

アモルファス固体中の化学的構造単位とゾル-ゲル構造転移に関する研究

東北大学金属材料研究所 鈴木謙爾, 神山智明, 福永俊晴

液体急冷 Ni-Zr アモルファス合金の部分構造の高精度分離, 液体急冷 Ni-B 系アモルファス合金の三角プリズム型構造単位の形成, $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの四面体-八面体構造単位転移, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゾル-ゲルの構造転移をパルス中性子全散乱ならびに X 線小角散乱により研究した。

(1) 液体急冷 Ni-Zr アモルファス合金の部分構造

Ni-Zr アモルファス合金の Faber-Ziman 型全構造因子 $S^F(Q)$ は次式で表わされる:

$$S^F(Q) = w_{\text{NiNi}} S_{\text{NiNi}} + 2w_{\text{NiZr}} S_{\text{NiZr}}(Q) + w_{\text{ZrZr}} S_{\text{ZrZr}}(Q) \quad (1)$$

$$w_{ij} = c_i c_j b_i b_j / \langle b \rangle^2, \quad i, j = \text{Ni, Zr} \quad (2)$$

部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ ($i, j = \text{Ni, Zr}$) を (1) 式から実験的に導出する際, (2) 式の重み因子 w_{ij} の値の組み合わせが最適化されていないと, 得られた $S_{ij}(Q)$ の信頼精度が極端に低下してしまうことはよく知られている。本研究では, ^{60}Ni 同位体濃度を調節することにより, Ni-Zr 異種原子対相関に対する重み因子 w_{NiZr} の値を 3 つの独立な中性子全散乱実験において恒に同一にした⁽¹⁾。

$$\begin{vmatrix} w'_{\text{NiNi}} & w'_{\text{NiZr}} & w'_{\text{ZrZr}} \\ w_{\text{NiNi}}^2 & w_{\text{NiZr}}^2 & w_{\text{ZrZr}}^2 \\ w_{\text{NiNi}}^3 & w_{\text{NiZr}}^3 & w_{\text{ZrZr}}^3 \end{vmatrix} = w_{\text{NiZr}} \begin{vmatrix} w'_{\text{NiNi}} & w'_{\text{ZrZr}} \\ w_{\text{NiNi}}^2 & w_{\text{ZrZr}}^2 \\ w_{\text{NiNi}}^3 & w_{\text{ZrZr}}^3 \end{vmatrix} \quad (3)$$

その結果, w_{ij} の重み因子係数行列が著しく簡単となり, 一切の附加的補正操作を必要としないで Fig. 1 ならびに 2 に示す部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ および部分二体分布関数 $G_{ij}(r)$ を導出することができた。

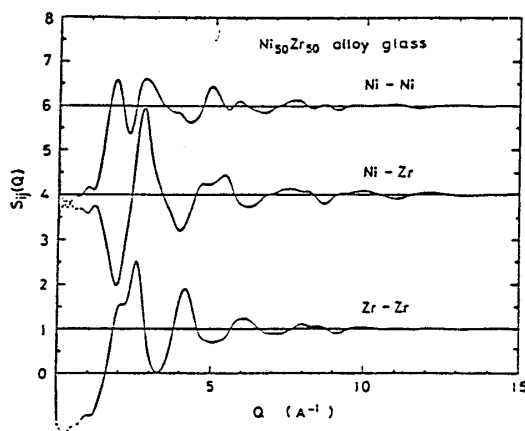


Fig. 1 Ni-Zr アモルファス合金の Ni-Ni, Ni-Zr, Zr-Zr 部分構造因子

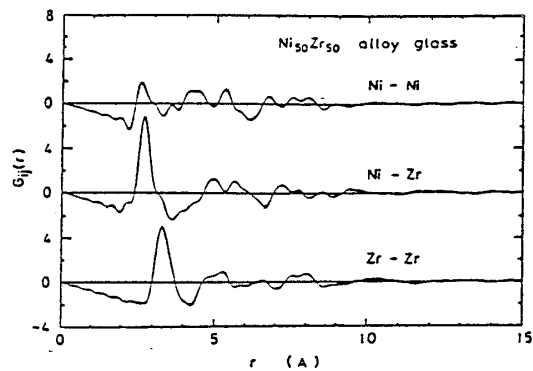


Fig. 2 Ni-Zr アモルファス合金の Ni-Ni, Ni-Zr, Zr-Zr 部分二体分布関数

Table 1に示すように全体像としては Ni-Zr アモルファス合金の短範囲構造は同一組成をもつ Ni-Zr 結晶化合物のそれによく対応している。ただし、Ni-Ni ならびに Zr-Zr 同種原子間距離はアモルファス合金の場合の方が結晶化合物に比べてやや短くなっているが、いずれも原子直径よりはかなり大きい。他方、Ni-Zr 異種原子間距離は両原子の平均原子直径よりもかなり短く、アモルファスあるいは結晶いずれにおいてもほぼ同じ値である。

atomic pair	NiZr glass		NiZr crystal	
	r(A)	n(atoms)	r(A)	n(atoms)
Ni-Ni	2.63	3.3	2.49	2
			3.26	2 (4)
Ni-Zr	2.73	6.7	2.66	2
			2.70	4 (7)
			2.87	1
Zr-Zr	3.32	7.8	3.26	2
			3.41	4 (8)
			3.46	2

Table 1. Ni-Zr アモルファス合金ならびに結晶化合物の原子間距離と配位数

[2] 液体急冷 Ni-B 系アモルファス合金の化学的短範囲構造

金属-非金属系アモルファス合金では、金属-非金属原子間に作用している強い化学結合の存在のため、対応する結晶中に見い出される金属-非金属異種原子間相関がそのまま保持されていることが知られている。本研究では広い組成領域にわたってアモルファス合金が安定に存在し、かつその組成領域内に異なる構造単位から構造される結晶がいくつか存在する系として、Ni-B 系合金を選び、アモルファスならびに結晶両状態における構造単位の比較を行った⁽²⁾。実験は KEK マルチ中性子源を用いる全散乱測定による短範囲構造の高分解能観察である。

Fig. 3 に Ni-B 系平衡状態図とアモルファス形成範囲、平衡結晶化合物、として本研究で得られた構造単位の関係を示す。

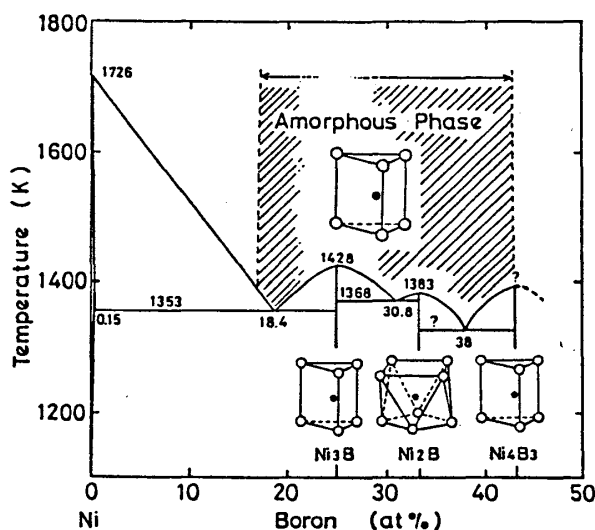


Fig. 3 Ni-B 系合金のアモルファス形成範囲と平衡結晶化合物

アモルファス合金では 18~40 at% B 濃度領域のアモルファス形成範囲内で、B 濃度に依存しないで B 原子のまわりに 6 個の Ni 原子が配位している。すなわち、三角プリズム構造単位がアモルファス合金構造を支配している。ところが、Ni₃B、Ni₂B、そして Ni₄B₃ の 3 種類の結晶化合物中の B 原子のまわりの Ni 原子構造単位は 6 配位三角プリズム、8 配位ねじれ 4 角柱そして 6 配位三角プリズムと変化する。

金属-非金属系アモルファス合金における三角プリズム構造単位のパッキングは Pd-Si 系合金⁽³⁾において我々が実験的に見出し、Qashell⁽⁴⁾によりその幾何学的

機構がモデル化されたが、アモルファス合金構造の形成の容易さとかは一般に一般的に関連していると思われる。この考え方は NMR や Mössbauer 実験からも支持されている。⁽⁵⁾

[3] $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの構造単位の四面体-八面体構造転移

$\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの示す密度や屈折率の異常な組成依存性は「Germanate Anomaly」と呼ばれて長い間その原子的尺度起源が不明であった。本研究では、Ge 原子のまわりの O 原子の配置を精密に測定し、「Germanate Anomaly」の構造的起源が $[\text{GeO}_4]$ 四面体 $\leftrightarrow$ $[\text{GeO}_6]$ 八面体の構造転移に由来することをつきとめた。⁽⁶⁾

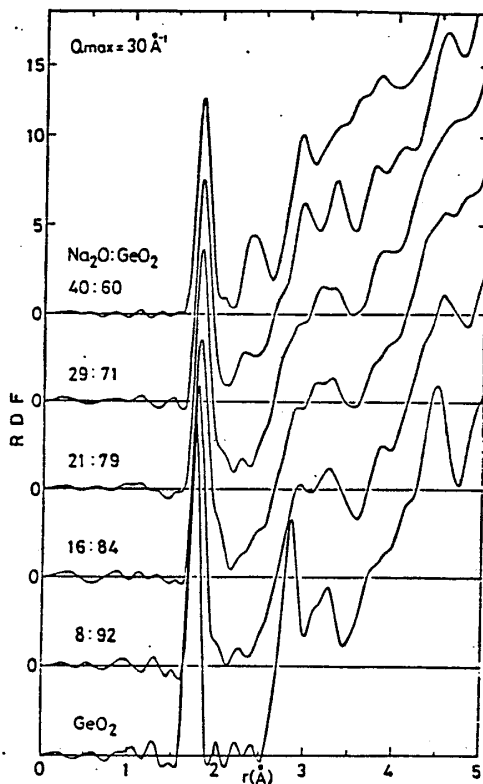


Fig. 4 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの中性子動径分布関数

Fig. 4 に、 $Q = 30 \text{ \AA}^{-1}$ まで測定された $S(Q)$ をフーリエ変換して得られた $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの RDF の Na_2O 濃度依存性を示す。

RDF の第 1 ピークは Ge-O 相関に対応し、この面積および位置から Ge 原子のまわりの O 原子の配位数および Ge-O 結合距離が求められた。Fig. 5 (a) に Ge 原子のまわりの O 原子配位数を、(b) に O 原子のまわりの Ge 原子配位数の Na_2O 濃度依存性を示す。

GeO ガラスは Ge 原子に 4 個の O 原子が配位する $[\text{GeO}_4]$ 四面体のみを構造単位として含んでいる。しかし、 Na_2O の添加により Ge 原子に 6 個の O 原子が配位する $[\text{GeO}_6]$ 八面体が形成されるようになり、見かけ上 Ge 原子のまわりの O 原子配位数は 4 よりも大きくなる。20 mol% Na_2O 組成で $[\text{GeO}_6]$ 八面体の濃度は最大に達する。さらに Na_2O 量が増加すると $[\text{GeO}_6]$ 八面体は $[\text{GeO}_4]$ 四面体に復帰し、33 mol% Na_2O 組成ですべて $[\text{GeO}_4]$ 四面体のみになる。

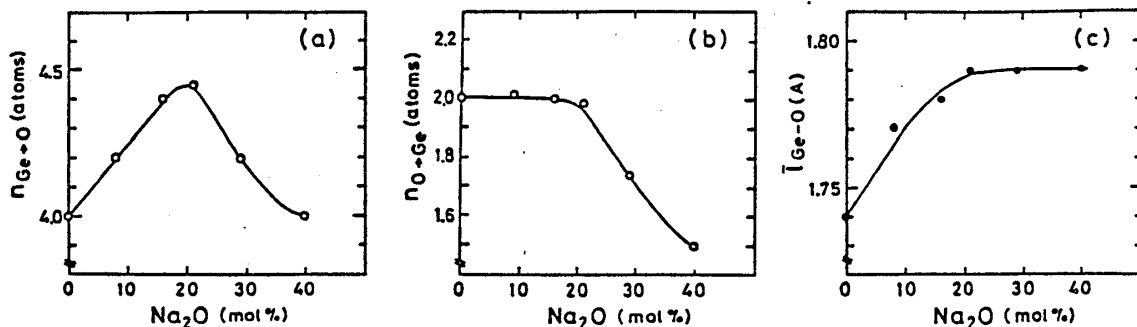


Fig. 5 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの (a) Ge 原子のまわりの O 原子の配位数 (b) O 原子のまわりの Ge 原子の配位数 (c) $[\text{GeO}_4]$ 単位の Ge-O 結合距離

$[\text{GeO}_6]$ 8面体形成の根拠は、Fig. 6にその詳細を示すように、RDFのサードピークの高位側に出現する肩($r=1.95\text{\AA}$)の位置が $[\text{GeO}_6]$ 8面体を構成単位とするルナル型 GeO_2 結晶中の $\text{Ge}-\text{O}$ 結晶距離($r=1.90\text{\AA}$)に極めて近いことによっている。Fig. 5(b)から、20 mol% Na_2O 組成までの $[\text{GeO}_4] \rightarrow [\text{GeO}_6]$ 転移では非架橋酸素は生じない。しかし、20 mol% Na_2O を超えて $[\text{GeO}_6] \rightarrow [\text{GeO}_4]$ 転移が始まると急速に非架橋酸素が発生することがわかる。 $[\text{GeO}_4]$ 4面体中の $\text{Ge}-\text{O}$ 結合距離は $[\text{GeO}_6]$ 8面体の生成量と共に増大し、 $[\text{GeO}_6]$ 8面体の崩壊が始まると一定値のまゝ変化しなくなる(Fig. 5(c))。Ueno-Suzuki⁽⁷⁾はガラス中での $[\text{GeO}_4]$ 4面体と $[\text{GeO}_6]$ 8面体の相互結合のメカニズムについて統計熱力学的考察を行い、 $[\text{GeO}_6]$ 8面体の最大濃度は25%であることを確認している。

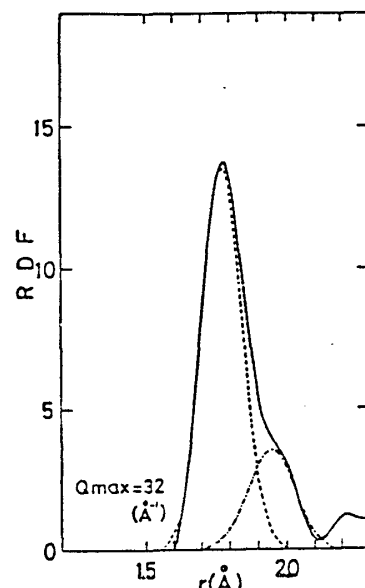


Fig. 6 Ge-16 mol% Na_2O ガラスの中性子動径分布関数のサードピーク

[4] $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゲルゾルの構造転移

液体急冷 V_2O_5 ガラスを水に溶解して作製した $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゾル($n \geq 500$)は、基板に塗布すると薄く広散して、均一かつ平滑な表面をもつ良質のゲルフィルムを形成する。このフィルムは導電性が良好なことから帯電防止用コーティングあるいはレーザー照射により鋭いピットを形成することから光ディスクメモリとして利用することが考えられている⁽⁸⁾。本研究では、 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゾル-ゲルのハイテク応用の基礎を確立するためにミクロな立場からの構造解析にとりくんでいる。以下にX線小角散乱実験により現在までに得られたゾル構造の結果を報告する。

Fig. 7に本研究のために組み上げたX線小角散乱(SAXS)スペクトロメーターの模式図を示す。本スペクトロメーターの特徴は、入射X線として真ビーム($1\text{mm} \times 1\text{mm}$)を採用し、試料から散乱されたX線の検出に一次元位置敏感型比例計数管(1-DPSPC, 有効長=

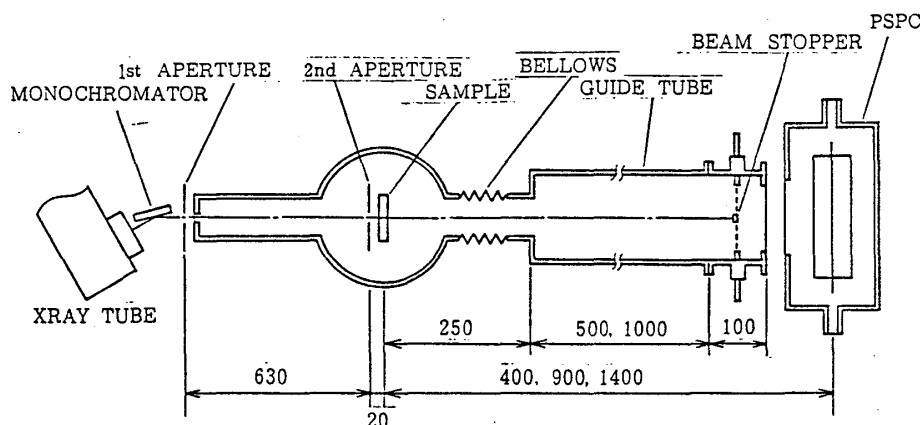


Fig. 7 X線小角散乱(SAXS)スペクトロメーターの模式図

75 mm)を用いることにある。X線の通過経路は真空にされている。掃引できる散乱ベクトルの波数領域は $h = 4\pi \sin \theta / \lambda = 0.01 \sim 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ である。V₂O₅・nH₂O ギルあるいはゲル試料はマイカ膜を窓にはりつけたアクリル板内層容器の中に密封保持された。測定はすべてX線の透過配置で行われ、試料の厚みは0.2~1 mmであった。

Figs. 8, 9にV₂O₅・nH₂O ギル(n=2010, 495)のSAXSスペクトルを示す。いずれのスペクトルも $h \sim 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ 付近で $I(h) \sim h^{-2}$ プロットによくのっている。

この事実からV₂O₅・nH₂O ギル中では、coilあるいはchain状のV₂O₅高分子が絡まり合っていると考えられる。今chainの断面を円とみなせば、 $I_c(h) \sim h I(h)$ のGuinierプロットからその直径は57 Åとなる。Legendre-Livageは乾燥ゲル(V₂O₅・1.6H₂O)の電顕観察ならびにX線回折からchainの断面は厚み11.6 Å×幅100 Åの細長い長方形であると結論している。本SAXS実験の結果からは、若し厚みを11.6 Åと仮定すれば幅は97 Åとなり、少なくともchainは丸線ではなくて長いリボンであると考えられる。

V₂O₅・nH₂O (n=230) ゲルでは、Fig. 10に示すように、SAXSスペクトル $I(h)$ にピークが出現しているが、依然として $I(h) \sim h^{-2}$ プロットがよく一致している。ピークはリボン間相関に由来するもので、第1のみならず第2ピークまで明瞭に観察できる。ピーク位置はnが小さくなると大角側に移動する。n=230で最も鋭くなる。Fig. 11にみられるようにV₂O₅・nH₂O (n=38) ゲルではピークはむしろぼけている。これはnが小さくなるとリボンが基板に平行に配向するようになり、透過配置のSAXSスペクトルではリボンの規則的積み重なりが観測できないことに由来すると思われる。V₂O₅・nH₂O ギルはゲルに転移するとV₂O₅高分子リボン間相関が際立って顕著になると結論される。

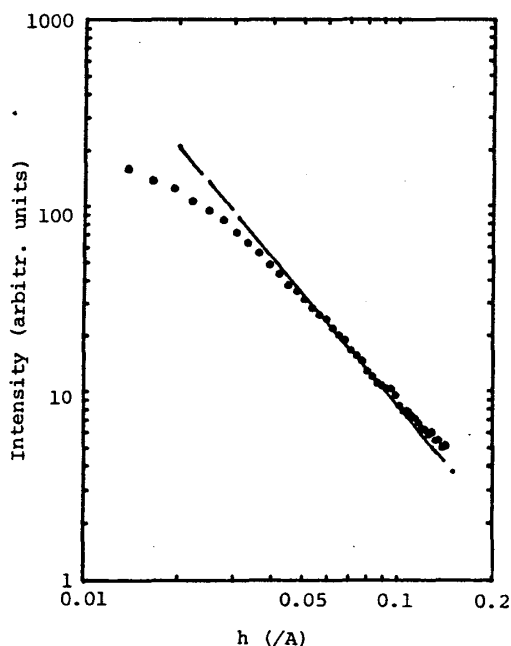


Fig. 8 V₂O₅・nH₂O (n=2010) ギルの SAXS スペクトル

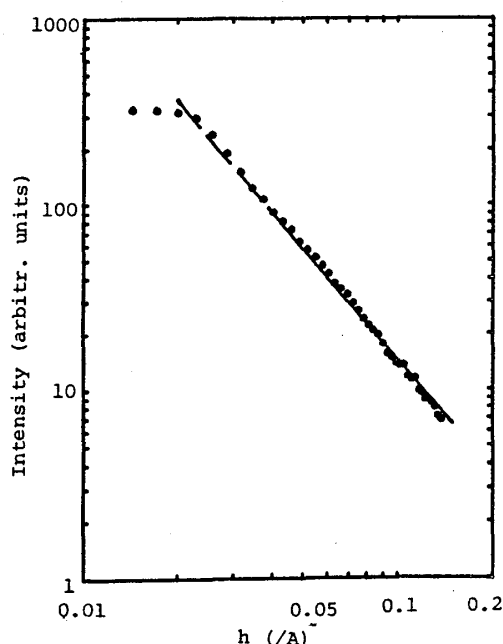


Fig. 9 V₂O₅・nH₂O (n=495) ギルの SAXS スペクトル

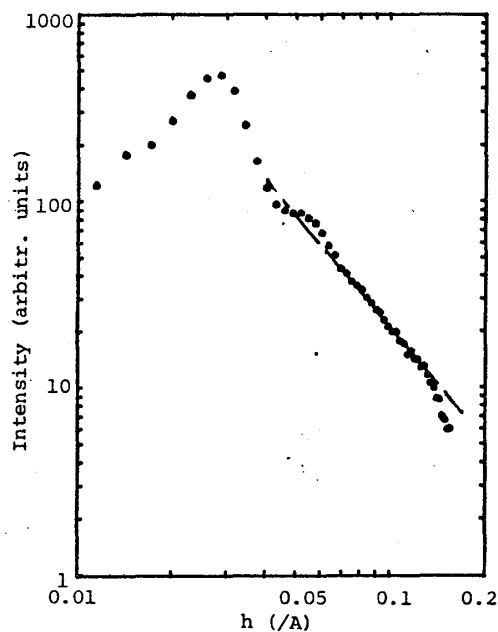


Fig.10 $V_2O_5 \cdot nH_2O (n=230)$ ゲルの SAXS スペクトル

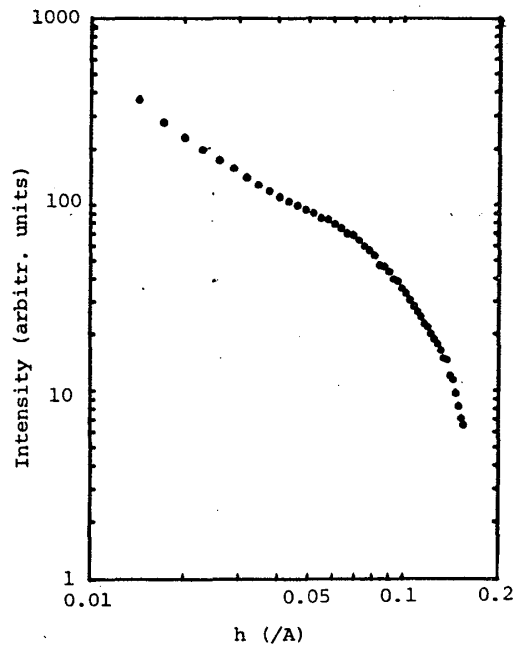


Fig.11 $V_2O_5 \cdot nH_2O (n=38)$ ゲルの SAXS スペクトル

参考文献

- (1) T.Fukunaga, N.Hayashi, N.Watanabe and K.Suzuki; Proc. 5th. Inter. Conf. on Rapidly Quenched Metals (edited by S.Steeb and H.Warlimont, Elsevier Science Publishers B.V., 1985) p.475.
- (2) K.Suzuki, T.Fukunaga, F.Itoh and N.Watanabe; ibid. p.479.
- (3) T.Fukunaga and K.Suzuki; Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku University A29(1981)153.
- (4) P.H.Gaskell; J. Non-Cryst. Solids 32(1979)207.
- (5) L.Bakonyi, P.Panissod, J.Durand and R.Hasegawa; J. Non-Cryst. Solids 61/62 (1984)1189.
- (6) M.Ueno, M.Misawa and K.Suzuki; Physica 120B(1983)347.
- (7) M.Ueno; Doctor Thesis (Tohoku University, 1985)
- (8) 増田修二; 創造科学技術推進事業研究報告会講演要旨(1984,新技術開発事業団) P.4
- (9) 柳田明, 鈴木弘光, 鈴木謙司; 東北金属研究所技術報告(1985) 37
- (10) J.-J. Legendre and J.Livage; J. Colloidal and Interface Science 94(1983)75.