

S25009

非晶質ジルコニアにおける Zr の局所構造解析

Local structure analysis of amorphous zirconia
by tender X-ray absorption fine structure

橋本 英樹^a, 手跡 雄太^b, 阿部 貴人^a, 山田 愛未^a,
Juan Carlos Palomares Gines^b, 家路 豊成^c, 増野 敦信^b
Hideki Hashimoto^a, Yuta Shuseki^b, Takato Abe^a, Manami Yamada^a,
Juan Carlos Palomares Gines^b, Toyonari Yaji^c, Atsunobu Masuno^b

^a 工学院大学, ^b 京都大学大学院工学研究科, ^c 立命館大学 SR センター
^aKogakuin University, ^bGraduate School of Engineering, Kyoto University,
^cThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: masuno.atsunobu.3k@kyoto-u.ac.jp

沈殿法で合成した非晶質ジルコニアについて, Zr $L_{2,3}$ 吸収端 XANES 測定を行い, Zr 周囲の局所構造を検討した。比較試料として, 6 配位の $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$, 7 配位の $m\text{-ZrO}_2$, 8 配位の ZrSiO_4 を用いた。Zr $L_{2,3}$ 吸収端スペクトルの形状から, 非晶質ジルコニア中の ZrO_n 多面体は, $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ や ZrSiO_4 とは異なり, $m\text{-ZrO}_2$ にみられる大きく歪んだ 7 配位多面体に近い局所構造を有することが示された。また, 非晶質ジルコニアのピーク分裂幅は $m\text{-ZrO}_2$ よりわずかに小さく, Zr–O 結合距離の増大, あるいは多面体歪みの増大が示唆された。これらの結果は, 非晶質ジルコニアが従来の酸化物ガラスに多い 6 配位 Zr とは異なる, 高配位で高密度な局所構造を有することを示している。

Zr $L_{2,3}$ -edge XANES measurements were carried out for amorphous zirconia synthesized by a precipitation method to investigate the local structure around Zr. $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ with six-coordinated Zr, $m\text{-ZrO}_2$ with seven-coordinated Zr, and ZrSiO_4 with eight-coordinated Zr were used as reference samples. Comparison of the spectral shapes of the Zr $L_{2,3}$ -edge XANES spectra showed that the ZrO_n polyhedra in amorphous zirconia are distinct from those in $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ and ZrSiO_4 , and have a local structure similar to the highly distorted seven-coordinated polyhedra found in $m\text{-ZrO}_2$. The peak splitting of amorphous zirconia was slightly smaller than that of $m\text{-ZrO}_2$, suggesting either an increase in the Zr–O bond length or a greater distortion of the polyhedra. These results indicate that amorphous zirconia has a highly coordinated and densely packed local structure, different from the six-coordinated Zr commonly found in conventional oxide glasses.

Keywords: Amorphous zirconia, Zr $L_{2,3}$ -edge XANES, Local structure, High coordination number

背景と研究目的

ジルコニアは耐熱性, 耐食性, 機械的強度に優れ, 結晶材料として広く利用されている。一方, 非晶質ジルコニアは高誘電率材料として期待されているが, その原子レベルの構造, 特に Zr 周囲の局所配位環境については十分に明らかにされていない。これまでの Zr K 吸収端 XAFS 測定では, 非晶質ジルコニア中の Zr–O 平均配位数が約 7 配位である可能性が示されていたが, 他の構造解析結果とは必ずしも一致していなかった。そこで本研究では, Zr の局所構造に敏感な Zr L_2 および L_3 吸収端 XANES 測定[1,2]を行い, 非晶質ジルコニア中の ZrO_n 多面体の特徴を明らかにすることを目的とした。

実験

Zr L 吸収端 XANES 測定は, 立命館大学 SR センターのテンドー X 線ビームライン BL-10 で実施した。入射 X 線は Ge(111) 二結晶分光器により単色化した。試料はカーボンテープ上に固定し, 高真空チャンバー内に設置した。X 線吸収スペクトルは蛍光収量法により測定した。エネルギーの校正は, FePO_4

のP K吸収端XANESスペクトルにおける2153.00 eVのホワイトラインピークを基準として行った。測定試料には300 °Cで脱水処理した非晶質ジルコニアおよびその試料を室温で約6 GPaで加圧した試料を用いた。また、比較試料として $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ 、 $m\text{-ZrO}_2$ 、 ZrSiO_4 を測定した。

結果、および、考察

Fig. 1に実験で得られた XANES スペクトルを示す。Zr $L_{2,3}$ 吸収端 XANES スペクトルは、主として 2p 軌道から 4d 軌道への遷移に由来し、 ZrO_n 多面体の配位数、対称性、Zr-O 結合距離を強く反映する[1,2]。6 配位の $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ では、結晶場分裂に対応した 2 つのピークが明瞭に観測された。これに対して、7 配位で大きく歪んだ $m\text{-ZrO}_2$ では、2 つのピークの分離は不明瞭であった。また、8 配位の ZrSiO_4 では明確な分裂は確認されなかった。非晶質ジルコニアの Zr $L_{2,3}$ 吸収端 XANES スペクトルは、6 配位の $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ や 8 配位の ZrSiO_4 とは明らかに異なり、 $m\text{-ZrO}_2$ のスペクトル形状に近い特徴を示した。このことから、非晶質ジルコニア中の ZrO_n 多面体は、 $m\text{-ZrO}_2$ にみられるような大きく歪んだ 7 配位多面体に近い局所構造を有すると考えられる。さらに、非晶質ジルコニアの L_3 および L_2 吸収端における分裂エネルギーは $m\text{-ZrO}_2$ よりもわずかに小さかった。これは、非晶質ジルコニアでは Zr-O 結合距離が僅かに長い、あるいは ZrO_n 多面体の歪みがさらに大きいことを反映している可能性がある。以上の結果から、本研究で合成した非晶質ジルコニアは、従来の酸化物ガラスに見られる 6 配位 Zr の構造とは異なり、比較的高配位かつ歪みの大きな ZrO_n 多面体から成ることが明らかになった。このような局所構造は、無容器法で合成された高充填 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系ガラス[1]において報告されている高配位 Zr の構造と近く、非晶質ジルコニアの高密度な原子配列を示唆している。

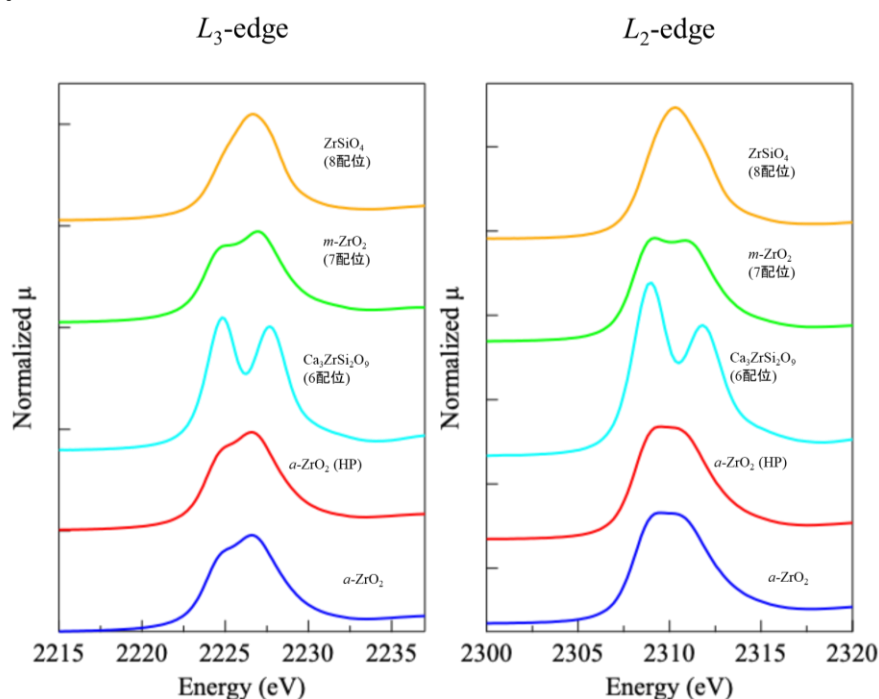


Fig. 1 Zr $L_{2,3}$ -edge XANES spectra of amorphous zirconia ($\alpha\text{-ZrO}_2$), amorphous zirconia treated at 6 GPa at room temperature ($\alpha\text{-ZrO}_2$ (HP)), and the reference samples, $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$, $m\text{-ZrO}_2$, and ZrSiO_4 .

参考文献

- [1] A. Masuno *et al.*, Acta Mater. **283**, 120549 (2025).
- [2] M. Ficheux *et al.*, J. Non-Cryst. Solids **539**, 120050 (2020).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・本研究で得られた Zr $L_{2,3}$ 吸収端 XANES の結果は、海外ジャーナルに投稿予定である。非晶質ジルコニア中の Zr が大きく歪んだ高配位構造をとることが示されたことは、非晶質酸化物における構造と物性の関係を理解する上で重要な知見である。今後は、熱処理条件や組成の異なる試料についても同様の解析を行い、局所構造の変化と物性との関係を詳細に検討する予定である。