にはバリーエディンバラ型プレスとコーン型のくぼみをつけた対向アンビルを組み合わせで行った。このプレスは小型軽量であるため、一般のビームラインに持ち込んで実験することが容易である [19]。この装置では、アンビル形状の関係上、球を使う方法が取れないことから、ルビー円筒を使う方法が考案され組み合わせ

Fig.2. Schematic diagram of experimental setup.

れた。試料は外径 1mm、内径 0.5mm、高さ 0.3mm のルビー製の容器に入れられ、上下は BN 製のフタで挟まれる。圧媒体にはボロン：エポキシ混合物を用いた。ビームライン ID11 を使用し、ウィグラー光源からの X 線を Si(111) 2 結晶分光器で 65 keV に単色化した。この光源の X 線はこのエネルギー領域で PF の約 100 倍強い。ビームの大きさは 0.1 mm×0.1 mm であった。入射および透過 X 線の強度はフォトダイオードで測定した。この場合もプレスを移動して、吸収の試料位置依存性を測定した。

4. 結果

Fig.3 に測定結果の一例として、圧力 4.2 GPa、770 °C での液体テルルの X 線吸収を示す[16]。これは試料中に球を入れた場合であり、測定は PF で行われた。縦軸は透過 X 線強度を入射 X 線強度で割ったものの対数であり、下に行くほど吸収が大きい。(1)より、この値は試料厚さに比例する。横軸は試料位置である。球がある部分の吸収が少なくなる様子がはっきりととらえられている。サファイア球の一部が隠れてしまっているのは、球の密度がテルルよりも低いため、球が浮かびあがり、試料容器のふたに接してしまうためである。測定は円筒形の試料容器の軸方向に行っているため、この吸収の変化は次式で表される。

$$\frac{I}{I_0} = C \int_{beam} \exp(-\mu_{Sample} \rho_{Sample} (2r - l(x, y))) \times \exp(-\mu_{Al_2O_3} \rho_{Al_2O_3} l(x, y)) dx dy \quad (3)$$

$$l(x, y) = 2\sqrt{r^2 - (x_0 - x)^2 - y^2}$$

ここで、C は試料以外の吸収や検出器の効率によ

Fig.3. X-ray absorption of liquid Te at 4.2 GPa and 770 °C as a function of sample position.

て決まる定数、 μ は質量吸収係数、 ρ は密度、 r は球の半径、 $l(x, y)$ は球を通る X 線の距離、 x は試料容器の軸方向の座標、 x_0 は球の中心の座標、 y は試料容器と X 線の両者に垂直な軸の座標である。球に比べてビームが無視できない大きさを持っているので、吸収をビームの大きさに積分している。この式を用い、 ρ_{Te} 、 x_0 、 C をパラメーターとしてフィッティングを行った。その結果が図中の実線である。フィッティングは実験値をよく再現している。

Fig.4 は ESRF で円筒ルビー容器を用いて行われた実験の測定例である[17]。試料は液体ビスマス、圧力は 1 GPa、温度は 480 °C で、円筒容器を横切るように試料位置をスキャンしている。円柱状の試料の形が明瞭に見える。このプロファイルを表す式は、(3)より単純になり、容器の吸収を無視すると、

$$\frac{I}{I_0} = C \int_{\text{beam}} \exp(-\mu_{\text{Sample}} \rho_{\text{Sample}} t(x)) dx \quad (4)$$

$$t(x) = 2\sqrt{(r^2 - (x - x_0)^2)}$$

となる。ここで、 x 軸は円筒の軸に垂直方向にとった。 r は容器の半径である。この式を用いたフィッティングの結果を実線で示す。実験値との一致は非常に良く、PF での実験より優れている。この理由については次節で考察する。

5. 議論

この方法の有効性を確かめるため、まず、結晶テルルの密度を測定した[15]。Fig.5 に室温での結晶テルルの密度の圧力変化を示す。黒丸が X 線吸収による値、実線は過去の X 線回折実験の結果で

Fig.4 X-ray absorption of liquid Bi at 1 GPa and at 480 °C as a function of the sample position.

ある[20]。吸収で求めた値は、絶対値が少し大きい、ほぼ X 線回折で求めた値と同じ変化をしている。絶対値が違う理由の一つは、この実験では、テルルの吸収係数を実測せず、経験式による計算値を使ったことにあると考えられる。4 GPa 付近の不連続な密度の変化は TeI 相と TeII 相の間の相転移に伴うものである。変化量も両実験でよく一致しており、この方法で転移に伴う密度変化が定量的に検出できることがわかる。転移圧力が吸収実験で低いのは、減圧過程で測定したためであると考えられる。

Fig.6 は 4 GPa 付近でのテルルの密度の温度変化である[16]。測定はすべて球の方法を用い、PF で行った。この圧力では融点から 200 °C 程度高温で液体中の相転移があると報告されていることから、複数の実験を行った。(a)で見られる 100 °C 付近の密度の上昇は TeI 相から TeII 相への転移に伴うものである。さらに温度を上げると、熱膨張のため密度は次第に減少する。500 °C 付近での密度の不連続な減少は融解がおきたことを示している。さらに温度を上げると、次第に密度は減少するが、600 °C から 700 °C の間で、縦の矢印で示した点で、密度が上昇しているように見える。この異常は(b)や(c)でも見えている。これが、液体中の相転移に対応するものかもしれないが、実験データのばらつきから推定される実験誤差は 1%程度であるので、実験の誤差の可能性も強い。ばらつき以外に、絶対値もずれている。このずれの理由はいくつか考えられており、今後の実験ではそれを改良していく予定だが、

Fig.5 Density of crystalline tellurium at room temperature as a function of pressure. •: X-ray absorption measurements. Solid line: X-ray diffraction measurements [21].

Fig.6 Density of Te around 4 GPa as a function of temperature.

経験的には X 線回折で求められた結晶での値で較正可能である。これらの実験から、液体の熱膨張係数も求められた。また、圧力変化の実験からは圧縮率も求められている。

Fig. 7 は ESRF で測定したビスマスの密度の温度変化である[17]。前節で説明したように測定にはルビーの円筒容器を用いた。点線で表した不連続な変化は融解に際する密度変化である。ビスマスは融解に際して収縮するので密度が増える。液体中ではデータ点が一つの曲線上にきれいにのっており、Fig.5 のデータより精度が優れているように見える。

Fig.7 Density of Bi at 1 GPa as a function of temperature. Lines are guides for eyes.

二つの実験は条件がいくつも違うが、その中で、ESRF での実験の精度が良い理由には以下のものがある。(1)ルビー容器を使ったため、プロファイルの形が単純になったとともに、試料の外形の変化が小さい。(2)使用した X 線ビームの強度が PF に比べ強くかつ安定していたため、データの精度がよい。(3)プレスが小型であるため、精密なステージを使用したスムーズなスキャンが可能となり、位置の誤差(横軸の誤差)が小さい。これらの原因が、Fig.3 でのフィットと実験結果の一致のよさ、ひいては、密度データのばらつきの少なさを生んでいると考えられる。残念ながら、実験の最適化に時間がかかったことや、加圧、加熱にトラブルが発生したことで、この実験では十分なデータがとれなかったが、今後、同様の実験を続けていくことによって、広い温度圧力領域で液体や非晶質の密度を精度よく測定することができると考えている。

6. まとめ

これまで測定が困難であった高温高压下での密度を効率よく測定する方法を、放射光と大容量プレスを組み合わせて開発した。ここ数年の実験で問題点が明らかになり、それを改良することによって、精度の高い実験が可能であることが示された。現在 SPring-8 では、これらの経験を生かして新しい高温高压実験装置が作られている。それを高輝度ビームラインと組み合わせることにより、様々な液体の広い温度圧力領域での密度測定を行う予定である。また ESRF での実験も続けることになった。SPring-8 では高温高压下の角度分散型回折実験や EXAFS 実験により、さらに良質の構造データを得ることも計画されている。これらの実験を組み合わせることによって、高压下の液体や非晶質の研究を大きく発展させたいと考えている。

謝辞

本研究は辻和彦(慶応大理工)、下村理(原研放射光)、亀掛川卓美(高工研 PF)、各氏との共同研究である。実験は多くの大学院生の方々に手伝っていただいた。ESRF での実験は J. M. Besson、G. Syfosse(パリ第6大学)、M. Mezouar、D. Häusermann、M. Hanfland(ESRF)、各氏との共同研究である。フランス滞在に際しては慶応大学からの援助を受けた。また、八木健彦氏(東大物

性研)には議論していただいた。以上の諸氏に感謝する。

参考文献

- [1] K. Tsuji, J. Non-Cryst. Solids, **117/118**, 27 (1990), "Structure of liquid metals under high pressure".
- [2] K. Tsuji: in *Elementary Processes in Dense Plasmas, the Proc. of the Oji Intern. Seminar*, ed. S. Ichimaru and S. Ogata, Addison-Wesley, 1995, pp. 317-324, "Volume Dependence of The Structure of Liquid Metals".
- [3] 辻和彦: 高圧力の科学と技術, **1**, 305-313(1992), "高圧下の液体金属・半導体の構造".
- [4] C. Meade, R. J. Hemley and H. K. Mao, Phys. Rev. Lett., **69**, 1387-1390 (1992), "High pressure X-ray diffraction of SiO₂ glass".
- [5] J. P. Iti3/4, A. Polian, G. Calas, J. Petiau, A. Fontaine and H. Tolentino, Phys. Rev. Lett., **63**, 398-401 (1989), "Pressure-induced coordination changes in crystalline and vitreous GeO₂".
- [6] Y. Katayama, K. Tsuji, H. Oyanagi and O. Shimomura: Journal of Non-Crystalline Solids, **205-207**, 199-202 (1996), "EXAFS Study of Amorphous Selenium under Pressure".
- [7] 片山芳則: 高圧力の科学と技術, **4**, 42-48 (1995), "高圧下のXAFS".
- [8] A. G. Umnov, V. V. Brazhkin, S. V. Popova and R. N. Voloshin: J. Phys. Condens. Matter, **4**, 1427-1431, (1992), "Pressure-temperature diagram of liquid bismuth".
- [9] V. V. Brazhkin, S. V. Popova and R. N. Voloshin: Phys. Letters A, **116**, 383-387 (1992), "Metastable states in simple melts: the kinetics of transitions in liquid Se and S under high pressure".
- [10] V. V. Brazhkin, R. N. Voloshin, S. V. Popova and A. G. Umnov: J. Phys. Condens. Matter, **4**, 1419-1425 (1992), "Pressure-temperature phase diagram of solid and liquid Te under pressure up to 10 GPa".
- [11] V. V. Brazhkin, S. V. Popova R. N. Voloshin, and A. G. Umnov: High Pressure Research, **6**, 363-369 (1992), "Metallization of liquid iodine under high pressure."
- [12] M. Kanzaki, K. Kurita, T. Fujii, T. Kato, O. Shimomura and S. Akimoto: in *High-Pressure Research in Mineral Physics*, ed. M. H. Manghanani and Y. Syono, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, 1987, pp. 195-.
- [13] Y. Katayama, K. Tsuji, K. Yaoita, J. -Q. Chen, N. Koyama, T. Kikegawa and O. Shimomura: Proceedings of XIII International Conference on High Pressure Science and Technology, Babgalore, 1991, Oxford/IBH, pp. 821-823, "Density Measurements of Te under High Pressure".
- [14] Y. Katayama, K. Tsuji, J. -Q. Chen, N. Koyama, T. Kikegawa, K. Yaoita and O. Shimomura: Journal of Non-Crystalline Solids, **156-158**, 687-690(1993), "Density of Liquid Tellurium under High Pressure".
- [15] Y. Katayama: High Pressure Research, **14**, 383-391(1996), "Density Measurements of Non-crystalline Materials under High Pressure and High Temperature".
- [16] Y. Katayama, K. Tsuji, H. Kanda, H. Nosaka, K. Yaoita, T. Kikegawa and O. Shimomura: Journal of Non-Crystalline Solids, **205-207**, 451-454(1996), "Density of Liquid Tellurium under Pressure".
- [17] Y. Katayama, K. Tsuji, O. Shimomura, T. Kikegawa, M. Mezouar, D. Martinez-Garcia, J. M. Besson, D. H(usermann and M. Hanfland: Journal of Synchrotron Radiation, in press, "Density measurements of liquid under high pressure and high temperature".
- [18] 土田良彦、八木健彦: 第28回高圧討論会講演要旨集, 1987, pp. 208-209, 高圧下におけるX線吸収を用いた密度の測定.
- [19] J. M. Besson and R. J. Nemes: Physica B, **213&214**, 31-36 (1995), "New developments in neutron-scattering methods under high pressure with the Paris-Edinburgh cells".
- [20] G. Parthasarathy and W. B. Holzapfel, Phys. Rev. B, **37**, 8499-8501 (1988), "High-pressure structural phase transition in tellurium".

[1997年10月21日受理]

[1997年度 日本高圧力学会奨励賞受賞を記念して依頼した原稿]