

## 実験装置の管理と周辺の小物作成

宮島瑞樹<sup>#A)</sup>, 松尾純一<sup>A)</sup>

<sup>A)</sup>自然科学研究機構 分子科学研究所

### 概要

私の管理している実験装置では、温度や磁場を変化させた際の物質の物性、構造変化を測定している。このとき、温度や磁場が正しい値でないと測定結果が意味をなさなくなってしまう。標準物質を用いて、温度、磁場のチェックのほか、温度の校正表を作成した。また、装置周りの小物を3DCADでデザインし、3Dプリンタを用いての作成も行っている。以上2点について報告する。

### 1. 管理装置

私はSQUID磁化測定装置MPMS、熱分析装置TG-DTA/DSC、粉末X線回折装置PXRDを主に管理している。これらの装置について馴染みのない人、全く知らない人も多くいると思われるので、ここで簡単に装置について紹介しておく。装置の詳細な原理、使用方法や装置の詳細なスペック、測定原理等は他文献を参照して欲しい[1-4]。

#### 1.1 SQUID 磁化測定装置 MPMS

Quantum Design社Magnetic Property Measurement System (MPMS)は、物質の磁化を測定する装置である。図1に示したような装置であり、装置内にコイルが巻いてあり、その中で試料を動かし、発生する起電力を測定する。SQUID (Superconducting QUantum Interference Device: 超伝導量子干渉素子) といった超伝導を利用した素子を搭載しており、精度良く磁化を測定することが可能である[2]。1.8~400 Kまでの温度変化、±7 T (テスラ) の磁場変化が可能となっている。磁化測定の他に、電気抵抗測定オプション(ETO)を利用することが可能で、低温、磁場下での電気抵抗測定が可能である[1]。

分子研機器センターでは現在、MPMS7, MPMS-XL7, MPMS3の3機が稼働している。



図1: MPMS3

#### 1.2 熱分析装置 TG-DTA/DSC

熱分析装置TG-DTAはTGとDTAの二つを同時に測定可能な装置となっている。TG (Thermogravimetry) は熱重量測定・熱天秤のことであり、温度変化による試料重量の変化を測定する。脱水、分解、気化などの質量減少が生じる反応の場合には下向きピーク、酸化などの質量増加が生じる反応の場合には重量の上向きピークが観測される。DTA (Differential Thermal Analysis) は示差熱分析のことであり、温度変化によるサンプルの温度とリファレンスの温度の差を測定する。試料に発熱反応が生じた場合には上向きピーク、吸熱反応が生じた場合には下向きピークが観測される[3]。

DSC (Differential Scanning Calorimetry) は示差走査熱量測定のことであり、温度変化によるサンプルとリファレンスの熱量変化の差を測定する。熱流速型と入力補償型とあるが、分子研の装置は熱流速型である。熱流速型は基本的には上記で説明したDTAと同じであるが、DSCでは測定した温度差から熱量に変換しているため、測定結果から直に相転移のエンタルピーや比熱を求めることができる[3]。

分子研の装置はRigakuの熱分析装置であり、測定容器(Panと呼ぶ)を装置内に自動で搬送ができるオートサンプルチェンジャー(ASC)がついている。通常は手動でPanを装置にセットするため、装置に負荷がかかったり、サンプルをこぼしてしまうなどのリスクを置くことは難しい。ASCを使用することで、事



図2: TG-DTA 8122

故を防げるだけでなく、毎回同じ位置に試料をセットすることが可能となっている。また、ASCのサンプルトレーは最大24サンプルまでセットできるようになっており、複数試料を測定する際には放置して測定ができる。

### 1.3 粉末 X 線回折装置 PXRD

粉末 X 線回折 (PXRD) 装置では、試料に X 線を当て、回折してきた X 線のパターンを測定する。反射配置では試料を平板のサンプルホルダーに詰めて、平らにならしておく。測定の結果、横軸に回折角  $2\theta$ 、縦軸に回折 X 線の強度のグラフが得られる。得られたデータを結晶構造のデータベースと照らし合わせることで、サンプルの同定が行える他、Rietveld 解析などの結晶構造解析を行うことで詳細な結晶構造まで調べることが可能である[4]。

分子研の Panalytical 社の XRD 装置 Empyrean では様々なオプションをつけることが可能な装置であり、HTK1200N といった加熱ユニットを使用することで 1200 °C までの温度変化測定が可能となっている[1]。

## 2. 標準試料を用いた温度・磁場の確認

各装置で温度や磁場を変化させた際の物質の物性、構造変化を測定している。このとき、温度や磁場が正しい値でないと測定結果が意味をなさなくなってしまう。定期的に標準物質を用いて、温度、磁場のチェックを行い、校正表を作成した。

### 2.1 MPMS の温度・磁場

MPMS では低温の確認のために、インジウム (In)、スズ (Sn)、鉛 (Pb) の超伝導転移温度 ( $T_C$ ) を利用している。In, Sn の  $T_C$  は約 3.2 K, 3.7 K のため、液体ヘリウム 4.2 K 以下の温度の確認ができる。磁場の確認には標準物質のパラジウム (Pd) の磁場変化測定を行い、磁化の傾きから正常な磁場がかかっているかを確認している。現在は直っているが、定期的な確認により、磁場の値が設定値よりも 10 Oe (エルステッド) 小さくなっている不具合を発見できた。

### 2.2 TG-DTA/DSC の温度

熱分析装置では定期的にブランクとアルミ pan の測定によるバックグラウンドの確認のほか、In, Sn, Pb の標準試料の融点測定を行っている。こちらの解析は非常に簡単で、測定データを Rigaku のソフトウェア上で解析することで、融点と融解エンタルピーを求めることができる。基本的には担当者が測定しているが、ユーザーが気になった際に測定できるようにも用意している。

### 2.3 PXRD 加熱ユニット HTK1200N

加熱ユニット HTK1200N の反射配置では XRD ステージごと加熱するため、熱膨張によってステージ位置 (高さ Z) が動き試料位置にズレが生じる。試料位置を補正しないと測定結果の  $2\theta$  が変わってしまい、構造解析の際に問題となる。Z が何°Cで初期位置から何 mm 移動するかのテーブルがマニュアルやソ

フトウェアに載っているものの、マニュアルの値とソフトウェアの値が一致していなかった。どちらが正しいのか確認するため、Z の位置の温度変化測定を室温から 1200 °C まで 50 °C ごとに行った。結果を図 3 に示した。図中の赤丸が測定結果、青四角はソフトウェアに登録されている値、緑菱形はマニュアルに記載されている値をプロットしたものである。ソフトウェアに登録されている値を用いていけば、600 °C 以下ではさほど問題にはならないかもしれないが、1000 °C では 0.1 mm と差が大きくなっており解析に影響する。幸い、Z の補正のテーブルはユーザーでも作成することができたため、実測した移動分を補正值に登録した。

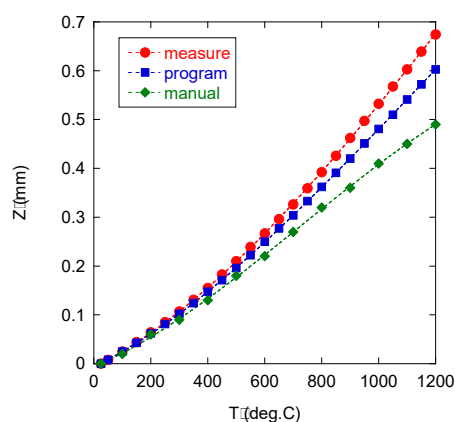


図 3 : ステージの位置 Z の温度変化

設定温度  $T_p$  と実際の試料の温度の差がどの程度あるかをいくつかの標準試料を用いて確認を行った。いずれも昇温測定で行った。本実験では低温相が消える温度を  $T_{XRD}$  として定義した。代表として  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の測定結果を図 4 に示す。図 4 では 722 °C で  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の低温相のピークが消えているため、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  では  $T_{XRD} = 722$  °C とした。なお、変化後の XRD パターンが相転移後の XRD パターンと一致することを PDF (Powder Diffraction File) のデータベースを利用して確認した。それぞれの試料の文献値の相転移温度  $T_{Ref}$ ,  $T_{XRD}$  及び差分 ( $T_{Ref} - T_{XRD}$ ) =  $\Delta T$  をまとめて表 1 に示す。いずれの試料でも  $\Delta T > 0$  つまり  $T_{Ref}$  よりも低い温度で相転移が観測されていることが分かった。図 5 に  $T_p$  に対して  $\Delta T$  をプロットしたグラフを示す。ざっくりと線型に引いて現状はこれを温度の校正に用いている。1000 °C 付近については今後適した試料で確認する予定である。他の温度域についても再度測定してもう少し詰めた温度校正表を作成したい。

表 : 各試料の  $T_{Ref}$ ,  $T_{XRD}$ ,  $\Delta T$

試料	$T_{Ref}$ (°C)	$T_{XRD}$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
$\text{KNO}_3$	128	128	0
$\text{RbNO}_3$	166	164	2
$\text{RbNO}_3$	222	220	2

CsCl	476	474	2
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	584	582	2
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	727	722	5

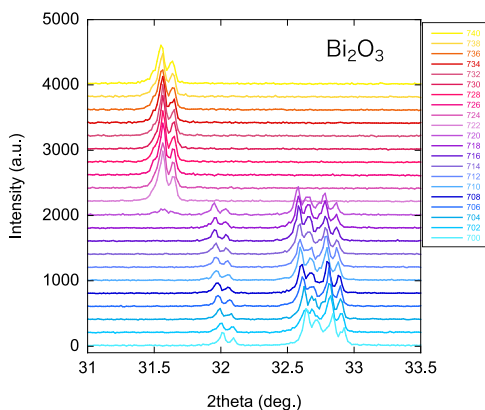


図4: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の XRD パターンの温度変化

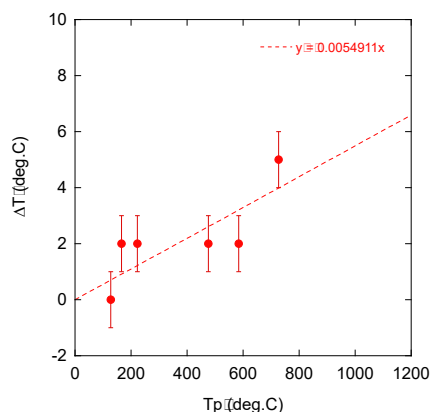


図5: 各設定温度  $T_p$  における  $\Delta T$

### 3. 3D プリンタで作成した小物

3D CAD ソフトの Solid works を使用して 3D モデルを作成し、その STL データを 3D プリンタにて出力している。3D プリンタでの出力には装置開発室の松尾氏にはいつも協力いただいている。FDM (Fused Deposition Modeling) 方式と光造形型の 3D プリンタを使用している[5]。FDM 方式では PLA (Polylactide) を素材として、光造形型では紫外線硬化樹脂を素材として使用している。光造形型では透明なものが作成できるが、精度が FDM には劣るため、精度が必要なものの作成には向かない。

#### 3.1 TG-DTA/DSC フタ

TG-DTA/DSC の ASC のトレーについているゴミよけの蓋には持ち手のために、穴が 2 つ空いており、待機中に片方の穴からゴミが入ってしまいそうであったので自作を試みた。蓋をした状態で、中身が見えるようにしたかったので透明な樹脂で作成を依頼した。通常、透明樹脂で出力しただけでは、すりガラスのようになってしまうと松尾氏から教えていただき、

解決方法として透明化処理（出力後に上からレジンを塗り再硬化させる）を提案いただき、試したところ、蓋をした状態で試料の状態がわかる程度に透明になった（図6右）[6]。また、自作のものではピスコ等のチューブを取り付けられるように、φ6mm の管を蓋につけている。ここから窒素等の不活性ガスを流すことで、トレーの待機中に酸素、水分との反応を多少は遅らせることが可能となっている。

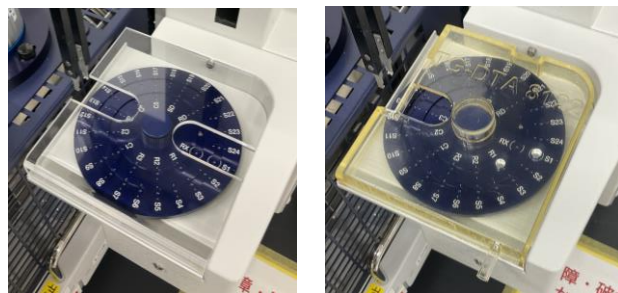


図6: 試料自動交換機 蓋 (左: 正規品, 右: 自作)

#### 3.2 MPMS3 の試料位置合わせ治具

図1のMPMS3の試料位置を調整する治具を作成した。ストローにアダプターを取り付けるため、アダプターの差し込み具合によって、試料位置が変わってしまうため、アダプターを取り付けてから調整できるようにデザインした。



図7: MPMS3 試料位置合わせ治具

#### 3.3 MPMS3 ETO チェックボックス, パーツ

ETO のサンプルホルダーに試料を取り付けて、端子づけを行った後に、導通が取れているかのチェックや電気抵抗を確認するためのチェックボックスを作成した。試料の周りは狭いため、直に確認すると断線させてしまう恐れがある。端子等は別途購入して取り付けているが、チェックボックスの箱は3Dプリンタで作成することでサイズとデザインを思った通りの形に作成できた。

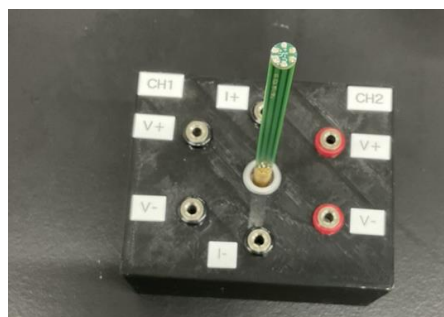


図8: ETO チェックボックス

## 6. まとめ

今回、技術研究会を機にまとめてみると、測定し直したい箇所や、3Dプリンタで作成したものについても改良の余地がまだまだあると感じる点が多々あった。今回振り返る良い機会になった。

## 参考文献

- [1] 分子研 機器センターたより No. 15
- [2] 丸善 実験化学講座 電気物性 磁気物性
- [3] 丸善 熱量測定・熱分析ハンドブック
- [4] 朝倉書店 粉末X線解析の実際
- [5] 分子研装置開発室 3D 工作室 HP <http://3dp.ims.ac.jp>
- [6] 令和5年度 KEK 技術研究会 P-2-5 松尾純一