

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25790079

研究課題名(和文) X線と中性子の相補的活用による高圧ランダム物質の3次元構造探索

研究課題名(英文) High pressure structural study of amorphous materials using X-ray scattering coupled with neutron diffraction

研究代表者

有馬 寛 (ARIMA, Hiroshi)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：60535665

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：X線及び中性子の相補的利用によるリバースモンテカルロシミュレーションを用いて非晶質合金および酸化物ガラスの構造解析を行った。非晶質合金については各元素周囲の三次元モデルから、元素種ごとに特徴的な化学的秩序が存在することを明らかにした。また、ゲルマニウム酸化物ガラスについて多面体ネットワーク構造のアルカリ組成依存性を決定し、高圧下中性子回折実験により、圧力誘起による配位数増加と中距離構造の変化を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The structural features of amorphous alloys and germanate glasses were investigated using a reverse Monte Carlo simulation with the combinational use of anomalous X-ray scattering and neutron diffraction. Further, pressure dependence of the structural functions for the amorphous germanate sample were obtained by using the neutron diffraction with high Q region.

研究分野：高圧物質科学

キーワード：非晶質 圧力誘起構造変化 X線回折 中性子回折

1. 研究開始当初の背景

結晶の構造は長距離秩序とよばれる周期性に特徴づけられる。これに対して、ガラスや液体における原子の配置は周期性をもたず、ランダム構造をとる。ランダム構造には各原子の化学的性質を反映した短距離秩序が存在し、着目する原子の配位数や最近接の原子間距離によって記述することができる。

このようなランダム構造においても結晶と同様に圧力に対して多様な構造が存在する。例えば液体リンには複数の安定構造が存在し、圧力によって液相間における一次相転移が起こることが放射光実験による構造解析および密度測定の結果から報告されている。また、4配位構造をもつ液体では結晶相における4配位構造と6配位構造に対応して液相においても“多形”が存在する可能性が指摘されている。

圧力は、原子間の距離を直接縮めることにより、原子間相互作用を大きく変化させることができる。このことから圧力は物質合成にも応用され、多くの機能性材料がつくられている。先に述べたランダム構造における圧力による構造変化も物質合成や機能発現において重要な役割を果たすと考えられる。よって圧力下における原子レベルでの構造を明らかにすることが必要である。

近年、ランダム系の構造モデルを構築する目的で逆モンテカルロ(RMC)法の研究が進展している。RMC法は実験値との一致を目指したシミュレーションであるからモデルの信頼性は実験データの精度に依存する。よって複数のプローブで実験データを取得することで情報量を増やすことが効果的である。特にX線と中性子を併用することで元素の重み付けを変えたり、X線異常散乱により目的元素周囲の情報を抽出したりすることが有効といえる。

このような背景からX線および中性子を相補的に活用した高圧下でのランダム構造の解析の進展が期待される。

2. 研究の目的

そこで本研究では高圧下でのランダム構造のデータ取得と3次元モデリング手法の確立をめざし、ランダム構造物質を対象としてX線及び中性子の相補的活用による3次元モデリングによる中距離秩序構造の評価と高圧実験の応用への技術開発に取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) 試料合成

測定対象として、多面体ネットワークによる中距離秩序構造の発達が予想される酸化物ガラス()と短範囲での化学的秩序と幾何学的秩序から中距離相関が出現すると予想される非晶質合金()を選択した。各試料は以下の方法により合成を行った。アルカリ GeO₂ ガラス試料は Li₂CO₃ 試薬および GeO₂ 試薬の混合物を 650 にて1時間煅焼し

たものを白金るつばに入れ、電気炉にて1400 に加熱し、1時間間保持した後に銅板上に流しだし、銅ブロックでプレスすることで作製した。作製したガラスはいずれも厚さ1 mm程度で無色透明であった。組成をICP-AES分析にて、密度をアルキメデス法にて決定した。非晶質合金(Fe₈₀B₂₀, Ni₈₁B₁₉およびNi₆₀B₄₀)はアーク炉で母合金を作製した後に単ロール液体急冷法により急冷薄帯試料(厚さ0.02 mm、幅1 mm)として作製した。この際、天然の同位体比のBでは中性子に対する吸収係数が大きく、測定が困難であることが予想されたため、母合金作製の出発試料として、濃縮¹¹Bを使用した。

(2) X線及び中性子の相補利用実験

非晶質合金を対象としてX線および中性子の原子散乱能の違いを相補的に活用することによる元素種の識別について検討を行った。X線異常散乱(AXS)測定および高エネルギーX線回折実験をそれぞれ高エネルギー加速器研究機構PF-BL7CとPF-AR NW10Aにて行った。測定は二軸ゴニオメータを使用した角度分散型回折測定にて行い、検出器にはGe半導体検出器を用いた。中性子回折測定はJ-PARC物質生命科学実験施設のBL21 NOVAにて行った。

(3) 高圧中性子回折実験

高圧中性子回折測定はJ-PARC物質生命科学実験施設BL11 PLANETにて行った。圧力発生はビームライン設置のマルチアンビルプレス圧姫を用い6-6式加圧にて行った。ZrO₂を圧媒体とし、目標圧力に応じて先端10 mm、7 mmのWCアンビルを使用した。室温において常圧から9.5 GPaまでの5点にてTOFによる中性子回折を測定した。吸収補正、入射強度補正を空セルおよびVロッド測定による補正データに基づき行い、散乱強度の規格化を行った。発生圧力はNaClの格子定数変化に基づくキャリブレーションカーブより見積もった。

4. 研究成果

(1) Fe-B系非晶質合金における化学的秩序

図1にFe₈₀B₂₀の動径分布関数(RDF)を示す。中性子回折による動径分布関数にはB-BもしくはB-Feの原子相関によるピークが明瞭にあらわれている。ゴールドシュミット原子半径からの類推により、2.2 Åあたりの1st peakはB-BもしくはB-Fe相関の寄与によるものと考えられ、2.5 ÅあたりのメインピークがFe-Fe相関の寄与によるものと考えられる。RMCシミュレーションはNiの環境構造関数($\Delta Ni Qi(Q)$)と通常X線および中性子の構造関数の3つの実験データを用いて行った。図2に示すように実験値とシミュレーション値はよい一致を示した。干渉関数にはAl基非晶質合金において報告されているようなブレイクは観察されず、Fe₈₀B₂₀の構造には顕

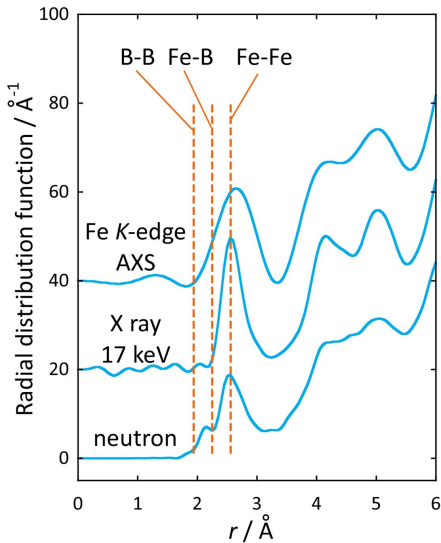


図1 Fe吸収端でのAXS、X線および中性子の干渉関数から取得した動径分布関数

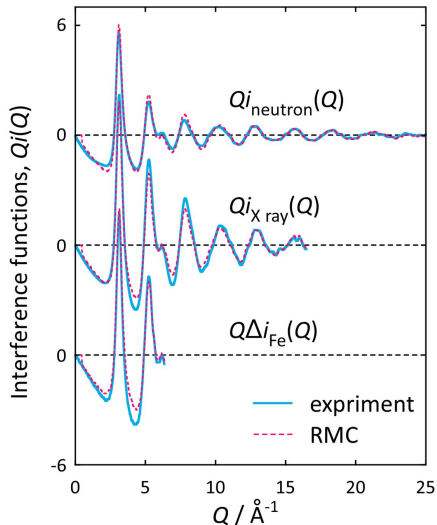


図2 実験(実線)およびRMC法(点線)により求めた干渉関数

著な中距離秩序が存在しないと考えられる。RMCシミュレーション結果から計算したFe周囲の平均配位数は12.7であり、ランダム充填構造(DRP)モデルの場合の値に近い値となった。B周囲の平均配位数は6.6であり、DRPモデルから計算した値(10.0)よりも小さく、B周囲に特徴的な局所構造が存在することが示唆される。各元素周囲の配位を評価するためBおよびFeの環境構造についてVoronoi多面体解析を行った結果、図3および図4に示すようにFe周囲は二十面体構造の原子配置(ポロノイ指数(03640)など)が多く出現し、DRPモデルと類似していた。一方、B周囲はそれとは異なり、DRP構造モデルではほとんど観察されないアンチプリズム構造(ポロノイ指数(05200)など)が支配的であることがわかった。Fe周囲では化学秩序は発達していない一方で、B周囲には結晶相と類似する構造がみられ、化学的秩序が存在すること

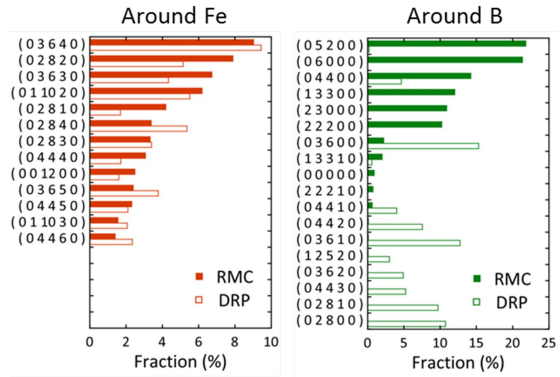


図3 各元素周囲でのポロノイ多面体の出現頻度分布

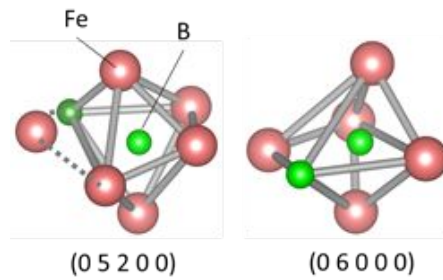


図4 B元素周囲のアンチプリズム構造の例

が明らかになった。

(2) アルカリ GeO₂ ガラスのネットワーク構造と高圧構造変化

ゲルマン酸塩ガラスではアルカリ酸化物を添加した際に特異な密度変化を示すことが“germanate anomaly”として知られている。AXSにより求めたGe周囲の環境動径分布関数から最近接Ge-Oペアの構造パラメータを決定した。本研究の組成範囲では短距離構造は、Li₂Oの増加に伴い、平均Ge-O原子間距離、および平均Ge配位数が増加した。配位数増加が6配位Geの増加によると仮定した場合、その割合は35%となるアルカリ添加による6配位Geの増加傾向から非架橋酸素は存在しないと考えられる。中性子回折により求めた動径分布関数(図5)では2.5から3.5Åにみられるピークに強い組成依存性が観察された。動径分布関数において、Ge-GeおよびO-O相関のピークに大きな変化は見つからなかった。一方、Li-O相関ピークは組成に応じて変化した。非架橋酸素が存在しない場合、6配位Geの割合が40%に近づくにつれ、GeO₄四面体はGeO₆八面体に囲まれると考えられる。しかし動径分布関数から推測するとガラス中においてGeO₄四面体どうしの連結が保持されている可能性が考えられる。

図6にLi₂O-GeO₂ガラスの高圧中性子回折測定でえられた散乱強度のフーリエ変換により求めた二体分布関数を示す。Ge-O結合距離に対応する1.75Å付近のメインピーク位置は加圧により4.8GPaで伸び、その後はほぼ一定の値となった。結合距離の増加はGeの配位数増加に対応すると考えられる。ま

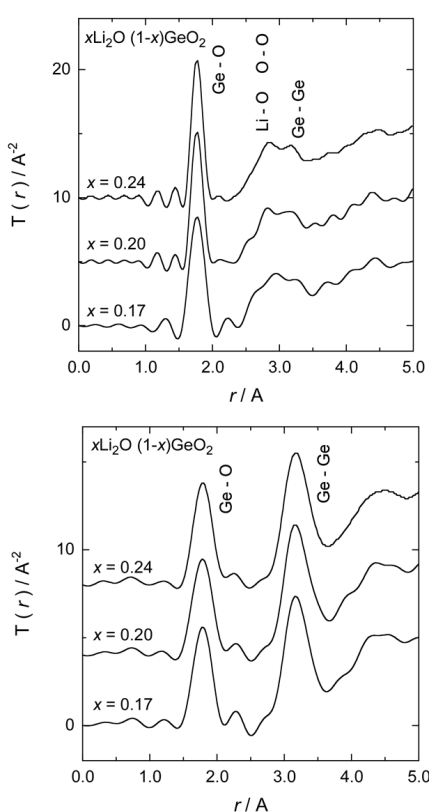


図5 $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 系ガラスの動径分布関数(上)中性子、(下)X線

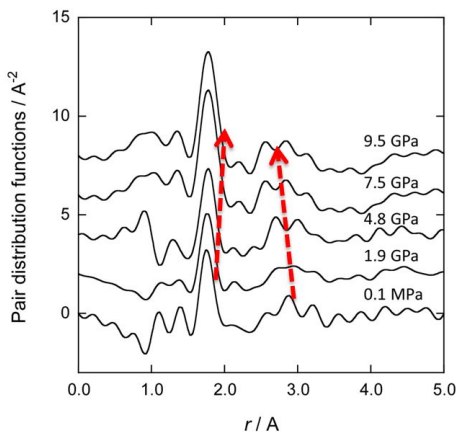


図6 $\text{Li}_2\text{O}-4\text{GeO}_2$ ガラスの二体分布関数の圧力変化

た、第二近接(Li, O-O)距離は加圧により減少する傾向がみられた。これらの原子間距離の変化から高圧下において GeO_4 四面体が主である構造から GeO_6 八面体が支配的な構造へと変化しているといえる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3件)

Hiroshi Arima, Toru Kawamata, Yoshihiko Yokoyama, Kazumasa Sugiyama, and Toshiya Otomo, Structural Study of $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ Amorphous Alloy by Anomalous X-ray Scattering Coupled with Neutron

Diffraction, JPS Conf. Proc., 8, 2015, 031019, 査読有
DOI: 10.7566/JSPSC.8.031019

Hiroshi Arima, Toru Kawamata, Kazumasa Sugiyama, Local structure around Ge in lithium germanate glasses analyzed by AXS and EXAFS techniques, Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 110, 2015, 60-64 査読有
DOI: 10.2465/jmps.141022f

Hiroshi Arima, Toru Kawamata, Yoshihiko Yokoyama, Kazumasa Sugiyama, Structure of $\text{Al}_{67}\text{Y}_8\text{Ni}_5$ Amorphous Alloy Analyzed by Anomalous X-ray Scattering, JPS Conference Proceedings, 1, 2014, 012107-1-012107-5 査読有
DOI: 10.7566/JSPSC.1.012107

[学会発表](計 4件)

Hiroshi Arima, Takeru Imai, Kazumasa Sugiyama, Akihiko Nakatsuka, High temperature structural change of pollucite, 12th International Congress for Applied Mineralogy, Istanbul, Turkey, 10-12 August 2015

有馬 寛, 川又 透, 杉山和正, 大高 理, 服部高典, アルカリジーマネートガラスの高圧中性子回折実験, 第55回高圧討論会, 2014年11月22-24日 徳島大学常三島キャンパス(徳島県徳島市)

Hiroshi Arima, Toru Kawamata, Yoshihiko Yokoyama, Kazumasa Sugiyama, and Toshiya Otomo, Structure analysis for Fe-based and Ni-based metal-metalloid amorphous alloys, IUCr 23rd Congress and general assembly, Montreal, Canada, 5-12 August 2014

Hiroshi Arima, Yuto Hirohata, Kazumasa Sugiyama, and Akihiko Nakatsuka, Thermal expansion of Sr_2SiO_4 and Ba_2SiO_4 , 6th International Conference on Crystal Growth and Crystal, technology, Jeju, Korea, 11-14 June 2014

6. 研究組織

(1)研究代表者

有馬 寛 (ARIMA Hiroshi)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 60535665