



高圧下で合成された微小試料の常圧および高圧その場回折測定 ：マルチグレインによる単結晶構造解析の試み

丹羽 健, 野村 俊介, 長谷川 正
名古屋大学工学研究科

キーワード：超高圧, ダイヤモンドアンビルセル, マルチグレイン, 単結晶構造解析

1. 背景と研究目的

超高圧力環境は新物質の創製に非常に有効である。特に、高圧力下における物質合成では、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) と赤外レーザーを組み合わせた Laser-Heated DAC が非常に重要な新物質の合成ツールとして用いられている。そうした新規物質の展開において、結晶構造の理解は必要不可欠である。結晶構造の同定には、確実性の高い手法として昔から X 線回折測定が最も汎用的である。近年ではより高輝度で指向性が高く短時間でパターンを取得が可能な放射光が登場したことで、高圧力下でも常圧力下に近い良質な X 線回折パターンを測定できるようになってきた。さらに DAC は X 線に対して透明なため、合成した試料を常圧回収せず、高圧その場で X 線回折パターンを取得し解析することができる。しかしながら、数万気圧かつ数千度の高温下で物質を合成すると合成物は結晶粒は粗大化し、スムーズなデバイリングのパターンを得ることが難しい。DAC を揺動させてスポットの影響を低減する試みもあるが、セルの空間的な制約もありそれほど簡単ではない。そこで近年、粉末試料で様々な粒子からの回折スポットが存在しても、特定の粒子の回折スポットにのみ注目し解析するマルチグレイン構造解析が行われ始めている。基本的には単結晶構造解析と変わらないが、多数の粒子 (ドメイン) が存在していても、単一ドメインからの X 線回折情報を抽出することで目的物質の結晶構造を解析することができる。本課題ではその前段階として、BL2S1 における既知試料を用いた測定および解析から、マルチグレイン解析に向けたスペックの確認と高圧下における測定への課題を調査した。

2. 実験内容

試料には六方晶 SiC の単結晶基板を用いた。それを粉砕して DAC の試料サイズと同程度の 100 ミクロン角以下の結晶片を選び出し、ポリイミドキャピラリーの先端に固定した。また、単一結晶の他に単結晶片を複数個まとめて固定したキャピラリーも用意した。実験は BL2S1 にておこなった。波長は 0.75 Å, 試料と検出器距離は約 90 mm, 揺動角は ω 軸を 0° から 180° まで、0.5° あたり 1~4 秒の間隔で回転させながらパターンを測定した。得られた試料の回折パターンを CrysAlis を用いて解析した。

3. 結果および考察

単一単結晶の回折スポットはほぼ全て SiC 由来で指数付けすることができた。未同定のスポットは検出器の電氣的なノイズもしくは宇宙線によるものである可能性が高い。一方、CrysAlis では 8 個のドメインまで同時に解析可能である。そこで複数個単結晶を固定した測定をおこない解析したところ、一致率の高い回折スポットから順次指数付けし、8 個までのドメインを全て指定することで観測された回折スポットの 95%以上を指数付けすることができた。今回は試料が SiC であることが予めわかっているため、格子定数から指数付けの妥当性を直観的に評価することができた。一方、高圧下におけるレーザー加熱による合成では、新規物質が単一相かつ単一ドメインで合成される保証は全くない。さらに圧力媒体や未反応の既知相のスポットを除去する必要もある。マルチグレインの解析機能にのみ頼るだけでは限界があり、レーザー加熱を工夫することでドメイン数を減らし、できるだけ単相で粒子数の少ない試料を準備することなど実験的な改善からも解析の精度を上げることができると思われる。