

## ダイヤモンドアンビルセルを用いた低温・高圧下 X 線散乱実験の最近の進展

- DAC を用いた自由な温度・圧力制御を目指して -

中尾 裕則\*

東北大学大学院 理学研究科 物理学専攻

### Recent progress of x-ray scattering experiment under high-pressure and low-temperature using a diamond anvil cell

Hironori Nakao

Department of Physics, Graduate School of Science, Tohoku University

#### 1. はじめに

強相関電子系では、高温超伝導や巨大磁気抵抗効果、さらに最近の巨大電気磁気効果といった多彩な電氣的・磁氣的性質が、電子の持つ自由度である電荷・スピン・軌道の結晶構造の上での多様な振る舞いによって発現することが分かってきた。ここで電荷・スピン自由度に対応する共役な場として電場・磁場が存在するように、軌道に対しては結晶構造により決まる結晶場が存在し、この結晶場と軌道の異方性は強く結合している。つまり、電場・磁場により誘電体における分極や磁性体における磁化が制御できるように、結晶場を通じて軌道状態を直接制御することが可能となる。我々はこの結晶場制御の可能性として、外場である「圧力」に注目している。また圧力は、連続的な物理パラメータの制御が可能であり、物質合成による組成をパラメータとした実験では難しい量子臨界点の近傍での緻密な研究が行えるなどの利点もある。このような背景もあり、近年の高圧下物性測定技術は大きく発展し、多彩な物理現象が次々と発見されている。

高圧下での構造と物性との関係を明らかにするための低温・高圧下 X 線散乱実験も、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて幾つかのグループにより行われている。しかしながら DAC は、到達圧力が 100 GPa を遙かに越える性能がある半面、物性で重要となっている 1 GPa, 10 GPa といった低い圧力下での圧力制御は、DAC 等の熱収縮の影響のため試料部の圧力が温度とともに大きく変化してしまい難しい。Fig. 1 に、数年前に行った He ガス駆動型 DAC を用いた低温・高圧下 X 線散乱実験の試料室内の圧力制御の状況を示す。試料圧力は、後述の Fig. 3 に示すように He ガス圧をダイヤフラムに印加することにより制御されている。Fig. 1(a) には、一連の実験の He ガス圧と試料室内の圧力の関係、さらに各点での試料温度が記されている。また、Fig. 1(b) には、同実験時の試料室内の圧力と試料の温度の関係が示されている。簡単に図を見ながら実験状況を示す。「まず室温 (300 K) で He ガス圧を印加し、試料圧力を 0.16 GPa まで上昇させた。このまま、試料の温度を最低温にすると試料室内の圧力が予定より上がりすぎるので、少し He ガスを抜く。次に試料を最低温 9 K にしたところ、試料圧力は 0.68 GPa になった。さらに昇温過程で実験を 21 K まで行った。このとき試料圧力はやや抜けた。次に、もう少し高圧での実験を行うため、試料温度を 300 K に戻す (低温では圧媒体が固化しているため、静水圧力を保ったまま圧力を印加することは出来ないため、300 K で試料圧力を変化させている)。このとき、試料圧力は大きく上昇し 1.2 GPa に到達する。このまま温度を下げて狙いの圧力より高くなると判断し、He ガス圧を下げ試料圧力を 1.1 GPa まで下げる。さらに、このまま温度を下げると試料圧力が狙いの圧力より低くなると判断し、少しガス圧を上げ温度を 9 K まで下げる。結果試料圧力は、ほぼ狙いの 0.85 GPa となり、昇温過程で実験を 19 K まで行うことができた。」このように He ガス圧による試料圧力の制御には、長年の経験とカンが必要であるだけでなく、DAC ごとの個性もあり、マシタイムの限られた放射光実験で目的の温度・圧力領域での実験を行うことが極めて難しかった。このため、あまり多くの研究が行われていないのが実状であった。そこで我々は、「任意の圧力 (約 10 GPa 以下, 圧力精度 0.1 GPa 以下)・温度 (10~300 K) での、DAC を用いた X 線散乱実験を自由に行うこと」を目的とした研究を始めた。

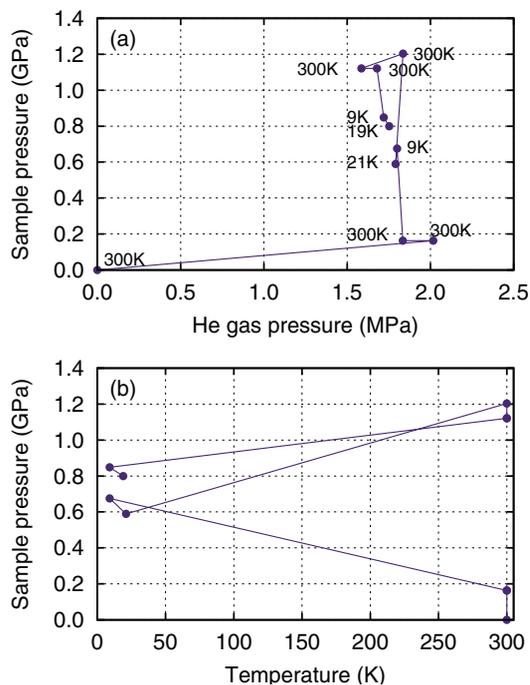


Figure 1 (a) He gas pressure dependence of sample pressure and (b) Temperature dependence of sample pressure in a past experiment.

\*2009年2月1日より所属は高エネルギー加速器研究機構 (詳細は「著者紹介」を参照)。

## 2. DACを用いた自由な温度・圧力制御を目指して

既に述べてきたように試料室内の圧力を制御するためには、まずDAC自身のHeガス圧・温度依存性を掌握する必要がある。しかしながら、手動によるHeガス圧の制御や、それまで行っていたルビー蛍光測定による試料圧力の決定ではX線散乱実験と同時に自動測圧することは難しく、DACのHeガス圧・温度依存性の系統的な測定には向いていない(無限のマンパワーと時間があれば可能であるが...)。これらの問題を解決するために我々は、1. 圧力マーカーとしてNaClの格子定数の利用、2. 圧力制御に用いるHeガス圧の自動化、を試みた。

### 2.1 NaCl単結晶を用いた測圧法

NaClの格子定数と圧力の関係は、20年以上前より知られている[1]だけでなく、NaClの格子定数の測定は目的試料のX線散乱実験と同時に行うことが容易であり、自動測定を行う意味で大きな利点となる。そこで、広く用いられているルビー蛍光法による測圧とNaClを用いた測圧の結果を比較することとした。

DAC内にルビーチップとNaCl単結晶の両方を圧力媒体とともに封入し、室温で圧力印加実験を実施した。幾つかの圧力で、ルビーの蛍光波長を測定し、圧力を決定した(ルビー蛍光測圧法[2])。またX線回折実験も同じ条件で行い、幾つかの逆格子点のピーク位置からNaClの格子定数を決定した。その結果、低圧領域でのルビー蛍光測圧の圧力絶対値の精度と考えられる±0.1 GPaの精度で、ルビー蛍光測圧法より求まる圧力とNaClの格子定数より求まる圧力が一致することがわかった。さらにNaClより求まる圧力の絶対値は、回折計の光学系のアライメントに依存するために、±0.1 GPaの精度を越えることは難しいものの、相対的な圧力の変化は±0.02 GPaの精度が簡単に出来ることがわかった。これは、ルビー蛍光測圧では得られない圧力決定の精度である。このようにNaClの格子定数を用いた測圧法は、X線散乱実験で利用する場合これまで主流であったルビー蛍光法とX線散乱実験の組合せに比べ簡単に測圧が行えるだけでなく、圧力の絶対値として±0.1 GPaの精度、相対的な圧力変化を±0.02 GPa以下の精度で決定できることを明らかにした。

### 2.2 Heガス圧の自動制御

次に様々なHeガス圧下での実験を自動で行うために、Heガス圧制御装置の作製を行った。それまでの試みとして、Heガス圧をPID制御する仕様でPF BL-1A用に業者により製作・納入された装置がある。しかしながらPID制御を行うため、この圧力制御装置の1日の利用でHeのボンベ1本がなくなるような制御しか行えていなかった。そのため、経費の負担が大きだけでなく、長期間の低温・高圧X線散乱実験にも不便に思えた。そこで、市販のレギュレーターにステッピングモーターを組み合わせた簡単なHeガス圧制御装置を、大学院の学生さんと組み上げた。その結果、PF BL-4C, 3Aの回折計の制御に用いてい

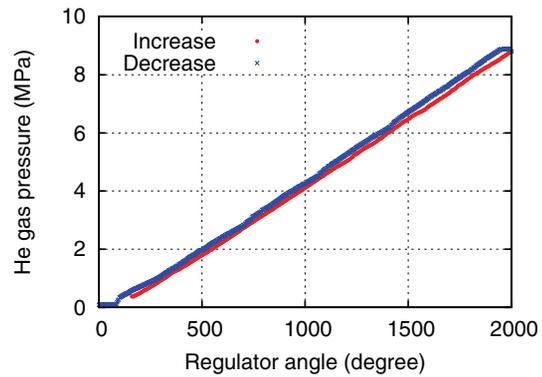


Figure 2 Regulator handle angle dependence of He gas pressure in our He gas pressure controller.

るSPECと呼ばれる制御プログラムから、レギュレーターのハンドル回転角を制御することで、Heガス圧を変化させると共に、SPECよりHeガス圧を常にモニターするようにした。Fig. 2に、レギュレーター回転角とレギュレーターの二次側のHeガスの圧力の関係を示す。昇圧過程と減圧過程で多少のヒステリシスが存在するものの、Heのガス圧がレギュレーター回転角で制御出来ていることがわかる。このように簡単にHeガス圧を制御することが出来たことが、以下のDAC試料室内の圧力制御につながった。

## 3. DACの試料室内の温度・圧力のHeガス圧依存性

圧力マーカーとしてNaClの格子定数とHeガス圧の自動圧力制御を利用した、典型的な実験状況をFig. 3に示す。Heガス駆動型DACをHe循環型クライオスタットに取り付け、クライオスタットの外部よりHeガス圧をコントロールすることにより、試料圧力を制御している(Fig. 3上部)さらに、このクライオスタットを4軸回折計に搭載し、低温・高圧下X線散乱実験を行う。DACは低温で実験を行うためにCuBeで作製され、X線信号を広い逆空間で測定するためダイヤモンドアンビルの台座にはBeを用いた。またダイヤモンドアンビル先端の径は、低圧領域で圧力を

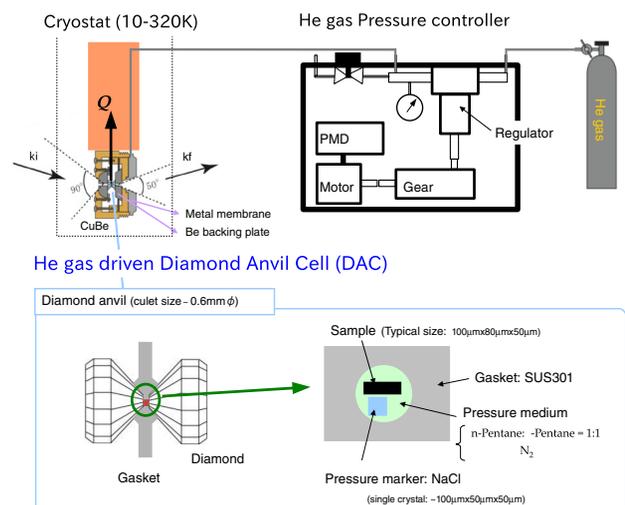


Figure 3 An experimental condition of our X-ray scattering experiment under high-pressure and low-temperature.

精度良く制御することと、試料室を広くして大きな試料を封入することで試料からの信号強度を稼ぐために、当初は1 mm程度の物を用いていた。しかしながら、He ガス圧制御の進展と単結晶試料からの散乱強度が十分あることから現在主に0.6 mmのダイヤを用いた実験を行っている。典型的な単結晶試料のサイズと、NaCl 圧力マーカーの単結晶サイズを図中に示した。また、ガスケットには一般によく使われているSUS301を、圧力媒体にはペンタン+イソペンタン1:1混合液体 (< 6 GPa) や窒素を用いている。ただし、将来的には静水圧性が最も優れているヘリウムを利用することが望ましいと考えている。

このような実験条件で、DACの試料室内の温度・圧力のHe ガス圧依存性の系統的な測定を行った。ここでは、室温でHe ガスを供給し試料室内の圧力を変化させた後、He ガスの供給を止めて実験した一連の結果を示す(低温では、供給しているHe ガスが液化する可能性がある。この液化したガスが昇温時に気化し試料圧力が急上昇する危険を避けるため、ここでは室温でHe ガスの供給を止めて実験した)。Fig. 4に、1回の実験のHe ガス圧と試料圧力の温度依存性を示している。まず室温にて、He ガス圧を供給し、試料圧力を0.40 GPaにした。その後、温度降下に伴いHe ガス圧が低くなっていることがわかる。試料圧力も温度降下に伴い低下しているものの、He ガス圧との相関はないように見える(実際、試料圧力の温度依存性はDACに依存し、He ガス圧との明確な関係があるようには見えない。また、圧力媒体の種類に大きく依存することにも注意が必要である)。このような実験を、様々な室温での初期圧力のもとで測定した結果をまとめたのが、Fig. 5である。図より温度降下による試料圧力の変化がよく把握できるとともに、ある温度での任意の試料圧力を実現するのに必要な室温での試料圧力を決めることも可能である。また、Fig. 5で示す温度・圧力領域での試料の結晶構造等の温度・圧力相図の決定が十分に行えることがわかる。ただし、低温での圧力媒体の固化と降温時の試料圧力の変化

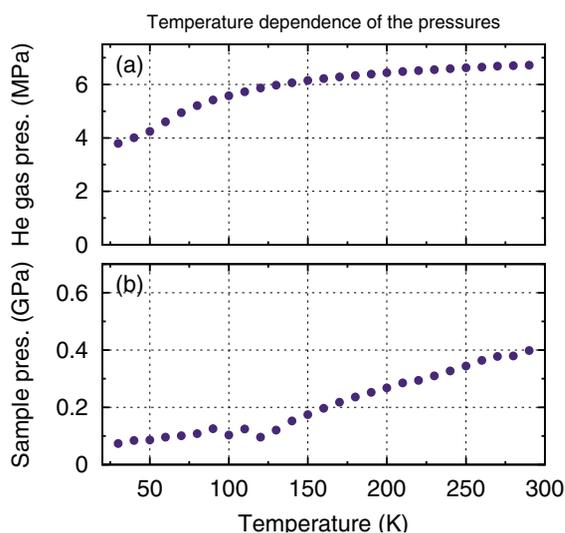


Figure 4 Temperature dependence of (a) He gas pressure and (b) sample pressure.

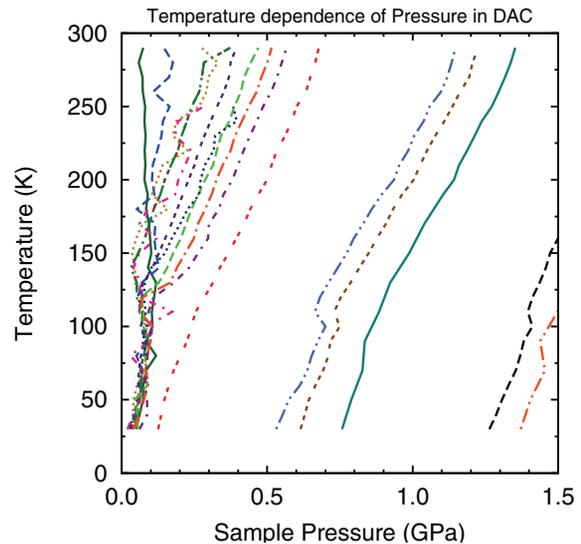


Figure 5 Temperature dependence of the sample pressure. Each routine was drawn by a line.

のために試料に非静水圧力が印加される影響 [3] も指摘されており、測定している試料の非静水圧力効果の影響には十分気を配る必要がある。

#### 4. 温度一定での圧力依存性の実験

前章で示した方法で、温度・圧力相図の作成は可能であるものの、測定される物理量は、温度と圧力が同時に変化してしまうため、その変化を議論することは難しい。既に述べたように、温度変化とともに試料圧力が変化してしまう大きな原因の1つは、DAC自身の熱収縮である。そこで、温度一定での圧力依存性の実験の可能性を探ってみた。Fig. 6に、 $T = 165 \text{ K}$ でHe ガス圧を印加したときの試料室内の圧力変化を示す。試料圧力は、NaClの格子定数より求めているが、その実験誤差は点の大きさより小さい。また、印加しているHe ガス圧と試料圧力の間には、ほぼ比例関係があると言える。このように、温度一定で試料の圧力を0.02 GPa程度の精度で制御することが可能であり、これまで測定できなかったような微妙な圧力効果の実験が可能になると期待される。ただ圧力媒体が固化した状態で

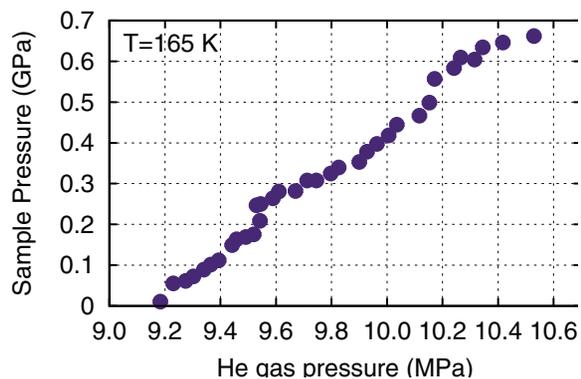


Figure 6 He gas pressure dependence of the sample pressure at  $T = 165 \text{ K}$ .

の加圧は、非静水圧効果の問題だけでなく、試料が破壊されるなどの問題も発生するので、注意が必要である。

### 5. 圧力一定での温度依存性の実験

3章で示した方法により温度・圧力相図の作成は可能であるものの、低温での圧力媒体の固化と降温時の試料圧力の変化のために試料に非静水圧力が印加される影響 [3] を避けるためには、圧力一定での温度依存性の測定が強く望まれる。また、DAC 試料室内の圧力一定での温度変化させることが可能となれば、希望の圧力下でのX線散乱実験が容易にできるだけでなく、物理量として重要な圧力一定下の格子定数などの温度依存性の測定も可能となる。

そこで、温度を変化させたときの試料室内の圧力の変化を NaCl の格子定数より求め、その変化量に応じて印加している He ガス圧を制御するタイプの圧力一定下温度変化実験を行ってみた。ここでは、Fig. 5 で示すような温度変化に伴う試料室内の圧力の変化を参考にして He ガス圧の制御の指針をたて、回折制御プログラム SPEC より He ガス圧を実際に制御した。Fig. 7(a) には、一連の実験の He ガス圧と試料室内の圧力の関係、Fig. 7(b) には、同実験時の試料室内の圧力と試料の温度の関係が示されている。簡単に実験経過を説明する。最初試料部の初期圧力は、1.0 GPa である。1 番目の目標圧力は 1.4 GPa であり、He ガス圧を 2.3 MPa 程度まで印加し、降温実験を行う。降温時の He ガス圧の制御は SPEC よりほぼ自動で行った。その結果、He ガス圧は温度に依存して大きく変化させているものの、Fig. 7(b) に示すように、試料圧力は ±0.2 GPa の精度でほぼ一定に保たれている。より高压でも

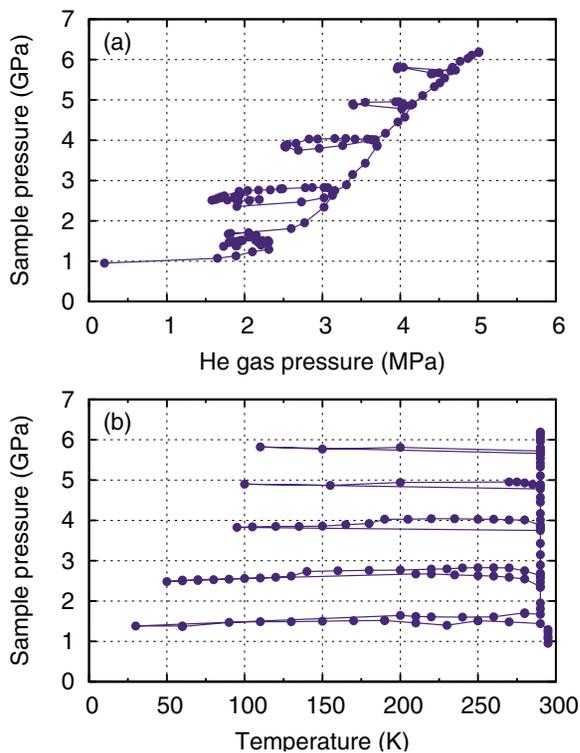


Figure 7 (a) He gas pressure dependence of sample pressure. (b) Temperature dependence of sample pressure.

同様の制御法で実験を行い、試料圧力を目標値で制御できた事が分かる。現在このような圧力一定での温度制御の実験は、BL-4C, 3A で出来るようになってきているだけでなく、(旧) BL-1B (現在 BL-8B) のイメージングプレートを利用した装置でもほぼ同様に行えるようになってきている。

また今後、より精度の高い圧力一定の制御を目指すためには、試料圧力の細かい温度に対する応答を調べることで達成されるものと考えている。今後、より圧力精度が必要とされる実験への展開が期待される (ごく最近同システムを利用して、±0.01 GPa 以下の精度で圧力一定での温度制御の実験が行えたとの報告を受けた)。

### 6. 具体的な適用例

このように開発してきた低温・高压下 X線散乱実験手法を、我々はペロブスカイト型酸化物  $RVO_3$  ( $R=Y, Tb$ ) の軌道状態に対する静水圧力効果の研究に適用した。この  $RVO_3$  は、 $V^{3+}$  で  $t_{2g}$  軌道に 2 個の 3d 電子を持ち、 $t_{2g}$  に軌道自由度が存在する系である。この軌道自由度は低温で縮退が融けるとともに、軌道とスピンの状態が密接に関連した軌道・磁気秩序相が出現する。またこの軌道・スピン状態は、 $R$  イオン半径に依存して系統的に変化し、基底状態が G 型軌道 (G-OO)・C 型反強磁性秩序相から C 型軌道 (C-OO)・G 型反強磁性秩序相へと変化することが知られている [4]。我々は、これらの軌道状態に対する圧力効果を明らかにするために、丁度 2 つの基底状態が入れ替わる  $YVO_3, TbVO_3$  の軌道状態に対する静水圧力効果の研究を行ったわけである。

詳細は原著論文 [5] に譲るが、温度・圧力の変化に対応した結晶構造決定のため、格子定数を試料からの回折ピーク位置より求めるとともに、微弱なピーク強度の有無より空間群を決めることで、最終的に Fig. 8 に示すような  $t_{2g}$  軌道状態の温度・圧力相図を作成した。まず、基底状態が G-OO 相である  $TbVO_3$  の相図 (白抜印) に注目すると、常圧では軌道無秩序 / G-OO 相転移 ( $T_{001}$ ) のみ存在してい

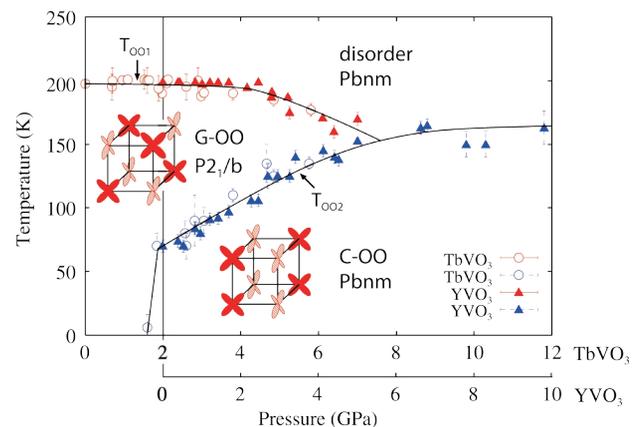


Figure 8 Pressure-temperature phase diagram of the orbital state for  $YVO_3$  and  $TbVO_3$ . Open circles and closed triangles are the phase transition temperature of  $TbVO_3$  and  $YVO_3$  respectively. The phase diagram of  $YVO_3$  is shifted to higher pressure by 2 GPa.

るが加圧に伴い新たに低温で C-OO 相が出現することがわかる。つまり、加圧により軌道の基底状態を G-OO から C-OO へと制御可能であることを示すことができた。さらに基底状態が C-OO 相である  $\text{YVO}_3$  の相図を作成することで、加圧に伴い G-OO/C-OO 相転移温度 ( $T_{002}$ ) が上昇することや、最終的に G-OO 相が消失し、常圧下では存在しない新たな軌道無秩序 /C-OO 相転移が出現することを明らかにした。このように、開発してきた低温・高圧下 X 線散乱実験手法を駆使し、詳細な  $\text{YVO}_3$ ,  $\text{TbVO}_3$  の温度・圧力相図を作成することに成功した。その結果 Fig. 8 に示すように、 $\text{YVO}_3$  の相図の圧力の原点を 2 GPa シフトさせることで 2 つの相図が見事に一致することを見出すことが出来た。このことは、Fig. 8 が  $\text{RVO}_3$  の統一的な温度・圧力相図として理解できることを示している。

## 7. 終わりに

ここで紹介したように、圧力マーカーとしての NaCl と作製した He ガス圧の自動圧力制御装置を利用することで、当初目標としていた任意の圧力 (約 10 GPa 以下、圧力精度 0.1 GPa 以下)・温度 (10~300 K) での、DAC を用いた X 線散乱実験がほぼ自由に行えるようになってきた。しかしながら、温度変化に伴う微妙な試料圧力の変化が試料に非静水圧の影響を及ぼしていることも、次第に分かってきた。そこで、試料圧力の変化の大きな原因である DAC の温度変化を避ける意味で、試料部のみでの温度変化の可能性を現在探っている。成功すれば、DAC を狙いの温度に固定したまま、圧力媒体が固化していない状態で試料圧力を変化させるために試料部のみを一旦高温にして試料圧力を変化させた後に、試料温度を狙いの温度に戻すような実験が可能になると期待している。

また 6 章で紹介した圧力により制御された軌道状態を解明するためには、狙いの元素の吸収端近傍での実験である共鳴 X 線散乱 [6] の観測が強く望まれるところである。しかしながら紹介した高圧実験は、Fig. 3 に示すようにダイヤモンドを透過する配置で行うため、少なくとも 3 mm のダイヤモンド (一般に用いるダイヤモンドアンビルの高さは 1.5 mm 程度なので) を透過する必要がある。このダイヤモンドの吸収の影響により、X 線のエネルギーが低くなるにつれて実験が困難になってくる。例えば、V 吸収端 (5.45 keV) のエネルギーの X 線は、この透過により 6 桁落ち以下の強度になってしまう。その結果、ただでさえ微弱な共鳴 X 線散乱の観測はほぼ不可能である。そこで考案されているのが、Be ガスケットを利用した、X 線がガスケット透過する配置での実験である。実際同手法により、X 線吸収さらには X 線非弾性散乱、また電荷秩序に伴う共鳴 X 線散乱の観測も行われるようになって来た [7]。我々も、低温・高圧下共鳴 X 線散乱を目指しているが、現在用いている先端の径が 0.6-1.0 mm のダイヤで加圧すると Be ガスケットがかなり低圧領域で割れてしまうことが分かってきた。今後、Be ガスケットの形状等の改善が必要と考えている。

## 8. 謝辞

本稿で紹介させていただいた低温高圧実験技術は、東北大学の大学院生 (児玉崇吉, 清都浩平, 備前大輔) の努力のもと初めて達成されたものであり、この場を借りて深く感謝いたします。また著者が学生の時代から長年に渡る多くの方々の協力や助言により、達成できたものでもあり、大和田謙二 (JAEA), 藤井保彦 (JAEA), 村上洋一 (東北大), 近藤忠 (大阪大), 八木健彦 (東大物性研), 竹村謙一 (物材機構), 浜谷望 (お茶の水大), 亀卦川卓美 (Photon Factory), 豊嶋識明 (協和製作所) 各氏に感謝致します。また、PF での実験は課題 (2001S2-002, 2005G134, 2007G582) のもと行いました。

## 参考文献

- [1] D. L. Decker, J. App. Phys. **42** (1971) 3239; C. S. Menori and I. L. Spain, High Temp. High Press. **16** (1984) 119.
- [2] H. K. Mao et al., J. Appl. Phys. **49** (1978) 3276.
- [3] 綿貫徹, 青木勝敏, 固体物理 **41** (2006) 329.
- [4] S. Miyasaka et al., Phys. Rev. B **68** (2003) 100406.
- [5] D. Bizen et al., Phys. Rev. B **78** (2008) 224104.
- [6] 村上洋一他, 放射光 11 (1998) **30**; 松村武他, 固体物理 **37** (2002) 653.
- [7] H. K. Mao et al., Science **292** (2001) 914. K. Ohwada et al., Phys. Rev. B **76** (2007) 094113.

(原稿受付日: 2009 年 1 月 4 日)

## 著者紹介

中尾裕則 Hironori NAKAO



高エネルギー加速器研究機構  
物質構造科学研究所 准教授  
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1  
TEL: 029-879-6025  
FAX: 029-864-3203  
email: hironori.nakao@kek.jp