

# X線異常散乱法による半導体ガラスおよび 金属ガラスの原子配列

細川 伸也\*

(平成23年10月31日受付)

## Atomic structures of semiconducting and metallic glasses studied using anomalous x-ray scattering

Shinya HOSOKAWA

(Received Oct. 31, 2011)

### Abstract

In order to explore local- and intermediate-range atomic structures on some semiconducting and metallic glasses, anomalous x-ray scattering (AXS) experiments were performed using an improved detecting system suitable for a third-generation synchrotron radiation facility, ESRF, Grenoble, France, and the obtained data were analyzed using reverse Monte Carlo (RMC) modeling to obtain partial structure factors and to construct three-dimensional atomic configurations of these glasses. Some examples of semiconducting and metallic glasses are demonstrated to show the feasibility of the combination of the AXS and RMC techniques.

**Key Words:** anomalous x-ray scattering, atomic structures, glasses, local structures

### 1. はじめに

X線異常散乱 (AXS) 法は、非結晶物質内の特定の元素のまわりの局所的あるいは中距離的な原子配列秩序 (SRO および IRO) の双方の情報を提供することのできる、優れた原子構造分析の方法である [1-3]。AXS 測定は、最初 1974年に Bondet によって GeO<sub>2</sub> ガラスについて、いくつかの異なったターゲット金属を持つ X線管球を用いて行われた [4]。続いて同じ技術を用いて、いくつかの金属液体やアモルファス合金の原子配列が、早稲田と田巻によって研究された [5]。さらに、放射光を X線光源として、GeSe および GeSe<sub>2</sub> のアモルファスカルコゲナイド半導体の測定が行われ [6]、飛躍的な AXS データの質の向上がなされた結果、「放射光を用いた AXS」が非結晶系の原子配列を知る極めて有望な測定手段であると思われた。

それから既にかかれこれ30年が経過しようとしている。しかしながら、X線吸収端を用いた類似の手段である X線吸

収微細構造が広く構造決定の手段として用いられていることと比較すると、AXS が中距離原子相関の情報を含んでいるにもかかわらず、その利用はあまり進んでいるとはいえない。この遅々とした進展は、生の X線散乱データから蛍光 X線やコンプトン散乱の寄与を選り分けることの難しさに由来する。これらの補正の過程は、非常に複雑で時間がかかる。また、解析に用いるための原子構造因子の異常散乱項を実験的に求めることも難しい。

そのうえ、最近の第三世代放射光源の進歩は、決して上記の困難を解決してくれるわけではない。それは、X線検出器の性質に大きく関わっている。純粋 Ge 固体検出器 (SSD) がこれまで AXS の検出器として用いられてきた。この検出器は、確かに敏感で、散乱 X線のエネルギーを選り分けて検出してくれる。しかしながら、そのエネルギー分解能は数 100 eV 以上あり、大きすぎて重要な弾性散乱信号を蛍光 X線やコンプトン散乱から選別できない。さらに、この検出器には数  $\mu$ s の不感時間がある。そのため、第

\* 広島工業大学工学部建築工学科

三代放射光源からの強いX線があっても、AXSデータの統計的な改善はあまりなされない。

われわれは、このような強いX線源を有効に活かすX線検出システムを開発した [7, 8]。このシステムは、湾曲したグラファイト結晶のエネルギー分析器と長尺のゴニオメータームに配置したシンチレーション検出器の組み合わせからなる。これにより、よくエネルギー分解された散乱X線シグナルが、非常に良い統計精度で観測できる。

AXS実験により得られた差構造因子  $\Delta_i S(Q)$  は、逆モンテカルロ (RMC) モデリング [9-11] による解析を行い、部分構造因子  $S_{ij}(Q)$ 、およびそれに対応する部分2体分布関数  $g_{ij}(r)$  を得た。またRMC法は、非結晶物質の3次元(3D)原子構造モデルを、主として散乱実験結果だけから得ることができる。このレビューでは、最近可能になったAXS実験とRMCモデリングの組み合わせが、いかに信頼できるものであるかを、典型的な半導体ガラス  $\text{GeSe}_2$  [12, 13]、およびバルク金属ガラス  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  [14, 15] を例にとりながら示したい。

## 2. X線異常散乱の原理

AXSは、入射X線のエネルギーが物質の構成元素の一つのX線吸収端に近づいたときに見られる、その元素の原子形状因子  $f$  の異常効果を利用する。ある元素の複素原子形状因子は、

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

と表すことができる。ここで、 $f_0$  は通常の入射X線エネルギーに依存しない項、 $f'$  と  $f''$  はそれぞれ異常項の実部と虚部である。普通の散乱過程では、 $f$  は  $Q$  に依存する  $f_0(Q)$  だけで決まり、異常項はほとんど無視できる。しかしながら、入射X線エネルギーが構成元素の吸収端に近づくと、エネルギーに依存する  $f'(E)$  と  $f''(E)$  が重要になって、構造因子  $S(Q)$  に変化を引き起こす。吸収端に近づくと、 $f'(E)$  は負の大きな極小を持ち、 $f''(E)$  は突然の段差を示す。

したがって、 $i$  元素について、その吸収端にわずかに低いエネルギー ( $E_{near}$ 、通常は数 10 eV) とやや離れたエネルギー ( $E_{far}$ 、通常は数 100 eV) で測定した散乱強度には、コントラスト  $\Delta_i I$  が得られる。これは、

$$\beta_i \Delta_i I(Q, E_{far}, E_{near}) = \Delta_i \left[ \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 \right] + \Delta_i \left[ \langle f \rangle^2 \right] \Delta_i S(Q) \quad (2)$$

と表すことができる。ここで、 $\beta_i$  は規格化定数、 $\Delta_i [ ]$  は入射X線エネルギーが  $E_{far}$  と  $E_{near}$  のときの  $[ ]$  の中の値の差、 $\langle \rangle$  は原子形状因子の組成平均を示す。

上記の式より、 $\Delta_i S(Q)$  は  $S_{ij}(Q)$  の一次結合、すなわち、

$$\Delta_i S(Q) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N W_{ij}(Q, E_{far}, E_{near}) S_{ij}(Q) \quad (3)$$

で示すことができる。ここで、重み関数  $W_{ij}$  は

$$W_{ij}(Q, E_{far}, E_{near}) = x_i x_j \frac{\Delta_i [f_i f_j]}{\Delta_i [\langle f \rangle^2]} \quad (4)$$

である。 $S(Q)$  と比較して、 $\Delta_i S(Q)$  は  $i$  元素に関する  $S_{ij}(Q)$  の寄与が非常に大きくなり、他の寄与は抑圧される。

元素同位体置換を用いた中性子散乱 (NDIS) でも、IRO の情報を求めることができる。一般的に、同位体置換を行ったときの  $S(Q)$  の差は非常に大きいので、この技術から得られる  $S_{ij}(Q)$  の信頼性は非常に高い。反面、使用できる同位体は極めて限られた元素にしか存在せず、しかもその価格は極めて高い。そのうえ、試料は必ず実験ごとに取り替える必要があり、そのため、試料や測定条件が全く一致するという保証はない。特に、ガラスの微視的な原子配列には、経時効果、すなわち熱的な履歴、あるいは試料作成条件に大きく依存する。それに対してAXSでは、同じ試料を使って、入射X線エネルギーを少し変化させるだけで測定が可能である。ただし、以下のような欠点をよく考慮する必要がある。1) 軽元素は吸収端エネルギーが低いので、測定できる  $Q$  範囲が大きく制限される。2) 異常項  $f'$  および  $f''$  の値は、吸収元素のまわりの環境に大きく依存するので、厳密には測定試料ごとに決定する必要がある。

## 3. 実験技術

図1(a)は、AXS測定を行ったESRFのBM02ビームラインにおける、光学系および測定装置の模式図である。偏向電磁石光源から放出されたX線は、Si(111)2結晶モノクロメータによって単色化される。2つ目の結晶は湾曲し、サジタル集光して、横方向の集光を行う。モノクロメータは、SiをPt膜で覆った、2つの湾曲した鏡の間にはさまれている。この光学系は、高さ0.1mm、幅0.3mmの小さな入射X線ビームを作り出すことができ、そのエネルギー分解能は、入射X線エネルギーが10keVのとき約1eVである。

散乱実験は、標準的な  $\omega$ - $2\theta$  回折計を用いて、2つの入射X線エネルギーで行った。それぞれの元素のK吸収端より20eVあるいは30eV低い  $E_{near}$ 、および200eV低い  $E_{far}$  である。試料のX線吸収実験を蛍光法で行い、吸収端から入射X線エネルギーを校正した。

高い精度の  $\Delta_i S(Q)$  を得るために、2つの実験的な要件を満たさなければならない。一つは、蛍光X線やコンプトン散乱から弾性散乱シグナルを選り分けるための良いエネルギー分解能、もう一つは、十分な散乱X線光子数を常識的な測定時間内に計測することができるX線強度である。そ

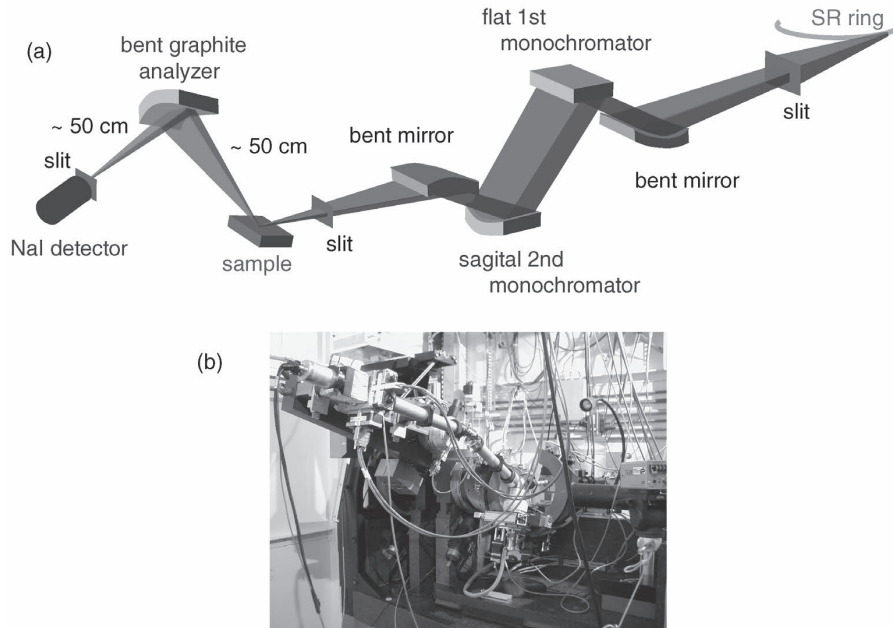


図1 ESRFのビームラインBM02におけるAXS測定装置の(a)模式図、および(b)写真。

のため、グラファイト結晶のエネルギー分析器を、NaIシンチレーションカウンターを搭載する長尺の検出器アームと組み合わせて用いた。この検出システムの写真を図1(b)に示す。

グラファイト結晶は、散乱X線に対して非常に良いブラッグ反射能を示す一方、そのエネルギー分解能はそれほど良くない。そのため、分析結晶から試料まで、および検出器直前の受光スリットまでの距離は、同一で50 cmほどに長くとした結果、半値全幅が50 eVほどの良いエネルギー分解能を得た。この検出システムを用いることにより、弾性散乱信号は、蛍光X線やコンプトン散乱からほとんど選り分けることができた。蛍光X線やコンプトン散乱の寄与は、 $Q$ を固定したエネルギー走査によって推定することができ、すべての実験した $Q$ 範囲で0.2%以下であった。この過程の詳細な記述は以前の論文[7, 8]にある。このエネルギー走査の結果は、データの校正に用いた。弾性散乱のエネルギーに近いエネルギーの少量のコンプトン散乱成分は、 $E_{near}$ と $E_{far}$ の2つのエネルギーの散乱データを差し引くときに、ほぼ完全に取り除かれる。その結果、コンプトン散乱の寄与の大きな $Q$ の大きい領域であっても、その大きさは、0.005%以内に押さえることができる。散乱X線の計測光子数については、散乱X線のエネルギーに合わせて、3種類の湾曲半径を持つ結晶を用意し、 $S(Q)$ が最大の $Q$ 位置で300万カウント以上を、1走査6時間以内で計測することができる。

この検出システムの他の長所は、簡単なデータ解析にある。生散乱データからおおまかに $\Delta_r S(Q)$ を引き出すのに、1時間はかからない。これに対して、SSDを用いた $As_2Se_3$

ガラスについての同様な実験[16]では、蛍光X線の補正に時間がかかり、データ処理に2週間を費やした。

#### 4. 逆モンテカルロ・モデリング

RMC計算では、実験的な構造データとの違いが最小となるように、メトロポリスのモンテカルロ・アルゴリズムを使って、原子を初期配置から徐々に動かす。この研究の場合、構造データとは、 $S(Q)$ とAXSで得られたいくつかの $\Delta_r S(Q)$ である。中性子回折で得られた構造データも、軽元素のまわりの原子配置を明らかにするために取り入れる。これは、軽元素はX線では非常に観測しづらいからである。

剛体球モンテカルロ計算を行った、約5000原子のランダムな原子配列を、初期配置として用いた。物理的に実際的ではない原子配列を避けるため、原子配置に3つの拘束を設定した。すべての試料に対して最小原子間距離、半導体ガラスについては、配位数が $8-N$ 則になるべく近づくことと結合角についてを加えた。

RMC計算は、Gerebenら[11]によって作られたRMC++パッケージプログラムを用いて、それぞれ重み関数の異なる散乱データについて行った。計算サイズは、実験によって求められた数密度に対応した値を用いた。

#### 5. 実験結果と議論

##### 5.1. $GeSe_2$ 半導体ガラス

$GeSe_2$ ガラスは、ガラス形成能が優れ、赤外線光ファイバーの素材として用いられる、典型的なカルコゲナイドガラスの一つである。このガラスの、局所および中距離原子配列の研究は、「放射光を用いたAXS」による研究の最初

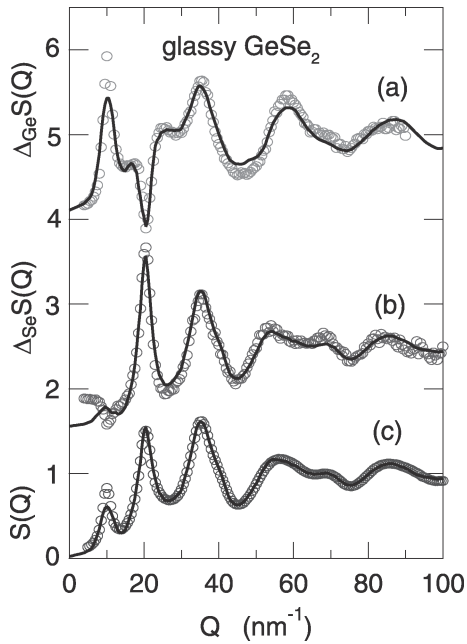


図2 ○印は、AXS実験によって得られたGeSe<sub>2</sub>半導体ガラスの(a)  $\Delta_{\text{Ge}}S(Q)$ 、(b)  $\Delta_{\text{Se}}S(Q)$ 、および(c)  $S(Q)$ を示し、実線はそれに対応する、NDIS実験から求めた $S_{ij}(Q)$ にX線の重みを考慮した結果である。

のターゲットであり [6]、また後日、PetriらによってNDIS中性子散乱の実験 [17] が行われ、詳しい研究がなされた。

図2の○印は、AXS実験によって得られたGeSe<sub>2</sub>半導体ガラスの(a)  $\Delta_{\text{Ge}}S(Q)$ 、(b)  $\Delta_{\text{Se}}S(Q)$ 、およびX線回折(XD)で測定した(c)  $S(Q)$ を示す。図に明らかなように、

これらの測定データには大きな差異が観測された。 $\Delta_{\text{Ge}}S(Q)$ には、 $Q = 10 \text{ nm}^{-1}$ 付近に鋭く大きなプレピークが見られる。また、 $S(Q)$ の第1ピーク  $20.5 \text{ nm}^{-1}$ 付近は、大きな鋭い負の極小が見られる。さらに、 $\Delta_{\text{Ge}}S(Q)$ の  $35 \text{ nm}^{-1}$ 付近の第2ピークには、 $S(Q)$ の第1、第2ピークの間、 $25 \text{ nm}^{-1}$ 付近に肩が見られ、また、第3ピークは高 $Q$ 側にシフトしている。

一方、 $\Delta_{\text{Se}}S(Q)$ は、 $\Delta_{\text{Ge}}S(Q)$ や $\Delta_{\text{Ge}}S(Q)$ のプレピーク位置には小さな極小を示し、第1ピークの高さは、 $S(Q)$ と比較してかなり高い。しかし、 $30 \text{ nm}^{-1}$ より先の $\Delta_{\text{Se}}S(Q)$ のスペクトルは、 $S(Q)$ に非常に似かよっている。

図2の実線は、それに対応する、NDIS実験 [17] から求めた $S_{ij}(Q)$ にX線の重みを考慮した結果である。AXSの結果とNDISの結果は、 $10 \text{ nm}^{-1}$ 付近のプレピーク周辺を除いて、スペクトル形状も振動の強度もよく一致している。

$\Delta_{\text{Ge}}S(Q)$ と $S(Q)$ について、Petriら [17] は2種類の $S_{ij}(Q)$ を論文に示している。1つ目は、 $S_{\text{GeGe}}(Q)$ や $S_{\text{GeSe}}(Q)$ により高いプレピークを示す生データ、2つ目は、 $g_{ij}(r)$ を逆フーリエ変換した結果で、小さなプレピークを示す。前者の $S_{ij}(Q)$ を比較に用いると、プレピークの高さの一致は良くなるが、 $\Delta_{ij}S(Q)$ のエラーは非常に大きくなる。

GeSe<sub>2</sub>ガラスのRMC計算には、最近接原子間距離のカットオフの値として、Ge-Ge、Ge-Se、およびSe-Se原子ペアについてそれぞれ、0.22、0.23、および0.22 nmを適用した。これはNDIS実験から求めた $g_{ij}(r)$ の結果 [17] を考慮した。原子の化学的結合についての拘束は、配位数が8-N

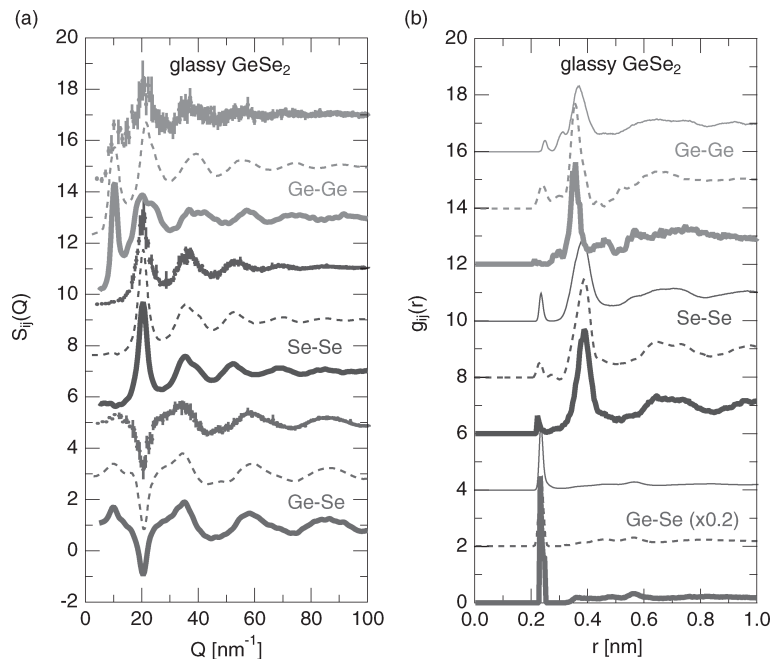


図3 上から下にそれぞれ、(a)  $S_{\text{GeGe}}(Q)$ 、 $S_{\text{SeSe}}(Q)$ 、 $S_{\text{GeSe}}(Q)$ 、および(b)  $g_{\text{GeGe}}(r)$ 、 $g_{\text{SeSe}}(r)$ 、 $g_{\text{GeSe}}(r)$ を示す。太い実線は、AXS測定とRMC計算によって求めた、点線はPetriらによるNDIS実験 [17] の結果、およびエラーバー付きの点あるいは細い実線は、MassobrioとPasquarelloによる第一原理計算 [18] の結果を示す。

則になるべく近づく、すなわち Ge 原子は 4 配位結合、Se 原子は 2 配位をそれぞれ好むように設定した。また、Ge ( $\text{Se}_{1/2}$ )<sub>4</sub> 四面体が著しく歪まないように、Se-Ge-Se 結合角に緩い拘束をかけた。

図 3 (a) の太い実線は、AXS 測定と RMC 計算によって求めた、 $S_{\text{GeGe}}(Q)$ 、 $S_{\text{SeSe}}(Q)$ 、および  $S_{\text{GeSe}}(Q)$  を上から下に示す。 $S_{\text{GeGe}}(Q)$  には、 $S(Q)$  のプレピークの位置、 $10 \text{ nm}^{-1}$  付近に鋭いピークを持つ。その高さは約 2.5 もあり、 $S(Q)$  のプレピークより著しく高い。 $S_{\text{GeSe}}(Q)$  には、プレピーク位置に小さなピークが観測され、 $S(Q)$  の第 1 ピーク位置には、深くて負のくぼみがある。 $S_{\text{SeSe}}(Q)$  には、プレピーク位置にピークは見られないばかりか、ほんの小さなくぼみすら観測された。第 1 ピークは約 3.5 と非常に高く、その後の振動は非常にはっきりとしていて、非常に秩序化された原子配列が推測できる。

図 3 (a) の点線およびエラーバー付きの点はそれぞれ、Petri らによる NDIS 実験 [17]、および Massobrio と Pasquarello による第一原理計算 [18] の結果を示す。全般的にそれらの一致は良いが、特に  $S_{\text{GeSe}}(Q)$  および  $S_{\text{SeSe}}(Q)$  は非常に優れている。

図 3 (b) の太い実線は、AXS 測定と RMC 計算によって求めた、 $g_{\text{GeGe}}(r)$ 、 $g_{\text{SeSe}}(r)$ 、および  $g_{\text{GeSe}}(r)$  を上から下に示す。点線および細かい実線はそれぞれ、Petri らによる NDIS 実験 [17]、および Massobrio と Pasquarello による第一原理計算 [18] の結果を示す。再び、それらの全般的な一致は良いが、特に  $S_{\text{GeSe}}(Q)$  および  $S_{\text{SeSe}}(Q)$  は非常に優れている。

$g_{\text{GeGe}}(r)$  には、 $r = 0.23 \text{ nm}$  に小さなピークが見られ、同種元素同士の結合である「誤った結合」の存在を示している。Petri ら [17] および Salmon と Petri [19] は、彼らの NDIS の結果から、このような誤った結合について詳しく議論している。しかしながら、RMC 計算では、カットオフ原子間距離の近くでこのような鋭いピークが見られることがよくあるので、この RMC 計算の結果から誤った結合の存在について、信頼性のある議論をすることはできない。

この研究で、第三世代放射光を用いた AXS 技術の有効さと、統計精度の高い AXS データを RMC モデリングに適用したときの信頼性を示すことができた。このことは、 $S(Q)$  データしか解析に用いなかった以前の  $\text{GeSe}_2$  ガラスの RMC 研究 [20-22] と比較すると明白である。結合角分布や  $\text{Ge}(\text{Se}_{1/2})_4$  四面体のつながり方など、 $\text{GeSe}_2$  半導体ガラスの原子配列については、別の論文 [12,13] に詳しく解説した。

## 5.2. $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 金属ガラス

$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  ガラスは、初めてバルク金属ガラス (BMG)

と呼ばれる、単純な水冷でガラス状態を作成することのできた [23,24] 歴史的な物質である。その後、多くの物質が BMG を作ることで発見された [25]。 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  ガラスの原子配列の研究は、Egami ら [26]、あるいは Park ら [27] によって、AXS を用いて行われ、近似結晶の構造を基本としたクラスターの構造モデルが提唱されている。

詳しい議論のためには、さらに良質な AXS データのほかに、P 原子のまわりの情報を得るために中性子線回折 (ND) の測定が不可欠である。これは、P 原子は Pd や Ni 原子と比較して X 線散乱断面積が非常に小さく、また AXS 実験をするためには吸収端のエネルギーが著しく低いからである。一方、P 原子は比較的大きな中性子の散乱長を持つので、ガラス中の P 原子の位置を知るために非常に役立つ。したがって、この研究では、AXS と XD、ND 実験を行った。ND 実験は、フランス・グルノーブルのラウエ・ランジュバン研究所 (ILL) のビームライン D4 を用いて行った。実験の詳細は、論文 [15] に載せる予定である。

図 4 の○印は、上から下へそれぞれ、○印は AXS で得た  $\Delta_{\text{Pd}}S(Q)$  と  $\Delta_{\text{Ni}}S(Q)$ 、XD および ND で得た  $S(Q)$  (それぞれ  $S_{\text{X}}(Q)$  と  $S_{\text{N}}(Q)$ ) を示し、実線はそれに対応した RMC 計算の結果を示す。図からは、すべての構造因子のデータは似かよって見える。しかしながら、よく観察すると、いくつか特徴的な違いを見つけ出すことができる。 $\Delta_{\text{Ni}}S(Q)$  の第 1 ピークの位置は、 $\Delta_{\text{Pd}}S(Q)$  のそれより約  $1.5 \text{ nm}^{-1}$  も大きい。また、 $S_{\text{N}}(Q)$  の第 2、3 ピーク位置は、 $S_{\text{X}}(Q)$  データと比較して高  $Q$  側へ大きくシフトしている。これらの相違は、測定法によって違った重み関数に由来している。

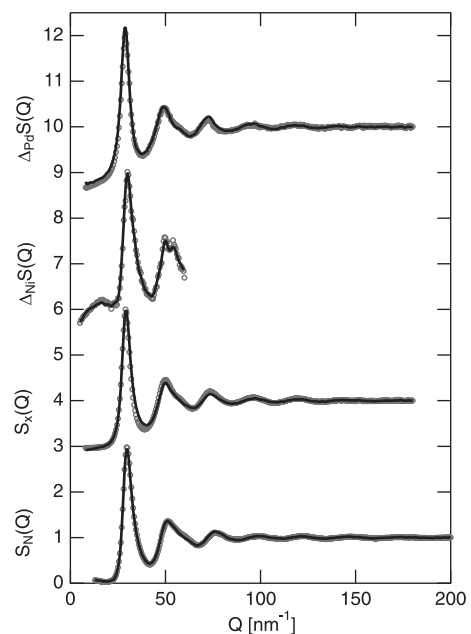


図 4 上から下へそれぞれ、○印は AXS で得た  $\Delta_{\text{Pd}}S(Q)$  と  $\Delta_{\text{Ni}}S(Q)$ 、XD および ND で得た  $S(Q)$  を示し、実線はそれに対応した RMC 計算の結果を示す。

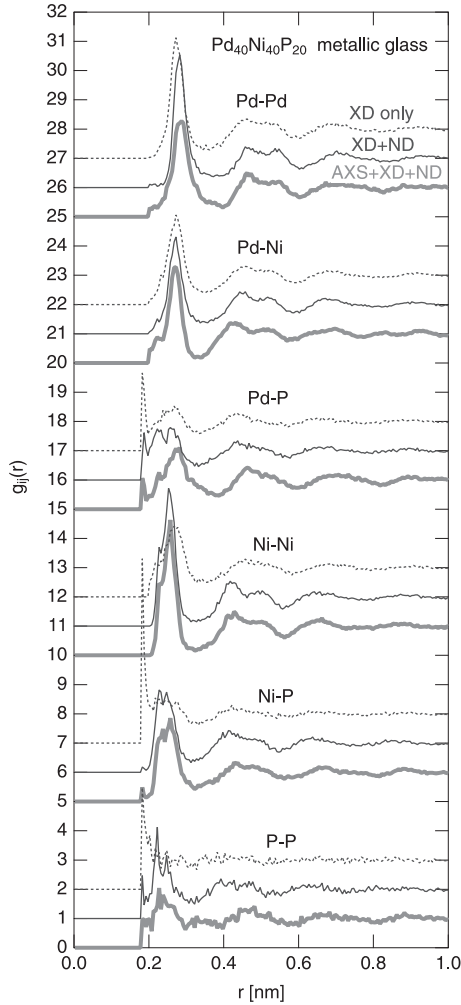


図5 XD だけ (点線), XD と ND (細い実線), および AXS, XD, および ND (太い実線) のデータを用いたときの RMC 計算から求めた  $g_{ij}(r)$  関数の最適フィットの比較。

RMC モデリングのカットオフ原子間距離は、金属元素 Pd および Ni 同士は 0.20 nm, P を含むものについては 0.18 nm に設定した。図 4 の実線は、それぞれのスペクトルについて、RMC モデリングの最適フィットを示す。すべてのフィット曲線はよく実験結果を再現している。計算から得られた  $g_{ij}(r)$  関数を図 5 に太い実線で示す。それに対応する  $S_{ij}(Q)$  は別の論文 [15] を参照いただきたい。

先に述べたように、構成元素それぞれのまわりの局所構造を明らかにするためには、それぞれの  $S_{ij}(Q)$  の重み関数  $W_{ij}$  に適切なコントラストがついていることが必要である。表 1 は、 $S(Q)$  の第 1 ピークの  $Q$  位置での  $S_{ij}(Q)$  の重み関数  $W_{ij}$  を示す。表から明らかのように、X 線を用いた測定、AXS および XD では  $W_{PP}$  の値は 1% をかなり下回る。 $S_N(Q)$  の  $W_{PP}$  の値は 2% 程度ではあるが、それでもコントラストはある、と考えられる。さらに、 $S_N(Q)$  の  $W_{NiP}$  の値は、 $S_X(Q)$  や  $\Delta_{Ni}S(Q)$  と比較すれば 2 倍程度はある。

ND データを利用することの有効性をチェックするために、XD だけのとき、あるいは XD と ND のときの RMC 計

表 1  $S(Q)$  の第 1 ピークの  $Q$  位置での  $S_{ij}(Q)$  の重み関数  $W_{ij}$

| データ               | Pd-Pd | Pd-Ni | Pd-P  | Ni-Ni | Ni-P  | P-P   |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $S_X(Q)$          | 0.296 | 0.404 | 0.092 | 0.138 | 0.063 | 0.007 |
| $\Delta_{Pd}S(Q)$ | 0.537 | 0.377 | 0.086 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| $\Delta_{Ni}S(Q)$ | 0.007 | 0.616 | 0.002 | 0.288 | 0.087 | 0.000 |
| $S_N(Q)$          | 0.099 | 0.345 | 0.086 | 0.301 | 0.150 | 0.019 |

算を行ってみた。いずれも同じ初期原子配置、カットオフ距離、2 日間の計算時間で行った。結果は図 5 に、点線 (XD のみ), あるいは細い実線 (XD と ND) で示してある。

XD の結果だけで RMC 計算を行った場合、 $g_{PP}(r)$  は初期状態のランダム配位を示す形状、すなわちカットオフ長付近で鋭いピークを示し、その先は全く振動しないスペクトルから全く変動しようとししない。すなわち、これは P-P 相関の変化が全く XD のデータに影響していないことを示している。また、 $g_{NiP}(r)$  ですら、初期配置の痕跡、すなわちカットオフ長付近で鋭いピークを強く残している。また、 $g_{NiNi}(r)$  の第 1 ピークは幅が広い。さらに、 $S_X(Q)$  の  $W_{PdPd}$  の値は約 30% と大きいにもかかわらず、 $g_{PdPd}(r)$  のピーク位置が小さな  $r$  の方向にシフトしている。これは、XD データのみを RMC 計算に用いると、Ni 原子が Pd 原子と区別がつかなくなっているためであると考えられる。

RMC モデリングに ND データを加えると、ほぼすべての  $g_{ij}(r)$  の第 1 ピークが、Pd-P および Ni-P 相関のピークの高さや小さな構造を除いて改善された。しかしながら、第 2 ピークの位置や形状など中距離構造は、今回の AXS を加えた結果とはかなり異なっている。

Ni K 吸収端付近での AXS 測定により、Park らは  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  金属ガラスの中距離原子配列について、その結晶系を参考にした、P 原子のまわりに 3 つの八面体の帽子が付属した三角プリズムのクラスターモデル [28] を議論している。このモデルを、実験で得た  $QS(Q)$  と  $Q\Delta_{Ni}S(Q)$  にフィットさせて、いくつかの構造パラメータを求めた。われわれはこの RMC モデリングによって、Park らのモデルには含まれないようなさらに詳しい構造の情報を得ることができている。1) 以前の予備的な報告 [29,30] でも示唆したように、Pd 原子は他の原子より大きな原子半径を持っている。2) P 原子は、Pd や Ni 原子との間におそらく 2 種類の原子間距離を持っている。このことは、P 2p 内殻光電子分光によって最近見いだされた 2 つの化学的状態 [14] とおそらく深く関係しているであろう。

図 6 (a) は、RMC モデリングによって得られた 3 次元原子配列を示す。球の大きい順に、Pd, Ni, P 原子を示す。一見して、Pd の多い部分と Ni の多い部分に分かれる、弱い相分離状態になっているように思える。

図 6 (b) は、Pd 原子 (点線), Ni 原子 (太い実線), お

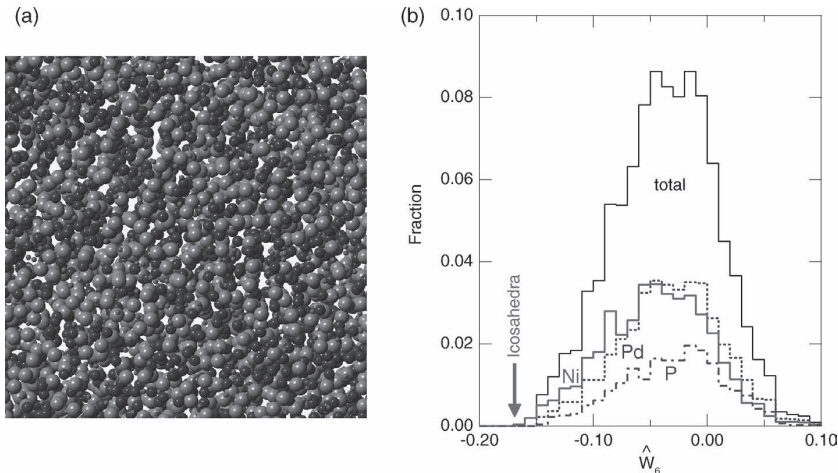


図6 (a) RMC モデリングによって得られた3次元原子配列。球の大きい順に、Pd, Ni, P 原子を示す。(b) Pd 原子 (点線), Ni 原子 (太い実線), および P 原子 (一点鎖線) のまわりの結合方向秩序パラメータ  $\hat{W}_6$ , およびそれらの総計 (細い実線)。矢印は、正20面体のときの値を示す。

よび P 原子 (一点鎖線) のまわりの結合方向秩序パラメータ  $\hat{W}_6$ , およびそれらの総計 (細い実線) を示す。これは、金属ガラス中には結晶化を防ぐために正20面体 [31] を多く含むとされているので、その存在を調べるためである [32]。矢印は、正20面体のときの値  $-0.17$  を示す。図を見て明らかのように、この金属ガラスには、正しく正20面体配置をするクラスターは存在しないようである。しかしながら、正20面体を作る傾向は、Ni 原子のまわりで顕著であり、Pd や P のまわりでは、その傾向は弱いように見える。原子配置についてのさらに詳しい解析は、論文 [15] で詳しく議論する予定である。

## 6. おわりに

いくつかの半導体ガラスや金属ガラスについて、第3世代放射光光源にふさわしい検出システムを用いた AXS 実験を行い、その実験結果を用いて、それらのガラスの  $S_{ij}(Q)$ , および  $g_{ij}(r)$  関数を求め、3次元原子配置を構築するために RMC 計算を行った。いくつかの例を紹介することにより、AXS 実験と RMC 計算を組み合わせることが、今後非結晶物質の局所構造や中距離秩序を研究するスタンダードな技術になり得るであろうことを示した。

## 謝 辞

紹介した両方の研究はいずれも、ドイツ・マルブルク大学の W.-C. Pilgrim 教授、フランス国立科学研究所 (CNRS) グルノーブルの J.-F. Bérar 博士、および高輝度光科学研究センター (Spring-8) の小原真司博士との共同研究である。また、GeSe<sub>2</sub> 半導体ガラスについては、大阪大学王勇准教授、東北大学の櫻井雅樹助教 (故人) とも共同で、Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> 金属ガラスについては、ドイツ・マルブルク大学の D. Szubrin 博士、イギリス・バース大学の A. Zeidler 博士、フ

ランス・ラウエ・ランジュバン研究所の H. E. Fischer 博士、フランス国立科学研究所 (CNRS) グルノーブルの N. Boudet 博士、京都大学の市坪哲准教授、松原英一郎教授、RIMCOF 東北大学の西山信行博士とも共同で行った。X線異常散乱実験は ESRF/BM02 (課題番号 HS1562, HS1860, HS2184, ME1002, および HD162) で、中性子散乱実験は ILL/D4 (課題番号6-05-778) で行った。このレビューは、本年6月にフランス・オーソワで行われた「共鳴弾性X線散乱国際会議」での招待講演およびその抄録論文を基として記述した。また、その参加のために、広島工業大学より旅費の補助をいただいた。

## 文 献

- [1] Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials* (McGraw-Hill, New York, 1980).
- [2] Y. Waseda, *Novel Application of Anomalous (Resonance) X-ray Scattering for Structural Characterization of Disordered Materials* (Springer-Verlag, Heiderberg, 1984).
- [3] Y. Waseda, *Anomalous X-ray Scattering for Materials Characterization* (Springer-Verlag, Heiderberg, 2002).
- [4] P. Bondet, *Acta Cryst. A* **30**, 470 (1974).
- [5] Y. Waseda and S. Tamaki, *Philos. Mag.* **32**, 951 (1975); *Z. Phys. B* **23**, 315 (1976).
- [6] P. H. Fuoss, P. Eisenberger, W. K. Warburton, and A. Bienenstock, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1537 (1981).
- [7] S. Hosokawa, Y. Wang, J.-F. Bérar, J. Greif, W.-C. Pilgrim, and K. Murase, *Z. Phys. Chem.* **216**, 1219 (2002).
- [8] S. Hosokawa and J.-F. Bérar, *AIP Conf. Proc.* **879**, 1743 (2007).
- [9] R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Molec. Simul.* **1**, 359

- (1988).
- [10] R. L. McGreevy and M. A. Howe, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **22**, 217 (1992).
- [11] O. Gereben, P. Jóvári, L. Temleitner, and L. Puszutai, *J. Opt. Adv. Mater.* **9**, 3021 (2007).
- [12] S. Hosokawa, W.-C. Pilgrim, J.-F. Bérar, and S. Kohara, *Phys. Stat. Sol. (a)* **208**, 2544 (2011).
- [13] S. Hosokawa, I. Oh, M. Sakurai, W.-C. Pilgrim, N. Boudet, J.-F. Bérar, and S. Kohara, *Phys. Rev. B* **84**, 014201 (2011).
- [14] S. Hosokawa, H. Sato, T. Ichitsubo, M. Nakatake, N. Happo, J.-F. Bérar, N. Boudet, T. Usuki, W.-C. Pilgrim, E. Matsubara, and N. Nishiyama, *Phys. Rev. B* **80**, 174204 (2009).
- [15] S. Hosokawa, J.-F. Bérar, N. Boudet, S. Kohara, W.-C. Pilgrim, D. Szubrin, A. Zeidler, H. E. Fischer, T. Ichitsubo, E. Matsubara, and N. Nishiyama, *Phys. Rev. Lett.*, to be submitted.
- [16] S. Hosokawa, A. Goldbach, M. Boll, and F. Hensel, *Phys. Stat. Sol. (b)* **215**, 785 (1999).
- [17] I. Petri, P. S. Salmon, and H. E. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2413 (2000).
- [18] C. Massobrio and A. Pasquarello, *Phys. Rev. B* **77**, 144207 (2008).
- [19] P. S. Salmon and I. Petri, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S1509 (2003).
- [20] Y. Murakami, T. Usuki, M. Sakurai, and S. Kohara, *Mater. Sci. Eng. A* **449-451**, 544 (2007).
- [21] Y. Murakami, T. Usuki, S. Kohara, Y. Amo, and Y. Kameda, *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 2035 (2007).
- [22] V. Petkov and D. Le Messurier, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 115402 (2010).
- [23] H. S. Chen, *Mater. Sci. Eng.* **23**, 151 (1976).
- [24] A. J. Drehman, A. L. Greer, and D. Turnbull, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 716 (1982).
- [25] A. Inoue, *Acta Mater.* **48**, 279 (2000).
- [26] T. Egami, W. Dmowski, Y. He, and R. B. Schwarz, *Met. Mater. Trans.* **29A**, 1805 (1998).
- [27] C. Park, M. Saito, Y. Waseda, N. Nishiyama, and A. Inoue, *Mater. Trans. JIM* **40**, 491 (1999).
- [28] P. H. Gaskell, *Acta Metall.* **29**, 1203 (1981).
- [29] S. Hosokawa, J.-F. Bérar, N. Boudet, T. Ichitsubo, E. Matsubara, W.-C. Pilgrim, and N. Nishiyama, *J. Phys.: Conf. Ser.* **98**, 012013 (2008).
- [30] S. Hosokawa, J.-F. Bérar, N. Boudet, T. Usuki, T. Ichitsubo, E. Matsubara, and N. Nishiyama, *J. Phys.: Conf. Ser.* **144**, 012055 (2009).
- [31] F. C. Frank, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **215**, 43 (1952).
- [32] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti, *Phys. Rev. B* **28**, 784 (1983).