

## 特集 —— 低温と高圧力下物性研究の未来 ——

## 高圧力下の低温 X 線回折実験

X-Ray Diffraction Measurements at Low Temperature under Pressure

富田 崇弘<sup>1,2,\*</sup>Takahiro TOMITA<sup>1,2,\*</sup>江畑 政哉<sup>2</sup>Masaya EBATA<sup>2</sup>高橋 博樹<sup>1,2</sup>Hiroki TAKAHASHI<sup>1,2</sup>

In high-pressure study, the crystal structures of materials are a very important factor at low temperature. X-ray diffraction measurement is the most frequent and useful method technique to determine the crystal structure under pressure. In this article, our recent progresses of high-pressure and low-temperature X-ray diffraction system are reviewed. We also describe the recent researches in our laboratory.

[DAC, X-ray, low temperature, lattice constant, superconductor, He gas, refrigerator]

## 1. はじめに

近年、多くの研究者の努力により低温高圧環境下の実験手法が開発され、それとともに様々な興味深い物理現象が相次いで発見されるようになってきた。この魅力に誘われて、高圧研究者の人口も増えている。常圧では様々な実験が可能である一方、いざ低温高圧になると、途端に実験手法が限られるため情報も少なくなり物理的な議論を進めるのが意外と困難になる。高圧下の物性現象を知る上で重要な情報を与えてくれるのが、物質の格子定数・原子位置といった結晶構造である。特に、物質の電子状態はその結晶構造に起因しているため、高圧力下での物性の解明には不可欠と思われる。この構造を高圧で決定できる最も優れた研究手法の1つに X 線回折実験がある。現在では、高圧 X 線回折実験は、先駆者の努力もあって、実験手法が確立しており、その中で最も普及しているのが、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた方法である。DAC の試料スペースは、広く普及しているピストンシリンダー型装置と比べると 1 万分の 1 以下と小さいが、100 GPa を超える高圧発生が可能であることと、光

学系との相性が良いため X 線実験でも使用されている。DAC を用いた高圧 X 線実験に関する詳細は、過去の本誌特集号や数多くの雑誌・出版物等により紹介されているためここでは割愛する[1-4]。本稿では、特に高圧と低温を組み合わせた極限環境（多重極限環境）において、現在どのように X 線実験が行われているのかについて、筆者らの研究室で使用している X 線回折装置を中心に紹介する。また、筆者らのグループで最近研究を行っている低温高圧下の鉄系超伝導体の結晶構造について、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のフォトンファクトリー (PF) や SPring-8 のシンクロトロン放射光を利用して行った高圧 X 線回折実験の結果についても紹介する。

## 2. 低温高圧下での X 線回折実験

## 2.1 X 線回折用低温高圧セル

X 線実験で使用される高圧装置の中で、対向型アンビルとして知られている DAC が広く用いられている[1-4]。Fig. 1 に筆者らの研究室で使用しているガス圧駆動方式による X 線用 DAC の概略図

<sup>1</sup> 〒156-8550 東京都世田谷区桜上水 3-25-40 日本大学文理学部 物理学科  
College of Humanities and Sciences, Nihon University, 3-25-40 Sakurajosui, Setagaya-ku, Tokyo 156-8550

<sup>2</sup> 〒156-8550 東京都世田谷区桜上水 3-25-40 日本大学大学院 総合基礎科学研究科  
Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon University, 3-25-40 Sakurajosui, Setagaya-ku, Tokyo 156-8550

\* Electronic address: tomita@phys.chs.nihon-u.ac.jp

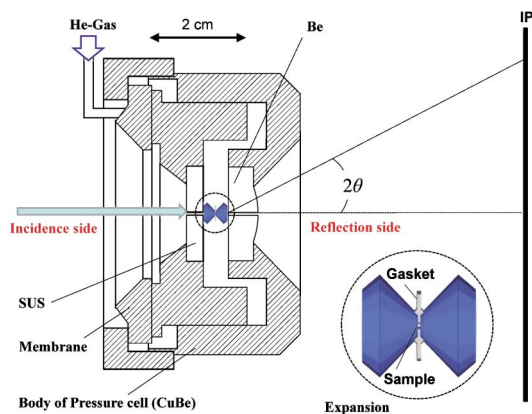


Fig. 1. (Color online) A cross view of X-ray type diamond anvil pressure cell (DAC). Inset shows diamond anvil as the opposed anvils and sample view.

を示す。これは、放射光施設でも使用可能な設計となっている。アンビル本体には単結晶ダイヤモンドが使われており、これは軽元素の炭素結晶のため、X線に対しての透過性が高い。このため、DACを用いた高圧実験は、X線との相性が非常に良い。炭素と同様、低密度かつ原子量が小さいベリリウムもまた、X線に対して透過性の良い金属であるため、セルの材料としては高価であるが出射側のアンビル台座（X線窓）に使用している。このダイヤモンドとベリリウムはともに比較的熱伝導性が良いため、低温においても高圧セルの材料に向いている。X線の透過性が良いベリリウム台座を用いることで、試料回折線のデバイリング全周が取れるため測定精度の向上も出来る。筆者らの研究室では、X線回折強度を稼ぐために十分な試料空間を確保しつつ、20~25 GPaまでの高圧力を発生させるために、先端のキュレットサイズ  $\phi 600 \mu\text{m}$  のダイヤモンドアンビルを用い実験を行っている。ガスケット材として、室温では硬質ステンレス材（SUS）を、60~80  $\mu\text{m}$  まで型押しした後、放電加工機にて  $\phi 300 \mu\text{m}$  の穴を開けて使用している。SUSは低温で磁性を示すため、低温では非磁性のレニウム金属をガスケット材として使用している。圧力決定は、ダイヤモンドが可視光を透過するため、ルビー蛍光法が使える。これは、ルビー R1 蛍光線のピーク位置が圧力と共に変化することを利用したものである。DAC内の出射側に2~3粒ほど砕いたルビーを置くことで、圧力測定を行うとともに圧力分布も同時に調べる事が出来る。ルビーの R1 ピークはまた温

度と共に変化するため、圧力セルの外壁に貼り付けて一緒に冷やすことで常圧の参照ルビーとして使用する。圧力制御は、圧力セルを毎回冷凍機から取り外すことなく、低温でも加圧出来るように、メンブレンを用いたヘリウムガス圧駆動方式を使用している。このとき、市販のヘリウムガスポンペから圧力ハンドリングシステムで圧力コントロールし、室温部分からメンブレンにガスを送り込むことで、加・減圧が出来る仕様になっている。低温でのメンブレンへの加圧は、通常ガスポンペの最大（14.5 MPa）までは可能である。低温での加圧は10 K以上の低温であれば、ヘリウムガスポンペの最大圧でもヘリウム固化点（絶対零度では、2.6 MPa程）に達しないので、特に問題はない[5]。しかし、我々のDACでは、実際に150 K以上まで温度を上げないと、セル本体の金属すりあわせの問題から圧力はかかりにくい。また、媒体によっては低温で固体になっているため、低温加圧は静水圧性の低下の原因となる。

## 2.2 特性X線を用いた低温高圧X線回折

Fig. 2aに、現在筆者らの研究室で使用している極低温用微小焦点粉末X線回折システムの概略図を示す。X線発生装置は、リガクのMoターゲット用Confocal Mirror（X線集光ミラー/Varimax™）を用いた微小焦点高輝度X線発生装置RA-Micro7HFMを使用している。高圧測定の場合、DACの形状の制約から、入射X線に対して、 $2\theta$ の最高値30~40 degree程度の回折X線しか得られない。このため、特性X線CuK $\alpha$ （1.5418 Å, 8.039 keV）より波長の短い、特性X線MoK $\alpha$ （0.7107 Å, 17.44 keV）を使用することで、より広範囲の $d$ 値をもつ回折線を集めている。また、Mo線源の方が高い光エネルギーを持つため、Cu線源と比べるとダイヤモンドの透過率が高い利点がある。更に、空気散乱の影響を避けるためにX線源に出来るだけ試料位置（圧力セル）を近づけて実験を行っている。本装置では、 $\phi 100 \mu\text{m}$  コリメーターを用いてX線を絞ることで、ガスケットの穴径が $\phi 300 \mu\text{m}$ であればガスケットの回折線は見えない。試料で散乱されたX線は、二次元検出器であるイメージングプレート（IP）X線検出器のR-AXIS IV++（IPサイズ：300 mm × 300 mm）で検出する仕組みになっている。このIP上に現れる二次元デバイリングパターンを読み取り、これを一次元化

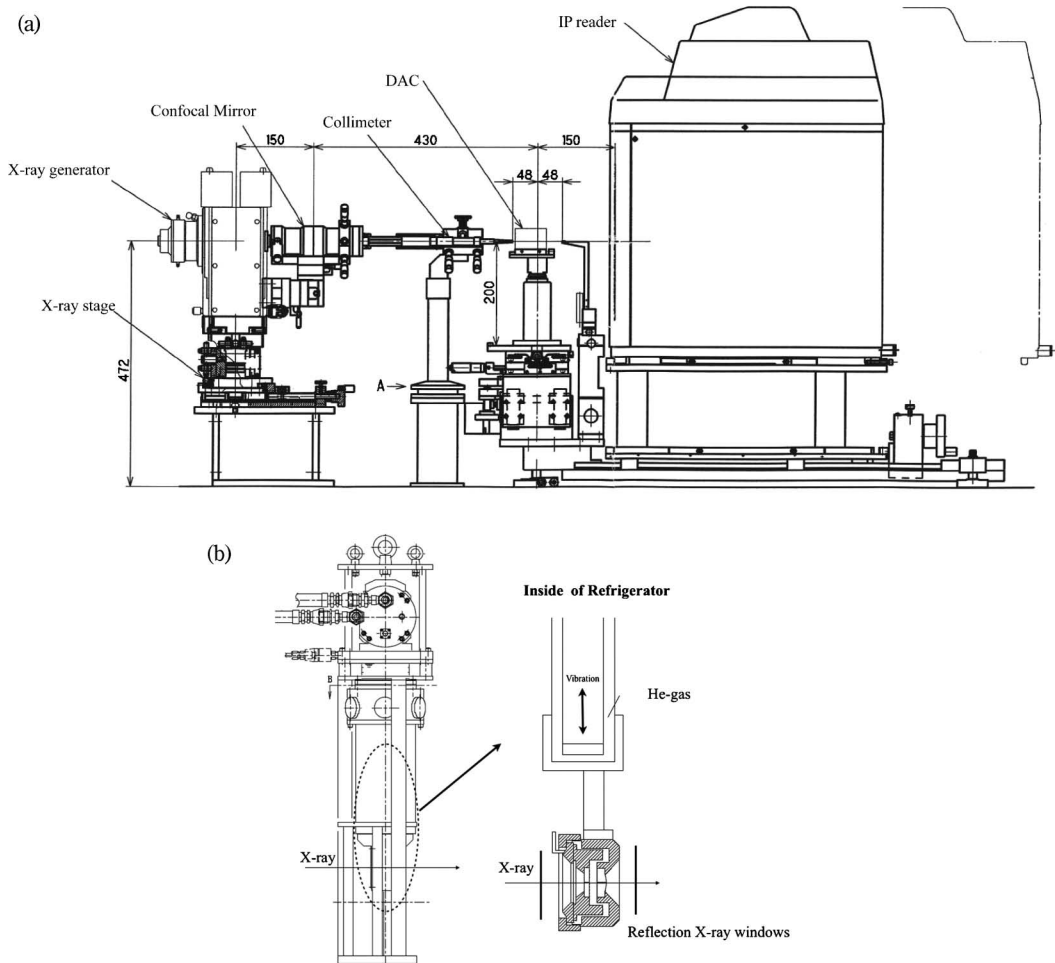


Fig. 2. (a) The vertical system configuration of RA-Micro7HFM and (b) Low vibration type 4 K GM refrigerator (The drawing is offered from RIGAKU).

プロットすることで粉末回折強度が得られる。このとき、試料-IP間の距離（カメラ長）を用いて回折角度を決定するが、セット毎に試料-IP間位置が変わる場合や、セル内の試料位置の特定が難しい場合には、IP位置を移動させ、異なるカメラ長で二回測定を行うことで、正確なカメラ長を求める。いわゆる「ダブルカセット法」と呼ばれる方法で、IPの移動距離が正確に求められることに基づいた方法である。また、IPのピクセル補正は、NISTの標準試料  $\text{CeO}_2$  (NIST SRM 674b) を用いて光学系を調整する毎に行う。

低温実験の場合は、一定温度で長時間 X 線照射を行うため、4 K GM 冷凍機を使用している。本研究室の低温装置 (HE05 型) は、リガクと岩谷瓦斯

で共同開発された微少振動型冷凍機であり、冷凍機内の DAC の振動が十分抑えられる設計となっている (Fig. 2b)。通常の GM 冷凍機の場合、圧縮シリンダの振動に伴い冷凍機本体も振動するため、入射 X 線ビームが DAC 内の微少サンプル焦点 ( $\phi 300 \mu\text{m}$  以下) から外れ、ガスケットに当たり試料に加えガスケットのピークが見えてしまう。本低振動冷凍機では、振動するコールドヘッド部分と DAC 用ホルダーが、熱交換ガスであるヘリウムガスを介して接続されているため、DAC の所で冷凍機の振動が大きく抑制されている。また、低温でこの交換ガスの圧力が著しく低下しないように、ヘリウムガスのバッファータンクが室温部分に増設されている。これにより、この 4 K GM 冷凍機の最低

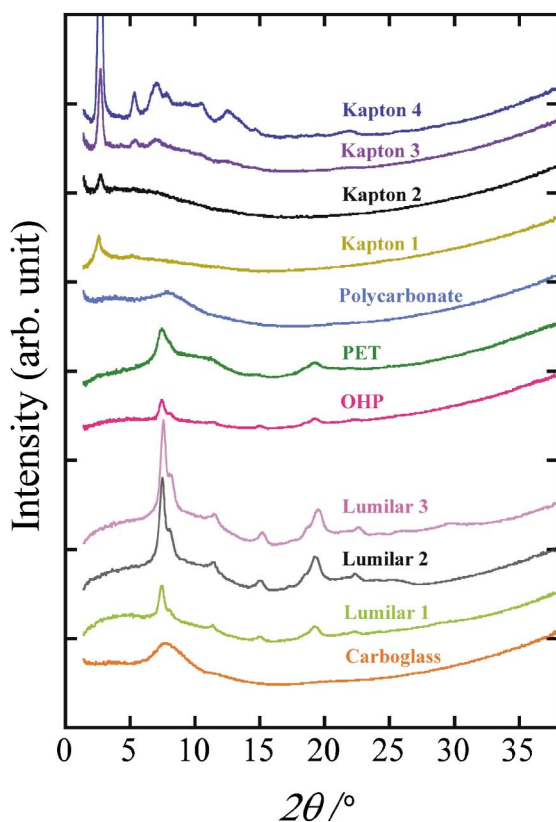


Fig. 3. (Color online) Candidate materials as X-ray windows: Lumilar (1: 250  $\mu\text{m}$ , 2: 250  $\mu\text{m}$  (high transparency), 3: 100  $\mu\text{m}$ ), Kapton (1: 7.5  $\mu\text{m}$ , 2: 12.5  $\mu\text{m}$ , 3: 50  $\mu\text{m}$ , 4: 176  $\mu\text{m}$ ), Polycarbonate (50  $\mu\text{m}$ ), Carboglass (25  $\mu\text{m}$ ), PET bottle, OHP Film (100  $\mu\text{m}$ ).

到達温度は 5 K 程で、最低温度でもアンビル先端部分は、5  $\mu\text{m}$  程しか振動しない。試料温度は、試料と最も近いダイヤモンドアンビル本体に Cernox 温度計を取り付けて測定している。

冷凍機を用いた高圧 X 線回折実験の場合、X 線の通過による冷凍機窓材からの X 線散乱の影響は無視できない。入射側の X 線窓材は問題ないが、出射側の X 線窓材の回折ピークが IP 上に現れる可能性がある。可視光領域で透明な窓材としては、マイラー（デュボン社商品名）やルミラー（東レ社商品名）が使われているが、これらは比較的大きな X 線回折ピークを生じるため、試料の X 線回折強度が小さい場合には、窓材の回折ピークが試料ピークと重なり解析に支障が出る。このため、筆者らの研究室で、回折ピーク強度が弱い X 線窓材を見つけるべく数種類の窓材候補の X 線測定を行った。特

に、X 線窓材を通してルビー蛍光法による圧力測定を行うためには、「可視光に対して透明な材料であること」、内部を真空に保つため「薄くても丈夫な材質であること」という条件が求められる。今回、我々が行った一部の候補材の X 線測定結果を Fig. 3 に示す。探索した中では、10 degree 以下の低角で非常にブロードなピークがあるものも多く見られた。この中で、ポリエチレンとカーボグラスは、8 degree 程に大きな山が 1 つあるのみで、高角側には回折ピークが出ない。特に、カーボグラスピークは、ポリエチレン (PET bottle) と比べ低角のピークがよりブロードなので現段階では一番悪さをしない窓材のように見える。現在、筆者らの研究室では、このカーボグラスを窓材として使用しているが、もし、読者の方で、X 線窓材の候補として、これぞというものがあれば是非連絡を頂きたい。SPring-8 では、冷凍機窓部分に、ビームストッパーを近づけるという工夫をすることで、窓材からの散乱を遮る方法をとっているが、試料の低角散乱が犠牲となる場合があるので、X 線窓材の選択もまた非常に重要と思われる。

### 2.3 圧力媒体に関して

DAC を用いる場合、圧力媒体の選択は重要である。筆者らの研究室では主に液体媒体 Daphne7474 もしくはヘリウムガスを使用して実験を行っている。これは、高圧下での非静水圧性により格子歪み等が生じ、ブラッグ反射強度のピークがブロードになることを避けるためである[6]。媒体の選び方によっては、測定精度が悪くなり、十分な解析精度が得られない場合もあるため、より静水圧性の高い媒体での測定が求められる。ガス圧の方が、液体圧より静水圧性が良い事が知られているが、実験室によってはガス充填が比較的困難な場合も多い。これを踏まえて、Daphne7474 とヘリウムガスの静水圧性をルビー R1 ピークで比較してみた。Fig. 4 に室温で、圧力媒体に Daphne7474 とヘリウムガスを用いたルビーの R-line スペクトルを示す[7-9]。この規格化したルビー R1 ピークの波形の圧力依存性で見られるように、それぞれの媒体の固化点 (Daphne7474 で約 4 GPa, ヘリウムで約 10 GPa) 以下ではあまり変化がないが、固化後に半値幅の変化が伺える。当然、この結果はガスケット内のルビーのサイズ・形状等や、試料の充填率も大きく影響すると思われる[10]。

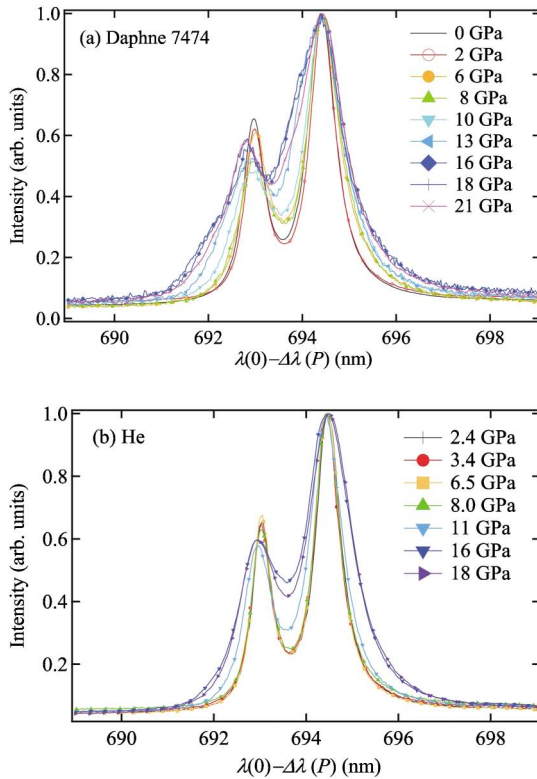


Fig. 4. (Color online) Pressure dependence of ruby R1 peaks using (a) Daphne7474 and (b) He-gas as pressure medium. The wave length is defined by  $\lambda - \Delta\lambda(P)$  ( $\Delta\lambda(P) \equiv \lambda(0) - \lambda(P)$ ), where  $\lambda(P)$  is given by the ruby R1 peak under high pressure.

## 2.4 放射光における低温高圧測定の現状

シンクロトロン放射光の場合は、実験室系の特性 X 線とは違い、格段に高輝度で、指向性に優れ、偏向性が高い。特に、リートベルト解析による構造解析を行う上では、一万カウントを超える X 線回折強度が必要であるが、高輝度のシンクロトロン放射光であれば比較的短時間で十分な強度が得られる。現在、低温高圧下で X 線回折測定を行う場合、筆者らが主に利用している放射光ビームラインは KEK/BL-18C, SPring-8/BL-10XU の 2 ヶ所である。共に、DAC の圧力媒体にヘリウム充填が可能で、また同時に低温実験も出来る。特に、SPring-8/BL-10XU では、筆者らのグループと同様の低温用低振動型 GM 冷凍機での実験が可能である。(BL-18C も本年度内に低振動型 GM 冷凍機を納入予定。)

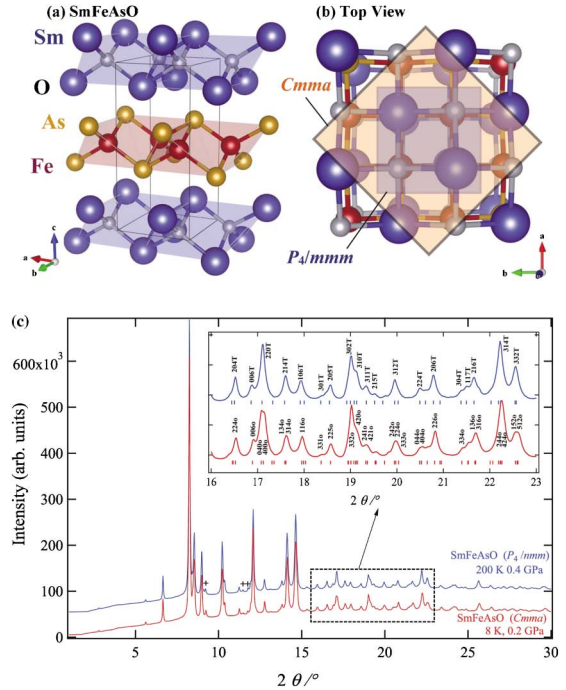


Fig. 5. (Color online) (a) Crystal structure of SmFeAsO ( $P_4/nmm$ ) (b) Top view of SmFeAsO structure: tetragonal ( $P_4/nmm$ ) and orthorhombic ( $Cmma$ ) structure. (c) X-ray patterns of SmFeAsO using synchrotron radiation (0.41372 Å) at low temperature under pressure (tetragonal at 200 K and orthorhombic at 8 K). The plus marks show the impurity peaks.

## 3. 具体的な X 線回折実験

### 3.1 鉄系超伝導体の圧力効果

以上のような X 線回折の測定環境下で、筆者らのグループでは、鉄系超伝導体の超伝導転移と結晶構造に関する研究を行っている。2008 年に発見された  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  を皮切りに、鉄系の超伝導体は、現在  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  (1111 系) で最大の 55 K と銅酸化物高温超伝導体に次ぐ高い  $T_c$  を持つことが分かっている。その  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  の室温での結晶構造は、Fig. 5a のような正方晶構造 (空間群  $P_4/nmm$ ) をとる[11–13]。ここ 2~3 年の研究成果から、この鉄系の超伝導転移と結晶構造を関係づける重要な構造パラメータがあることがわかってきた。これら  $\text{ReFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $\text{Re} = \text{La}, \text{Sm}$ ) は、F 濃度が低い場合、低温で正方晶 (Fig. 5b :  $P_4/nmm$ ) から斜方晶 (Fig. 5b :  $Cmma$ ) へ構造相転移を示し、超伝導は発現しない。F ドープによって低温の斜方晶

が抑制され消失するところで超伝導が発現する。より高い対称性を保った方が  $T_c$  は高く、その伝導面の FeAs 四面体を作るボンド角が重要なパラメータであることが、C.H. Lee らにより報告された[14]。この 1111 系では、圧力により構造を変えることで超伝導転移が敏感に変化し転移温度が上昇する。このため、筆者らの研究室では、精力的に低温高圧下の X 線実験を行いその結晶構造と超伝導転移の関連性を調べている。

超伝導体  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  の母物質 ( $\text{SmFeAsO}$ ) は、高圧下で初めて超伝導が発現することから、高圧下の  $\text{SmFeAsO}$  の結晶構造を X 線回折実験で決定することは重要である。 $\text{SmFeAsO}$  は、低温で正方晶から斜方晶への構造相転移があることが報告されており、常圧で超伝導を示さない[15]。筆者らのグループでは、このような正方晶から斜方晶への構造相転移温度の圧力効果を調べるため、DAC を用いた低温高圧 X 線実験を行った。Fig. 5c に SPring-8 で行った  $\text{SmFeAsO}$  の放射光 X 線粉末回折実験の結果を示す。200 K と 8 K での高圧 X 線実験の結果から、正方晶から斜方晶への構造相転移が確認出来る。(22.5 degree 付近に見える正方晶の (332) のピークが、斜方晶で (152) と (512) の 2 つのピークに分裂。)

### 3.2 放射光と実験室系 X 線の比較

$\text{ReFeAsO}$  ( $\text{Re}=\text{La}, \text{Sm}$ ) と同じ 1111 系超伝導体である  $\text{CaFeAsH}$  [16] を用いて、PF 放射光 X 線回折と実験室系の特性 X 線回折の実験結果の比較を行った。(圧力 4 GPa : Fig. 6a) このとき、圧力媒体にはともにヘリウムガスを使用し、ガスケットサイズと試料の量もほぼ同程度である。放射光のデータでは X 線照射時間 30 min で最大強度ピーク値が  $10^6$  カウント、実験室系 X 線のデータでは照射時間 800 min で 2000 カウント程度である。放射光と特性 X 線を比較するため、Fig. 6a の縦軸は、それぞれの最大強度(100)のピークのカウント数で規格化されたものを、横軸は角度ではなく  $d$  値の逆数： $1/d (=2 \sin \theta / \lambda)$  を用いた。このとき使用した各波長は、光学系が変わることで格子定数がずれないように NIST の  $\text{CeO}_2$  を使用してそれぞれ校正してある。実験室系 X 線の場合、各反射強度の裾部分が少しブロードに見えるのは、十分にカウント数が稼げないためと思われるが、ピークの半値幅は放射光と比べ同程度である。Fig. 6b に (112) ピーク

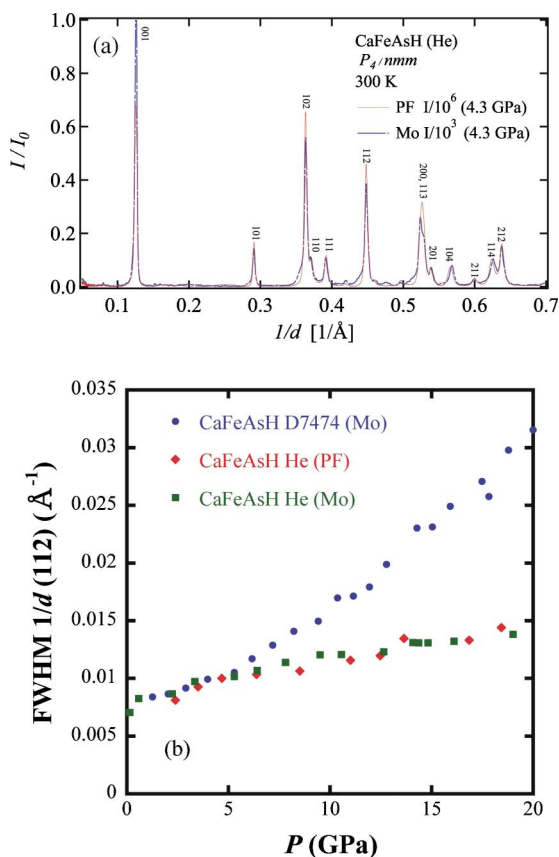


Fig. 6. (Color online) A comparison between synchrotron X-ray diffraction pattern (PF) and characteristic X-ray. (a) Synchrotron X-ray diffraction pattern (PF) of  $\text{CaFeAsH}$  under 4 GPa ( $\lambda=0.615 \text{ \AA}$ ) and characteristic X-ray in our laboratory ( $\lambda=0.7010 \text{ \AA}$ ). (b) Full width at half maximum (FWHM) at index 112 in  $\text{CaFeAsH}$  using He-gas and Daphne7474 as pressure medium.

の半値幅を圧力に対してプロットした。ヘリウムガスを使用した場合には、放射光と実験室系の X 線回折での各圧力下の半値幅は変わらないように見えるが、Daphne7474 を使用した場合には、5 GPa 以上で明らかにヘリウムガスより半値幅が大きくなっている。このように今回筆者らの実験室系の特性 X 線であっても、ヘリウムガスを媒体に用い時間をかけることで、シンクロトロン放射光源と同程度に近い精度の実験は可能である。このため、筆者らの実験室系 X 装置でも、測定のみならず、リートベルト解析も可能と思われる。時間が限られている放射光のマシニングタイムと比較すると、十分なマシニングタイムが使える実験室での特性 X 線測定の魅力は高いと言えよう。現在、このように開発して

きた低温高圧 X 線装置を用いて、鉄系超伝導体の結晶構造の解明を精力的に行っている。

#### 4. おわりに

現在、筆者らの研究室では、比較的高い精度で低温高圧環境下での X 線回折測定が可能である。特に低温高圧実験が重要な役割を果たしている重い電子系や高温超伝導といった強相関電子系では、それらの結晶構造を把握することが、多様な高圧物性現象の理解を深めるために重要となるだろう。今後このような極限環境下での X 線実験のニーズは非常に高いと思われる。

#### 謝 辞

本稿を執筆するにあたり、独立行政法人物質・材料研究機構の中野智志博士には、X 線測定とヘリウムガス充填にご協力を頂きました。また、高輝度光科学研究センターの大石泰生博士には、SPring-8での低温高圧 X 線回折実験を全面的にサポートして頂きました。両氏には深く謝意を表します。実験室の X 線実験に際しては、岩谷瓦斯の高浜祐二氏には、X 線窓材に関して数多くの助言・提案を頂きました。リガクの高崎貴志氏には X 線装置の図面の提供等の面で大変お世話になりました。本研究は、私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (S0901022) からのご支援を頂き行われました。更に、今回の実験は、PF 課題番号 (2010G12)、SPring-8 課題番号 (2010A1063) を元に行われました。

#### 参考文献

[1] 日本化学会編：第 5 版 実験科学講座 11 物

質の構造 III 回折 (丸善, 東京, 2006).

- [2] 本河光博, 藤井保彦編：実験物理学講座 12 実験環境技術 (丸善, 東京, 2000).
- [3] 毛利信男, 村田恵三, 上床美也, 高橋博樹編：高圧技術ハンドブック (丸善, 東京, 2007).
- [4] 高橋博樹：高圧力の科学と技術, **11**, 195 (2001).
- [5] I.L. Spain, S. Segall: *Cryogenics*, **11**, 26 (1971).
- [6] 佐藤恭子, 竹村謙一：高圧力の科学と技術, **12**, 312 (2002).
- [7] R.K.W. Haselwimmer, A.W. Tyler, E. Pugh: *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7**, 481 (1998).
- [8] D.M. Adams, R. Appleby, S.K. Sharma: *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **9**, 1140 (1976).
- [9] R.A. Noack, W.B. Holtzapfel: in *High Pressure Science and Technology*, ed. By Timmerhaus, M.S. Barber (Plenum, New York, 1979) p748.
- [10] Y. Feng, R. Jaramillo, J. Wang, Y. Ren, T.F. Rosenbaum: *Rev. Sci. Instrum.*, **81**, 041301 (2010).
- [11] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3296 (2008).
- [12] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono: *Nature*, **453**, 376 (2008).
- [13] H. Okada, K. Igawa, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 113712 (2008).
- [14] C.H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M.T. Fernandez-diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, K. Yamada: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 083704 (2008).
- [15] Y. Kamihara, T. Nomura, M. Hirano, J.E. Kim, K. Kato, M. Takata, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto, H. Hosono: *New Journal of Physics*, **12**, 033005 (2010).
- [16] T. Hanna, Y. Muraba, S. Matsuishi, N. Igawa, K. Kodama, S. Shamoto, H. Hosono: *Phys. Rev. B*, **84**, 024521 (2011).

[2012年3月21日受付, 2012年5月30日受理]

© 2012 日本高圧力学会