

# 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<sup>1</sup>, Jens Rüdiger Sterhorn<sup>2</sup>

<sup>1</sup>熊本大学, <sup>2</sup>広島大学

## 1. はじめに

ガラスは一般的に、アニーリングすれば構造緩和してエネルギー的に安定する。ところが、温度を変化させるなど、試料にストレスを加えることにより、よりエネルギー的に高い方向に緩和する「若返り」効果を起こすことがある。最近、Ketovらによって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若返り効果が引き起こされることがわかった<sup>[1]</sup>。彼らの解釈では、ガラスが不均質であれば熱膨張率の分布がガラス内に生じるので、温度変化を繰り返すことで大きく体積を変化させる部分とそうでない部分にせん断力が生じ、この部分が若返る。そのため、不均質性の大きいガラスほどその効果は大きいとされる。彼らは、 $\text{La}_{55}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{35}$  などの金属ガラスで観測される $\beta$ 構造緩和ピークを用いて構造不均質性を議論している。このロジックの正当性や普遍性については、さまざまな議論がなされている。

われわれはこれまで、大きな $\beta$ ピークを持つ Gd-TM (TM = Co, Ni, Cu)系金属ガラスに興味を持ち、その温度サイクルによる若返り効果の探索を始めた。図1は、山崎によって測定された Gd-Co 系金属ガラスの $\beta$ 構造緩和ピーク<sup>[2]</sup>を示す。およそ 375°Cに見られるブロードなピークが $\beta$ ピーク、550°C付近に見られる鋭いピークが $\alpha$ ピークである。Co 組成が 0.35 付近で最も $\beta$ ピーク

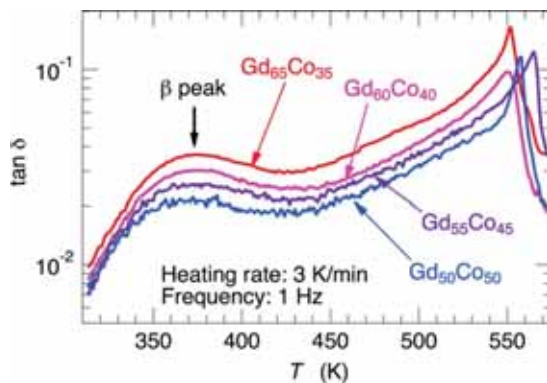


図1 Gd-Co 系の $\beta$ 構造緩和ピーク<sup>[2]</sup>。

クが大きく、構造不均質性が最も大きいと推定できる。

われわれは原子構造の立場から  $\text{Gd}_{65}\text{Co}_{35}$  金属ガラスの若返り効果を探究している。まず、高エネルギー X 線回折(HEXRD)法を用いて、熱サイクルによる原子配列の変化を観測した。実験は、SPring-8 のビームライン BL04B2 で、112.83 keV の入射 X 線エネルギーで、 $250 \text{ nm}^{-1}$  までの広い  $Q$  範囲で行った。図2は、測定で得られた構造因子からフーリエ変換によって得られた二体分布関数  $g(r)$  を示す。青赤はそれぞれ、熱処理前後の結果を示す。熱処理によりピーク強度は2つともわずかに低くなるとともに、第1ピークは長距離側に、第2ピークは僅かに短距離側にシフトする。

本研究では、この  $\text{Gd}_{65}\text{Co}_{35}$  金属ガラスの構造変化についてさらに詳しい知見、特にその部分構造を明らかにするために、Gd  $L_{III}$  および Co  $K$  吸収端付近で X 線異常散乱(AXS)実験を九州シンクロトロン光研究センターで行った。

## 2. 実験

### 2-1 試料

$\text{Gd}_{65}\text{TM}_{35}$  金属ガラスは、東北大学金属材料研究所において、スプラット・クエンチング方により、厚さ

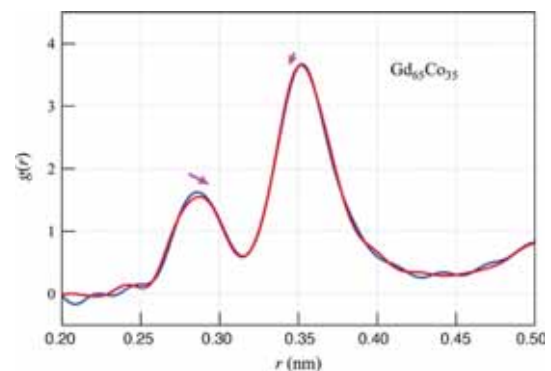


図2  $\text{Gd}_{65}\text{Co}_{35}$  ガラスの  $g(r)$ 。青赤はそれぞれ熱サイクルの前後を示す。

約 20  $\mu\text{m}$ 、幅約 2 mm のリボンを作製した。原材料の純度は、Gd および Co が 99.9%、Ni と Cu が 99.99% のものを用いた。誘導コイルを用いてシリカ・ガラス中の混合試料を加熱、融解した後、水冷した銅製の回転する単ロールに吹き付けて急冷した。

作製した非結晶リボンは、2 ヶ月以上室温に放置して十分にアニールを行った。試料の若返りは、それぞれの X 線散乱実験の直前に、室温と液体窒素温度を 1 分ごとに变化させる温度サイクル熱処理を 40 回行った。

## 2-2 実験方法

AXS は、X 線吸収端付近に現れる原子形状因子

$$f(Q, E) = f_0(Q) + f'(E) + if''(E) \quad (1)$$

の異常項を用いる。ここで  $f_0$  は通常の  $Q$  のみに依存する通常項であり、図 3 に、Gd (赤) の  $L_{III} \sim L_{II}$  吸収端および Co (黒) の  $K$  吸収端付近での異常項の実部  $f'$  (下方、負の部分) および虚部  $f''$  (上方、正の部分) を示す。各吸収端に近づくと、対応する元素の  $f'$  の負の値が大きくなっており、それに対応してその元素からの散乱 X 線強度が少し弱くなる。

実験は図に示すように、Gd  $L_{III}$  吸収端(7.243 keV)および Co  $K$  吸収端(7.709 keV)より 20 および 200 eV 低いエネルギーを選択して散乱実験を行い、そのコントラストから対応する元素のまわりの局所原子配列を導出することを試みた。すなわち、Gd  $L_{III}$  吸収端付近の差構造因子  $\Delta_{Gd}S(Q)$  は Gd 元素にのみ関係した原子配列、Co  $K$  吸収端付近の  $\Delta_{Co}S(Q)$  は Co 元素にのみ関係した原子配列を示す。異常項の  $f''$  は X 線吸収係

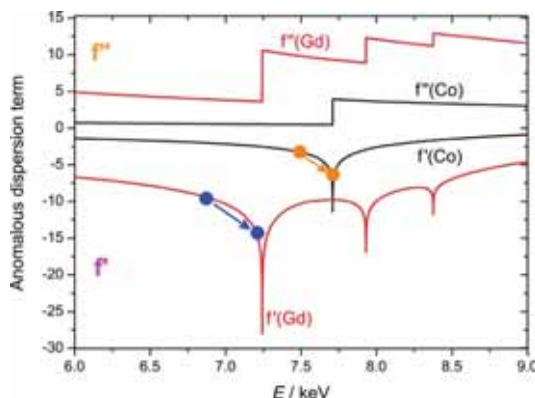


図 3 Gd  $L_{III}$  および Co  $K$  吸収端付近での原子形状因子の異常項。

数から直接、 $f'$  はそれからクラーマス・クロニヒ変換を行うことにより実験的に求めた。

AXS 実験は、BL15 に設置され、一般的に使用される  $\omega$ - $2\theta$  ディフラクトメータを用いて行った。X 線の検出には、エネルギー分解が可能な Si ドリフト検出器 (SDD) を用いた。しかしながら、この分解能では、弾性散乱シグナルから蛍光 X 線やコンプトン散乱の成分を除去できない。このため、試料に対してほぼ対称の位置に対応する入射 X 線に近い位置に、ほぼ同じ性能の別の SDD を配置して蛍光 X 線などの寄与を推算し、補正を行った<sup>3)</sup>。

得られた 2 つの  $\Delta_b S(Q)$  は、HEXRD で求めた  $S(Q)$  および  $g(r)$  とともに逆モンテ・カルロ (RMC) 計算を行うことにより、部分構造因子  $S_{if}(Q)$ 、部分二体分布関数  $g_{if}(r)$  および 3 次元 (3D) 原子配列モデルを構築して、若返り効果による原子配列の変化を詳細に検討する。RMC 計算には、RMC++ プログラム・パッケージ<sup>4)</sup> を用いた。

## 3. 結果及び考察

図 4 の  $\circ$  は、上から AXS 測定によって求めた  $\Delta_{Gd}S(Q)$  と  $\Delta_{Co}S(Q)$ 、および HEXRD 測定により求めた  $S(Q)$  の実験結果、実線は RMC フィットの結果を示す。青および赤はそれぞれ熱処理前および後を示す。結果を明瞭に示すために、各関数相互に 3、熱処理前後で 0.5 だけスペクトルを上下にずらしてある。

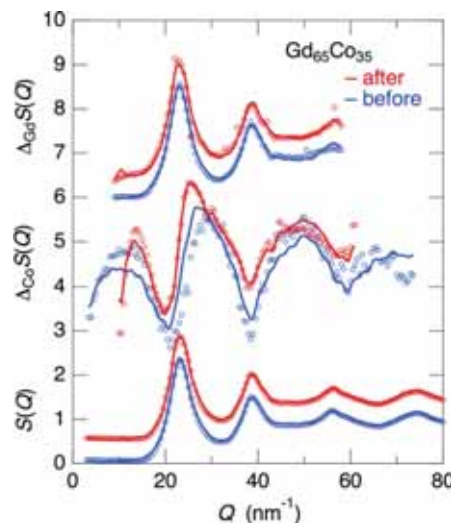


図 4  $\Delta_{Gd}S(Q)$ 、 $\Delta_{Co}S(Q)$  および  $S(Q)$ 。  $\circ$  : 実験結果、実線 : RMC フィットの結果。熱処理前 (青) および後 (赤)。

まず、 $\Delta_{\text{Gd}}S(Q)$ は $S(Q)$ に非常に相似しており、 $S(Q)$ のかなりの部分はGdに関係していることがわかり、これはGdによるX線回折がCoと比べ電子数の違いにより支配的であることを示している。またこれらについては一見して熱処理の効果は極めて小さい。 $\Delta_{\text{Co}}S(Q)$ については、Coの組成もX線散乱断面積も小さいために、ややノイズの多いデータとなっているが、熱処理前後でスペクトルの変化が明瞭に現れている。実線に示したRMCフィットは実験結果をよく再現している。

図5に、RMCフィットで求めた $g_i(r)$ の結果を、上より、Gd-Gd、Gd-Co および Co-Co 相関の順で示した。結果を明瞭に示すために、スペクトルはそれぞれ5だけ上下にシフトさせてある。図2に示したように、 $g(r)$ の最近接原子領域は、0.28 nm 付近の第一ピークと0.35 nm 付近の第二ピークに分かれているが、この結果より第一ピークはGd-Co および Co-Co 相関、第二ピークはGd-Gd 相関によりできていることがわかる。

熱処理により、Gd-Gd のピークはほんの少しだけ低くなるが、配位数に変化はほとんどないため、Gd-Gd の原子間距離のゆらぎがやや大きくなったことを示している。Gd-Co 相関に関しては、第二ピークに対応する位置に小さなピークが熱処理で現れる。Co-Co 相関に関しては、第一ピークの低 $r$ 側が大きく減少し、第二ピークの位置に大きなピークが現れる。

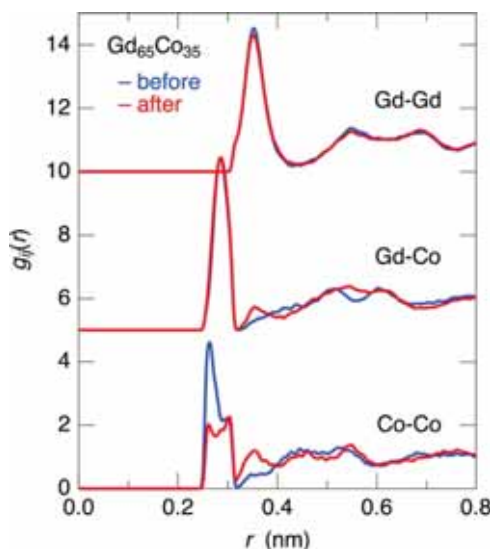


図5 RMC フィットで求めた $g_i(r)$ 。熱処理前（青）および後（赤）の結果。

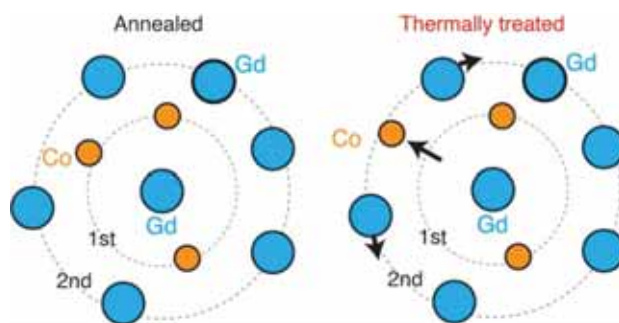


図6 熱処理によってGdのまわりで起きる若返りの原子構造モデル。

実験でわかったこれらの結果を再現する原子構造モデルをGd原子のまわりで考案したものを図6に示す。実験結果から明らかなように、第一ピークを形成したCo原子の一部が第二ピーク位置に押し出された。それに伴い、第二ピークに存在したGd原子が押し出され、Gd-Gd原子間距離にゆらぎが生じたと考えられる。Coについても第一ピーク内に存在したCo同士が離れ、第二ピークの距離になったと考えられる。

#### 4. まとめ

AXS実験によってGd<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>金属ガラスの若返りに伴って、その部分構造に明白な変化を見出すことができた。この研究は、このガラスの弾性的性質の若返り効果を求めるために行ったX線非弾性散乱実験の結果を含めて、論文発表の準備を行っている<sup>5)</sup>。

この研究は、九州シンクロトロン光研究センターにおいて長期課題1902010Aで行い、日本学術振興会科学研究費補助金・学術変革領域研究(A)「超秩序構造が創造する物性科学」(20H05878)、科学技術振興機構CREST「データ駆動科学による高次元X線吸収計測の革新」(JPMJCR1861)およびドイツ研究振興協会メルカトル財団(FOR 2824)の支援を受けた。

#### 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)
- [3] J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, and E. Magome, *AIP Conf. Proc.* **2054**, 050012 (2019).
- [4] O. Gereben *et al.*, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **9**, 3021 (2007).
- [5] S. Hosokawa *et al.*, to be submitted.