

## Pd 基金属ガラス中ナノクラスターの電子状態 Electronic Structure of Nano-clusters in Pd-based Metallic Glasses

曾田 一雄<sup>a</sup>, 竹内 恒博<sup>a</sup>, 中村 和伸<sup>a</sup>, 犬飼 学<sup>a</sup>, 宮崎 秀俊<sup>a</sup>, 加藤 政彦<sup>a</sup>,

八木 伸也<sup>a</sup>, 長谷川 正<sup>a</sup>, 佐藤 洋一<sup>b</sup>, 水谷 宇一郎<sup>c</sup>

Kazuo Soda<sup>a</sup>, Tsunehiro Takeuchi<sup>a</sup>, Kazunobu Nakamura<sup>a</sup>, Manabu Inukai<sup>a</sup>, Hidetoshi Miyazaki<sup>a</sup>,

Masahiko Kato<sup>a</sup>, Shinya Yagi<sup>a</sup>, Masashi Hasegawa<sup>a</sup>, Hirokazu Sato<sup>b</sup>, Uichiro Mizutani<sup>c</sup>

名古屋大学<sup>a</sup>, 愛知教育大学<sup>b</sup>, 豊田理化学研究所<sup>c</sup>

Nagoya University<sup>a</sup>, Aichi University of Education<sup>b</sup>, Toyota Physical and Chemical Research Institute<sup>c</sup>

電子構造の観点から Pd 基バルク金属ガラス(BMG)の大きなガラス形成能と特徴的な物性の起源を理解するため、硬 X 線光電子分光でその電子構造を調べた。Pd-Ni-P BMG の電子構造は、Pd<sub>3</sub>Ni<sub>6</sub>P 三角プリズムクラスターでよく再現され、このクラスターがこの BMG 中に存在することを強く示す。堅固なクラスターの存在とその柔軟な網目状構造の形成が Pd 基 BMG の大きな相安定性を生じると考えられる。

The Pd-based bulk metallic glasses (BMG) have been investigated by hard X-ray photoelectron spectroscopy in order to understand the origin of their large glass forming ability and unique properties from a viewpoint of electronic structure. The electronic structure of the Pd-Ni-P BMG is well reproduced by a Pd<sub>3</sub>Ni<sub>6</sub>P trigonal prism cluster, which strongly suggests the existence of the clusters in the Pd-Ni-P glass matrix. The existence of the rigid clusters and their flexible network formation may cause the large phase stability of the Pd-based BMG.

キーワード : Pd 基金属ガラス, ナノクラスター, 電子構造, 相安定性, ガラス形成能

はじめに : 近年発見されたバルク金属ガラスは、明瞭なガラス転移と広い過冷却液体温度領域をもつ非常に安定な塊状の金属アモルファスであり、その優れた機械的、物理的、化学的、磁気的特性のため、工業的に非常に興味を持たれている<sup>1)</sup>。一方、バルク金属ガラスの相安定化機構については、これまでマクロな熱力学的手法や原子サイズ効果などの局所構造の視点から議論されているが、よくわかっていない。このため、バルク金属ガラスの開発は経験的な指針の下に行われている。

そこで我々は、電子構造の観点からバルク金属ガラスの相安定化機構や物性を理解することを目的とし、これまでに Zr 基及び Pd 基

金属ガラスの電子構造と相安定性やガラス形成能との関係を調べてきた<sup>2,3)</sup>。既に、紫外線光電子分光(UPS)と DV-X $\alpha$ 法による電子構造計算とを用いて遷移金属 *d* 電子構造について検討した結果、Pd 基金属ガラスは、Zr 基金属ガラスと対照的に、P を中心として共有結合した基本局所ナノクラスターが存在し、これがこの金属ガラスの相安定性に重要な役割を担っていると推測された<sup>4)</sup>。

本研究では、さらに硬 X 線光電子分光(HXPS)を用いて P<sub>sp</sub> 電子系と遷移金属 *d* 電子系の価電子状態分布を比較し、電子構造と相安定性との関係を明らかにするとともに、局所ナノクラスター構造の電子論的検証を行う。

**実験方法：** 試料として  $\text{Pd}_{80-x}\text{Ni}_x\text{P}_{20}$  ( $x = 35 - 45$ ) バルク金属ガラスを用い、測定直前に真空中でヤスリがけにより清浄表面を得た。硬 X 線光電子分光測定は、BL47XU で 8 keV の励起光を用いて室温で行った。

**結果と考察：** Fig.1 は、 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  金属ガラスの UPS スペクトル<sup>3)</sup>と DV- $X\alpha$ 法<sup>5)</sup>で計算した  $\text{Pd}_3\text{Ni}_6\text{P}$  三角プリズムクラスター (挿入図) の電子構造とともに  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  の HXPS スペクトルを示す。緑色 (励起光子エネルギー 40 eV) と赤色 (85 eV) の UPS スペクトルでは、それぞれ  $\text{Pd}4d$  と  $\text{Ni}3d$  状態が顕著となるが、HXPS スペクトルでは、 $sp$  電子状態の寄与が大きい。また、図のクラスターは結晶構造<sup>6)</sup>から抽出した一例であるが、遷移金属元素の配置を変えてもほぼ同様の結果を得た。三角プリズムクラスターに対する電子構造の計算結果は、組成比を除き、実験的なスペクトル形状と非常によく一致し、このようなクラスター構造が Pd-Ni-P 金属ガラス中で形成されていることを強く示す。

今回の結果は、三角プリズムクラスター中の  $\text{P}3p$  状態と遷移金属  $3d$  状態の強い共有結合を示すが、この  $p-d$  結合は内部エネルギーを下げるるとともに結晶化への抵抗となると考えられる。一方、三角プリズムクラスターがその頂点や辺を共有して結合しても、電子構造に大きな相違はない<sup>4)</sup>。したがって、このクラスターが柔軟な網目状構造を形成することによってさらにエントロピーを増大させることができる。 $\text{SiO}_4$  単位構造を持つシリカガラス同様、単位クラスターの堅固さとその結合の柔軟さが協調することによって Pd 基バルク金属ガラスの大きな相安定性とガラス形成能が生じると考えられる。

**まとめ：** Pd 基バルク金属ガラス中ナノクラスターの電子構造とその役割を見た。今後、金属性の大きな Zr 基バルク金属ガラスについて研究を拡張し、バルク金属ガラスの相安定性を統一的に理解したい。このような電子構造による理解は、複雑な合金系の電子構造と物性との関連に対する基礎的興味だけでなく、実用バルク金属ガラスをはじめ、ナノクラスターを含む新材料開発の新しい指針を提供すると考える。

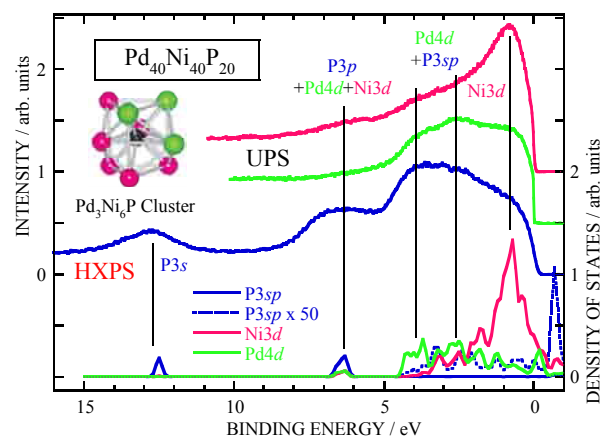


Fig. 1. Typical hard X-ray photoelectron (HXPS) and ultraviolet photoelectron (UPS; green for the excitation photon energy of 40 eV and red for 85 eV) spectra of  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  bulk metallic glass. Calculated density of states of a  $\text{Pd}_3\text{Ni}_6\text{P}$  cluster is also shown for comparison.

## 参考文献

- 1) M. Telford, *Materials Today* **7**, 36 (2004).
- 2) T. Suzuki *et al.*, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy* **53**, 107 (2996).
- 3) K. Soda *et al.*, *AIP Conf. Proc.* **879**, 1831 (2007).
- 4) T. Takeuchi *et al.*, *Mater. Trans.* **48**, 1292 (2007).
- 5) H. Adachi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45**, 875 (1978).
- 6) Vennström *et al.*, *J. Sol. Stat. Chem.* **177**, 1449 (2004).