

(様式第5号)

## X線異常散乱法を用いた機能性ガラス材料の中距離原子構造の探 求 II

A study of intermediate-range atomic structures in functional glasses by  
anomalous x-ray scattering II

細川伸也・Jens R. Stelhorn・黒木元海  
Shinya Hosokawa, Jens R. Stelhorn, Motomi Kuroki

熊本大学大学院先端科学研究部（理学系）  
Department of Physics, Kumamoto University

### 1. 概要

多元系機能性ガラスの原子配列について、元素ごとの部分構造を求めるために、X線異常散乱実験の新しい手法を開発した。ほぼ同じエネルギー分解能を持つ2つのシリコン・ドリフト検出器を準備し、一方は角度を変化させて散乱X線強度を測定し、そのシグナルに含まれる蛍光X線やコンプトン散乱成分を除去するために、もう一方の検出器を後方散乱位置に固定した。この方法により、入射X線エネルギーを組成元素の吸収端付近で変化させたときの散乱X線強度のコントラスト（差構造因子）について、大幅な解析時間の短縮と測定精度の改善を行うことができた。本稿では、前半に続いて行ったAs-Se赤外線ガラスファイバー材料のAs吸収端付近の測定結果を報告する。

### (English)

A new experimental method of anomalous x-ray scattering was developed to investigate partial atomic structures of functional multicomponent glasses. Two silicon-drift detectors were prepared for the experiments: one was used for detecting scattering intensities from samples by changing the scattering angle, and another was fixed at almost backscattering geometry for estimating fluorescent x-ray and Compton scattering contributions containing the signals of the first detector. By using this technique, contrasts of the scattering x-ray intensities by changing the incident x-ray energy around an x-ray absorption edge (differential structure factors) can be obtained with a short analyzing time and an improved statistical accuracy. In this article, we report results of As-Se glasses near the As *K* absorption edge, which are known as raw materials of infrared glass fibers.

### 2. 背景と目的

多元系非晶質の原子配列を観測するために最も難しい点は、元素ごとの部分構造を求めることである。例えば  $n$  元系には  $n(n+1)/2$  個の部分構造があり、それを求めるためにはそれと同数の、散乱断面積の異なる散乱実験を原理的には必要とする。例えば、X線回折、中性子回折、電子線回折を併用する試みや同位体元素を用いた中性子回折実験などが行われてきたが、試料が高価、あるいは試料の測定条件が方法によって大きく異なり同じ性質の試料が準備できないなどの問題から、きわめて限られた系にしか適用されていない。

1980年くらいより、放射光X線を用いたX線異常散乱法（AXS）が実用化され、さまざまな半導体ガラスや金属ガラスについて、その構成元素のまわりの局所構造を求めることができるようになった[1]。X線の原子形状因子  $f$  は、散乱ベクトル  $Q$  だけに依存する  $f_0$  および X線吸収端付近で大きく変化する異常項の実部  $f'$  および虚部  $f''$  から

$$f(Q, E) = f_0(Q) + f'(E) + i f''(E)$$

と表すことができる。入射X線エネルギーを構成元素のX線吸収端付近に設定すると、その元素の

$f'$ が数%減少する異常効果があり、その影響でその元素に関する散乱強度が減少する。そのコントラストが差構造因子 $\Delta_k S(Q)$ である。同じ試料を用いて散乱強度をその元素に関連するものだけを変化させることができるため、 $\Delta_k S(Q)$ は特定の元素 $k$ のまわりの原子配列の情報を選択的に得ることができる。

これまで私たちは、ESRF [2]やSPRING-8 [3]でこの技術を適用することを試み、さまざまな機能性ガラスについて成果をあげている。しかしながら、この実験を同じ X 線強度レベルで行うことができるビームラインは上記の大型放射光施設に2ヶ所あるだけで、限られたビームタイムの問題で測定可能な対象物質の数が限られ、また手法の改良などの基礎的な課題が置き去りになってきた。

最近私たちは、中型放射光施設である九州シンクロトロン光研究センターでも、試料の条件さえ整えば統計的に十分なデータが得られると考え、実験手法、解析手段の開発を行った[4]。今回の長期課題を利用して実験方法を確立し、さまざまな機能性ガラスの部分構造の解明に用いることを試みた。本稿では、前半に続いて行ったAs-Se赤外線ガラスファイバー材料のAs吸収端付近の測定結果を報告する。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

図1に、ビームラインBL15で新しく開発したX線異常散乱測定装置[4]の(a)全体写真、および模式的に表した(b)上面図と(c)側面図を示す。ほぼ同じエネルギー分解能を持つ2つのシリコン・ドリフト検出器 (SDD) を準備し、一方 (SDD1) は角度を変化させて散乱X線強度を測定し、その信号に含まれる蛍光X線やコンプトン散乱成分を除去するために、もう一方の検出器 (SDD2) を後方散乱位置に固定した。

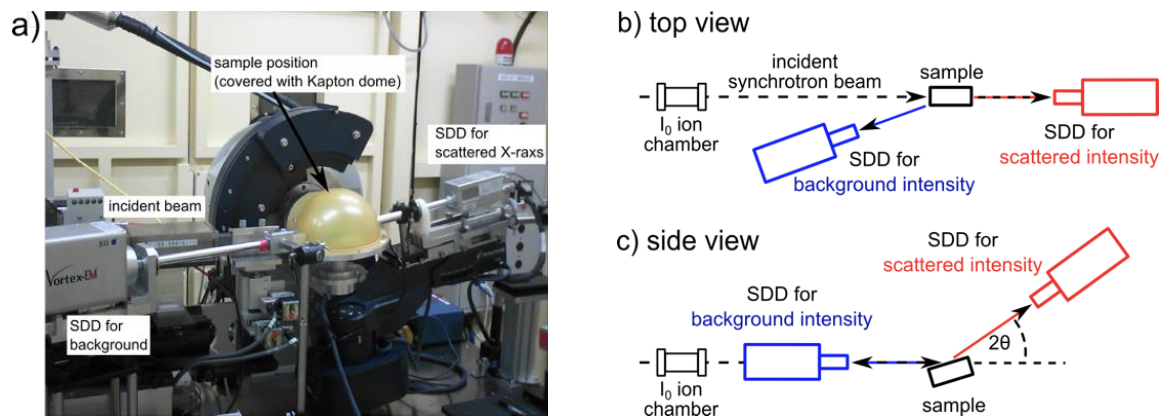


図1：開発したX線異常散乱測定装置[4]の(a)全体写真、および模式的に表した(b)上面図と(c)側面図。

図2に、 $As_{25}Se_{75}$ ガラスを対象として、As K吸収端より20 eV低いエネルギーの入射X線を用いて、 $2\theta = 20^\circ$ 付近でのSDD1および $2\theta = 178^\circ$ の後方散乱配置でのSDD2で測定したX線のエネルギースペクトルを示す。図の左より順に、As  $K\alpha$ 、コンプトン散乱、As  $K\beta$ および弾性散乱の信号を示す。

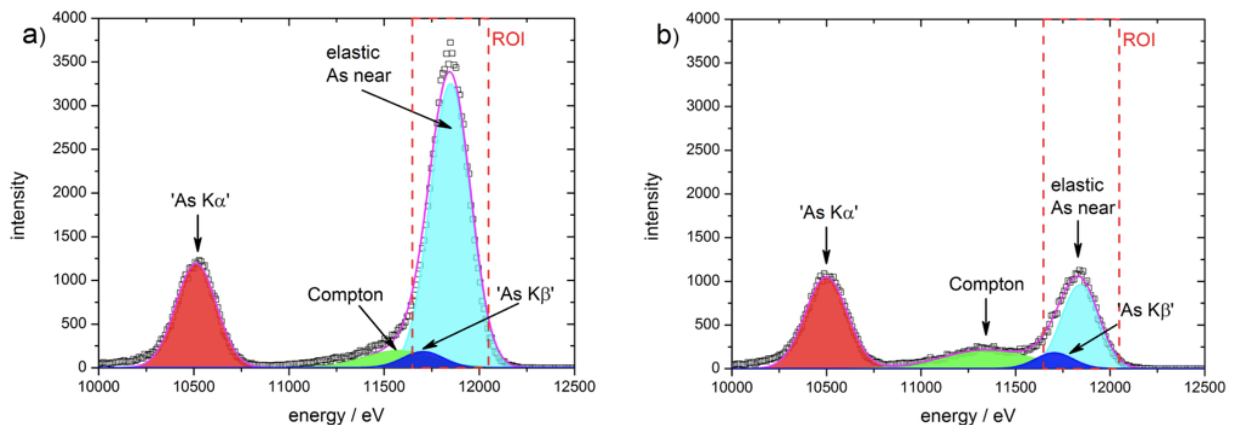


図2： $As_{25}Se_{75}$ ガラスを対象として、As K吸収端より20 eV低いエネルギーの入射X線を用いて、 $2\theta = 20^\circ$ 付近でのSDD1および $2\theta = 178^\circ$ の後方散乱配置でのSDD2で測定したX線のエネルギースペクトル。

このプロジェクトの解決すべき課題は、(a)の弾性散乱信号強度を、(b)のシグナルの助けを借りて正

確に導くことである。図 2(b)、(c)でわかるように、試料に対して SDD1 と SDD2 はほぼ対象な位置にあるため、As  $K\alpha$  および As  $K\beta$  は図 3(a)、(b)で原理的に同じ強度を示すので、この部分は単純に引き去ることができる。コンプトン散乱エネルギーおよび強度は角度変化をするが、吸収端付近でのわずかなエネルギーの違いのある入射 X 線エネルギーのデータから  $\Delta_k S(Q)$  を計算する過程でコンプトン散乱による寄与はほとんど消え去る。図 2(b)の弾性散乱強度は、 $Q$  が非常に大きい領域の信号であり、ガラスのような非晶質の場合ほぼ構造因子の 2 乗に比例している、簡単に概算できる。この方法により、入射 X 線エネルギーを組成元素の吸収端付近で変化させたとき、 $\Delta_k S(Q)$  について大幅な解析時間の短縮と測定精度の改善を行うことができた。

測定した As-Se 試料は、石英ガラス中に適切な量を秤量して真空封じしたアンプルを融液から水中に急冷することによって得た。試料表面は反射法による測定が可能ないように、ダイヤモンド・ペーストを用いた研磨により  $5 \times 10 \text{ mm}^2$  以上の平面を持つように加工した。測定は室温で行った。

#### 4. 実験結果と考察

図 3 に  $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$  ガラスの As  $K$  吸収端付近の  $\Delta_{\text{As}} S(Q)$  を前回公表したものも含めて示す。 $x = 20, 25, 29, 33, 37$  および  $40$  の 6 種類のガラスについて、AXS 測定を行った。ところどころにわずかな結晶化に伴うと思われるピークあるいはディップを見ることができ、それを除いてはほぼ全ての組成について良く似た  $\Delta_{\text{As}} S(Q)$  が得られた。したがって、As のまわりの原子構造は、あまり As 組成に影響なく類似であることが示唆される。これは全構造因子  $S(Q)$  が、特に  $Q = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  付近のプレピークが、組成によって大きく異なることと対照的である。

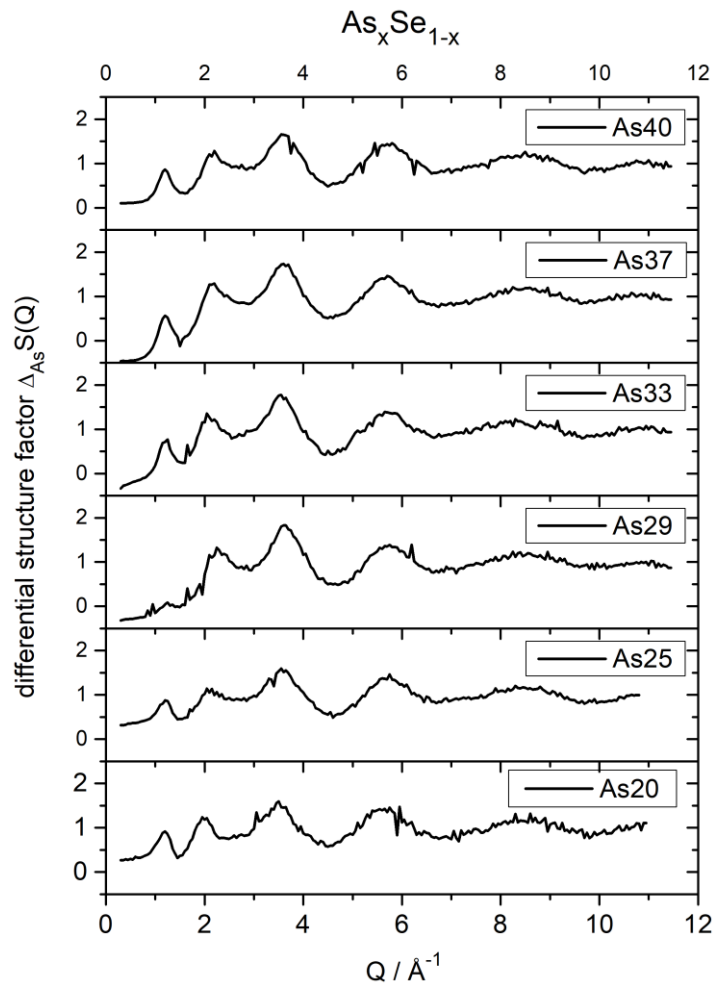


図 3 :  $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$  ガラスの As  $K$  吸収端付近の  $\Delta_{\text{As}} S(Q)$ 。

しかしながら  $x = 29$  については、前回のものと比べて改善はされているが、 $Q = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  付近のプレピークが著しく小さい。慎重に再々実験を行うことを予定している。

AXS 測定で重要なことは、異常項  $f'$  および  $f''$  を正確に求めることである。これまでの解析では理論計算[5]の結果を用いてきた。しかしながら、X 線吸収スペクトルから直接的に  $f''$  を、またその結果からクラマース・クロニヒの関係式より  $f'$  を求めることができる。今回の長期課題では、実験的に異常項を求めることを試みた。図 4 に、As 吸収端より  $200 \text{ eV}$  (黒、far) および  $20 \text{ eV}$  (赤、near)

において求めた  $f'$  および  $f''$  を示す。破線はこれまで用いてきた Sasaki による理論計算[5]の結果を示す。実験の結果は理論とよく一致していることがわかった。

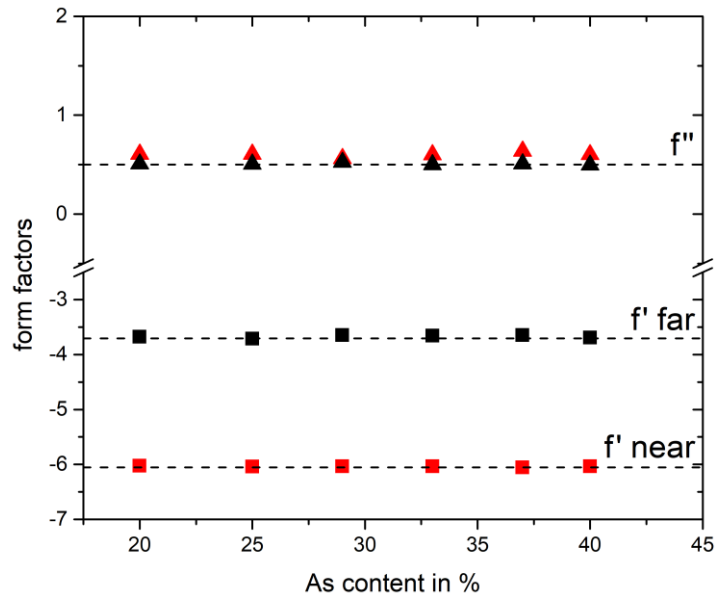


図4 :  $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$  ガラスの As K 吸収端付近の異常項  $f'$  および  $f''$  の濃度変化。破線は理論計算の結果[5]を示す。

## 5. 今後の課題

今回の実験で得られた  $\Delta_k S(Q)$  のデータはすべて、別の元素についての  $\Delta_k S(Q)$  のデータを含めて、逆モンテカルロ法によるモデル計算を試み、部分構造因子、部分動径分布関数および3次元の原子配列を求める。その結果から、結合角分布などの中距離構造の解明に取り組むほか、最新のトポロジー解析の手段であるパーシステント・ホモロジー法[6]を用いて原子構造に現れるリングや空隙の階層的トポロジーの情報を引き出し、これらの物質が持つ赤外線透過の機能性を原子構造の立場から明らかにすることを試みる。

## 6. 参考文献

- [1] Y. Waseda, Anomalous X-ray Scattering for Materials Characterization, (Springer-Verlag, Heidelberg, 2002).
- [2] S. Hosokawa, J. R. Stellhorn, W.-C. Pilgrim, and J.-F. Bézar, Anomalous x-ray scattering on semiconducting glasses at ESRF: review in recent fifteen years, Z. Phys. Chem. **230**, 313-338 (2016).
- [3] S. Kohara, H. Tajiri, C. Song, K. Ohara, L. Temleitner, K. Sugimoto, A. Fujiwara, L. Pusztai, T. Usuki, S. Hosokawa, Y. Benino, N. Kitamura, and K. Fukumi, Anomalous x-ray scattering studies of functional disordered materials, J. Phys.: Conf. Ser. **502**, 012014-1-6 (2014)
- [4] J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, and E. Magome, AIP Conf. Proc., **2054**, 050012 (2019).
- [5] S. Sasaki, KEK Report 1989, (Nat. Lab. High Energy Phys., Tsukuba, 1989), p. 1.
- [6] Y. Hiraoka, T. Nakamura, A. Hirata, E. G. Escobar, K. Matsue, and Y. Nishiura, PNAS **113**, 7035 (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)

J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, and E. Magome, AIP Conf. Proc., **2054**, 050012 (2019).

## 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

## 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(2019年度実施課題は2021年度末が期限となります)。

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: 2019年3月)