

ガラスにならない ZrO_2 融体の原子・電子構造

¹物質・材料研究機構量子ビームユニット, ²東京大学生産技術研究所
³学習院大学理学部, ⁴宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所

小原真司¹, 増野敦信², 水野章敏³, 岡田純平⁴, 石川毅彦⁴

Atomistic and electronic structures of non-glass-forming liquid, ZrO_2

S. Kohara¹, A. Masuno², A. Mizuno³, J. T. Okada⁴, and T. Ishikawa⁴

¹National Institute for Materials Science, ²The University of Tokyo,
³Gakushuin University, ⁴Japan Aerospace Exploration Agency

1. はじめに

我々は、液体試料を容器を用いずに保持する「浮遊法」¹⁾を用いて、ガラスにならないと考えられていた物質のガラス化、得られたガラス²⁻⁴⁾および高温無容器融体の構造^{5,6)}・熱物性計測⁷⁾を幅広く行ってきた。浮遊法にはいくつかの種類が存在する¹⁾が、我々は主にガス浮遊法、静電浮遊法を用いて研究をすすめている。最近、ガス浮遊法を用いて ZrO_2 (二酸化ジルコニウム) 融体の密度測定、放射光 X 線回折実験および第一原理分子動力学 (MD) シミュレーションを行った。明らかになった ZrO_2 融体の原子・電子構造から、ガラスにならない融体の特徴を見出すことに成功した⁶⁾ので紹介する。

2. 密度測定、放射光 X 線回折実験および第一原理 MD シミュレーション

今回の実験にはガス浮遊法を用いた。ガス浮遊法は、円錐形ノズルから出るガスを試料の下

部より試料に吹き付け浮遊させる方法である。試料は炭酸ガスレーザーで加熱され、試料の温度は放射温度計により測定する。高解像度 CCD カメラにより試料を観察し、得られた画像から試料の体積を測定した。そして、回収試料の重さを測定し、密度を算出した。放射光 X 線回折実験は、大型放射光施設 SPring-8 に設置されている放射光 X 線回折実験用浮遊炉 (図 1) を用いて行った。浮遊した融体試料に 113 keV

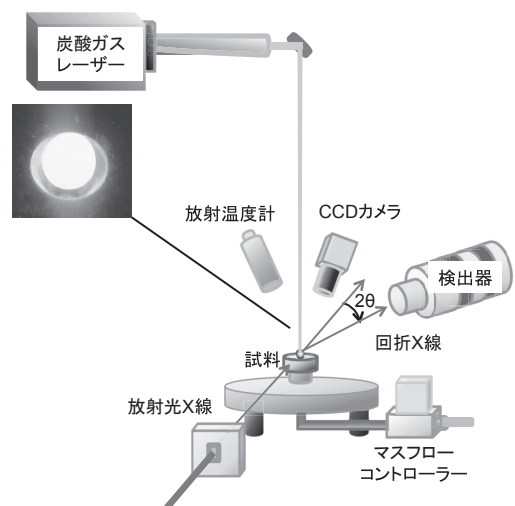


図 1 放射光 X 線回折実験用ガス浮遊炉

の高エネルギー X 線を入射し、回折された X 線を Ge 半導体検出器で測定した。第一原理 MD シミュレーションは、501 個の粒子を用いて行った。

3. ガラスにならない ZrO_2 融体の原子・電子構造

ZrO_2 は融点 (T_m) が $2715^\circ C$ と高く、耐火材料として使われているが、ガラスにならない物質として知られている。ガス浮遊炉を用いて $2700\sim 3000^\circ C$ において行った密度測定から、この温度領域において密度 ρ は

$$\rho = 5048 - 0.89 (T - T_m), \text{ kg/m}^3 \quad (1)$$

の関係にあると導出された。

放射光 X 線回折実験を $2600\sim 2800^\circ C$ において行ったが、この温度領域においては構造因子 $S(Q)$ に有意な差は見られなかった。構造因子 $S(Q)$ をフーリエ変換することにより得られた全相関関数には、 2.1 \AA に Zr-O 相関、 3.7 \AA 付近に Zr-Zr 相関と考えられるピークが観測された。イオン半径を考慮すると、Zr の周りの O の平均配位数は 6 と見積もられ、第一原理 MD シミュレーションの結果と一致した。 3.0 \AA 付近には O-O 相関に該当するピークが存在することが予測されたが、Zr に比べて O は原子番号が小さく X 線で検出することは困難であることから、O-O 相関のピークを帰属

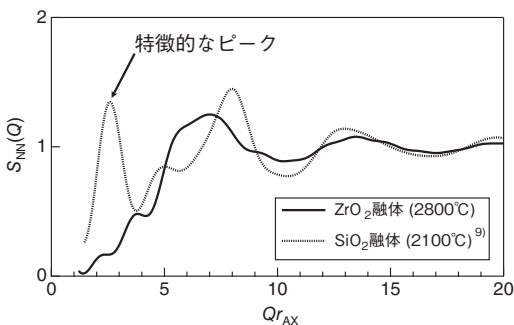


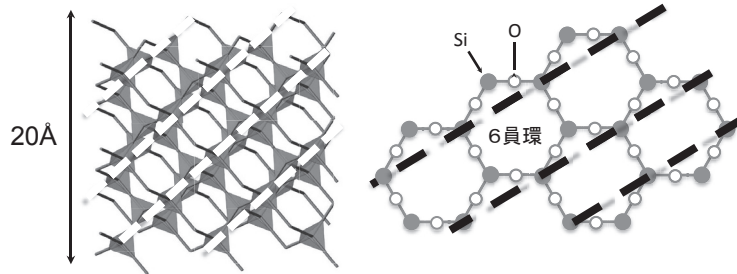
図2 ZrO_2 融体 ($2800^\circ C$) と SiO_2 融体 ($2100^\circ C$)⁹⁾ の Bhatia-Thornton 型密度ゆらぎ部分構造因子 $S_{NN}(Q)$ 。横軸は r_{AX} (アニオン A とカチオン X の原子間距離) で規格化されている。

することは出来なかった。また、第一原理 MD シミュレーションから導出された構造因子 $S(Q)$ は実験データを良く再現していることが確認できた。

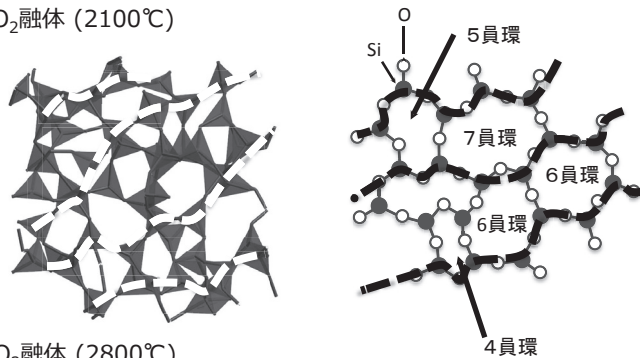
第一原理 MD シミュレーションから得られた構造モデルから、密度ゆらぎ部分構造因子 $S_{NN}(Q)$ ⁸⁾ を導出した。高田らに報告されている MD シミュレーションから導出された $2100^\circ C$ における SiO_2 融体の構造モデル⁹⁾ から計算されたデータと比較して図 2 に示す。 $Qr_{AX} = 2.5$ 付近に SiO_2 融体はガラスに観測される鋭いピークが観測されているのに対し、 ZrO_2 融体はそのようなピークを示さない。これは、 SiO_2 融体はガラスとの構造の差が小さいことの現れでもあるが、 ZrO_2 融体には SiO_2 融体に比べるとかなり乱れた構造を有していることが分かる。こういった特徴は、 SiO_2 融体の Si の周りの O の配位数が平均で 3.9 とほとんどが 4 配位であり、それらが O を頂点で介してネットワークを形成しているのに対し、 ZrO_2 融体における Zr の周りの O の配位数は平均で 6 であるものの、5~7 配位のものも多く、それらは O を頂点および稜で介して共有していることに起因している。また、第一原理 MD シミュレーションから得られた構造モデルからバンドギャップを計算したところ、液体のバンドギャップは結晶のそれよりもやや狭く、液体の方がより電子が動きやすくなっていることが明らかとなった。

図 3 に、 SiO_2 ガラス・液体に密度に近い β クリスタバライト結晶、MD シミュレーションから得られた SiO_2 融体 ($2100^\circ C$)⁹⁾、および第一原理 MD シミュレーションから得られた ZrO_2 融体 ($2800^\circ C$) について、構造モデルを左に、その模式図をそれぞれ右に示す。まず、ガラスになりやすい SiO_2 融体と SiO_2 液体にもっとも密度に近い結晶相の構造の違いを比較する。結晶相 (図 3 a) には、構造ユニットとして SiO_4 正四面体のみが存在している。そしてそれらが規則正しく O を頂点共有することにより長周期

(a) SiO₂結晶 (βクリストバライト)



(b) SiO₂融体 (2100°C)



(c) ZrO₂融体 (2800°C)

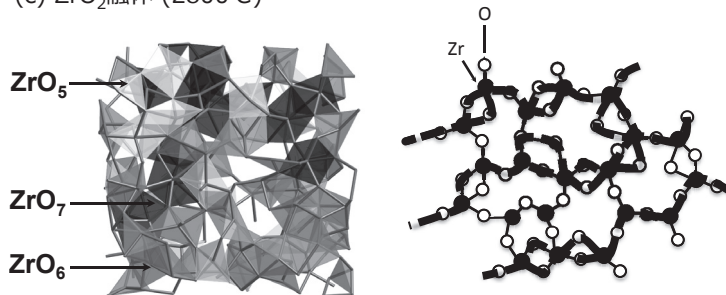


図3 SiO₂結晶(βクリストバライト)、SiO₂融体(2100°C)⁹⁾、ZrO₂融体(2800°C)の構造(左)と模式図(右)

構造を作っており、それを反映して強い回折(Bragg)ピークが現れる。また、この構造の特徴として、SiO₄正四面体6つで構成される6員環のみが形成されていることが分かる。一方、SiO₂融体にもOを介して頂点共有したSiO₄正四面体が存在するが、6員環以外にも4、5、7員環が多く形成されているため、SiO₂結晶ほどの秩序はない。ただしこのような乱れた構造の中でも、図3(b)に破線で示すような緩やかな周期性が現れる。図2の回折データの特徴的なピークは、この周期構造に起因する

ものである。

これとは対照的に、ガラスにならないZrO₂融体中には、主要な構造ユニットがZrO₅、ZrO₆、ZrO₇多面体など何種類もあり、かつそれらが歪んでいる。図3(c)左から分かるように、これらは頂点のみならず稜でも共有した隙間のない構造をとっている。そこにはSiO₂融体のような周期的な構造がなく(図3c右)、その結果として図2において秩序構造を表す特徴的な回折ピークが現れなかったことが明らかになった。こうして、ZrO₂融体が「より乱れ

た構造」であるということ、構造ユニットやその構造ユニット同士の繋がり方に多様性があるためであるとして、原子レベルで明らかにすることができた。第一原理 MD シミュレーションから、Si-O 結合より弱いイオン結合により形成された歪んだ ZrO_5 , ZrO_6 , ZrO_7 構造ユニットは、電子が構造ユニット内に拘束されず動きやすい状態にあり、かつ、構造ユニットの寿命が僅か 200 フェムト秒程度であることが分かった。さらに、 ZrO_2 融体の粘性を計算したところ、ガラスになりやすい SiO_2 融体の 1 億分の 1 と見積もられた。以上のことから、ガラスにならない ZrO_2 液体は、「秩序を失った極めて壊れやすい = ガラスにならない」液体である、裏を返せばガラスになる液体には秩序が必要であると結論付けられた。

3. 終わりに

無容器法を用いた放射光 X 線回折実験は、その実験技術の進歩から今後も高精度のデータを創出できる。一方、JAXA では地上では取

得困難な高温酸化物融体の熱物性測定を国際宇宙ステーション ISS において今秋からは始める。今後、宇宙での熱物性測定と地上での構造計測により、新奇機能性ガラス・セラミックス創製等、基礎から応用まで幅広い研究展開することを期待する。

参考文献

- 1) D. L. Price, *High-Temperature Levitated Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2010.
- 2) S. Kohara *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 108, 14780 (2011).
- 3) A. Masuno, S. Kohara, A. C. Hannon, E. Bychkov, and H. Inoue, *Chem. Mat.* 25, 3056 (2013).
- 4) J. Akola *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 110, 10129 (2013).
- 5) L. B. Skinner *et al.*, *Phys. Rev. B* 87, 024201 (2013).
- 6) S. Kohara *et al.*, *Nat. Commun.* 5, 5892 (2014).
- 7) T. Ishikawa *et al.*, *J. Chem. Thermodyn.* 65, 1 (2013).
- 8) A. B. Bhatia and D. E. Thornton, *Phys. Rev. B* 4, 3004 (1971).
- 9) A. Takada, P. Richet, C. R. A. Catlow, and G. D. Price, *J. Non Cryst. Solids* 345-346, 224 (2004).