

高压 XAFS

片山 芳則 (日本原子力研究所放射光科学研究センター*)

1. 始めに

圧力は温度とならぶ重要なパラメーターであるが、低温や高温の実験はごく一般的であるのに、高压での実験は比較的少ない。これは、圧力発生には特殊な技術が必要だと思われるためかもしれない。本解説では、少しでも多くの方に高压 XAFS の可能性を考えていただけるきっかけとして、主として実験法についてまとめてみた。始めに、圧力によって物質の構造や性質がどのように変化するか触れた後、高压 XAFS の利点を X 線回折実験と比較して述べ、XAFS と粉末 X 線回折実験が相補的な手段であることを示す。次に、これまで高压 XAFS の代表的な方法と研究例についてまとめる。最後に、我々が SPring-8 の放射光を用いて最近行った測定 of データを紹介する。研究例はなるべく以前に書いた解説¹⁾以降のものを選んだ。

2. 圧力効果

物質に圧力を加えると、一般に原子間距離が減少する。それに伴い原子間相互作用が増大するため、例えば、電子のバンド構造やフォノンの分散関係が変化する。このため、半導体ではエネルギーギャップの変化や、超伝導体や磁性体での転移温度の変化など、様々な性質が変化する。また、多くの物質で、加圧によって構造相転移が起き、全く違う構造が出現する。これに伴い、絶縁体-金属転移などドラマティックな変化が起きる場合も多い。これらの変化を議論するには、まず構造の圧力依存性を知る必要がある。特に、結合に異方性があったり、いくつもの元素がある場合には、圧縮のされ方も異方的であるので、それぞれの原子間距離の圧力変化を調べる必要がある。

3. 高压下での XAFS の有用性^{2,3)}

高压下での構造決定には、X 線回折実験が広く使われている。より高い圧力を得るには試料体積をより小さくする必要があるので、高压下の構造解析は強力な放射光の出現によって大きく進歩した。しかし、高压装置の制約から単結晶構造解析を行うことは難しい。そもそも、高压相では単結晶を作ること自体が多くの場合困難である。そこで通常は粉末 X 線回折実験が行われる。これによって格子定数の圧力変化や高压相の空間群と格子定数は比較的簡単

に求まるが、原子の位置を決めることは難しい。もちろん、リートベルト法を適用して内部座標が求められているが、粒成長や配向などの問題があり、高压、特に高温では信頼できる粉末 X 線回折の強度データを得るためにはかなりの努力を必要とする。この点、XAFS からは、ダイレクトに原子間距離の情報が得られるため、粉末 X 線回折と組み合わせて原子座標を決定するのに役立つ。また、液体やガラスの場合にも、高压 X 線回折実験から得られる情報は常圧の場合に比べて少ない。まず、高压装置の X 線開口が小さいことから、観測できる波数範囲が制限される。このため実空間での分解能が悪くなる。また、試料周りの物質の散乱によるバックグラウンドを完全に排除することが難しい。このように X 線回折のデータが不十分である場合、XAFS の構造データを加えることによって、構造モデルをより精密化できると考えられる。マトリックス中の分子など複合系の圧力変化を調べる場合では、調べたい原子を選択できる XAFS が威力を発揮する。さらに、XAFS からは構造以外の情報も得られる。これは、物性測定の手段が限られている高压下では重要な意味を持つ。例えば、XANES の部分からエネルギーギャップや価数の変化が検出できる。平均 2 乗変位の情報も有用である。最近では、より高次の項を取り入れることによって、高压下での有効原子間ポテンシャルの非対称性を調べる研究も行われている⁴⁾。このように高压下の XAFS は大きな可能性を持つが限界もある。X 線の経路に試料を加圧するアンビルや圧媒体など、何らかの物質が存在するので低エネルギーの X 線は透過できない。よって軽元素の XAFS は不可能である。また、圧力測定については、標準試料の EXAFS を測定しその格子定数と状態方程式を比較して求めるのが理想だが、広い圧力温度範囲で EXAFS 測定が行われた標準物質はまだない。同じようなエネルギーのところに吸収端を持つ物質でない使いにくいので、多くの物質でデータを蓄積する必要がある。

4. 高压 XAFS 測定法と研究例

現在、数 GPa 以上 (1 GPa は約 1 万気圧) の領域でも一般的な高压発生装置は、ダイヤモンドアンビルセルである。これは、二つの単結晶ダイヤモンドの平らな面の間

* 日本原子力研究所放射光科学研究センター 〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1
TEL: 0791-58-2632 FAX: 0791-58-2740 E-mail: katayama@spring8.or.jp

にガスケットと呼ばれる穴のあいた金属片を挟み、穴の中に試料と圧媒体を入れ、両側から力を加えて圧力を発生させるものである。手のひらに載る小さな装置だが、100 GPa以上という現在最高の静的圧力を発生させることができる。しかし、この装置をXAFS測定に応用するには問題がある。一般的な配置ではX線は単結晶ダイヤモンドを通る。X線のエネルギーをスキャンしている間に単結晶の回折条件が満たされると、X線が逃げてしまい、透過X線が見かけ上小さくなる。このため、吸収スペクトルにスパイク状のグリッチが現れる⁵⁾。これを避けるには、ダイヤモンドの向きを調整すればよいが、何回もスキャンを繰り返して試行錯誤しなければならないので時間を無駄にする。エネルギー幅の狭いXANESなら問題はないが、EXAFSを測定しようとするのが致命的である。これをさけるために以下のような方法が使われている。(1)エネルギー分散型XAFSの利用。このシリーズでも紹介されたが、ある程度のエネルギー幅を持ったX線を入射し、位置分解能を持つ検出器を用いることによって、吸収スペクトルを一度に測定することが可能である⁶⁾。この方法を用いれば、ダイヤモンドアンビルセルの向きの調整にかかる時間は非常に短くて済む。専用ステーションを持つフランスのグループによって多くの高圧実験が行われている。最近、この方法を用いて、単結晶InSeのXAFS実験が行われた⁷⁾。この物質は層状構造を持ち強い配向を起こすので、粉末X線回折からは良いデータが得られず、原子位置の圧力変化が不明だった。また、HgTeではXANESの解析によって、高圧相の構造に関し、粉末X線回折実験を支持する結果が得られている⁸⁾。アモルファスGaSbではバルクの圧縮率と共有結合長の短縮から予想される圧縮率が違うことが示された⁹⁾。(2)ベリリウムガスケットの利用。ガスケットとしてベリリウムを用い、ガスケットを通してX線を透過させる方法が行われている。(3)焼結体アンビルの利用。試料を押しアンビルの部分に焼結体、すなわち多結晶を用いれば、回折はどのエネルギーでも均一に起こるので、グリッチはなくなる。IngallsらはX線を透過させる材料として軽元素からなるB₄Cを用いている。この装置の最高圧力は約20 GPa程度である。彼らは最近、相転移の途中で2相が共存しているときの構造の研究¹⁰⁾や、ReO₃のRe-O-Re結合角に関して多重散乱を考慮した解析で回折実験と相補的な情報を得ることを試みている¹¹⁾。(4)大容量プレスの使用。マルチアンビル型や対向アンビル型の大容量プレスを使うと、X線はアンビルではなく、固体(多結晶)の圧媒体を通る。大容量プレスは試料の体積が大きいため、大きなビームを使ってS/Nの良い実験をすることができる。また、高温実験が容易で、マルチアンビル型の装置では15 GPa, 1800 K程度までの高温高圧を発生することができる。この装置は、日本で放射光にはやくから応用されており、XAFS実験も下村らによって開始された¹²⁾。その後、我々は、様々な状

態でのセレンの共有結合の圧力変化を調べている^{1,13)}。最近吉朝らによって、KBrの低圧相と高圧相の有効2体ポテンシャルの研究も行われた⁴⁾。この装置は大型で、専用の実験ハッチを必要とするが、最近、パリーエディンバラ型プレスとよばれる軽量、コンパクトな装置が開発された。これは、普通のXAFSステーションに簡単に設置できるので、多くの放射光施設で使われるようになると思われる¹⁴⁾。

5. 最近の実験から

高温高圧という極端条件でも、質の高いXAFSスペクトルが測定できることを示す例として、我々が最近SPRING-8のXAFSステーションBL01B1にパリーエディンバラ型高温高圧装置を持ち込んで約2.5 GPaで測定した結晶および液体セレンのXAFS関数 $\chi(k)$ の温度変化をFig. 1に示す¹⁵⁾。最高温度である1173 Kでも、EXAFS振動がはっきりと観測されている。試料は773 Kと873 Kの間で融解していることがXANES部分の変化からわかるが、EXAFS振動には大きな変化がない。これは、セレンの場合、液体状態でも2配位共有結合で結ばれた原子からなる長い鎖状分子がしっかりと残るためである。しかし、5 GPa以上の圧力では、融解に際して、EXAFS振動が不連続に小さくなることが観測されており¹³⁾、高圧の液体では、2配位の共有結合に変化が起こることが示唆されている。変化が起こりはじめる圧力は、融点直上では約3.6 GPaで起きると報告されている半導体-金属転

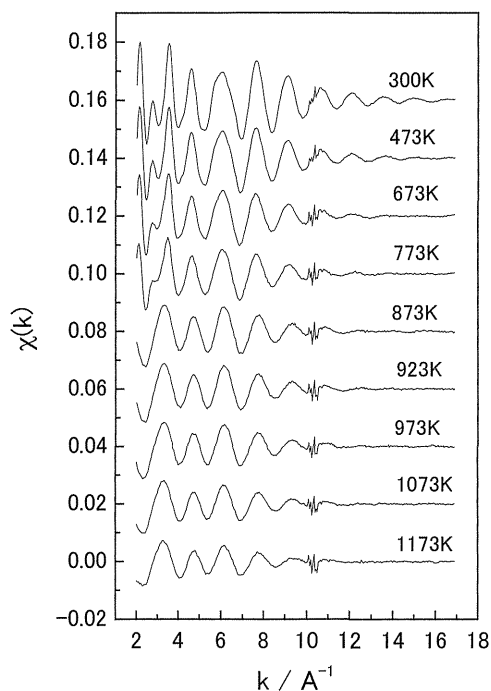


Figure 1. EXAFS function $\chi(k)$ for crystalline and liquid Se at 2.5 GPa and various temperatures.

移の圧力と合っており、この転移は構造変化を伴うものだと考えられる。この変化はこのシリーズでも紹介があった、同族のテルルが常圧示す過冷却状態での変化¹⁶⁾と似たものではないかと考えられており、現在、より詳細な測定および解析を計画している。

参考文献

- 1) 片山芳則：高圧力の科学と技術 4, 42 (1995).
- 2) R. Ingalls, G. A. Garcia and E. A. Stern: Phys. Rev. Lett. **40**, 334 (1978).
- 3) J. P. Itié: Phase Transition **39**, 81 (1992).
- 4) A. Yoshiasa, T. Nagai, K. Murai, T. Yamanaka, O. Kamishima and O. Shimomura: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 728 (1998).
- 5) O. Shimomura, T. Fukamachi, T. Kawamura, S. Hosoya, S. Hunter and A. Bienenstock: Jpn. J. Appl. Phys. **17** suppl. **17-2**, 221 (1978).
- 6) 野村昌治：放射光 **13**, 319 (2000).
- 7) J. Pellicer-Porres, A. Segura, V. Muñoz and A. San Miguel: Phys. Rev. B, **60**, 3757 (1999).
- 8) V. Briois, Ch. Brouder, Ph. Sainctavit, A. San Miguel, J. P. Itié and A. Polian: Phys. Rev. Lett. **56**, 5866 (1997).
- 9) A. G. Lyapin, V. V. Brazhkin, S. C. Bayliss, A. V. Sapelkin, J. P. Itié, A. Polian and S. M. Clark: Phys. Rev. B, **54**, 14242 (1996).
- 10) S. Kelly, R. Ingalls, F. Wang, B. Ravel and D. Haskel: Phys. Rev. B, **57**, 7543 (1998).
- 11) B. Houser and R. Ingalls: Phys. Rev. B, **61**, 6515 (2000).
- 12) O. Shimomura and T. Kawamura: *High Pressure Research in Mineral Physics*, edited by M. H. Manghnani and Y. Syono, (Terra Scientific Publ., Tokyo, 1987). p. 187.
- 13) Y. Katayama, K. Tsuji, H. Oyanagi and O. Shimomura: J. Non-Cryst. Solids **232-234**, 93 (1998).
- 14) Y. Katayama, M. Mezouar, J. P. Itié, J. M. Besson, G. Syffose, P. Le Fèvre and A. Di Cicco: J. Phys. VI France 7, Colloque C2, 1011 (1997).
- 15) Y. Katayama: presented at XAFS XI (Ako, 2000).
- 16) 川北至信：放射光 **13**, 187 (2000).