

卒業論文

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) の測定技術

指導教官 毛利 信男 教授

2003年3月

埼玉大学理学部物理学科

原 良平

目次

1	序論.....	3
i	目的.....	3
ii	DAC の原理.....	3
2	装置の説明.....	4
i	SQUID 磁束計対応型 DAC.....	4
ii	ダイヤモンド.....	6
iii	レバー式加圧装置.....	7
iv	顕微鏡.....	8
v	ルビー蛍光.....	9
vi	ソフトウェア.....	10
3	測定マニュアル.....	11
i	アンビルの取り外し(ダイヤモンドを取り替える必要がないときは へ).....	11
ii	アンビルの固定.....	11
iii	中心と平行の調整.....	12
iv	ガスケットの製作.....	14
v	空押し.....	16
vi	本押し.....	17
4	謝辞.....	18
5	参考文献.....	18

1 序論

i 目的

圧力発生装置ダイヤモンドアンビルセル Diamond Anvil Cell(DAC)は高圧下での物性測定の最も有効な手段の一つである。よって DAC の測定技術を習得することは、これからの研究に欠かせない。本論文では多くの学生が DAC を使用できるよう DAC のマニュアルを記す。

ii DAC の原理

高い圧力を発生させるには、その圧力に耐えられるだけの硬くて丈夫な装置が必要になる。そこで用いられているのがダイヤモンドである。図のように、一对のダイヤを向かい合わせ、その間に微小な空間を作る。その上下から強い圧力をかけると、ダイヤに挟まれた微小な空間に高い圧力を発生させることができる。通常、ダイヤモンドの間にはダイヤの直径よりも小さな穴を開けたガスケット(金属板など)を入れ、圧力媒体を解して試料に圧力を加える。ダイヤモンドは高硬性であるため、圧力発生に適しており、用いるダイヤのサイズによっては 100GPa を超える圧力発生が可能である。またダイヤモンドが透明であることから様々な光学測定を行うことができる。

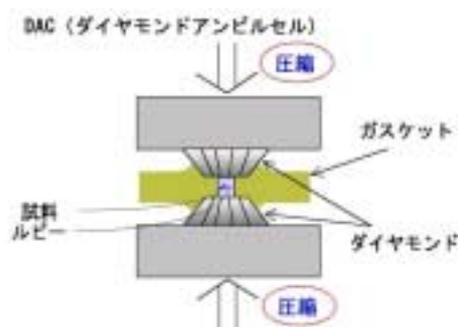


図 1 DAC 図解

2 装置の説明

i SQUID 磁束計対応型 DAC

それまで研究室内では SQUID 磁束系をもちいた磁化測定ではピストンシリンダー型の静水圧力セルを用いることにより、約 1GPa までの磁化測定が可能であった。しかし、同研究室の谷口氏が設計した今回の DAC は、キュレット面 1.1mm のダイヤモンドを使い、6.4GPa まで発生させることに成功した。

SQUID 磁束系の試料空間の内径 9mm に収納できるよう、DAC の外径を 8.5mm、全長 33mm と小型にしてある。

材質は銅ベリリウム合金 (Be-Cu) を使った。銅ベリリウム合金は他の超硬合金に比べ、磁化が小さく、熱的に良導体である。さらに高強度、低温脆性を示さないため、DAC の材質としてよく使われている。



図 2 SQUID 磁束計対応型 DAC
全長約 33mm

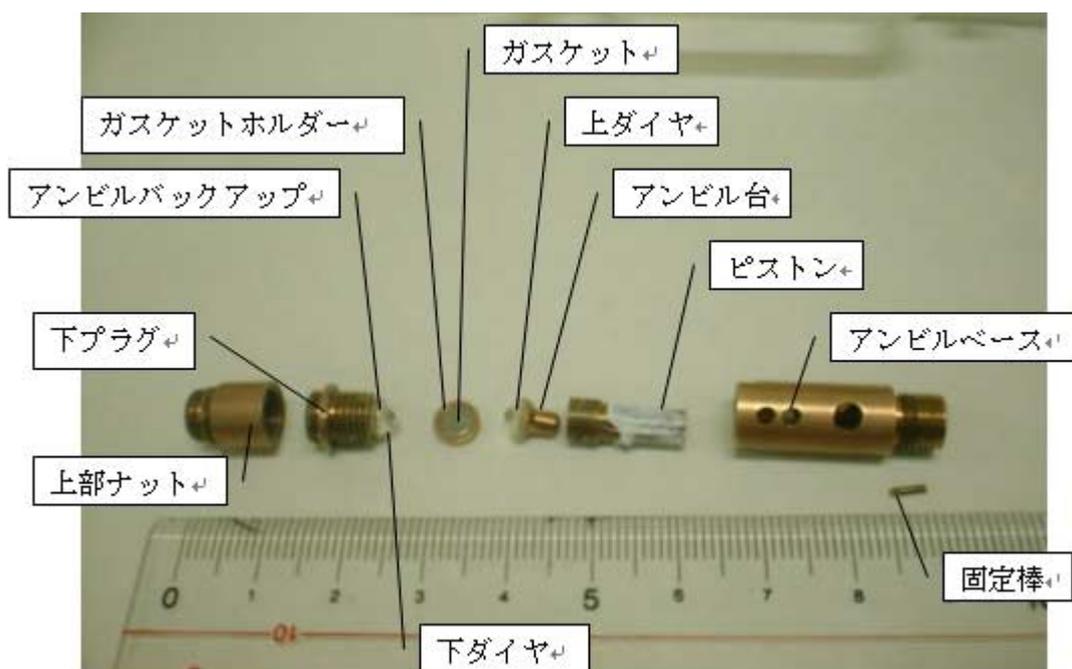


図 3 SQUID 磁束計対応型 DAC(分解図)

ii ダイヤモンド

ダイヤはキュレット面 1.1mm をつけた。ダイヤは単結晶であるため、へき開性がある。ダイヤどうしが斜めにぶつかった状態で押されると、ダイヤはいとも簡単にわけてしまう。また、ガスケットを使う場合でもダイヤどうしの平行度が悪いと、ガスケットが一方方向に流れて圧力を上げることができない。

二つのアンビル面をいかに厳密に平行にし、かつ高圧下でもどれを保持できるか、また二つのアンビルの位置をぴったり合わせることができるのか、この2点がDACの鍵である。

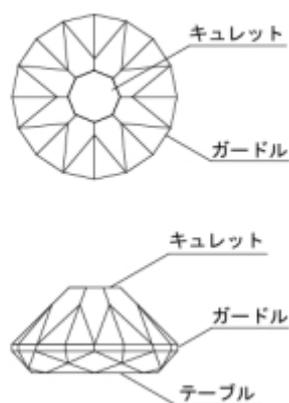


図 4 ダイヤモンドの各部分の名称

iii レバー式加圧装置

圧力装置はレバー式加圧法を用い、ねじを回すことによってDACに圧力をかける。レバーを長くすることで小さな力で加圧することができる。さらばね（ベルビルワッシャー）の組み合わせ方を変えれば、その力も調整できる。

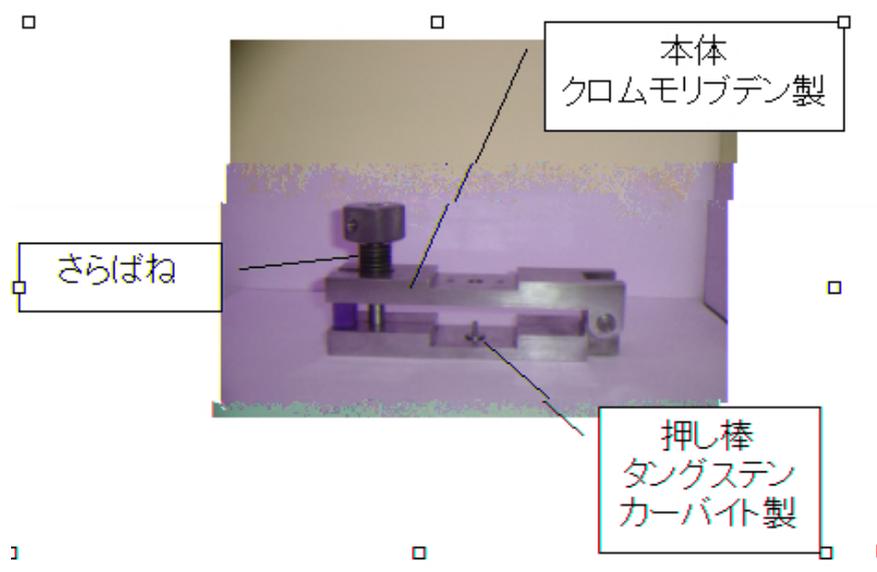


図 5 レバー式加圧装置（DACホルダー）

iv 顕微鏡

オリンパス製 BX - 5 1 を用いて測定を行った。ハロゲンランプで DAC のセッティングを行い、水銀ランプからの励起光により Ruby 蛍光を観測できる。また、試料内部はパソコン画面やテレビ画面でリアルタイムに観測できる。



図 6 光学顕微鏡 BX-51

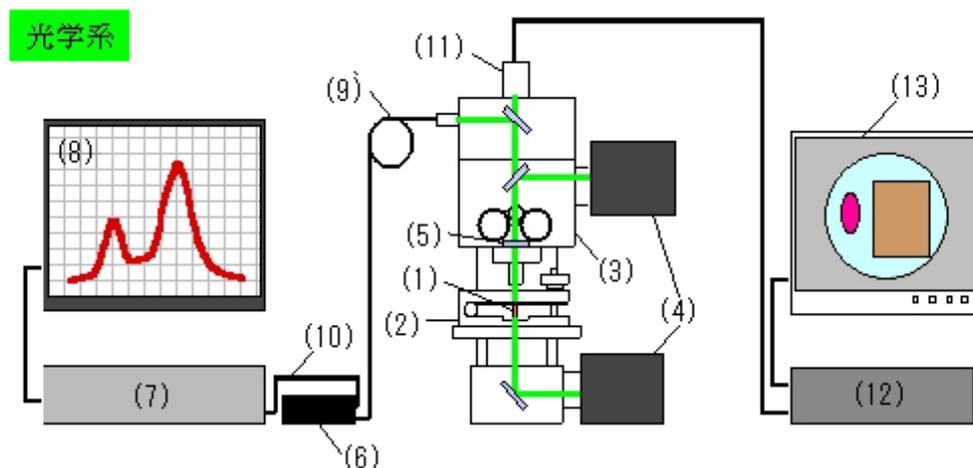


図. 光学系システム模式図

- (1)DAC (2)加圧装置(DACホルダー) (3)光学顕微鏡 (4)光源(Hgランプ、ハロゲンランプ) (5)フィルター (6)分光器 (7)パソコン (8)パソコンモニター (9)光ファイバーケーブル (10)USBケーブル (11)CCDカメラ (12)ビデオテープレコーダー (13)ビデオモニター

使用とシステムは巻末試料を参考されたい。

図 7 光学系システム

v ルビー蛍光

Ruby 蛍光シフト法

DAC の実験では圧力を決めるのに、試料部に Ruby を共に入れておき、その蛍光の圧力シフトを用いる Ruby 蛍光シフト法が一般的である。

ルビーの蛍光線は発光強度が強く、波長が圧力とともに長波長側に变化する。

圧力変化と波長シフトの関係は、次式のようになることが知られている。

$$P(\text{GPa}) = 2.740 \times (\text{nm}) \quad (<19.5\text{GPa})$$

(: 加圧による蛍光線のシフト量)

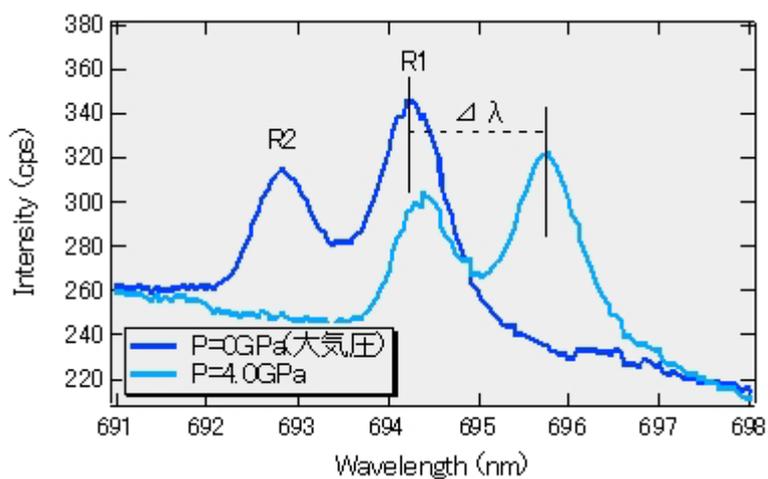


図 8 圧力によるルビー蛍光のシフトの様子

ルビー蛍光のデータを処理するため、分光器オペレーティングソフトウェア「OOIBase32」を用いた。

Integ.Time 分光器の露光時間を表し、カメラで言えば、シャッター速度に似ている。露光時間を長くするほど、検出器が入射する光子を長い時間見ることになる。強度が弱すぎる場合にはこの値を大きくし、強すぎる場合にはこの値を小さくする。

Average スペクトルの積算回数を表す。この値が大きいほど信号/ノイズ比(S/N比)が向上する。

Boxcar スペクトル全体にわたる平均化処理の幅を指定する。例えば、このフィールドに5を入力した場合は、注目するデータポイントの左右各5ポイントを加えた値から平均値を計算する。この値を大きくするほどスペクトルが滑らかになり、S/N比が向上するが、一方で値を大きくしすぎると分解能が低下します。

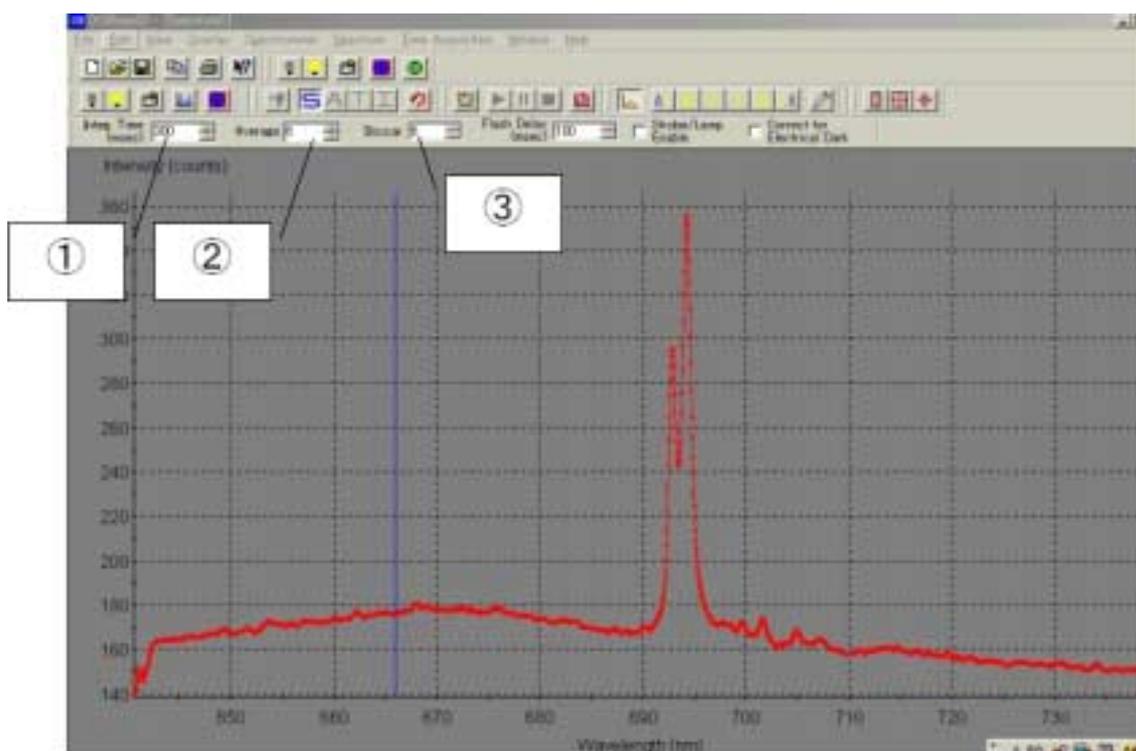


図 9 OOIBase32

3 測定マニュアル

- i アンピルの取り外し(ダイヤモンドを取り替える必要がないときは へ)

手順のあらまし

測定の目的によってダイヤモンドのサイズを選ぶ。取り替える必要があるときは、上ダイヤをアンビル台、アンビルバックアップから取り外す。

シャーレの中にアセトンアンビル台がかぶるくらい注ぎ、5分間、超音波洗浄を行う。実体顕微鏡を見ながら接着剤を剃刀の刃でそぎ落とし、アンビル台から上ダイヤを取り外す。残った接着剤をピンセット、キムワイブ(補足1参照)で除去する。同様にアンビルバックアップからも下ダイヤを外す。

- ii アンピルの固定

手順のあらまし

上ダイヤをアンビル台、下ダイヤをアンビルバックアップにそれぞれ取り付け。

アンビル台はピストンの中に入れ、ピストンの3本のねじを締める。アンビル位置調整器を用いて、アンビル台と上ダイヤモンドを固定する。顕微鏡で見ながら、アンビル台中央の穴とキュレットの中心が一致するようにアンビル台の位置を調整する。

上ダイヤをアンビル台に接着剤(補足2)で固定する。後にアンビルベースに入れるため、接着剤は上ダイヤのガードル部分にはみ出さないようにする。接着剤を完全に乾燥させる。同様にアンビルバックアップと下ダイヤを固定する。

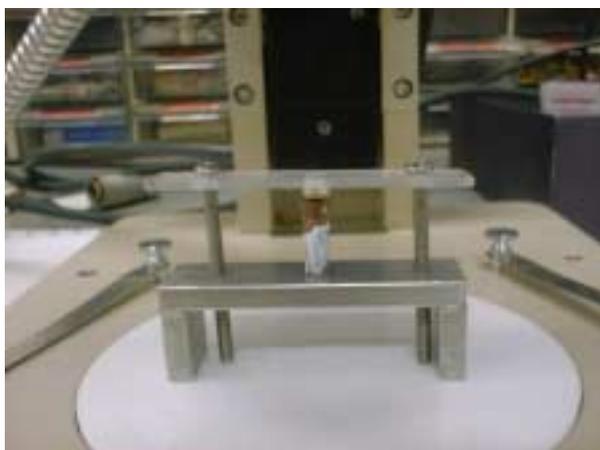


図 10 アンビル位置調整器

ピストンとアンビルベースがずれないように、ピストン部分にテフロンテープを巻く。ピストンの底は針で突付き、穴を開ける。

アンビルベースの中にピストンを最後まで押し入れ、固定棒で固定する。

キュレット面を顕微鏡で見ながら、塵一つ残らぬよう(技術が必要)キムワイプで磨く。アンビルバックアップと下プラグをねじで固定する。同様にキュレット面を顕微鏡で見ながら、塵一つ残らぬようキムワイプで磨く。

補足1 キムワイプについて

キムワイプを 5mm 四方ぐらいに切ったものをたくさん用意しておく。このキムワイプ小片を適当な大きさに（切り口が内側になるように）折り畳んで、ピンセットではさむ。顕微鏡でダイヤの表面を見ながら、このキムワイプ小片をアセトンで湿らせてクリーニングする。きれいにするには、頻繁にキムワイプを取り替え、仕上げに乾拭きする。

補足2 接着剤について

ダイヤを受け皿に固定する際は、エポキシ系の 10 分間硬化接着剤（2 成分混合型）を使用した。より強度に固定したい場合は 12 時間硬化タイプを使っても良い。しかし、この接着剤は温度変化には弱く、サンプリングや測定のためにセルを冷却する場合には、あまり適さない。ダイヤの固定には、スタイクキャストという熱膨張率の小さい接着剤を使う。もともと、高温用（180 ぐらいまで）として市販されているが、クライオスタットでの低温実験用としても良く使われる。

iii 中心と平行の調整

手順のあらまし

光学顕微鏡 BX-51 を用いて、中心と平行が合っている条件を満たすよう調整する。(技術が必要)中心と平行があっていない状態で圧力をかけると、ダイヤは容易に割れてしまう。

中心と平行が合っているための条件を以下に示す。

条件1 上下ダイヤの調節(写真が必要)

条件2 干渉縞をなくす。

条件3 ピストンを一度下げても、もう一度干渉縞がないか確かめる。

アンビルベース内のピストンの3本のねじをアンビルベース側面の穴から、ねじ回して緩める。上部ナットをアンビルベースに取り付けることによってピストンを上昇させ、上ダイヤと下ダイヤを接触させる。前述の下ダイヤを上ダイヤに近づける操作と違って、上部ダイヤを下部ダイヤに近づけるときは平行移動なので接触させてよい。

DAC を顕微鏡 BX - 51 に上部ナットを下にして固定し、下からハロゲン光を当てる。ハロゲン光の強さは目を傷めぬよう、弱い光に調節する。

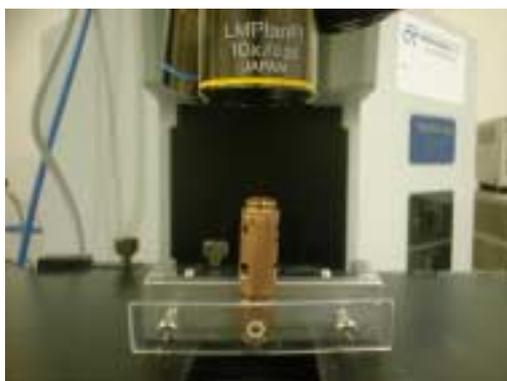


図 11 顕微鏡で観察する様子

上下ダイヤが合っているか確認する。上下ダイヤがずれているときは、DAC 自身を指で軽くたたく。

上下ダイヤモンドが合ったら、次は干渉縞をなくす作業をする。顕微鏡を覗きながら上部ナット締め、さらに上ダイヤモンドと下ダイヤを接触させる。ピストンの3本のねじは緩んでいるため、ダイヤ同士が接触することによって、2つのキュレット面が平行になる。2つのキュレット面が平行になったかどうかは、干渉縞をだんだん少なくなる様子で判断できる。(技術が必要)

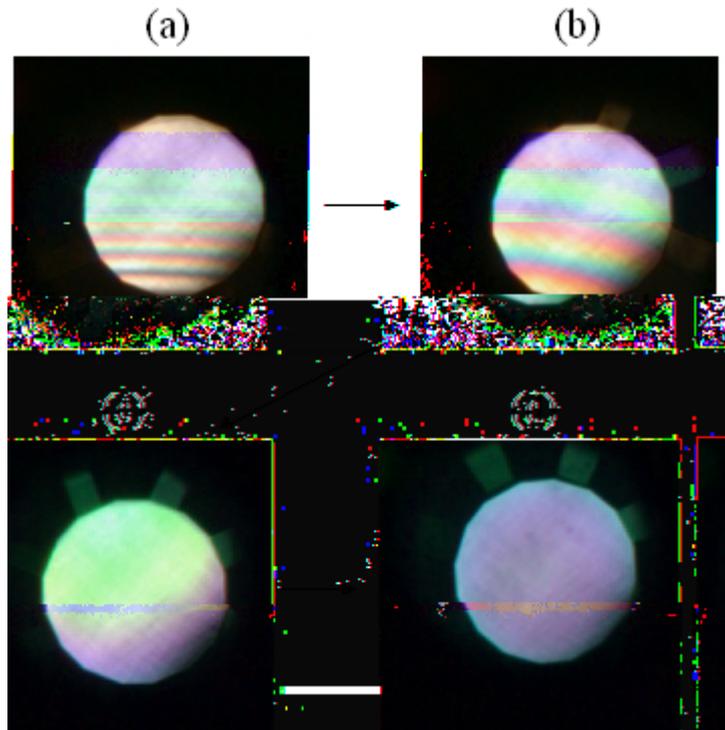


図 12 だんだん干渉縞が消えていく様子

- (a) アンビル同士が近づき、干渉縞が見え始めている。しかし、まだ、干渉縞の間隔が狭く、平行度が合っていない。
- (b) 少し、干渉縞の間隔が広がり始める。
- (c) だいぶ、平行度が合ってきた。
- (d) 干渉縞が広がり、1色になり、これで、平行度がほぼ合った。

一度ではなかなかうまくいかないため、上部ナットを繰り返し上下させたり、ピストンをアンベルベース側面の穴からドライバーを使って下ろしたりして、干渉縞をなくす。

干渉縞がなくなったら、ピストン 3 本のねじを適当に締め(技術が必要)、ピストンを一度下げても、もう一度干渉縞がないか確かめる。

iv ガスケットの製作

研究室で使用しているガスケットは、ステンレス製と銅ベリリウム製の 2 種類あり、サイズも直径 4.0mm、5.0mm の 2 種類ある。ステンレスの方が硬く高圧実験に向いているが、放電加工機で円を削り貫くので、作るのに時間がかかる。5mm 銅ベリリウムは高橋研究室の好意で打ち抜き器を貸してもらえるため、迅速に大量生産できる。

手順のあらまし

放電加工機で 4.0mm または、 5.0mm の円板を作り、中心に試料空間の穴を開ける。

ステンレス製のガスケットは放電加工機を用いて作製する。放電加工機の詳しい使い方は別著「放電加工機マニュアル」を参照されたい。



図 13 放電加工機

真鍮の台に銀ペーストで適当な大きさのステンレス版を貼り付ける。
その後、打ち抜きたいサイズにあった銅管を取り付け、打ち抜く。
打ち抜いたガスケットはやすりで丸く整える。



図 14 放電加工機で打ち抜く様子

エンドミルをボール盤に取り付け、円板を固定するための溝を作る。
できた溝に円板をはめ込み、 0.3 ~ mm の穴を空ける。
穴のバリやカスをとる。



図 15 ボール盤

v 空押し

ガスケットの厚さが薄ければ薄いほど、試料を入れる穴が小さければ小さいほど高い圧力を出すことができる。しかし、薄すぎればガスケット素材は加重に耐えられないし、穴が小さすぎれば、試料の量は少なくなり、物性測定は困難さを増す。

そこで、一つの方法として、厚めのガスケットを使い、最初にガスケットだけを空押しする方法がある。空押しすることによって、穴の変形を抑えるのに十分なサイドサポートが得られる。

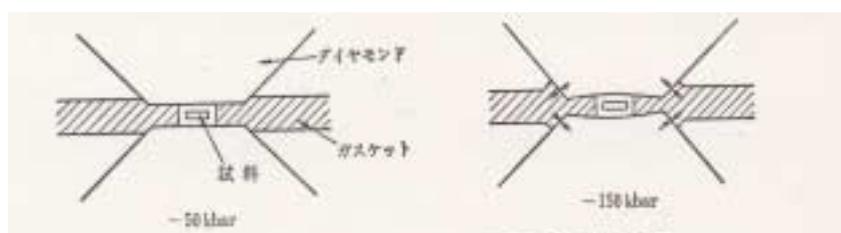


図 16 ダイヤモンドアンビルとガスケットの変形

手順のあらまし

アンビルベース内にガスケットホルダーをセットし、空押しする。

下プラグを入れる際にダイヤが傷つかぬよう上部ナットを下げ、上ダイヤを下げる。

ガスケットをガスケットホルダーに入れ、ガスケットホルダーをアンビルベースの中に入れる。顕微鏡で穴がキュレット面の真ん中に位置しているか確認する。ずれていたらガスケットホルダーを回転して調節できることがある。

同じ位置で本押しするために、アンビルベースに対してのガスケットホルダーの位置を傷等で記録しておく。

穴に対して 1 / 3 程度のルビーを入れ、アンビルベースの横穴から注射器で圧力媒体(水)をいれる。

レバー式加圧装置で 2 GPa 程度空押しする。圧力がかかっているかどうかは、OOIBase32 で蛍光線の波長を観測する。OOIBase の各パラメータは以下に示すとおりである。

Integ.Time	500
Average	5
Boxcar	5

ガスケットの穴が空押しによって小さくなり、測定困難のときは、以下の作業をする。

ガスケットを取り出し、空押しによって縮んだ穴を手でドリル歯を回し、0.3mm の穴を開けなおす。アンビルベースに記録していた位置にガスケットを入れる。

vi 本押し

手順のあらまし

サンプルをガスケットに入れ、本押しする。

下プラグを外し、ピストンを少し下げる。成形したサンプルを顕微鏡で覗きながら、アンビルベースの横穴からガスケットに入れる。適当な大きさのルビーを入れ、注射器で圧力媒体(水、メタノール、エタノール混合液(体積比 4 : 1))を入れる。圧力媒体が蒸発しないうちに、下プラグを締めた後、上部ナットを締め、圧力媒体を試料空間に閉じ込める。

レバー式加圧装置で目的の圧力をかけ、OOIBase32 で蛍光線の波長を観測する。OOIBase の各パラメータは空押しするときと同じである。

4 謝辞

5 参考文献

谷口芳隆 SQUID 磁束計対応型ダイヤモンドアンビルセル (DAC) の開発および DAC を用いた一軸応力発生手法とその評価 2003

八木健彦 岩波講座極限技術 2 超高圧の世界 2002

箕村 茂 超高圧 共立出版 1988

