

高エネルギー X 線回折を用いた 非晶質構造解析



尾原 幸治

1 はじめに

非晶質材料は古くから我々の日常生活に不可欠なものであり、ガラスをはじめ、ゴムやプラスチック、合金、半導体など多岐にわたり存在する。さらに、現代のマルチメディア時代を支える、各種記録デバイスにおいても非晶質材料の寄与は大きい。したがって、より機能性のある非晶質材料を開発するためには、まずそれらの非晶質構造を詳細に理解することが重要となってくる。

2 非晶質材料の構造解析

非晶質材料の構造は、長距離にわたる規則正しい周期性（長距離秩序）を消失した短距離秩序によって特徴づけられる。さらに、その特徴は X 線回折を確認すると明らかとなる。図 1(a) に GeO_2 のガラス（非晶）と結晶の X 線回折について示す。結晶の場合、長距離秩序に対応した不連続な鋭いピークからなる X 線回折パターンが得られる。一方、ガラスの場合、長距離秩序が消失し、「短距離秩序のみから特徴づけられる、非常にハロー（連続的）な X 線回折パターン」が観測される。このハローな X 線回折のピークは同じスケールで比較した場合、結晶の 1/10 以下である。

2.1 二体分布関数

上述のハローな X 線回折パターンは非晶質構造情報を含むものの、周期性に基づく結晶で確立された構造解析手法は適用できず、二体分布関数：pair distribution function (PDF) と呼ばれる手法にて解析する必要がある。ここでは、その PDF の概念について、できる限り簡素に説明する。ある体積 V における原子数を N とした場合、平均原子数密度は $\rho_0 = N/V$ として表現される。この ρ_0 を用いて非晶質構造中の原子数分布を記述すると、完全に平均分布であれば $4\pi r^2 \rho_0$ となる。しか

Structural Study for Disordered Materials Using High-energy X-ray Diffraction.

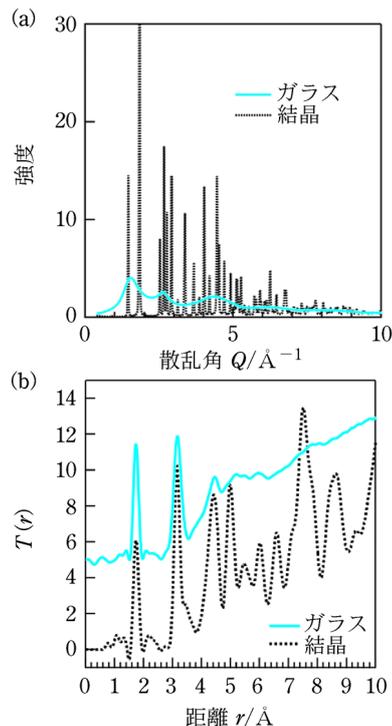


図 1 GeO_2 ガラスと結晶の (a) X 線回折パターンと、(b) 二体分布関数

し、実際には分布に濃淡があり $4\pi r^2 \rho_0 g(r)$ によって表現される。この $g(r)$ が PDF であり、構造内のある原子から距離 r の位置に別の原子が存在する確率を表している。密度、濃度揺らぎや短距離（ユニットセル以下）から中距離秩序（nm スケール）の構造を解析することが可能である。

$g(r)$ はハローな X 線回折パターン（構造因子 $S(Q)$ ）を精度よく測定し、それを次式によってフーリエ変換することで得られる。

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ$$

ここで Q は散乱ベクトルであり、回折実験における散乱角 2θ 、X 線の波長 λ から下記の関係によって与えられる。

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

この導出過程において、理論的にはフーリエ積分領域は $0 \rightarrow +\infty$ であるが、実験的に無限大の散乱ベクトル領域まで回折データを測定することは不可能である。そこで、解析上は有限の Q_{\min} と Q_{\max} の積分範囲においてフーリエ変換を行う。広い Q 範囲のデータを得ることができていれば、実空間分解能の高い PDF 解析が可能となる。

2・2 PDFの様々な定義

PDFを解析することで得られるデータのピークからは「原子の相対位置」を、そしてそのピーク下の面積からは「配位数」を実験的に求めることができる。PDFは、 $4\pi r^2\rho_0$ をかけることで動径分布関数 $RDF(r)$: radial distribution function となり、 $4\pi r\rho_0(g(r)-1)$ とすることで、長距離相関がわかりやすい、減衰二体分布関数 $G(r)$: reduced PDF となる。さらに、 $4\pi r\rho_0$ をかけて得られる全相関関数 $T(r)$: total correlation function のような表記もあり、解析目的に合わせて研究者たちはそれらを使い分ける。図1(b)に GeO_2 ガラスと結晶の $T(r)$ を示す。例えば、ピークが存在する距離では、平均数密度以上の原子が存在していると解釈される。一方、谷が存在する場合は、その距離に何らかの理由で原子が存在しにくい状態であると言える。 GeO_2 のガラスと結晶の $T(r)$ を比較すると、最近接距離の原子配列は非常に似ているものの、 4Å を超えるとガラスにはピークがなくなっていくことがわかる。

3 高エネルギー X線回折を用いた PDF 解析

上述したように、X線回折に基づく非晶質構造解析は一見困難に思えるが、回折データを広い Q 領域で精度よく測定し、実空間における構造情報を表す PDF を求めることにより、その乱れた構造の理解が可能となる。そのために、PDF の実空間分解能を決定する広い Q 領域のデータ取得が重要となる。限られた散乱角で広い Q_{max} に到達するためには、上式からわかるように、波長の短い X 線すなわち、高エネルギー X 線の利用が有用である。筆者の職場である大型放射光施設 SPring-8 は、高エネルギー・高強度な X 線を利用する事が可能であり、高精度なハローの X 線回折を測定することができる。現在、BL04B2 ビームラインにて、0 次元半導体検出器を 7 台搭載した装置¹⁾ (図 2(a)) と 2 次元フラットパネル検出器を利用する装置²⁾ (図 2(b)) が、非晶質構造解析専用に整備されている。前者は検出器の前にスリットが設置され、サンプルからの X 線回折を高精度に測定し精密な PDF 解析を可能とし、後者は多数の検出素子によって秒オーダーの時分割 PDF 解析を可能としている。また世界の放射光施設を見ても、多くの場合、60 keV 以上 (0.2Å 以下) の X 線と高エネルギー X 線対応の検出器を用いた測定を行うビームラインが整備されている。このように、現在は放射光施設を用いることで非常に高精度な PDF データを得ることができる。

4 さいごに

本話題では高エネルギー X 線回折を用いた PDF 解析より、非晶質の乱れた構造について理解できることを紹介した。しかしながら、PDF データは 1 次元データで

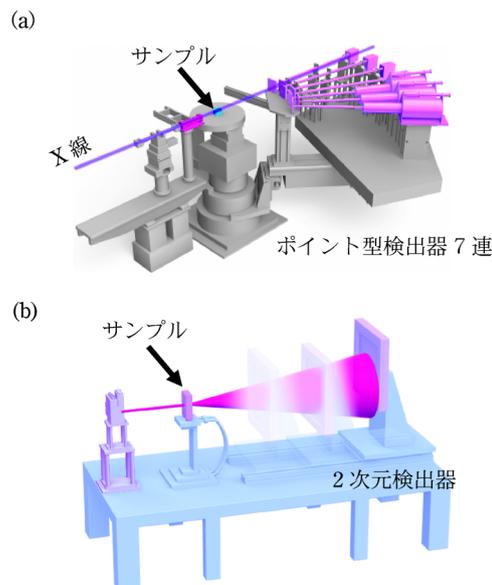


図 2 SPring-8 の非晶質構造解析専用装置 (a) 0 次元半導体検出器 7 連装型と、(b) 2 次元大面積検出器搭載型

あり、非晶質構造の全貌を明らかにしようとする上でその情報は乏しい。他の計測手法との整合性から 3 次元の構造を理解していくことも必要不可欠である。今回は紙面の関係上割愛したが、コンピュータの進化に伴い、計算能力を必要とする動力的シミュレーションや Reverse Monte Carlo (RMC) などのモデリングによる PDF データの再現、3 次元非晶質構造モデルの構築も発展している。これら多角的なアプローチにより、真の非晶質構造情報が得られると考える。今後、SPring-8 のアップグレードが行われ、より高強度な高エネルギー X 線が利用可能となる。その強力な解析ツールが、非晶質材料の研究に大きな進歩をもたらすことを期待する。

文 献

- 1) K. Ohara, Y. Onodera, S. Kohara, C. Koyama, A. Masuno, A. Mizuno, J.T. Okada, S. Tahara, Y. Watanabe, H. Oda, Y. Nakata, H. Tamaru, T. Ishikawa, O. Sakata : *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, **37**, 370202 (2020).
- 2) K. Ohara, S. Tominaka, H. Yamada, M. Takahashi, H. Yamaguchi, F. Utsuno, T. Umeki, A. Yao, K. Nakada, M. Takemoto, S. Hiroi, N. Tsuji, T. Wakihara : *J. Synchrotron Rad.*, **25**, 1627 (2018).



尾原幸治 (Koji OHARA)

公益財団法人高輝度光科学研究センター (〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)。九州大学大学院。博士 (理学)。<現在の研究テーマ>PDF 解析に関する装置開発、及び非晶質電池材料の構造解析。<主な著書>全固体電池の界面抵抗低減と作成プロセス、評価技術 (2020)、(技術情報協会)。<趣味>ランニング、アクリウム。
E-mail : ohara@spring8.or.jp