

非晶質材料の構造解析技術の構築

齋藤吉広*・飯原順次・山口浩司
春名徹也・大西正志

Development of Structure Analysis Technologies for Amorphous Materials — by Yoshihiro Saito, Junji Iihara, Koji Yamaguchi, Tetsuya Haruna and Masashi Onishi — Structure analysis technology using X-ray measurements and molecular dynamics (MD) simulations has been established for amorphous materials such as optical fiber glass and diamond-like carbon thin films. X-ray scattering measurements using highly brilliant X-ray from synchrotron radiation was found very effective to obtain scattering spectra with a high signal to background ratio, despite the extremely small quantities of specimen. X-ray absorption fine structure (XAFS) was employed to investigate the local structure around trace elements in the materials. The synchrotron radiation was also useful in this analysis, due to its wide range of X-ray energy. MD simulations using optimized Born-Mayer type two-body potentials were performed to build structure models for the amorphous materials. These technologies were applied for erbium (Er) doped SiO₂ fibers (EDFs). The total and partial radial distribution functions from the MD simulations were found to reproduce the trends obtained by the X-ray experiments. In the EDF, aluminum (Al) is an effective co-dopant to improve the gain flatness as an optical amplifier. The structure analyses have clarified that the Al-doping expands the Er-O distance and increases the coordination number. The structure change is thought to lead to a variation in the electric field around Er³⁺ and in the Stark levels of Er 4f orbitals.

1. 緒 言

光ファイバやダイヤモンドライクカーボン (DLC) などの材料は、構造的には非晶質に分類される。これらは結晶のような周期的な構造規則性は持たないが、1nm以下の範囲に結晶に似た構造秩序 (= 中距離秩序) を有することが知られている。例えば、光ファイバの主成分である SiO₂ ガラスの場合、Si 原子に O 原子 4 個が結合した 4 面体をユニットとして、これが頂点を共有しながら 3 次元のネットワーク構造を形成している (図 1)。

非晶質では、結晶のように一義的に構造を決めることは、原理的に不可能である。しかし、X線などの分析とコンピュータシミュレーションを組み合わせた解析により、上述の中距離構造をモデル化することは可能である。具体的

には、X線散乱及び吸収分析により、後述のような動径分布関数 (= Radial Distribution Function, RDF) という形の構造情報を得る^{*1}。次に、分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) シミュレーションにより、ある原子間ポテンシャル下での安定な原子配列 (= 構造モデル) を求める。構造モデルの信憑性は、モデルから計算した RDF と X線分析による実測 RDF の比較などにより検証される。

さらに、作成した構造モデルから、材料の物性を計算で予測するという試みも報告されている^{(1)~(3)}。ただし、構造解析/物性計算のいずれも高度な技術を要するため、一般的には普及していない。

材料開発では、まず勘と経験を頼りに、製造条件のパラメータを変えて試作を行うことが多い。特に非晶質材料では、構造解析の困難さから、このような試行錯誤的アプローチに頼ることが多かった。この手法は有用であるが、総当り的に実験を行うには膨大な時間とコストを要する。また、何回かの試作で所望の物性が実現できなかった場合、次の方策を考えるヒントを得ることが難しい。

以上の背景の下、本研究では非晶質の構造解析技術の開発を行った。特に、光ファイバや DLC 薄膜など極微量サンプルにも対応できるように、放射光を用いた X線散乱/吸収測定の実用を図った。さらに、MDシミュレーションによる構造モデル作成技術の開発も行った。本稿では、これらの

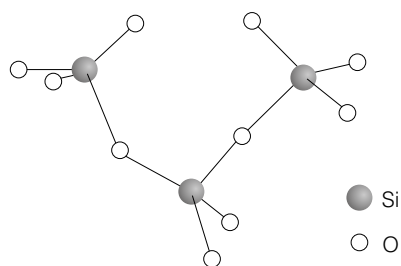


図 1 SiO₂ ガラス (非晶質) の構造モデルの例

解析技術をエルビウム添加ファイバ (Er-doped Fiber, EDF) に適用した例を中心に、新しい解析技術について紹介する。

2. X線散乱分析

2-1 X線散乱の概要^{(4),(5)} 結晶のX線回折では、格子面に対応した不連続で鋭いピークが現れる。これに対し、非晶質のX線散乱測定では、連続的でブロードなピークが得られる (図2参照)。散乱強度の角度依存性は、構造を反映したものとなっている。散乱スペクトルのフーリエ変換により、RDFが得られる。RDFの横軸は原子間の距離であり、縦軸はその距離に原子対が存在する確率に相当する。材料にもよるが、RDFで明瞭なピークが得られるのは第三配位まで、距離にして1nm以内の範囲である。

X線散乱によるRDFには、材料を構成する全元素の寄与が含まれている。ただし、濃度が高いほど、また、原子番号が大きいほど (= 散乱源である電子の数が多いほど)、寄与は大きい。例えばEDFの場合は、主成分としてガラス骨格を形成するSiO₂に関連するピークが大部分を占める。Erは、原子番号は大きいですが、濃度が1ppm程度と小さいため、X線散乱によるRDFにはほとんど現れない。

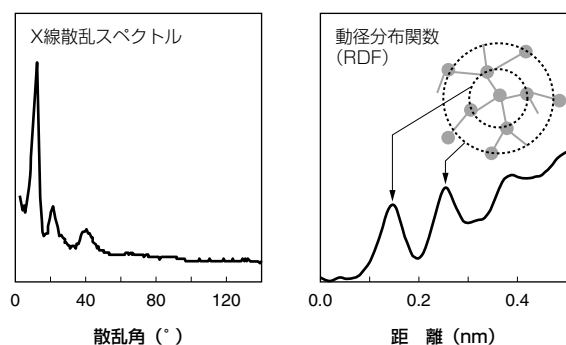


図2 非晶質のX線散乱スペクトルとRDFの例

2-2 放射光を用いたX線散乱測定技術の開発 バルクの非晶質材料であれば、市販の装置でもX線散乱測定は可能である。実際、SiO₂ガラスなどに関し、1930年頃から報告がなされている⁽⁵⁾。しかし、当社の研究対象である光ファイバやDLCでは、極めて微量の試料しか得られないというハンディキャップがある。例えば、光ファイバの場合、被覆樹脂とクラッド部分を除去し、目的とするコア部だけを取り出す必要がある。また、DLCなどの薄膜でも、基板から剥離させ、膜の部分だけを抽出する必要がある。この作業は精密なエッチング技術を使えば可能であるが、分析用として使える試料は数十mg程度にしかない。これらの試料の場合、通常のX線装置では十分な散乱強度を得

ることは困難である。

この問題の打開策として、放射光の利用を試みた。当社もメンバーとなっている大型放射光実験施設SPring-8の産業専用ビームライン (サンビーム) では、市販のX線源 (= 回転対陰極) に比べ約10億倍の高輝度X線が利用可能である。これを用いれば、光ファイバなど極微量サンプルの測定にも対応可能と期待される。ただし、空気による寄生散乱など不要なバックグラウンド源を極力減らすなど工夫が必要となる。

本研究では、まずSPring-8でのX線散乱測定の技術開発を行った。この開発は産業界専用ビームラインの利用4社と共同で進め、また、SPring-8から測定ノウハウとデータ解析に関しご指導を頂いた⁽⁶⁾。

図3に測定器の外観写真を示す。非晶質試料は乳鉢で粉碎し、キャピラリと呼ばれる1mm径のガラス管に充填される。これに、高さ0.1mm (幅は1mm程度) に絞ったX線を入射する。この状態で検出器 (= シンチレーションカウンタ) をスキャンし、散乱されたX線の強度を測定することができる。検出器の前段にはソーラスリットを配置し、角度分解能の向上を図った。空気散乱を抑制するため、試料とソーラスリットのハウジングは、Heガスで置換した。また、その他のX線の経路にも減圧管を配置している。

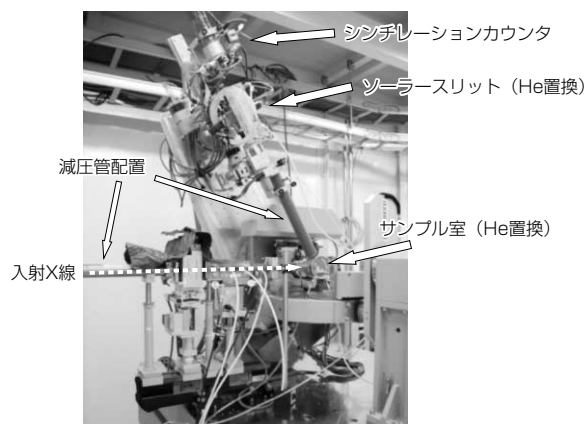


図3 放射光X線散乱測定装置の外観

図4は、DLCの散乱スペクトルを測定した結果である。市販の装置では、散乱ピークはほとんど検出できないが、放射光を用い、さらに、寄生散乱低減を図ることで信号/バックグラウンド (S/B) 比の高い良好な散乱スペクトルが得られている。今回開発した測定技術は、DLCのような軽元素の非晶質薄膜でも充分対応可能なレベルであることが確認された。

2-3 EDF試料の測定結果 製品用のEDFでは、Erの他に数wt%のAlを共添加している。Al共添加の効果と

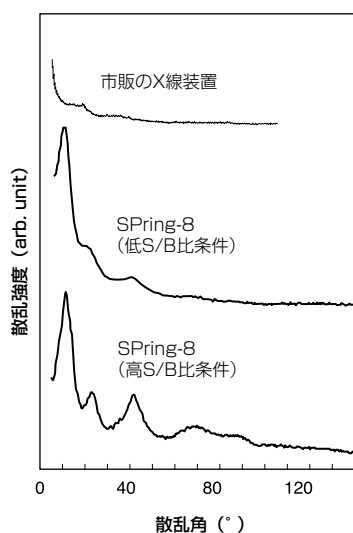


図4 DLCのX線散乱スペクトルの比較

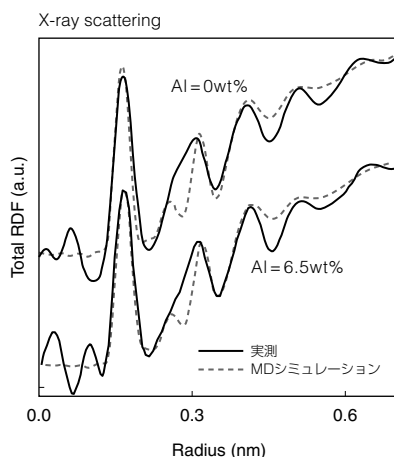


図5 EDFのX線散乱によるRDF (実測)
MDシミュレーションによるRDF計算結果も点線で併記

して、Er イオンが配位する場所が異なることから、利得の平坦性が向上すると言われている⁽⁷⁾。しかし、その詳細なメカニズムについては解明されていない。図5のRDFは、今回測定したAl濃度が異なる2種類のEDFのものである。RDFにはほとんど変化が見られないことが確認された。X線散乱で得られるRDFは、主成分であるSiO₂の寄与が大きく現れる。数wt%のAl添加は、このSiO₂骨格構造には影響していないことが実験的に確認できた。

3. X線吸収分光法

この分析法は、正式にはX線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS) と称される^{*2}。最大の特

徴は、特定元素の情報を選択的に得られるという点にある。また、距離的には、主に第一配位までの情報が得られる。従って、全元素の情報を含め第三配位程度までの情報が得られるX線散乱とは、相補的な関係にある。

XAFSの原理、及び、EDF中のEr-Oの配位構造の解析に適用した結果については、本誌2008年1月号「Er添加ファイバにおけるEr配位構造の解析」で詳しく報告しているので⁽⁸⁾、ここでは概略だけ説明する。XAFSでは、目的とする元素のX線吸収端近傍で、エネルギーをスキャンしながらX線を照射し、吸収率 (= またはそれと等価な蛍光X線強度など) を測定する (図6)。

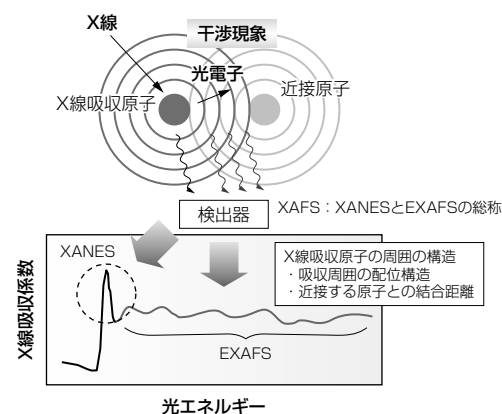


図6 XAFSの原理

吸収率には、その元素の周囲の配位構造を反映し、特有のエネルギー依存性 (振動) が現れる。この振動スペクトルをフーリエ変換することで、RDFが得られる。

XAFSは、非晶質だけでなく、結晶/液体などを含め様々な試料にも対応可能な分析法である。X線源としては、高輝度に加え、広範囲連続したエネルギーのX線を利用できるという点から、やはり放射光が有用である。当社では、これまでSPring-8でのXAFS測定により、InP半導体中の微量添加元素や熔融塩中のWイオンなど、多様な分析や現象の解析に成功している。

EDFに関するXAFS分析の結果は、図7及び図10に示してある。我々は、Al添加によるEr-Oの距離と配位数が増大することを実験により初めて捉えることに成功している。X線散乱の結果と合わせて考えると、Al共添加の効果は、Er周囲の局所的な構造の変化であると考えられる⁽⁹⁾。

4. シミュレーションによる構造モデルの作成

4-1 概要 MDシミュレーション^{*3}は、非晶質の構造モデル作成法として広く用いられている。手順として

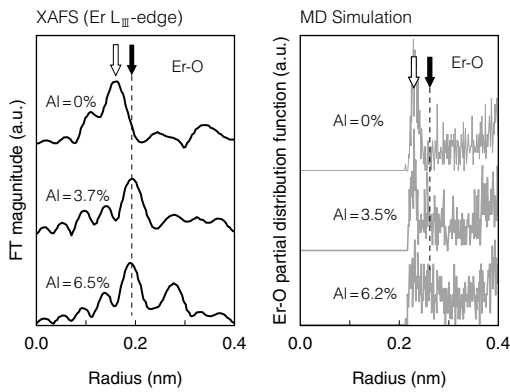


図7 EDFのXAFS分析によるRDF(左)、及び、MDシミュレーションによるEr-O部分RDF(右)

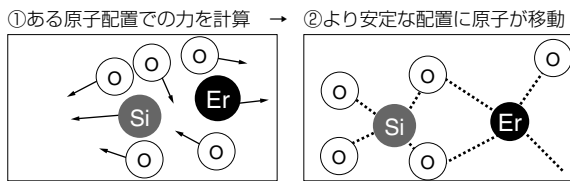


図8 MDシミュレーションの原理

は、まず原子間のポテンシャル関数というもの設定する。その上で、①ある原子配列で個々の原子に働く力を、ポテンシャル関数から計算→②この力に従って、全原子を 10^{-15} 秒程度の短時間だけ動かす。③②のステップを繰り返し、最終的にそのポテンシャル下で安定な原子配列(=構造モデル)を求めることができる(図8)。

MDシミュレーションでは、ポテンシャル関数の妥当性が、構造モデルの信憑性を決めることになる。理想的には、第一原理計算により原子間の力を厳密に計算することが望ましいが、現状ではハードウェアの制約から100原子程度の小規模モデルしか対応できない。EDFやDLCでは数百~数千原子規模での計算が必要である。このようなケースでは、経験的なパラメータを使ったポテンシャル関数を使用する必要がある。

4-2 ポテンシャルパラメータの最適化 過去に、多くのMD用ポテンシャルが提唱されている^{(10),(11)}。この中には市販のMDシミュレータに内蔵されるような汎用性の高いものもある。しかし、個別の材料にとって必ずしも最適化されている訳ではなく、適用の際には注意を要する。ここでは、EDF用に開発したポテンシャルについて簡単に紹介する。なお、この研究は、東京大学の井上博之教授に委託して行われたものである。ポテンシャル関数としては、以下のようなBorn-Mayer型と呼ばれるものを採用している。

$$\Phi = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j}{r} + B \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right)$$

ここで、第一項はクーロン力(e は電気素量、 ϵ_0 は誘電率、 r は原子間の距離、 Z_i は各原子の電荷)、第二項は反発力である。

経験的に決めるパラメータは、 Z_i 、 B 、 ρ の3つである。 Z_i は、結合の様式(=イオン結合、共有結合、及び、それらの中間)を考慮して決められる。残る2つのうち、 B は反発力の大きさ、 ρ は原子のサイズを規定するパラメータである。これらは、例えばSi-OやEr-Oの安定距離を勘案して決めることになる。パラメータが妥当であるかどうかは、類似組成の結晶にそれらを適用したときの構造安定性の他、結晶の赤外/ラマンスペクトルを計算し、実測とどの程度一致するかなどを考慮しながら検証される。

図9に結果の例として、Si-O及びEr-Oのポテンシャル関数の外形を示す。ポテンシャルの谷の位置が各原子対の安定距離に相当する(Si-O = 0.17nm、Er-O = 0.23nm)。また、Si-OはEr-Oより谷が深いのは、それだけ結合が強いことを示している。

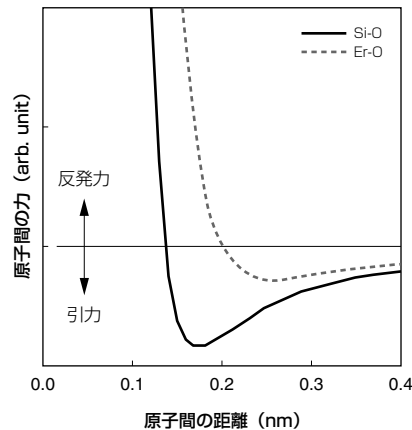


図9 Si-O、及び、Er-Oのポテンシャル

4-3 MDシミュレーションの結果 上記のような方法で最適化されたパラメータを用いて、Al添加量の異なるEDFのMDシミュレーションを行い、構造モデルを作成した。さらに、構造モデルからRDFを計算し、前述のX線散乱、及び、吸収分析の結果との比較を行った。

図5では、X線散乱の実測RDFの他、MDシミュレーションによるRDFも併記してある。多少の差異はあるものの、概ね実測RDFを再現していることが分かる。また、今回のシミュレーションによる構造モデルでは、SiO₄四面体が非晶質ネットワークを形成していることが確認された。

図7では、X線吸収(XAFS)測定によるRDFの他、MDシミュレーションによる結果も示しておいた。Al添加によりEr-O間の距離が増大するという実験が、シミュレーションで再現できている。また、Er-Oの積算配位数をAl添加量に対してプロットしたものを図10に示す。絶対値については乖離があるものの、定性的な傾向は実測とシミュレーションで一致していることが分かる。

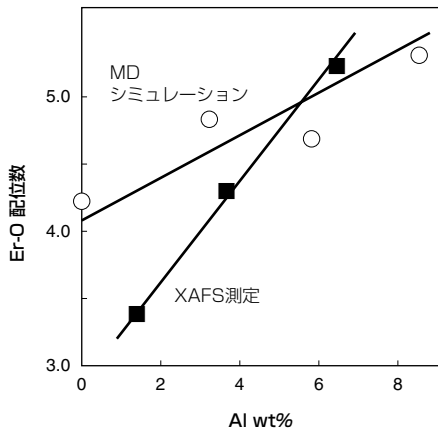


図10 Al添加量によるEr-O配位数の変化
MDシミュレーションではEr-O距離が0.3nmまでの積算配位数を使用

4-4 考察 これまで述べてきたように、EDFにX線分析とMDシミュレーションを適用することで、Al添加によりEr-O間の距離と配位数が増加し、これがEDFの増幅帯域を変化させていることが明らかとなった。ここでは、何故Alがこのような効果をもたらすかについて考察する。

図11は、MDシミュレーションで得られたモデルから、第二近接原子によりEr-O間の距離がどう変わるかを調べたものである。Al添加なしの場合、第二近接原子としては、

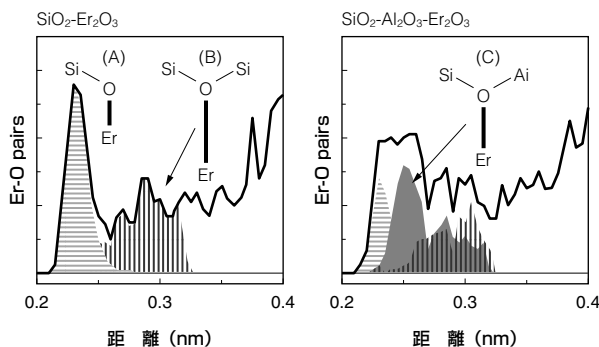


図11 Er-Oペアの第二近接原子による分類

(A) Si原子1個 (B) Si原子2個、の2つのパターンがある。ここにAlが加わると、(C)のような「Si原子1個、Al原子1個」というケースが出現する(「Al原子2個」というケースもあるが、割合は非常に少ない)。また、(C)のEr-O距離は、(A) (B)に比べると中間的な値となっている。これは、ガラス中のAlは、Siと同じく4配位になるものの、Siと異なる有効電荷を持つためと考えられる。

物性(増幅特性)との相関について考える。EDFの1.55 μm帯の発光は、Er4f軌道間の遷移($4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$)によるものである。これは、酸素などEr周囲のイオンによる電場による軌道の分裂(=シュタルク分裂)に起因する⁽¹²⁾。Al添加により、上記のようにEr-O距離と配位数が変われば、Erが感じる電場も当然変化する。これが軌道間のエネルギー、あるいは、発光波長の変化をもたらし、最終的にEDFとしての利得平坦性が向上すると考えられる。

5. 結 言

X線散乱/吸収分析、及び、MDシミュレーションを組み合わせた非晶質材料の構造解析技術を開発した。分析では、放射光を利用し、光ファイバやDLCなど極微量サンプルでも対応可能な測定技術の立上げに成功した。また、MDシミュレーションでは、酸化物ガラスに適用可能なポテンシャルパラメータの最適化を行った。これらの技術をEDFに適用した結果、Al添加の効果がEr-O距離/配位数の増加であることを解明した。発光特性との関係については、Er周囲の配位構造の変化によりシュタルクレベル(最終的にはEr発光波長とEDF増幅帯域)が変化すると考えられる。

今回開発した技術は、非晶質の構造解析において極めて有効な手法である。現在、構造モデルから種々の物性(=EDF発光特性、DLC摺動特性、etc)を計算する技術の開発も進めており、将来的な非晶質材料設計の実現により製品開発力を高めていきたい。

6. 謝 辞

X線散乱測定技術のご指導を頂いた(財)高輝度光科学研究センターの廣沢一郎博士、佐藤真直博士に感謝いたします。また、本研究の一部はSPring-8の以下の課題番号にて実施させて頂きました：C03B16B2-4003-N, C04A16B2-4030-N, C04B16B2-4030-N, C05A16B2-4030-N, 2005B0799, C05A16BXU-3010-N。

最後に、分子動力学シミュレーション解析を実施して頂いた東京大学・生産技術研究所の井上博之教授に心から感謝申し上げます。

用語集

※1 RDF

Radial Distribution Function (動径分布関数): 非晶質のX線あるいは中性子の散乱スペクトルをフーリエ変換して得られる。RDFから、ある距離に原子対の存在確率を知ることができる。

※2 XAFS

X-ray Absorption Fine Structure (X線吸収微細構造): ある元素の吸収端近傍でエネルギーをスキャンしながらX線吸収率を測定すると、振動スペクトルが得られる。これをフーリエ変換することで、その元素の周囲のRDFが得られる。

※3 MD

Molecular Dynamics (分子動力学): 設定した原子間ポテンシャルから個々の原子に働く力を計算し、その力に従って短時間だけ原子を動かす、というステップを繰り返すことで、安定な原子配列を求めるシミュレーション手法。

参考文献

- (1) H. Inoue, K. Soga, A. Makishima : 'Simulation of the Optical Properties of Tm : ZBLAN Glass.' J.Non-Cryst. Solids, 306 (2002) pp17-29
- (2) H. Inoue, K. Moriwaki, N. Tabata, K. Soga, A. Makishima, Y. Akasaka : 'Simulation of the Optical Properties of Tm : ZBLAN Glass. II. Energy Transfer between Tm³⁺ Ions under Single- and Dual- Wavelength Excitation.' J.Non-Cryst. Solids, 336 (2004) pp135-147
- (3) K. Soga, H. Inoue, A. Makishima : 'Calculation and Simulation of Spectroscopic Properties for Rare Earth Ions in Chloro-Fluorozirconate Glasses.' J.Non-Cryst. Solids, 274 (2000) pp69-74
- (4) B. E. Warren : 'X-ray Diffraction', Addison-Wesley Pub., (1969)
- (5) 安井至、川副博司、「高機能性ガラス」、東京大学出版会 (1985)
- (6) M. Takemura, J. Iihara, A. Mikami, S. Ozaki, R. Tanuma, K. Yamaguchi, Y. Saito, J. Nishino, Y. Hata, M. Takahashi, S. Takeno, S. Uemura, I. Hirose : 'Evaluation of Radial Distribution Function for Amorphous Thin Films by Grazing Incidence X-ray Scattering.' SPring-8 User Experiment Report, No. 14 (2004) p266 (C04B16XU-3000-N)
- (7) E. Desurvire : 'Erbium-Doped Fiber Amplifiers', John Wiley & Sons, Inc, New York (1994)
- (8) 春名徹也、飯原順次、斎藤吉広、山口浩司、大西正志、石川真二、「Er添加ファイバにおけるEr配位構造の解析」、SEIテクニカルレビュー、第172号 (2008) pp. 125-129
- (9) T. Haruna et al : Optics Express, 14 (23) (2006) 11036
- (10) S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki : 'First-Principles Interatomic Potential of Silica Applied to Molecular Dynamics.' Phys. Rev. Lett., 61 (7) (1988) pp869-872
- (11) N. Huff, E. Demiralp, T. Cagin, W. Goddard III : 'Factors Affecting Molecular Dynamics Simulated Vitreous Silica Structure.' J. Non-Cryst. Solids., 253 (1999) pp133-142

- (12) P. Becker, N. Olsson, J. Simpson : 'Erbium-Doped Fiber Amplifiers, Fundamentals and Technology.', Academic Press (1999)

執筆者

斎藤 吉広*: 解析技術研究センター 主席 博士 (工学)

飯原 順次 : 解析技術研究センター 主席 博士 (理学)

山口 浩司 : 解析技術研究センター グループ長 博士 (工学)

春名 徹也 : 光通信研究所 光材料機能応用研究部

大西 正志 : 光通信事業部 ファイバ製造部 主席 博士 (工学)

*主執筆者