

低温高圧下における 単結晶 X 線回折実験技術の開発と適用

朝日孝尚*・守分聡史**・河村幸彦**・長谷部勝彦*

Single Crystal X-ray Diffraction Measurements at High Pressure and Low Temperature

Takanao Asahi*, Satoshi Moriwake**, Yukihiro Kawamura** and Katsuhiko Hasebe*

We have been developing experimental and data analysis techniques for single crystal X-ray diffraction measurements at high pressure and low temperature using 18kW X-ray generator, off-center type four-circle goniometer, He-gas cryostat and diamond anvil cell. Results for CsH_2PO_4 , which has pressure-induced antiferroelectric phase below 125K and above 0.33GPa, are presented.

1. はじめに

圧力は原子間の距離を変化させ、原子間相互作用を変化させるのに有効な手段である。圧力をかけることによって新しい状態を作り出してその性質を調べることもでき、圧力をかけない状態での相互作用について新たな知見を得ることも期待できる。

これまで我々の研究室ではダイヤモンドアンビルセル（以下DACと略記）を用いて、室温以上の温度で、約2 GPa以下の圧力範囲（1 GPa \approx 1 万気圧）における単結晶 X 線回折実験を行ってきた。その結果、 NH_4LiSO_4 、 Rb_2ZnBr_4 、 RbHSO_4 の室温高圧相の結晶構造を解析することができた。また、 Rb_2ZnBr_4 の不整合相における変調波数の温度圧力依存性を測定した。

平成12年5月23日付けで山口大学機器分析センターに研究開発部門が発足し、プロジェクト「高圧下の X 線回折強度の測定および解析技術の確立と誘電体の構造相転移の物理的機構解明への適用」が平成14年3月31日までの期限でスタートした。プロジェクトの期間中に $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ の室温高圧相の結晶構造解析¹⁾ や $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ の不整合相に

おける変調波数の温度圧力依存性の測定²⁾ を行ない発表した。ここでは、中心的な課題であった低温高圧下の単結晶 X 線回折実験に話題を絞って報告する。

低温高圧下の回折実験は装置の制約から研究例が少なく、試料としては粉末試料が用いられることが多い。近年、解析技術の進歩によって粉末回折データから多くの情報が得られるようになってきたものの、空間群の判別や超格子構造の観測なども単結晶試料ほど直接的には行なえない。また、低温高圧条件を作るために試料を取り囲んでいる様々な付属品からの散乱がノイズとなって解析を困難にする。そのため粉末試料では、ほとんどの場合、晶系の決定や格子定数の測定に留まっている。一方、単結晶試料については、透過能力が大きな中性子回折実験が主で、X 線回折実験の例は少ない。我々が専門とする誘電体分野においても、低温高圧下での単結晶試料による構造解析の報告は、Nelmesらによる KH_2PO_4 の研究³⁾ および Schuele and Thomas による CsH_2PO_4 の報告⁴⁾ のみで、いずれも中性子回折実験である。これに対して、我々は通常の実験室系における低温高圧

* 理学部自然情報科学科 Department of Physics, Biology and Informatics, Faculty of Science

** 理工学研究科 Graduate School of Science and Engineering

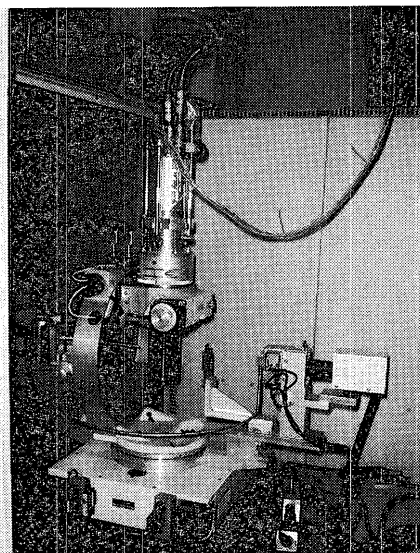


図1 オフセンター型極低温4軸回折装置

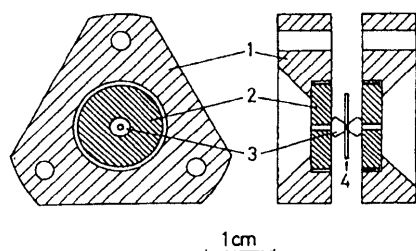


図2. DAC (1 : 支持板, 2 : ベリリウムディスク, 3 : ダイヤモンド, 4 : ガasket)

単結晶X線回折実験技術の開発を目指している。ここでは、平成13年12月現在の状況を報告する。

2. 実験装置

X線回折実験は機器分析センターに設置されているオフセンター型極低温4軸回折装置(図1)を用いて行なう。⁵⁾ 主要部は以下のものから構成されている。

- ①X線発生装置(マックサイエンス社製) : 最大出力60kV×300mA, 通常出力45kV×200mA, ターゲットMo
- ②オフセンター型4軸回折計(Huber社製, HUBER424+511.1)
- ③ヘリウム循環型クライオスタット(APD Cryogenics社製, DE-201) : 重量3kg, First Stage: 3.5W at 77K, Second Stage: 0.6W at 20K.

使用しているDACは、これまでの室温以上の実験⁶⁾で用いてきた東芝タンガロイ社製のMerrill-

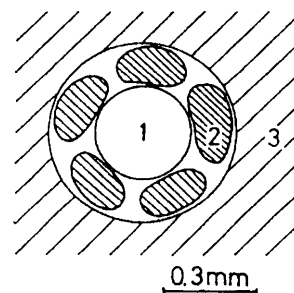


図3. 試料部 (1 : 試料, 2 : グラファイト, 3 : ガasket)

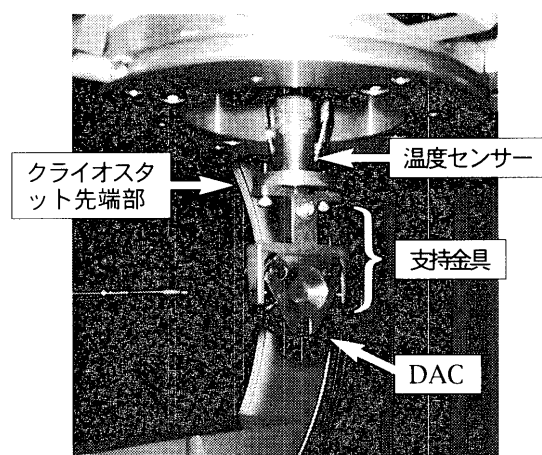


図4. コールドヘッドに支持金具とDACを取り付けたところ

Bassett型DAC(重量は約65g)である(図2参照)。薄い金属板(ガasketと呼ぶ)に小さい穴をあけて、その中に試料と圧力媒体を入れ、一対のダイヤモンドで両側から圧縮して高圧を発生させる。加圧は3組のボルトとナットを均等に締め付けて行なう。ダイヤモンドの先端は直径約1.0mmで、ガasketには、厚さ0.35mmのステンレス板に0.5mmφの穴を開けたものを使用している。試料は直径約0.25mm, 厚さ0.15~0.10mmの円板状に整形する。図3のように、試料をガasketの穴の中央に置き、そのまわりに圧力測定用のグラファイトを置く。圧力媒体は、試料や目標とする温度圧力に応じて灯油, フロリナート, ペンタン-アイソペンタン混合液, エタノール-メタノール混合液などを使い分ける。

DACをクライオスタットに取り付けるために銅製支持金具(図4)を作成した。圧力を調整する際に付け外しを繰り返しても位置がずれないように、遊びが少ないものを作った。取り付け位置の

再現性は±0.03mm以内である。

クライオスタットとDACの組み合わせでは、測定可能な範囲が大きく制限される。まず、クライオスタットは±40°以上傾けることができない。これは、回折計にかかる負荷が大きくなりすぎて、回折計を動かしているパルスモーターが脱調してしまうためである。また、DACの支持板とガスケットの部分はX線が透過できないという制限もある。そのため、互いにほぼ直交する3方向に切り出した3種類の試料を用いて測定を行なうことにした。さらに、それぞれの試料について強度測定した後、図3の紙面内で試料を約90°回転して強度測定を行ない、6セットのデータを合わせて結晶構造解析をすることにした。

3. データ解析用プログラム

3.1 吸収補正

DACを用いたX線強度測定に基づいて結晶構造解析をするには、通常の試料による吸収の補正だけでなく、ダイヤモンドとベリリウムによるX線の吸収補正が不可欠である。そこで、機器分析センターの4軸回折計 (Rigaku AFC-5R) 用のプログラムをオフセンター型極低温4軸回折装置用に、以下の3項目について書き直した。

- ①4軸角の正負がAFC-5RとHUBERではすべて逆に定義されている。
- ②空間に固定された直交座標系の定義で、鉛直上向きがz軸なのは共通しているが、X線の進行方向がAFC-5Rではy軸であるのに対し、HUBERではx軸と定義されている。
- ③クライオスタットにDACを取り付ける際には、DACの外側に熱輻射をシールドするためのアルミ蒸着キャプトンカバーを取り付け、さらにその外に真空を保持するための強化カーボンファイバー製カバーを取り付けるので、カバーによる吸収を補正できるようにする (カバーは3重まで補正可能)。

このプログラムでは結晶を細分し、その各部分について、入射X線と反射X線がカバー、ベリリウム、ダイヤモンドおよび試料を通過する経路の長さを計算して吸収を補正する。ベリリウムとダイヤモンドによる吸収によって強度は4~5割程度

に落ちている。

3.2 ブロック対角近似最小二乗法

X線の反射強度は試料の大きさや入射X線強度などによって変化するので、通常の構造解析では、測定強度にスケール因子をかけて計算値と合わせている。今の場合、実験装置の説明の最後に述べたように、測定可能範囲の狭さを補うため、合計6セットのデータを合わせて結晶構造解析を行なう。したがって、それぞれのデータセットに対して独立にスケール因子を調節できるように、ブロック対角近似最小二乗法プログラムを書き直した。

4. 実験および結果

4.1 ピークサーチ

ピークサーチは結晶を指定した角度範囲で連続的に回転してブラッグ反射を探す作業のことである。通常、15~20個程度の反射を見つけて4軸角を正確に測定し、そのデータから結晶の格子定数と方位を決めることができる。単結晶回折実験では、結晶を取り付けたときに最初に行なわなければならない。

ところが、実験を始めた頃には数時間で済むはずのピークサーチに10時間以上かかっていた。その原因は、ビームを絞るコリメータの太さ1mmφとピークサーチの角度範囲指定 $-40 \leq \phi \leq 40^\circ$ の関係にあった。この条件では、まず $\phi = -40^\circ$ で強度を測定して基準値とする。これに対して有意な強度の増大があると、ピークの可能性があるかと判断して、ピークを探し始める。しかし、ほとんどの場合、単に入射X線に対して $\phi = -40^\circ$ で大きく傾いていたガスケットの傾きがφ回転で小さくなり、入射X線から見たガスケットの穴の大きさが、見かけ上大きくなってバックグラウンドが増大したことによる偽物であった。更に悪いことに $\phi = +40^\circ$ 近くまでスキャンした後、ピークを探し始めたあたりに戻って同じことを繰り返すので、非常に時間がかかっていたという訳であった。

現在はφの角度範囲を $-30 \leq \phi \leq 30^\circ$ に狭め、ωとχは $8 \leq \omega \leq 30^\circ$ 、 $-38 \leq \chi \leq 38^\circ$ の角度範囲で領域分割法によってサーチを行なっている。

反射数25個を指定して、15個前後の反射を1時間半程度で探すことができる。格子定数の標準偏差が大きい場合は、数個の反射を手動で見つけて追加し、格子定数と方位を決めている。前述の CsH_2PO_4 について測定した結果、例えばa板試料について $a=7.916(7)$, $b=6.394(3)$, $c=4.876(2)\text{\AA}$, $\alpha=90.08(4)$, $\beta=107.69(4)$, $\gamma=89.97(6)^\circ$ を得ている。これに対して、文献値は $a=7.912(2)$, $b=6.383(1)$, $c=4.8802(8)\text{\AA}$, $\beta=107.73(2)^\circ$ である⁷⁾(単斜晶なので $\alpha=\gamma=90^\circ$)。上の例で格子定数aの標準偏差が他に比べて大きいのは、a板試料では指数hの大きな反射が測定できないためである。

4.2 表示温度と試料温度の差

クライオスタットの温度センサーは、コールドヘッド先端の少し上に付いている半導体センサー(図4参照)のみで、試料のすぐそばには温度センサーがない。そこで、半導体センサーの表示温度と試料温度の差を調べるために、チオ尿素 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ の不整合相を測定した。

チオ尿素は常温常圧では斜方晶の結晶であり、 $T_i=202\text{K}$ から $T_c=169\text{K}$ の間でc軸方向に原子配置の変調が起こる。この変調波の周期は、元の結晶構造の周期の整数倍でなく、「不整合相」を持つ物質として有名である。また、 T_c の直上数Kの温度範囲では9倍周期の整合相が現れる。チオ尿素は、変調波数の温度変化が詳しく調べられており、温度履歴が小さいので温度差のチェックをするのに適当な試料である。

まず、ガスケットのまわりに、銅の網線を巻いて支持金具にネジ止めして測定を行なった。その結果が、図5の「Cuカバーなし」のデータである。TiおよびTcに約12~17Kのずれがあった。特に、低温になるほど温度差が大きくなる傾向がある。そこで、X線が通る部分以外のDAC表面を0.5mm厚の銅板で覆ってみた。その結果が図5の「Cuカバーあり」のデータである。こちらは、温度のずれが約7Kでほぼ一定であり、依然として差があるものの、かなり改善されていることがわかる。

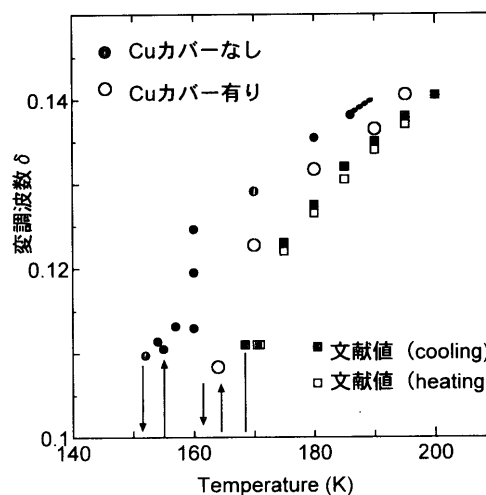


図5. 試料部 (1 : 試料, 2 : グラファイト, 3 : ガスケット)

4.3 強度測定

最初の試料として CsH_2PO_4 の強度測定を行なった。この物質は約0.33GPa以上、約125K以下の温度圧力領域で低温高压相が存在し、反強誘電性を示す。⁸⁾はじめに述べたように低温高压中性子回折実験が行なわれ、結晶構造が報告されているが、不思議なことに反強誘電相であるにもかかわらず極性の空間群 $P2_1$ で解析が行なわれている。反強誘電相ではa軸2倍の超格子構造を示すので相転移が明瞭にわかると期待されるだけでなく、結晶構造解析をやり直すことにも意味がある。

4.3.1 室温・1気圧の強度測定

まず、室温、1気圧における強度測定を行なった。グラファイトと圧力媒体を入れずに試料をDACにセットした。クライオスタットのカバーは、低温測定の時と同じようにすべて取り付けた。可動範囲の制限を緩和するために、a板、b板、c板試料を用意し、強度測定をしたあと、円板の面内で約 90° 回転して再び強度測定を行なった。測定条件は $2\theta \leq 55^\circ$, $-40 \leq \phi \leq 40^\circ$, $-40 \leq \chi \leq 40^\circ$, ω スキャン (スキャンスピード $10^\circ/\text{min}$)であった。DACの測定では、必ず ω スキャンで積分強度を測定する。ガスケットやベリリウムからの散乱がDebyeリング状にあるために、 $\theta-2\theta$ スキャンをすると偽のピークが現れてしまうからである。測定データは、試料、ダイヤモンドおよびベリリウムによる吸収補正をした。今の

表1. 室温・1気圧におけるCsH₂PO₄の強度測定と結晶構造解析（反射数とR因子）

試料	測定反射数	吸収補正後の 反射数	平均・選別後 の反射数	R _{int}	最小二乗法 の反射数	R 因子
a 板	198	123	88	0.0246	87	0.1005
a 板 90°	260	155	138	0.0832	135	0.1214
b 板	271	149	137	0.0243	135	0.0979
b 板 90°	287	153	111	0.0242	109	0.1131
c 板	362	213	142	0.0052	139	0.0590
c 板 90°	296	151	136	0.0240	134	0.0815

ところクライオスタットのカバーによる吸収の補正は行なっていない。等価反射の平均をとり、 $F > 2\sigma(F)$ で選別をした。

表1に反射の個数と解析結果のR因子を示す。吸収補正では、ガスケットの面法線に対して40°以上傾いて入射または、出射する反射を取り除いている。R_{int}は等価反射の一致の程度を表すもので、 $\sum |F_o - \langle F_o \rangle| / \sum F_o$ で定義される（ただし和は等価反射についてとる）。最小二乗法の計算では消衰効果が効いていると判断される数個の反射を取り除いた。各データセットについて、等方性温度因子で、ブロック対角近似最小二乗法により構造解析を行なったところ、R因子は6%から12%になった（パラメータ数は18）。全部のデータを合わせて、独立な反射455個について計算した結果は、R因子=0.1157となった。R_{int}は0.095で、試料間の強度の不一致を示唆しているので、強度測定をやり直している。

4.3.2 低温・高圧の強度測定

c板試料について、4.2で述べた銅製カバーを付けない状態で測定した。

圧力測定は次のようにして行なう。まず、室温・1気圧でグラファイト多結晶試料からの002反射のブラッグ角を2θスキャンで測定する。受光絞りは、最も細い0.38°の水平絞りに鉛板を貼り付けて更に半分にしたものを用いている。測定は「マニュアル操作」-「ゴニオメータ走査」で行なう。測定条件は、(1)スキャン軸：2θ、(2)スキャン方法：FT、(3)測定範囲：圧力によって異なるが、例えば1気圧では約12.1°を中心に±0.25°程

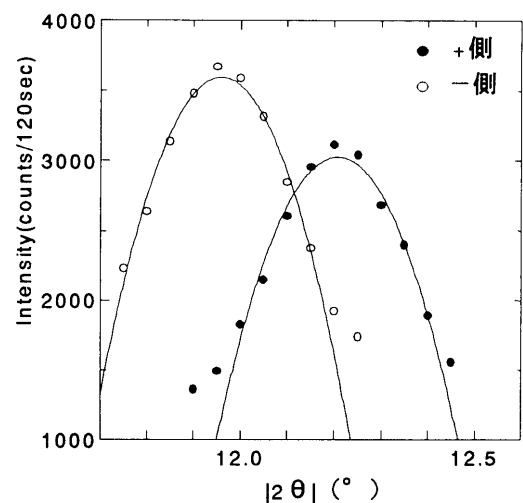


図6. グラファイトの測定例（室温・1気圧）

度、(4)ステップ幅：0.05°、(5)測定時間：120秒である。測定が終了してから、グラフ表示窓の「出力」ボタンを押すと、測定結果が印刷されると同時に作業ディレクトリ内のintwork.txtに書き込まれるので、このファイルを別名で保存しておく和良好的。測定結果の例を図6に示す。図のようにピークの中央部分を放物線でフィットしてピーク位置を求め、+側と-側の平均値をとってブラッグ角を求めている。室温でのグラファイトの格子定数cの圧力依存性は図7のように報告されている⁹⁾。このデータを3次式でフィットした式（図中に示した）を使って圧力を計算している。グラファイトは多結晶試料であるために反射強度が弱く、測定に40分程度を要するが、そのおかげで、試料の強度測定への影響を無視できるという利点がある。

c板試料の実験では、室温で0.4GPaに加圧した

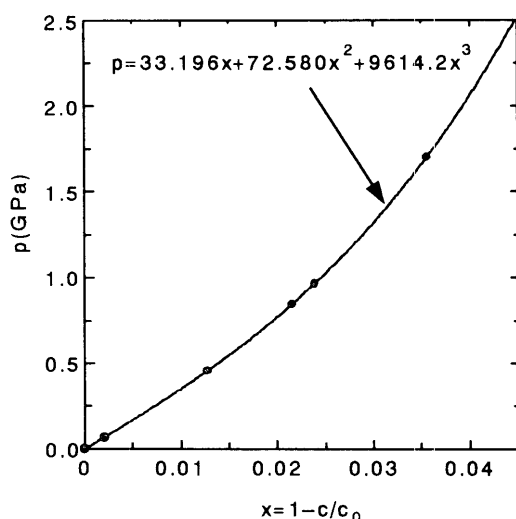


図7. グラファイトの格子定数 c と圧力の関係⁷⁾

のち、温度コントローラの表示で50Kまで温度を下げた。温度低下に伴いクライオスタットが収縮するための試料位置調整は、約1mmの高さ調整のみでよく、前後左右の位置調整は不要であった。銅製カバーを付けていなかったため温度のずれが大きく、圧力は正確にはわからないが、この温度でのグラファイトの格子定数とグラファイトの熱膨張率から、圧力変化は0.1GPa以内と見積もられた。a軸2倍を仮定して強度測定を行なった結果、有意な強度を示す衛星反射は観測できず、低温高压相は確認できなかった。どの条件に問題があったのかは、今のところ不明である。

基本反射の測定数は292個、吸収補正後143個、平均・選別後133個 ($R_{int}=0.0229$) であった。室温・1気圧で安定な常誘電相であると仮定して、等方性温度因子でブロック対角近似最小二乗法により構造解析を行なったところ、R因子は0.0417となり、これまでの解析の中では最も良い値に収束した (パラメータ数は18)。

5. まとめ

以上、述べてきたように、低温高压下において構造解析ができる強度データが得られるようになり、目処が立ったという段階である。以下に今後の課題を挙げる。

- ①試料温度と表示温度の差をできるだけ小さくするように、さらに工夫する。
- ②いくつかの適当な試料を測定して、温度差の

較正曲線を作り、到達温度を調べる。

- ③状態方程式がわかっているNaCl単結晶とグラファイトを同時測定して、低温におけるグラファイトの格子定数 c の温度・圧力依存性を測定する。
- ④強度測定の問題点の解明：R因子が10%前後と室温以上のDAC測定より5%程度高くなる原因を突き止めて改善する。

最近、新たに円柱形ダイヤモンドアンビルセル (協和製作所製クランプ型DAC, CR-DAC-KY04-4型, 外径30mm, 高さ20mm) を入手した。これは低温用のセルで、熱伝導が良いCu-Be合金で作られている。外形が円柱形で突起部がないので、セル全体を取り囲んで密着するように支持金具を作ることができるので、温度差の解消に役立つと期待される。また、4軸角 χ の可動範囲の制限を緩和するための試料の90°回転が、圧力を抜くことなくセル全体を回転するだけで容易に行なえるという利点もある。これまでのセルによる実験と平行して、新しいセルによる実験を始めたい。

文献

- 1) T. Asahi, K. Hasebe and A. Onodera: J. Phys. Soc. Jpn. **69**(2000)2895.
- 2) 井筒康平, 朝日孝尚, 長谷部勝彦: 日本物理学会第55回年次大会講演概要集(2000)第4分冊, p.822.
- 3) R. J. Nelmes: J. Phys. C: Solid State Phys. **21**(1988)L881.など
- 4) P. J. Schuele and R. Thomas: Jpn. J. Appl. Phys. **24**(1985)935.
- 5) 増山博行, 笠野裕修: 機器分析センター報告4 (1996)p.2.
- 6) 長谷部勝彦, 朝日孝尚: 機器分析センター報告1(1993)p.14.
- 7) H. Matsunaga, K. Itoh and E. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn. **48**(1980)2011.
- 8) N. Yasuda, M. Okamoto, H. Shimizu and S. Fujimoto: Phys. Rev. Lett. **41**(1978)1311.
- 9) H. Miyaji: J. Phys. Soc. Jpn. **39**(1975)1346.