

高圧下の電子スペクトル測定とX線回折実験

電気・情報系（電気電子工学科） 林 純一

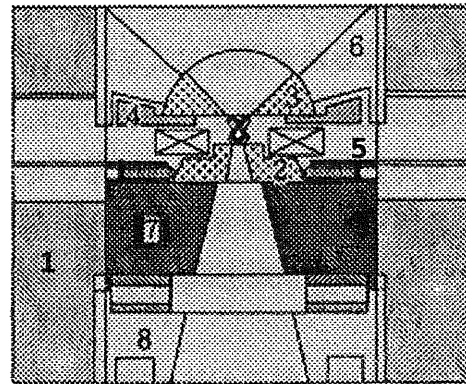
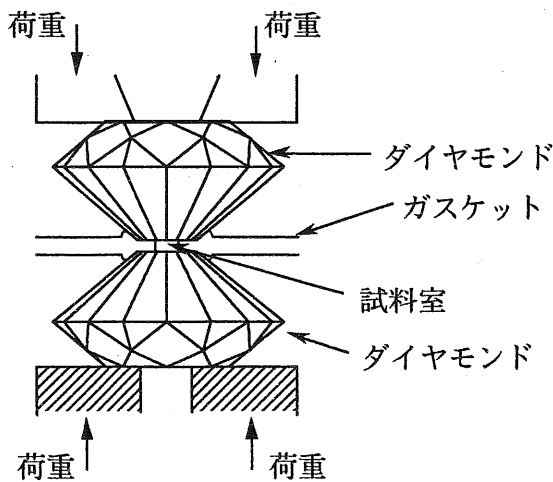
1 緒 言

高圧を発生させるために過去には巨大なプレス機を使用してタングステンカーバイト等のアンビルの内部に10GPa程度の圧力を発生させて、光源や検出器を狭い隙間に挿入するなど困難な制約の中で物性測定が行われていた。それに比べて小型な高圧発生装置であるダイヤモンドアンビルセルの普及により様々な物性測定装置に組み込まれ、高圧下の実験が容易に出来るようになった。特にダイヤモンドがX線や可視光に対して透明なので、X線回折や吸収スペクトルなどの物性測定に適している。本技術報告ではこれまでに習得したX線回折実験と吸収スペクトル測定実験について述べる。

2 実 験

2. 1 ダイヤモンドアンビルセルの構造

ダイヤモンドアンビルセルはアンビルの数を2つとし、上下方向からの一軸性圧縮を行う装置で対向アンビル型高圧装置の一つである。この装置の特徴は高圧発生部の構造が単純であり、圧力の等方性は低いものの、自然界のなかで最も硬い材料を用いることにより、非常に高い圧力を容易に発生できることである。図1にダイヤモンドアンビルセルの構造の概略図を示す。この方式はBassettらによって開発されたものを更に改良したもので、一方のダイヤモンドが超合金製の半球型台座の上に固定され、他方のダイヤモンドは図の下方にあるグランドナットを回転することによって前進する可動ピストンに固定されている。半球型台座は向かい合うアンビル面の傾きを調整して平行性を実現する。他方



1: DAC本体 2: 下部台座 3: 上部台座 4: 平行度調整用L型ネジ 5: 下部台座移動ネジ 6: DAC上蓋 7: シリンダー 8: グランドナット

図1 ダイヤモンドアンビルセルの構造の概略図

の可動ピストンの台座にはアンビルをその面内で平行移動させる機能がついており、2つのアンビル面の中心が一致するようにするために用いられる。向かい合ったアンビルの間に厚さ0.1mm程度の硬い金属板で作られたガスケットが挟まれており、その中央には穴が開けてあって試料と圧力媒体が入られる。圧力媒体としてはエタノール・メタノールの混合液を用いる。これは10GPaにおいて固化するがそれ以上の圧力においても良質の固体媒体として作用する。グランドナットを回して圧力を加えるとガスケットの厚みが減少するとともに自身の変形によって穴の直径が小さくなり、試料室の体積が減少する。したがって試料は加圧軸の方向に加えてそれに直角な方向からも圧力を受けることになる。

実験に入る前にダイヤモンドアンビルセルはアライメントを行う。アンビルの中心位置調整と平行調整を行い、ガスケットの作製と試料室容積を確保してから試料と圧力媒体を封入する。

2. 2 加圧と圧力測定

本実験で使用したダイヤモンドアンビルセルはグランドナットを手動で回転させて、シリンダーが前進することによりアンビルに荷重をかける仕様である。安定して回転を制御するために、加減圧時にはウォームギア加圧治具（清水製作所製）をサンプリングに用いる顕微鏡上に設置して、試料表面の状態を観察しながら丁寧に回転を加える。

ダイヤモンドアンビルセルの圧力測定にはルビー蛍光法を用いている。ルビー蛍光法はルビー ($\text{Al}_2\text{O}_3:0.5\%\text{Cr}$) の R_1 蛍光線の圧力による長波長側へのシフトを基準として発生圧力を測定する。図2にルビー蛍光測定装置の光学図を示す。試料室内に同封したルビーの薄片を Ar イオンレーザーで励起して、対物レンズとフィルターを通して蛍光スペクトルを分光器に入射する。CCDで検出したスペクトルをPCで取り込み、図3のような蛍光スペクトルを得る。常圧下のルビーの蛍光スペクトルは693nm付近に2本のピークがあり、ソフトウェアで波形分離とカーブフィットを行い R_1 蛍光線の常圧に対するシフト量を計算し、圧力を決定する。ルビーの蛍光スペクトルと圧力の関係は近似式

$$P[\text{GPa}] = 2.74 \times (\Delta\lambda [\text{nm}]) \quad (1)$$

で与えられる。

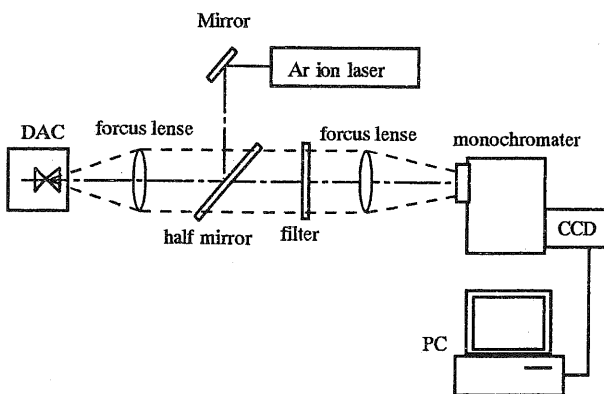


図2 ルビー蛍光スペクトル測定装置

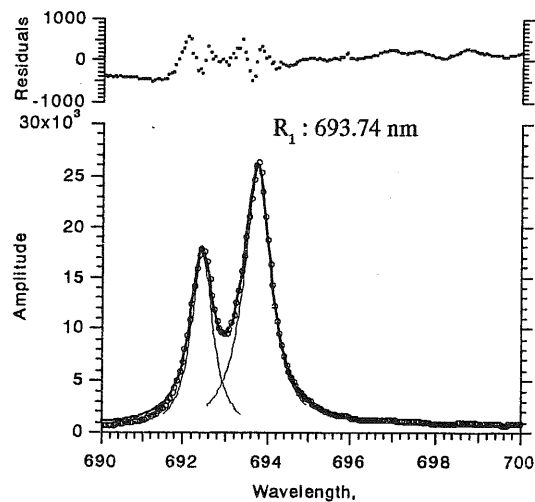


図3 ルビー蛍光スペクトル

2. 3 高圧下吸収スペクトル測定

連続スペクトルを持つ光が物質を透過するとき、その物質固有の波長で光が吸収され、透過光のスペクトルは吸収を受けた波長の所で強度が弱まったり零となる。この透過光のスペクトルを、吸収スペクトルという。吸収は原子または分子が、基底状態から励起状態へと遷移することによって起こる。物質が分子状態にあるとき多く現れるのが吸収帯で、ある区間に連続的な吸収が起きて帯状をなしているものである。吸収スペクトルは物質の化学構造によって定まるので、有機化合物の構造決定や電子状態を知る重要な手段となっている。

実験は本学電気電子工学科城谷研究室に設置している自記分光光度計にサファイヤアンビルセルを組み込んで測定した。このセルは前述のダイヤモンドアンビルセルのアンビルをサファイヤに変更したものである。アンビル先端径が1.5mmと大きく、発生圧力は低いものの低圧領域での微調整が容易になっている。自記分光光度計は、図4に示すように、光源、モノクロメータ、試料室、光検出器、増幅・制御装置、記録計で構成される。光源から出た光はモノクロメータによって単色光となり、ビームスプリッターによって2つの光束に分けられる。その一方は試料、もう一方は対象物を透過して光電子増倍管に達する。ランベルト・ベールの法則によれば、気体または溶液の濃度を c 、吸収層の厚さを d 、入射光強度を I_0 、透過光強度を I として、この法則は次式で表される。

$$I = I_0 \exp(-\epsilon cd) \quad (2)$$

ここで ϵ は吸光係数と呼ばれ、物質及び入射光の波長に依存する定数で、濃度には無関係な量である。 ϵ にはいろいろな表現があり c をモル濃度とし、常用対数を用いて

$$\log_{10}(I/I_0) = \epsilon cd = A \quad (3)$$

とした表現形式では、 ϵ をモル吸光係数または分子吸光係数という。また固体では式(2)の $\epsilon cd = kd$ とおき、 d をその固体の厚さとして k を吸収係数といい、 A を吸収指数 (Absorbance) と呼ばれている。

分光光度計は、波長を連続的に変えながら I_0 及び I を測定し、これに対する検知器の光電流を電気的に変換し、波数あるいは波数に対するスペクトルとして記録するものである。サンプルは真空蒸着によりアンビル表面に直接蒸着し、ガスケットと圧力媒体を封入して測定した。

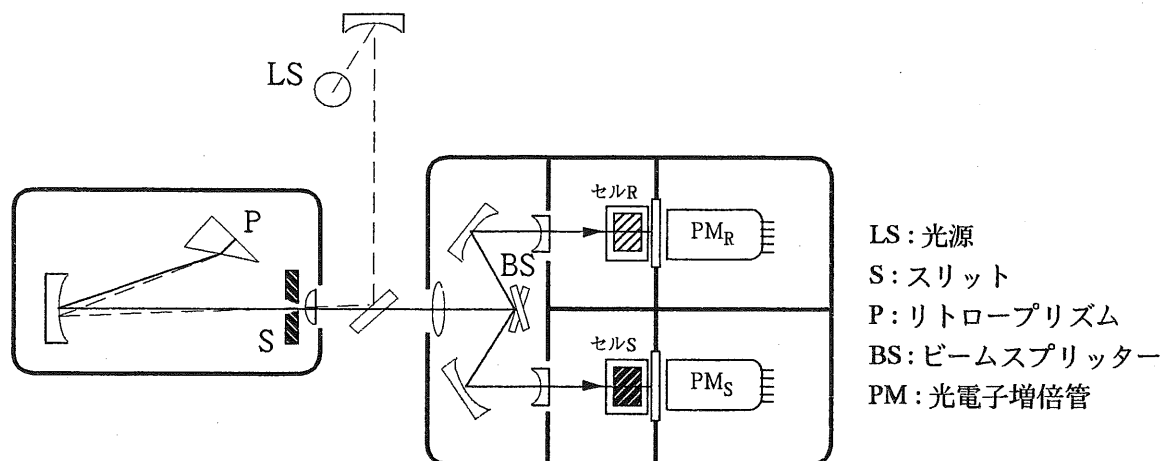


図4 自記分光光度計光学系概略図

2. 4 高圧下 X線回折実験

実験は物質構造科学研究所内の放射光実験施設で行った。本実験の X線は放射光から取り出した光源を 2 結晶モノクロメータで単色化し、水平、垂直各ミラーにより集光されている。図 5 に実験架台上の各部の配置図を示す。実験架台上の $\phi 0.08\text{mm}$ のピンホールコリメータに X線を通してビーム径を決定する。ゴニオメータに DAC を取り付け、X線ビームが DAC 内の試料位置を通るように調整する。ビームの入射位置を CCD カメラで観察して回折像はイメージングプレート (IP) で図 6 のような Debye-Scherrer-Ring として検出する。フィルム距離は Ag の回折像を同じく測定し、格子定数から距離を計算する。IP は蛍光体膜を用いた 2 次元の検出器で、X線などの回折像を照射した IP は専用の読み取り機で検出し、解析ソフトにより回折線の積分強度と回折角を計算する。

本実験で使用したダイヤモンドアンビルセルはダイヤモンドの先端径は 0.5mm のもの、ガスケットは T301 ステンレスを使用した。ガスケット厚は 0.06mm で、その中心に放電加工機により直径 0.15mm の穴を開けて使用した。高圧実験試料には $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$ を用いた。2 元系希土類リン化合物 CeP は 25GPa 以上で構造相転移を起こすことがわかっているため、この 3 元系金属リン化合物 $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$ をサンプリングして、常圧から約 34GPa まで 5GPa 程度の間隔で加圧し X線回折実験を行った。

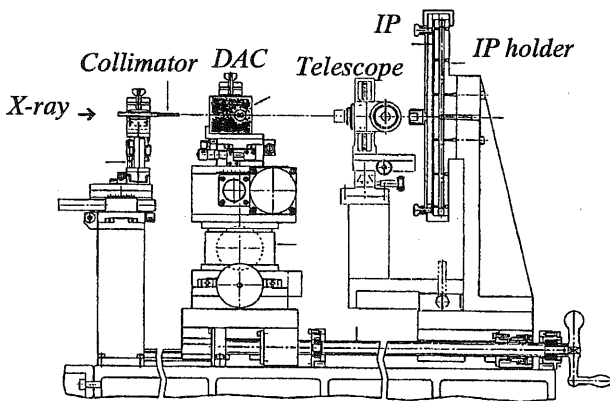


図 5 IP-DAC X線回折装置図

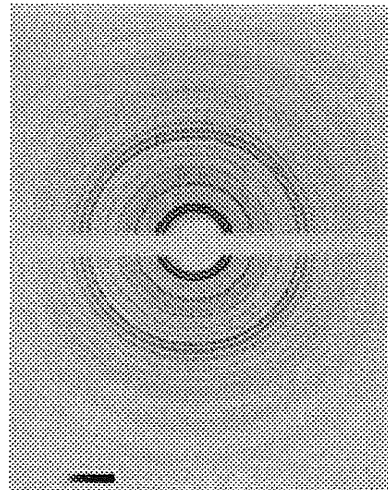


図 6 イメージングプレートに照射した X線回折線像

3 結果及び考察

高圧下の吸収スペクトルの測定に使用した試料は、白金・ジフェニルグリオキシム $\text{Pt}(\text{dpg})_2$ という金属錯体で、圧力による吸収スペクトルシフトが起こる。常圧から 1.24GPa の間で色が赤・緑・オレンジと変化することが既に研究されており、本装置で再現できるかどうかを試験した。測定波長は $200\text{nm} \sim 900\text{nm}$ の範囲で、圧力範囲はサファイヤアンビルを用いて 1GPa 程度まで加圧した。図 7 に $\text{Pt}(\text{dpg})_2$ の吸収スペクトルを示す。最も長波長側のピークが d-p 遷移によるもので圧力の上昇とともに長波長側にシフトすることが観測された。実験でサファイヤアンビルを用いたのは現在の自記分光光度計の光学系が試料室直径に対して集光されていないので、アンビル先端径の大きなサファイヤアンビルで回

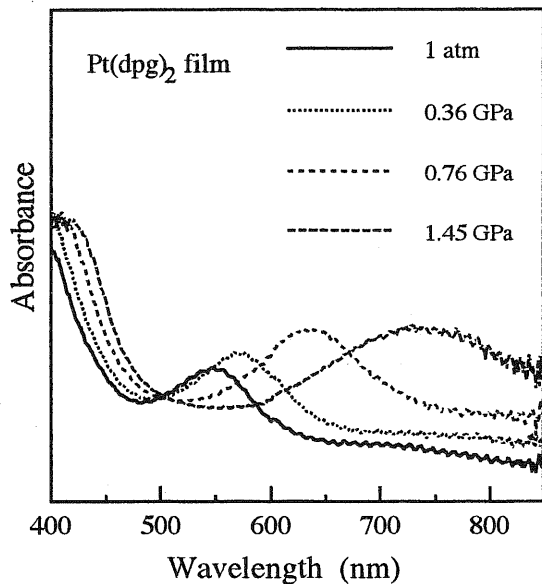


図 7 Pt(dpg)₂の吸収スペクトルの圧力依存性

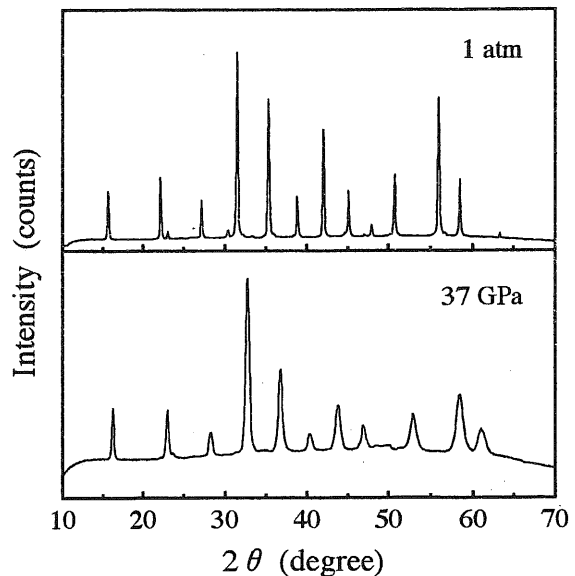


図 8 CeRu₄P₁₂のX線回折パターン

折や干渉が起こるのを軽減している。

次にCeRu₄P₁₂の高圧下のX線回折実験の常圧時と37GPa時の場合の高圧下のX線回折パターンを図8に示す。各測定での回折線には殆ど変化がなく、格子定数と単位胞体積は常圧時 $a = 7.9395 \text{ \AA}$, $V = 500.4671 \text{ \AA}^3$ 、37GPa時 $a = 7.6357 \text{ \AA}$, $V = 445.1836 \text{ \AA}^3$ で常圧の状態に比べて体積が10%程度に減少しているが相転移などは見られなかった。

4 結 語

ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧下の電子物性の測定には、微小な試料からの出力を集光して検出するような顕微測光システムを構築することが望ましい。またルビー蛍光法による圧力の決定にも、顕微測光システムを用いることにより試料室内の圧力分布などの評価ができるようになる。今後は顕微鏡と光源や検出器を組み合わせる顕微測光システムを作製する予定である。高圧下のX線回折実験は、今回CeRu₄P₁₂とLaRu₄P₁₂、過去にPrRu₄P₁₂の実験を行った。これら3種の物質は希土類元素を置換したもので、実験結果を用いてリートベルト解析を行い高圧下での各原子の動きを同定する。希土類元素を置換したこれらの物質群は、超伝導や磁性、金属-半導体転移など多種の物性を示すので高圧下での構造解析は大変興味深い実験である。

参考文献

- A. Jayaraman; 「サイエンス」 6, 14, 70-81(1984).
 日本金属学会編; 「金属物性基礎講座 16 高圧現象」 アグネ技術センター, (1996).
 I. Shirovani et al.; 「J. Mater. Chem.」 1(6), 1041-1043(1991).
 安達隆文; 「博士学位論文, (総合研究大学院大学)」 (1997).