

X線異常散乱による金属ガラスの若返り効果の原子配列の変化の研究

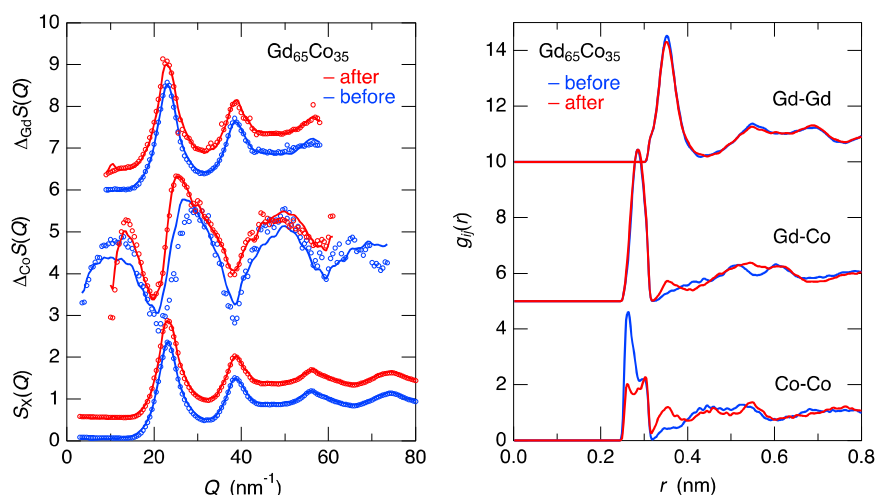
細川 伸也

熊本大学産業ナノマテリアル研究所

最近、金属ガラスの若返り現象、すなわち通常のアニーリングとは逆の、高いエネルギー・レベルへの緩和で、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引き起こされる現象があることがわかった。これはガラス中に存在する不均質性が大きく影響している。今回の研究では、不均質性が大きいと考えられる $\text{Gd}_{65}\text{Co}_{35}$ 金属ガラスを対象として、高エネルギーX線回折 (HEXRD) および X 線異常散乱 (AXS) の実験から求めた原子配列の結果を報告する。

$\text{Gd}_{65}\text{Co}_{35}$ 金属ガラスは、東北大金研でスプラット・クエンチング法により、厚さ 20 μm 、幅約 2 mm のフォイルを作製した。HEXRD 実験は BL04B2/SPring-8 で 112.83 keV の入射 X 線を用いて行った。AXS 実験は九州シンクロトン光研究センターの BL15 で、Gd L_{III} (7.243 keV) および Co K (7.709 keV) 吸収端より 20 および 200 eV 低い入射 X 線エネルギーでの 2 つの散乱結果のコントラストを用いて、それぞれの元素のまわりの部分構造の情報を得た。十分にアニーリングした試料について測定を行った後、室温と液体窒素温度の間の温度変化サイクルを 40 回繰り返し、その間の実験結果の変化を観測した。得られた散乱の結果は、逆モンテ・カルロ (RMC) モデリングを用いて部分原子配列を詳細に求めた。

図左は、AXS で求めた差構造因子 $\Delta_k S(Q)$ と HEXRD で求めた構造因子 $S_X(Q)$ で、青色が熱処理前を、赤色が熱処理後を示す。○が実験結果、実線が RMC 計算の結果を示す。図右はそれらの結果を用いた RMC 計算によって求めた部分二体分布関数 $g_{ij}(r)$ の結果を示した。まず、第一ピークは Gd-Co および Co-Co の相関を、第二ピークは Gd-Gd 相関を示すことがわかる。熱処理によって、Gd-Gd のピークがわずかに減少し、Co-Co のピークが大きく減少するとともに、Gd-Co および Co-Co の相関が第二ピークの領域に顕著に現れる。したがって熱処理により Gd のまわりの Gd の配位が減少するとともに、より Gd の近くにいた Co が Gd の位置にシフトすると考えられる。講演では、熱サイクルによる原子構造の変化を詳しく報告する。



X線異常散乱による金属ガラスの若返り効果の 原子配列の変化の研究

細川 伸也

熊本大学産業ナノマテリアル研究所

23 Aug 21

Saga-LS (online)

1

略歴と専門分野

略歴

- 1985 京都大学大学院理学研究科・単位取得退学
- 1986 広島大学総合科学部・助手
- 1992 広島大学理学部・助教授
- 1995 フンボルト財団・奨学研究員およびマールブルク大学・研究員
- 2004 広島工業大学・助教授および教授
- 2012 熊本大学大学院自然科学科および先端科学研究部・教授
- 2021 熊本大学産業ナノマテリアル研究所・特任教授

専門分野

放射光を用いた物質の構造とダイナミクスの研究
非晶質(液体、ガラス)の原子配列とフォノン物性
ホログラフィー法による結晶の原子イメージと原子配列のランダム性

用いた放射光: PF、UVSOR、ESRF、HASYLAB、APS、SPring-8、HiSOR、
PETRA、MAXIV、**Saga-LS**

23 Aug 21

Saga-LS (online)

2

九州シンクロtron光研究センター



欠点:

1. 大型放射光施設に比べ、強度が弱い。
2. X線エネルギーに限界がある。

先進の論文レベルの研究は難しい?

利点

1. 1ヶ月おきに申請できるので、小回りが効く。
2. ビームラインが特定の研究に特化されておらず、アイデアが持ち込め、ていねいに対応していただける。
3. 旅費、使用料が大きな負担でない。
例: XAFSを1日実施。
SPring-8: 旅費5万円x2名、使用料3万円強、3日出張
Saga-LS: 旅費5千円x2名、使用料9千円強、日帰り
4. 学生の教育にはとても良い環境である。

アイデア次第で先進レベルも可能ではないか?

23 Aug 21

Saga-LS (online)

3

報告の内容

1. 金属ガラスの若返り効果について
温度サイクル、高エネルギーX線回折実験
2. X線異常散乱の原理
3. 実験手法
4. 実験結果
5. 逆モンテカルロ計算とその結果
5. 原子配列の変化のモデル
6. まとめ

研究協力者

J. R. Stellhorn 広島大学
L. Pusztai 熊本大学
加藤秀実 東北大学
市坪哲 東北大学
馬込栄輔 Saga-LS

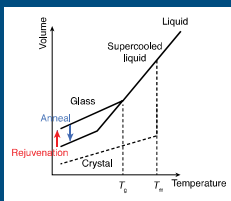
23 Aug 21

Saga-LS (online)

4

若返り効果と温度サイクル

緩和と若返り

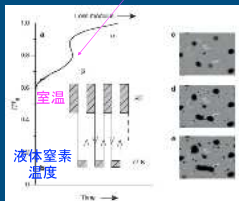


Ketov et al., Nature 524, 200 (2015)

La₅₅Ni₁₀Al₃₅
BMG

β 緩和とピーク

自由体積に関連した
原子の動き



温度サイクルによる
構造不均質性の
増加

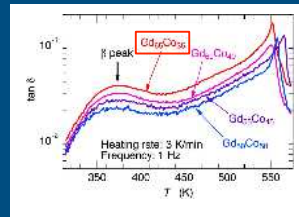
23 Aug 21

Saga-LS (online)

5

Gd-Coガラスのβ 緩和とピーク

山崎由勝: 博士論文(東北大学 2016)



試料作成: 東北大学金属材料研究所

高純度アルゴン雰囲気中で
単ロール液体急冷

厚さ 0.02 mm
幅 2 mm
リボン状

温度サイクル熱処理
室温 ⇄ 液体窒素温度 40回

大きなβ 緩和とピーク → 大きな不均質性

23 Aug 21

Saga-LS (online)

6

高エネルギーX線回折



BL04B2/SPring-8

$E_0 = 112.83 \text{ keV}$

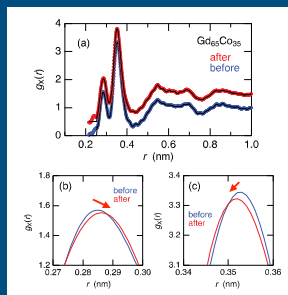
23 Aug 21

Saga-LS (online)

7

高エネルギーX線回折

二体分布関数 $g(r)$



青: 熱サイクル処理前
赤: 処理後

第一ピーク (0.285 nm) Gd-CoおよびCo-Co相関
強度が低くなり、 r の大きい側にシフト

第二ピーク (0.352 nm) Gd-Gd相関
強度が低くなり、 r の小さい側にシフト

元素ごとの原子構造の区別をしたい

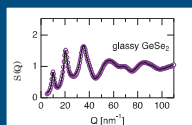
23 Aug 21

Saga-LS (online)

8

非晶質構造解析の難しさ

1. 散乱シグナルは弱いハローパターンで、蛍光X線やコンプトン散乱をいかに取り除く必要がある。



→ 散乱角

2. $S(Q)$ は多くの部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ でできているので、異なった散乱過程の実験を必要とする。例えば、AXS や 中性子回折など。

$$S(Q, E) = \sum_{i,j} W_{ij}(Q, E) S_{ij}(Q, E)$$

$$W_{ij}(Q, E) = v_i v_j \frac{f_i(Q, E) f_j(Q, E)}{(1/Q, E)^2}$$

例えば
2元系 3
3元系 6

23 Aug 21

Saga-LS (online)

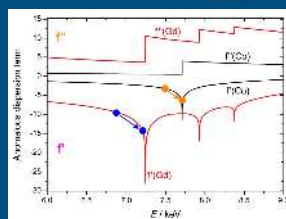
9

X線異常散乱の原理

原子形状因子

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

異常項



測定はCo KおよびGd L_{II}吸収端の20および200 eV低いエネルギーで測定しそのコントラスト、差構造因子 $\Delta S(Q)$ を求める

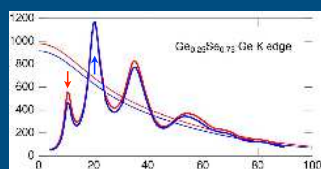
↓
吸収端元素に関係する $S_{ij}(Q)$ が $\Delta S(Q)$ を支配する

23 Aug 21

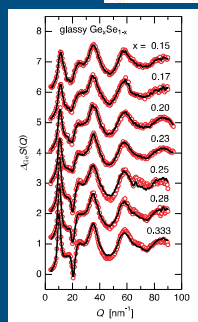
Saga-LS (online)

10

実際の散乱データ



XAFSでは得られない中距離原子配列を求めることができる



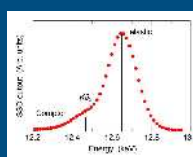
23 Aug 21

Saga-LS (online)

11

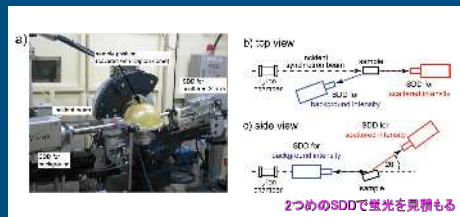
AXS実験

検出器の分解能



ESRFやSPring-8なら結晶分光器を使っても十分なカウント数があるが、

BL15



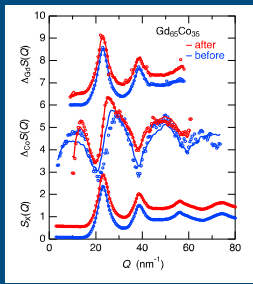
2つのSDDで蛍光を捉える

23 Aug 21

Saga-LS (online)

12

差構造因子とそれぞれの重み因子



重み因子 ($Q = 23 \text{ nm}^{-1}$)

	Gd-Gd	Gd-Co	Co-Co
f_{Gd}	0.767	0.225	0.008
f_{Co}	-0.357	1.104	0.253
$S(Q)$	0.673	0.295	0.032

1. $f_{\text{Co}}S(Q)$ はほとんど $S(Q)$ に近い
2. Co-Co は $f_{\text{Co}}S(Q)$ にしか見えない

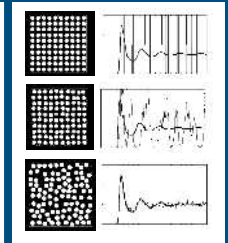
23 Aug 21

Saga-LS (online)

13

逆モンテカルロ計算

逆問題
原子構造のモデル
↓
実験データ



Metropolisのアルゴリズム

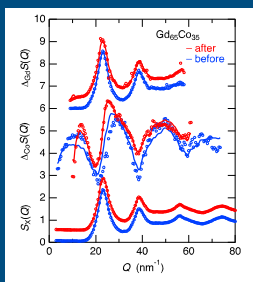
ターゲット: 2つの $f_{\text{Co}}S(Q)$ と $S(Q)$

23 Aug 21

Saga-LS (online)

14

差構造因子とそれぞれの重み因子



重み因子 ($Q = 23 \text{ nm}^{-1}$)

	Gd-Gd	Gd-Co	Co-Co
f_{Gd}	0.767	0.225	0.008
f_{Co}	-0.357	1.104	0.253
$S(Q)$	0.673	0.295	0.032

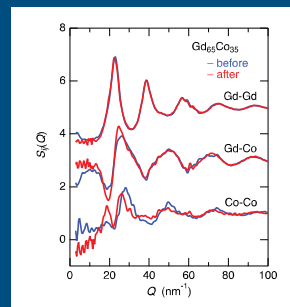
実線: RMCフィットの結果
よく再現している

23 Aug 21

Saga-LS (online)

15

$S_{ij}(Q)$ の変化



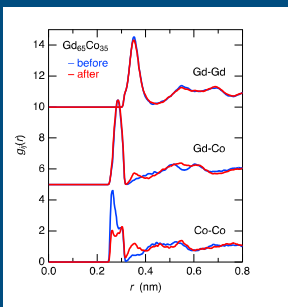
- 温度サイクルの影響
1. $S_{\text{GdGd}}(Q)$: かなり小さい。
 2. $S_{\text{GdCo}}(Q)$: 小さい。
 3. $S_{\text{CoCo}}(Q)$: かなり大きい。

23 Aug 21

Saga-LS (online)

16

$g_{ij}(r)$ の変化



第一ピーク: Gd-Co , Co-Co
第二ピーク: Gd-Gd

温度サイクルの影響

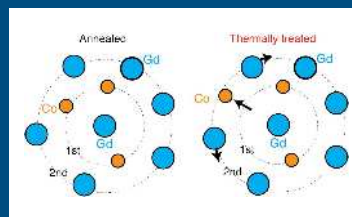
1. $g_{\text{GdGd}}(r)$: 第一ピークがやや小さくなる。
2. $g_{\text{GdCo}}(r)$: 第二ピークに信号が現れる。
3. $g_{\text{CoCo}}(r)$: 第一ピークが大きく減少し、第二ピークに信号が現れる。

23 Aug 21

Saga-LS (online)

17

温度サイクルによる構造変化のモデル



温度サイクルの影響

1. Co 原子が第一ピーク位置から第二ピーク位置に乗り移る。
2. それにより Gd 原子が動径方向に移動する。
3. それにより Co-Co の距離も第二ピークに相当する距離に伸びる。

Gdのまわりで考える

23 Aug 21

Saga-LS (online)

18

まとめ



1. 十分な元素組成があり、適当なエネルギー位置に吸収端があれば、ガラス材料のX線異常散乱実験は可能である。
2. Gd-Coガラスについて、その温度サイクルによる原子配列の変化を、元素選択的に観測することができた。
3. 格子振動や電子状態など、大型、中型放射光を使う必要のある研究に有益な情報を与えている。

九州シンクロトロン光研究センター2020年報に掲載予定

九州シンクロトロン光研究センター長期実験課題：1902010A

支援：JSPS学術変革領域研究(A)「超秩序構造科学」、JST-CREST、DFGメルカトル財団