

2-3 高圧実験技術

1. はじめに

圧力によって物質は大きく変化する。物質の構造と状態を決める上で、圧力は温度と並んで重要なパラメータである。一般に、気体は圧力をかけると液体となり、さらに高い圧力の下では固体になる。圧力の増加に伴って、固体の構造はより密なものに変化する。圧力によって絶縁体が金属に変わるように、物性が大きく変わることもしばしば見られる。今日、高圧を用いた新物質の合成が盛んに行われている。広く使われている高圧実験装置は大きく二つに分けられ、一つは大容量の試料（数 mg から数十 g の試料）を合成できるマルチアンビル装置などであり、他の一つは μg 以下の試料を加圧するダイヤモンドアンビル装置である。ここでは前者の装置を使った実験技術について述べる。

圧力の単位として、 atm （気圧）、 bar （バール）、 mmHg 、 $\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ など、多くの種類の単位が用いられてきたが、現在では SI 単位系の Pa （パスカル）が圧力の基本単位として採用されている。 $1\text{ Pa} = 1\text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ であり、 $10^5\text{ Pa} = 1\text{ bar}$ 、 $1\text{ atm} = 1.013\text{ bar}$ の関係がある。 Pa は非常に小さい単位であるので、例えば大気の高圧には hPa （ 10^2 Pa 、ヘクトパスカル）を用い、高圧実験には GPa （ 10^9 Pa 、ギガパスカル）を使っている。

2. 高圧力の発生

実験室で高圧力を発生させるためには、プレスと金型を組み合わせた高圧発生装置を用いる。図 1 に広く用いられている高圧発生装置の原理を示す。ピストン・シリンダー型装置（図 1(a)）では、円柱状のピストンをシリンダーに押し込む最も単純な構造をしている。この装置では、シリンダー中に圧力を伝達する媒体（圧力媒体）を入れて、ピストンによってそれを加圧する。圧力媒体内に発生する圧力は、ピストンにかかる力をピストン断面積で割れば、求めることができる。しかし、現在のピストン・シリンダー型装置に使われている材料の強度から、約 4 GPa が常用できる圧力の限界である。

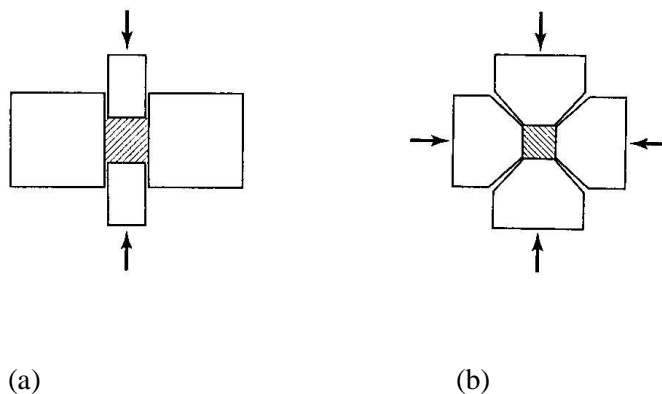


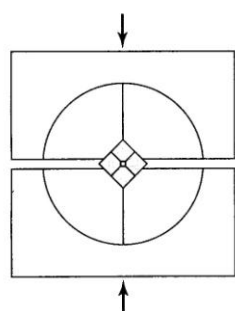
図 1. 高圧発生装置の概要. (a)ピストン・シリンダー装置, (b)立方体アンビル装置

執筆者 化学科 教授 赤荻正樹 (masaki.akaogi@gakushuin.ac.jp)
化学科 助教 梶谷浩 (hiroshi.kojitani@gakushuin.ac.jp)

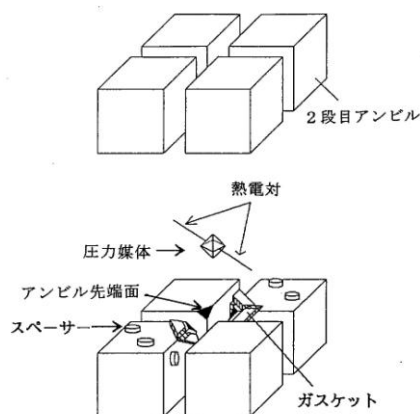
より高い圧力を発生させるために、マルチアンビル装置が広く用いられている。アンビルとは、圧力媒体に直接圧力をかける高硬度の部品を指す。アンビルの数が6つのマルチアンビル装置が、立方体アンビル装置（図1(b)）である。この装置では、立方体の圧力媒体（後述のパイロフィライトなど）を6方向から均等に加圧することによって、圧力媒体中に静水圧に近い圧力（準静水圧）を発生させることができる。この装置ではアンビルとして、超硬合金と呼ばれる炭化タングステン焼結体（WC粉末に数%のCoを加えて焼結したもの）を用いることが多い。アンビル先端面を小さくすることによって、発生できる最高圧力が向上する。この炭化タングステン焼結体をアンビル材に用いると、図1(b)に示す一段押しの立方体型マルチアンビル装置を使って20GPaくらいまでの圧力を発生できる。

ここで圧力媒体に用いられる物質について述べよう。固体の圧力媒体には、準静水圧を発生させるため比較的軟らかく、反応性に乏しく、電気的絶縁体であり、熱伝導度の小さい固体物質が用いられる。これらの条件を満たす物質として、パイロフィライト ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)、タルク ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)、マグネシア (MgO) 半焼結体などが広く使われている。

さらに高い圧力を発生させるために、一段押しマルチアンビル装置を使って二段目のアンビルを加圧する、二段式マルチアンビル装置が用いられる。図2にその概要と二段目アンビルの構成を示す。一段式マルチアンビル装置の立方体形圧力媒体の代わりに、8個の立方体形超硬合金アンビルを二段目アンビルとして組み込む。各々の二段目アンビルの頂点が正三角形に切り取られており、この8個のアンビルによって、正八面体圧力媒体を加圧する。加圧中に圧力媒体がはみ出すことを防ぐために、二段目アンビルの間にガスケットを置く。アンビル先端面を小さくすることにより、この二段式マルチアンビル装置で、約30GPaの圧力を安定して発生させることができる。二段目アンビルにダイヤモンド焼結体を用いることによって、さらに高い60-80GPaを発生させることも可能になりつつある。この二段式マルチアンビル装置は最初に日本で開発されたものであり、川井型マルチアンビル装置と呼ばれる。



(a)



(b)

図2. 二段式マルチアンビル装置. (a)装置の概要, (b)2 段目アンビルの構成と圧力媒体

3. 圧力, 温度の測定

圧力の基準として, 理論的に計算された標準物質 (NaCl, MgO, Au など) の状態方程式 (圧力-体積-温度の関係) を用いる方法がある. 高圧下でこれらの物質の格子体積を X 線回折法で測定すれば, 圧力を決定することができる. しかしこのやり方では高圧装置と X 線を組み合わせる必要があり, 通常の実験室で圧力決定が困難である. そのため, 相転移を起こす圧力が標準物質に基づいて精密に測定されている金属, 半導体などを圧力測定用の物質を使うことが多い. この圧力定点となる物質を表 1 に示す. これらの物質を圧力媒体の中心部に入れ, 荷重 (プレスの油圧で表すこともある) を上げながら, リード線を通して, その相転移に伴う電気抵抗の変化を測定する. 相転移が検出された時のプレスに掛けた荷重と発生圧力の関係から圧力較正曲線を引くことによって, 任意の荷重に対する圧力を求める. 二段式マルチアンビル装置を用いて得られた圧力較正曲線 (二段目アンビルの先端が 2.5mm の場合) の例を, 図 3 に示す.

高圧下で試料を合成する場合, 圧力だけでなく温度を同時に上げて, 高温高圧下で物質の合成をしたり, 相転移を調べたりすることが多い. これについては 2-13 節で詳しく述べる. 温度測定には, 熱電対接点を試料部に挿入し, そこから取り出された熱電対素線を使って熱起電力を測定し, 温度を決定する. 温度が 1800°C 以下の高温高圧実験には白金-白金・ロジウム系熱電対 (Pt-Pt13%Rh など) を, それ以上の高温の実験にはタングステン・レニウム系熱電対 (W3%Re-W25%Re など) を用いることが多い. 温度測定には, 常圧で較正された熱起電力-温度の関係を使って温度を見積もるが, 実際には熱電対の一部が高圧下にあるので, 熱起電力の圧力効果を補正する必要がある. しかしこの効果はほとんど分かっておらず, 比較的小さいため, 今日でもほとんどの高温高圧実験では熱起電力の圧力効果を無視している.

数 100°C~2000°C の高温を高圧下で発生させると, 同じ荷重 (油圧) をかけていても, 圧力媒体中の発生圧力は室温のときの圧力に比べて若干変化する. これは, 圧力媒体や試料の熱膨張による圧力上昇や高温になったガスケットの流動による圧力減少などの複合的な効

表 1. 室温の圧力較正に用いる圧力定点

圧力定点の物質と相転移	転移圧力/GPa	文献
Bi I-II	2.55	[1]
Ba I-II	5.5	[1]
Bi III-V	7.7	[1]
Ba II-III	12.3	[1]
ZnS 半導体-金属	15.5	[1]
GaAs 半導体-金属	18.3	[1]
GaP 半導体-金属	23	[2]
Zr ω - β	33	[1]

果による。そのため、標準物質を用いて高温で相転移圧力が正確に決められているケイ酸塩などの相境界線を使って、高温での圧力較正を行う。この目的に用いられる相境界線を表2に示す。

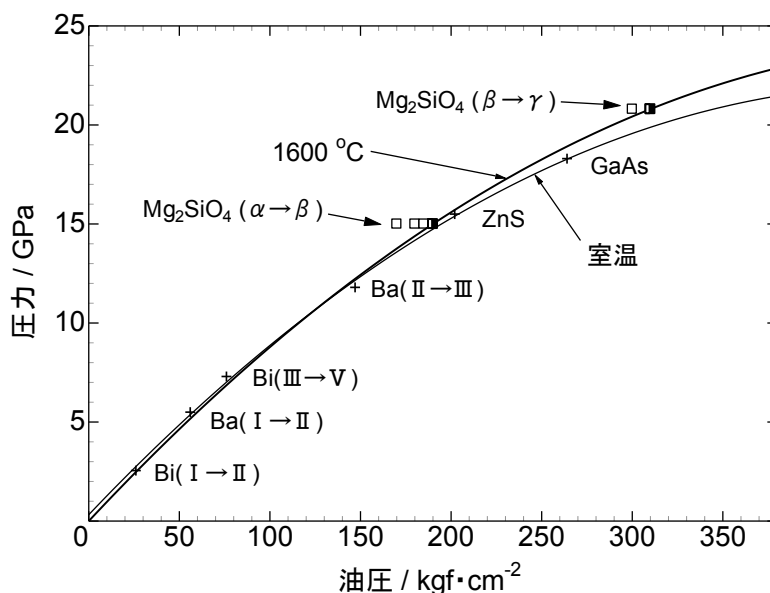


図3. 圧力較正曲線。細い線は室温，太い線は1600°Cの圧力較正曲線。

表2. 高温の圧力較正に用いられる物質と相境界線。

物質と相転移	相境界線 P/GPa, T/°C	文献
SiO ₂ quartz-coesite	$P = 2.38 + 0.00069T$	[3]
Fe ₂ SiO ₄ α-γ	$P = 2.75 + 0.0025T$	[4]
CaGeO ₃ garnet-perovskite	$P = 6.9 - 0.0008T$	[5]
TiO ₂ rutile-αPbO ₂	$P = 3.5 + 0.0038T$	[6]
SiO ₂ coesite-stishovite	$P = 6.1 + 0.0026T$	[7]
Mg ₂ SiO ₄ α-β	$P = 9.3 + 0.0036T$	[8]
Mg ₂ SiO ₄ β-γ	$P = 10.3 + 0.0069T$	[9]
MgSiO ₃ ilmenite-perovskite	$P = 27.6 - 0.0029T$	[10]

参考文献

- [1] 伊藤英司, 高圧力の科学と技術, **13**, 265-269 (2003).
- [2] Dunn, K.J. and Bundy, F.P., Rev. Sci. Instr., **49**, 365-370 (1978).
- [3] Bose, K. and Ganguly, J., Am. Mineral., **80**, 231-238 (1995).
- [4] Yagi, T., M. Akaogi, O. Shimomura, T. Suzuki, and S. Akimoto, J. Geophys. Res., **92**, 6207-6213

(1987).

- [5] Susaki, J., M. Akaogi, S. Akimoto, and O. Shimomura, *Geophys. Res. Lett.*, **12**, 729-732 (1985).
- [6] Akaogi, M., K. Kusaba, J. Susaki, T. Yagi, M. Matsui, T. Kikegawa, H. Yusa, and E. Ito, In: (Eds. Y. Syono and M. H. Manghnani), *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*, Am. Geophys. Union, *Geophys. Monogr.*, **67**, pp.447-455 (1992).
- [7] Zhang, J., Li, B., Utsumi, W. and Liebermann, R.C., *Phys. Chem. Minerals*, **23**, 1-10 (1996).
- [8] Morishima, H., Kato, T., Suto, M., Ohtani, E., Urakawa, S., Utsumi, W., Shimomura, O., and Kikegawa, T., *Science* **265**, 1202-1203 (1994).
- [9] Suzuki, A., Ohtani, E., Morishima, H., Kubo, T., Kanbe, Y., Okada, T., Terasaki, H., Kato, T., and Kikegawa, T., *Geophys. Res. Lett.* **27**, 803-806 (2000).
- [10] Ono, S., Katsura, T., Ito, E., Kanzaki, M., Yoneda, A., Walter, M.J., Urakawa, S., Utsumi, W., and Funakoshi, K. *Geophys. Res. Lett.* **28**, 835-838 (2001).

4. 高压実験技術に有用な参考文献, web サイト

実験物理学講座 18, 「超高压」, 箕村茂 編 (共立出版, 1988 年)

丸善実験物理学講座 12, 「実験環境技術」, 本河光博・藤井保彦 編 (丸善, 2002 年)

日本高圧力学会, 「高圧力の科学と技術」<http://www.highpressure.jp/journal/backnumber.shtml>

2-13 高圧における無機化合物合成

1. はじめに

高圧を用いた物質合成においては、1 気圧で安定な構造を持つ常圧相から、高圧下で安定な構造の相（高圧相）への相転移を利用して、新しい物質を合成することが多い。このような高圧相転移による物質合成以外に、空隙の少ない焼結体を作るために高圧を用いたり、高い酸素分圧下に試料を置いて高酸化数を持つ相を合成するためにも、高圧が使われる。

低压相が高圧相に転移するとき、ル・シャトリエの原理から、高圧相のモル体積は常に常圧相より小さくなる。この場合、陽イオンの配位数は変化しないか、または増加する。高圧相が全く未知の結晶構造をとることは少なく、常圧で安定な物質の構造として既に知られている構造の相に転移するか、関連する構造に転移することが多い。例えば、石英 (SiO_2) は圧力が高くなるにつれて、約 3GPa でコーサイト、約 9GPa でステイショバイトに転移するが、ステイショバイトはルチル(TiO_2)型構造をとる。さらにステイショバイトは約 70GPa で CaCl_2 型に、約 110GPa で $\alpha\text{-PbO}_2$ 型に転移する。このように、コーサイト以外は同じ構造をもつ相が 1 気圧にすでに存在する。また同じ相転移を起こす一群の無機化合物では、イオン半径の大きな陽イオンを含む化合物の方がより低い圧力で転移する。例えば Si^{4+} よりイオン半径の大きい Ge^{4+} を含む GeO_2 はルチル型構造が一気圧で安定であり、約 25GPa で CaCl_2 型に、約 50GPa で $\alpha\text{-PbO}_2$ 型に転移する。このような関係を使って、目的とする物質の高圧相をある程度予測することが可能である。

2. 高温高圧合成法

無機化合物を高圧で合成するには、圧力をかけると同時に、通常 500~2000°C 程度の高温を発生させる。酸化物、フッ化物などの無機化合物では、相転移や反応を起こすためにこの程度の高温が必要である。二段式マルチアンビル装置における高温高圧合成用の圧力セルを図 1 に示す。加熱用のヒーターには、円筒状のグラファイト、白金、レニウム、ランタンク

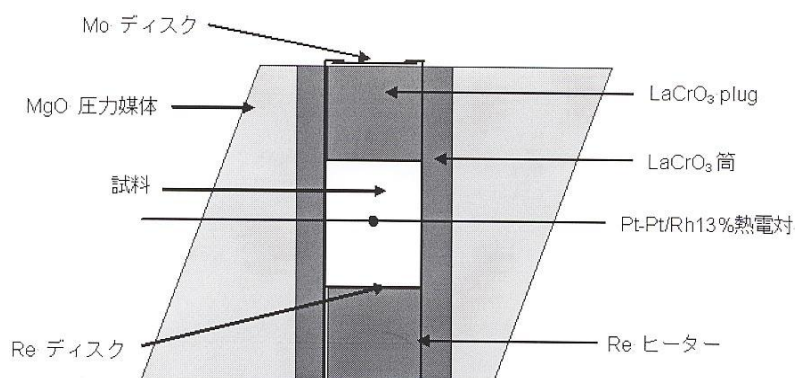


図 1. 高温高圧実験の圧力セル

ロマイドなどが用いられる。試料はヒーター内に直接つめることも、ヒーター内に置かれた試料容器に入れる場合もある。どちらであっても、ヒーターまたは試料容器は試料と反応しない物質を選ぶ必要がある。試料容器には、白金、金、モリブデン、レニウム、グラファイト、窒化ホウ素などが使われている。温度測定については、2-6節に述べてある。

通常の高圧合成実験では、数時間かけて圧力を少しずつ上げ、目的の圧力に達した後、所定の温度に昇温し、高温高圧に一定時間保ってから、加熱用の電源を切って試料温度を短時間（1~2秒以内）で室温付近まで下げる。その後、数時間から数十時間かけて減圧して、試料を一気圧に取り出す。この方法は試料急冷（クエンチ）法と呼ばれている。一般に、室温付近では転移速度や反応速度が極めて小さいため、急冷した後室温で減圧する試料急冷法によって、高圧で安定な相（高圧相）を常圧に準安定相として取り出すことができる。無機化合物の中には、この方法でも高圧相が常圧に取り出せない物質も存在する。この場合、高圧相の構造を知るには、高圧下でのX線回折法によって構造を調べる必要がある。

試料急冷法で合成し常圧に回収した試料を、通常は粉末X線回折法で調べる。多くの場合、相の同定や格子定数の精密決定に粉末X線回折法が用いられる。相の同定を顕微ラマン分光装置で行うこともある。粉末X線回折データを用いたリートベルト法で、結晶構造の精密化もしばしば行われる。数十 μm の単結晶が合成された時には、単結晶X線回折法で構造を決定することも可能である。また電子線マイクロプローブ（EPMA）や分析機器付走査電子顕微鏡（SEM-EDS）によって、数 μm の分解能で組成分析も行われる。

3. 無機化合物高圧相の例

$\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{X}_4$ や $\text{A}^{2+}_2\text{B}^{4+}\text{X}_4$ の組成を持つスピネル型化合物は数多く知られている。スピネル型構造では、Xイオンは立方最密充填に近い充填の仕方をしており、二種類の陽イオンが4配位と6配位の位置を占めている。 MgAl_2O_4 （鉱物名スピネル）はスピネル型構造の名称の基になった物質である。 MgAl_2O_4 は約15GPaで MgO （岩塩型）+ Al_2O_3 （コランダム型）に分解し、さらに約27GPaでカルシウムフェライト型構造の MgAl_2O_4 に転移する。図2は20~30GPaでの MgAl_2O_4 の相関係[1]を示す。この図に示すように、約25GPa以上でカルシウムフェライト型 MgAl_2O_4 が安定になる。図3にカルシウムフェライト型構造を示す。この構造

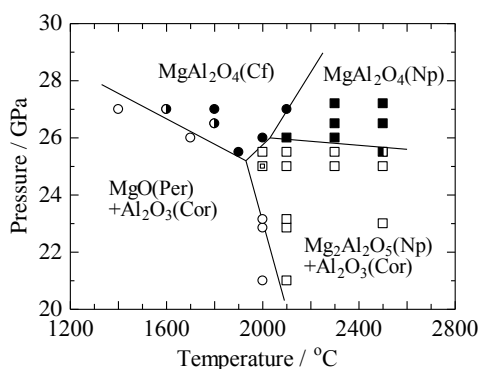


図2. MgAl_2O_4 の高圧相関係[1]

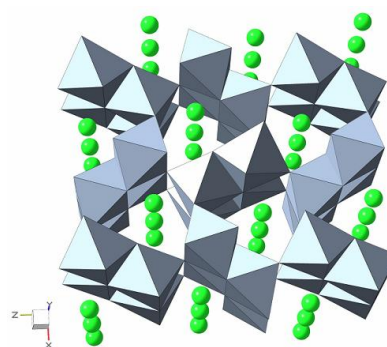


図3. カルシウムフェライト型構造

では AlO_6 八面体が稜を共有して2個連結し、さらに稜を共有して、 c 軸方向に鎖状に連なる。この二重鎖が4個集まり、そのトンネル状の空間に Mg が入る。このように、高压下で合成されるカルシウムフェライト型 MgAl_2O_4 はスピネル型 MgAl_2O_4 と全く異なった一次元的な構造を持っている。今までにスピネル型 $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{X}_4$ が高压下で転移する構造として、いくつかの構造が報告されているが、カルシウムフェライト型構造はその代表的なものである。カルシウムフェライト型の相の密度は、一般にスピネル型の相よりも10%くらい高い。また図2に、 2000°C 以上、 26GPa 以下で安定な $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 相+ Al_2O_3 (コランダム型)の領域が示されている。この $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 相は従来知られていなかった新構造の物質であり、その構造を図4に示す[1]。この構造では、 $(\text{Mg,Al})\text{O}_6$ 八面体が稜共有してZ字状に連結し、さらに稜共有で、 c 軸方向に連なる。このように、高压を利用した無機化合物の合成では、未知の構造を持つ相が出現することもある。

ペロブスカイト構造は極めて密度の高い構造の一つである。そのため、常圧でペロブスカイト型をとらない ABX_3 化合物で、高压下でペロブスカイト構造に転移する物質が数多く存在する。常圧で輝石型の MgSiO_3 は約 23GPa でペロブスカイト型に転移する。この MgSiO_3 成分に富むペロブスカイト型の鉱物は地球内部に最も豊富に存在する鉱物とされている。このペロブスカイト型 MgSiO_3 が約 120GPa でポスト・ペロブスカイト型構造(図5)に転移することが近年見つけられて以来、高压下でこの構造に転移する ABX_3 組成の物質群が多く関心を集めている。この構造は高密度構造であるペロブスカイト構造よりさらに1-2%密度が高く、ペロブスカイト構造とは異なり、 BX_6 八面体が稜共有と頂点共有によって層状構造を成し、 A はその層間にある。ポスト・ペロブスカイト型構造をとり、常圧に準安定相として取り出せる酸化物は CaIrO_3 しか知られていなかったが、最近ポスト・ペロブスカイト型構造を持つ CaMO_3 ($M=\text{Pt, Rh, Ru}$) が相次いで高压合成実験で見つけられた[2, 3, 4]。ポスト・ペロブスカイト型の相は地球深部鉱物であるとともに、その構造が二次元的な構造であることから、ポスト・ペロブスカイト型構造を持つ化合物の電子物性にも興味を持たれている。以上の例に示されるように、高压実験は新物質合成の重要な手段の一つであるといえることができる。

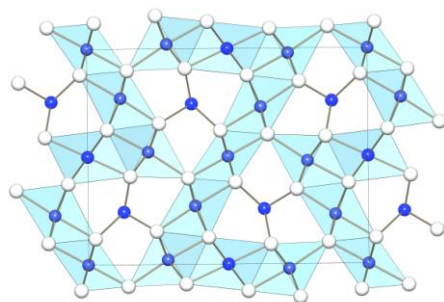


図4. 新構造の $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 高压相

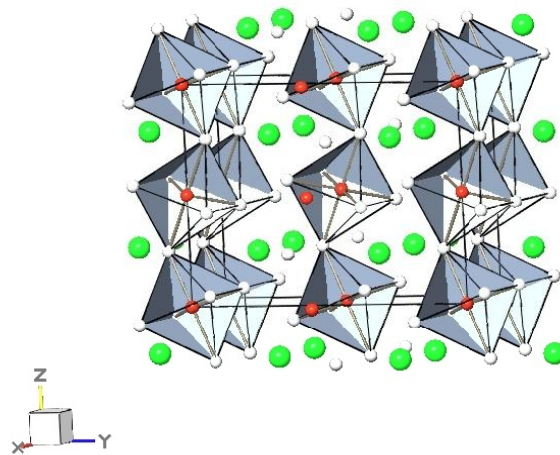


図5. ポスト・ペロブスカイト型構造

参考文献

- [1] Enomoto, A., Kojitani, H., Akaogi, M., Miura, H., Yusa, H., *J. Solid State Chem.*, **182**, 389-395 (2009).
- [2] Kojitani, H., Shirako, Y. and Akaogi, M., *Phys. Earth Planet. Inter.*, **165**, 127-134 (2007).
- [3] Inaguma, Y., Hasumi, K., Yoshida, M., Ohba, T., and Katsumata, T., *Inorg Chem* **47**, 1868-1870 (2008).
- [4] Shirako, Y., Kojitani, H., Akaogi, M., Yamaura, K., Takayama-Muromachi, E., *Phys. Chem. Minerals*, **36**, 455-462 (2009).

4. 無機化合物の高圧合成に有用な参考文献

入門結晶化学, 庄野安彦・床次正安著 (内田老鶴圃, 2002年)
 実験化学講座第5版, 第6巻「温度・熱, 圧力」(丸善, 2005年)