

## 高圧下での XAFS による $ZrO_2$ ナノ粒子の圧力誘起相転移の観察

大高 理<sup>a</sup>, 有馬 寛<sup>a</sup>, 福井 宏之<sup>a</sup>, 奥部 真樹<sup>a</sup>, 片山 芳則<sup>b</sup>, 内海 渉<sup>b</sup>, 吉朝 朗<sup>a</sup>

<sup>a</sup>大阪大学大学院・理学研究科, <sup>b</sup>日本原子力研究所・関西研究所

**背景:** 本研究はナノ粒子の局所構造や熱力学的安定性を、圧力をパラメーターとして、バルク試料と比較する基礎的な研究である。

ジルコニアは固体電解質あるいは構造用セラミックス材料として古くから多くの研究がなされ、実用化もされている材料である。ナノテクノロジー分野においてはアルミナ等と組み合わせたジルコニア系ナノ複合材料が注目され、産業機械部品として実用化されつつある。精力的に進められているこれらナノ複合材料の研究を概観すると、ジルコニア系に限ったものではなく一般的に言って、実用化を念頭においた新材料の開発や機械的性質の向上に重点がおかれ、基礎的なナノ粒子の構造や物性に着目した研究が少ないように思われる。ナノ磁気材料やナノ半導体材料あるいは薄膜と同じように、構造用材料においてもバルクとは異なるナノ粒子の構造や物性の研究が物質の理解のためには重要であろう。

本研究でジルコニア超微粒子を取り上げた理由はジルコニアナノ粒子がバルク試料とは異なる相転移挙動を示すからである。例えば、ゲル状態から加熱により結晶化させた超微粒子は、室温 1 気圧下で本来安定な単斜晶系ではなく、高温で安定な正方晶系の対称を示す。また、単結晶あるいは粗粒試料では室温で約 3.2GPa の加圧により斜方晶相へ転移するが、粒径数 10nm のいわゆるナノ粒子を加圧すると 5-6GPa まで相転移が起こらず、即ち相転移圧力に粒径依存性がある<sup>1,2)</sup>。物質の諸性質を調べる際、パラメータとして温度・圧力・化学組成が挙げられる。化学組成についてはジルコニアの場合、微量の添加物( $Y_2O_3$  や  $CaO$  等)によって安定化される構造が複雑に変化することが知られている。ナノ粒子の研究に化学組成まで加えると大変厄介なことになる。温度については昇温すると粒成長が起こり、もはやナノ粒子ではなくなってしまう。室温付近で 10GPa 以下の加圧により相転移を起こすジルコニアはナノ粒子とバルク試料との物性の比較をするのに適した物質といえる。

そこで本研究では、平均粒径 40nm の超微粒  $ZrO_2$

試料をほぼ静水圧条件下の室温で加圧し、X 線吸収法により局所構造変化を調べ、ミクロン径のバルク試料のそれと比較した。粒径 40nm の超微粒子試料の場合、X 線回折ではピークのブロードニングのため精密な構造解析ができないことに対し、X 線吸収法を用いた局所構造の解析が相補的な情報を与えるものと期待されるからである。

**実験:** 測定試料には平均粒径 40nm の超微粒子および 0.1-0.5 ミクロンの粗粒試料を用いた。BN 粉末で希釈した試料 ( $ZrO_2$ :BN=1:10 重量比) をボロン-エポキシ樹脂の圧媒体に封入した。高圧発生には SPring-8 の BL14B1 に設置されたダイヤ型プレス (SMAP180) を使い、先端 4mm の WC アンビルを使うことで、室温において 8GPa まで加圧した。Bending magnet からの放射光は Si (111) ダブルモノクロメータにより単色化し、さらに垂直方向に 2 つのミラーにより集光して試料部分に導入した。試料部分でのビームサイズは水平方向が 0.3mm で垂直方向が 0.2mm であった。ガスフロー型イオンチェンバー 2 台を高圧装置の前後に設置し、Zr の K 吸収端から 1000eV 程度までのエネルギー領域で吸収スペクトルを測定した。発生圧力は試料とともに加圧した Au の L 吸収端の EXAFS より原子間距離を求め、その状態方程式より決定した。測定された吸収スペクトルから EXAFS 関数を取り出し、MacMaster 係数を用いて規格化した。定量的解析をフーリエフィルタ法と非線形最小二乗法を用いて行った。フィッティングはシングルシェルについて行った<sup>3,4)</sup>。

**結果と考察:** 図 1 に加圧によるナノ粒子とバルク試料の XANES スペクトルの変化を示す。XANES スペクトルは吸収原子の電子状態や配位状態に敏感に影響されることから、相転移の検出に利用できる。本研究のジルコニアの場合、単斜晶相とこれが高圧相転移した斜方晶相の中でジルコニウムに対して酸素が共に 7 配位であるが、この相転移をスペクトルの変化から検出することができた。ナノ粒子では 3.9 から 4.8GPa

の間、バルク試料では 3.0 から 3.9GPa で相転移に伴うスペクトルの変化が見られた。これらの圧力条件は X 線回折その場観察の結果とほぼ一致している。BL14B1 での高圧 XAFS 測定では 1 気圧下での通常の XAFS 測定と遜色のないデータが得られる一つの証明といえよう。

EXAFS 解析から現在までに、第一と第二近接距離が得られている。第一近接距離 (Zr-O) の圧力変化ではナノ粒子とバルク試料に違いは認められなかった。図 2 に第二近接である Zr-Zr 距離の圧力変化を示す。まず常圧においてナノ粒子での Zr-Zr 距離はバルク試料に比べて僅かに長い。これはナノ粒子では相対的により多くの表面近傍成分があり、この影響によって平均 Zr-Zr 距離が伸びているためと考えられる。単斜晶相の領域ではナノ粒子とバルク試料共にほぼ同じ圧縮率を示す。一方、斜方晶相ではナノ粒子がバルク試料より圧縮され易いことがわかった。ナノ粒子とバルク試料では相転移圧力が異なるが、この図からは単斜晶相中の Zr-Zr 距離が約 3.41Å まで圧縮されたときに斜方晶相への転移が起るとも解釈される。現在、有効二体間ポテンシャルの解析を進めている。

**今後の課題** : 今回、まだデータ数や実験圧力範囲に制限があるが、ジルコニアナノ粒子の圧縮率がバルク粒子とは異なることが初めて見出された。ナノ粒子の圧縮率がバルク粒子とは異なることは  $\text{TiO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  について最近報告されつつあり ( $\text{TiO}_2$  ではナノ粒子が硬く、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ではナノ粒子が柔らかいと報告されている<sup>5,6)</sup>)、今後詳しく調べるべき課題であろう。また、相転移圧の粒径依存性について、単なるカイネティクスの問題だけなのかどうか、減圧過程のデータや相転移のヒステリシスを調べる必要があろう。

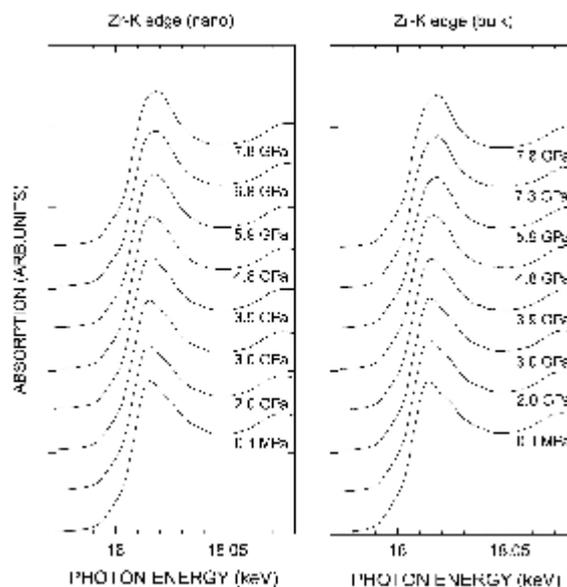


Figure 1 Experimental Zr K-edge XANES spectra of nano and bulk particles of  $\text{ZrO}_2$ .

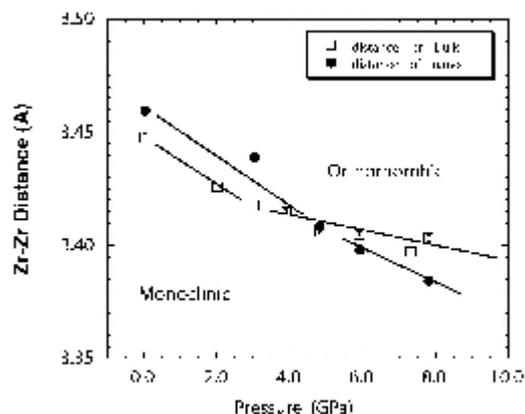


Figure 2 Variation of second-nearest Zr-Zr distance by compression. Solid lines are only a guide for the eye.

### 参考文献

- (1) S. Kawasaki et al., Solid State Comm. 76, 527 (1990).
- (2) O.Ohtaka et al., J. A.m. Ceram. Soc. 74, 505 (1991).
- (3) F. W. Lytle et al., Physica B, 158, 701 (1989).
- (4) Yoshiasa et al., J. Synchrotron Rad. 8, 940 (2001).
- (5) Z. Wang et al., J. Phys.: Condens. Matter 13, 8317 (2001).
- (6) B. Chen et al., Phys. Rev. B 66, 144101 (2002).