

X線分光と第一原理計算による
合金中微量元素分析の基礎研究

田中 亮平

目次

第1章 序論	7
1.1 はじめに	7
1.2 本論文の目的と構成	8
第2章 第一原理によるMg基合金の熱力学的安定性	11
要旨	11
2.1 はじめに	11
2.2 計算方法	13
2.2.1 3元系 SQS の相関関数	13
2.2.2 形成エネルギー	14
2.2.3 体積弾性率	14
2.2.4 規則化による安定化評価	15
2.2.5 積層欠陥の安定性への影響の評価	15
2.2.6 計算条件	16
2.3 結果および考察	16
2.3.1 形成自由エネルギー	16
2.3.2 体積弾性率	16
2.3.3 規則化の影響	17
2.3.4 積層の影響	17
2.4 結論	17
参考文献	26
第3章 第一原理に基づくMg基合金中の短範囲規則度の定量評価	29
要旨	29
3.1 はじめに	29
3.2 計算方法	31
3.2.1 短範囲規則度およびクラスター存在確率の算出	31
3.2.2 計算条件	32
3.3 結果および考察	33
3.3.1 面間クラスター	33
3.3.2 面内クラスター	33

3.4 結論	34
参考文献	40
第4章 ケイ素鋼中のFe Kα 線の蛍光X線ケミカルシフト	43
要旨	43
4.1 はじめに	43
4.2 実験およびシミュレーション手法	44
4.3 結果	45
4.4 考察	46
4.5 結論	47
参考文献	51
第5章 合金表面における微量元素の定量分析精度とサンプリング数の関係	53
要旨	53
5.1 はじめに	53
5.2 シミュレーション方法	54
5.3 結果および考察	55
5.4 結論	56
参考文献	63
第6章 エネルギー分散型蛍光X線分析装置における擬ピーク	65
要旨	65
6.1 はじめに	65
6.2 EDX による測定スペクトル	67
6.3 分解能とカウント数の関数としてのサムピーク強度	68
6.4 シミュレーション	69
6.5 結論	69
参考文献	78
第7章 偏光光学系における蛍光X線理論強度	81
要旨	81
7.1 はじめに	81
7.2 計算方法	82
7.3 結果および考察	83

7.4 結論	84
参考文献	89
第 8 章 総括	91
発表論文目録・国際会議発表	95
謝辞	99

第1章 序論

1.1 はじめに

鉄鋼材料をはじめとする合金材料は輸送機器・社会インフラ等、種々の場面において利用される。合金の構造材としての信頼性を担保し、永続的な利用を実現するためには、部材の高強度化ならびに応力などの外的要因に対する脆弱性などの機械的特性や機能特性の評価が必要となる。金属材料の機能特性に影響を与える重要な要因の一つとして添加元素の影響が挙げられる。鉄鋼材料ではC, Si, P, Sをはじめとする合金元素がその機能特性の向上を目的として添加され、その他Cu, Niなどトラップエレメントと呼ばれる種々の元素の高精度迅速定量分析が要求されている。しかし、鉄鋼の蛍光X線分析はマトリックス効果が大きいことから蛍光X線分析の中では複雑な分析とされている現状がある。また近年、エネルギー変換産業などにおいて環境負荷の低い水素の利用が注目されている。水素は金属中を拡散しその分布が金属材料の強度に影響を及ぼすことが知られており、その利用・貯蔵方法に関する研究が進められているが、軽元素である水素を直接観測する分析手法は限られている。このように、合金中の微量添加元素分布の原子スケールでの体系的理解・機構解明には至っていない。また求める特性を有する鋼材の設計のためには製鋼プロセスの理解が不可欠である。しかし、一般に高温下での非平衡反応となる製鋼プロセスの実験に基づく解析は困難であり、経験的クライテリアに基づくプロセス設計が行われているのが現状である。

合金材料の適切な設計を目指す上で、平衡状態や高温における物性の知見を得るために、実験と合わせて密度汎関数法に代表されるような理論計算手法を

用い, 先験的に求める材料の安定性や物性の知見を得るアプローチがとられる。現在では, 理論計算により絶対零度における内部エネルギーや電子状態密度計算のほか, 原子配置の効果・格子振動の効果を取り入れることで, 比熱・自由エネルギーなど有限温度における諸物性の計算も可能となっており, 2元系合金をはじめとする多くの材料に対し理論計算に基づく解析が行われている。合金の物性計算において原子配置の効果は重要であるが, 以下に述べる問題点がある。実用材料ではより多くの元素を含む多元系を取り扱うことになるが, 構成元素が増えるほどその原子配置は天文学的な数となり, その網羅的計算には膨大な計算量を要し, 3元系以上の多元系に対する物性・安定性の計算は特定の組成・配置に対するものに留まっており, 包括的な合金の安定性に関する知見を得にくいという点である。

合金材料の機能特性に影響を与える添加元素のミクロスケールでの分布を理論計算および実験に基づき明らかにすることは, 双方で得られた知見を, 社会インフラの寿命測定など非破壊評価を通し直接的に還元することができ, 材料解析分野における学術的貢献だけでなく, 研究成果を実社会にすぐさま役立てることを可能とする。本論文は微量の添加元素を含む多元系合金を対象として, 理論計算と分光光学の観点から微量元素分析を試みたものである。

1.2 本論文の目的と構成

本論文は微量の添加元素を含む多元系合金を対象として, その元素分布解析を理論計算と分光光学の観点から明らかにしようと試みたものであり, 以下の章から構成される。第2章では, 次代の高強度構造用材料として着目されているMg-RE-TM(RE=希土類元素, TM=遷移金属元素)基多元系合金を例として, 競合する不規則相の安定性を議論することで, 積層順序や添加元素量がその熱力学的安定性に与える影響を考察した。第3章では, Mg基多元系合金に形成される特異な構造の形成に関して, 合金の微視的状态をあらわす情報を用いて, 短範囲規則度の観点から考察を行った。第4章では, ケイ素鋼中の鉄の蛍光X線分析およびその形状の電子状態計算を用いた解析および酸化鉄の酸化還元性などの化学的性質を, 蛍光X線スペクトルと電子状態計算から定性的に説明することを試みた。第5章では, モンテカルロシミュレーションに基づき, 希薄溶体

の定量分析精度とサンプリング量との関係について計算機実験を行った。第6章では、エネルギー分散型蛍光X線分析において、観測される偽ピークの強度と入射X線強度の関係について、その解析式を求め、計算機シミュレーションによる検証を行った。第7章では偏光光学系蛍光X線分析におけるスペクトルの強度比変化について、電子の有する角運動量の観点から考察を行った。第8章は結論であり、本研究で得られた知見をまとめ将来の展望を述べている。

第2章

第一原理による Mg 基合金の熱力学的安定性

要旨

長周期積層構造を有する Mg-Y-Zn₃ 元系合金の熱力学的安定性を、競合する不規則相の安定性に基づき系統的に評価した。種々の積層・組成を持つ Mg-Y-Zn 合金の不規則相は Special quasirandom structure (SQS)に基づきモデル化した。Mg-Y-Zn 合金は、Mg および Y-Zn-rich 相への相分離傾向を示し、これは先行研究とも合致している。体積弾性率は原子配置に依存性を示さず、各組成・積層において、Mg に Y, Zn を添加した際の相安定性に対する有限温度における格子振動の影響は少ないものと考えられる。積層欠陥を有する不規則相の界面エネルギーは、積層欠陥を含まない fcc 構造および hcp 構造の平均の界面エネルギーよりも低くなり、積層欠陥の導入によりこの合金系は安定化することが示された。これは一般の合金系とは異なる傾向であり、このことが LPSO 構造形成に重要な役割を果たしているものと考えられる。

2.1 はじめに

Mgに少量の希土類・遷移金属元素を添加した合金が、常識を覆す高強度・高延性を有することから次代の構造材料として着目されている[1]。この合金は濃

度変調と構造変調が同期した新奇な長周期積層構造を有しており、その詳細な構造と形成過程について、学術的な観点に加え実用化の観点からも関心が寄せられている。このシンクロ型Long-period stacking ordered (LPSO)構造と呼ばれる構造を有するMg基合金の形成過程や構造に関しては未知の部分が多く、計算科学に基づくアプローチも多数行われており、その形成過程や熱力学的安定性に関する議論が行われている。例えば、クラスター変分法に基づく自由エネルギー計算[2]、有限温度における格子振動の効果を取り入れた安定性の議論[3]、添加元素によるL1₂型面内クラスターの形成や14Hや18Rなどの代表的な長周期構造に対して種々の添加元素を配置した場合の形成エネルギーの計算[4]など、第一原理計算を基にこの合金系に対し様々な構造モデルが提案されている。しかし、これらの先行研究においては、不規則相の安定性からの相対的な安定性の議論や熱力学的安定性に与える格子振動の効果に関する議論が充分に行われていたとは言えなかった。不規則相の安定性の観点から競合する規則相の熱力学的安定性を議論することは重要であり、例えば規則化のエネルギーは規則相の熱力学的安定性を温度の観点から決定したもので、これは不規則相と規則相の混合エネルギーの差として理解される。また、相安定性に対する格子振動の影響は顕著であり、複数の合金系に対して格子振動の効果を検討した計算が行われている[5]。

Fig.1は18R LPSO構造の模式図である。この構造はMg母相中にY、Zにより濃化相が形成され、そこにY、ZnによってL1₂クラスターが形成される。このような構造を有する合金の熱力学的安定性を系統的に評価するためには、異なる積層を有する多形の安定性を網羅的に評価する必要がある。しかし、多くの計算は限定した構造モデルを基にその安定性を評価しているので、実験的に報告されていないものも含め構造モデルを限定しない計算に基づくアプローチが必要である。その上、不規則相と競合するLPSO相の熱力学的安定性を評価することは、形成過程を考える上で重要となる。本章ではLPSO構造の安定性に対する新たな知見を得るために、原子スケールでとりうる可能な構造のエネルギーを網羅的に評価し、積層欠陥や原子配置などの微視的状态が安定性に与える影響を明らかにすることを目的とした。

2.2 計算方法

複数の組成を有する多元系の熱力学的安定性を網羅的に評価するためには、膨大な数の原子配置に対する計算を行う必要があり、その結果時間的コストは増大してしまう。本研究では、Special Quasirandom Structure (SQS)[6]を用い、規則相と競合する不規則相の熱力学的安定性について考察する。SQS は高温極限での理想的な混合状態を持つ構造であり、この構造の物性は長距離相互作用には依存しない。このような SQS は隣接クラスターの相関関数を用いて周期構造を記述される。以下の方法により、3 元系における SQS の相関関数を計算した。

2.2.1 3 元系 SQS の相関関数

いま R 元系、 N 個の格子点を持つ系を考える。 σ_i は格子点 i を占める元素種を特定する変数で、 $\vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$ は原子配置を表現することになる。以下の式に基づき構造を表現することができ、 Φ_α^M は相関関数と呼ばれる。

$$\Phi_\alpha^M = \rho_{d_1}(\sigma_i) \rho_{d_2}(\sigma_j) \cdots \rho_{d_n}(\sigma_k)$$

ここで、 $\rho_{d_n}(\sigma_k)$ は格子点 i における完全正規直交基底で、線形独立な多項式の集合である $(1, \sigma_i, \sigma_i^2, \dots, \sigma_i^{R-1})$ に Gram-Schmidt の正規直交化法を適用することで得られる。 α は構造中に含まれる着目しているクラスター種を表し、 d_n は基底 $\rho_{d_n}(\sigma_k)$ を示す指標である。 M は d_n の組み合わせを表す。3 元系を考える場合、格子点を占有する元素種（ここでは Mg, Y, Zn）を $\sigma = +1, 0, -1$ でそれぞれ表現する。これにより以下の基底が導ける[7]。

$$\rho_0 = 1, \quad \rho_1 = \sqrt{\frac{3}{2}}, \quad \rho_2 = -\sqrt{2} \left(1 - \frac{3}{2} \sigma^2 \right)$$

この基底を用い、与えられた組成における SQS を表す相関関数を求めることができる。等価なクラスターに対し、 Φ_α^M の平均をとると、Mg-Y-Zn 3 元系に対

する SQS の相関関数はそれぞれの元素の組成 x_A ($A = \text{Mg}, \text{Y}, \text{Zn}$)を用いて、以下の式のように求めることができる。

$$\bar{\Phi}_\alpha^M = 2^{-\frac{n}{2}} \cdot 3^{-\frac{n-m}{2}} (x_{\text{Mg}} - x_{\text{Y}})^{n-m} (1 - 3x_{\text{Zn}})$$

ここで、 n と m はクラスターの次数と基底 ρ_2 の数である。この式で求められる理想的な SQS の相関関数の値と近づくように、モンテカルロシミュレーション [8][9][10]に基づき第 4 近接クラスターまでの相関関数を求め構造を決定した。決定した相関関数の真値との誤差を配位空間上の分布の標準偏差と比較したところ、それらは十分に小さく、計算に用いたモデルは SQS に充分近い構造であるとして計算に用いた。

2.2.2 形成エネルギー

ランダムに混合した Mg-Y-Zn 3 元系合金の種々の積層・組成に応じた熱力学的安定性を評価するため、決定した構造モデルを用いて形成自由エネルギー F_{form} と体積弾性率 B を求めた。構造モデルの組成や積層順序は Fig.2 及び Table1 に示した。 F_{form} は以下の式により決定した。

$$F_{\text{form}} = U - TS$$

$$U = E(\text{Mg}_x\text{Y}_y\text{Zn}_z) - xE(\text{Mg}) - yE(\text{Y}) - zE(\text{Zn}).$$

ここで $E(\gamma)$ は γ の全エネルギーで、配置のエントロピー S は Bragg-Williams 近似に基づき評価した。

2.2.3 体積弾性率

格子の体積を 0%, $\pm 3\%$, $\pm 6\%$, $\pm 9\%$ 膨張させた構造について全エネルギーを計算し、そのエネルギー体積曲線から体積弾性率 B を評価した。 B を用いてデバイ温度 Θ は以下の式で表される [11]。

$$\Theta = 41.63 \frac{\left(\frac{3}{4\pi} V_0\right)^{\frac{1}{3}} B_0^{\frac{1}{2}}}{M}$$

ここで、 V_0 は原子体積、 B_0 は平衡体積での体積弾性率、 M は原子量である。経験的デバイモデルによると、振動の自由エネルギー F_{vib} は以下のように見積もられる。

$$F_{\text{vib}} = \frac{9}{8} k \Theta_D + kT \left[3 \ln \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\Theta_D}{T}\right) - D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \right\} \right]$$

ここで、 $D(x)$ はデバイ関数である。

Mg 基合金に対するフォノンの効果を評価するため、構成単体元素に対する真相の自由エネルギー $\Delta F_{\text{vib}}^{\text{form}}$ を用いた。 $\Delta F_{\text{vib}}^{\text{form}}$ は以下の式のように表現できる [12].

$$\Delta F_{\text{vib}}^{\text{form}}(T) = F_{\text{vib}}(T) - \sum_i x_i F_{\text{vib}}^i(T)$$

ここで i は元素種、 x_i は i の組成である。

2.2.4 規則化による安定化評価

不規則相に競合する規則相の安定性を評価するため、Y-Zn により構成される $L1_2$ クラスターを含む構造の形成エネルギーを計算した。また、そこから規則不規則転移温度を見積もった。

2.2.5 積層欠陥の安定性への影響の評価

積層欠陥がこの Mg 基合金の安定性に与える影響を評価するため、hcp 積層に積層欠陥を導入した SQS を構築した。今後、この構造を mixed structure と呼ぶ。積層順序の差違の安定性への影響を以下に定義する界面エネルギー E_{IF} を基に評価した。

$$E_{\text{I.F.}} = \frac{E_{\text{S.S.}} - E_{\text{fcc}}}{A}$$

ここで S.S.は積層順序であり hcp, fcc, mixed のいずれかである. A は界面の面積であり $1.4 \times 10^2 \text{ \AA}^2$ とした.

2.2.6 計算条件

第一原理計算には Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)[13][14]を用い, Mg 基合金多形の全エネルギー計算を行った. 計算を行った構造は Tabale.1 に示した. 計算は平面波基底 PAW 法[15][16]に基づき, ポテンシャルには GGA-PBE[17]を用いた. カットオフエネルギーは 350eV として計算を行った. K-point サンプリングは XIII の構造に対しては $4 \times 4 \times 1$, その他の構造については $4 \times 4 \times 4$ とした[18]. スメアリングパラメータは 0.15eV とした[19].

2.3 結果および考察

2.3.1 形成自由エネルギー

形成自由エネルギーの計算結果を Fig.3 に示す. $T = 500\text{K}$ において, hcp 積層を有する構造に対し F_{form} は負の値を取り, 2つの極値を有する. このことから SQS を用いた形成自由エネルギー計算から, Mg-Y-Zn 合金は Mg-rich な相と Y-Zn-rich な相への 2 相分離の傾向を示すことがわかった. これは, Iikubo らの先行研究[2]と一致する. またこの結果により, SQS に基づく熱力学的安定性の検証の有効性が示された.

2.3.2 体積弾性率

Fig.4 に体積弾性率の計算結果を示す. 各組成における体積弾性率はいずれも約 35Gpa と大きな組成依存性はみられず, この結果は他の弾性率解析の結果とも一致した[20][21]. 計算した体積弾性率の値はいずれも構成元素である Mg, Y, Zn 単体の体積弾性率の平均値よりも小さくなった. $T = 1000\text{K}$, (Mg : Y : Zn = 87.5 : 6.25 : 6.25)における $\Delta F_{\text{vib}}^{\text{form}}$ は体積弾性率の計算精度を考慮すると無視で

きるほど小さくなった。これと F_{form} の結果を比較すると、各組成・積層において、Mg に Y, Zn を添加した際の相安定性に対する有限温度における格子振動の影響は少ないものと考えられる。ただし、ここでは多元系合金における光学モードについて考慮していないので、より定量的に格子振動の自由エネルギーに対する効果を見積もるためにはそれらの影響を取り入れて議論する必要がある。

2.3.3 規則化の影響

構造中に Y, Zn で構成される $L1_2$ クラスターを内包する構造 (Fig.5) を構築し、安定化に対する規則化に影響を計算した。規則化した構造のエネルギーはそれらと同組成を有する hcp 積層, fcc 積層上の構造のエネルギーに比して小さくなり、規則化の影響により安定化したことがわかる。配置のエントロピーを Bragg-Williams 近似で見積もり、転移温度 T_c を計算すると、 $T_c(\text{XII} \rightarrow \text{XIV})$, $T_c(\text{XV} \rightarrow \text{XVI})$ はそれぞれ 1050K, 930K となった。Bragg-Williams 近似では転移温度を過小評価されることを考えると、この転移温度は実験的に得られたもの[22]と良い一致を示していると考えられる。

2.3.4 積層の影響

Fig.6 に fcc, mixed, hcp 構造の界面エネルギーの計算結果を示す。これらは fcc 構造のエネルギーを基準としてプロットしたものである。これより、積層欠陥を有する不規則相の界面エネルギーは、積層欠陥を含まない fcc 構造および hcp 構造の平均の界面エネルギーよりも低くなることがわかる。このことより、Mg-rich 相に $L1_2$ クラスターを形成するために積層欠陥を導入する際、元の hcp 構造と新たに形成された fcc 構造は“負”のエネルギーを得ることになる。これは一般に界面エネルギーがエネルギーを上昇させる傾向とは逆の現象である。Mg 基合金における、この特徴的な界面エネルギーに関する性質は LPSO 構造形成促進において重要であると考えられる。

2.4 結論

Mg-Y-Zn 系 3 元系合金の熱力学的安定性を LPSO 構造と競合する不規則相の安定性の観点から議論した。形成自由エネルギー計算から、この系は Mg と Y-Zn

相の二相に分離する傾向が示された。SQS の体積弾性率計算から、その値は原子配置によらずほぼ一定の値をとり、音響モードの範囲ではこの系の安定性に対する格子振動の効果は小さいものと考えられる。規則不規則転移温度を見積もると実験的に得られた結果と良い一致を示し、この合金系が金属間化合物とみなせることが示唆された。積層欠陥の導入によりこの合金系は安定化することが示された。これは一般の合金系とは異なる傾向であり、このことが LPSO 構造形成に重要な役割を果たしているものと考えられる。

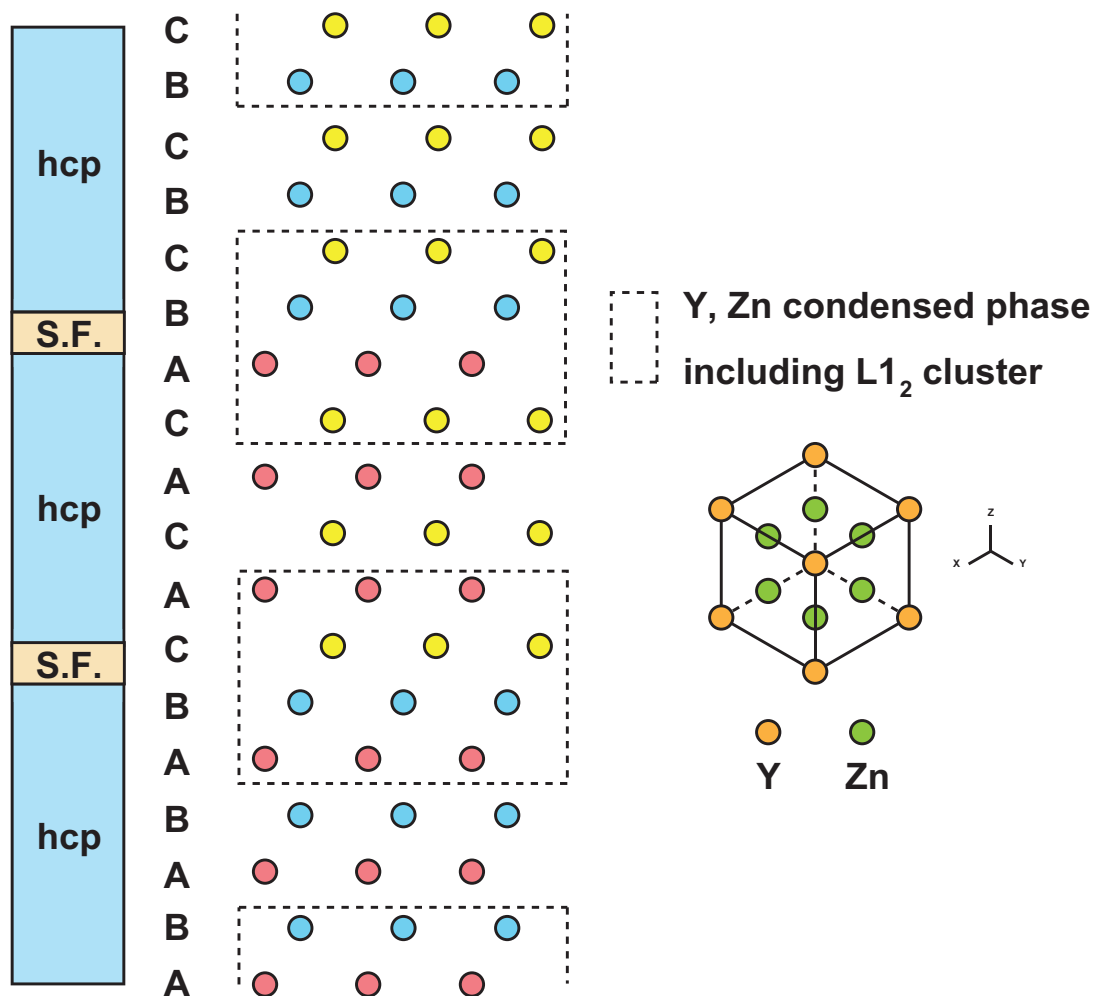


Fig. 1. Schematic illustration of stacking sequence of 18R LPSO structure. The stacking sequence is for a hexagonal closed packed (hcp) structure, whose layers are denoted by A, B, and C. S.F. denotes a stacking fault.

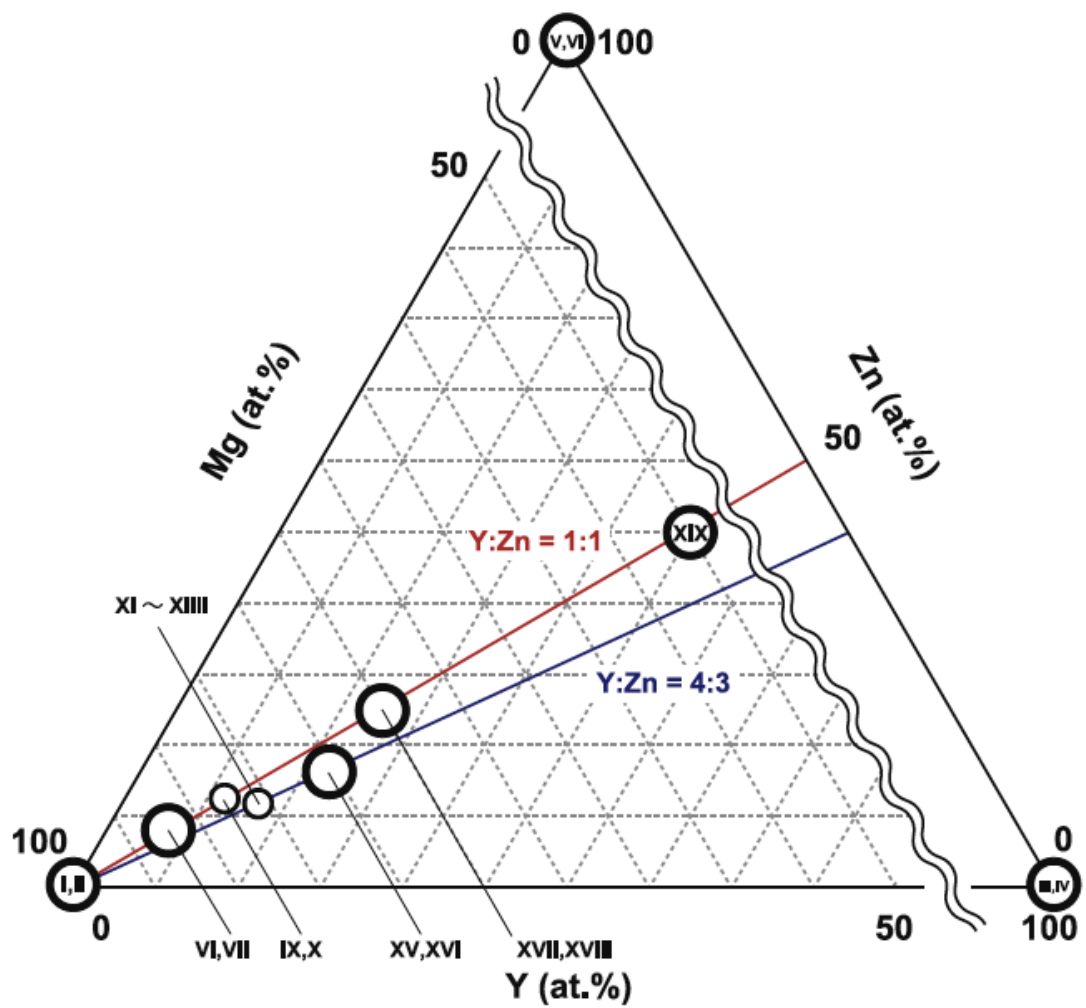


Fig. 2. Compositions of structural model. Further information is given in Table 1.

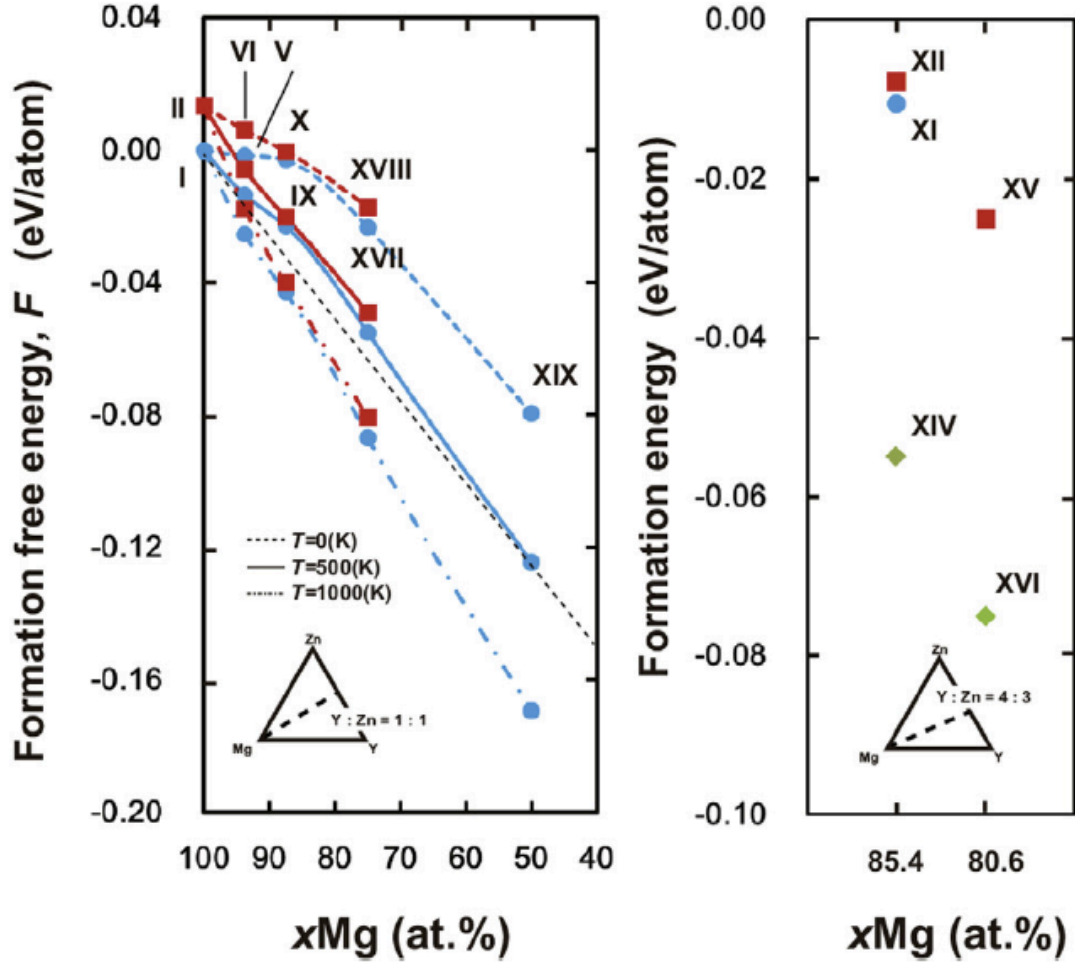


Fig. 3. (left) Formation free energy of SQSs with multiple compositions on hcp and fcc stacking sequences with respect to energies of structures on hcp. Curves are guides for the eyes and the black dashed line represents a tangential line for formation free energy curve for $T = 500$ K, which shows the tendency of phase separation. (right) Formation energy of structures including $L1_2$ cluster (XIV, XVI) and SQSs on hcp (XI) and fcc (XII, XV) stacking. The ratio of the concentration of substitutional atom is denoted in each figure. Structure indices are denoted in Table A1.

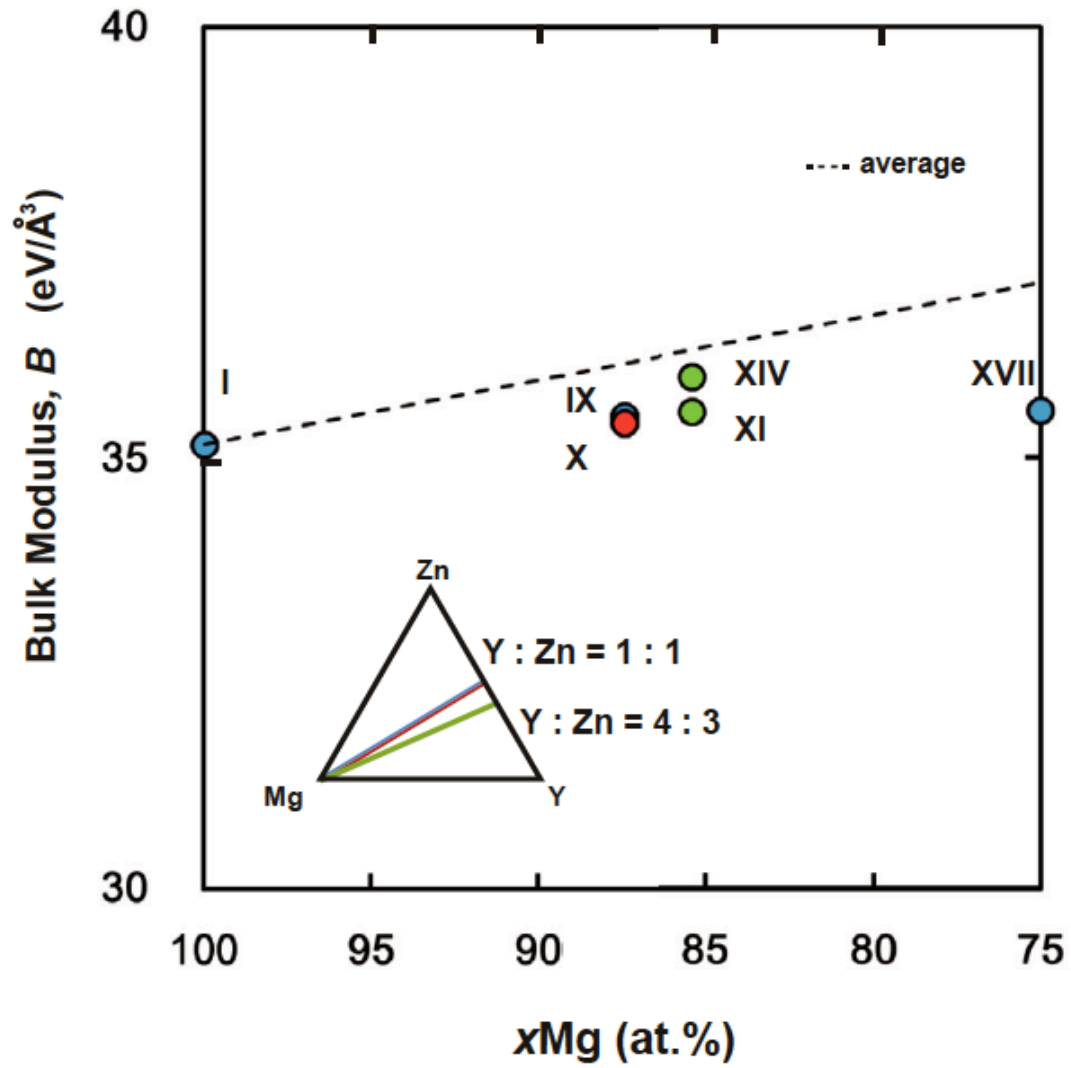


Fig. 4. Bulk modulus of SQSs and ordered structure. The dashed line represents the equation B_{ave} . Colors correspond to the concentration ratios of substitutional atoms.

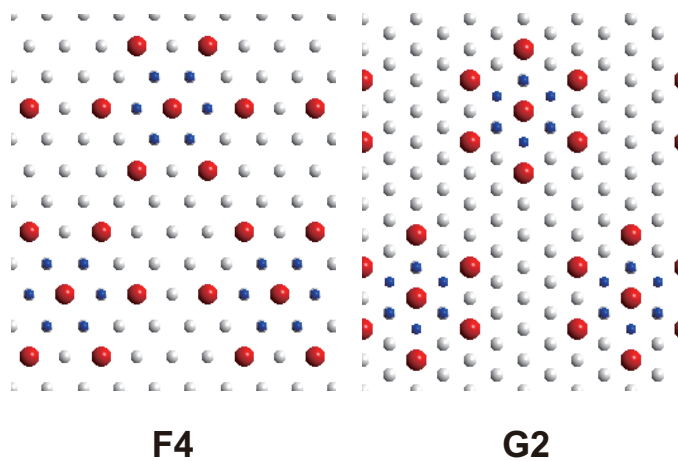


Fig. 5. Schematic illustrations of the atomic arrangements of structures including Y-Zn $L1_2$ clusters. Red and blue spheres represent Y and Zn atoms, respectively. XIV: metastable. XVI: stable.

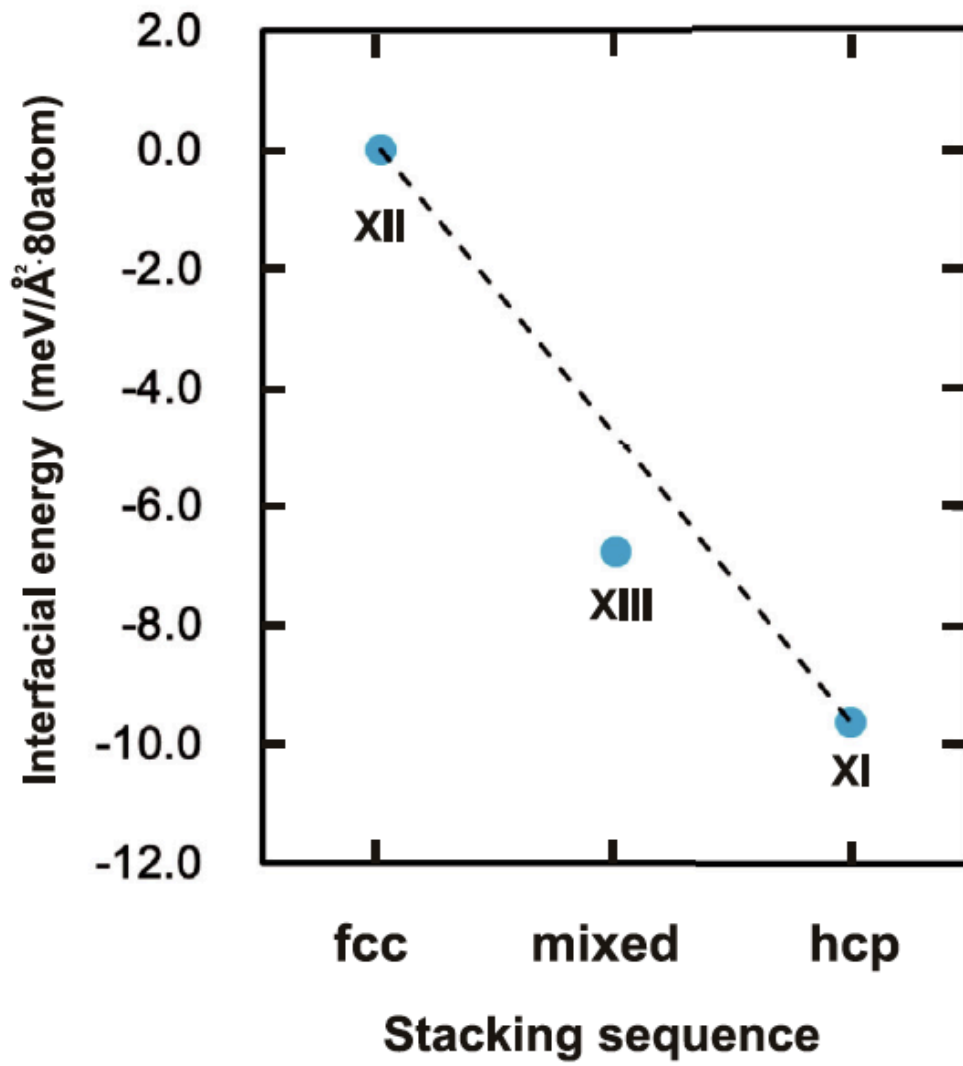


Fig. 6. Effect of difference in stacking on interfacial energy of Mg-Y-Zn alloy on various stacking sequences.

Table.1 Composition, number of atoms, stacking sequence, and bulk modulus of calculated structures

Index	Mg (at.%)	Y:Zn	Number of atoms	Stacking sequence	Model	Calculated bulk modulus (GPa)
I			96	hcp	pure Mg	35.2
II			96	fcc	pure Mg	
III			96	hcp	pure Y	50.4
IV			96	fcc	pure Y	
V			96	hcp	pure Zn	34.9
VI			96	fcc	pure Zn	
VII	93.75	1:1	96	hcp	SQS	
VIII	93.75	1:1	96	fcc	SQS	
IX	87.5	1:1	96	hcp	SQS	35.5
X	87.5	1:1	96	fcc	SQS	35.4
XI	85.4	4:3	96	hcp	SQS	35.5
XII	85.4	4:3	96	fcc	SQS	
XIII	85.4	4:3	240	mixed	SQS	
XIV	85.4	4:3	96	fcc	Order (L1 ₂)	35.9
XV	80.6	4:3	72	fcc	SQS	
XVI	80.6	4:3	72	fcc	Order (L1 ₂)	
XVII	75	1:1	96	hcp	SQS	35.6
XVIII	75	1:1	96	fcc	SQS	
XIX	50	1:1	96	hcp	SQS	

参考文献

- [1] Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue, and T. Matsumoto, “Rapidly solidified powder metallurgy $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ alloys with excellent tensile yield strength above 600 MP”, *Mater. Trans.*, 42 (2001) 1172.
- [2] S. Iikubo, S. Hamamoto, and H. Ohtani, “Thermodynamic analysis of the Mg-RE-Zn (RE = Y, La) ternary hcp phase using the cluster variation Method”, *Mater. Trans.*, 54 (2013) 636.
- [3] H. Kimizuka, N. Fronzi, and S. Ogata, “Effect of alloying elements on in-plane ordering and disordering of solute clusters in Mg-based long-period stacking ordered structures: a first-principles analysis”, *Scr. Mater.*, 69 (2013) 594.
- [4] J. Saal and C. Wolverton, “Thermodynamic stability of Mg-based ternary longperiod stacking ordered structures, *Acta Mater.*, 68 (2014) 325.
- [5] A. Van de Walle and G. Ceder, “The effect of lattice vibrations on substitutional alloy thermodynamics”, *Rev. Mod. Phys.*, 74 (2002) 11.
- [6] A. Zunger, S.-H. Wei, L.G. Ferreira, and J.E. Bernard, “Special quasirandom structures”, *Phys. Rev. Lett.*, 65 (1990) 353.
- [7] K. Yuge, Modeling configurational energetics on multiple lattices through extended cluster expansion, *Phys. Rev. B*, 85 (2012) 144105.
- [8] K. Yuge, “Formalism to model stacking fault effects on surface phase stability in alloys”, *Phys. Rev. B*, 87 (2013) 024105.
- [9] K. Yuge, “Estimation of macroscopic physical property in disordered states: Special microscopic states approach”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 84 (2015) 084801.
- [10] K. Yuge, A. Seko, Y. Koyama, F. Oba, and I. Tanaka, “First-principles-based phase diagram of the cubic BNC ternary system”, *Phys. Rev. B*, 77 (2008) 094121.
- [11] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, and K. Schwarz, “Calculated thermal properties of metals”, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 790.
- [12] V. Ozolins, C. Wolverton, and A. Zunger, “First-principles theory of vibrational effects on the phase stability of Cu-Au compounds and alloys”, *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 5897 (R).
- [13] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals”, *Phys. Rev. B*, 47 (1993) 558 (R).

- [14] G. Kresse and J. Furthmuller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 11169.
- [15] G. Kresse and D. Joubert, “From ultra soft pseudo potentials to the projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B*, 59 (1999) 1758.
- [16] P.E. Blochl, “Projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 17953.
- [17] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865.
- [18] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Phys.Rev. B*, 13 (1976) 5188.
- [19] M. Methfessel and A.T. Paxton, “High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals”, *Phys. Rev. B*, 40 (1989) 3616.
- [20] S.-Y. Ma, L.-M. Liu, and S.-Q. Wang, “The microstructure, stability, and elastic properties of 14H long-period stacking-ordered phase in Mg-Zn-Y alloys: a first-principles study”, *J. Mat. Sci.*, 49 (2014) 737.
- [21] M. Tane, H. Kimizuka, K. Hagihara, S. Suzuki, T. Mayama, T. Sekino, and Y. Nagai, “Effects of stacking sequence and short-range ordering of solute atoms on elastic properties of Mg-Zn-Y alloys with long-period stacking ordered structures”, *Acta Mater.*, 96 (2015) 170.
- [22] H. Okuda, T. Horiuchi, S. Hihumi, M. Yamasaki, Y. Kawamura, and S. Kimura, “Microstructural evolution of long-period stacking ordered structures in $\text{Mg}_{97}\text{Y}_2\text{Zn}_1$ alloys examined by in-situ small-angle x-ray scattering”, *Metall. Mater.Trans. A*, 45 (2014) 4780.

第3章

第一原理に基づく Mg 基合金中の短範囲規則度の定量評価

要旨

元素間相互作用に依存しない特殊な微視的状态の情報に基づき、長周期積層構造を有するMg基3元系合金の準安定不規則相中における短範囲規則度の体系的評価を行った。短範囲規則度から結晶格子中におけるRE-Zn (RE = Y, Er, Ho, Dy, Tb) およびGd-Alペアクラスターの存在確率を算出した。長周期積層構造を形成する系について、添加元素によるペアクラスター存在確率は増加傾向を示した。他方、LPSO構造を形成しないMg-La-Zn系においては、La-Znペアクラスターの存在確率は不規則相中のものに比して増加の傾向を示さなかった。このMg系三元合金の不規則相における短範囲規則度の傾向は、LPSO構造中における希土類元素と遷移金属元素で形成される特異なL1₂型クラスターとの間に強い相関があることが示された。

3.1 はじめに

前章において、長周期積層構造を有する Mg 基多元系合金の規則相の熱力学的安定性を、それと競合する不規則相の安定性を評価することで検証した。本

章では、Mg 基 3 元系合金中にみられる添加元素により形成される特異な構造の形成に関して考察をおこなう。LPSO 合金の形成に関しては以下に挙げるような実験および理論的アプローチがある。

実験に基づく先行研究では、透過電子顕微鏡や走査透過電子顕微鏡による観察から Mg-Gd-Al 系および Mg-Y-Zn 系に対して添加元素による $L1_2$ クラスターの形成が報告されている[1][2]。Mg-Y-Zn 系合金に対し、放射光を用いた昇温過程での組織のその場観察によると、この系は”hierarchical phase transformation”を起こすことで Mg-Y-Zn 合金中に LPSO 構造が生成されると述べられている。すなわち、Mg-Y-Zn 合金は、初段階においては添加元素により形成されるクラスターが構造中にランダムに分布し、降温に伴い、特定の距離を有する微細構造を形成、その後 Mg 母相を形成する hcp 積層に周期的な積層欠陥が導入される[3]。

他方、理論的アプローチでは、LPSO 構造のようなユニットセルに多くの原子を含む多元系合金の構造と物性を効率的に予測することは依然として困難である。多元系合金の物性は構成元素間の相互作用に依存するため、計算コストが高くなるからである。Kimizuka らは、効率的な多体間ポテンシャルモデルを構築し、Mg 中にある希薄溶質原子による $L1_2$ クラスターおよびクラスターの面内秩序形成をモンテカルロシミュレーションに基づき再現した[4][5]。ここでは溶質元素により形成されるクラスター間の斥力的相互作用が、クラスターの面内中心距離秩序の形成に大きく影響していると述べられている。ここで用いられている構造モデルは積層欠陥が導入されたモデルを用いており、積層欠陥の導入が溶質原子によるクラスター形成および LPSO 構造形成に与える影響が充分には考慮されていない。前節では SQS を用いて Mg-Y-Zn 合金の不規則相を表現し、種々の積層欠陥や組成を有する構造の熱力学的安定性を評価した。そこで得られた物性値は、取りうる全ての微視的状态の物性値の平均値でありこれは、高温極限での物性値に相当する。そのため、Mg 基合金の形成を明らかにするためには有限温度における安定性を議論することが重要となる。融点近傍における組織形成を議論する上で短距離秩序 (Short-range Order, SRO) [6][7]は重要なパラメータとなる。しかし、Mg 系 LPSO 構造のような、多数の原子を有する多元系合金の不規則相における SRO の包括的なアプローチはまだ行われていないのが現状である。

Yuge は格子についての情報によって構築することができる元素間相互作用に依存しない単一の特殊な微視的状态を構築した[8][9]. この特殊な微視的状态は, SRO を含む, 平衡状态でのマクロな物性を特徴付ける構造である. 本章ではこの特殊構造を Mg 基 3 元系合金へと適用し, 系の微視的状态の分布から得られた準安定不規則相の情報を基に, LPSO 構造を有する代表的な化合物である Mg-Y-Zn 系をはじめとする Mg 基 3 元系合金の SRO を包括的に議論し, LPSO 相中における $L1_2$ クラスタ形成やその面内規則化に対する積層欠陥導入の影響について新たな知見を得ることを目的とした.

3.2 計算方法

3.2.1 短範囲規則度およびクラスター存在確率の算出

14H や 18R などの長周期構造を有する LPSO 相の計算には一般に多数の原子が必要であり, それに対応した原子配置の数は膨大となり, それらの網羅的計算により系の物理量を評価することは困難である. ここでは結晶格子の情報を基に得られる合金の微視的状态分布から原子配置を表す相関関数やエネルギーに関する本質的な情報を持つ 2 つの特殊構造を抽出し, 取り得るすべての微視的状态に対する相関関数の特殊な平均を求めることで Mg 基合金中の各温度での SRO の評価を行った. 相関関数の統計平均 $\langle \xi \rangle_Z$ は次式により評価できる[8][9].

$$\langle \xi \rangle_Z = \langle \xi \rangle_1 - \sqrt{\frac{\pi}{2} \langle \xi \rangle_2} \cdot \frac{E_{\text{proc.}} - E_{\text{SQS}}}{k_B T}$$

ここで, $\langle \xi \rangle_n$ ($n=1, 2$) は ξ の n 次モーメント, すなわち平均と分散を表す.

3 元系に対する相関関数を表現するのに用いる基底は, 前章で用いた基底と同様である. またその値から規格化条件をあわせ, 構造に含まれる各種原子対の存在確率 p_{i-j} (i, j は元素種)を算出し, 理想値との比較を行った. p_{i-j} は以下の変換行列により, 相関関数から計算できる[10].

$$\begin{pmatrix} \Psi_{\alpha}^{11} \\ \Psi_{\alpha}^{12} \\ \Psi_{\alpha}^{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & -3 & 0 & \frac{3}{2} & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 1 & -2 & \frac{1}{2} & -2 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_{\text{Mg-Mg}} \\ p_{\text{Mg-Y}} \\ p_{\text{Mg-Zn}} \\ p_{\text{Y-Y}} \\ p_{\text{Y-Zn}} \\ p_{\text{Zn-Zn}} \end{pmatrix}$$

LPSO 構造の特徴として, Mg を母相とする hcp 積層に対する周期的積層欠陥の導入が挙げられる. 本研究では積層欠陥の導入が短範囲規則度に与える影響を評価するため, hcp 積層のみを有する構造に加え, 積層欠陥を導入した構造に対しても計算を行った. 計算に用いたモデルは Fig.1 に示した. A, B, C は fcc 構造に対する積層順序を示す記号である. 第一近接の位置に存在するペアクラスターは LPSO 構造中に観察される遷移金属元素および希土類元素で構成される $L1_2$ クラスターの形成に必要な要素である. ここでは, それら第一近接クラスターを fcc (111) 面内に存在するクラスターおよび (111) 面にまたがって存在する面間クラスターに区別することでの短範囲規則度をそれぞれ評価した. 希土類元素および遷移金属元素で構成されるペアクラスターが Mg 母相中のいずれの積層領域中に安定に固溶するかどうかを評価するため, mixed 構造中におけるペアクラスターの固溶エネルギーを評価した. RE-Zn (Gd-Al) クラスターを hcp, fcc, hcp と fcc の中間領域のそれぞれ配置し, 純 Mg の内部エネルギーと比較することで, 固溶エネルギーを算出した.

3.2.2 計算条件

第一原理計算には Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)(第2章[13][14])を用い, Mg 基合金多形の全エネルギー計算を行った. 計算を行った構造は Tabale.1 に示した. 計算は平面波基底 PAW 法 (第2章[15][16]) に基づき, ポテンシャルには GGA-PBE (第2章[17]) を用いた. カットオフエネルギーは 350eV として計算を行った. K-point サンプリングは $4 \times 4 \times 4$ とした(第2章[18]). スメアリングパラメータは 0.15eV とした (第2章[19]).

3.3 結果および考察

3.3.1 面間クラスター

Fig. 3 は Mg-Y-Zn, Mg-Gd-Al, Mg-La-Zn 系における $T = 1500\text{K}$ を基準とした Mg-Y-Zn 系の各種最近接ペアクラスターの存在確率の温度依存性である。はじめに面間における各種ペアクラスターの存在確率について考察する。Mg-Y-Zn 系および Mg-Gd-Al 系において、Y-Zn, Gd-Al の面内ペアクラスターの存在確率は増加している。このことは、両系において、Y (Gd) および Zn (Al) により L1_2 クラスターが形成されるという報告と一致する。さらに、積層欠陥を導入した後の Mg-Mg および Y-Zn (Gd-Al) クラスターの存在確率は、Zn-Zn クラスターに比して増大している。このことは面間方向に沿って Mg および RE-Zn (Gd-Al) 濃化相へと相分離する傾向とよく一致する。他の Mg-RE-Zn 系 (RE = Dy, Ho, Er, Tb) の場合、RE-Zn ペアクラスターの存在確率は同様の傾向を示した (Fig.4)。他方、LPSO 構造を形成しない Mg-La-Zn 系について、積層欠陥を導入した mixed 構造における La-Zn 面間ペアクラスターの確率は、 $T = 1500\text{K}$ における不規則相の値と比して大きな変化は見られなかった。RE-Zn (Gd-Al) ペアクラスターは、それら添加元素により形成される L1_2 クラスターを構築するため必要なクラスターであり、LPSO 構造を形成する系において、その存在確率は増加傾向を示すものと考えられる。このことから、不規則相における面間ペアクラスターは、LPSO 構造の形成と密接な関係があると考えられる。また、Mg-RE-Zn 合金はその形成プロセスの観点から Type1 および Type2 に分類される。Type1 は、LPSO 固相中の相形態 (RE = Y, Dy, Ho, Er) [11] [12] Type2 は、 α -Mg 固溶体から LPSO 相が析出する (RE = Tb) である [13]。RE-Zn ペアクラスターの存在確率は、形成過程の違いによらず同様の傾向を示したことから、LPSO 構造の形成プロセスの違いによる SRO に違いは生じないものと考えられる。

3.3.2 面内クラスター

次に、面内における各種ペアクラスターの存在確率について考える。Fig. 3

の上段に示すように、mixed 構造の Y-Zn および Gd-Al 面内ペアクラスターの存在確率は積層欠陥導入前の hcp 構造のものと比して減少した。LPSO 構造を形成する系において、これは LPSO 構造を形成する他の系についても同様であった。面間のときと同様、面内についてもこれらのペアクラスターは $L1_2$ クラスターを構築するため必要なクラスターであり、増加傾向を示すはずである。積層欠陥導入により添加元素によるペアクラスターの存在確率が、積層欠陥導入前に比して減少した理由について、mixed 構造を有する Mg 単相内の fcc 領域および hcp 領域に RE (Gd) と Zn (Al) のペアクラスターを配置した際の固溶エネルギーの観点から考える。fcc 領域へ面内クラスターを配置した際の固溶エネルギーは、hcp 領域に配置した際の固溶エネルギーより小さい値となった。これより、RE-Zn (Gd-Al) クラスターは、hcp 領域よりも fcc 領域でより安定であることがわかる。したがって、hcp 積層のみで構成される構造においては RE-Zn (Gd-Al) 面内クラスターが増加しているが、この傾向は mixed 構造上では反対になると考えられる。すなわち、積層欠陥を導入した後の hcp 領域での RE-Zn (Gd-Al) ペアクラスター存在確率は減少するものと考えられる。他方、固溶エネルギー評価の結果から mixed 構造上の fcc 領域では、RE-Zn (Gd-Al) 面内クラスターは安定化して存在すると考えられる。これより fcc 領域での RE-Zn のペアクラスター存在確率は、mixed 構造上では増加傾向を示すことになる。hcp 領域と fcc 領域における SRO の相反する傾向が重なり合うことで、mixed 構造において RE-Zn (Gd-Al) の SRO は積層欠陥導入前に比べて、減少する傾向を示したものと考えられる。前章において、積層欠陥導入により形成される hcp 領域と fcc 領域の異相界面エネルギーは、hcp および fcc 積層のみを有する構造の平均エネルギーよりも低くなり、界面エネルギー“負”のエネルギーを得るという、通常の合金系とは異なる傾向を示すことをみた。このように、hcp 領域への積層欠陥の導入は、安定化の効果だけでなく、規則相と競合する不規則相中の SRO の傾向に影響を与え、LPSO 構造の形成に不可欠な役割を果たすことがわかった。

3.4 結論

Mg 基 LPSO 構造の形成について、それと競合する不規則相中の短範囲規則

度の観点から議論を行った。hcp 領域への積層欠陥の導入に伴い、RE-Zn および Gd-Al ペアクラスターの構造中の存在確率が増加することがわかった。一方、LPSO 構造の形成報告のない La 系に関しては La-Zn ペアクラスターの増加は見られず、この不規則相中の RE-Zn クラスターに関する短範囲規則度の傾向が、LPSO 構造形成と密接に関連があることが示唆された。

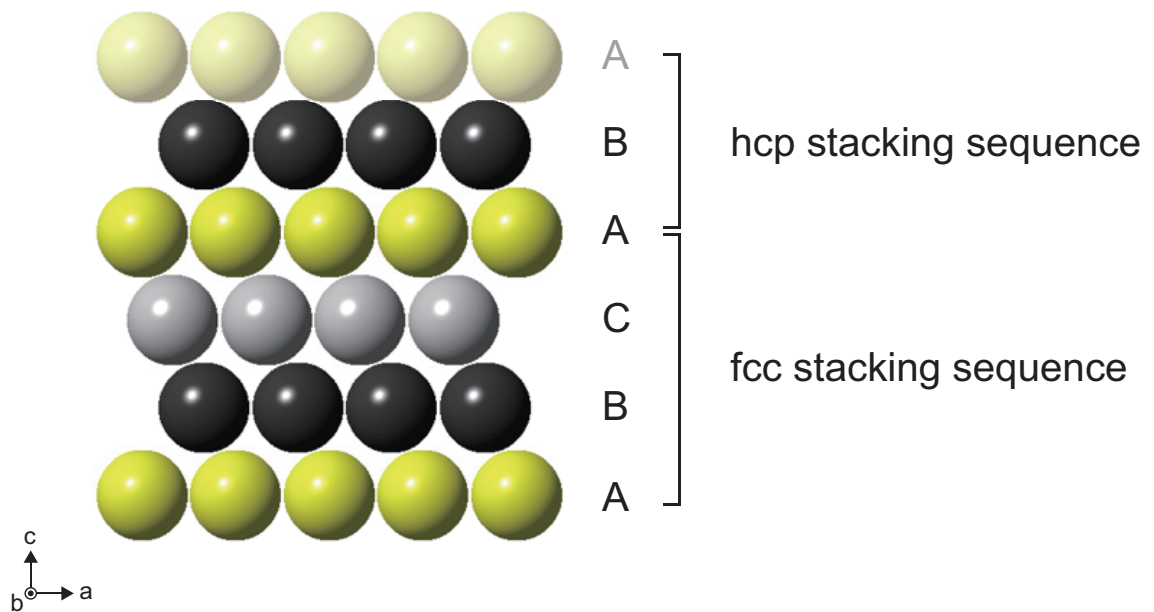


Fig. 1. Schematic illustration of an initial structure of “mixed” structure, which is introduced stacking fault into hcp stacking sequence. A, B and C are indices of stacking sequence for fcc structure.

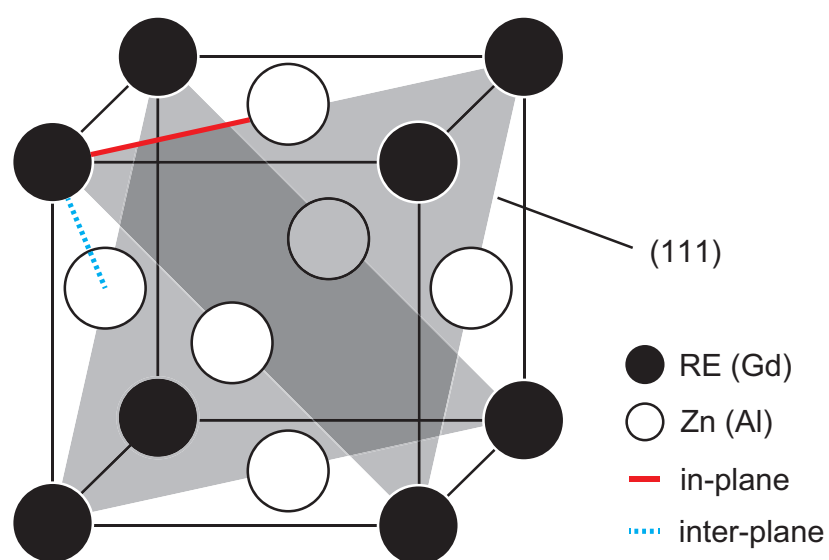


Fig. 2. Schematic illustration of L1₂ cluster consisted of RE(Gd) and Zn(Al). Black and White spheres represent RE (Gd) and Zn (Al) respectively. Translucence gray triangles are (111) planes for fcc structure. Red and blue lines represent in-plane and inter-plane cluster's bondings, respectively.

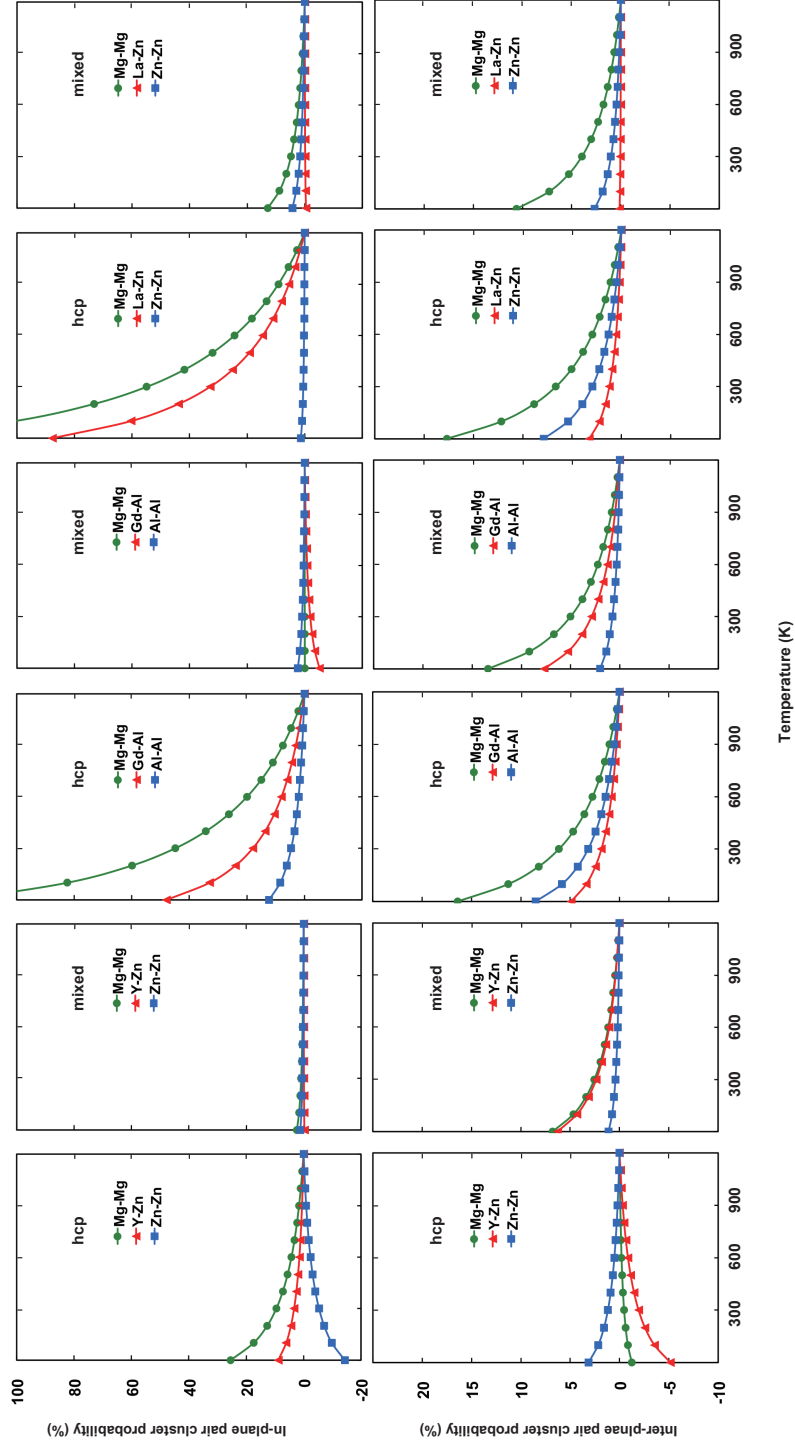


Fig. 3. Temperature dependence of SRO in Mg-RE-Zn (RE = Y, La) and Mg-Gd-Al system on (a) hcp and (b) mixed structure.

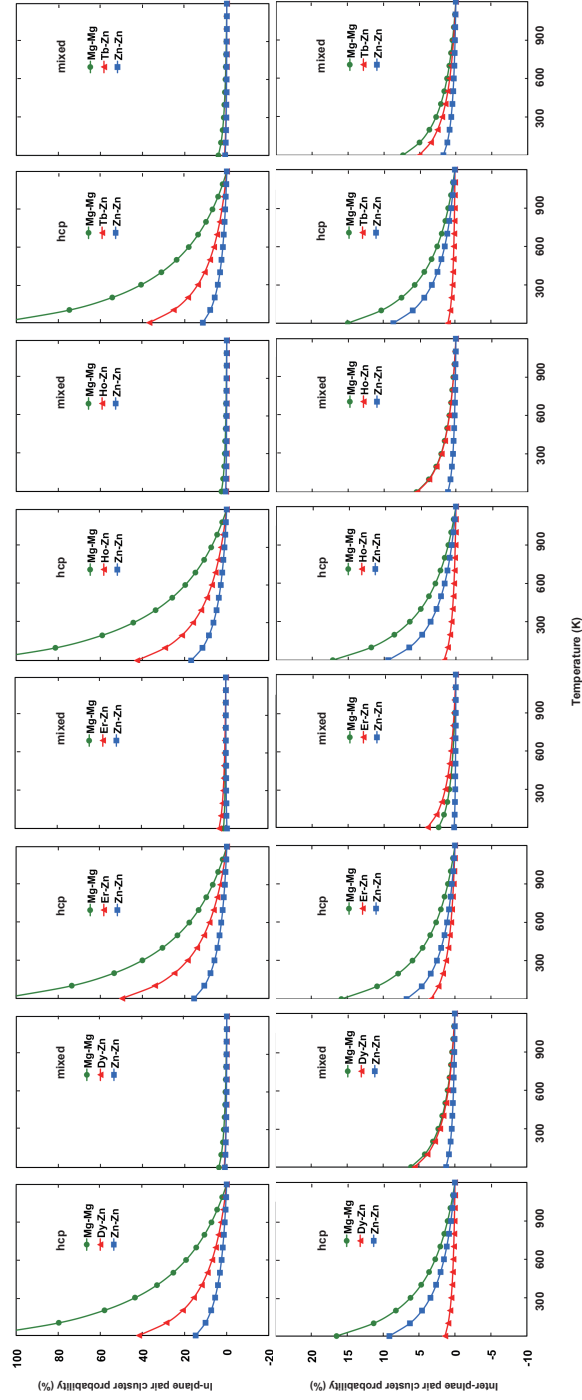


Fig. 4. Temperature dependence of SRO in Mg-RE-Zn (RE = Dy, Er, Ho, Tb) system on (a) hcp and (b) mixed structure..

参考文献

- [1] H. Yokobayashi, K. Kishida, H. Inui, M. Yamasaki, and Y. Kawamura, "Enrichment of Gd and Al atoms in the quadruple close packed planes and their in-plane long-range ordering in the long period stacking-ordered phase in the Mg–Al–Gd system." *Acta Materialia*, 59 19 (2011), 7287.
- [2] D. Egusa and E. Abe. "The structure of long period stacking/order Mg–Zn–RE phases with extended non-stoichiometry ranges." *Acta Materialia*, 60 (2012) 166.
- [3] H. Okuda, M. Yamasaki, Y. Kawamura, M. Tabuchi, and H. Kimizuka, "Nanoclusters first: a hierarchical phase transformation in a novel Mg alloy." *Scientific reports* 5 (2015).
- [4] H. Kimizuka and S. Ogata. "Predicting atomic arrangement of solute clusters in dilute Mg alloys" *Materials Research Letters*, 1(2013), 213.
- [5] H. Kimizuka, S. Kurokawa, A. Yamaguchi, A. Sakai, and S. Ogata, "Two-dimensional ordering of solute nanoclusters at a close-packed stacking fault: modeling and experimental analysis." *Scientific reports* 4 (2014).
- [6] W. L. Bragg and E. Williams, "The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys", *Proc. of the Royal Society of London. A*, 145 (1934) 699.
- [7] J. M. Cowley, "X-Ray measurement of order in single crystals of Cu_3Au ", *J. Appl. Phys.*, 21 (1950) 24.
- [8] K. Yuge, "Estimation of Macroscopic Physical Property in Disordered States: Special Microscopic States Approach", *J. Phys. Soc. Japan*, 84 (2015) 084801.
- [9] K. Yuge, "Equilibrium macroscopic structure revisited from spatial constraint", *J. Phys. Soc. Japan*, 85 (2016) 024802.
- [10] C. Wolverton and D. de Fontaine, "Cluster expansions of alloy energetics in ternary intermetallics", *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 8627.
- [11] T. Itoi, T. Seimiya, Y. Kawamura, and M. Hirohashi, "Long period stacking structures observed in $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ alloy", *Scripta Mater.*, 51 (2004) 107.

- [12] S. Yoshimoto, M. Yamasaki, and Y. Kawamura, “Microstructure and mechanical properties of extruded Mg-Zn-Y alloys with 14H long period ordered structure”, *Mater. trans.*, 47 (2006) 959.
- [13] M. Yamasaki, T. Anan, S. Yoshimoto, and Y. Kawamura, “Mechanical properties of warm-extruded Mg-Zn-Gd alloy with coherent 14H long periodic stacking ordered structure precipitate”, *Scripta Mater.*, 53 (2005) 799.

第 4 章

ケイ素鋼中の Fe K α 線の蛍光 X 線ケミカルシフト

要旨

純鉄およびケイ素鋼中の Fe K α 線の蛍光 X 線スペクトルの測定を行い、そのケミカルシフトと Fe の化学状態の関係について調べた。ケイ素鋼中の Fe K α 線には純鉄のそれと比してケミカルシフトは見られず、蛍光 X 線分析に基づく化学状態分析では Fe の化学状態に差異は見られなかった。ケイ素鋼中の Si 含有量と Fe K α 線のケミカルシフトとの関係について、Fe-O 間と Fe-Si 間の電荷移動量から考察を行った。また試料組成から考えられる Fe-Si 2 元系の原子配置についてモンテカルロシミュレーションに基づきモデルを構築した。Fe : Si = 1 : 4 の組成であれば Fe K α 線にシフトが生じると考えられるが、このような Si-rich な Fe-Si 化合物中での高精度な Fe K α 線スペクトル測定は困難であり、化合物中における Fe の化学状態のわずかな差異を識別するためには Si 元素側の化学状態分析を行うべきであることがわかった。

4.1 はじめに

鉄は酸化鉄・シアン化合物など種々の元素と化合物を形成し、化合物中での鉄の原子価状態や配位数、結合の対称性などを考慮すればその化学状態は様々である。鉄化合物の配位子の種類や結合対称性の差異は、その溶解性・酸化還元性の違いとしてあらわれることから[1]、鉄化合物の微視的化学状態の差異を分析することは、工業面においても重要である。

多様な化合物の化学状態分析において、元素間での電荷移動についての知見を得ることは重要である[2]。当グループでは今までに、酸化鉄の電子状態に関する理論計算[1][3]、ケイ素化合物中のSi K α 線[4]、Mg₂Si中のSi K α 線のスペクトル測定[5]を行い、それらのケミカルシフトと電荷移動の関係に関して論じてきた。Kawai [3]らによる報告ではFeO、Fe₂O₃の電子状態の違いによっては蛍光X線スペクトルに違いは現れず、内殻空孔を発生させて化学状態を測定する分析手法ではこれらの微妙な化学状態を区別することは本質的に不可能であるという結論を得た。Liu [4]らによる報告ではFe-3wt% Siのケイ素鋼を用いてSi K α 線測定を行い、Fe-Si間での電荷移動量とケミカルシフトとの関係を明らかにした。

本研究では、純鉄およびケイ素鋼中のFe K α 線の蛍光X線スペクトル測定およびモンテカルロシミュレーションに基づくケイ素化合物の構造モデルの構築を行った。また先行研究で得られているFe-O間およびFe-Si間での電荷移動量の情報を基に、ケイ素鋼中のSi含有量とFe K α 線のケミカルシフトとの関係についての考察を行った。

4.2 実験およびシミュレーション手法

純鉄およびケイ素鋼中のFe K α 線の蛍光X線スペクトル測定を行った。測定装置は高分解能二結晶蛍光X線分析装置 (Rigaku) を用いた[6]。X線管球の電圧及び電流は25keV, 5 mA とし、分光結晶にはGe (111)を用いた。測定間隔は $\Delta(2\theta) = 5 \times 10^{-4}$ 度、1ch あたり10秒で測定を行った。試料に用いたケイ素鋼の組成はFe-3wt% Si [4]である。得られたデータはSavitzky-Golay 法により2次7点で10回スムージングを行い、スペクトルのピーク位置はスムージング後のデータの最大強度の9/10強度の2点の中間の値とした。ケミカルシフトはスペクトルのピーク位置の差として計算した。Fe-Si 2元系における構造中のFe-Fe, Fe-Si, Si-Si

ペアクラスターの存在確率を算出し、結晶格子にランダムにFe, Si 原子を配置した構造をモンテカルロシミュレーションに基づき探索した。Fe-Fe, Fe-Si, Si-Si ペアクラスターの存在確率は、Fe の組成を x としてそれぞれ x^2 , $2x(1-x)$, $(1-x)^2$ と計算できる。原子を結晶格子にランダムに配置した構造はspecial quasirandom structure (SQS) [7]に基づき表現した。SQS ではクラスター展開法 [8]で用いられるものと同様の相関関数と呼ばれる基底関数によりランダムな原子配置を表現する。SQS の構築では、A-B 2 元系においてA 原子を+1, B 原子を-1 という変数で表現し、A 原子の組成をとしたとき、2 体クラスターの相関関数が元素種によらずとあらわされることを用いた。ここではA=Fe とした。本研究では最近接から第4近接までの2 体クラスター、最近接クラスターで構成される3体クラスターおよび4体クラスターを指定し、各クラスターの相関関数が理想値に近づくようにモンテカルロシミュレーションを行い、条件を満たす構造を探索しモデルの構築を行った。Fe-3wt% Si [3]を原子数比に換算するとFe : Si = 16 : 1 となる。ケイ素鋼を合金と仮定して、結晶格子はBCCのユニットセルを各辺2倍した格子とし、組成をFe : Si = 15 : 1 としてSQSを構築した。

4.3 結果

Fig. 1 に純鉄およびケイ素鋼のFe K α 線測定スペクトルを示す。実線は Savitzky-Golay法によりスムージングを行ったものである。スムージングした曲線のピーク位置を比較してケイ素鋼中のFe K α 線のケミカルシフトの有無を確認した結果、純鉄のものと比してケイ素鋼中のFe K α 線のピークは0.000°であり、ケイ素鋼中のFe K α 線にはケミカルシフトはみられなかった。Fig. 2にFe : Si = 15 : 1 のSQS を、Table 1 に相関関数の理想値とシミュレーションにより得られたSQS の相関関数の値を有効数字6 桁として示した。この構造に含まれる最近接ペアクラスターのうち異種原子ペアクラスターの存在確率は約12%である。相関関数の理想値とシミュレーションで得られた相関関数の値の差は、相関関数の配位空間内での分布の標準偏差に比して十分に小さく、得られた構造はSQSとして妥当であると考えられる。この程度の割合の異種原子ペアクラスター

ーが構造中に含まれる場合においては、蛍光X線分析に基づく化学状態分析ではその結合状態・電子状態の差異は見られなかったことになる。

4.4 考察

純鉄とケイ素鋼のFe K α 線測定の結果、これら2つのスペクトルにシフトは見られなかった。またFe : Si = 15 : 1 の場合、格子中に含まれる異種原子ペアクラスターの存在確率は約12%となった。ケイ素鋼のFe K α 線にケミカルシフトが起こらなかった原因として (i) FeとSi間での電荷移動、(ii) ケイ素鋼中のFeの隣接サイトをSiが占有する確率が小さいこと、の2点が考えられる。

(i) の影響について、酸化鉄に関する先行研究[3]との関係から考察する。酸化鉄に関する蛍光X 線スペクトル測定において、Fe とFeO では蛍光X 線スペクトルに形状の変化が見られ、他方FeO とFe₂O₃ ではその変化が見られなかったことが確認されている。このことをFe-O間の電荷移動との関係から考える。

Fe(II)とFe(III)を、内殻電子を励起する分光法で分析する場合、Fe の1s 軌道に空孔が生じ、Oの2p軌道の電子がFeの3d軌道にFe(II)の場合1 つ、Fe(III)の場合2 つ移動する。この電荷移動の影響により基底状態ではそれぞれ異なっていたFe(II)とFe(III)の有効電荷が、1s 軌道励起状態において等しくなる。すなわち酸化鉄に関しては電荷移動の影響により、Fe(II)とFe(III)には蛍光X 線スペクトルに差が現れないことになる。このような電荷移動がFe-Si 化合物中でも起こり、励起状態での電子状態が等しくなることでスペクトルに変化が現れなかったと考えられる。次に (i) に対する (ii) の影響、すなわちFe-Si 間での電荷移動量とFe の隣接サイトにおけるSi の存在確率との関係について考える。先行研究においてFeSi、FeSi₂ のSi 1原子あたりの有効電荷はそれぞれ0.56, 0.50 と計算されている[4]。他方酸化鉄の先行研究において、Fe とFeO ではFe K α 線にシフトが見られ、FeO とFe₂O₃ の場合にはスペクトルに変化が見られなかったことが確認されている[3]。このことからFe の形式酸化数が+2 変化する電荷移動が生じるとFe の化学状態の変化が蛍光X 線スペクトルに反映されると仮定し、これをSi 1 原子あたりの有効電荷の計算結果とあわせると、原子数比にしてFe の4 倍から5 倍のSi が含まれるケイ素鋼であればFe の形式酸化数が+2 変化する電荷移動が生じると考えられる。またFe : Si = 1 : 4 の場合、格子中に含まれる異種原子ペアクラスターの存在確率は32 %となる。この組成においても

Fe : Si = 15 : 1 の場合と同様にSQSを構築し、それらのSQSについて電子状態計算を行うことで、1s 軌道励起状態におけるFe の電子状態に差異が生じるものと考えられる。ただしFe : Si = 1 : 4 という高い割合でSi が含まれるケイ素鋼の場合、Fe K α 線の強度が弱くなるため、高い精度での蛍光X 線測定は困難である。これらのことからFe に微量量のSi を加えた際のケイ素鋼中の鉄の化学状態のわずかな変化を捉えるためには、Fe ではなくSi の化学状態分析を行うべきであることが結論できる。

4.5 結論

純鉄およびケイ素鋼中の蛍光X 線分析によるFe K α 線のスペクトル測定を行った。スペクトル測定の結果、純鉄と比してケイ素鋼中のFe K α 線にケミカルシフトは見られなかった。酸化鉄、鉄シリサイド中でのFe の有効電荷と電荷移動量から、原子組成にしてFe : Si = 1 : 4 の化合物であればFe K α 線にケミカルシフトが生じると考えられる。しかしこの場合、観測されるFe K α 線の強度はSi に対して1/4 となり高精度でのスペクトル測定は困難である。このことから内殻電子を励起する分光法に基づきFe-Si 化合物中でのFe の化学状態のわずかな差異を識別することは困難であり、化合物中における原子価数の違いを捉えるためにはSi 元素側の化学状態分析を行うべきであることが結論できる。今後、原子間距離や結合の対称性など微小な差異を考慮したモデル構築を行い、より詳細な鉄化合物の化学状態分析につなげる。

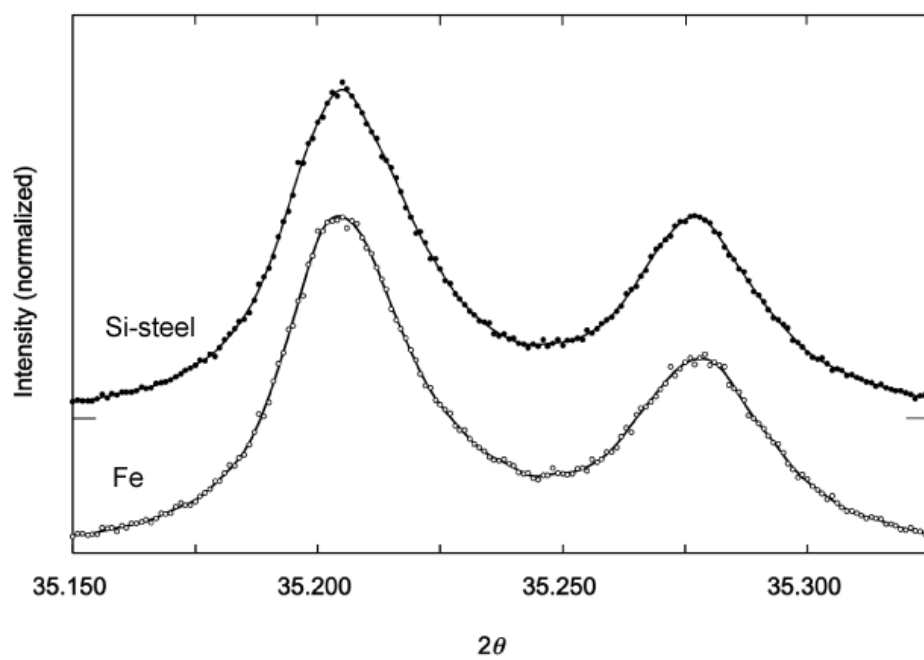


Fig.1 The Fe K α x-ray fluorescence spectra of Fe and Si-steel. Dot: the raw experimental data. Solid line: after Savitzky-Golay smoothing.

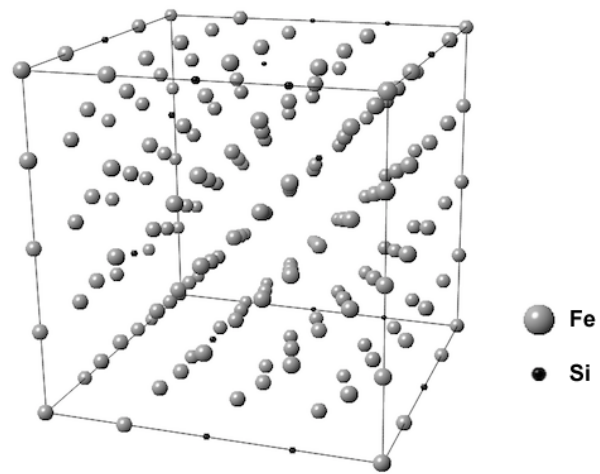


Fig.2 An SQS obtained using Monte Carlo simulation

Table 1 Ideal and simulated values of correlation functions of each cluster. p NN ($p = 1, 2, 3, 4$) denotes 1st, 2nd, 3rd, 4th nearest neighbor (NN) pair cluster respectively

Cluster index	Ideal correlation function	Obtained correlation function
1 NN	0.765625	0.765625
2 NN	0.765625	0.760417
3 NN	0.765625	0.765625
4 NN	0.765625	0.765625
Triplet	0.669922	0.666667
Quadruplet	0.586182	0.583333

参考文献

- [1] 河合潤, 田中亮平, 弓削是貴, 今宿晋: 鉄酸化物の共有結合性・溶解度・還元性の電子状態計算に基づく解釈, 金属, 85, No.10, 49–56, アグネ技術センター (2015).
- [2] M. Lenglet, “X-ray $K\beta$ emission spectra of 3d transition metal oxides in various oxidation states. Correlation with electronic configuration”, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 34 (1997) 405.
- [3] J. Kawai, C. Suzuki, H. Adachi, T. Konishi, and Y. Gohshi, “Charge-transfer effect on the line width of Fe $K\alpha$ x-ray fluorescence spectra”, Phys. Rev. B, 50 (1994) 11347.
- [4] Z.-L.Liu, S. Sugata, K. Yuge, M. Nagasono, K. Tanaka and J. Kawai: “Correlation between chemical shift of Si $K\alpha$ lines and the effective charge on the Si atom and its application in the Fe-Si binary system”, Phys. Rev. B, 69 (2004) 035106.
- [5] H. Ishii, S. Matsuo, P. Karimov, K. Tanaka and J. Kawai, “Effective charge on silicon atom in the metal silicides Mg_2Si and $CaSi$ ”, Phys. Rev. B, 71 (2005) 205202.
- [6] Y. Gohshi, H. Kamada, K. Kohra, T. Utaka, and T. Arai, “Wide Range Two-crystal Vacuum X-ray Spectrometer for Chemical State Analysis”, Appl. Spectrosc., 36 (1982) 171.
- [7] A. Zunger, S-H. Wei, L. G. Ferreira and J. E. Bernard, “Special quasirandom structure”, Phys.Rev. Lett., 65 (1990) 353.
- [8] J. M. Sanchez, F. Ducastelle, and D. Gratias, “Generalized cluster description of multicomponent systems”, Physica A, 128 (1984) 334.

第5章

合金表面における微量元素の定量分析精度とサンプリング数の関係

要旨

走査トンネル顕微鏡などの原子分解能を有する表面顕微鏡を用いた分析における微量元素の検出下限を，サンプリング量と試料濃度の関係に基づき明らかにした．原子分解能を有する表面顕微鏡を用いた場合であっても，表面に存在する微量不純物元素の濃度を高精度に測定するためには，試料濃度に応じて多くのサンプリング原子を必要とすることを明らかにした．

5.1 はじめに

走査トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscope, STM）や原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope, AFM）などの走査型プローブ顕微鏡（Scanning Probe Microscope, SPM）は，原子分解能を有しており単一の原子を観測することができる．しかし実際の分析では，ppm濃度の試料に対しても，高精度定量分析することができない．Siウェハ上に他元素が数100ppmの濃度までドーパされた試料表面を観察すると，SPM像中のドーパント原子を全く観測することができない．本研究の目的のひとつは，この理由を明らかにすることである．全反射蛍光X線分光法（Total Reflection X-ray Fluorescence,

TXRF) は、 1cm^2 で 10^9 原子に相当する遷移金属元素の数ピコグラムまで検出限界を達成した元素分析法である。我々は、濃度が 1cm^2 の 10^9 個の原子の場合、STMを用いてドーパント原子を見つけることは不可能であることを経験的に知っている。本章の目的は、この経験の理論的根拠を明らかにすることである。本章のもうひとつの目的は、誘導結合プラズマ原子発光分光法 (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) を用いた分析の定量精度とサンプリング量の関係を知ることである。様々な単一元素の混合物である粉末試料を採取する場合、対象とする元素を必要とされる分析精度を得るためには何グラムの試料が必要であるか、このような数値シミュレーションは非常に簡便ではあるが、多くの時間を要するため、今までにシミュレーションに基づく十分な議論は行われてこなかった。サンプリング量またはプローブ領域および元素の均質性に関連する研究として以下のものが挙げられる。Hoornaertらは電子プローブX線マイクロアナリシス (Electron Probe Micro Analysis, EPMA) を用いて参照試料の粉末サンプルの均質性を評価した[1]。そこではKolmogorov-Smirnov統計を赤池情報基準 (Akaike Information Criteria, AIC) と組み合わせて解析が行われた。Roらは、Hoornaertらの手法を拡張し、単粒子EPMA分析に対して適用した[2]。BorkhodoevはPottsらの方程式を適用したEPMAを用いることで、ミネラル相の均一性を評価した[3] [4]。Marquesらは粒子線誘起X線放出法 (Particle Induced X-ray Emission, PIXE) ならびに機器中性子放射化分析 (Instrumental Neutron Activation Analysis, INAA) の粒度と均質性との関係を研究した[5]。

本章では簡便なモンテカルロシミュレーションによって、微量元素を含む試料の定量分析精度についてサンプリング原子数との関係を調べた。

5.2 シミュレーション方法

一定量の不純物元素を含むサンプルに対し、その仕込み量を正確に定量するにはどのくらいのサンプリング原子数が必要となるのか、その関係を調べるためモンテカルロシミュレーションを行った。ここでは以下のアルゴリズムに基づきシミュレーションを行った。はじめに、一定数の一様乱数を発生させる。乱数の発生個数はサンプリング原子数の相当する。次に発生させた乱数がある

決められた値の範囲内に存在するかどうかを判定する．値の範囲は不純物の仕込み量に相当する．

サンプリング原子数を決定する際に用いる乱数について、今回のような希薄不純物元素検出のような希少事象のシミュレーションを行う場合、0 から 1 の間に存在するような実数の一様乱数を使うことは好ましくない．それは例えば ppm オーダーで正しい結果を得るには、発生させる乱数範囲を $1/10000000$ のメッシュで区切ったときに出現確率が全て等しいことが要請される．しかし、実数の一様乱数にはここまでの乱数発生等の確率性は保証されていないからである．そこでここでは、実数の一様乱数を用いる代わりに、整数の一様乱数を利用する． X ppm の濃度を有する試料についてのシミュレーションであれば、サンプリング原子数 T のうち、0 から $X \times T - 1$ の範囲の整数が現れた回数 T_X をカウントし、 T_X/T をその試行での測定された濃度とする．同じ試行を 10 回繰り返して、それぞれの平均と分散を求め、シミュレーションで得られた結果を不純物仕込み量と T_X/T を比較することでサンプリング量と分析精度の関係を評価した．不純物仕込み量は 50ppb, 500ppb, 49ppm, 50ppm, 500ppm, and 50% としてシミュレーションを行った．

5.3 結果および考察

Fig.1は、50%の不純物が含まれるサンプルのシミュレーション結果である．表面不純物原子の良好な測定値を得るには、 10^3 個の原子をサンプリングすれば充分であることがわかる．他方、Fig.2に示された50ppmの希薄サンプルでは、10回の試行の平均濃度の仕込み量との差を、平均濃度に対する標準偏差の比の1%以内にするためには、 10^8 個の原子をサンプリングする必要がある．Fig.3は、50%と50ppmの不純物濃度を有するサンプルの1回の試行をそれぞれ取り出した結果を示したものである． 10^7 個の原子が50 ppmのサンプルからサンプリングされた場合、その測定精度は50%のサンプルのそれに相当することがわかる．

次に、近い不純物濃度を有する2つの希薄溶液を正確に区別するために必要なサンプリング量について考える．Fig.4は、50ppmと49ppmの不純物濃度を有するサンプルに対するシミュレーション結果である． 10^8 個未満の原子を

サンプリングした場合、各々の測定濃度の標準偏差は1ppmより大きくなる。すなわち、 10^8 個未満の原子を測定しても、これらの希薄な濃度を有する試料を互いに区別することができない。49ppmの不純物濃度を有する試料を50ppmのものと区別するためには、少なくとも 10^9 個の原子をサンプリングする必要があることがわかる。

Fig.5は、不純物仕込み量に対する、測定濃度の平均値と標準偏差の比の関係を示したものである。例えば50ppbの不純物濃度を有する試料について、 10^8 個のサンプリングでは 42 ± 18 ppb、 10^9 個では 50 ± 8 ppb、 10^{10} 個では 50 ± 2 ppb、 10^{11} 個では 50.0 ± 0.6 ppb、 10^{12} 個では 50.0 ± 0.2 ppb となった。 10^6 個以下のサンプリングでは不純物原子は検出されず、STM では発見できないことになる。高精度定量分析手法として、STMのような原子分解能を持つ顕微鏡を用いることは多い。そのような単一原子を観察することができる顕微鏡を用いた場合であっても、試料濃度に応じて多くの原子をサンプリングする必要があることがわかる。しかし、測定時間を考慮すると、このような多数の表面原子をSTMでスキャンすることは実際の測定では困難となる。Kurokawaら[7] はSTMを用いてAs原子が 5×10^{19} 原子/ cm^3 ドーパされた水素終端化Siの(111)表面を観察した。STMは第2層までのAs原子を観測可能であり、 $60\text{nm} \times 60\text{nm}$ のスキャン領域で20～30個のAs原子を観測することができると仮定した。この走査面積は、上面の28000個のシリコン原子に相当する。Si原子密度は 5.0×10^{22} 原子/ cm^3 であり、 7.8 原子/ nm^2 と換算できる。このことから、56個のAs原子が不純物として検出されるべきである。しかし、実際に観測されたAs原子の数は上記の56個の原子の $1/3 \sim 1/2$ であり、誤差は2～3倍である。これは、50ppmの試料から 10^4 個の原子をサンプリングすることと同等であり、上記の50ppmの不純物濃度を有する試料の測定シミュレーションの結果と照らし合わせると、正確な測定を行うためには、測定原子数が充分でないことがわかる。

5.4 結論

原子分解能を有する表面顕微鏡を用いた分析における微量元素の検出下限を明らかにするため、サンプリング量と試料濃度の関係に基づきモンテカルロシミ

ュレーションを行った。原子分解能を有する表面顕微鏡を用いた場合であっても、表面に存在する微量不純物元素の濃度を高精度に測定するためには、試料濃度に応じて多くのサンプリング原子を必要とすることを明らかにした。近い不純物濃度を有する2つの希薄溶液を正確に区別するために必要なサンプリング量についても検討を行い、適切なサンプリング量を決定することができた。

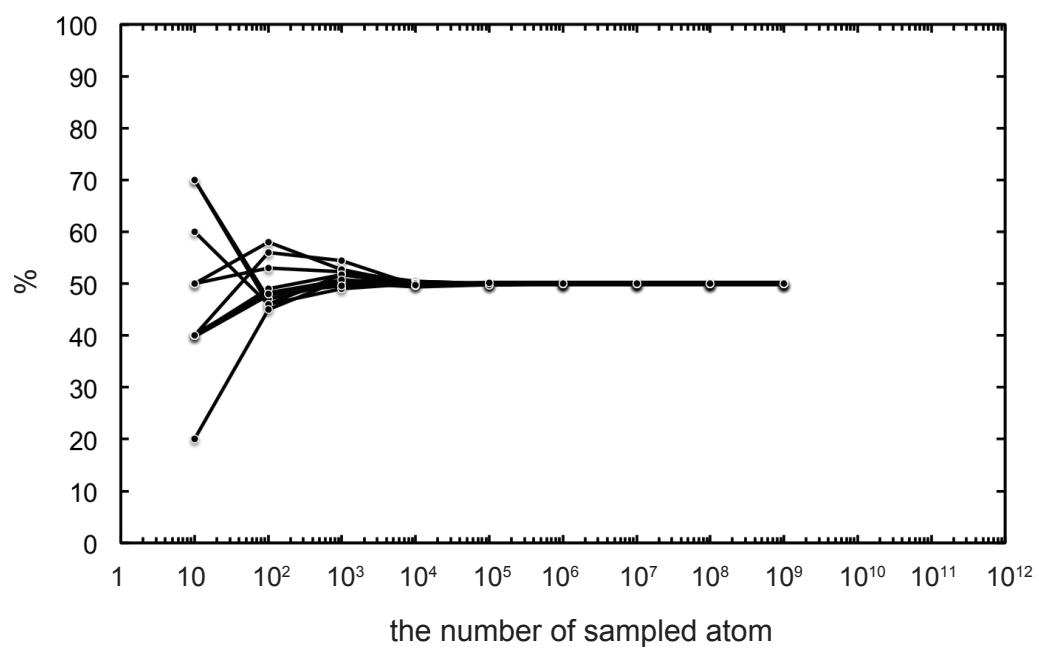


Fig.1 Sampling simulation of the analysis of impurity surface atom, whose concentration is 50%.

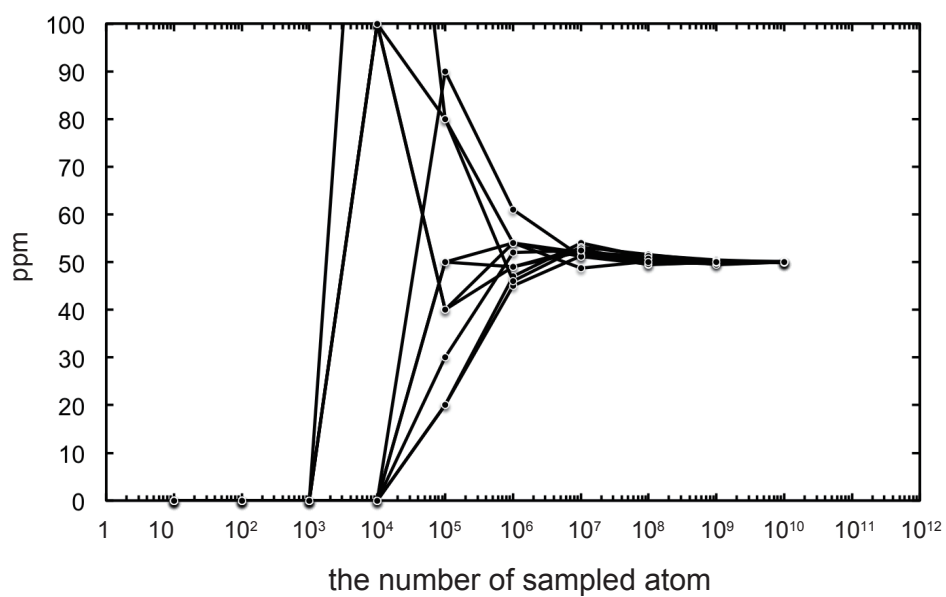


Fig.2 Sampling simulation of the analysis of impurity surface atom, whose concentration is 50ppm.

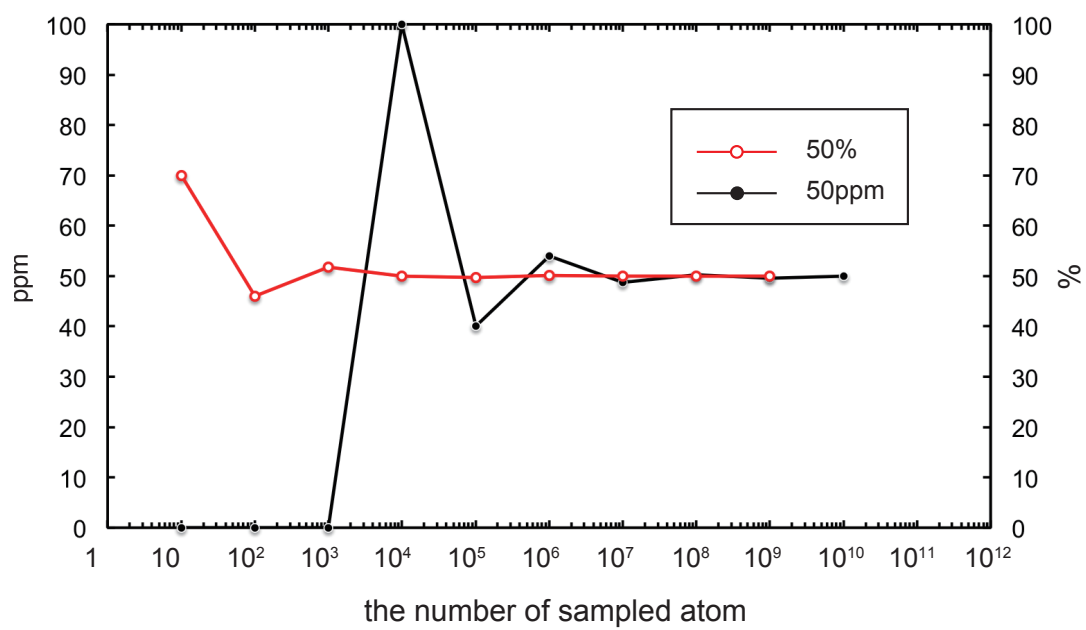


Fig.3 The comparison of sampling simulation of 50 ppm and 50 % samples.

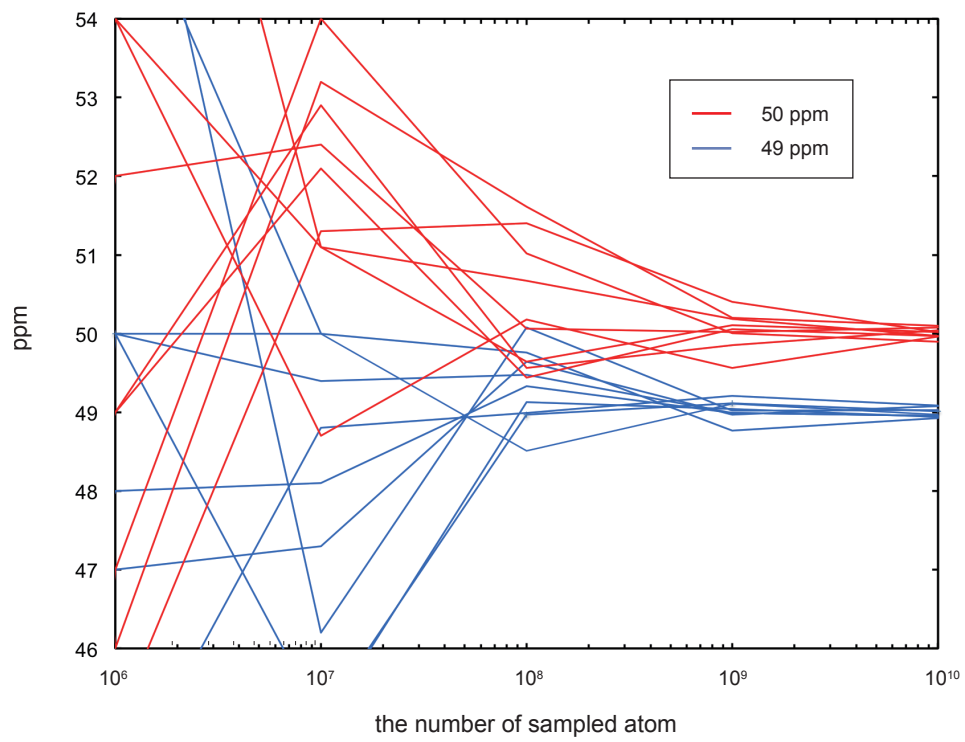


Fig.4 Sampling simulation of the analysis of impurity surface atom . Red line is for 50 ppm and blue line is for 49 ppm sample, respectively.

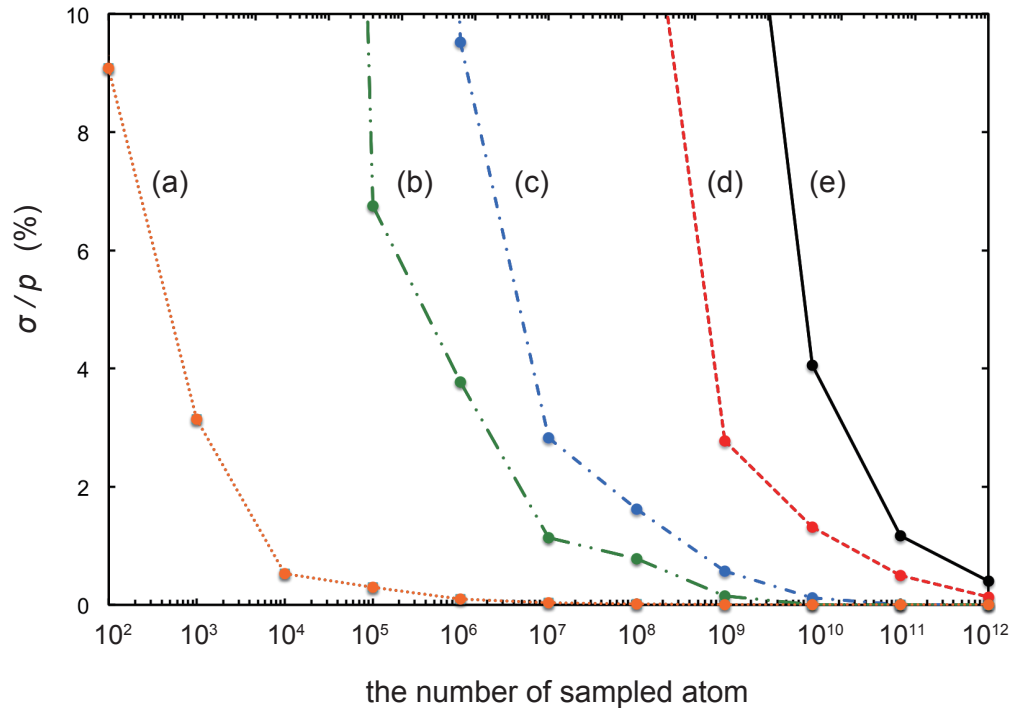


Fig.5 The dependence of the ratio of standard deviation to average value of the sampling simulations on each concentration: (a)50% (b) 500ppm (c) 50ppm (d) 500ppb (e) 50ppb. σ and p denote the standard deviation and the average value of each sampling simulation, respectively.

参考文献

- [1] S. Hoornaert, B. Treiger, V. Valkovic, and R. Van Grieken, “Electron probe X-ray microanalysis for assessment of homogeneity of candidate reference materials at nanogram level”, *Mikrochim. Acta*, 128 (1998) 207.
- [2] C.-U. Ro, S. Hoornaert, and R. Van Grieken, “Assessment of homogeneity of candidate reference material at the nanogram level and investigation on representativeness of single particle analysis using electron probe X-ray microanalysis”, *Anal. Chim. Acta*, 389 (1999) 151.
- [3] V. Ya. Borkhodoev, “Assessment of reference samples homogeneity in electron microprobe analysis”, *X-Ray Spectrom.* 39 (2010) 28.
- [4] P. J. Potts, A. G. Tindle, M. C. Isaacs, “On the precision of electron microprobe data; a new test for the homogeneity of mineral standards”, *Am. Mineral.*, 68 (1983) 1237.
- [5] A.P. Marques, M.C. Freitas, H.Th. Wolterbeek, T.G. Verburg, and J.J.M. De Goeij, “Grain-size effects on PIXE and INAA analysis of IAEA-336 lichen reference material”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 255 (2007) 380
- [6] K. Gysels and R. Van Grieken, “Field evaluation of a wind tunnel-impactor system for sampling ambient aerosols”, *J. Aerosol Sci.* 30 (1999) 639.
- [7] S. Kurokawa, T. Takei, and A. Sakai, “A search for subsurface dopants on hydrogen-terminated Si(111) surfaces”, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 42, (2003) 4655.

第 6 章

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置における擬ピーク

要旨

サムピーク、エスケープピーク、および散乱ピークは、エネルギー分散型 X 線分光分析において偽のピークとみなされ測定精度に影響を与える。これら偽ピークは不純物または微量元素によるピークと区別する必要がある。この偽ピークの強度と主ピーク強度との間の関係について確率論に基づき解析をおこない、モンテカルロシミュレーションにより検証した。偽ピーク強度は検出器の時間分解能および入射 X 線強度の関数としてあらわされることがわかった。

6.1 はじめに

蛍光 X 線分析や SEM-EDX 分析の測定スペクトルにおいて、サムピークは頻繁に観測される。2 つの光子が同時に X 線検出器内に入射したとき、回路は 2 つの光子を区別することはできず、それらを一つのパルスとして検出する。ピークは 2 つの光子のエネルギーを足し合わせた場所に観測される。このように観測されるピークをサムピークと呼ぶ。サムピークの強度は検出器に捉えられる光子の数に比例して増大する。エスケープピークは EDX 測定において観測されるピークである。X 線の光子がシリコン検出器と相互作用すると、いくつかの Si 原子を励起して検出器内で特性 X 線が発生する。この特性 X 線が、試料由来の蛍光 X 線の代わりに検出器から出射されると、X 線スペクトル内に、 $\text{SiK}\alpha$

線分だけエネルギーの低い X 線スペクトルが観測される。エスケープピークの強度は、検出器の形状・サイズ・配置に依存する。散乱ピークは大きな単結晶由来の X 線が散乱されたとき観測される。従って、大きな単結晶を用いるときは注意が必要である。散乱ピークはキャピラリー導波路を用いたときにも観測されうる。そのためマイクロサイズの試料を対象とした定量分析は困難となる。

サムピーク・エスケープピーク・散乱ピーク、これら 3 つのピーク強度は時として非常に大きくなり、そのためエネルギー分散蛍光 X 線分析においては特に注意を払う必要がある。ラマン散乱[1]やオージェサテライト[2][3]に関しては以前から指摘されているが、これら 3 つのピーク強度はそれらに比して 3 桁ほど大きい。

Pb L α 線(10.55 keV)は As K α 線 (10.54 keV) とピーク位置が重複し、鉛とヒ素の混合物を測定するとき、Pb L β 線(12.61 keV)を代用する。しかし、Pb L β 線のエネルギーは Fe K α 線(6.40 keV)のエネルギーの約 2 倍であり、Fe K α 線のサムピークは Pb L β 線と重複することになる。従って、土壌堆積物測定のような、鉄のマトリックス中の微量の鉛やヒ素の高精度定量分析を行うことは極めて困難となる。試料の高精度定量測定のためには、鉄のサムピークを除去するためにカウント率を意図的に抑えるべきである。JIS 規格[4]において、エネルギー分散蛍光 X 線分析装置を用いた測定の場合、鉄のサムピーク強度は鉄の主ピークの 1000 分の 1 以下であるべきと記載されている[5]。

サムピークは X 線分析の定量精度に大きな影響を及ぼすが、サムピークの基礎についての議論は充分ではない。Knoll は、“有効幅が $5\mu\text{m}$ のパルスを $20,000\text{s}^{-1}$ 発生させた場合、90.5%のパルスは有効幅以上の間隔をもつ。しかし、パイルアップが起こると 2 つのパルスは作用して、81%のみのパルスがパイルアップを逃れ、正確に観測される”と述べている[6]。また Amekura らは、X 線スペクトルにおける弱ピークを観測し、それらのピーク強度は入射 X 線強度によって変化することを明らかにした[7]。0 次のピーク、すなわちパイルアップせずに観測されるピークは入射 X 線強度に比例し、1 次のピーク(2 つのパルスがパイルアップしたもの)強度は 2 乗に比例すると述べている。

実際の蛍光 X 線分析において、鉄のような主元素のサムピークはヒ素や鉛のような微量の有害元素と相互作用する。ゆえに、サムピーク強度を分解能や計数率の関数として求めることは重要となる。本章では、エネルギー分散型蛍光

X線分析において観測されるサムピークの強度をあらわす式を装置分解能とフォトンカウント数の関数として求め、その有効性を計算機シミュレーションに基づき検証した。

6.2 EDX による測定スペクトル

本節では、測定スペクトル中に現れる偽ピークを、いくつかの実例をみることで確認する。Fig.1 に Ge 単結晶の XRF スペクトルを示す。測定は Horiba XGT 7200 により、Rh アノード X 線管、2 本の単細管 X 線導波路（スポットサイズ $1.2\mu\text{m}$ と $50\mu\text{m}$ ）、SDD 検出器を用いて行われた[8]。X 線管電圧および電流はそれぞれ (a) 15kV, $380\mu\text{A}$, (b) 50kV, $15\mu\text{A}$ に設定し、測定時間は 600s である。Fig.1 には多くの散乱ピークが観測され、(a)において散乱ピークと $\text{GeK}\alpha$ （例えば、 $\text{GeK}\alpha + \text{DP1}$ ）線によるサムピークが確認できる。50kV スペクトルはバックグラウンドが大きく、これらのサムピークは観測できないこのように、測定スペクトル中には特性 X 線によるサムピークだけでなく、散乱 X 線によるサムピークも観測されることが確認できる。

Fig.2 に GaP 単結晶の XRF スペクトルを示す。X 線管電圧および電流はそれぞれ (a) 15kV, $320\mu\text{A}$, (b) 15kV, $20\mu\text{A}$ に設定、測定時間は 600s である。このスペクトル中には、サムピークのエスケープピーク（例えば、 $2\times\text{Ga-K}\alpha - \text{Esc}$ ）が観察できる。

Fig.3 に ZnS 単結晶のスペクトルを示す。X 線管電圧および電流はそれぞれ (a) 15kV, $250\mu\text{A}$, (b) 50kV, $21\mu\text{A}$ に設定、測定時間は 900s である。これらのスペクトル中の偽ピーク強度は、Fig.1 および Fig.2 のものと比較して小さい。しかし、約 0.57keV 付近のピークに着目すると、このピークは、検出器が測定できない $\text{O-K}\alpha$ 線ではなく、S の K 線による Si のエスケープピークであることがわかる[9,10]。

Fig. 4 に、放射光 XRF スペクトルを示す[11,12]。Ge 固体検出器が使用されている。1 keV よりエネルギーの低い軟 X 線領域に観測されるピークは特性 X 線ピークではなく、Ge のエスケープピークである。 $\text{AsK}\beta$ (11.73keV) と $\text{AsK}\beta$ のエスケープピークのエネルギー差は、 $\text{GeK}\alpha$ X 線エネルギー (9.87keV) に相当する。また、 $\text{As-K}\alpha + \text{K}\alpha$ のサムピークが 21 keV 付近に観測でき、サムピークの低エネルギー側にテールを引く現象が起こる。これはパルスが部分

的にパイルアップすることで引き起こされるものである。

6.3 分解能とカウント数の関数としてのサムピーク強度

前節では、測定スペクトル中に種々の偽ピークが生じることを確認した。本節ではサムピーク強度と入射 X 線強度との関係性を理解するために、個々のパルスが検出器に侵入してくる簡単なモデルを考える。ここで r を検出器の分解能とする。ここでは、入射してくるパルスはデルタ関数であると仮定し、その数を c とあらわす。 r と c を用いてサムピーク強度を以下のように求めた。まず、1s を $1/r$ に等分する。Fig.5 に示すように、等分された時間間隔は 1 つのコンテナのようにみなし、そのコンテナの中に複数のパルスが捉えられるとする。 n 次のピーク($n=0$ はパイルアップすることなく観測されたパルス強度、 $n>1$ はサムピークに相当する)の強度 I_n は、幅 $1/r$ のコンテナにランダムに捉えられたパルスを見出す確率に比例することになる。すなわち

$$P(n) = A^{-1} \cdot {}_c C_n \cdot r^n (1-r)^{c-n}$$

で表される。

ここで、 ${}_c C_n$ は組み合わせ、すなわち c から n 個を順序関係なく選び出す場合の数である。 A は規格化定数であり、次式のようになる。

$$A = \sum_{n=0}^c {}_c C_n \cdot r^n (1-r)^{c-n}$$

これより m 次のピーク強度 I_m は、

$$\frac{I_{m+1}}{I_m} = \frac{P_{m+1}}{P_1} = \frac{{}_c C_{m+1} \cdot r^{m+1} \cdot (1-r)^{c-m-1}}{{}_c C_1 \cdot r \cdot (1-r)^{c-1}} \approx \frac{(c \cdot r)^m}{(m+1)!}$$

となる．ここで $c \gg 1, c \gg m, r \ll 1$ とした．この式から m 次のサンプイク強度 I_m は、単位時間あたりに検出器に入ったパルス数の m 乗に比例することがわかる．これは、Amekura らの先行研究とも合致する．

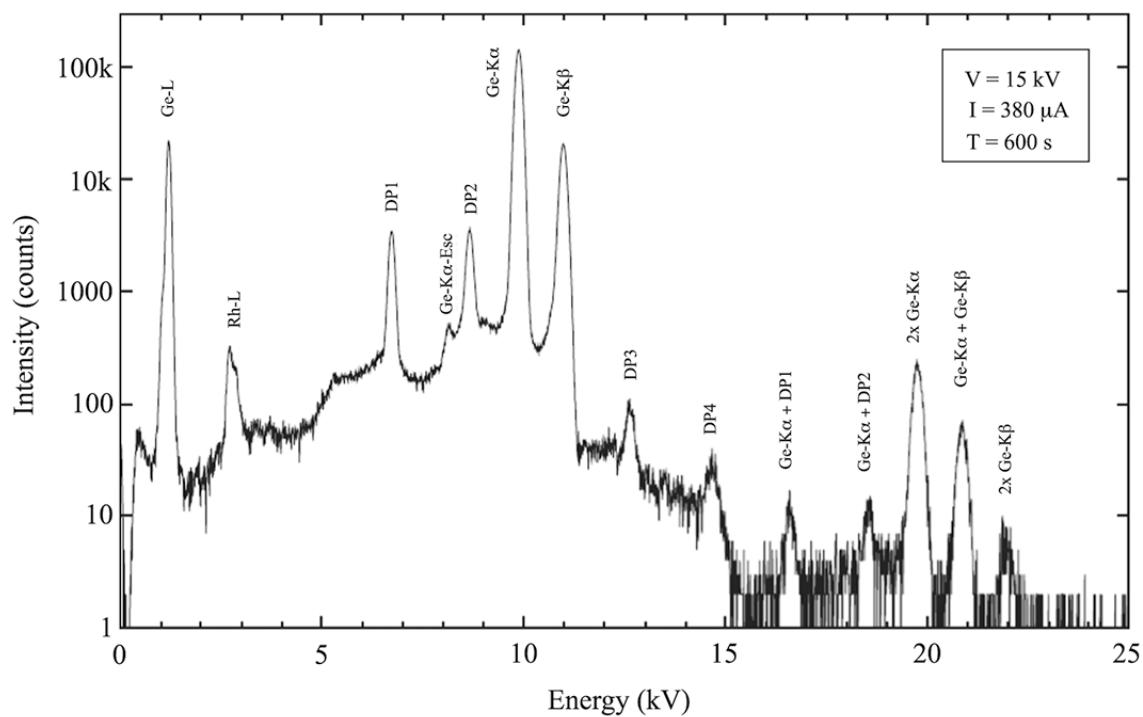
6.4 シミュレーション

上記の解析式の有効性を検証するため、モンテカルロシミュレーションを行った．まず、 $c \times 10^2$ の乱数を生成させる．これは、100 秒間の入射 X 線の光子に相当する．これらのパルスは 6.3 と同様デルタ関数であると仮定する． r 秒間に q 個のパルスが検出器で検出された時、それらは全てパイルアップしているとみなす．すなわち、 q 倍の強度をもつ 1 つのパルスが検出されたのと同じであるとする． c は $10^2, 10^3, 10^4, 10^5, 10^6$ とし、 $r = 2.5 \mu s$ とした． r は検出器の分解能に相当する．このようにしてパルスの度数分布を作成した．これらの操作を 10 回繰り返し平均することで、パルス強度分布を算出した．得られた強度分布を Fig.6 に示す． c が大きくなるにつれ、サンプイク強度は増大する．例えばこれは主な元素含有量が多い、もしくは入射 X 線強度が大きい場合に相当する．Knoll の文献における主ピーク強度の値と比較するため、 $r = 5.0 \mu s$ でも同様のシミュレーションを行った． $r = 2.5, 5.0 \mu s$ において主ピーク強度はそれぞれ 90.6% と 82.3% となり、これらの値は文献と良い一致を示した [6][13]．Fig.7 に示したように、 m 次のサンプイク強度と主ピーク強度の比は c^m に比例した、これに関しても、先の解析式及び、Amekura らの先行研究と一致する．

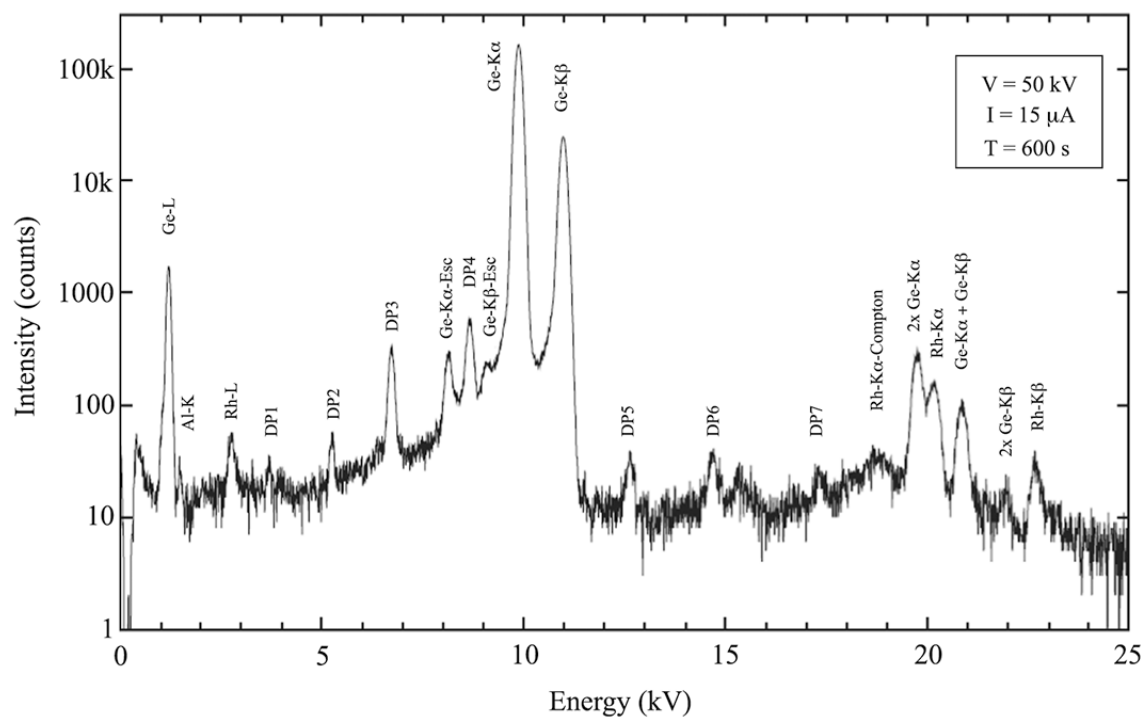
6.5 結論

サンプイクは二つ以上のパルスのパイルアップによって生じる．これらのピークは特性 X 線に限らず、エスケープピーク・散乱ピーク内にも生じることを実験スペクトルに見てきた．サンプイク強度は回路を含む検出器の時間分解能に依存する．回路内のシェーピングタイムが大きく設定されていた場合、エネルギー分解能は向上する．しかし時間分解能は悪くなる．時間分解能とエネルギー分解能は相反関係にあり、このことがいくつかの分析を難しくしている．入射パルスと時間分解能とのサンプイク強度に関する解析式を導き、その有効

性をモンテカルロシミュレーションに基づき検証した。 m 次のサムピーク強度は入射 X 線のパルス数と時間分解能の m 乗に比例する。このことから、サムピークを避けるためには、検出器の時間分解能・X 線管電圧電流は低く設定しなければならない。しかし、微量元素測定に対してこれらは依然として強度が大きい。



(a)



(b)

Fig 1. Fig. 1a (top) and b (bottom). X-ray fluorescence spectra of a Ge single crystal excited by Rh anode tube with an applied voltage of (a) 15 kV and (b) 50 kV. DP, diffraction peak; Esc, escape peak; and '+' denotes a sum peak.

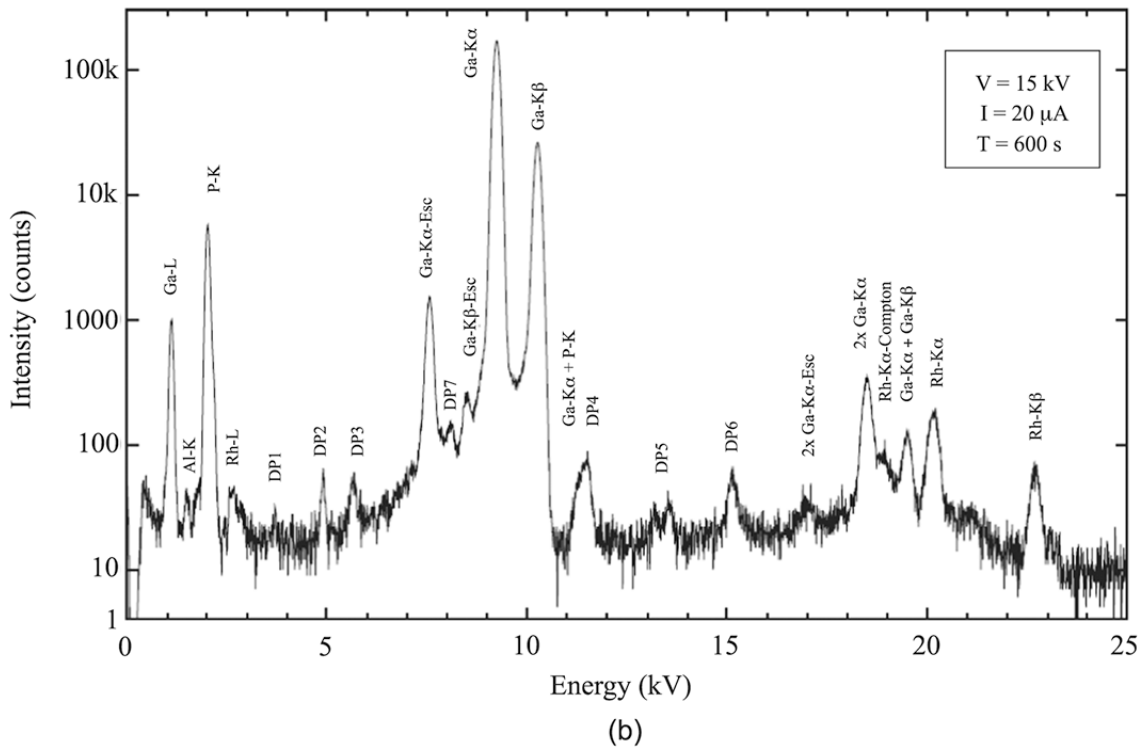
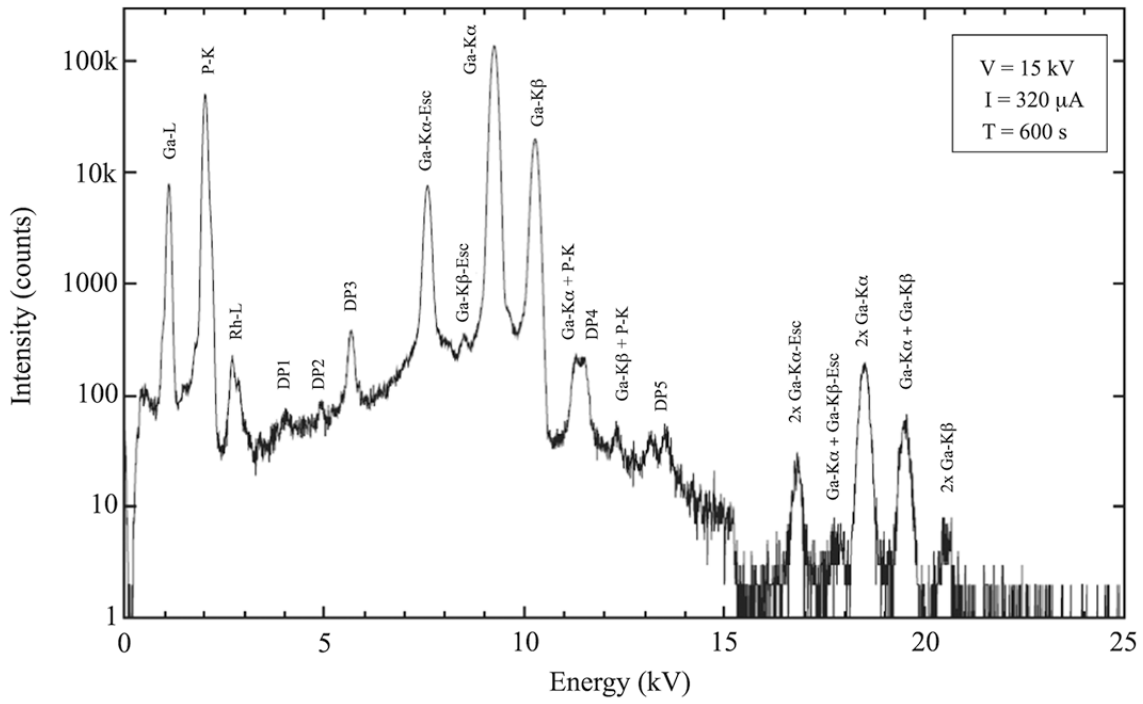


Fig 2. Rh anode tube spectra of a GaP single crystal excited by Rh anode tube with an applied voltage of (a) 15 kV and (b) 50 kV. Peak labels are the same as in Fig. 1.

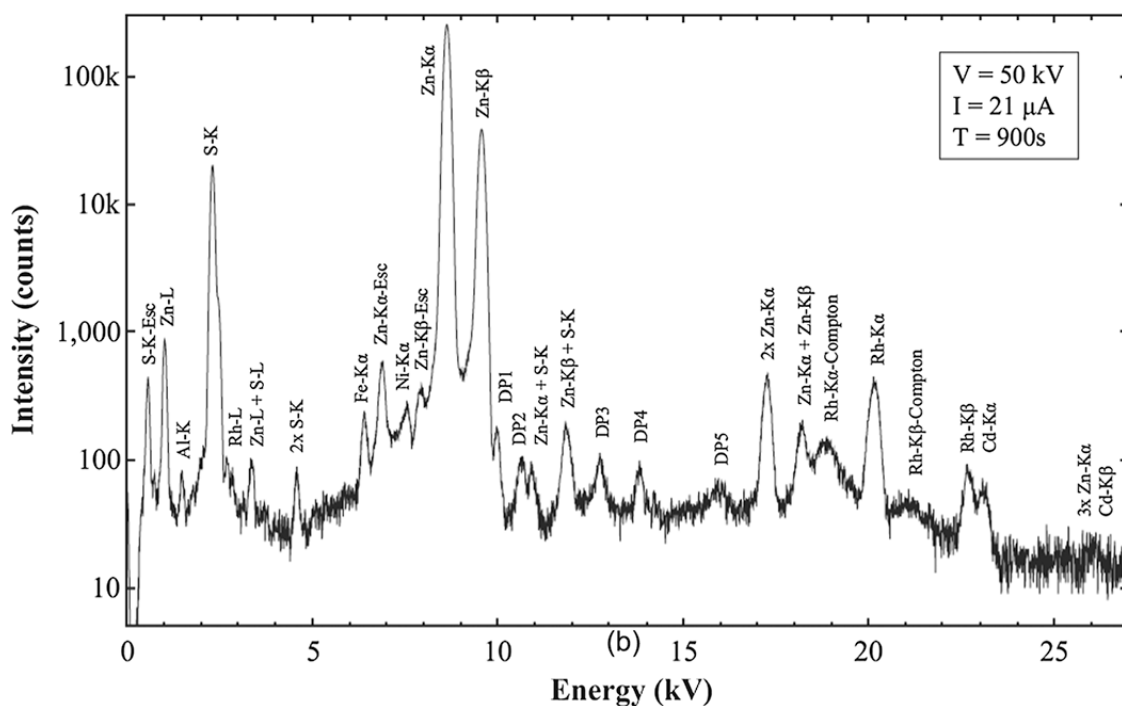
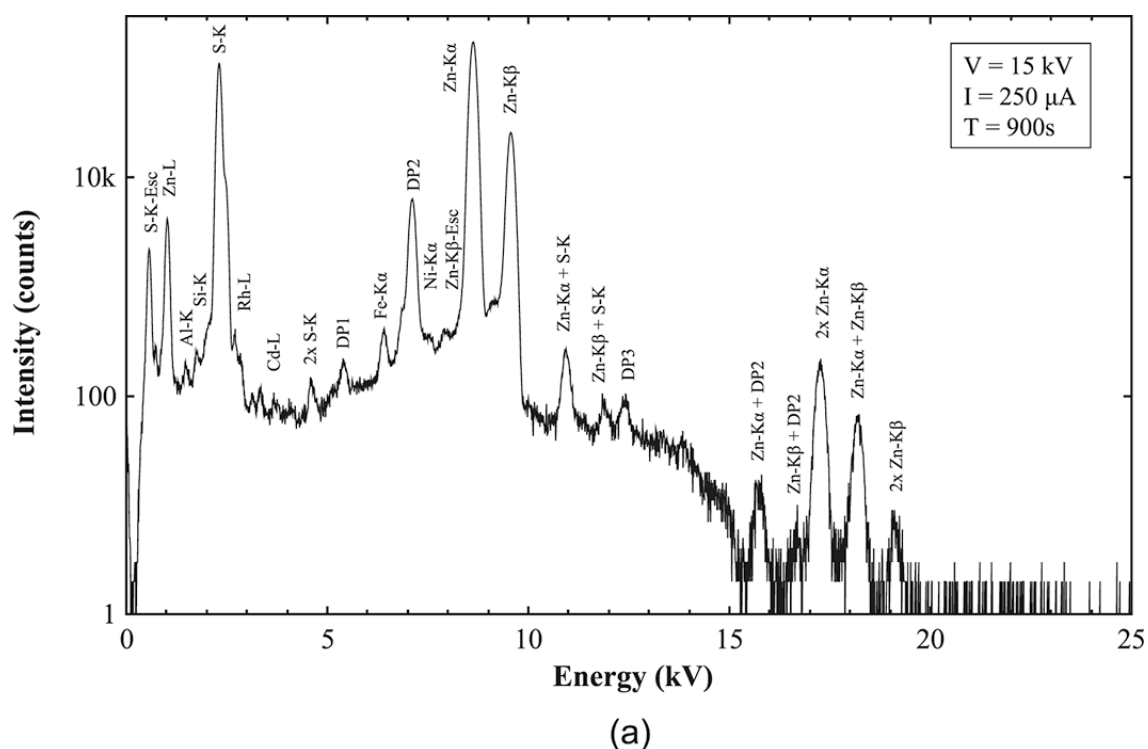


Fig 3. Rh anode tube spectra of a ZnS single crystal excited by Rh anode tube with an applied voltage of (a) 15 kV and (b) 50 kV. Peak labels are the same as in Fig. 1. Note that the peak around 0.57 keV is the S-K escape peak and not the Oxygen K α line.

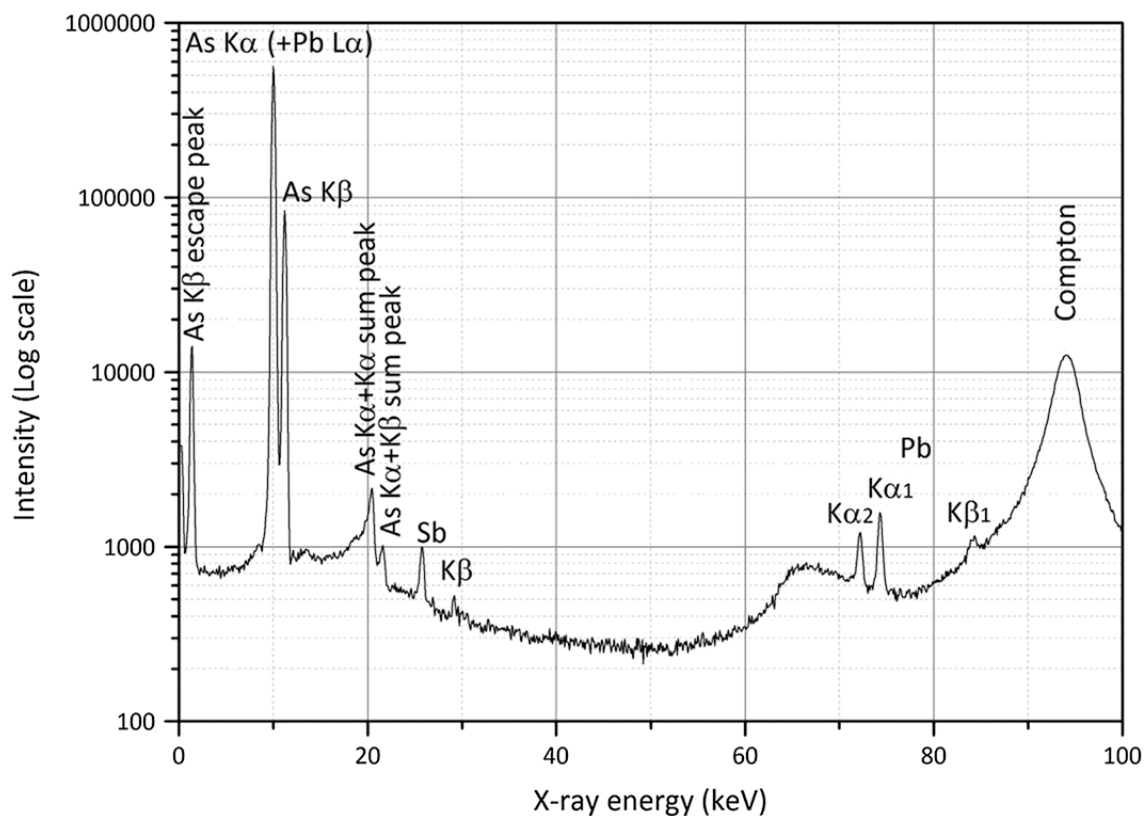


Fig 4. As_2O_3 synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrum measured at SPring-8 by Nakai as a forensic report (replotted by Kawai). The peak below 1 keV is the As-K α escape peak and not the Oxygen K α line. Sb is an impurity element, and Pb is due to a beam collimator.

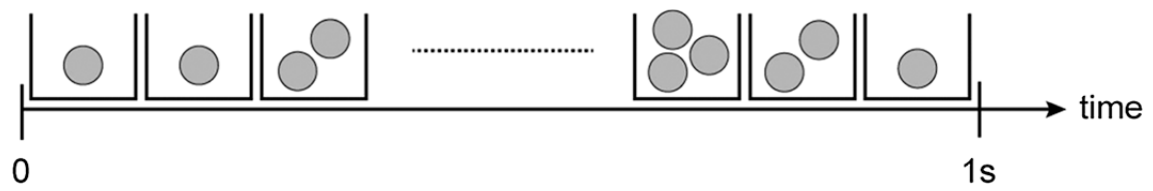


Fig 5. Schematic illustration of the model where individual pulses randomly enter a detector.

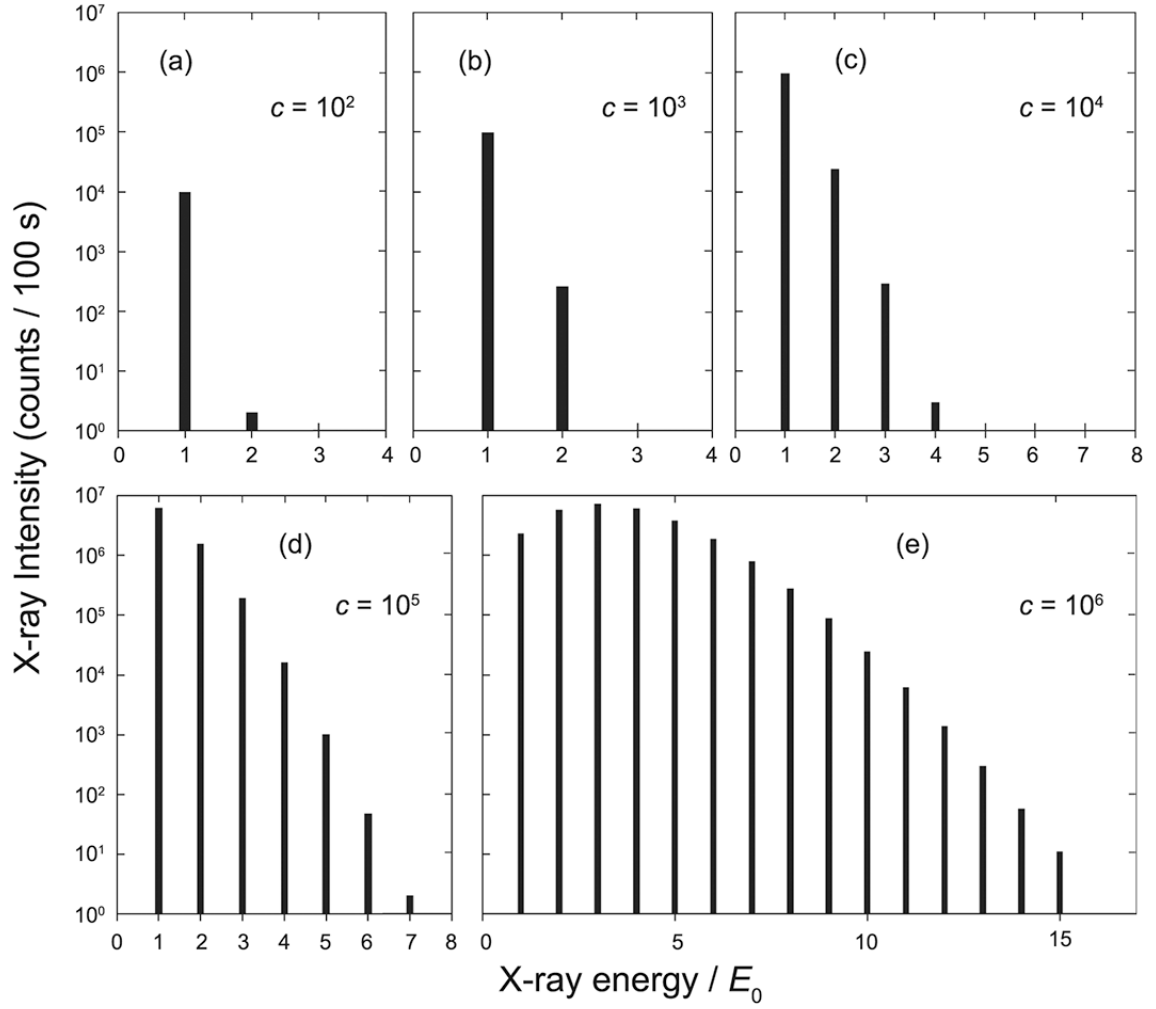


Fig 6. Sum peak X-ray spectra for (a) 10^2 , (b) 10^3 , (c) 10^4 , (d) 10^5 , and (e) 10^6 cps (counts per second) X-ray intensity and a shaping time of $r = 2.5\mu\text{s}$.

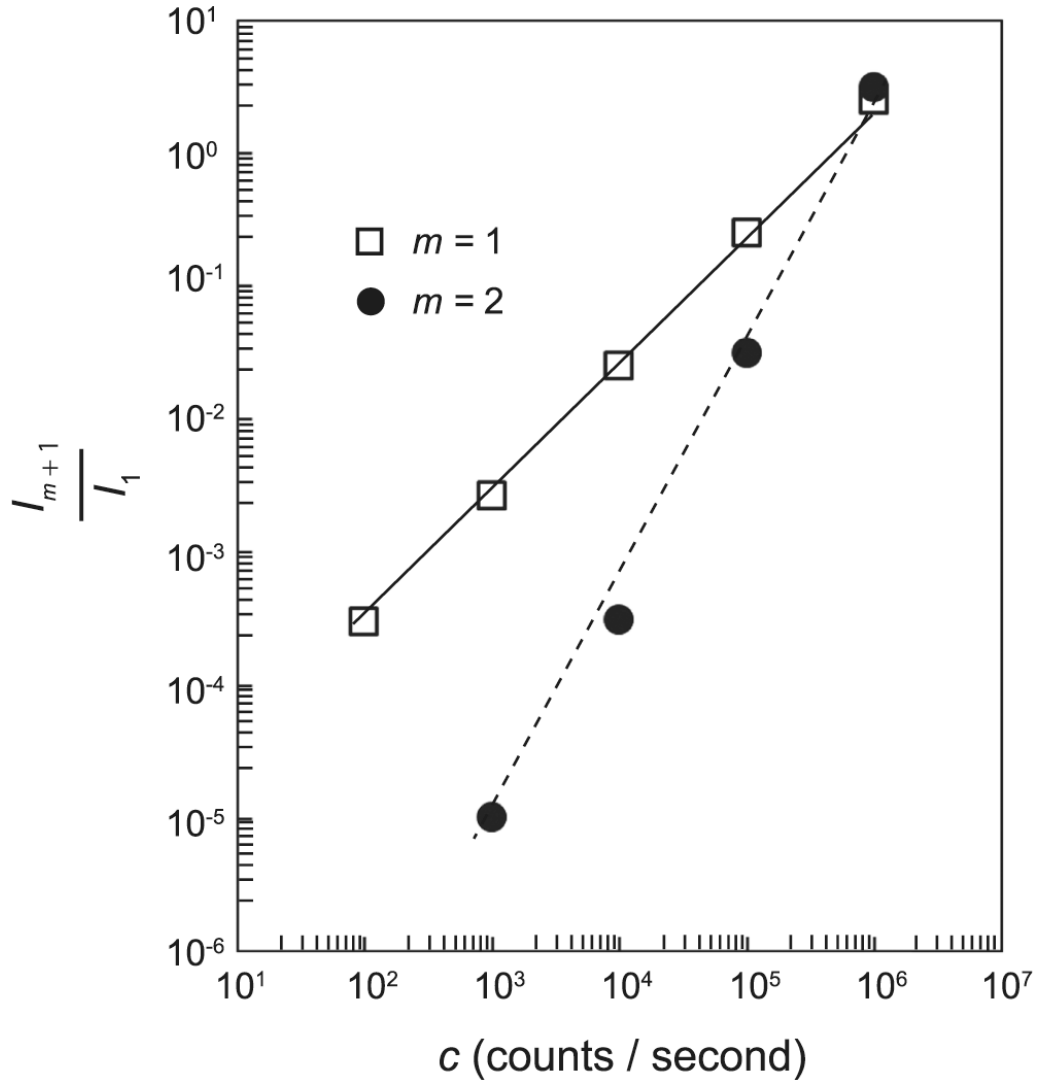


Fig 7. The relation between the number of pulses (c) and the relative intensity of the m -th sum peak with respect to the original peak (I_1). The slopes approximately 1 and 2. The differences are due to a partial pile-up phenomena, which is observed at the low energy tail of a sum peak.

参考文献

- [1] J. M. Jaklevic, R. D. Giaque, and A. C. Thompson, “Resonant Raman scattering as a source of increased background in synchrotron excited X-ray fluorescence”, *Anal. Chem.*, 60 (1988) 482.
- [2] P. Van Espen, H. Nullens, and F. Adams, “Radiative Auger effect in X-ray fluorescence analysis”, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 1325.
- [3] J. Kawai, T. Nakajima, T. Inoue, M. Yamaguchi, H. Adachi, K. Maeda, and S. Yabuki, “Chemical effects on the intensity of Ti K η (radiative Auger satellite) X-ray fluorescence spectra”, *Analyst*, 119, (1994) 601.
- [4] JIS K0470-2008, Determination of arsenic and lead in clay and sand using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry.
- [5] S. Watanabe, T. Nakao, Shimadzu Application News, No. X238 (LAAN-A-XR038). <http://www.an.shimadzu.co.jp/apl/an/x/x238.pdf> [Accessed on 2009].
- [6] G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurements*, 3rd ed., Wiley, New York, (2000) 634.
- [7] H. Amekura, V. Voitsenya, T. T. Lay, Y. Takeda, and N. Kishimoto, “X-Ray emission induced by 60 keV high-flux copper negative-ion implantation”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40 (2001) 1094.
- [8] A. G. Attaelmanan, “Identification of mineral inclusions in archaeological ceramics using microbeam”, *X-ray Fluorescence Spectrom.* 43, (2014) 325.
- [9] K. Yakushiji, S. Ohkawa, A. Yoshinaga, and J. Harada, “Spurious peaks appeared in trace analysis of silicon wafers by total reflection X-ray fluorescence”, *Adv. X-Ray Chem. Anal. Japan*, 25 (1994) 213.
- [10] R. Klockenkämper and A. von Bohlen, “Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods”, Wiley, New Jersey (2015).
- [11] J. Kawai, “Forensic analysis of arsenic poisoning in Japan by synchrotron radiation X-ray fluorescence”, *X-Ray Spectrom.*, 43, (2014) 2.
- [12] J. Kawai, “Revisit of forensic analysis of arsenic poisoning case 1998”, *Adv. X-Ray Anal.*, 57, (2014) 177.

- [13] G. F. Knoll, Radiation detection and Measurements, 4th edn, Wiley, Ohm-sha, Tokyo Japanese translation, I. Kanno, I. Kimura, E. Sakai (2013).

第 7 章

偏光光学系における蛍光 X 線理論強度

要旨

偏光光学系における La ($3d \rightarrow 2p_{3/2}$)線および Lb ($3d \rightarrow 2p_{1/2}$)線の理論強度を電子の有する角運動量の半古典的描像に基づき算出した。ここでは、蛍光 X 線理論強度を p 軌道の断面積に比例するとして計算を行った。入射 X 線が直線偏光している場合、観測される Lb線の強度は無偏光の場合に比して相対的に変化することがわかった。

7.1 はじめに

3次元偏光光学系を用いた蛍光X線分析は、散乱線強度を著しく低減することが可能であり、微量元素の分析方法として利用されている。偏光蛍光X線を得る方法として(i)散乱現象 (ii)Bragg反射を用いた方法が考案されている。(i)について、Ryon[1], Markowicz[2]によると、散乱を利用した3次元偏光光学系蛍光X線分析は1973年Youngらにより考案され[3], その後1974年DzubayらがMoターゲットX線管、偏光子に炭素を用い入射X線を散乱させて生じた偏光X線を用いることで高いS/N比を実現した[4]。ただし、このように軽元素を偏光子として用いた場合、偏光X線の強度が弱く、S/N比が向上する一方で計数率が低くなるということが指摘されている。(ii)について、Fig. 1のようにX線が偏光子に対し45度で入射するよう配置し、Bragg反射によりx軸方向に偏光させることで高強度の単色偏光X線を得ることができる。1963年にChampionらが偏光子にトパーズを用いて[5], 1976年にAigingerらがCuターゲットX線管、偏

光子にCu単結晶 ($2d = 2.18 \text{ \AA}$) を用いて、原子番号29以下の元素分析にこの手法を適用した[6]. これらの偏光子を用いた方法は、吸収の影響や用いる結晶の格子面間隔の制限により適用できるエネルギー幅が制限される. そこで、Fig. 1と同様の3次元配置において偏光子の部分に2次ターゲットを配置することで、偏光度は低くなるものの測定元素に応じたX線を発生させるとともにバックグラウンドを低減する手法も考案されている[7].

これらの方法に基づき2000年以降、偏光光学系を取り入れた蛍光X線分析装置の製品化が行われ、微量元素の高感度分析装置として実用化されている. Epsilon5 (PANalytical Inc.) [8], NEX CG (Rigaku Corp.) [9]は、偏光光学系と二次ターゲットによる励起を組み合わせた方法が用いられている. Spectro XEPOS (Ametek Inc.) [10]では従来の直接励起法と偏光系を組み合わせた光学配置が採用されている. いずれの製品もNaからUまでの広範囲にわたる元素分析が可能である. Table 1に各製品の仕様情報を示す.

これらの先行研究や製品化においては、3次元偏光光学系がスペクトル中のバックグラウンド強度に与える影響に関する議論が主として行われ、蛍光X線スペクトル強度そのものに与える影響に対する実験および理論的アプローチは充分に行われていないという現状がある. 実験に基づき偏光光学系におけるスペクトル強度の変化を議論する際には、適切な測定元素種の決定や入射X線の偏光度に影響を与える幾何学的配置の厳密な校正など種々の要因を考慮する必要があるため、偏光の影響のみを取り入れた実測に基づくアプローチは容易ではないと考えられる. 本研究では実験に先立ち、偏光光学系のスペクトル強度への影響を電子の有するスピンの情報のみを考慮し、励起される電子の全角運動量の観点からアプローチすることで $L\alpha$ 及び $L\beta$ 蛍光X線の理論強度計算を行ったので、その結果を報告する.

7.2 計算方法

電子の持つ全角運動量のベクトルモデルに基づき、直線偏光したX線を入射した際の $L\alpha$ 及び $L\beta$ 蛍光X線の強度計算を行った. ここでは、5つの3d軌道間のエネルギー差が小さく縮退している、すなわち3d軌道は球対称であると仮定した. またX線の強度が入射X線と出射X線の断面積にのみ比例すると

して、X線の強度計算を行った。

図2のように、入射X線の偏光方向を j_z 軸、全角運動量 $\mathbf{j}$ と j_z 軸のなす角を θ とする。 j^2 の大きさは $j(j+1)$ であるので[8]、 $\langle \cos \theta \rangle$ は次式のように表せる。

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{j_z}{\sqrt{j^2}} = \frac{j_z}{\sqrt{j(j+1)}}$$

ここで j_z は $\mathbf{j}$ の z 成分、 $\langle \rangle$ は期待値を表す。

入射X線と出射X線の断面積は $|\langle \cos \theta \rangle \langle \sin \theta \rangle|$ に比例するので、各 j_z について $|\langle \cos \theta \rangle \langle \sin \theta \rangle|$ の和をとり、 $L\alpha$ 線と $L\beta$ 線の強度比を算出した。

7.3 結果および考察

$L\alpha$ ($3d \rightarrow 2p_{3/2}$)の場合、 $\Sigma |\langle \cos \theta \rangle \langle \sin \theta \rangle| = 1.48$ となり、 $L\beta$ ($3d \rightarrow 2p_{1/2}$)は $\Sigma |\langle \cos \theta \rangle \langle \sin \theta \rangle| = 0.94$ となる。これより、偏光X線を入射した場合、 $L\alpha : L\beta = 1.48 : 0.96 = 1 : 0.64$ となり、入射X線が無偏光の場合の $L\alpha : L\beta = 1 : 0.5$ [12]に比して、 $L\beta$ 線の強度が相対的に強くなる。

Fig. 3は $2p_{3/2}$ 軌道の電子と角運動量を模式的に示したものである。角運動量に応じて、電子の軌道は破線で示したようになり、 Z 方向に偏光したX線が入射した場合、 $j_z = \pm 3/2$ のとき入射X線と $2p_{3/2}$ 電子の相互作用は強く、 $j_z = \pm 1/2$ のとき弱くなる。これにより電子の有する角運動量の違いに起因して観測される蛍光X線強度に差が生じると考えられる。

ここでは偏光光学系のL線の強度比に与える影響を議論した。すなわち $L\alpha$ 線の強度で規格化した値を算出したことになる。 K 線 ($2p \rightarrow 1s$) 強度は L 線強度に比して大きく、微量元素の定量精度を議論するためには、 L 線の強度比変化だけでなく K 線強度に与える偏光光学系の影響も考慮する必要がある。上記の計算方法を K 線の強度変化に対して同様に適用すると、励起される $1s$ 軌道は球対称であるから、偏光依存性を示さない。これより K 線の強度変化は起こらないものと考えられる。このように電子のスピンのみを考慮し、偏光光学系のスペクトル強度への影響を考えた場合、励起される電子軌道の対称性の違いに起因してX線強度が変化すると考えられる。

7.4 結論

3次元偏光光学系における蛍光 X 線理論強度を、電子の有するスピンを考慮し、励起される電子の全角運動量の半古典的描像に基づき計算した。偏光光学系を用いた場合、X 線の強度が入射 X 線と出射 X 線の断面積にのみに比例するとして計算すると、L 線の強度比が無偏光の場合の $L\alpha : L\beta = 2 : 1$ から $1 : 1$ へと近づくこと、K 線強度は偏光光学系の影響を受けないことを理論的に考察した。これらのことから、電子軌道の対称性やスピンなどのミクロな情報を、偏光光学系を用いた蛍光 X 線分析の定量精度に影響を及ぼす因子として考慮する必要があると考えられる。

Table 1 Specifications of X-ray fluorescence spectrometers using polarization

	Epsilon5	NEX CG	Spectro XEPOS
販売メーカー	PANalytical Inc.	Rigak Corp.	Ametek Inc.
発売年	2003	2008	2014
X 線管, 最大出力	Gd または Sc/W, 600W	Pd, 50W	Pd, 50W
測定対象元素	Na - U	Na - U	Na-U

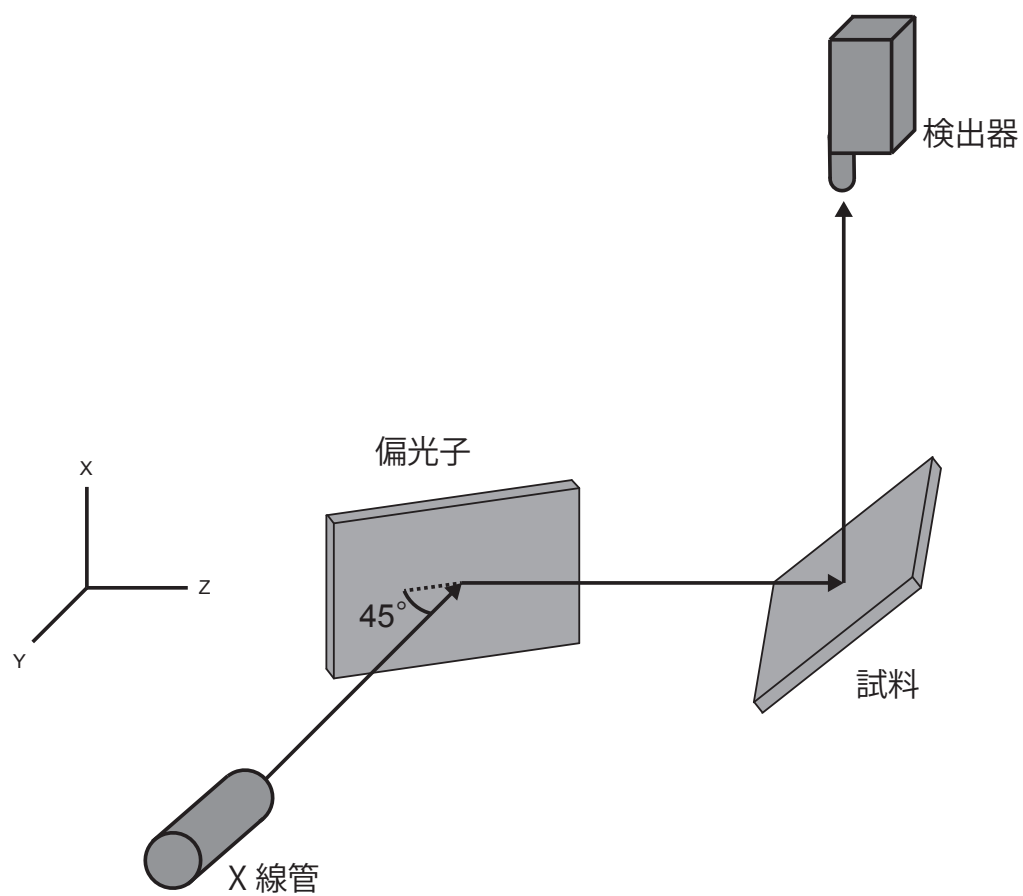


Fig.1 Schematic illustration of 3D geometry

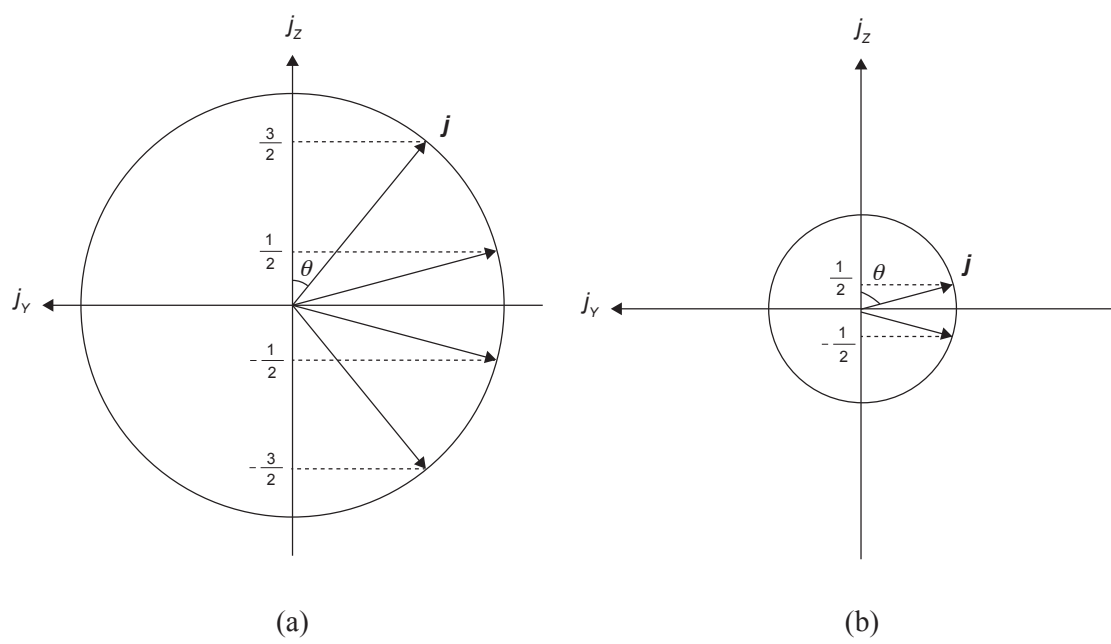


Fig. 2 The vector model of angular momentum of (a) $2p_{3/2}$ and (b) $2p_{1/2}$ projected from j_x -axis

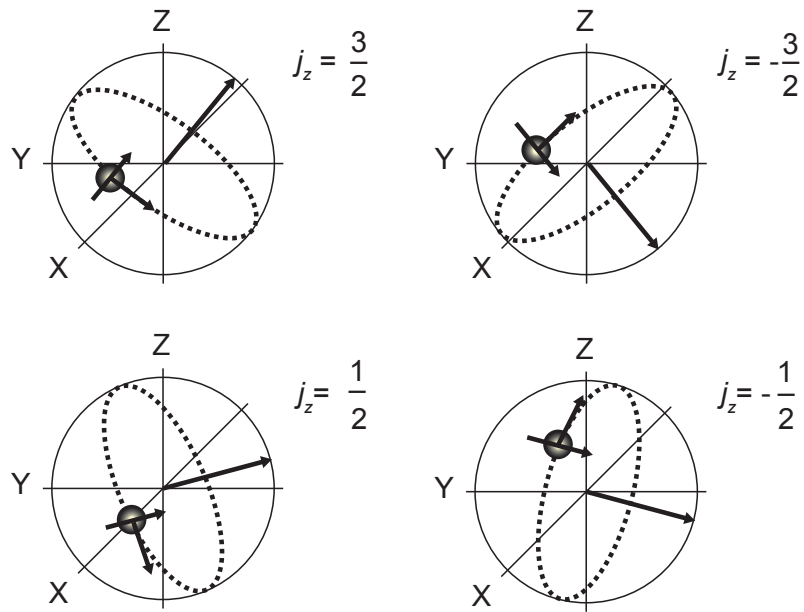


Fig. 3 Schematic illustrations of the interaction between the incident X-ray and $2p_{3/2}$ electron.

Original figures are illustrated in ref. [13]

参考文献

- [1] R. W. Ryon, "Polarization for background reduction in EDXRF - The technique that does indeed work" Adv. in X-Ray Anal., 46 (2003) 352.
- [2] R. W. Ryon and J. D. Zahrt, "Polarized beam X-ray fluorescence", Chapter 10 in: "Handbook of X-ray Spectrometry", R. Van Grieken and A. Markowicz ed. Marcel Dekker, Inc. (1992).
- [3] J. C. Young, R. A. Vane, and J. P. Lenehan, "Background reduction by polarization in energy dispersive x-ray spectrometry," in: Western Regional Meeting of the American, Chemical Society, San Diego, CA, October (1973). (文献[1]より)
- [4] T. G. Dzubey, B. V. Jarrett, and J. M. Jaklevic, "Background reduction in x-ray fluorescence spectra using polarization", Nucl. Instrum. Methods, 115 (1974) 297.
- [5] K. P. Champion and R. N. Whitem, "Utilization of increased sensitivity of X-ray fluorescence spectrometry due to polarization of the background radiation ", Nature, 199 (1963) 1082.
- [6] H. Aiginger, P. Wobrauschek, and C. Brauner, "Energy-dispersive fluorescence analysis using Bragg-reflected polarized X-rays", Nucl. Instrum. Methods, 120 (1974) 541.
- [7] P. Standzenieks and E. S. Lindgren, "Background reduction of X-ray fluorescence spectra in a secondary target energy dispersive spectrometer", Nucl. Instrum. Methods, 165 (1979) 63.
- [8] 例えば 朝永振一郎, 量子力学II, みすず書房, (1952) 236.
- [9] 河合潤, 増補改定 量子分光化学 – 分光分析の基礎を学ぶ –, アグネ技術センター, (2015) 123.

第 8 章 総括

本論文は合金中の微量元素分析について X 線分光および第一原理計算に基づきアプローチしたもので以下の 7 章から構成される。

第 1 章は序論で鉄鋼材をはじめとする合金中の微量元素分析の重要性を述べ、分光測定や理論計算から得られた物質情報に基づく微量元素分析への適用と問題点についてまとめている。

第 2 章は次代の高強度構造用材料として着目されている Mg-RE-TM(RE=希土類元素, TM=遷移金属元素)基多元系合金を例として、競合する不規則相の安定性を議論することで、積層順序や添加元素量がその熱力学的安定性に与える影響を明らかにしたものである。SQS に基づきモデル化した、Mg-Y-Zn 合金は、Mg および Y-Zn-rich 相への相分離傾向を示し、これは先行研究とも合致している。体積弾性率は原子配置に依存性を示さず、各組成・積層において、Mg に Y, Zn を添加した際の相安定性に対する有限温度における格子振動の影響は少ないものと考えられる。積層欠陥を有する不規則相の界面エネルギーは、積層欠陥を含まない fcc 構造および hcp 構造の平均の界面エネルギーよりも低くなり、積層欠陥の導入によりこの合金系は安定化することが示された。これは一般の合金系とは異なる傾向であり、このことが LPSO 構造形成に重要な役割を果たしているものと考えられる。

第 3 章は Mg 基多元系合金に形成される特異な構造の形成に関して、合金の微視的状态をあらわす情報を用いて、短範囲規則度の観点から考察を行い、添

加元素により形成される特異な構造と短範囲規則度との相関を体系的に整理したものである。

第4章はケイ素鋼中の鉄の蛍光X線分析およびその形状の電子状態計算を用いた解析および酸化鉄の酸化還元性などの化学的性質を、蛍光X線スペクトルと電子状態計算から定性的に説明することを試み、元素間の電荷移動や試料組成の観点から体系的な整理を行ったものである。スペクトル測定の結果、純鉄と比してケイ素鋼中のFe K α 線にケミカルシフトは見られなかった。酸化鉄、鉄シリサイド中でのFeの有効電荷と電荷移動量から、原子組成にしてFe:Si = 1:4の化合物であればFe K α 線にケミカルシフトが生じると考えられる。しかしこの場合、観測されるFe K α 線の強度はSiに対して1/4となり高精度でのスペクトル測定は困難である。このことから内殻電子を励起する分光法に基づきFe-Si化合物中でのFeの化学状態のわずかな差異を識別することは困難であり、化合物中における原子価数の違いを捉えるためにはSi元素側の化学状態分析を行うべきであることがわかった。

第5章は希薄溶体の定量分析精度とサンプリング量の関係について計算機実験を行い、定量分析に最低限必要な試料のサンプリング量について知見を得た。走査電子顕微鏡などの原子分解能を有する表面顕微鏡を用いた分析における微量元素の検出下限を、サンプリング量と試料濃度の関係に基づき明らかにした。原子分解能を有する表面顕微鏡を用いた場合であっても、表面に存在する微量不純物元素の濃度を高精度に測定するためには、試料濃度に応じて多くのサンプリング原子を必要とすることを明らかにした。

第6章はエネルギー分散型蛍光X線分析において観測される偽ピークの強度と入射X線強度の関係について、入射パルスと時間分解能とのサムピーク強度に関する解析式を導き、その有効性をモンテカルロシミュレーションに基づき検証した。 m 次のサムピーク強度は入射X線のパルス数と時間分解能の m 乗に比例する。このことから、サムピークを避けるためには、検出器の時間分解能・X線管電圧電流は低く設定しなければならない。

第7章は微量元素の高感度分析手法として用いられている3次元偏光光学系における蛍光X線理論強度を、電子の有するスピンを考慮し、励起される電子の全角運動量の半古典的描像に基づき計算した。偏光光学系を用いた場合、X線の強度が入射X線と出射X線の断面積にのみに比例するとして計算すると、L線の強度比が無偏光の場合の $L\alpha : L\beta = 2 : 1$ から $1 : 1$ へと近づくこと、K線強度は偏光光学系の影響を受けないことを理論的に考察した。これらのことから、電子軌道の対称性やスピンなどのミクロな情報を、偏光光学系を用いた蛍光X線分析の定量精度に影響を及ぼす因子として考慮する必要があると考えられる。

発表論文目録・国際会議発表

(1)学術雑誌等（紀要等も含む）に発表した論文，著書

- [1] **R. Tanaka**, T. Yoshimura, T. Kishimoto, S. Kurokawa, A. Sakai, and J. Kawai, “Relation between sampling amount and accuracy” (To be submitted to Spectrochimica Acta B).
- [2] **R. Tanaka** and K. Yuge, “First-Principles Study on Preferential Energetics of Mg-based Ternary Alloys Revisited by Short-Range Order in Disordered Phases ”, arXiv:1610.00786 (2016).
- [3] **R. Tanaka**, K. Yuge, J. Kawai, H. Alawadhi, “Artificial peaks in energy dispersive X-ray spectra: sum peaks, escape peaks, and diffraction peaks”, X-ray spectrometry, (online) (2016).
- [4] **R. Tanaka**, K. Yuge, and J. Kawai, “X-ray Fluorescence Spectra of Fe K α in Si-steel”, Adv. X-ray Chem. Anal., Jpn. **47**, pp 257-261 (2016).
- [5] **R. Tanaka** and K. Yuge, “Thermodynamic stability of Mg-Y-Zn ternary alloys through first-principles”, Intermetallics **72**, pp 25-29 (2016).
- [6] 河合潤, **田中亮平**, 弓削是貴, 今宿晋, “酸化鉄の共有結合性・酸化還元性の電子状態に基づく解釈”, 金属, アグネ技術センター, **10**, pp 49-56, (2015).
- [7] **R. Tanaka**, K. Takeuchi, and K. Yuge, “Application of grid increment cluster expansion to modeling potential energy surface of Cu-based alloys”, Mater. Trans. **56**, pp 1077-1080 (2015).
- [8] **R. Tanaka** and K. Yuge, “Modeling potential energy surface for multicomponent alloys through first- principles”, Bull. Soc. DV-X α **26**, pp 110-114 (2013).

(2) 国際会議における発表

(口頭)

[1] **R. Tanaka**, S. Akiba, K. Yuge, and J. Kawai “Polarized X-ray Fluorescence Intensity in 3D geometry”, European conference on X-ray spectrometry 2016, Gothenburg, Sweden, Jun. 19-24 (2016).

[2] K. Takeuchi, **R. Tanaka**, and K. Yuge “Efficient Configuration Sampling in Alloys to Obtain the Density of States ”, 2nd International Symposium on Frontiers in Materials Science Waseda university, Tokyo, Japan Nov. 19-21 (2015).

[3] **R. Tanaka** and K. Yuge “First-Principles Study on Thermodynamic Stability for Mg-Y-Zn Ternary alloys”, The 10th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications, Jeju, Korea, Oct. 11-16 (2015).

(ポスター)

[4] **R. Tanaka**, K. Yuge, and J. Kawai “Absence of Chemical Shift of X-ray Fluorescence Spectra of Fe $K\alpha$ in Fe-Si Binary Alloy”, European conference on X-ray spectrometry 2016, Gothenburg, Sweden, Jun. 19-24, (2016).

[5] **R. Tanaka** and K. Yuge “First-Principles Study on Disordered Phase Stability of Mg-based Alloy”, 2nd International Symposium on Frontiers in Materials Science Waseda university, Tokyo, Japan Nov. 19-21, (2015).

[6] **R. Tanaka** and K. Yuge “First-principles study on energetic stability for Mg-based long-period stacking ordered structures”, TMS2015, Orland, US, Mar. 15-19, (2015).

[7] K. Yuge and **R. Tanaka** “First-principles study on stability of Mg-based LPSO phases”, The 2nd international conference of Long-period stacking ordered structure 2014, Kumamoto, Japan, Oct. 5-8, (2014).

[8] **R. Tanaka**, K. Takeuchi and K. Yuge “Discrete representation of potential energy surface through extended cluster expansion”, Joint symposium Materials science and engineering, Sendai, Japan, Jun. 23-25, (2014).

[9] **R. Tanaka**, K. Takeuchi and K. Yuge “Modeling potential energy surface of Cu-Ti binary alloy”, Thermec2013, Las vegas, US, Dec. 2-6, (2013)

(3) 国内学会・シンポジウムにおける発表

(口頭)

- [1] 田中亮平, 弓削是貴, “Mg基合金不規則中の短範囲規則度”, 日本金属学会春季大会, 東京, 2016年3月
- [2] 田中亮平, 弓削是貴, “Mg基3元系合金中の熱力学的安定性及び短範囲秩序の第一原理計算”, 日本MRS年次大会, 神奈川, 2015年12月
- [3] 田中亮平, 弓削是貴, 河合潤, “ケイ素鋼中の Fe K α 線シフト”第51回X線分析討論会, 兵庫, 2015年10月
- [4] 田中亮平, 弓削是貴, “Mg基3元系合金中の短距離秩序の定量評価”, 日本金属学会秋季大会, 福岡, 2015年9月
- [5] 田中亮平, 弓削是貴, “クラスター展開法に基づくMg-Y-Zn 3元系合金LPSO相の安定性の第一原理計算”, 第五十八回日本学術会議材料工学連合講演会, 京都, 2014年10月
- [6] 田中亮平, 弓削是貴, “Mg基3元系合金 LPSO 相の安定性の第一原理計算”, 日本金属学会秋季大会, 愛知, 2014年9月
- [7] 田中亮平, 弓削是貴, “クラスター展開法に基づくPotential energy surface のモデリング”, 日本物理学会春季大会, 神奈川, 2014年3月
- [8] 田中亮平, 弓削是貴, “第一原理計算による多元系合金のPotential energy surface のモデリング”, 第26 回DV-Xa研究会, 京都, 2013 年8 月

謝辞

本研究を遂行するにあたり，多くの有意義な御助言および多岐にわたる適切な御指導を賜りました京都大学工学研究科教授 河合潤先生に心から感謝の意を表し厚く御礼申し上げます．また，本論文をとりまとめるに際し，貴重な御教示を賜りました同大学工学研究科教授 酒井明先生，同大学工学研究科准教授弓削是貴先生に厚く御礼を申し上げます．

河合潤先生・弓削是貴先生は大学院修士課程・博士課程の計5年間にわたり直接御指導して下さいました．両先生方には，実験・理論計算などの研究手法から研究者としての立場・観点など様々なことを教えて頂きました．そして，本研究の進行を最後まで見守って頂き，その都度，適切な御指導をして下さいました．感謝の意をここに記します．

そして，研究内容に関わらず議論を交わし，研究室での生活においても支えになってくれた河合研究室のメンバーに厚く御礼申し上げます．

最後に，長い学生生活を精神面・金銭面ともに支えてくれた両親に心から深く御礼申し上げます．

