

(様式第 5 号)

X 線異常散乱法を用いた As-Se 系機能性ガラス材料の中距離原子 構造研究の完成

Conclusive study of intermediate-range atomic structures on As-Se functional glasses by anomalous x-ray scattering

細川伸也、黒木元海、松田和博、Jens R. Stellhorn^A

Shinya Hosokawa, Motomi Kuroki, Kazuhiro Matsuda, Jens R. Stellhorn^A

熊本大学、^A 広島大学

Kumamoto University, ^AHiroshima University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

赤外線光ファイバーの原材料として用いられる As_xSe_{1-x} ガラスは、平均場近似理論より $x = 0.40$ で硬さ転移が予測され、その後の実験的研究により $x = 0.37 - 0.29$ に複合的な転移が存在することが明らかになった。この転移を部分構造の立場から原子構造の特徴を見出すために、われわれは $x = 0.40 - 0.20$ の広い組成範囲にわたって、X 線異常散乱測定を行ってきた。今回は、唯一データが欠如している、 $x = 0.37$ における Se K 吸収端付近での AXS 測定を試みた。残念ながら、散乱データの強度が著しく弱かった上、スペクトル形状は他の散乱データと整合性がなく、予定した逆モンテカルロ計算を行うことはできなかった。

(English)

As_xSe_{1-x} glasses, a raw material for infrared fibers, was expected to occur a stiffness transition by a mean-field approximation theory, and found to take place a multiple transition at $x = 0.37 - 0.29$ by subsequent experimental results. In order to find structural features at the stiffness transition from the viewpoint of partial structures, we have carried out anomalous x-ray scattering (AXS) experiments in a wide concentration range of $x = 0.40 - 0.20$. In this beamtime, we tried to measure AXS close to the Se K edge at $x = 0.37$, which was only one missing data in the data sets. Unfortunately, the scattering intensity was too weak and the obtained spectral feature was in consistent with the existing scattering spectra. As a result, the obtained AXS data cannot be used for reverse Monte Carlo calculation.

2. 背景と目的

平均場近似理論[1,2]は、ネットワーク・ガラスの物性に平均配位数 $\langle r \rangle = 2.4$ 付近で現れる多くの異常を説明するために、非常に簡単ではあるが強力な理論であることがよく知られる。これは 1 原子に働く結合やその角度の拘束数が、空間の自由度 3 と一致することを示す。ガラスの特徴は、 $\langle r \rangle < 2.4$ の柔らかい状態から $\langle r \rangle > 2.4$ の硬い状態へ、一次転移的な変化をみせ、 $\langle r \rangle = 2.4$ 付近で最もガラス形成能が大きくなる。本研究で扱う As_xSe_{1-x} ガラスの場合、As が 3 配位、Se が 2 配位なので $x = 0.4$ すなわち As_2Se_3 ガラスがそれに対応する。

Boalchandのグループは、温度変調示差走査熱量測定やラマン散乱測定を $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ ガラスを行うことにより、この硬さ転移が複合的であることを見出した[3]。すなわち、柔らかい状態から、 $x = 0.29$ で転移を開始し、ストレスのない硬い状態（中間相）を経て、 $x = 0.37$ で転移を終わり、ストレスのある硬い状態に移ることを実験的に示した。また、 $x < 0.4$ で転移が見られることにより、彼らは、Asのまわりの局所構造は通常の $\text{As}(\text{Se}_{1/2})_3$ のピラミッド型に加えて、30%程度の $\text{Se}=\text{As}(\text{Se}_{1/2})_3$ 擬四面体型が存在すると予言した。

この予言を実験的に証明するために、われわれはX線異常散乱（AXS）測定を、ヨーロッパ放射光施設（ESRF）で行い、限られた組成比で逆モンテ・カルロ（RMC）解析を行った結果を論文として報告した[4,5]。しかしながらその結果は、Asのまわりの差構造因子に必ずしも系統的な組成変化が得られなかったばかりでなく、Bauchyらによる第一原理動力学計算の結果[6]ともいくつかの点で矛盾があった。

われわれはこれまで九州シンクロトロン光研究センターにおいて、Stellhorn課題（1801144F）あるいは細川長期課題（1802007A）で、AXS測定法の開発[7]を行うとともに、As K吸収端付近で、 $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ ガラスのAXS測定を行ってきた。図1の左が、そのAs差構造因子の結果、中および右がそれぞれESRFで測定した、Se K吸収端付近でのSe差構造因子および全構造因子の結果を示す。全般的にみて、系統的な組成変化が結果に見られ、その結果はRMC計算を用いて系統的な解析が可能になったと考えられる。しかしながら、ESRFで行った、 $x = 0.37$ でのSe差構造因子の結果は系統的な組成変化が見られず、中間相の終点での原子構造の解明に、極めて大きな問題となっている。この測定結果を得るのが、今回の申請課題の目的であった。

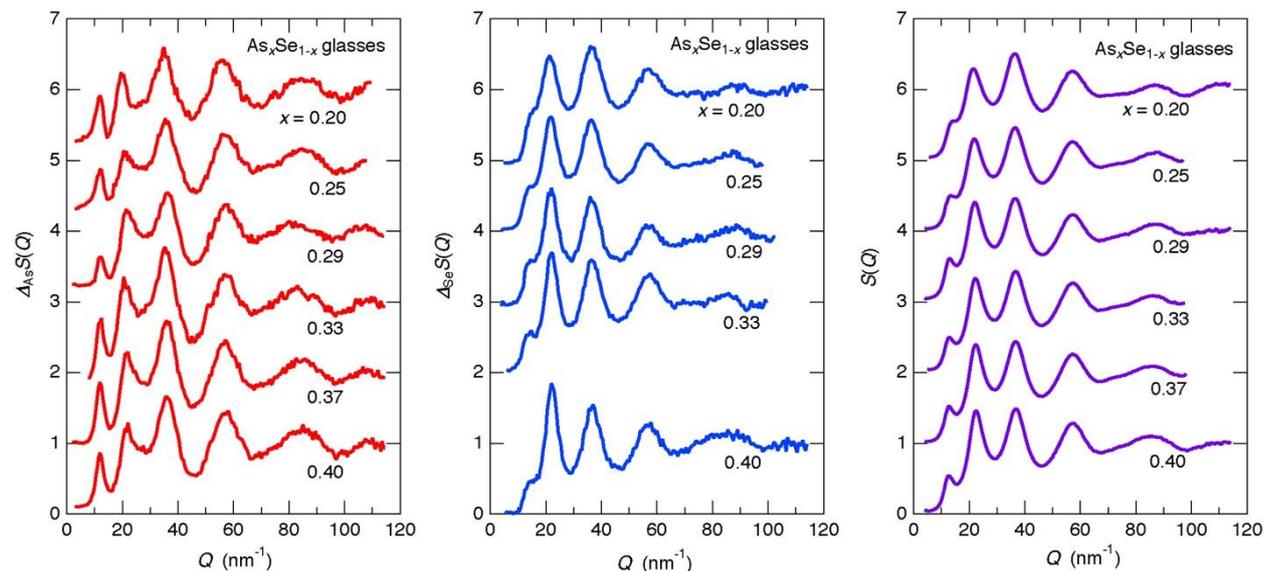


図1：異常散乱実験で得られた結果。左： $\Delta_{\text{As}}S(Q)$ 、中： $\Delta_{\text{Se}}S(Q)$ 、右： $S(Q)$ 。

また、RMC解析をさらに詳しく進めるため、われわれはJ-PARCを用いた中性子回折実験をすでに行った。図2に、得られた全構造因子 $S_N(Q)$ および全二体分布関数 $g_N(r)$ をそれぞれ左、右に示す。この中性子回折データをRMC計算に含むことの利点は、 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 金属ガラス[8]や、本課題と同種の $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ ガラス[9]に示されている。

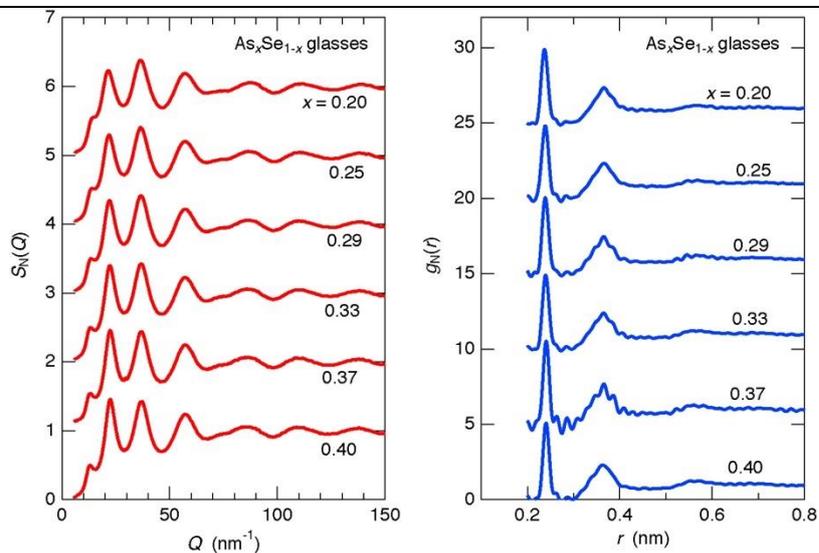


図2：中性子回折実験で得られた結果。左： $S_N(Q)$ 、右： $g_N(r)$ 。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

図3に、測定装置のa)写真、模式的なb)平面図およびc)側面図を示す。通常の ω - 2θ ディフракトメータであるが、検出器はSDDを用いてエネルギー分解を行う。これによっても目的の弾性散乱X線を蛍光X線やコンプトン散乱X線から分離することは、およそ50 eVの分解能を必要とするためできないが、散乱X線の検出器と試料に対して対称な位置すなわち入射X線とはほぼ同じ位置に固定した同じ性能のSDDを配置し、得られるスペクトルの差を求めれば、原理的には蛍光X線やコンプトン散乱X線はデータから除去することができる。検出器の飽和による直線性からのズレにも注意する必要があるが、これまでのところ、そこまで大きなカウント数はこの系では観測されていない。

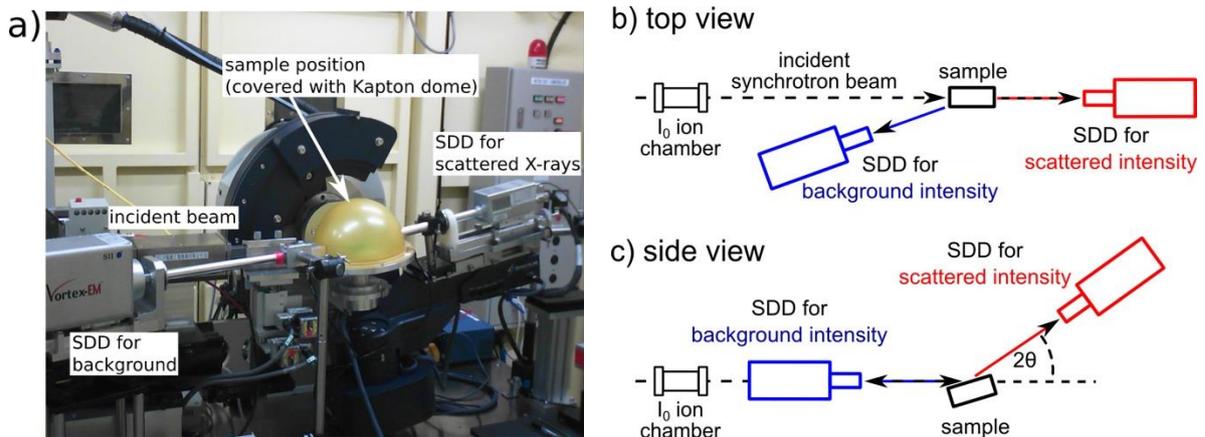


図3：BL15 に設置した AXS 装置の a)写真、b)平面図および c)側面図

試料の $As_{0.37}Se_{0.63}$ ガラスは大気中で安定であり、測定は全て大気中で行うことができる。測定は空気散乱を避けるため、薄いカプトンでできたドームを用いて試料付近を He ガスに置換した。入射 X 線エネルギーは、当初は Se K 吸収端 (12.658 keV) から 20 および 200 eV 低いエネルギーで測定を行い、そのコントラスト（差構造因子）を求める予定であったが、散乱強度が想定外に弱かったため、20 eV 低いエネルギーでのみ、測定を行った。

4. 実験結果と考察

図4に測定した散乱データから求めた $S(Q)$ の結果を示す。散乱強度は通常の2倍の測定時間を用いたにも関わらず、ピーク値で10万カウント程度であり、以前の As K 吸収端付近の測定の1/5程度で、このデータから差構造因子を求めるのは、非常に難しい。これは、入射 X 線エネルギーがおよそ 800 eV 上昇したことに伴い、強度が1/3近く減少するだけでなく、試料自身による吸収が As K 吸収端を超えることによって非常に強くなることによると考えられる。

これに加え、今回の実験での致命的な問題は、得られたスペクトル形状が以前の結果と大きく異な

ることである。すなわち、図1右の $x=0.37$ での $S(Q)$ データと比較すると、 11 nm^{-1} 付近のプレピークや 21 nm^{-1} 付近の第一ピークは、 38 nm^{-1} 付近の第二ピークと比較して極めて高さが低い。これは図2左の中性子散乱の結果と比較しても同様である。これは今回の実験で小さな角度の領域に何か系統的な問題があることを示している。図1の ESRF での実験は、同じ試料を用いた同じ反射法による測定結果であり、これまでのところその原因は同定できていない。

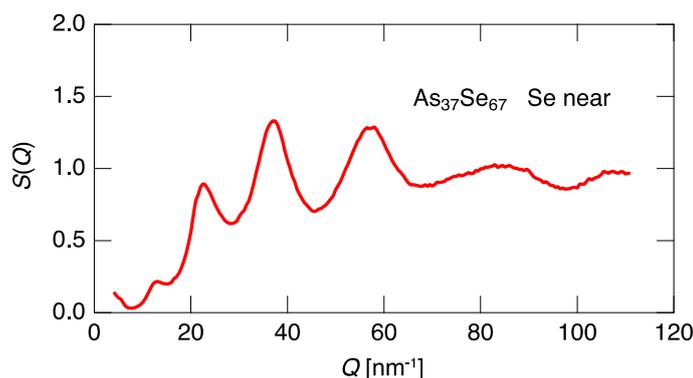


図4：Se K 吸収端から 20 eV 低い入射 X 線エネルギーで今回得た $S(Q)$ データ。

5. 今後の課題

この実験を九州シンクロtron光研究センターで行うとすれば、BL7 などのより強い光源を用いることは必須である。この課題に関してだけ限定するならば、今回のデータは RMC を用いたデータ解析にどうしても必要なものではない。すなわち、 $\Delta_{\text{Se}}S(Q)$ と $S(Q)$ における元素間の重み因子の差はさほど大きくなく、試行的に行った RMC 計算によって得られた部分関数 $S_{ij}(Q)$ や $g_{ij}(r)$ は、スムーズな x 変化を示している。今後はこれまで九州シンクロtron光研究センターで行ってきた $\Delta_{\text{As}}S(Q)$ の結果を生かすためにも、論文の執筆を進めていきたい。

6. 参考文献

- [1] J. C. Phillips, J. Non-Cryst. Solids **34**, 153 (1979).
- [2] M. F. Thorpe, J. Non-Cryst. Solids **57**, 355 (1983).
- [3] D. G. Georgiev, P. Boolchand, and M. Micoulaut, Phys. Rev. B **62**, R9228 (2000).
- [4] S. Hosokawa, A. Koura, J.-F. Bélar, W.-C. Pilgrim, S. Kohara and F. Shimojo, Europhys. Lett. **102**, 66008 (2013).
- [5] S. Hosokawa, W.-C. Pilgrim, J.-F. Bélar, P. Boolchand, J. Non-Cryst. Solids **431**, 31 (2016).
- [6] M. Bauchy, M. Micoulaut, M. Boero, and C. Massobrio, Phys. Rev. Lett. **110**, 165501 (2013).
- [7] J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, and E. Magome, AIP Conf. Proc. **2054**, 050012 (2019).
- [8] S. Hosokawa, J.-F. Bélar, N. Boudet, W.-C. Pilgrim, L. Pusztai, S. Hiroi, K. Maruyama, S. Kohara, H. Kato, H. E. Fischer, and A. Zeidler, Phys. Rev. B **100**, 054204 (2019).
- [9] S. Hosokawa, Y. Kawakita, L. Pusztai, K. Ikeda, and T. Otomo, Phys. Rev. B, 投稿中.

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果) 特になし。

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3) 機能性非晶質材料、部分原子構造、吸収端共鳴効果、X 線回折、硬さ転移

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)
長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期： 2021年 10月)