

氏 名	さくら	い	まさ	き
	櫻	井	雅	樹
授 与 学 位	工	学	博	士
学位授与年月日	平成 3 年 3 月 28 日			
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項			
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻			
学 位 論 文 題 目	EXAFS による非晶質固体ならびに人工多層膜の 局所構造に関する研究			
指 導 教 官	東北大学教授 鈴木 謙爾			
論 文 審 査 委 員	東北大学教授	鈴木 謙爾	東北大学教授	平野 賢一
	東北大学教授	早稲田嘉夫	東北大学助教授	隅山 兼治

論 文 内 容 要 旨

材料物性の多くは、隣接する構成原子同士の化学的結合によって決定される短範囲構造に敏感に依存する。したがって、材料の示す物性の起源を明らかにするためには、短範囲構造を知ることが重要な鍵となる。

非晶質固体材料では長距離秩序が消失しているが、短距離構造にはかなりの秩序性が保持されていることはよく知られている。しかし、非晶質固体材料の作製方法や作製条件により短～中範囲構造がどの様に相違し、この相違が物性にどのような効果を及ぼすかについては系統的な研究は極めて僅かである。また、結晶固溶体や人工格子膜等では原子配列の長距離の周期性は保持されているが、隣接する原子に着目した場合には長周期構造から推測される構造とは異なる短範囲構造を持っていると考えられるものがある。

短範囲構造を把握する為の手段としては、X線や中性子線を用いた回折実験、そしてX線の吸収端付近にみられる EXAFS を用いた研究が主に行われてきた。この中で EXAFS は 1) 部分構造を直接求めることができる、2) 長周期構造の有無に関係なく局所構造をとらえられる、3) 薄膜等の希薄系での感度がよい、という特徴を有する。本研究ではこの EXAFS を用い、乱れた局所構造を持つ非晶質固体、そして長周期構造を持ちながらも局所的には大きな乱れをもつと考えられる人工格子膜ならびに固溶体結晶について局所構造の解析を行った。

本論文は上述の研究成果をまとめたもので、各章は以下のように要約される。

第1章 緒 論

本章では EXAFS, Bi-Zn-Fe-O 系酸化物ガラス, Ni-Zr 系非晶質合金, Fe-Mg 系人工格子膜ならびに Cu-Au 系全率固溶合金に関する従来の研究の概要について述べ、本研究の目的と意義を示した。

第2章 EXAFS 実験装置と解析方法

EXAFS ならびに XANES の原理と特徴について述べ、高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設 (Photon・Factory) の BL-7C 実験ステーションに設置した EXAFS 実験装置の特徴ならびにその性能について詳述した。図1に本研究において建設を行った BL-7C EXAFS 実験装置の概略を示す。本 EXAFS 実験装置では既設の EXAFS 実験装置と比較し、集光型 2 結晶分光器を備え付けていること、ならびに蛍光 X 線検出法による EXAFS 実験が行えることで測定精度の向上が計られ、特に薄膜、希薄溶液等への応用が可能になった。

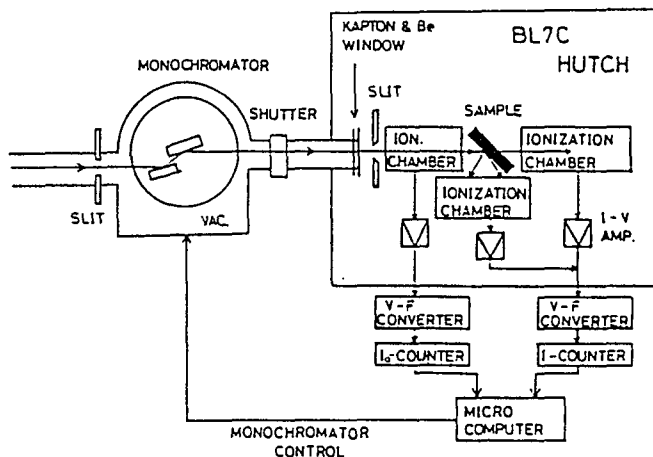


図1 KEK・Photon・Factory BL-7C EXAFS 実験装置略図

測定された EXAFS スペクトルから、EXAFS 関数 $\chi(k)$ を抽出し動径関数 $F(r)$ を導出する原理、ならびに XANES に見られるプレピークの解析方法について示した。また、EXAFS 関数中に含まれる位相シフトおよび後方散乱振幅の補正方法ならびに定量的解析で用いる 2 対分布関数のモデルについて述べた。

第3章 Bi-Zn-Fe-O 系酸化物磁性ガラス

第3章では、EXAFS を用い Bi-Zn-Fe-O 系酸化物ガラス中の各陽イオン回りの局所構造を明らかにしガラス構造の安定性、構造と物性との関連について考察している。

BiFeO₃, (BiFeO₃)₃(ZnFe₂O₄) という 2 つの試料について、液体急冷、ICB 堆積ならびにメカニカル・グラインディング (MG) によりガラス試料を作製した。これらのガラスについて EXAFS より得られた各陽イオンまわりの主な構造解析結果は、次のように要約される。

- 1) 結晶構造中の Fe 原子はすべて O 原子のつくる 6 配位 8 面体構造中に位置しているが、各方法で作成されたガラス中では O 原子の配位数ならびに Fe-O 原子間距離の減少がみられ、一部の Fe 原子が O 原子の作る 4 配位 4 面体構造中にも存在していることが明らかとなった。(表 1, N:配位数, R:原子間距離, σ :Debye-Waller 因子)。このことは、Fe-K 吸収端の XANES に

みられる $1s \rightarrow 3d$ 遷移によるプレピークの変化からも裏付けられた。しかし、作製方法の違いによる Fe 原子まわりの O 原子の配位に大きな違いはみられなかった。

2) Zn 原子はガラス中でも結晶の時と同じく 4 配位 4 面体構造中に存在し、Zn-O 原子間距離も同じである。

3) Bi 原子は結晶中では 6 個の O 原子に囲まれているが、ガラス中ではその配位数、原子間距離共に減少する。

以上の結果は、この系でのガラス構造の安定性を裏付けている。また、示差走査熱分析、磁化測定の結果を考慮すると、各陽原子と O 原子の作る多面体ユニットは作製方法によらず同じであるが、そのつながり方に違いがあることがわかった。

第 4 章 Ni-Zr アモルファス合金

メカニカル・アロイング (MA)、メカニカル・グライディング (MG) ならびに液体急冷 (RQ) の各方法で作成した NiZr 非晶質合金の EXAFS ならびに XANES 測定を行い、Ni ならびに Zr まわりの局所構造を調べた。

MA 時間に対する各構成原子まわりの局所構造変化は、Zr 周囲において 20 時間から 80 時間にかけて急激に最隣接原子が Zr から Ni へと変化している様子がとらえられた。すなわち、MA 初期には Zr 中への Ni の拡散により Zr-rich の合金が形成され、非晶質化が起きている。MG の場合は Ni ならびに Zr まわり共に徐々に構造が変化している。

EXAFS の解析結果から、MA および MG により作成されたアモルファス合金は、RQ により作製されたアモルファス合金とは異なる構造を持つことが明らかになった。さらに、MA と MG では互いに異なる過程で合金化、非晶質化が行われているにも関わらず、その構造は互いに類似していることが明らかになった。XANES も同様の結果を示している。MA または MG により作られたアモルファス合金では、RQ に比較し相対的に同種原子対が増加し異種原子対が減少した、よりランダムな配置をもつ構造になっている。

第 5 章 Fe-Mg 多層膜

Glass-(Fe(2 Å)-Mg(16 Å))₃₀₀-Mg(30 Å) という長周期構造を持つ人工格子膜について EXAFS 測定を行い、単原子層と考えられる Fe 層中の Fe 原子まわりの局所構造を明らかにした。また、放射光のもつ直線偏光性を利用した膜面内方向と垂直方向の局所構造分離を試みた。

Fe 層の面内構造は、位置の乱れの大きいアモルファス構造をとり、隣接 Fe 原子間の相関は、図 2 に示されるように 2.44 Å と 2.55 Å に中心を持つ 2 つのガウス型分布の重ね合わせで近似できる非対称な分布であることが明らかとなった。Fe 原子まわりの動径分布に対する Fe-Mg 相関の寄与が

表 1 Fe-K edge EXAFS より求めた Fe-O 相関。
BFO:BiFeO₃ 系ガラス
BZFO:(BiFeO₃)₃(ZnFe₂O₄)系ガラス

SAMPLE	N	R / Å	σ / Å
Crystalline ZnFe ₂ O ₄	(6.0)	(2.00)	0.07
Crystalline BiFeO ₃	2.6	1.92	0.08
	3.2	2.04	0.05
RQ-BFO	5.0	1.90	0.10
MG-BFO 105h	4.9	1.92	0.09
RQ-BZFO	4.3	1.93	0.09
MG-BZFO 250h	5.9	1.95	0.10
ICB-BZFO (mag)	5.4	1.93	0.10
ICB-BZFO (non-mag)	5.4	1.92	0.09

小さいことから、Fe-Mg 相関の分布幅が広く、その秩序度も Fe-Fe 相関に比べ相当低いと考えられる。

Fe 原子層の面に垂直方向における揺らぎの大きさを、モデル計算により見積もった結果、隣接原子同士の位置のずれは約 1.26 Å 程度であることが示された。

第 6 章 Cu-Au 系全率固溶体

EXAFS により、Cu-Cu, Cu-Au ならびに Au-Au 各相関を短範囲構造の立場から検討した結果、fcc 型 Cu-Au 全率固溶合金中の各原子間距離 (r) は、X 線回折で求めた格子定数から計算した平均原子間距離とは一致せず、原子対の種類によって異なることが明らかにされた (図 3)。すなわち、構成原子のサイズが異なるため、fcc 格子点より移動した位置に原子が存在する。そして、位置の揺らぎは特に Cu 原子の場合に大きい、その分布はガウス型対称分布とみなせることが示された。

各原子間距離の組成平均は X 線回折から決定される平均原子間距離とはほぼ一致し、長周期構造の中に存在する揺らぎと局所構造との関係が明らかにされた。

第 7 章 総 括

本論文の結論として第 6 章までの研究結果を総括し、今後の課題を述べた。

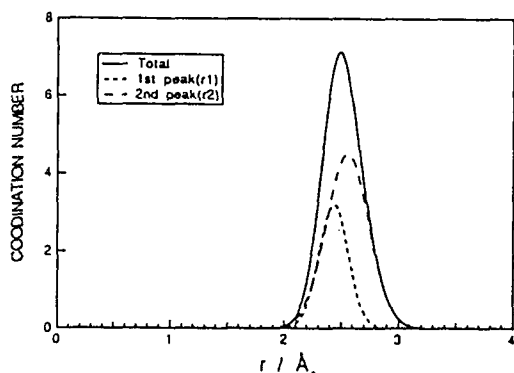


図 2 Fe-Mg 人工格子膜の Fe 原子まわりの動径分布。

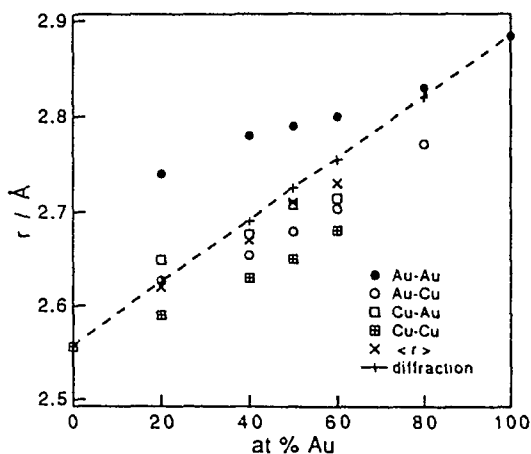


図 3 EXAFS の解析から得られた Cu-Cu, Cu-Au, Au-Cu ならびに Au-Au 各原子間距離の組成依存性と、X 線回折から得られた平均の原子間距離。

審査結果の要旨

非晶質固体では、原子配列の周期的長距離秩序は消失しているが、短範囲構造は対応する結晶にかなり近い規則性を保持している。他方、結晶固溶体や人工格子多層膜では、長距離周期構造は保持されているが、隣接原子間の短範囲構造は著しく不規則になっている。

本論文は、長距離構造を異にする数種の典型的材料における短範囲構造の挙動を EXAFS 測定により精密に解析した研究結果をまとめたもので全編 7 章よりなる。

第 1 章は緒論である。

第 2 章では、蛍光 X 線検出方式 EXAFS 装置の建設ならびにデータ解析について述べている。

第 3 章では、 BiFeO_3 ならびに $(\text{BiFeO}_3)(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$ 反強磁性結晶をガラス化し、得られた Bi-Zn-Fe-O 系ガラス中の各陽イオン周りの O 原子の配置を明らかにし、ガラス構造の形成能、熱的安定性、磁氣的性質などを比較検討している。ガラスに現れる強磁性的相互作用は、一部の Fe 原子周りの O 原子の配置が 6 配位 8 面体構造から 4 配位 4 面体構造へ変化することに起因することを指摘している。

第 4 章では、液体急冷ならびにメカニカル固相反応により作成された NiZr 非晶質合金の EXAFS ならびに XANES 測定を行ない、メカニカル固相反応非晶質合金では液体急冷合金に比べて異種原子対相関の発達が弱く、無秩序混合により近づいた構造が実現していることを述べている。

第 5 章では、放射光の直線偏光性を利用した EXAFS 測定により、長距離周期構造 $\text{Glass}-(\text{Fe}(2\text{Å})-\text{Mg}(16\text{Å}))_{300}-\text{Mg}(30\text{Å})$ を持つ人工多層膜中の膜面に垂直方向の Fe 原子配置を分離観察することに成功し、一部の Fe 原子が単原子層位置からずれている様子を見い出している。

第 6 章では、Cu-Au 系 (fcc) 全率固溶合金中の Cu-Cu, Cu-Au ならびに Au-Au 各原子間距離を合金組成の関数として分離測定し、同種原子間距離が X 線回折により求められた平均原子間距離からかなりずれていることを見い出している。

第 7 章は総括である。

以上要するに本論文は、非晶質固体、人工多層膜、固溶体結晶などにおける着目する原子周りの局所構造を放射光 EXAFS 実験により精密に測定し、短範囲局所構造と材料物性の関連を具体的に明らかにした研究結果を述べたものであり、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。