

(様式第5号)

X線異常散乱法を用いた Ge-S 系ガラス材料の中距離原子構造研究

Intermediate-range structural study on Ge-S glass materials by anomalous x-ray scattering

細川伸也^A、Jens R. Stelhorn^B、松田和博^A
Shinya Hosokawa,^A Jens R. Stelhorn,^B Kazuhiro Matsuda^A

熊本大学^A、広島大学^B
Kumamoto University^A, Hiroshima University^B

- ※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

赤外線光ファイバーの原材料の1つとして用いられる $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ ガラスは、平均場近似理論により $x = 0.20$ で硬さ転移が予測されている。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 $x = 0.333 - 0.15$ の広い組成範囲にわたって、X線異常散乱（AXS）測定を試みている。今回は、 $x = 0.28$ における Ge K 吸収端付近での AXS 測定を行った。得られた散乱スペクトルには明瞭なコントラストが観測できたので、今後は逆モンテカルロ計算による詳細な解析を予定している。

(English)

$\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ glasses, raw materials for infrared optical fibers, are expected to occur a stiffness transition at $x = 0.20$ by a mean-field approximation theory. In order to find structural features at the stiffness from the viewpoint of partial structures, we are carrying out anomalous x-ray scattering (AXS) experiments in a wide concentration range of $x = 0.333-0.15$. In this beamtime, we measured AXS close to the Ge K edge at $x = 0.28$. Clear contrasts are obtained in the scattering spectra, and we will perform a detailed analysis by using reverse Monte Carlo modeling.

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 $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ ガラスの場合、Geが4配位、Sが2配位なので $x = 0.2$ すなわち GeS_4 ガラスがそれに対応する。

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、われわれは $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ 系ガラスを対象として、X線異常散乱（AXS）測定をヨーロッパ放射光施設（ESRF）で行った。その結果と J-PARC で行った中性子回折（ND）の測定結果を組み合わせ、逆モンテ・カルロ（RMC）計算を行った。それにより、系の中距離構造に硬さ転移に関係すると考えられるいくつかの特徴を見出すことができた。

[3,4]。また $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ 系ガラスを対象として、AXS測定をESRFおよび九州シンクロトロン光研究センターで、ND測定をJ-PARCで行い、現在詳しい解析を行っている。

これらの研究に引き続いて、 $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ 系ガラスを対象として、硬さ転移と部分原子構造との関係を明らかにするため、まずAXS実験を九州シンクロトロン光研究センターで始めた。このビームタイムではまず、 $\text{Ge}_{0.28}\text{S}_{0.72}$ ガラスのGe K吸収端付近でのAXS測定を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

図1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[5]。通常の ω - 2θ ディフракトメータであるが、検出器はシリコンドリフト検出器 (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線はデータから実験的に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。

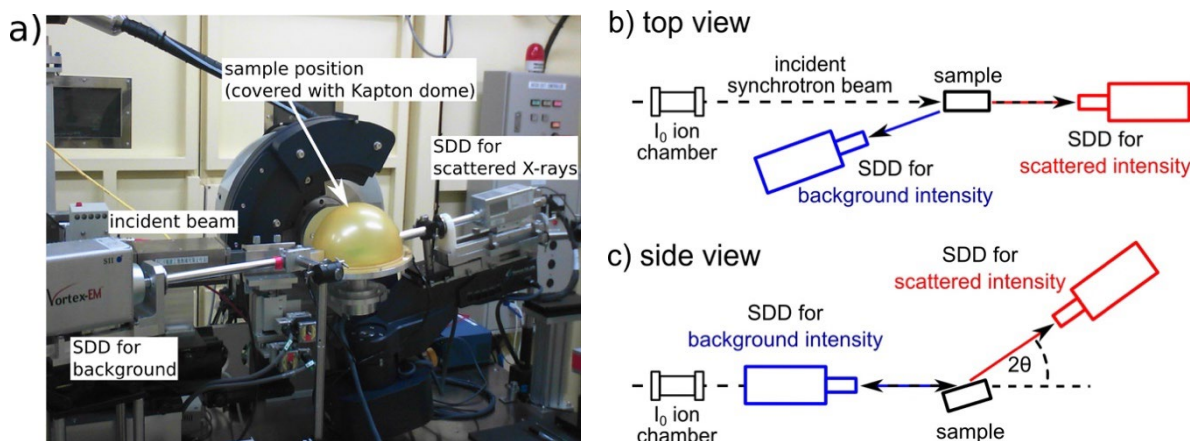


図1：BL15に設置したAXS装置のa)写真、b)平面図およびc)側面図

試料の $\text{Ge}_{0.28}\text{S}_{0.72}$ 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、Ge K吸収端 (11.104 keV) から20および200 eV低いエネルギーで測定を行った。

4. 実験結果と考察

図2に、Ge K吸収端の近く (-20 eV、赤) および遠く (-200 eV、青) のエネルギーの入射X線を用いて測定した散乱スペクトルを示す。まず、散乱強度は、最大で各 Q 点あたり15-25万カウントであり、Ge-Se系あるいはAs-Se系の測定結果と比較しておよそ1/3あるいは1/4でかなり小さい。その原因が、Sの散乱弾面積がSeと比較して著しく小さいことに由来するのか、それとも測定装置の何らかの不具合によるものか、現在検討中である。しかしながら、散乱強度に占めるGe元素に関係する成分は大きく、Ge吸収端付近のコントラストは大きい。

2つのスペクトルを比較すると、 $Q = 1.1 \text{ nm}^{-1}$ 付近のプレピーク、 3.7 nm^{-1} 付近の第2ピーク、およびそれに続く構造にははっきりとしたコントラストが見られるが、 2.1 nm^{-1} 付近の第1ピークではコントラストは比較的小さい。この結果から、第1ピークではGeに関連する部分構造因子の寄与は小さい、あるいはGe-GeとGe-Seの寄与が相殺されていると考えられている。この結果はGe-Se系ガラスの結果[3,4]とよく似ている。

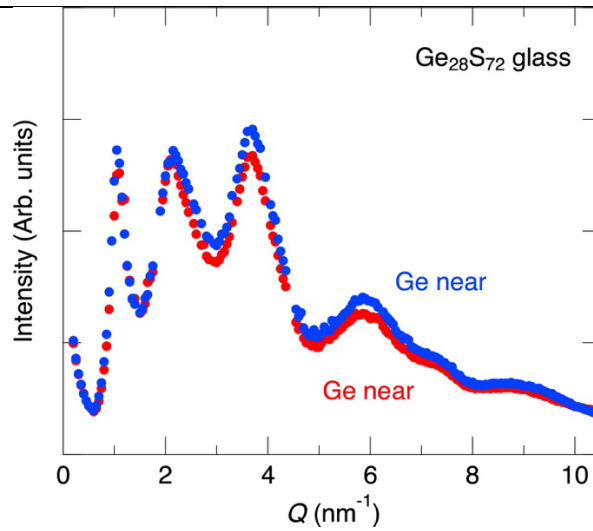


図 2 : Ge K 吸収端の近く (-20 eV、赤) および遠く (-200 eV、青) のエネルギーの入射 X 線を用いて測定した散乱スペクトル。

今回のビームタイムでは、散乱強度が想定したより 1/10 程度のかかなり小さな結果しか出ず、その原因を解明できなかった。同様の実験を 11 月に課題番号 2107074F として行い、その結果を主として報告する。

5. 今後の課題

今後は Ge-S 系ガラスの他の組成について AXS 測定を行い、系統的な結果を得たい。また J-PARC において ND 測定を行い、これらの結果を組み合わせて RMC 計算を行い、部分構造を導出する。ただ、この実験を九州シンクロトロン光研究センターで継続するためには、BL7 などの、より強い光源を用いた方が良いかもしれない。

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] S. Hosokawa, Y. Kawakita, L. Pusztai, K. Ikeda, and T. Otomo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 024601 (2021).
- [4] S. Hosokawa, I. Oh, M. Sakurai, W.-C. Pilgrim, N. Boudet, J.-F. Bérar, and S. Kohara, *Phys. Rev. B* **84**, 014201 (2011).
- [5] J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, and E. Magome, *AIP Conf. Proc.* **2054**, 050012 (2019).

7. 論文発表・特許

特になし。

8. キーワード

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

- ① 論文 (査読付) 発表の報告 (報告時期: 2023 年 3 月)