

■ サファイアアンビル技術を用いた 高圧力下中性子回折

超重力場物質制御研究グループ ■長 壁 豊 隆■

Neutron Diffraction Study using Sapphire Anvil Technique

Toyotaka OSAKABE

Research Group for Materials Processing under Mega-Gravity Field

In this article, a new high pressure apparatus for magnetic neutron diffraction studies is described. First, the sapphire anvil technique is introduced. A pair of sapphires is adopted as the anvils to generate the pressure beyond 3 GPa, which is the upper limit in the almost all magnetic neutron scattering experiments so far. Next, the thermal neutron focusing device with a lot of curved supermirrors is shown. The device can compensate weak magnetic signals from a tiny sample in the high pressure cell. As an example of the studies using the apparatus, the magnetic neutron diffraction experiments on Ce-monopnictides are taken up.

1. はじめに

3d、4f、5f電子系化合物では、数GPa程度の加圧で磁気相転移、絶縁体-金属転移や圧力誘起超伝導などの興味深い現象が現れたり、10GPa付近までの加圧でバンド構造に変化が生じて磁性が消失する場合もある。このように試料環境を超高圧領域にまで拡張して実験することによって、物性の本質を広い「窓」から観測でき、場合によっては予測できない新奇な現象に遭遇する可能性もある。

圧力下での物性測定手段のうち、X線、光学、輸送現象の測定では、最高到達圧力は、ダイヤモンドアンビル技術を用いて、100~200GPaにもなっているのに対し、中性子散乱では、ピストンシリンダ式による、2~3GPa程度の実験に留まっている。これは、圧力を1桁上げるには試料体積を3~4桁も下げる必要が

あるのに対し、中性子散乱が他の測定手段に比べて格段に大きな試料体積を要求するからである。従って、もし、低温で10GPa程度までの圧力下で中性子散乱実験ができれば、磁性研究に大きく寄与できることになる。

本稿では、中性子散乱の上限3GPaを超えた領域での実験を目指して筆者が開発を続けているサファイアアンビル式高圧力発生技術と高圧力下中性子散乱実験用デバイスについて、紹介したい。なお、高圧力発生技術全般に関しては数多くの良書があるので、詳細についてはそれらを参考にして頂きたい¹⁾。

2. サファイアアンビル式高圧力発生技術の開発

図1にアンビルによる加圧原理を示す。一組の対向したアンビルに荷重を掛けて薄い金属ガasketを押

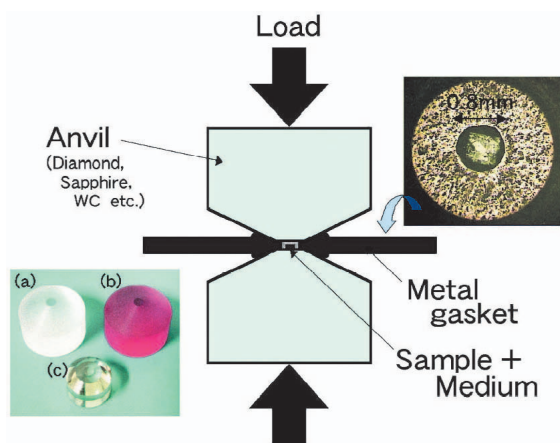


図1 アンビル式高圧力発生原理。右上写真は、加圧した状態をアンビル上方から見たもの。左下写真は、実際に使用しているアンビル。(a) サファイアアンビル (14 φ×10)。(b) ドープサファイアアンビル (同)。(c) モアサナイト () アンビル (9 φ×6.5)。※キュレットサイズは 2.0 φ、または 2.5 φ。

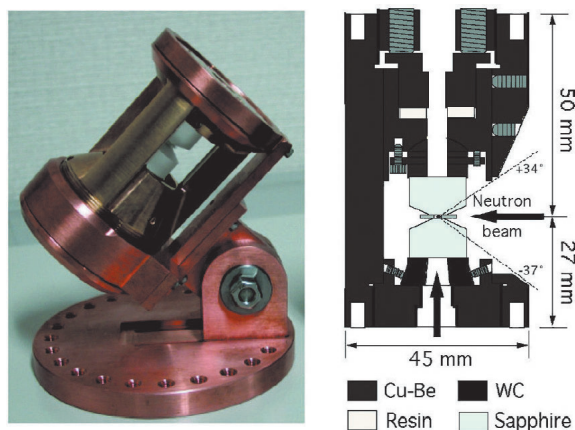


図2 サファイアアンビルセル(支持具付き)の写真(左)と断面図(右)。

し潰すことによって、その中心部分に高圧力を発生させると同時に圧力を封じ込める。ガスケットの中心には直径1 mm 以下の小さな孔が空けられ、そこに試料と圧力を伝達するための媒体が入られる。アンビルとしてサファイアを採用する利点は、ダイヤモンドに比べて遥かに安価で大型のアンビルが手に入ること、サファイアは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ なので中性子の吸収や散乱によるバックグラウンドが小さく都合が良いこと、光学的にも透明なのでルビー蛍光法による圧力校正が簡単に

できることが挙げられる。但し、サファイアはダイヤモンドほどの硬度がなく脆いため、発生できる圧力に限界がある(サファイアはヌープ硬度で約1800であるのに対し、ダイヤモンドは5500~8500程度)。このことがサファイアアンビルによる高圧力発生を困難にしている。サファイア以外にも、より硬度の高いモアサナイト(SiC 単結晶、ヌープ硬度約3000)やサファイアにTiを0.1~0.2%ドープしたものについてもアンビルとして採用を検討している。(図1 左下写真)

圧力を維持するには、アンビルに加える荷重を保持するセルが必要になる。ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を踏襲して筆者がデザインしたサファイアアンビル用のセル(SAC)を図2に示す。このセルではピストン部分を二重構造とし、冷却時の圧力変化を緩和するための樹脂スペーサーをピストンの内部に組み込み、ある程度のピストンの摺り合わせ長を確保しつつ、セルを小型化した。中性子磁気散乱実験の要請から、入射及び散乱中性子用に水平面内に開口角 87° の広い窓が 120° 置きに3箇所設けてある。また、垂直方向にも窓を大きく取っており、図2の写真の様に、例えば冷凍機の中で 45° 傾けて試料の方位を変えた実験ができるようになっている。

ガスケットの材質や形状、圧力媒体の選択は、サファイアアンビルによる高圧力発生にとって最も重要なファクターになる。ダイヤモンドアンビルではSUS301やインコネル、レニウムなどの硬い材質のガスケットが使用されるが、サファイアにはこれらの材質は適さない。加圧試験の結果、現在はガスケット材として、真鍮(引張り強度0.35~0.46 GPa)あるいは高力真鍮(0.49 GPa)を使用している。また、圧力媒体には、重水素化したメタノール-エタノールの4:1混合液もしくはダフニー7373オイルを使用している。オフベンチではあるが、サファイアアンビルにより最高6 GPaの圧力発生に成功している。

脆いサファイアアンビルで高い圧力を得るためには、低い荷重、高い効率で圧力を発生させる必要がある。加圧面とガスケットの摩擦、ガスケットの材質(引張り強度)やその厚さ、中心の試料室の大きさ、そこに入れる圧力媒体の種類などが複雑に関係して加圧効率を決めている。最適条件を見つけるには、地味で根気のいる作業ではあるが、加圧試験を繰り返すしか方法はない。

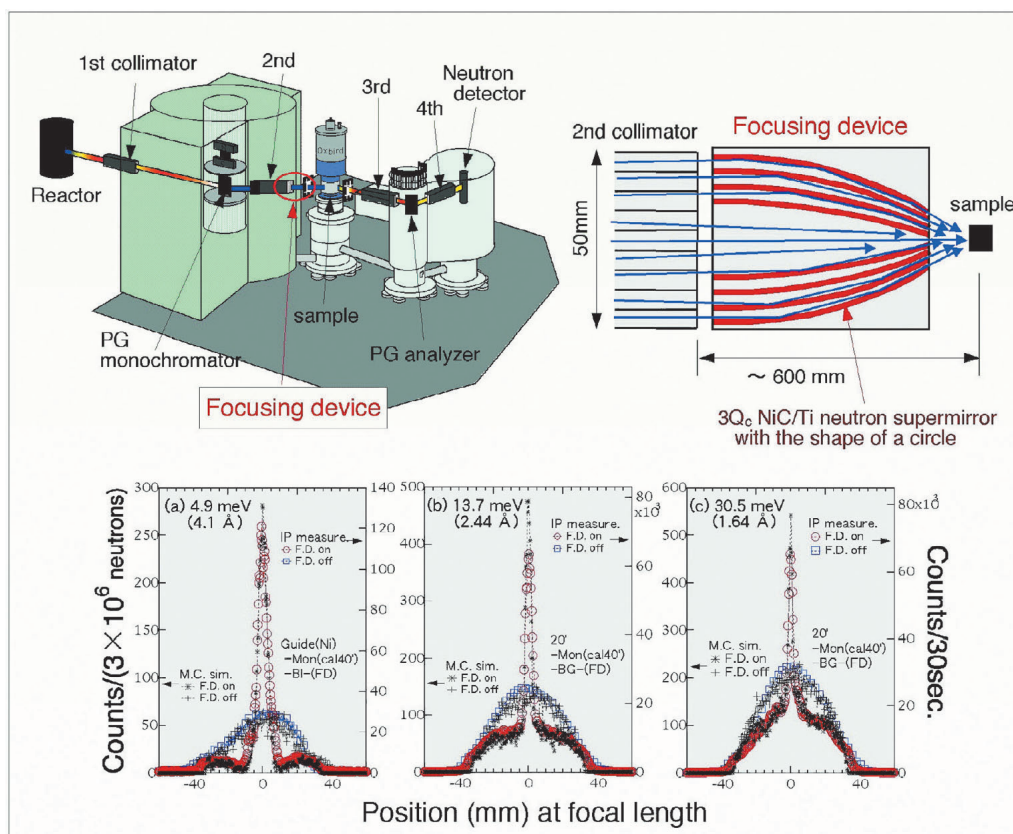


図3 熱中性子集光デバイスの集光原理（右上）と三軸型中性子分光器に対する設置場所（左上）。下のデータは、集光デバイスの焦点距離（デバイス終端から150 mm）における中性子強度分布（ $\circ$ はモンテカルロシミュレーション、 $\square$ はイメージングプレートによる実測）。入射中性子エネルギーが(a) 4.9 meV、(b) 13.7 meV、及び(c) 30.5 meVの場合。

3. 熱中性子集光デバイスの開発²⁾

試料の大きさと到達圧力はトレードオフの関係にある。この状況で質の良いデータを得るには極力S/N比を上げる工夫が必要になるが、それだけでは十分ではない。しかしながら、日本では研究用原子炉JRR-3M以上に強力な中性子源は現在のところない。このジレンマを解決する一つの方法は、中性子を精度良く集光して微小試料に入射させ、実効的な中性子強度を稼ぐことである。筆者はこれを実現するため、中性子スーパーミラーを用いた熱中性子集光デバイスを開発した。このデバイスは、3 Qc仕様（Ni製ミラーの3倍の臨界反射角を持つという意味。）のNiC/Tiの中性子スーパーミラーを片側9層づつ円形状に配置した全長400 mmのコンパクトなもので、汎用の中性子散乱装

置の試料直前に設置される。ある程度の発散角をもって集光デバイスに入射する中性子は、円形状ミラーの内側で数回、等角度で反射を起こし、600 mm程度の非常に短い距離で試料位置に集光する。図3に、集光デバイスの集光原理と汎用の三軸型中性子分光器で使用する場合の概念図を示す。また、焦点距離に中性子イメージングプレートを置いて測定した中性子強度分布と測定と同条件のモンテカルロシミュレーションにより計算した強度分布を示す。実測とシミュレーションはおおよそ一致しており、ほぼ設計性能が得られている。入射中性子の波長にも依るが、焦点位置では数倍のゲインがあることが判る。この集光性能試験は中性子散乱平面内で行ったが、実際に使用する際は、分解能の緩い垂直方向で使用するにより効果的に使うことができる。

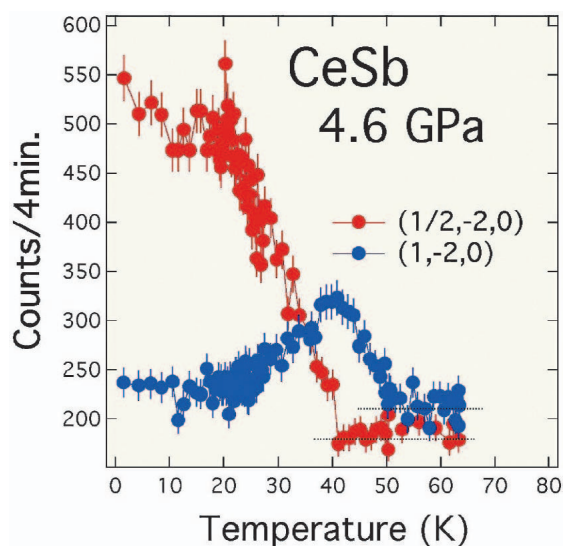


図4 サファイアアンビルセルで4.6 GPaまで加圧した試料()からの反強磁性磁気反射強度。試料サイズは約 $0.4 \times 0.4 \times 0.1$ mm。観測した磁気モーメントは Ce^{3+} イオン当たり約 $2\mu_B$ 。

4. 高圧力下中性子磁気散乱の実験例

最後に、本稿で紹介した技術を駆使して行った研究例として、Ce-モノプニクタイト(CeP, CeAs, CeSb, CeBi)の高圧下の磁性研究を紹介する^{3,4)}。この研究では、本稿の始めて述べたように、圧力を掛けることによって大気圧下の世界では決して現れることのない新奇な磁性現象に出会うことができた。

この系は古くから盛んに研究されており、磁場あるいは圧力下で複雑な磁気相図を持つことが知られていた。筆者は、この系の圧力-磁気相図と相図中の磁気構造を明らかにする目的で実験を進めてきた。図4に、実際にSACを使用して得られた磁気散乱シグナルの例として、4.6 GPaでのCeSbの磁気反射強度の温度変化を示す。この実験は低温下で3 GPaを超える圧力下で行われた初めての磁気散乱実験である。高温側の強度は、 Ce^{3+} イオンの持つ磁気モーメントのType-I型の反強磁性磁気秩序に対応し、低温側で増大する強度はType-I A型の反強磁性磁気秩序に対応する。観測した Ce^{3+} イオン当たりの磁気モーメントは約 $2\mu_B$ であるが、このシグナル強度から考えて、磁性イオン当たり $1\mu_B$ 程度を持つ試料であればSACを使用した磁気散乱の観測は出来そうである。筆者は、既にCeP

とCeAsについて既存のピストンシリンダ式高压セルを用いて3 GPa未満の圧力領域での研究をしていたが、今回の技術開発により、CeSbとCeBiについて高圧力領域の磁気相を新たに明らかにすることができた。また、これによりCeモノプニクタイトの磁性現象が、次に述べるように統一的に解釈できるようになった。

図5に、ほぼ全容が明らかになった、この系の圧力-温度磁気相図と相図中の磁気構造を示す。良く似た、あるいは同一の磁気相が横方向に並ぶように各相図をずらして描いてある。(例えば、CePの相図を0.8 GPa高圧力側にずらすとCeAsと同一の相図となる。つまり、CePの電子状態はCeAsに0.8 GPa加圧したものと同一であると言える。この様子を左上に記してある。)加圧とともに、結晶場基底状態 Γ_7 のType-I型の反強磁性構造から、その構造中に約 $2\mu_B$ の磁気モーメントを持つ状態が周期的に出現し、さらに $2\mu_B$ 状態が現れる周期が短くなり、 $2\mu_B$ 状態間の交換相互作用による複雑な磁気構造を示し、さらに安定化した $2\mu_B$ 状態単独の単純な反強磁性構造へと移り変わる、というように各物質間で相図が圧力によりおおそスケールされている。また、右下図はマクロな物性測定で決定されたキャリア数に対して、相図間の相対圧力を示しており、Ceモノプニクタイトの磁性が、圧力、あるいはキャリア数を基本的なパラメーターとして統一的に理解されることがわかる。

この系の示す特異な磁気構造は定性的には次のように解釈される⁵⁾。この系のキャリア数はバンド構造に起因して極めて少ない。そのため、クーロンエネルギーで得するように局在化した(Wigner結晶化した)キャリア(pホール)が、 Ce^{3+} イオンの局在4f電子との間に強いp-f混成効果(磁気ポーラロン効果)を起こす。実験で観測された、周期的に基底状態に現れる $2\mu_B$ の磁気モーメントを持つ状態は、強い混成効果により基底状態に引き下げられた Γ_7 励起状態である。この「ホールの局在」という現象は、最近の銅酸化物の高温超伝導に関連した物質の研究において話題となっている「ストライプモデル」とも共通する特徴を持っており興味深い⁶⁾。今後の理論的研究の発展が待たれるところである。

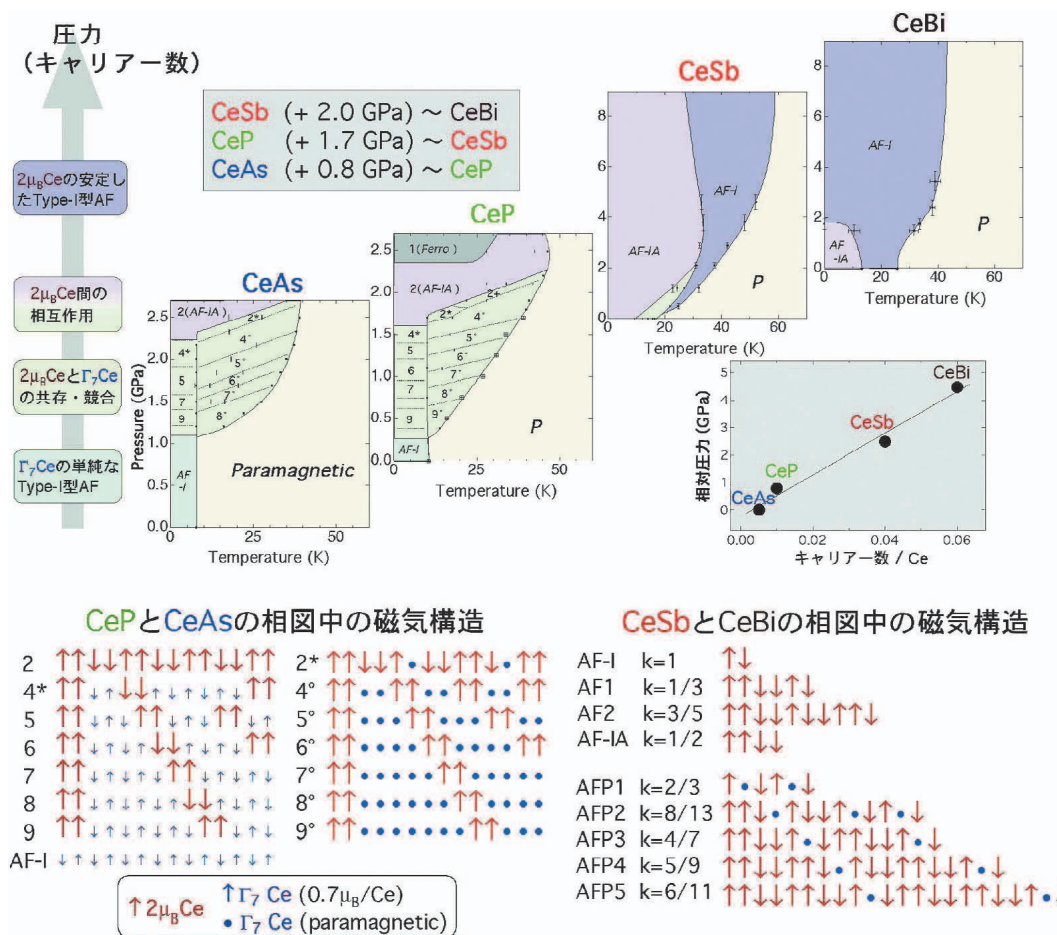


図5 モノブクタイトの圧力-温度磁気相図(上)と相図中の磁気構造の模式図(下)。磁気構造中の赤矢印は 当たり $2\mu_B$ の磁気モーメントを持つ (001) 結晶面を、青矢印は Γ_7 状態の磁気モーメントもつ (001) 結晶面を、青丸は Γ_7 (001) 結晶面が常磁性状態になったものを意味する。紙面の都合上、矢印の向きは実際の磁気モーメントの向きに対して垂直に描いてある。

5. おわりに

本稿で紹介した内容は、単結晶試料を用いた磁気回折(弾性散乱)実験を 3 GPa を超える高圧力下で実現するためのサファイアアンビル技術に関するものである。筆者の経験から、現状では JRR-3 M の中性子散乱装置を使用して磁気非弾性散乱実験で精度の良いデータを得るのは、アンビル式高圧セルはおろか比較的試料体積が大きいピストンシリンダ式高圧セルを用いても難しいと言わざるを得ない。しかし、将来、J

PARC のような次世代強力中性子源に、本稿で紹介したような中性子集光デバイスを備えた極限環境下専用中性子散乱装置が建設されるならば、常圧と同じ精度で、しかも「質」の良い圧力下での磁気非弾性散乱が可能になる。また、DAC 級の試料体積での実験が可能になれば、潜在的な DAC ユーザー数やその利用分野から考えて高圧力下中性子散乱の応用範囲は飛躍的に増大するものと思われる。

本稿で紹介した技術開発は、極限環境中性子散乱法研究グループのテーマの一つとして行われたものであ

る。

参考文献

- 1) 例えば、箕村茂編：実験物理学講座 18「超高压」、共立出版（1988）；M. I. Eremets：High Pressure Experimental Methods, (Oxford Univ. Press, Oxford, 1996)；日本高圧力学会編：高圧力の科学と技術 特集－DAC 技術入門－、8 巻、1 号（1998）；同上 特集－DAC 技術入門Ⅱ－、9 巻、4 号（1998）。など。
- 2) 長壁豊隆、曾山和彦、鈴木浩二、三代達也：波紋 **14**, 84 (2004)。
- 3) T. Osakabe, M. Kohgi, K. Iwasa, K. Kakurai, J. M. Mignot, I. Goncharenko, Y. Okayama, H. Takahashi, N. Mori, M. Kubota, H. Yoshizawa, Y. Haga and T. Suzuki：JJAP Series 11, 123 (1998)。
- 4) T. Osakabe, A. Hannan, D. Kawana, M. Kohgi and H. Kitazawa：Acta Physica Polonica B **34**, 1469 (2003)。
- 5) T. Kasuya, Y. Haga, T. Suzuki：J. Alloys Compo-unds **219**, 290 (1995) and references therein.

