

(第3号様式)(Form No. 3)

学位論文要旨 Dissertation Summary

氏名 (Name) 成田 博貴

論文名: マルチアンビルプレスを用いて10 GPaを超える圧力発生と高温下でX線回折その場観察実験が可能な高圧セルの作製

(Dissertation Title) Devising a high-pressure cell to enable in situ X-ray diffraction measurements beyond 10 GPa at high temperatures using a multianvil press

同一の化学組成を有する化合物が複数の液相や非晶質状態で存在することを非晶質多形という。ヨウ化錫系はその一例である。室温下での加圧過程において15 GPa付近で常圧結晶相が固体のまま非晶質化し[1], 減圧過程では3 GPaにおいて高密度非晶質状態から低密度非晶質状態へ急激な密度変化を伴う構造変化を起こす[2]。また, 1.5 GPa, 970 K付近にて0.4 g/ccというわずかながらの不連続な密度変化を伴う液-液転移が見出された[3]。液-液転移と非晶質状態間で分子対称性の低下が確認されている[4,5]。

遷移直後において構造情報に基づいて, 液体や非晶質状態の熱力学量を推定するには動径分布関数を得ることが不可欠である。この関数は放射光実験から得られる静的構造因子から逆モンテカルロ法[6]を用いて抽出することができる。常温での非晶質状態の構造因子はダイヤモンドアンビルセル(DAC)[7]を用いた測定で60 GPaの超高压領域まで求められている[8]。本研究では非晶質化を生じる15 GPa付近において非晶質状態と結晶構造の関係, 即ち, 非晶質状態の緩和先を明らかにするため, この圧力領域にてより高い静水圧性が発生でき, 且つ, 試料まわりの温度制御が容易なマルチアンビル(MA)プレス[9]に着目した。MA方式の中でも, 6方向から立方体を二段式のアンビル群により加圧する手法(MA 6-6)[10]を用いれば, 高压下での温度制御が他のMA方式に比べて簡単にかつ精度良く行なえる。今日, MA 6-6方式で25 GPaの圧力発生に成功している[11]。また, 10 GPaを超える高压領域で放射光実験もなされている[12]。

MA 6-6方式で15 GPaの圧力に到達可能であるか確認した。圧力媒体としてコバルトをドープした酸化マグネシウム焼結体((Mg,Co)O)の5 mm角立方体を用いた。また, アンビルには先端面の長さが3 mmの超硬合金であるタングステンカーバイド(富士ダイス製TF05)を用いた。圧力媒体内にテルル化亜鉛(ZnTe)を封入し, ZnTeの電気抵抗を測定した。ZnTeは, 室温下の加圧過程において6, 9.6, 12 GPaで電気抵抗異常を示す[13]。この性質を利用して, 印加荷重と発生圧力

の関係を較正した。9.6 GPaの異常が50.4トンで、12 GPaの異常が84.2トンで発生することが得られた。従って、15 GPaの圧力発生には150トンの荷重の印加で十分であると判断した。

この圧媒体を用いてヨウ化錫の放射光X線その場観察を行なうべく、昇温可能な高圧セルを設計、作製した。ヨウ化錫は化学反応性が高いため、試料室内で化学反応を起こす可能性がある物質との接触を避けるように配慮した。その結果、室温下で1気圧から15 GPaまで加圧過程および600 K下で15 GPaから1 GPaまでの減圧過程におけるヨウ化錫のX線回折パターンの測定に成功した。

参考文献

- [1] Y. Fujii, M. Kowaka, and A. Onodera: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 789 (1985).
- [2] N. Hamaya, K. Sato, K. Usui-Watanabe, K. Fuchizaki, Y. Fujii, and Y. Ohishi: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4597 (1997).
- [3] K. Fuchizaki, H. Hamaya, and Y. Katayama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 033003 (2013).
- [4] K. Fuchizaki, T. Sakagami, and H. Iwayama: *J. Chem. Phys.* **150**, 114501 (2019).
- [5] K. Fuchizaki, A. Ohmura, H. Naruta, and T. Nishioka: *J. Phys.: Condens. Matter.* **33**, 365401 (2021).
- [6] R. L. McGreevy: *J. Phys.: Condens. Matter.* **13**, R877 (2001).
- [7] 毛利信男, 村田恵三, 上床美也, 高橋博樹. 高圧技術ハンドブック, p. 16. 丸善, 東京, Japan, (2007).
- [8] [7], p. 10.
- [9] A. Ohmura, K. Sato, N. Hamaya, M. Isshiki, and Y. Ohishi: *Phys. Rev. B.* **80**, 054201 (2009)
- [10] N. Nishiyama, Y. Wang, T. Sanehira, T. Irifune, and M. L. Rivers: *High Pressure Research.* **28**, 307 (2008).
- [11] T. Kawazoe, N. Nishiyama, Y. Nishihara, and T. Irifune: *High Pressure Research*, **30**, 167 (2010).
- [12] T. Ohuchi: *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* **326**, 106865 (2022).
- [13] K. Kusaba, L. Galois, Y. Wang, M. T. Vaughan, and D. J. Weidner: *pure and applied geophysics.* **141**, 643 (1993).