

## アモルファス金属酸化物の原子構造

200612059 水野 拓郎

本研究は、IV、V、VI族の3種類の金属酸化物 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の擬2元系、擬3元系についてメカニカル・ミリング法でアモルファス化を試み、原子構造の変化の過程を観察した。変化の過程はフーリエ赤外線分光法(FTIR)、X線回折測定により観察し、アモルファス化した試料については示差走査熱量測定(DSC)及び、長時間のX線回折測定を行い、構造因子 $S(Q)$ 、二体分布関数 $g(r)$ 、動径分布関数 $rdf(r)$ を求めた。観察した試料は $\text{TeO}_2$ と $\text{GeO}_2$ を4:1の組成比とした擬2元系 $(\text{TeO}_2)_4(\text{GeO}_2)_1$ と、これに $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を5%、10%、15%、20%と組成比に加えた試料である。

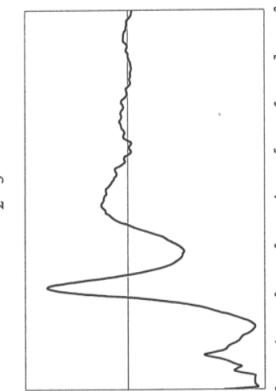
X線回折測定は、原子構造を観察するのに有用な測定方法で、結晶状態ではシャープなピークがスペクトルに見られ、アモルファス状態ではブロードなピークを持つ曲線となる。

$\text{TeO}_2 \cdot \text{GeO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ の擬2元系、擬3元系の試料を結晶状態からミリングし、アモルファス化するまでX線回折測定とFTIR測定を行い、試料の結晶構造の変化を観察した。

X線回折測定の結果から、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の組成が増すほどアモルファス化が速いことが確認された。ここで行ったミリング時間の範囲では、10% $\text{Bi}_2\text{O}_3$ まではいくぶん結晶状態が残っており、15%と20% $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の組成はアモルファス化した。図1に $(\text{TeO}_2)_4(\text{GeO}_2)_1(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x$ の構造因子 $S(Q)$ を示す。線源は $\text{CuK}\alpha$ 線であるため、測定できる波数は8 $\text{\AA}^{-1}$ までであるが、振動が明らかに残つており、

酸化物の短距離秩序構造が残存していることを示唆している。また、0.8 $\text{\AA}^{-1}$ 付近のピークは、中距離秩序構造の存在を反映していると思われるが、さらに詳細な測定が必要である。

発表では、X線回折測定の結果とあわせて、DSC、FTIRの測定結果についても述べる。

図1 構造因子 $S(Q)$ 

間内でアモルファス化したので、示差走査熱量測定を行った。示差走査熱量測定(DSC)は室温から600°Cまでの温度範囲で行った。アモルファス質の熱的性質を特徴づけるガラス転移温度 $T_g$ 、結晶化温度 $T_c$ を求めた。融解温度 $T_m$ は観測できず、この系の $T_m$ は600°C以上であると考えられる。ガラスのなりやすさの目安となるガラス形成能 $K_g$ は、一般に $(T_c-T_g)/(T_m-T_c)$ で定義される。 $T_m$ が得られなかつたので、通常用いられる関係式 $lg/T_m=2/3$ を用いて $T_m$ を評価し、 $K_g$ の値を求めた。この値が0.4より大きければその物質はガラスになりやすいと判断されている。

測定した試料のガラス形成能の値は0.4以上となりガラスになりやすいためと判断される。

$(\text{TeO}_2)_1(\text{GeO}_2)_4(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x$  ( $x = 5, 10, 15, 20$ ) 酸化物のアモルファス化過程における

## 原子構造の変化の研究

200612063 吉原拓郎

$\text{TeO}_2\text{GeO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系の物質について、メカニカル・ミリング法によるアモルファス化を試み、フーリエ赤外線分光法(FTIR)、X線回折測定及び、示差走査熱量測定(DSC)を行い原子構造の変化の過程を観察した。フーリエ赤外線分光法(FTIR)は、原子振動のエネルギー準位に対応した赤外線吸収が起こるので、原子構造変化に対応した結合状態の変化や振動状態の変化を観察するのに適した方法である。測定は日本分光製FTIR-230装置で波数領域400~4000 $\text{cm}^{-1}$ の範囲で行つた。結晶の $\text{TeO}_2\text{GeO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3$ とそれらをミリングした擬2元系、擬3元系の試料の透過率(%T)を求める、結晶状態からアモルファス化するまで原子の結合状態がどのように変化するかを観察した。

ミリング時間の増加とともにアモルファス化した試料部分の割合が増加するが、図3に見られるように、透過率が減少し、また透過する波数領域が狭くなっている。これはミリングによる原子配列の乱れにより、原子間距離に分布が生じ、それに伴い原子間の振動モードの分布が広がり、赤外線吸収の波数領域が広がつたためと考えられる。発表ではX線回折、FTIRおよび示差操作熱量測定(DSC)の結果について報告する。

20時間あるいは30時間ミリングした試料について、X線回折とフーリエ赤外線分光法(FTIR)の測定を行い、結晶状態からアモルファス化するまでミリングとFTIRとX線回折の測定を繰り返した。FTIRの測定は日本分光製のFTIR-230装置で波数領域400~4000 $\text{cm}^{-1}$ の範囲で行つた。X線回折測定は島津製XRD-6000を用いて散乱角 $2\theta$ が5°から90°の範囲で行つた。 $\text{TeO}_2$ と $\text{GeO}_2$ が1:1の組成では $\text{Bi}_{10}$ が20at%の組成がミリングした時

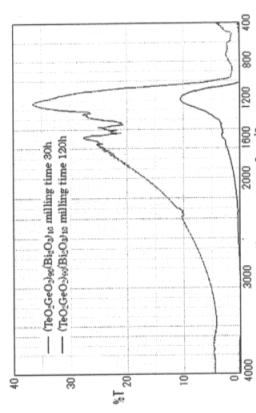
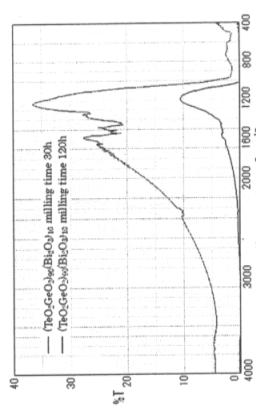
$(\text{TeO}_2)_x(\text{GeO}_2)_{100-x}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x$  ( $x = 5, 10, 15, 20$ ) 酸化物のアモルファス化過程における

## 原子構造の変化の研究

200512090 横山 洋平

$(\text{TeO}_2)_x(\text{GeO}_2)_{100-x}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x$  ( $x = 5, 10, 15, 20$ ) 酸化物によるアモルファス化を試み、X線回折測定、フーリエ赤外線分光法(FTIR)及び示差走査熱量測定(DSC)を行い原子構造の変化の過程を観察した。

結晶状態からアモルファス化するまでミリングとFTIRとX線回折の測定を繰り返した。FTIRの測定は日本分光製のFTIR-230装置で波数領域400~4000 $\text{cm}^{-1}$ の範囲で行つた。X線回折測定は島津製XRD-6000を用いて散乱角 $2\theta$ が5°から90°の範囲で行つた。 $\text{TeO}_2$ と $\text{GeO}_2$ が1:1の組成では $\text{Bi}_{10}$ が20at%の組成がミリングした時

図2  $\text{TeO}_2\text{GeO}_2$  1:1 +  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (20%) のDSC曲線図3. アモルファス( $\text{TeO}_2$ )<sub>4</sub>( $\text{GeO}_2$ )<sub>1</sub>( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )<sub>10</sub>%の透過率(%)スペクトル