

アモルファスGd₆₇Ni₃₃合金の局所構造

—シンクロトロン放射光によるEXAFS測定—

鳥取大学教養部物理 中 井 生 央

(1991年6月29日受理)

Abstract

We report studies on an amorphous Gd₆₇Ni₃₃ alloy using extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) measurements. The following results about the local structure around a Gd atom are obtained from analysis for EXAFS spectra of L_{III} absorption edge of Gd. The Gd atom has 13.6 nearest neighbor atoms which consist of 9.2 Gd atoms and 4.4 Ni neighbors. The number of neighbors is slightly larger than 12 atoms in the face centered cubic structure. Two sorts of Ni atoms, which show different inter-atomic distance, are located around Gd.

§1. はじめに

物質は、温度が下がるに従って、気体、液体、固体とその相状態を変化させる。そして通常固体の状態にある物質はミクロに見ると、その原子配列は広い範囲にわたって一定の周期性を持った構造を示す。これを長距離秩序 (LRO: Long Range Order) という。ところが固体の状態にあるガラスにはLROは存在しない。しかし狭い範囲で見ると原子間距離とか配位数はある程度一定している。この狭い範囲での規則性を短距離秩序 (SRO: Short Range Order) と呼ぶ。このLROとSROの観点からいうと、気体にはLROもSROも存在せず、液体にはLROは存在しないがSROは存在する。すなわち、ガラスは液体と同じ原子配置の状態にある。このような固体の状態をアモルファス (amorphous) または非晶質という。

アモルファス状態のGd₆₇Ni₃₃合金の磁気的性質は、アモルファスGd_xY_{68-x}Cu₃₂合金と同様に、¹⁾ その局所構造、すなわち配位数、原子間距離、テバイ・ワーラー因子と密接に関係していると考えられる。それ故アモルファス状態でのこの合金の磁気的性質を理解するためには、その局所構造に

ついでの情報を得ることが重要である。

物質の局所構造を調べる手段として、広域X線吸収微細構造(EXAFS: Extended X-ray absorption fine structure)がある。EXAFSとは物質のX線吸収スペクトルにおいて、内殻準位の電子の励起による吸収端より高エネルギー側約30~1000eVに見られる微細な振動構造のことである。この微細構造は次のような理由で現れる。物質中の原子が内殻電子の結合エネルギー(吸収端のエネルギー) E_0 より大きいエネルギー E のX線を吸収すると、図1(a)に示すように、電子は運動エネルギー $\Delta E = E - E_0$ を持った光電子としてその原子から飛び出す。この光電子は周りの原子によって散乱される。電子は物質波であるから、図1(b)に示すように、X線を吸収した原子から飛び出した光電子波と周りの原子により散乱された電子波とが干渉することにより微細構造が現れる。それ故この微細構造はX線吸収原子の周りの局所構造を反映しており、物質の構造解析の手段として注目されている。更にEXAFSは、結晶のみならずLROを持たないアモルファス、液体、気体など、原理的にはあらゆる状態の物質の局所構造解析に適用できるという特徴を持っている。

ここではシンクロトロン放射光を用いてアモルファス $\text{Gd}_{67}\text{Ni}_{33}$ 合金のEXAFSを測定し、その局所構造を調べたので報告する。

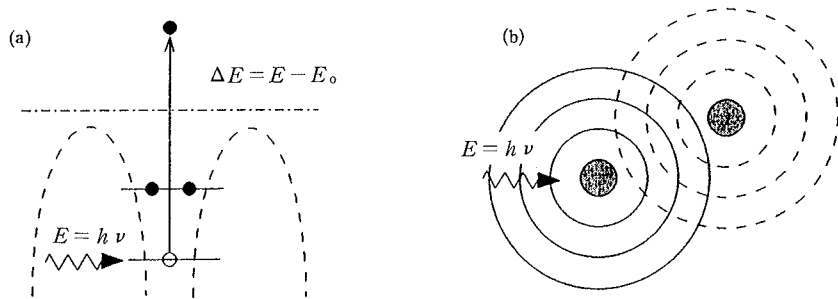


図1. EXAFSの現われる模式的説明

(a) 内殻準位の電子エネルギー $E = h\nu$ のX線を吸収してエネルギー ΔE を持った光電子として原子から飛び出す。(b) その光電子の進行波(実線)は隣の原子で散乱される。その散乱波(破線)と進行波が干渉してEXAFSが観測される。

§ 2. 試料と実験方法

合金濃度67at%Gd-33at%Niの試料用母合金は、純度99.9%のGdと99.99%のNiをアーク溶解し作製した。この母合金から単ロール法によりリボン状のアモルファス試料 $\text{Gd}_{67}\text{Ni}_{33}$ 合金(以後、a- $\text{Gd}_{67}\text{Ni}_{33}$ と表す)を作製した。Gd-Ni合金系は、Gd濃度67at%に共晶点があるため、良質のアモ

ルファス状態の試料を得ることができる。得られた試料の幅は約2 mm, 厚さは20 μ mである。X線回折のパターンに特定の結晶方位を示すピークが見られないことから, このリボン状の試料はアモルファスであると確認された。またこのアモルファス試料の標準試料として, 結晶質のGd金属(以後, x-Gdと表す)とGdNi₂結晶質合金(以後, x-GdNi₂と表す)を作製した。

EXAFS測定は高エネルギー物理学研究所(KEK)放射光実験施設(PF: Photon Factory)の実験ステーションBL-7Cで, シンクロトロン放射光を用い透過法により行った。²⁾ 図2にPFでの透過法の測定装置の概略を示す。2.5GeVのエネルギーで加速された陽電子は楕円状のストレージリングの中をほぼ光速で運動する。この楕円軌道から放射される連続X線は, 図の細線矢印で示した経路を通り, スリットで絞られ, Si単結晶のモノクロメーターにより単色化され, 一定のエネルギー $E = hc/\lambda$ (ここでは, h はプランク定数, c は光速, λ は波長を示す)を持つX線となる。このX線が試料を透過すると, 図1で説明したように, 一部は試料によって吸収される。この入射X線の強度(フォトン数) I_0 と透過後のX線の強度 I をイオンチェンバーで同時に測定する。X線のエネルギー(フォトンエネルギー) E は, Si単結晶の角度を変えることにより変化させる。

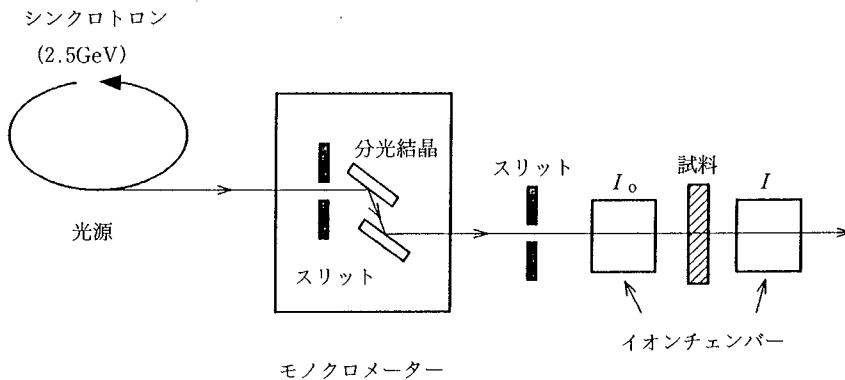


図2. PFのEXAFS測定装置(透過法)

NiのK吸収端($E_0 = 8.332\text{keV}$)はGdのL₁吸収端($E_0 = 8.386\text{keV}$)に極めて近く両吸収端のEXAFSが重なっているので, NiのK吸収端のみのEXAFSを分離し解析することはできない。そこで本稿ではGdのL_{III}吸収端についてのみ測定し, Gd原子から見た局所構造について議論する。測定温度は300Kである。イオンチェンバーのガスとしては, I_0 測定用にアルゴン(Ar)を, I 測定用にアルゴン75%と窒素25%の混合ガス(75%Ar+25%N₂)を使用した。また入射X線の E は, CuのK吸収端直前のピークのエネルギー値8.9788keVを用いて較正した。

§ 3. EXAFSの解析

この節ではx-GdのL_{III}吸収端のデータを例にとって、EXAFSの解析方法を述べる。³⁾
 試料の厚さを d とすると、X線の吸収係数 μ は

$$\mu d = \ln [I_0/I] \tag{1}$$

で与えられる。図3にGdのL_{III}吸収端での光子エネルギー E に対する全吸収量 μd の測定結果を示す。 E_0 より高エネルギー側に見られる振動がEXAFSで、このEXAFSの振動より高エネルギー側のピークはGdのL_{III}吸収端である。図4の太い実線は図3のL_{III}吸収端近くを拡大したもので、細い実線は E に対する微分係数を表している。Gdなどの希土類金属の吸収端では、図3、図4に示すように、鋭いピーク (white line) が現れるのが特徴である。

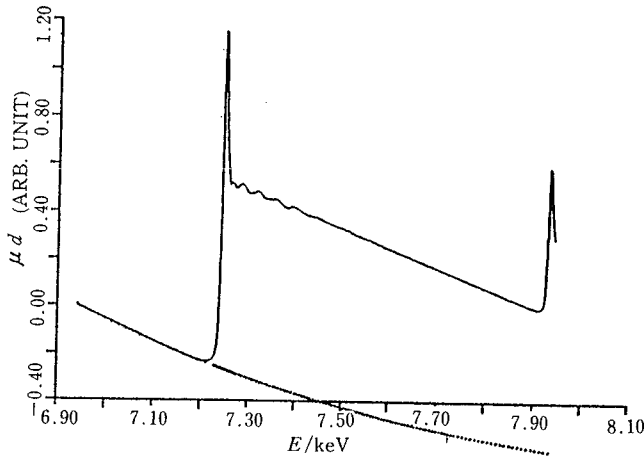


図3. x-GdのGdのL_{III}吸収端のX線吸収スペクトル。点線はバックグラウンド吸収を示す。

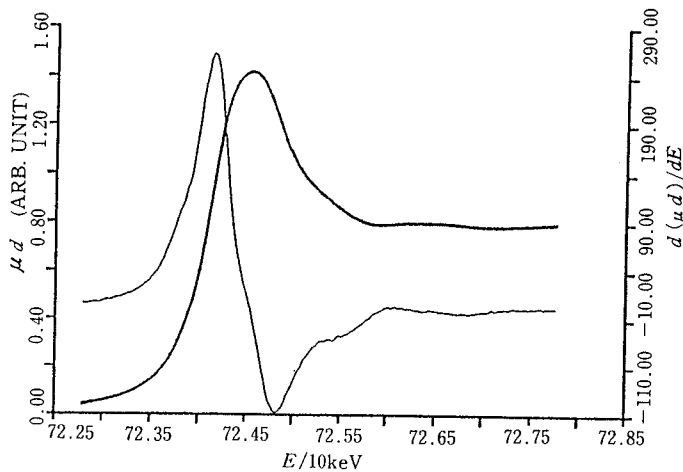


図4. 図3の吸収端付近の拡大図(太い実線)。細い実線は微分係数を表す。

この実測した μ は、次の式で表される。

$$\mu = \mu_v + \mu_0(1 + \chi) \quad (2)$$

ここで μ_v は他の吸収端や共存原子によるバックグラウンド吸収である。§1で説明したように、EXAFSはX線吸収原子の周りの他の原子による光電子の散乱によって起こるので、周りに他の原子がない場合、すなわちX線を吸収したのが孤立原子の場合、EXAFSは現れない。このときの吸収係数が μ_0 である。この式で χ がEXAFSの振動部分を表す。

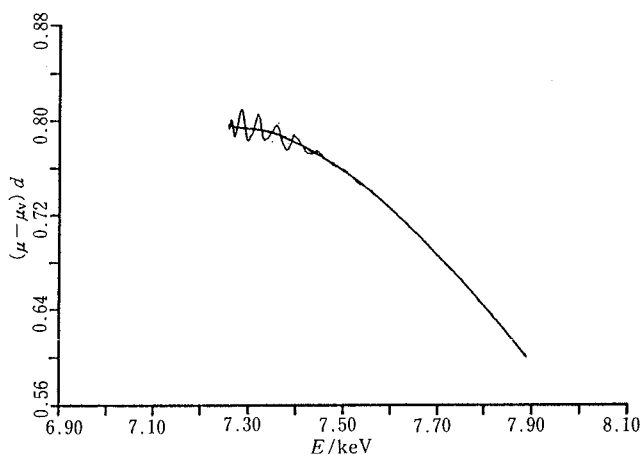


図5. 実測した μ からバックグラウンド吸収 μ_v を差し引いた残り。細い実線がEXAFSの振動部分、太い実線が μ_0 を示す。

μ_v は吸収端より低エネルギー側の部分をVictoreenの多項式($C\lambda^3 + D\lambda^4$)により外挿し求める。それが図3の点線である。 μ から μ_v を差し引いた残りを図5に示す。この図の細い実線がEXAFSの振動部分であり、太い実線がCubic Spline法で決めた μ_0 である。これまで χ は E の関数と考えてきたが、波数ベクトル $k = [2m \Delta E / \hbar^2]^{1/2}$ (ここで、 m は陽電子の質量、 $\hbar = h/2\pi$ である)を用いて k の関数 $\chi(k)$ に書き換える。このようにして求められた $\chi(k)$ を図6に示す。この図で見ると、 k の小さい部分の振幅は大きく、 k が大きくなるほど振幅は小さくなっている。そこで k の大きな部分の振幅を強調するために、図7のように縦座標を $k^3\chi(k)$ で表し、これをEXAFSスペクトルとして以後の解析を行う。

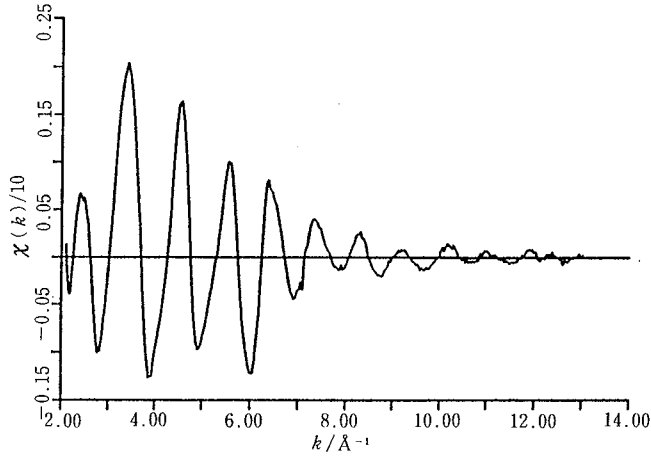


図6. 波数ベクトル k の関数として描いたx-GdのGd L_m吸収端のEXAFS振動 $\chi(k)$ 。

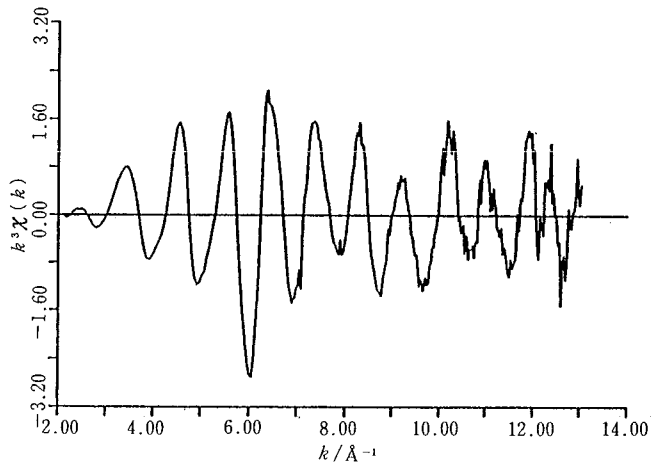


図7. x-GdのGd L_m吸収端のEXAFSスペクトル $k^3\chi(k)$ 。

この $k^3\chi(k)$ を次の式に従ってフーリエ変換し、動径構造関数 (RSF : Radial Structure Function) $\phi(R)$ を求める。

$$\begin{aligned} \phi(R) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} W(k) k^3 \chi(k) \exp[-i2kR] dk \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} W(k) k^3 \chi(k) [\cos 2kR - i \sin 2kR] dk \\ &= \text{Re } \phi(R) + i \text{Im } \phi(R) \end{aligned}$$

ここで $W(k)$ はHanning窓関数で、有限の k の範囲($k_{\min} \sim k_{\max}$)でフーリエ変換を打ち切る効果を少なくするために用いられる。このようにして求められた図7の $k^3\chi(k)$ のRSF $\phi(R)$ を図8に示す。図中の太い実線が $\phi(R)$ の絶対値($|\phi(R)|$)で、細い実線が $\phi(R)$ の虚部($\text{Im}\phi(R)$)である。この $\text{Im}\phi(R)$ が極大となる矢印の位置 $R=3.51\text{\AA}$ が、吸収原子であるGdの周りの最近接のGd原子の位置である。ただしここに示した 3.51\AA という値は、位相シフトによる補正を行っていないので、後で述べる最小二乗法により得られる実際の最近接Gd-Gd原子間距離よりも小さい値である。

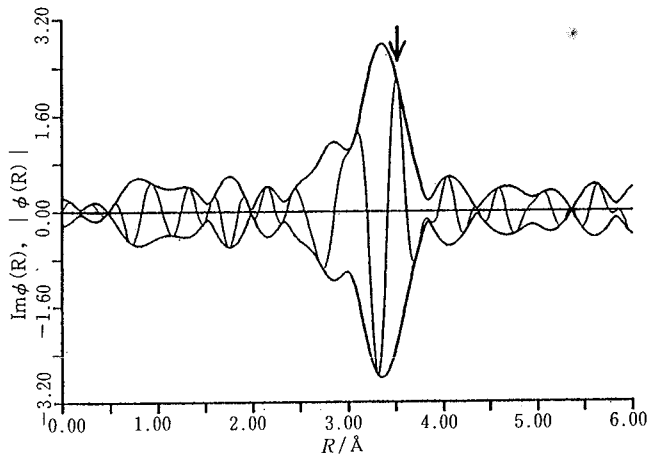


図8. 図7のEXAFSスペクトル $k^3\chi(k)$ をフーリエ変換して得られる動径構造関数(RSF) $\phi(R)$ 。太い実線がその絶対値を、細い実線がその虚部を示す。虚部が極大を示す矢印の位置に最近接のGd原子がある。

次にRSFの絶対値のピークを含む R_{\min} から R_{\max} までを(図8のx-Gdの場合、 $R_{\min}=2.25\text{\AA}$ 、 $R_{\max}=3.95\text{\AA}$)、フーリエフィルター法で逆フーリエ変換する。そうして得られた $k^3\chi(k)$ を、図9の丸印で示す。

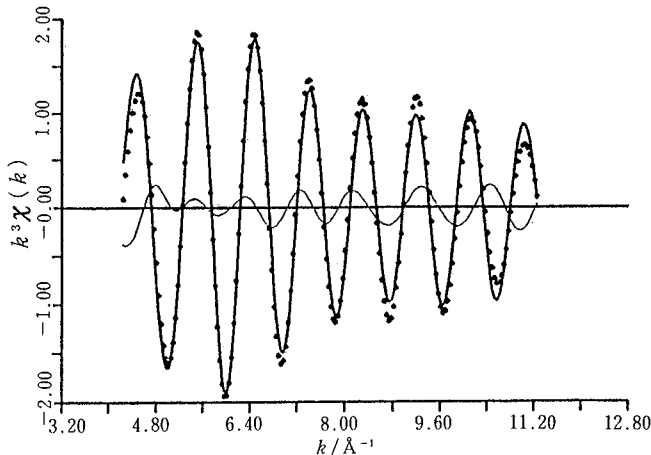


図9. フーリエフィルター法で図8のRSFを逆フーリエ変換して求めた $k^3\chi(k)$ (丸印)。太い実線はEXAFSの式(4)に最小二乗法を適用した計算値を、細い実線は実測値(丸印)と計算値との差を示す。

EXAFSから配位数, 原子間距離などの局所構造パラメータを求めるために, 次に示すEXAFSの式を用いて, ⁴⁻⁶⁾ 図9に丸印で示す実測値 $k^3\chi(k)$ を最小二乗法により解析する。

$$k^3\chi(k) = \sum_j A_j(k) \sin [2kR_j + \delta_j(k)] \quad (4)$$

また振幅 $A_j(k)$ は次のように表される。

$$A_j(k) = \frac{N_j k^2}{R_j^2} F_j(k) S(k) \exp [-2R_j/\lambda_j(k)] \exp [-2k^2\delta_j^2] \quad (5)$$

これらの式は, X線を吸収した原子から飛び出した光電子が周りの原子によって1回だけ散乱されると仮定することにより得られる。ここで R_j はX線吸収原子と j 番目の近接原子との原子間距離, $\delta_j(k)$ は位相シフト, N_j は配位数, δ_j^2 はデバイ・ワーラー因子(あるいはMSRDという: mean square relative displacement), $F_j(k)$ は後方散乱振幅, $S(k)$ は振幅の減衰因子, $\lambda_j(k) = k/\eta$ (η は定数) は電子の平均自由行程である。最小二乗法を用いて解析した結果が図9に示す太い実線である。またこの図には, この計算値と実測値(丸印)との差を細い実線で示している。このようにして, 式(4), (5)の局所構造パラメータが求められる。

§4. 結果と考察

この節では $x\text{-GdNi}_2$ と $a\text{-Gd}_{67}\text{Ni}_{33}$ を比較しながら議論を進める。

図10に $x\text{-GdNi}_2$ の, 図11に $a\text{-Gd}_{67}\text{Ni}_{33}$ のEXAFSスペクトル $k^3\chi(k)$ を示す。

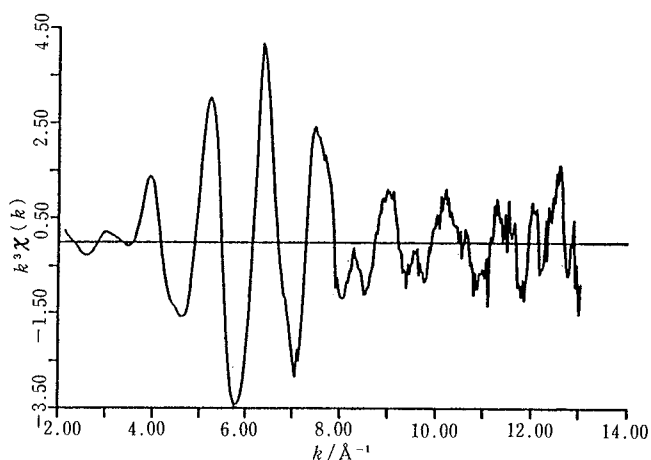


図10. $x\text{-GdNi}_2$ のGdの L_{III} 吸収端でのEXAFSスペクトル $k^3\chi(k)$ 。

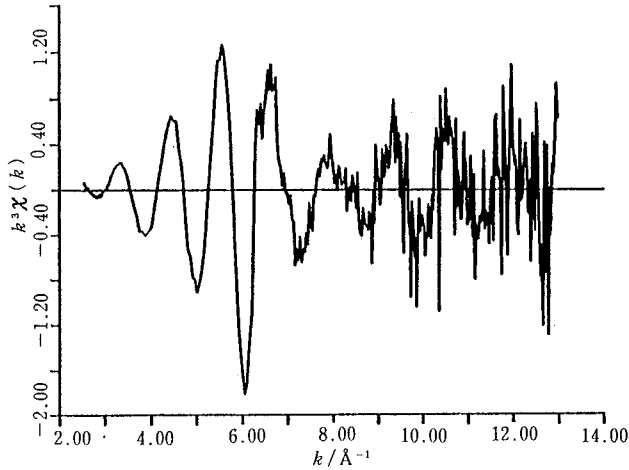


図11. a-Gd₆₇Ni₃₃のGdのL_{III}吸収端でのEXAFSスペクトル $k^3\chi(k)$ 。

図10, 図11のEXAFSスペクトル $k^3\chi(k)$ をフーリエ変換して得られるx-GdNi₂とa-Gd₆₇Ni₃₃のRSF $\phi(R)$ を各々図12, 図13に示す。x-GdNi₂の場合, 図12のRSFの虚部(細い実線)の第1のピークの位置(矢印)がGd原子の周りの最近接Ni原子の位置であり, 第2のピークの位置(矢印)が最近接Gd原子の位置である。またa-Gd₆₇Ni₃₃の場合, 図13のRSFの虚部(太い実線)の第1, 第2, 第3のピーク位置(矢印)が, 各々Gd原子の周りの最近接Ni原子, 第2近接のNi原子, 最近接のGd原子の位置を表している。ただし両図とも位相の補正は行っていないので, R の値は実際のものより小さくなっている。

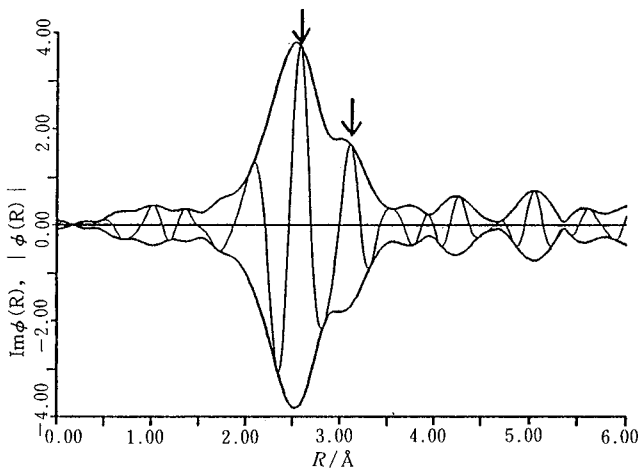


図12. x-GdNi₂のGdのL_{III}吸収端でのEXAFSスペクトル(図10)をフーリエ変換して得られるRSF $\phi(R)$ 。太い実線は絶対値, 細い実線は虚部を示す。矢印で示す虚部の第1のピークの位置にNi原子が, 第2のピーク位置にGd原子がある。

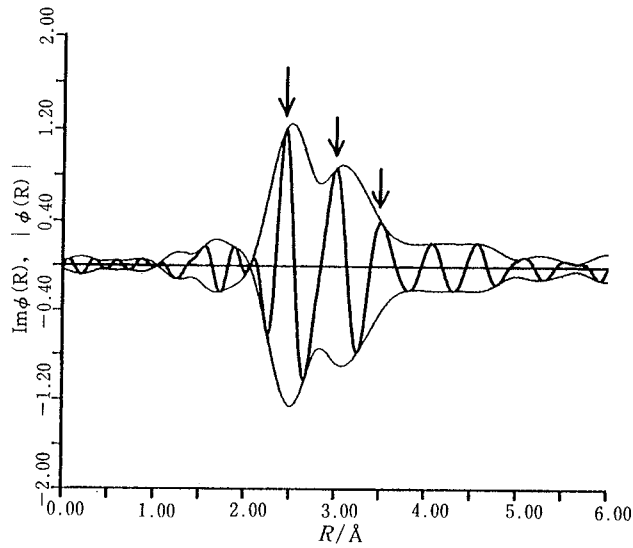


図13. a-Gd₆₇Ni₃₃のGdのL_{III}吸収端でのEXAFSスペクトル(図11)をフーリエ変換して得られるRSF $\phi(R)$ 。細い実線は絶対値, 太い実線は虚部を示す。矢印で示す虚部の第1, 第2ピークの位置にNi原子が, 第3のピーク位置にGd原子がある。

このRSFをフーリエフィルター法で逆フーリエ変換して得られる $k^3\chi(k)$ を, x-GdNi₂については図14に, a-Gd₆₇Ni₃₃については図15に, 丸印で示す。

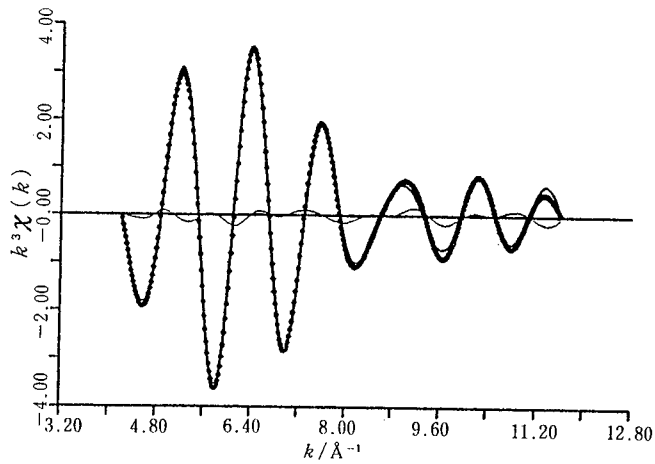


図14. 図12に示すx-GdNi₂のRSFを逆フーリエ変換して得られる $k^3\chi(k)$ (丸印)。太い実線は最小二乗法による計算値を, 細い実線は計算値と実測値(丸印)との差を示す。

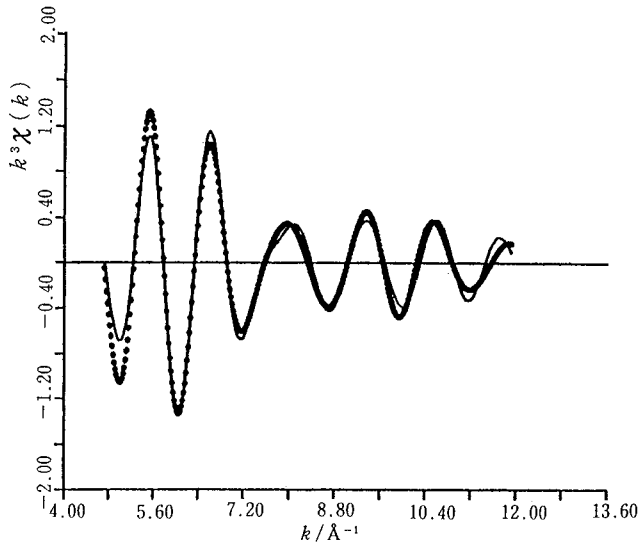


図15. 図13に示す a-Gd₆₇Ni₃₃のRSFを逆フーリエ変換して得られる $k^3\chi(k)$ (丸印)。実線は最小二乗法による計算値を示す。

EXAFSの式(4), (5)を用いて, 図14, 図15に丸印で示すEXAFSスペクトル $k^3\chi(k)$ に対して最小二乗法を適用すると, 表1に示す局所構造パラメータが得られる。この表には, 前節で得られた x-Gdの値もあわせて示す。これらの局所構造パラメータを式(4), (5)に代入して求めた計算値が図14, 図15の太い実線である。

x-Gdはhcp構造で (hexagonal close packed structure), Gd原子は12個の最近接Gd原子に囲まれている。X線回折から決められた格子定数は $a=3.6360\text{Å}$, $c=5.7826\text{Å}$ である。⁷⁾ これから最近接のGd-Gdの原子間距離を求めると $R=3.573\text{Å}$ となる。一方EXAFSからは, 表1に示すように, $R=3.57\pm 0.01\text{Å}$ が得られる。この値はX線回折の値と良い一致を示す。このことからEXAFSでは約 0.01Å の精度で原子間距離が決まることになる。

x-GdNi₂の結晶構造はCu₂Mg型のC15Laves構造であり, X線回折から決められた格子定数は $a=7.2056\pm 0.0009\text{Å}$ である。⁸⁾ これからGd原子の周りには, $R=2.987\text{Å}$ の位置に12個の最近接Ni原子, $R=3.120\text{Å}$ の位置に4個の最近接Gd原子があることが分かる。

表 1. EXAFSから決められる局所構造パラメータ

ここには最小二乗法で決められた吸収端のエネルギー E_0 も示してある。

括弧内の数字は最小桁での誤差を表す。

試料	A-B ^{a)}	E_0/keV	N	$R/\text{\AA}$	$\sigma^2/\text{\AA}^2$
x-Gd	Gd-Gd	7.241	12 ^{b)}	3.57(1)	0.012(1)
x-GdNi ₂	Gd-Ni	7.241	12 ^{b)}	2.97(2)	0.022(2)
	Gd-Gd		4 ^{b)}	3.17(1)	0.013(1)
a-Gd ₆₇ Ni ₃₃	Gd-Ni	7.241	2.2(3)	2.83(2)	0.015(1)
	Gd-Ni		2.2(7)	3.40(3)	0.015(1)
	Gd-Gd		9.2(25)	3.65(4)	0.026(4)

a) A は X 線吸収原子を, B は散乱原子を示す。

b) 最小二乗法による解析のとき固定されていた, 結晶での値を示す。

一方 EXAFS の解析では, 12 個の最近接 Ni 原子が $R = 2.97 \pm 0.02 \text{\AA}$ の位置に, 4 個の最近接 Gd 原子が $R = 3.17 \pm 0.01 \text{\AA}$ の位置にある。最近接 Gd-Ni の距離は X 線回折の結果と一致するが, 最近接 Gd-Gd の距離は幾分 EXAFS の結果が大きくなっている。

a-Gd₆₇Ni₃₃ の EXAFS 測定から得られた主な結果は次の 3 つである。その第 1 は, Gd 原子が 4.4 個の近接 Ni 原子と 9.2 個の近接 Gd 原子合わせて 13.6 個の最近接原子を持つことである。この個数は, 結晶において最密構造である fcc 構造 (face centered cubic structure) の場合の 12 個よりわずかに多い値である。第 2 の結果は, 表 1 に示すように, 最近接 Ni 原子の位置に 2 種類あることである。しかし, すべての Gd 原子の周りに距離の異なる 2 種類の Ni 原子が存在するのか, Ni 原子に 2 種類すなわち Gd 原子との原子間距離 $R = 2.83 \text{\AA}$ を持つものと $R = 3.40 \text{\AA}$ を持つものがあるのかは, この EXAFS の結果のみからは判断できない。同様のことは a-Ni₆₇Y₃₃ の EXAFS においても観測されている。⁹⁾ 第 3 の結果はデバイ・ワラー因子 σ^2 についてである。 σ^2 は

$$\sigma^2 = \sigma_D^2 + \sigma_T^2 \quad (6)$$

のように, 構造の乱れに起因する項 σ_D^2 と熱振動による項 σ_T^2 から成る。表 1 の Gd-Gd の σ^2 を見ると, 300K での測定なので熱振動による σ_T^2 の寄与で, x-Gd と x-GdNi₂ でもある程度大きな値 0.012\AA^2 と 0.013\AA^2 となっているが, a-Gd₆₇Ni₃₃ では 0.026\AA^2 と更に大きな値を示す。これは, a-Gd₆₇Ni₃₃ においては熱振動による σ_T^2 の他に, アモルファスという構造の乱れによる σ_D^2 が加わっているためである。

§ 5. 結論

a-Gd₆₇Ni₃₃合金の局所構造を調べるために、GdのL_{III}吸収端のEXAFSを測定した。比較のためにx-Gdとx-GdNi₂についても、GdのL_{III}吸収端の測定を行った。その結果、a-Gd₆₇Ni₃₃合金の局所構造について、次の3点が明らかになった。

- (1) 最近接のNi原子とGd原子をあわせた個数は、結晶の最密構造の場合に比べて多くなっている。
- (2) Gd原子とNi原子との距離には、2種類の異なる値がある。
- (3) アモルファスという構造の乱れのために、デバイ・ワーラー因子は結晶の場合よりも大きな値を示す。

謝辞

本稿は、岡山大学理学部前田裕宣氏（現在米国Washington大学に留学中）との共同研究の一部である。アモルファス試料は英国Southampton大学B.D.Rainford教授と共同で作製されたものである。標準試料であるGdとGdNi₂結晶の作製とEXAFSの測定のときは鳥取大学教育学部安藤由和氏の協力を得たので、ここに謝意を表す。EXAFS実験はPF Program Advisory Committeeの承認(Proposal No. 88141)の下に行われた。

参考文献

- 1) I. Nakai, C.A. Cornelius, S.H. Kilcoyne, E.W. Lee and B.D. Rainford: J.Phys.Soc.Jpn.**57**(1988)2506.
- 2) H. Oyanagi, T. Matsushita, M. Ito and H. Kuroda: KEK Report 83-30(1984).
- 3) H. Maeda: J. Phys.Soc.Jpn.**56**(1987)2777.
- 4) E.A. Stern: Phys.Rev.**B10**(1974)3027.
- 5) C.A. Ashley and S. Doniach: Phys.Rev.**B11**(1975)1279.
- 6) P.A. Lee and J.B. Pendry: Phys.Rev.**B11**(1975)2795.
- 7) F.H. Spedding, A.H. Daane and K.W. Herrmann: Acta Cryst.**9**(1956)599.
- 8) N.C. Baenziger and J.L. Moriarty, Jr.: Acta Cryst.**14**(1961)948.
- 9) A. Sadoc, D. Raoux, P. Lagardé and A. Fontaine: J. Non-Cyst. Solids**50**(1982)331.