高压未知相構造解明への 高压ラマン散乱の応用

Application of Raman Spectroscopic Measurement
to High Pressure Researches

嵐 治夫

Haruo Arashi

In this review, we outline the application of Raman spectroscopic measurements to high pressure researches. Raman spectroscopic measurements provides a useful means of investigating phase transformations because its spectral structure is closely related to the atomic arrangement in the crystal. Recently, Raman spectral measuring systems with high sensitivity are developed by using liquid nitrogen cooled CCD camera. Combining these Raman measuring systems with diamond anvil cell, Raman spectroscopic measurement under high pressure provides a useful means to investigate the crystal structure of unknown high pressure phase. The Raman spectroscopic studies for high pressure phases of TiO_2 and ZrO_2 are reviewed.

1. はじめに

圧力誘起の相転移により現れる高压未知相の結晶構造の解明は、結晶を構成する原子間の相互作用を明らかにする基礎物性の立場や地球深部の構造を明らかにする立場から重要であり、種々の実験手法を用いて研究が行われている。今日でも、大容量で超高压を発生することが困難であるため、高压試料部が微小部分に限られることが多く、結晶構造を解明する実験手法は微小試料を対象にすることが多い。シンクロトロンから得られる高強度のX線源とイメージングプレートを組み合わせ、微小な高压未知相のX線回折を測定し、その結晶構造を解明しようとする研究が行われている[1]。この手法を用いて一義的に結晶構造を決定できる場合もあるが、多くの場合、得られるX線回折パターンの質が必ずしも高くないので、未知相の結晶構造を決定するには、反転中心の有無や単位胞中の分子数等の結晶構造に関する他の情報が必要である。

ラマン散乱は結晶を構成する原子の電子分極率の揺らぎに起因するもので、結晶中の原子の配列に大きく影響される。従って、相転移によって生じる原

子配列の変化によって、ラマン散乱スペクトルは大きく変化することになる。これらのスペクトルを解析することにより、反転中心の有無や単位胞中の分子数等の情報が得られ、X線回折実験の結果と合わせることで高压未知相の結晶構造を明らかにすることが可能となる。また、高压力下のラマン散乱の測定によりグリュナイゼン係数を求めることができ、近年発展してきている分子動力学計算において必要とされるポテンシャル曲線のパラメーターに関する知見を得ることができる。

ダイヤモンド・アンビル・セルはレーザー光に対して透明なダイヤモンドを用いているので、高压力下の試料のラマン散乱スペクトルを測定するための圧力発生装置として最適である。最近、レーザーラマン散乱測定システムにも種々の改良が加えられ、微弱なラマン散乱を顕微システムで測定できるようになってきている。この報告では、顕微ラマン散乱システムとダイヤモンド・アンビル・セルを組み合わせ、高压未知相の結晶構造を解明する手法について解説し、筆者がこれまで行ってきた ZrO_2 と TiO_2 の高压相に関する研究成果について紹介する。

東北大学工学部機械知能工学科

Dept. of Machine Intelligence and Systems Engineering, Fac. of Engineering, Tohoku University
〒980 仙台市青葉区荒巻字青葉 Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980

2. 実 験

ラマン分光システム

ラマン散乱強度は励起光強度を1とするとおよそ 10^{-12} 程度の微弱なものであり、S/N比の高いラマンスペクトルを得るには、単色で高強度の励起光源、明るくかつ迷光除去率の高い分光器および感度の高い光検知器が必要である。今日では、レーザー技術のめざましい発展により、種々のラマン散乱実験に対応してレーザー光源を選ぶことができる。ラマン分光装置、ラマン散乱の実験法については文献を参照されたい[2-4]。

高圧力下におけるラマンスペクトルの測定は後述するようにダイヤモンド・アンビル・セルを用いて行うが、屈折率の高いダイヤモンドによる励起および散乱光の減衰や微少な散乱体積のためラマン散乱強度が弱くなるので、高感度のラマンシステムが必要である。これまでは焦点距離が800-1000 mm程度の加分散型ダブルモノクロメーターと光電子増倍管を検知器とするフォトンカウンティング方式を組み合わせたシステムが多く用いられてきた。このシステムでは分解能の高いスペクトルが得られるという利点があるが、分光器が暗いことと波長を駆動するために一つのスペクトルを得るのに長時間を要するという欠点がある。この点を改良するため、最近では、トリプルモノクロメーターとマルチチャンネル型の光検知器を組み合わせたラマン測定システムが用いられるようになってきている。モノクロメーターとしては焦点距離600 mm程度のものが一般的に使用されている。このシステムでは前段の二つの分光器を零分散型に組み合わせ、高性能のフィルター分光器として使用し、高い減衰率と狭いバンド幅で励起光を取り除く。フィルター分光器を通過したラマン散乱光は三番目のモノクロメーターで分光され、ラマンシフトが500-700 cm^{-1} の範囲内のスペクトルを同時に測定できるようになっている。特に、近年液体窒素温度で作動するCCDカメラ検知器を使用することにより[5]、高感度でラマンスペクトルが測定できるようになってきている。

ごく最近、レーザーホログラフィックの技術を用いて高性能のノッチフィルターが開発されている。このフィルターはレーザー光を用いてホログラフィックに回折格子を作製し、使用したレーザーの波長に対して 10^{-8} 程度の高い減衰率を示すフィルターで、減衰波長帯巾は例えばArレーザーの514 nmの発振

波長に対しては200 cm^{-1} 程度である。この減衰波長帯以外は80%程度の透過率を示す。前述の2個のモノクロメーターを零分散型に組み合わせたフィルター分光器の透過率は約20%程度であり、4倍明るい分光システムとなる。励起レーザー波長に近いラマンシフト(0-100 cm^{-1} の範囲)を問題にしなければ、このノッチフィルターと焦点距離500-600 mmの一個のモノクロメーターを組み合わせ、CCD検知器を用いるとより高感度のラマン測定システムとして使用できる。このシステムはトリプルモノクロメーターを用いるシステムと比較して安価であり、高圧力下のラマンスペクトルの測定にはむいていると考えられる。

ダイヤモンド・アンビル・セル

高圧力下のラマンスペクトル測定用の高圧発生装置としては、ダイヤモンド・アンビル・セルが用いられる。ダイヤモンド・アンビル・セルについては多くの報告があるので文献を参照されたい[6-10]。われわれはFig.1に示すレバー式のセルを使用し、1/4カラット程度のダイヤモンド・アンビルを用いて80 GPaまでの高圧ラマン散乱を測定している。ダイヤモンド・アンビル対の平行度はピストン側に取り付けられた半球によって行われる。このセルではレバーを介して、幾何増圧しているので圧力を細かく調整できる特長を有しており、試料の相転移付近のラマンスペクトルを細かい圧力範囲で測定するのに好都合である。

Fig.1. Cross section of the lever-arm type DAC. 1: drive screw, 2: bellville washers, 3: lever thrust block, 4: lever, 5: thrust block, 6: flat plate for clamping, 7: piston, 8: cylinder, 9: main body, A: fulcrum, B: center of lever thrust block, C: center of thrust block.

測定試料は金属ガasketにかけられた直径100 μm 程度の穴にメタノール:エタノール混合液などの圧力媒体と共にに入れて加圧される。高圧実験においてはこの穴あけの精度が大きな影響をもつことが多い。八木による報告は実際の実験においては役立つものである[11]。われわれはSUS板を前もって仮押しし、圧痕をつけたのち、顕微鏡下でその中心に超硬の細いルーマードリルで穴をあける装置を自作して用いている。

次に、高圧力下のラマン散乱測定を行う上で注意しなければならないことは、ダイヤモンドは天然のものを使用するので窒素などの含有不純物により蛍光を発し、ラマン散乱光が弱いときにはこれを凌駕して測定に支障をきたすことがある。蛍光の強度はダイヤモンドによりまちまちであり、ラマン散乱用には蛍光の少ないダイヤモンド・アンビルを選ぶ必要がある。今日では蛍光の少ないダイヤモンド・アンビルということで入手できるが、これらの蛍光強度もまちまちであり、ラマン散乱光強度の弱い試料の実験の際にはこれらのアンビルから更に選択を行うことが望ましい。われわれはダイヤモンド・アンビルを選択する際には、1333 cm^{-1} 付近のダイヤのラマン散乱強度と400 cm^{-1} 付近のバックグラウンドの蛍光強度の比を選択の基準にしている。この際、ダイヤモンドのラマン光は非常に強いので既知の減光率をもつニュートラルフィルターを用いて 10^{-4} 程度に減光させて、バックグラウンドの蛍光と同一強度レベルにしてそれらの比を測定しなければならない。

ラマン分光システムとダイヤモンド・アンビル・セルの組み合わせ

上述したようにダイヤモンド・アンビル・セル中の試料は直径50 μm 程度のものであり、ラマンスペクトルの測定には顕微システムの導入が不可欠である。今日のラマン分光システムは顕微システムが含まれているが、既存の分光システムに付加する場合は顕微鏡の対物レンズの光学系として無限焦点系を選択するほうが良い。この光学系では対物レンズ以降の光路が平行になっており、この間に種々の光学素子を導入することが容易にできる利点をもっているからである。励起用のレーザー光とラマン散乱光の取り込みの方法は幾つかあり、ブリルアン散乱のように分光器にできるだけ励起用のレーザー光が入らないようにする方法もあるが[12-15]、最近の分

光器は迷光が少ないので180度散乱でS/Nの十分に高いスペクトルを得ることができる。この配置のほうがセルのセッティングが容易である。対物レンズの倍率としては20または50倍を用いている。今日、超長作動距離の対物レンズが使用できるようになっており、一例を挙げれば18,45および90倍で作動距離が20, 13および6 mm、開口数がそれぞれ0.42, 0.55および0.75のものが入手できる。

3. 実験結果と考察

ZrO₂の高圧ラマンスペクトルと相転移

ZrO₂の圧力誘起相転移は最近、材料科学や地球物理学者に多くの興味を誘起している。ZrO₂を含むセラミックスは強靱性材料として注目され多くの研究がなされている。その強靱性化機構はストレス場によって起きる相転移によって説明されている。また、ZrO₂の圧力相転移は地球深部におけるSiO₂の多型のモデルとなるので地球物理学上の研究からも重要である。従って、微視的立場からZrO₂の圧力誘起相転移を明らかにするため高圧力下におけるラマンスペクトルの研究を行った[15, 16]。

測定にはフラックス法により育成したZrO₂単結晶を用いた。圧力媒体としてはメタノールとエタノールが4:1の混合液を使用し、圧力は通常のRuby蛍光法により決定した。ラマン光の励起にはArイオンレーザーの488.0または514.5 nmの発振線を用いた。ラマンスペクトルの圧力による変化をFig. 2に、ラマンピークの圧力依存性をFig. 3に示す。これらの図から3.5 GPa付近に圧力誘起相転移が存在していることがわかる。

ZrO₂は常温・常圧では単斜晶系の空間群 C_{2h}^5 に属する結晶構造をとることが知られている。この構造では単位胞に4個のZrO₂分子を含んでおり、群論を用いた因子群解析からは18本のラマンバンドが観測されるはずである。常圧のスペクトルでは15本のラマンバンドが観測されており、強度や縮重を考慮すると予測通りのスペクトルが観測されている。高圧相では19本のラマンバンドが観測されている。

ZrO₂の高圧相は高圧X線回折実験から、常圧・高温で観測されている正方晶の D_{4h}^{19} に属する構造とされてきたが[17]、この構造に対してはFig. 4に示すように6本のラマンバンドのみが観測されるはずであり、高圧相ではこれと大きく異なる数のラマンバンドが観測されており、高圧下のラマン散乱実験か

らは3.5 GPa以上で観測される高压相の構造は正方晶系には属さないことが初めて明確に結論された。

観測されたラマンバンドの本数と ZrO_2 が歪んだ蛍石を基本構造に着目して、高压相の空間群について考察を行い、結晶構造に反転中心がある場合は D_{2h} 点群の13個の空間群が、反転中心がないときは

Fig.2. Pressure dependence of Raman spectra of ZrO_2 [15].

Fig.4. Raman spectra of tetragonal ZrO_2 measured at room temperature.

Fig.3. Pressure dependence of peak frequencies of Raman spectra of ZrO_2 [15].

D_{2h}^3 , C_{2v}^1 および C_{2v}^{10} の3個の計16個のいずれかに絞込むことができた。更に、可能性を狭めるにはX線を用いた実験の助けを借りる必要がある。実際に、 ZrO_2 の高压X線回折と組み合わせることにより、高压相の空間群はラマン散乱の実験から予測された16個のうちのひとつである D_{2h}^{11} と結論された。この様に高压下のラマン散乱の実験が未知高压相の結晶構造を決定するのに大きな役割を果たすことがわかる[18, 19]。

常温・常圧で ZrO_2 と同じ結晶構造をとる HfO_2 について、Kourouklisらは粉末試料を用いてラマンスペクトルの圧力依存性を測定した結果 ZrO_2 で見られる高压相転移は観測されなかったと報告している[20]。しかしながら、フラックス法で育成した単結晶を試料に用いると、Fig.5に示したラマンスペクトルの圧力依存性から4.2 GPaに相転移があることが明確にわかる。高压相に対して19本のラマンバンドが観測されており、この相も ZrO_2 と同じく D_{2h}^{11} の空間群に属する結晶構造をとっていると考えられる[21]。

Fig.5. Pressure dependence of peak frequencies of Raman spectra of HfO_2 [21].

TiO_2 の高圧ラマンスペクトルと相転移

ルチル構造をもつ MX_2 型化合物の圧力誘起相転移は地球下部マントルにおけるスティショバイトの高圧相転移と関連して地球物理の立場から多くの興味を持たれており、衝撃、X線およびラマン散乱の実験が多く行われている。

最近、佐藤らは放射光を用いた高温・高圧下のX線回折の実験から、23.3 GPa, 750℃で新しい高圧相を見だし、この結晶構造が常温・常圧の ZrO_2 や HfO_2 と同じbaddeleyite構造であると解析している[22]。上述した様にわれわれはこれまで ZrO_2 のラマンの研究をしてきているので、ラマンスペクトルの立場から TiO_2 の高圧相転移の研究を行った。

高圧ラマン散乱の実験には20-30 μm の単結晶 TiO_2 を用いた。得られたラマンスペクトルの圧力依存性をFig.6に示す。10.4 GPaで相転移があるが、これはMammoneらによって既に報告されているもので α - PbO_2 相への転移である[23, 24]。更に圧力を上げてゆくと12.9 GPaと15 GPaの間に相転移があることがわかる。各ピークの圧力依存性がFig.7に示してあるが、15 GPaで明瞭に相転移が観測されている。20 GPaにおける TiO_2 の高圧相とbaddeleyite構造をとる ZrO_2 - HfO_2 系混晶のラマンスペクトルの比較がFig.8に示してある。これらの詳しいスペクトルの対応関係は論文を参考にしようが、これらのスペクトルの比較からも15 GPa以上の高圧力領域で現れる TiO_2 の高圧相がbadde-

leyite構造型の結晶構造をとることがラマン散乱の実験からも明らかにされた[25]。

4. おわりに

高圧力下のラマン散乱スペクトルの測定が高圧力

Fig.6. Raman spectra of TiO_2 at room temperature and various pressure[25].

Fig.7. Pressure dependence of the peak frequencies of Raman spectra of TiO_2 [25].

Fig.8. Comparison of Raman spectra for the new high-pressure phase of TiO_2 with those of ZrO_2 - HfO_2 mixed crystal system.

領域に現れる未知相の結晶構造解析に有効な手段であることがわかる。今日のラマン散乱測定技術は急速に発展しており、短時間で一つのスペクトルを測定できるようになっているので、今後、圧力誘起による相転移を時間を追って研究することも可能になると考えられる。更に、地球深部の研究と関連して、高温・高圧力下で安定してラマン散乱が測定できる装置ならびに手法の開発が必要と考えられる。

参考文献

[1] K.Takemura: Phys. Rev. B **44**, 545-549(1991), "Effect of pressure on the lattice distortion of indium to 56 GPa."
 [2] 田隈三生:「分光I」実験化学講座 **6**, 丸善, 1991年
 [3] 北川禎三: ラマン分光学入門, 化学同人, 1988年
 [4] 工藤恵栄: 光物性の基礎, オーム社, 1988年
 [5] 鈴木範人: 光の検出器とその使い方, 学会出版センター, 1991年
 [6] G.J.Piermarini, S.Block: Rev. Sci. Instrum. **46**, 973-979(1975), "Ultrahigh pressure diamond-anvil cell and several semiconductor phase transition pressure in relation to the

fixed point pressure scale."

[7] 竹村謙一, 下村理, 青木勝敏, 浅海勝征, 箕村茂, 辻清雄: 固体物理, **12**, 527-533(1977), "ダイヤモンドアンビルによる高圧発生."
 [8] 八木健彦: 応用物理, **50**, 1337-1341(1981), "ダイヤモンドアンビルと超高圧実験."
 [9] H.Arashi, A.Kaimai, S.Sasaki, W.Funato, T.Sugawara: Bull. Res. Inst. Sci. Meas., Tohoku Univ., **32**, 27-40(1983), "Fabrication of Lever-Arm Type Diamond-Anvil Pressure Cell and Laser Micro-optic System for Pressure Measurement."
 [10] A.Jayaraman: Rev. of Modern Phys., **55**, 65-108(1983), "Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations."
 [11] 八木健彦: 高圧力の科学と技術, **2**, 171-173(1993), "「ガスケット」の話ーダイヤモンドアンビルの基礎技術ー."
 [12] 清水宏晏: 固体物理, **16**, 365-371(1981), "5パス、ファブリ・ペロー干渉分光計による超高圧力下のブリルアン散乱 液体および固体水素と重水素への適用."
 [13] H.Shimizu, E.M.Brody, H.K.Mao, P.M.Bell: Phys. Rev. Lett. **47**, 128-131(1981), "Brillouin Measurements of Solid $n\text{-H}_2$ and $n\text{-D}_2$ to 200 kbar at Room Temperature."
 [14] H.Shimizu, S.Sasaki: Science, **257**, 514-516(1992), "High-Pressure Brillouin Studies and Elastic Properties of Single-Crystal H_2S Grown in a Diamond Cell."
 [15] H.Arashi, M.Ishigame: Phys. Status Solidi A, **71**, 313-321(1982), "Raman Spectroscopic Studies of the Polymorphism in ZrO_2 at High Pressure."
 [16] H.Arashi, T.Yagi, S.Akimoto, Y.Kudoh: Phys. Rev. B **41**, 4309-4313(1990), "New high-pressure phase of ZrO_2 above 35 GPa."
 [17] G.L.Kulcinski: J. Am. Ceram. Soc., **51**, 582-584(1968), "High-Pressure Induced Phase Transition in ZrO_2 ."
 [18] Y. Kudoh, H. Takeda, H. Arashi: Phys. Chem. Miner., **13**, 233-237(1986), "In Situ Determination of Crystal Structure for High-Pressure Phase of ZrO_2 Using a Diamond Anvil and Single-Crystal X-ray Diffraction Method."
 [19] H.Arashi, O.Shimomura, T.Yagi, S.Akimoto, Y.Kudoh: Adv. Ceram., **24**, 493-500(1988), " P - T Phase Diagram of ZrO_2 Determined by *in situ* X-ray Diffraction Measurements at High

- Pressures and High Temperatures.”
- [20] G.A.Kourouklis, E.Liarakapis: J. Am. Ceram. Soc. **74**, 520-523(1991), “Pressure and Temperature Dependence of the Raman Spectra of Zirconia and Hafnia.”
- [21] H.Arashi: J. Am Ceram. Soc. **75**, 844-847 (1992), “Pressure-Induced Phase Transformation of HfO_2 .”
- [22] H.Sato, S.Endo, M.Sugiyama, T.Kikegawa, O.Shimomura, K. Kusaba: Science, **251**, 786-788(1991), “Baddeleyite-type high-pressure phase of TiO_2 .”
- [23] J.F.Mammone, S.K.Sharma, M.Nicol: Solid State Commun. **34**, 799-802(1980), “Raman Study of Rutile(TiO_2) at High Pressures.”
- [24] J.F.Mammone, M.Nicol, S.K.Sharma: J. Phys. Chem. Solids **42**, 379-384(1981), “Raman Spectra of TiO_2 -II, TiO_2 -III, SnO_2 and GeO_2 at High Pressure.”
- [25] H.Arashi: J. Phys. Chem. Solids, **53**, 355-359 (1992), “Raman Spectroscopic Study of the Pressure-Induced Phase Transition in TiO_2 .”

〔1993年10月4日受理〕

サロン

β - C_3N_4 薄膜の合成

Harvard 大学の Carles M. Lieber 教授のグループは完全な共有結合よりなる β - C_3N_4 薄膜の合成に成功した[Science, **261**, 334(1993)]。

β - C_3N_4 はダイヤモンドよりも硬い材料であることが、Marvin L. Cohen (Univ. of California, Berkeley) らにより理論的に予測されていた[Science, **245**, 841(1989)]。

今回の成功は基本的な材料合成の研究における重要な成果であり、理論的予測通りに β - C_3N_4 がダイヤモンドより硬い材料であれば、工業的応用の道を開くものである。

一般に窒素の化合物を合成することは、分子状 N_2 が安定なため、難しいとされている。黒鉛を窒素ガス中で単純に加熱しても、C-N 化合物を得ることは期待できない。従来から、($\text{CH}_4 + \text{N}_2$) 系のプラズマ分解、(C, N, H を含む有機化合物) の熱分解や衝撃波圧縮などが試みられているが、いずれも成功していない。安定な状態にある黒鉛と窒素ガスから準安定状態にあるものを作るには、反応種を発生させ、それらを動力学的にトラップする方法の設計が必要である。固体化学では化合物の合成に熱力学的制御のみを信頼してきたが、有機化学者が用いる動力学的(反応論的)制御を考慮する必要がある。

Harvard 大学のグループは、高純度黒鉛をパルス状レーザーを用いて気化させる装置を開発するとともに、 N_2 と He を流し、ノズル内で放電による原子状窒素の高流量の発生源を作成した。C の断片に N が噴射され、Si あるいは Ni の基板上に薄膜が生成する。膜の厚さは $1\ \mu\text{m}$ で、数 cm^2 の広がりをもつ。

薄膜中の N の含量は約 50 % まで到達している(化学量論的には 57 %)。X 線光電子スペクトルや電子回折像などによると、C と N は極性をもたない共有結合を形成し、薄膜中の結晶体は β - C_3N_4 のみである。熱的にも安定で 800°C まで熱しても N のロスはない。

今後の問題としては、① N 含量を理論値まであげること、② 黒鉛気化プロセスでの C 断片の大きさの制御、が必要である。

【文献】 Rudy Baum, “Carbon Nitride Film Synthesized, Solid may be Harder than Diamond,” Chem. & Eng. News, July 19, p.34 (1993). cf: 本誌, 1(4), p253 (1992).

[TM]