

(様式第5号)

## XAFSを用いた Gd-TM 金属ガラスの詳細な構造探求 II Detailed structural investigations on Gd-TM metallic glasses by XAFS II

細川伸也<sup>1</sup>・Jens Rüdiger Stellhorn<sup>2</sup>  
Shinya Hosokawa<sup>1</sup>, Jens Rüdiger Stellhorn<sup>2</sup>

<sup>1</sup>熊本大学・<sup>2</sup>広島大学  
<sup>1</sup>Kumamoto University, <sup>2</sup>Hiroshima 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）

構造不均質性を持つと考えられる Gd-TM 金属ガラス合金（TM は遷移金属 Co、Ni および Cu）では、熱的サイクルによって若返り現象が起こることが想定される。それが、どのようにガラスの原子構造に影響するかを調べるために、前回に十分にアニールした状態で測定した Gd<sub>65</sub>TM<sub>35</sub> 金属ガラスに熱的処理による若返りを起こした試料について、Gd L<sub>III</sub> および TM K 吸収端付近での XAFS 測定を蛍光法で行った。その結果、熱処理による若返りにより、ガラスの局所構造に有意な変化が起こることを見出した。

#### (English)

A rejuvenation effect is expected to occur by thermal cycling in Gd-TM metallic glass alloys (TM = transition metals of Co, Ni, and Cu), which are considered to have large structural heterogeneities. In this beamtime, the structures of thermally treated Gd<sub>65</sub>TM<sub>35</sub> glasses were measured by XAFS near the Gd L<sub>III</sub> and TM K absorption edges in fluorescence mode to investigate how this effect influences the glass structures. The results show large differences in the glass structures by the thermally treatment.

### 2. 背景と目的

最近注目されている金属ガラスの若返り効果、すなわち高いエネルギー・レベルへの緩和現象で、試料の温度を何度も繰り返して変化させることによっても引き起こされる現象があることがわかってきた。Ketovら[1]による解釈では、ガラスが不均質であれば熱膨張率に分布が生じるので、温度変化を繰り返すことによって、大きく体積変化を起こす部分とそうでない部分の間にせん断力が生じ、この部分に若返りを引き起こす。そのため、不均質性の大きなガラスほどその効果は大きいとされる。このロジックの正当性についてはさまざまな議論がなされている。

山崎は、Gd-TM（TM：遷移金属）金属ガラスについて構造緩和の研究を精力的に行い、構造不均質性に関係する顕著なβ緩和ピークを観測した[2]。また、TMによってβ緩和ピークの大きさに差があることがわかった。すなわち、不均質性がGd-TM金属ガラス中に存在することが予想されるとともに、その不均質性はTMの種類によってやや異なる、すなわちCu、Co、Niの順に不均質性が大きいことが示唆されている。

われわれはGd<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>金属ガラスについて、室温と液体窒素温度間での温度変化サイクルを40回繰り返す前後の試料を対象として、X線異常散乱（AXS）実験をフランスのESRFで行った。逆モンテカルロ（RMC）法によって求めた部分動径分布関数 $g_{ij}(r)$ のGd-CoおよびCo-Coの部分構造には、第二ピーク

クに大きな差が見られる。しかしながらGd-Gdにはほとんど差がない。

本研究では、熱的処理を行った試料のXAFS実験を10 Kで行うことにより、温度サイクルによる金属ガラスの若返り効果と部分原子構造の関係をより正確に、総合的に判断することを試みた。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本研究では、熱処理を行った後の3つのGd<sub>65</sub>TM<sub>35</sub>金属ガラス試料についてXAFSを測定した。測定試料は東北大学金属材料研究所でメルト・スパン法を用いて、およそ0.02×2×30 mm<sup>3</sup>のフォイルを作製した。熱処理は、液体窒素温度と室温の温度サイクルを40回繰り返した。そのガラス性については、X線回折によって確認した。BL11に設置されたXAFS測定装置およびクライオスタットを用いて、蛍光法によりGd L<sub>III</sub> (7.243 keV)、Co K (7.709 keV)、Ni K (8.333 keV)およびCu K (8.979 keV)吸収端付近のXAFS信号 $\chi(k)$ を10 Kで測定した。

それぞれの吸収端のエネルギーはかなり近いため、通常の透過型XAFSの解析では $\chi(k)$ の $k$ 範囲がかなり制限され、実空間でのフーリエ変換 $|F(r)|$ などの導出などは非常に困難であると考えられる。しかしながら、蛍光法を用いることにより、この影響はかなり緩和されることはこれまでの測定で明らかになっている。

### 4. 実験結果と考察

今回の測定では、熱処理を行う後の十分にアニールされた3つのGd<sub>65</sub>TM<sub>35</sub>金属ガラス試料について、Gd L<sub>III</sub>、Co K、Ni KおよびCu K吸収端付近のXAFS信号 $\chi(k)$ を10 Kで測定した。 $k$ が大きい部分を強調するため、 $\chi(k)$ に $k^3$ を掛けたものをフーリエ変換 $|F(r)|$ を求めた。図1に、(a) Gd<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>、(b) Gd<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub>および(c) Gd<sub>65</sub>Cu<sub>35</sub>の $|F(r)|$ を示す。上はGd L<sub>III</sub>、下はTM K吸収端付近の結果である。全ての図の黒線は熱処理前の、カラー線は熱処理後の結果を示す。解析に用いたパラメータは熱処理前後で統一した。

図からわかるように、熱処理によって、局所構造に有意な変化が見られる。特にGdのまわりで顕著に見出された。しかしながら、得られたデータには必ずしも系統的な傾向は見つからなかった。

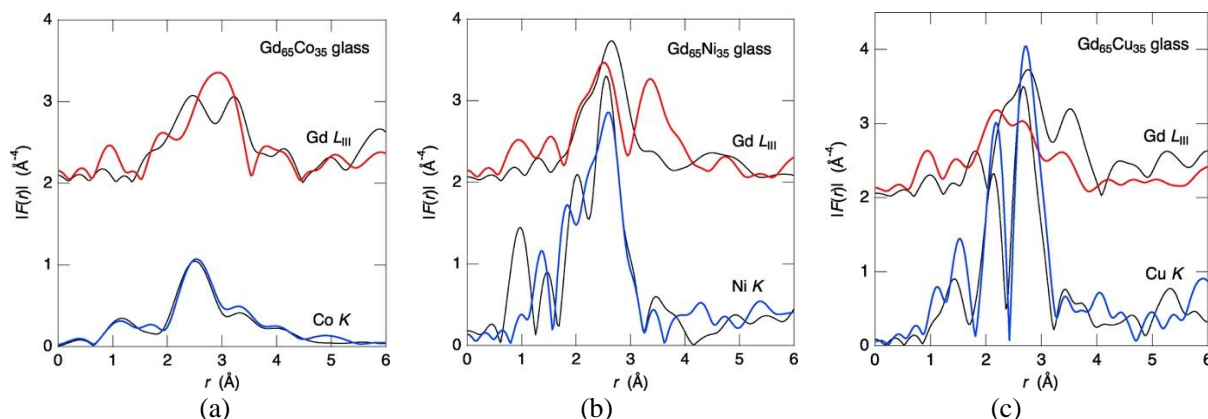


図1：カラー線は熱処理を行った(a) Gd<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>、(b) Gd<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> および(c) Gd<sub>65</sub>Cu<sub>35</sub> の $k^3\chi(k)$ のフーリエ変換 $|F(r)|$ の結果である。上：Gd L<sub>III</sub>、下：TM K 吸収端付近。黒線は熱処理前の結果を示す。

### 5. 今後の課題

現在のところ、得られたデータには2つの点で事前の予想と異なっている。第一に熱的变化によるスペクトルの変化にTM元素によって統一性がなく、第二に主としてTMのまわりで変化が起こるとされるAXSの結果と矛盾する。したがって、解析に用いたパラメータを再検討した後、Artemisプログラム・パッケージを用いて元素選択的な局所構造解析を行う。それにより、AXSの結果との整合性を考え合わせることにより、Gd<sub>65</sub>TM<sub>35</sub>金属ガラス合金の若返り効果に伴う局所構造の変化を詳細に検討する。

### 6. 参考文献

- [1] S. V. Ketov et al., *Nature* **524**, 200 (2015).
- [2] 山崎由勝、博士論文 (東北大学、2016)

### 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)

**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：     2023年 3月）