

SPring-8 におけるダイヤモンドアンビルセルと放射光 XRD を組み合わせた研究・開発の“今”

河 口 沙 織*

1. はじめに

圧力は温度とならび、重要な物理パラメータのひとつである。そのため、高圧力条件下における物質の性質を調べることは、根源的な学問上の価値を有する。また、物質へ圧力を印加することにより、原子間距離が縮まり、原子や分子の配列が著しく変わる。圧力が印加された物質は、時に常圧下では想像もつかないような物性を示すこともあり、高圧下における魅力的な物質合成現象、物理現象を解明すべく研究が盛んに行われている。特に、1 万気圧以上の超高圧力を試料に与える手法は大別して二つある。大容量高圧プレス装置、そしてダイヤモンドアンビルセルを用いる静的圧力発生法と、火薬銃、ガス銃やレーザーによる衝撃圧縮を利用した動的圧力発生法である。これら高圧発生装置は手法、程度に差はあれ、静的圧縮実験における試料の小ささ、衝撃圧縮実験においてはその現象の高速変化を捉えるため、放射光 X 線と組み合わせた研究開発が長きに渡り行われてきた。なかでもダイヤモンドアンビルセル(DAC)は、実験室レベルで1 万気圧を超える超高圧を容易に発生させることが可能であり、非常に小型で汎用性が高い。高輝度放射光施設 SPring-8 においても、X 線回折法、X 線散乱法のみでなく X 線イメージング、X 線非弾性散乱、X 線磁気円二色性や X 線吸収などの分光測定など、様々な測定手法のもとで用いられている。本稿では、大型放射光施設 SPring-8 における DAC による高圧その場 X 線回折計測に特化したビームライン(BL)である BL10XU の概要、およびそこで行われている最新の研究、計測技術開発についてご紹介させていただく。

2. ダイヤモンドアンビルセル(DAC)

高圧発生装置 DAC は、一対の対向するダイヤモンドアンビルの先端に試料を挟み込み、両側から荷重をかけることで試料部に0.1~500 GPa以上(1 GPa \approx 1 万気圧=10 トン/cm²)の高圧力を印加することが可能な装置であり、多様なデザインの DAC があるが、どれも等しく手のひらに乗るほど小型で軽量であることが最大の特長である。プリリアントカット(宝飾用カット)された単結晶ダイヤモンドの先端を、平に削り取ったキュレット面をもつアンビルを用いることが多い。DAC の試料室は、金属板(ガスケットと呼ばれる)にドリルや放電加工、レーザーなどで穴を開けることで作製され(厚み0.5-0.02 mm 直径1.0-0.01 mm)、試料室穴が空いたガスケットを両側からダイヤで挟みつける形で圧力発生させる。ガスケットの役割は、加圧時に試料を封じ込めること、圧力を保持することである。割れにくく粘り強い材質の金属であるステンレスやレニウム、タングステンなどが用途に応じて使い分けられている。実験に応じて、X 線透過率の高いベリリウムやセラミックガスケットを用いることもある。可視光、および X 線を利用した試料の観察のため、ダイヤモンドアンビル材を支えるための台座にはスリットまたはコーン状の開口部が設けられているが、アンビルを保護するため、それら開口角は大抵40-60度、最大でも90度以下に制限されてしまう。高圧装置そのものが与える荷重には上限があるため、発生圧力はキュレット面サイズで決まる。例えば先端径0.5 mm のダイヤモンドアンビルでは、最大発生圧力は40 GPa 程度であり、300 GPa を超す超高圧発生を目指す場合、そのキュレット面を直径数10 μ m 以下まで小さくなくてはならない。いずれの手法を利用する場合にも、DAC

* 公益財団法人高輝度光科学研究センター 放射光利用研究基盤センター 回折・散乱推進室；主幹研究員(〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)

High-pressure Research and Development Combining Diamond Anvil Cell and Synchrotron XRD at SPring-8; Saori Kawaguchi-Imada (Diffraction and Scattering Division, Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Sayo-gun, Hyogo)

Keywords: *high pressure, diamond-anvil cell, in-situ observation, synchrotron x-ray diffraction, BL10XU/SPring-8*

2024年4月1日受理[doi:10.2320/materia.63.462]

内の試料に対してはマイクロ～サブミクロンオーダーのサイズのプローブが必須であることは明らかである。試料に均質な圧力(静水圧)を印加するため、試料よりも柔らかい圧力媒体で試料を挟み込むことがほとんどである。圧力媒体は、メタノール+エタノール混合液、NaClやKCl粉末、SiO₂ガラス、試料組成のゲル、Arガス、Heガス、Neガスなどが一般的に使用される。試料と反応しない物質を選択することが重要である。また、試料を高圧下レーザー加熱などで融解する場合、ダイヤモンドアンビルと試料間の反応を防ぐため、サファイア単結晶板や酸化アルミニウム粉末で試料を挟み込むこともある。圧力媒体は試料とほぼ同様の厚みで試料室に封入されているほか、ダイヤモンドアンビルは試料と比較し、100-1000倍の厚みを有する。DACを用いたXRD計測を行う場合、その微小な試料量、および圧力媒体、アンビル材による吸収やバックグラウンドの影響を考慮しなくてはならない。これらDACの実験的困難さを踏まえ、DAC内の高圧試料のXRD計測を実現すべく、1997年にBL10XUの共用が開始された。

3. 高圧構造物性 BL10XU

SPring-8のBL10XUは、DACを用いた高圧かつ微小試料をターゲットとしたその場X線回折(*in-situ* XRD)測定による構造可視化に特化したBLである。挿入光源の光を利用することで、極めて高い輝度と高エネルギーX線(6-62keV)の利用が可能である。DACを用いた高圧*in-situ*

XRD計測において、SPring-8の高輝度かつ高エネルギーX線の重要度はとても高く、実際、我々はXRD計測において、30 keV以上のX線を利用することがほとんどである。図1にDAC内の試料室の概略図と、各エネルギーのX線を利用した際の12.7 GPaにおける、hcp構造をとる純鉄のXRDパターンのシミュレーション結果を示した。開口角60°(±30°)の台座を有するDACを用いた場合、12.4 keVのX線を利用すると2本の回折線のみが観察される。一方で、30 keV-62 keVのX線を利用した場合、解析により構造を推定するに足る情報を得ることが可能である。また、2 mmのアンビル材を1対利用し、加圧軸方向にXRD計測を行った場合、12.4 keVのX線を利用した場合、アンビル材のX線吸収は80%以上であるが、30 keV以上のX線を利用すると、吸収は10%以下となる。高圧XRD計測において、高エネルギーX線の利用は不可欠である。一方、DAC中の試料は微小であり、サイズは数百μmから数μmと、様々な大きさの試料を扱わねばならない。BL10XUでは集光光学系を切り替えることで、ミリサイズからサブミクロンサイズ(最小0.8 μm(H)×0.8 μm(V), FWHM)までのX線集光ビームを提供している。BLの詳細はSPring-8 Webページを参照いただきたい。

BL10XUでは実験ハッチを2つ有しており、実験ハッチ1では4K GM冷凍機を用いた極低温下(>7 K)における単結晶・粉末X線回折測定を、実験ハッチ2では室温下およびヒーター材を利用した抵抗加熱システム(<1500 K)、もしくはレーザー加熱・輻射温度測定システム(<6000 K)を利用しての高温下におけるXRD測定と、サブミクロン微小径X線を利用した超高圧下におけるXRD測定を行っている。4K GM冷凍機(クライオミニ、岩谷瓦斯)は、DAC内の試料サイズが小さいことを考慮し、振動が10 μm以下となるようホルダー形状を設計している⁽¹⁾⁽²⁾。

抵抗加熱装置として、バンドヒーター、およびヒーター材そのものをDAC内部に設置する外部抵抗加熱DACを利用可能である。2023年度には、これら外部抵抗加熱装置と、XRD計測システムを組み合わせた自動計測基盤開発を行い、事前に目的温度リストをエクセルシートに記入することで、目的温度に到達するごとに自動でXRD計測を行うことが可能である。

レーザー加熱システムには最大出力100 Wのファイバーレーザー(SPI Lasers社、SP-100C)2台が搭載されており、試料両面からレーザーを照射することで、試料内の温度勾配を軽減するシステムとなっている⁽³⁾。レーザー加熱システムにおける試料観察用の光学系には無限遠補正光学系を採用しており、対物レンズとして焦点距離80 mm、結像レンズとして焦点距離1058 mmのレンズを用いている。これらのレンズは、600~800 nmの波長域の収差を低減すべく、設計したものである(Opt Sigma社)。材料合成を目的とするようなレーザー加熱システムを用いた高温実験では、試料組成の均一性および物性測定データの精度は、どれだけ均一に試料を加熱できるかに強く依存する。そのため、最近、

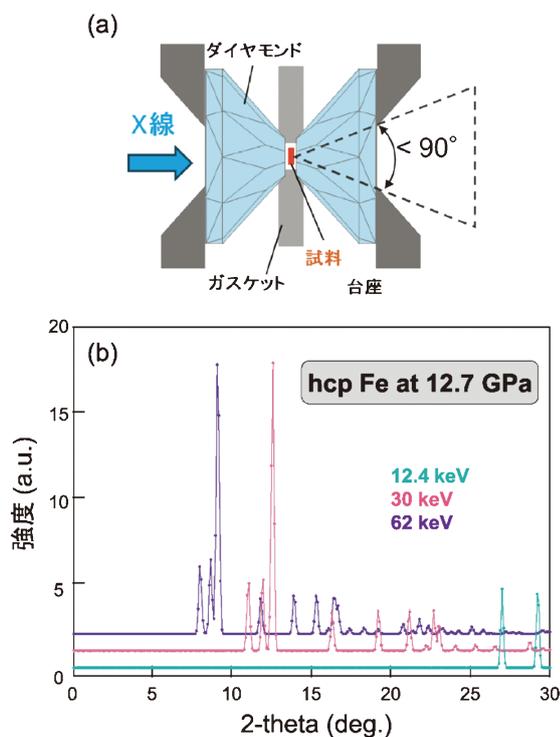


図1 (a) DACと試料構成の概略図、(b)12.7 GPaの高圧下における純鉄の各X線エネルギーにおけるXRDパターンのシミュレーション結果。(オンラインカラー)

BL10XU では、フラットトップ加熱を実現するために、フォーカル π シェーパー (Focal- π Shaper 9_1964, AdlOptica) とレーザーエキスパンダーの組み合わせによる光学系を設計した。フォーカル π シェーパーは集光レンズを用いることで焦点位置でのフラットトップ加熱を実現する光学系である。図 2(a), (b) は白金箔を試験加熱した際の温度測定結果である。これらの装置を組み合わせることで、試料位置で直径 15~100 μm までのフラットトップ加熱が実現されている。レーザーの出力、レーザー加熱サイズは、実験ハッチ外からリモート制御が可能である。

また、圧力制御に関しては、ガス圧メンブレン駆動 DAC によるリモート圧力制御を実現している。メンブレン駆動 DAC とは、DAC のピストン側にメンブレン (金属風船のようなもの) を取り付け、メンブレンにガス圧をかけると、ピストンが駆動して試料を加圧する仕組みであり、2 系統のガス圧制御システム (株式会社プレテック) を開発した。ガスボンベからのガス圧は、ガス圧制御装置内のガス圧レギュレーターとマスフローコントローラーにより目標圧力まで減圧され、所定の流量で DAC に供給され、最大 18 MPa のガス圧を安全に供給することができる。

XRD 計測用検出器として、両実験ハッチには大面積イメージングプレート (IP) 検出器 (読み取り分解能 0.1 mm, エリ

アサイズ 300 \times 300 mm^2) と、実験ハッチ 2 には X 線フラットパネル検出器 (FPD) (ピクセルサイズ 0.1 mm \times 0.1 mm, エリアサイズ約 410 \times 410 mm^2) が搭載されている (図 3(a))。IP は、大面積で読み取り分解能が高く、ダイナミックレンジが広いが、読み取り時間に数分を要する。一方、FPD は、高感度で数~数十 Hz という高速撮像が特徴であり、BL10XU では 0.01 $^\circ$ に相当する高角度分解能を実現する。図 3(b) は、30 keV において水平垂直方向ともに 10 μm 以下まで集光したマイクロビームを用い取得した CeO_2 (厚み 80 μm) の XRD データに対し、精密構造解析を行った結果である ($\pm 5^\circ$ 揺動 \times 2 周, 測定時間約 60 秒)。試料揺動ステージと同期させることで、従来イメージングプレートを用いて 10 分以上かかっていた構造解析を目的とした XRD 測定が、約 1 分で完了するようになった。さらに 2020 年度からは、CdTe ハイブリッドピクセルアレイ X 線検出器 (X-Spectrum 社, LAMBDA CdTe 750k, ピクセルサイズ 55 μm \times 55 μm , エリアサイズ 512 \times 1528 ピクセル) が導入され、こ

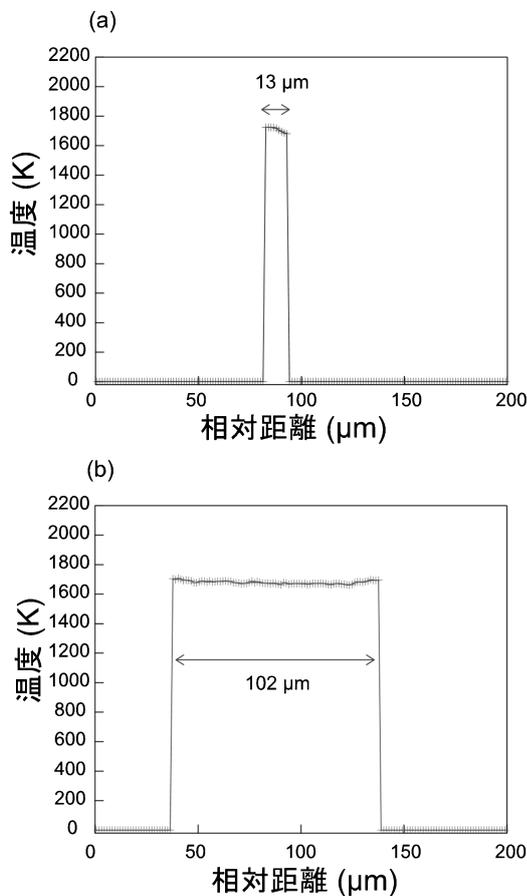


図 2 (a), (b) レーザー加熱システムによる最小、および 100 μm 以上のサイズのレーザースポット径で白金箔を試験加熱した際の温度測定結果。

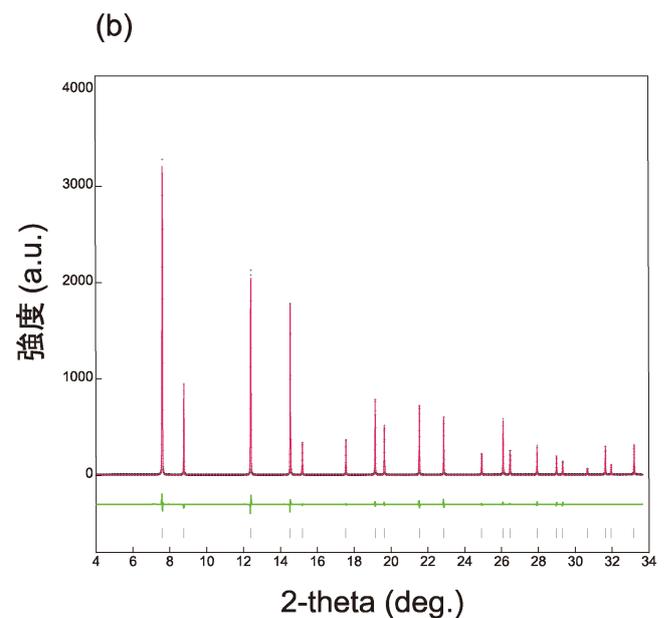
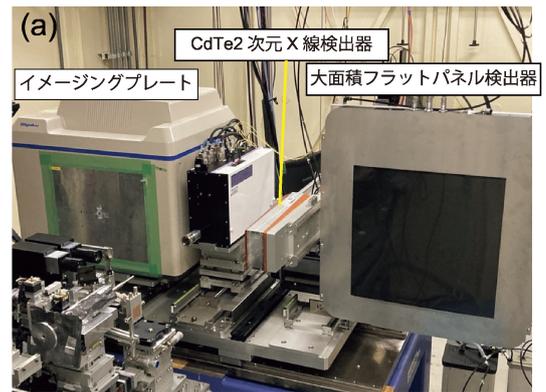


図 3 (a) BL10XU の実験ハッチ 2 における検出器, (b) FPD 検出器を用い取得した CeO_2 の精密構造解析結果. (オンラインカラー)

れにより最大 2 kHz までの高速測定が可能となった。この高速検出器を用いた計測基盤システムと研究例について、本稿の最後にご紹介させていただく。

ここまで、BL10XUにおけるXRD計測の概要をまとめたが、BL10XUの最たる特色はXRD測定と他の測定技術の組み合わせにあり、中でもラマン分光測定、電気抵抗測定はその代表と言えよう。特にラマン分光測定による試料の格子振動や分子振動に関するデータは、X線回折による結晶構造解析に対し相補的な情報を供する。さらにダイヤモンドアンビルのラマンスペクトルや試料室内に試料と共に封入したルビーの蛍光スペクトルを測定することで、圧力変化に伴う波数や波長のシフトから圧力を算出することも可能である。実験ハッチ1には、カーボンミラー式の長焦点光学ユニットを備えたラマン分光システムが導入されており、試料のX線回折とラマン分光を同時に測定できる設計になっている。実験ハッチ2には、より高い位置分解能を有する共焦点ラマンシステムが導入されており、2~3 μm の高い位置分解能および35 μm 以下の深さ解像度を実現している。

このように、BL10XUではXRD計測を主軸として、DAC中の微小な高圧試料の情報を最大限に引き出すための基盤整備が行われてきた。次項では、BL10XUにおける計測基盤を活用した最新の研究例をいくつかご紹介したい。

4. 進化するDACを用いた高圧放射光XRD計測基盤と利用研究の最前線

BL10XUは、1997年の運用開始以来、SPring-8の高輝度と高エネルギーX線を駆使し、DACを活用した極限条件下でのX線回折測定を中心に、多くの科学的発見を促してきた。この施設で扱われる研究領域は、基礎物理学から材料科学、地球惑星科学に及ぶ広範囲に渡る。ここでは、特にBL10XUで行われている金属関連材料をターゲットとした最新の研究事例を紹介する。

高圧物性研究といえば、超伝導体をターゲットとした研究はいつでも注目の的である。上にBL10XUはXRDと複合計測が強みと記した通り、電気抵抗測定とXRDの同時複合計測基盤を最大限活用した研究分野のひとつとも言える。これまで、BL10XUを利用することで、例えば220 GPaという超高圧下では29 Kと高い超伝導転移温度をもつCa⁽⁴⁾などの単体元素をはじめとし、多彩な試料を対象に研究が行われてきた。なかでも、水素は500 GPa以上の極高圧下で室温超伝導体になることが理論的に予言されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。水素の室温超伝導体化が予言されてから約60年が経過し、かつては静的圧縮実験における500 GPa超の高圧発生が夢物語とされていた時代もあった。しかし、2012年にDubrovinskyら⁽⁷⁾によって、先端サイズを10 μm 程度にまで整形したマイクロアンビルを利用しての600 GPaを超える超高圧を実現する実験が報告されて以来、マイクロアンビルの設計に関する世界的な取り組みが加速している。この流れの中で、日本もこの超高圧技術の開発に積極的に挑戦して

いる。境ら⁽⁸⁾を筆頭に、国内の研究チームは高圧発生技術の革新を目指し、マイクロアンビル設計の最適化に取り組んでいるが、その際BL10XUにおけるサブミクロンビームの利用が重要な役割を果たしている点を付け加えておきたい。

近年では、より低い圧力でも高温超伝導が期待される水素化合物に焦点が当てられている。Drozdovら⁽⁹⁾は硫化水素が150 GPaで203 Kで超伝導となることを発見したが、その後BL10XUで行われた高精度のX線回折実験と電気抵抗測定により、硫化水素の超伝導相とその結晶構造が解明された⁽¹⁰⁾。その後、約200 GPa程度で250~260 Kの高温の超伝導転移温度を示すLa水素化物、LaH₁₀が報告された⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。BL10XUを利用した研究グループからも、La水素化物に注目した成果が次々に報告されている。例えばSemenokら⁽¹³⁾はLaH₁₀に磁性を持つNd原子をドーピングさせることで、その超伝導特性が著しく抑制されることを明らかにした。三元系ではじめて実験した。Songら⁽¹⁴⁾は、これまで二元系のみ限定されていた超伝導体水素化物の探索を三元系へと拡張し、LaBeH₈の超伝導を観察した。LaBeH₈で観察された110 Kという超伝導転移温度はLaH₁₀のそれを上回ることはなかったものの、この成果は重要な進歩である。言わずもがな、室温超伝導体の探求は現代科学の大きな目標の一つであり、BL10XUは引き続きその一助であり続けたいと考えている。

更に室温超伝導体の探求やその発現メカニズムの解明のみならず、多機能材料の開発を視野に入れた物質材料研究も盛んにおこなわれている。水口ら⁽¹⁵⁾は、遷移金属ジルコナイド超伝導体CoZr₂に圧力をかけることで、体積熱膨張率が負になることを明らかにした。この実験は、これまでユーザー技術依存であったヒーターを用いた加熱システムと、XRD計測基盤を組み合わせた自動計測基盤を利用しての初めての結果であり、BL10XUとしても新たな歴史の幕開けといえる成果である。

このように、昨今の技術発展によりDAC用いた静的な圧力発生のもと、放射光X線を活用して数多くの研究が成されてきた一方、DAC中の試料の温度・圧力などのパラメータを変化させながらの動的構造計測技術は世界的に未だ着手され始めたばかりである。高性能新奇材料探査を目的とする研究において、試料合成パスの確立方法を明らかにし、生成メカニズム解明のため高温・高圧下におけるその場・動的変化観察による反応過程の可視化が強く求められている。そこで我々はBL10XUにおいて、DACを用いた複合動的環境下におけるサブミリ秒XRD計測技術の開発を行った⁽³⁾。デジタル遅延パルス発生器による外部トリガ制御により、最高2 kHzでの高速撮像が可能である2次元X線検出器LAMBDA 750k(X-spectrum社)とレーザー加熱・温度測定システム、ガス圧制御システムを同期させることで、レーザー加熱による瞬間加熱の制御、高速加減圧実験中における試料の結晶構造変化の可視化を実現した。本稿では、なかでもミリ秒パルスレーザー加熱に関する計測結果をご紹介したい。

レーザー発振器のアナログ入力によるパワー制御はファン

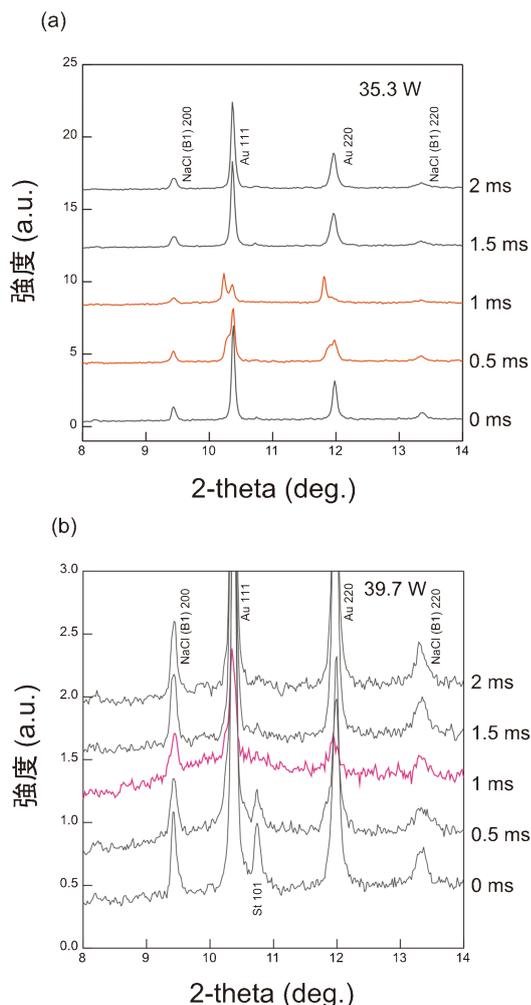


図4 SiO₂ペレット, Au箔を圧力媒体であるNaClペレットで挟み込んだ状態で充填し, 20.3 GPaまで加圧後, 1ミリ秒のパルスレーザー加熱と同時に, 0.5ミリ秒の連続XRD計測を行った結果. それぞれのレーザー出力は(a)35.3 W, (b)39.7 Wである. (オンラインカラー)

クシオンジェネレーター(Keisight社, EDU33210A)を用いることで, マイクロ秒レベルまでの加熱パルス幅を実現可能としている. Re板を厚み40 μm程度まで予備加圧し, 放電加工により穴径100 μmの試料室を整形した. 整形した試料室内に, SiO₂ペレット, Au箔を圧力媒体であるNaClペレットで挟み込んだ状態で充填し, キュレットサイズ300 μmのダイヤモンドアンビルを用いて室温で20.3 GPaまで加圧した. レーザー加熱スポットの直径は30 μm以上に設定しており, 本実験での集光X線ビームサイズ(9.5 μm(H)×6.5 μm(V), FWHM)と比較し十分に広い領域を加熱している. 図4(a)は, 上下流合わせたレーザーパワー出力が35.3 W, かつ1ミリ秒のパルスレーザー加熱と同時に, 0.5ミリ秒の連続XRD計測を行った結果である. 1ミリ秒パルスのレーザー加熱に対し, Auの111および220ブラッグ反射由来するXRDピークが, 加熱によってスプリットしていることがわかる. さらに加熱後, それぞれのブラッグ反射ピーク的位置は元の散乱角位置へと戻った. このことは, レーザー

加熱によって試料に熱が均一に拡散する前に加熱プロセスが終了したことを示唆している. さらに, より高いレーザー出力で加熱を行った実験ではハローパターンが観察され, 1ミリ秒のパルス加熱でAuを溶融できていること, さらに, 試料に依存するが, 固体由来のXRDパターンと比較して微弱的な液体のハローパターンがしっかり撮像されていることが示されている. この実験では, 加熱開始から2ミリ秒後に試料が完全に冷却固化した(図4(b)).

レーザーによる瞬間加熱実験は, 加熱時間を変化させての試料合成パス制御を目的とする実験のみでなく, アンビルや圧力媒体との化学反応を防ぐためにも有用性が高い. 加熱時間の精緻な制御はBL10XUにおけるDACを用いた高圧下でのレーザー加熱実験の可能性を大きく広げるものであると言えよう. 今回ご紹介したパルスレーザー加熱実験は, サブミリ秒XRD計測基盤の一例に過ぎず, 実際はレーザー加熱のみでなく, 上記ご紹介したガス圧制御装置と同期しての急激加減圧実験が可能である. 加えて, 本計測基盤の第一の利点はその汎用性にあり, 例えば電気抵抗測定に代表されるような物理的特性に関わる測定など, 多様な測定手法を組み込むことが可能である. 共用開始から, 多機能材料合成に関わる研究, また, 隕石の再現や, 地球の液体外核をターゲット⁽¹⁶⁾とした地球惑星科学に関わる研究など, 多岐分野に渡るユーザーの皆様にご利用いただいております. 素晴らしい成果が創出されていることを嬉しく思う.

5. おわりに

DACを用いた高圧実験はその試料サイズの小ささ, 試料充填や実験時の調整などの複雑さから, 高いスキルと多くの経験を必要とされてきた. しかし, DACは多様性が高く, とても魅力的なツールである. BL10XUでは, 初心者ユーザーも含めた全てのユーザーの皆様が簡便操作のもと先進的な測定環境を利用できることを目指し, ユーザーフレンドリーな計測基盤開発を進めている. さらに, DACを利用すること自体のハードルを下げるべく, 不安を抱える初心者ユーザー向けには, 複数回のレクチャーを提供している. BL10XUの利用をご検討の皆様は, 是非お気軽にご相談いただければ幸いです.

今後は, SPring-8-IIのアップグレード計画が進行中であることに伴い, アップグレードされる高輝度・高エネルギーX線を存分に活用するための計測基盤の開発をさらに加速していく予定である. このアップグレードにより, 従来の100倍のフラックスを持つ集光X線ビームが提供可能となる. これまでより小さなサイズまで集光したX線を使ったナノプローブ解析を可能にし, また, 計測基盤の効率化を図ることで高速で大量のデータを簡単に収集できる体制を整えていきたいと考えている. 高圧科学の分野のみでなく, これまで高圧実験を専門としていなかった幅広い分野へ貢献が出来るビームラインでありたいと願っている.

