

非晶質材料の XAFS 解析

櫻井雅樹 (東北大学金属材料研究所ランダム構造物質学*)

1. はじめに

非晶質材料の構造の特徴は一般的に(a)周期構造を持たない, (b)マクロ的に等方均質であるという2点が結晶質物質との大きな違いとして捉えることができる。そして, これらの特徴に起因する種々の物理, 化学そして機械的性質を持つ物質である。

非晶質であるかどうか決める定義は明確ではないが, 「X線回折図形で周期配列構造に起因するシャープなピークを持たず幅の広いハローパターンを示す」ことが最低限必要である。

非晶質物質の構造の特徴は, ただ単に「ランダムに配置された原子がランダムに結合している」のではなく, ある「単範囲規則性(単位ユニット, 短距離秩序)が存在」し, それらの「単位ユニットが不規則につながる」という考え方が成り立ち, この単位ユニットの構造, 単位ユニット同士の結合状態(中〜長距離秩序)等が非晶質物質の持つ種々の物性を決めている。これまでの非晶質物質の構造研究は, この「ランダム構造の中に見いだされる規則性」であり現在も精力的に進められている。純物質であればこの規則性は単純に幾何学的短範囲規則性の存在(純金属の液体構造ではこれが適用されている)であるが, 多元系ではさらに化学的短範囲構造(chemical short-range order: CSRO)が重要で, 非晶質物質中にどのような短範囲規則性があり, それらがどう結合するかが非晶質物質の示す物性の多くを決めている。動径分布関数を導き出す手法としてX線, 中性子線, 電子線を用いた回折実験は有力な手法であるが, ある特定の元素に注目した部分構造因子の解析では, 中性子線の場合には同位体置換法¹⁾, X線の場合にはX線異常散乱法²⁾, またはX線, 電子線そして中性子線を組み合わせた方法を用いる必要がある。これらの手法に対するXAFSによる非晶質の構造解析の利点は, (1)各構成元素周囲の構造を直接解くことができる, (2)微量な元素に対する感度が高い, (3)XANESに含まれる電子状態の情報を活用できる, という点であろう。

以下に, 最近のいくつかの目に付いたEXAFS研究例を紹介すると共に, 最後に我々の最近の研究について紹介する。

2. 非晶質材料の構造の特徴と物性

非晶質物質のEXAFSによる構造解析を定量的に行う

場合に問題となるのが, 2体相関関数 $g(r)$ の非対称広がりである。結晶質物質では原子位置の格子点からの静的なずれは対称Gauss分布ではほぼ近似できるが, 非晶質物質の場合の $g(r)$ は原子間距離 r に対して非対称になると考えられる。極端な場合として単純な剛体球で考えると, 2つの球の接点距離 r_0 で $g(r)$ は急激に立ち上がり, その後 r が大きくなるに従い緩やかに減衰する。この分布関数の非対称性のために, 非晶質物質の定量構造解析ではEXAFSを用いGauss関数で解析を行った場合, X線回折法などの他の方法による解析結果と比較し, 配位数が小さく原子間距離も短くなる傾向がある³⁾。この問題を解決するために種々の非対称要素を取り入れた指数関数型動径分布関数⁴⁾や多Gauss関数⁵⁾による解析が試みられ, 現在でも多くの場合に適用されている。最近の研究では, Fdez-GubiedaらがアモルファスFe-BとFe-P合金に見られる磁気的性質と構造の関係について, この非対称 $g(r)$ を取り入れた解析を行い考察している⁶⁾。長年議論されていたFe-BとFe-Pの磁気的性質の組成変化の違いについて, 彼らはFe-Fe距離とFe周囲のFe配位数の組成依存性がBとPの場合で異なり, B量の増加とともにFe-Fe距離が伸びていることと関係すること等を指摘している。

$g(r)$ の分布幅が比較的小さい場合, Gauss関数のcumulant展開を取り入れ, その非対称性を表現する方法もある。近年ではion-implantationされたアモルファスGe(a-Ge)についてのcumulant解析から, a-Geの構造緩和を観察することが行われており⁷⁾, a-Geの構造緩和が点欠陥の消滅に起因していること, 構造緩和に伴う放熱は結合距離と結合角分布の歪みの放出によって起こること等が指摘されている。また, 高次のcumulant項はその温度変化から原子間の非調和ポテンシャルを解析することが可能で, 溶液中の金属イオンと周囲の酸素との非調和ポテンシャルの解析⁸⁾やイオン伝導ガラスの構造の温度変化解析⁹⁾等に使われている。この方法は, 非晶質特有の構造緩和を解析するのに有効な手法であり, ガラス転移, 過冷却液体そして結晶化等の相変化の研究に益々応用されていくと考えられる。しかし, $g(r)$ の裾が広く分布している構造乱れの大きな系への応用は, Fillipponiが最近指摘しているように問題がある¹⁰⁾ことに注意しなければならない。

* 東北大学金属材料研究所松原研究室 〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1
TEL: 022-215-2078 FAX: 022-215-2076 E-mail: msakurai@imr.edu

3. 非晶質物質中の微量添加元素 (dopant)

先にも述べたが、XAFS が他の構造解析手法と比較して有利な点として、微量添加元素に対する感度が高いといえる。これを利用した最近の研究としては、微量元素そのものがガラス中で機能性を持つ場合（光、電子材料に多い）と、微量元素による母材料の特性改善（磁性材料に多い）がある。

最近では、酸化ガラスや xerogel 中にドーパされた Eu, Er や Yb などの rare earth (RE)（ドーパ量は 1% 以下）について、EXAFS を持ちいてドーパント周囲の構造解析が行われている。Silica xerogel 中の Er 周囲の解析¹¹⁾では、Er-Er のクラスタリングは認められなく、Al との同時添加で Al 量の増加に対する Er の第 2 近接原子の変化が捉えられている点は興味を持たれる。aluminophosphate ガラス中に添加された Er と Yb の解析¹²⁾でも RE-RE 相関は観察されておらず、XANES から得られる電子状態情報を含め構造の考察がされている。xerogel 中の Eu¹³⁾では、発光特性と Eu 周囲の構造との対比が行われ、EXAFS で得られた構造と発光特性から推測される構造との良い一致が指摘されており、微量元素周囲の環境構造と物性との関連付けが今後益々必要であることを示唆していると考えられる。

上述の例はドーパントそのものが物性を担っているが、直接物性とは関係せず母材の特性を変えるのに必要な添加元素もある。近年アモルファス金属を出発原料とし、熱処理によりアモルファス中にナノ微結晶を析出させることで磁気特性の向上を図る手法が注目されている。Kim らは $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 軟磁性材料（通称ファインメット）中の Cu 周囲の構造変化を焼鈍温度を変えながら Cu K 吸収端 EXAFS を用いて観察し、母相の結晶化より低温で Cu 周囲の構造変化が起きていること¹⁴⁾を実証した。また Nb については第 1 結晶化により $\alpha\text{-Fe}$ の析出が起こった後も環境がアモルファスのままであり、 $\alpha\text{-Fe}$ 周囲のアモルファス相の安定化に寄与していることが構造の面から示されている¹⁵⁾。その後数多くの同様な研究が展開され¹⁶⁾、近年ではアモルファス材料に限らずに、熱処理によるナノ結晶析出に利用される微量添加元素の役割について、EXAFS による構造解析を通して考察されている¹⁷⁾。

4. 構造精密化のため新しい手法

電子的、磁氣的相互作用などは原子間の直接結合が主に支配するために、短距離構造の解析は非晶質の物性を理解するのに重要である。しかし、磁氣的交換相互作用や、ガラス転移などの動的物性は、非晶質物質中の単位ユニットのつながり、すなわち中～長距離構造の理解が必要になってくるため、近年では非晶質材料の中～長距離秩序構造の解析に多くの関心が寄せられるようになってきている。しかし、XAFS の解析から得られる情報は短距離構造に起因するものが主であり、特に非晶質物質では中～長距離相関はほ

とんど消失してしまう。この問題は XAFS による構造解析のみでは解決できないと考えられ、XAFS と他の粒子線回折法そしてコンピュータによるモデリング等を組み合わせた短～長距離構造の解析が必要になる。この問題に対しては最近話題になっている非晶質物質の構造解析手法のアプローチとして Reverse Monte Carlo (RMC) 計算を持ちいた 3 次元構造の精密解析¹⁸⁾があり、非晶質物質の EXAFS 解析にも応用されている¹⁹⁾。RMC は非晶質の 3 次元構造モデルから X 線回折や中性子線回折の干渉関数 $S(q)$ を計算し、Monte Carlo シミュレーションにより実験で得られた $S(q)$ に合わせて構造を精密化していく方法として開発¹⁸⁾されたが、この $S(q)$ を EXAFS の $\chi(k)$ に置き換えることで EXAFS の解析にも応用可能である。RMC では先程述べた動径分布関数の分布幅に関する Gauss 関数などのモデルを必要としないため、より自由に 2 体相関関数を表現できる。Winter らの研究¹⁹⁾では、 ZrO_2 について monoclinic 結晶とアモルファスの場合について EXAFS の実測値に対し RMC によって構造の精密化を行い、アモルファス ZrO_2 中の Zr-O、Zr-Zr 相関の特徴を明らかにしている。しかし、RMC はモデルを必要としないと述べたが、初期条件の選び方に結果が大きく左右されるために、完全な非モデル依存型ではない。この RMC による解析は、FEFF²⁰⁾に代表される EXAFS の定量解析に必要な位相シフト等のパラメータの高精度化そして、パーソナルレベルのコンピュータの計算速度の飛躍的増加により容易になっている。

5. Ge-Te 系合金ガラス²¹⁾

Ge-Te 系はバルクアモルファスを形成する系として知られ、ガラス形成に対する物理的興味のみならず、光記録材料への応用においても重要な系として知られている。この系で Te を一部 Cu で置き換えた場合、 $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85-x}\text{Cu}_x$ とすると $x=5$ at% でガラス形成能は最大値を取り、この場合 rigidity percolation モデルからは Cu 周囲の配位数は $N_{\text{Cu}}=4$ であると推測されている²²⁾。 $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85-x}\text{M}_x$ (M: 金属) のガラス形成能に対する第三元素置換の効果は、ガラス構造形成の物理的意味ならず、相変化型光記録材料としての応用の面からも興味ある問題である。

$\text{Ge}_{15}\text{Te}_{80}\text{M}_5$ (M=Cu, Ag そして In) ガラスならびに $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ ガラスそして参考試料である $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$ 結晶について測定した (a) Ge K-edge, (b) Cu, Ag そして In K-edge, ならびに (c) Te K-edge EXAFS を k^3 の重みをかけてフーリエ変換した $|F(r)|$ を示す。これらの $|F(r)|$ では位相シフトの補正は行っていない。Ge K-edge の場合、 $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{80}\text{M}_5$ ならびに $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ ガラスの $|F(r)|$ は定性的にはほとんど同じであり、Ge 周囲の構造は添加元素 (Cu, In ならびに Ag) に依存しないことが分かる。これらの $|F(r)|$ の 2.3 Å 付近の最近接相関を表す第 1 ピークに対し、カーブフィッティングにより Ge 周囲の構造を定量解

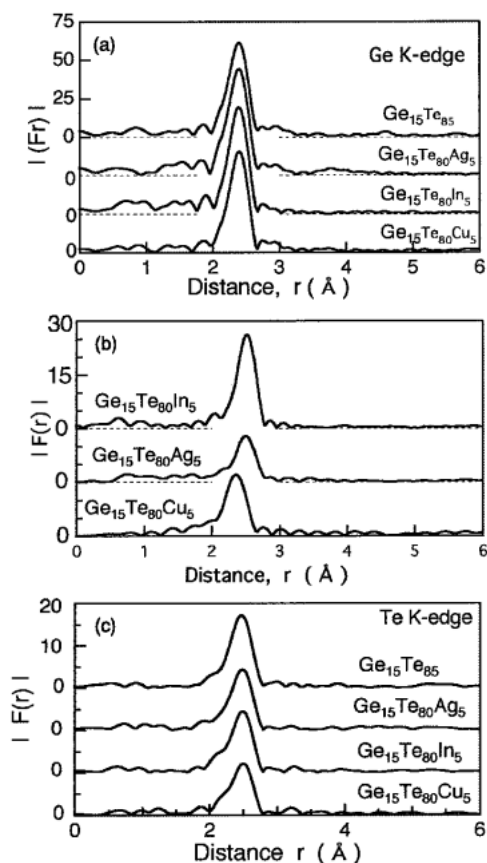


Figure 1. Radial structure functions $|F(r)|$ obtained by Fourier transform of $k^3\chi(k)$ of (a) Ge K-edge, (b) Cu, Ag and In K-edge, and (c) Te K-edge for the $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{80}\text{M}_5$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}$ and In) glasses, $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ glass and GeTe crystal.

析した結果からは、Ge 周囲に 4 個の Te が配位した $[\text{GeTe}_4]$ の四面体構造ユニット作り、添加元素の種類に依る差異が無いことが分かった。Cu, In ならびに Ag 周囲の構造解析からは (1) Cu と Ag ではその周囲の配位数は Te が 2.5 配位、(2) In では Te が 3.5 配位であった。すなわち Cu や Ag では rigidity percolation モデルが適用できないことが分かった。Cu と Ag の場合、Te と作る化合物はイオン結晶性であるのに対し In は共有結合性化合物になることを考慮すると、Cu と Ag は $[\text{GeTe}_4]$ 四面体同士をつなぐ Te と置換しイオン結合することで、その配位数が Te の 2 配位より多くなることが可能で、 $[\text{GeTe}_4]$ 四面体がつながってできるガラスネットワーク構造を大きく変化させていると考えられる。一方で、In は Ge と置換して $[\text{InTe}_4]$ 四面体を形成し、Cu や Ag とは異なった役割をしていると考えられる。Fig. 1(c) の Te K-edge $|F(r)|$ の解析から、 $|F(r)|$ の第 1 ピークは Te-Ge と Te-Te の両相関を含んでおり、それぞれ $r_{\text{Ge-Te}} = 2.64 \text{ \AA}$, $N_{\text{Ge}} = 1.2$ と $r_{\text{Te-Te}} = 2.78 \text{ \AA}$, $N_{\text{Te}} = 1.0$ と求められた。これはこの系のガラス構造は、 $[\text{GeTe}_4]$ 四面体同士を余剰の Te が結合しているモデルを強く支持し Kameda ら²³⁾ の中性子回

折実験と一致している。この系の基本ユニットは $[\text{GeTe}_4]$ 四面体であるが、Ge 周囲に Te が正四面体に結合していると仮定した場合には、 $r_{\text{Ge-Te}}$ から見積られる $r_{\text{Te-Te}}$ は 4.29 \AA となる。 $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$ 結晶の $|F(r)|$ で 4 \AA 付近にある 2 つの相関は Te-Te 相関 ($r = 4.15, 4.29 \text{ \AA}$) であり、 $[\text{GeTe}_4]$ 中の Te-Te 相関もこの付近に存在すると考えられる。しかし、Fig. 1(c) の $|F(r)|$ から明らかのように、測定温度は 20 K で熱振動の影響を小さくしているにもかかわらず、四面体中の Te-Te 相関は全く見えておらず、この Te-Te 相関の静的構造揺らぎが大きいことを意味している。Uemura らの X 線回折実験から得られた動径分布関数では、この Te-Te 相関に相当する距離に明白な原子対相関が存在している²⁴⁾ のと対照的であり、EXAFS を用いた非晶質の中距離構造解析の限界を示すものと考えられ、X 線や中性子線回折法との組み合わせによる解析を進めている。

参考文献

- 1) J. E. Enderby, D. M. North and P. A. Egelstaff: *Phil. Mag.* **14**, 961 (1966).
- 2) Y. Waseda: *The structure of Non-crystalline Materials* (New York: Mc Graw-Hill, 1980).
- 3) P. Eisenberger and G. S. Brown: *Solid State Commun.* **29**, 481 (1979).
- 4) B. K. Teo: "EXAFS: Basic Principles and Data Analysis", (Springer-Verlag 1986) 第 5 章にまとめられている。
- 5) A. Sadoc, D. Raoux, P. Lagarde and A. Fontaine: *J. Non-cryst. Solid* **50**, 331 (1982).
- 6) M. L. Fdez-Gubieda, A. García-Arribs, J. M. Barandiarán and R. Rópez Antón: *Phys. Rev B* **62**, 5746 (2000).
- 7) C. J. Glover, M. C. Ridgway, K. M. Yu, G. J. Foran, D. Desnica-Frankovic, C. Clerc, J. L. Hansen and A. Nylandsted-Larsen: *Phys. Rev B* **63**, 73024 (2001).
- 8) T. Miyanaga, H. Sakane and I. Watanabe: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2361 (2000).
- 9) G. Dalba, P. Fornasini and F. Rocca: *Phys. Rev. B* **47**, 8502 (1993).
- 10) A. Fillipponi: *J. Phys.: Condens Matter* **13**, R23 (2001).
- 11) F. Rocca, M. Ferrari, A. Kuzmin, N. Daldosso, C. Duverger and F. Monti: *J. Non-cryst. Solids* **293-295**, 112 (2001).
- 12) F. d'Acapito, S. Mobilio, P. Bruno, D. Barbier and J. Philippsen: *J. Appl. Phys.* **90**, 265 (2001).
- 13) L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. De Zea Bermudez, C. Molina, L. A. Bueno and S. J. L. Ribeiro: *Phys. Rev. B* **60**, 10042 (1999).
- 14) S. H. Kim, M. Matsuura, M. Sakurai and K. Suzuki: *Jpn. J. Appl. Phys. suppl.* **32-2**, 676 (1993).
- 15) M. Sakurai, M. Matsuura, S. H. Kim, Y. Yoshizawa, K. Yamauchi and K. Suzuki: *Mater. Sci. Eng.* **A179/A180**, 469 (1994).
- 16) D. R. dos Santos, I. L. Torriani, F. C. S. Silva and M. Knobel: *J. Appl. Phys.* **86**, 6993 (1999).
- 17) M. Matsuura, A. Ashfaq and M. Sakurai: *Scr. Mater.* **44**, 2353 (2001).
- 18) R. L. McGreevy: *J. Phys.: Cond. Mater.* **13**, R877 (2001).
- 19) M. Winterer: *J. Appl. Phys.* **88**, 5635 (2000).
- 20) A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr and S. Conradson: *Phys. Rev. B* **58**, 7565 (1998).
- 21) M. Sakurai, F. Kakinuma, E. Matsubara and K. Suzuki: *J.*

- Non-cryst. Mater. (2003) in press.
- 22) K. Ramesh, A. Asokan, K. S. Sangunni and E. S. R. Gopal: J. Phys.: condens Matter 8, 2775 (1996).
- 23) Y. Kameda, O. Uemura and T. Usuki: Mater. Trans. JIM 37, 1665 (1996).
- 24) O. Uemura, N. Hayasaka, S. Tokairin and T. Usuki: J. Non-cryst. Sol. 205-207, 189 (1996).

在庫書籍紹介

各書籍の内容につきましては、学会ホームページ
(<http://www.ijnet.or.jp/JSSRR/>) をご覧下さい。

ご購入方法：申込書に必要事項をご記入の上、学会事務局まで FAX または E-MAIL にてご送信ください。

申込先：日本放射光学会事務局

TEL : 03-5950-4896 FAX : 03-5950-1292

E-MAIL : jssrr@kk.ij4u.or.jp

在庫書籍購入申込書 FAX: 03-5950-1292

書籍名：

冊数：

申込者名：

送付先：〒_____

TEL

ご請求先：(お申込者と異なる場合、ご記入ください。)

●**Topical Symposia Synchrotron Radiation Part 1 Status and Prospects of Compact Synchrotrons - May we expect their turn for lithography? -**
Jan. 29-30, 1991 in Tsukuba ¥2,000

●**中型放射光施設計画に関する調査報告書**
1991年4月 ¥2,000

●**放射光科学講習会**
-放射光リングからの高輝度 X 線、紫外線の利用-
平成4年5月9日 仙台市民会館 ¥2,000

●**放射光フォーラム'93 放射光が拓くミクロの世界**
平成5年1月22日 学習院大学百周年記念会館 ¥2,000

●**放射光フォーラム'93 界面の世界に"光"をあてる!**
平成5年11月5日 東京大学山上会館 ¥2,000

●**SYNCHROTRON RADIATION FACILITIES IN ASIA** May.13.1994 in Kobe ¥2,000

●**Proceedings of the International Workshop Generation and Application of Coherent X Rays**
Edited by Shigeru YAMAMOTO (KEK-PF)
Feb.29-Mar.1, 1996 in KEK, Tsukuba ¥2,000 + 送料 ¥500

●**放射光フォーラム'94 放射光化学の最先端**
平成6年12月5日 東京工業大学百年記念館 ¥2,000

●**放射光学会 10 周年フォーラム**
放射光によって映し出される世界
1998年10月30日 学習院大学 ¥2,000

●**日本放射光学会シンポジウム資料集**
「21世紀の放射光研究施設は？」
2001年10月11日 東京大学(本郷) ¥2,000

●**第15回日本放射光学会年会・合同シンポジウム予稿集**
2002年1月11-13日 東京大学物性研究所, 東葛功ア*ラ*
¥2,000