

平成22年5月10日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20740173

研究課題名（和文） ガラス中のナノ空孔計測と原子拡散 -ガラス転移へのナノ空孔からの新しいアプローチ-

研究課題名（英文） Measurement of nano-scale pores and atomic diffusion in glass materials - New approach from nano-scale pores towards understanding glass transition -

研究代表者

佐藤 公法 (SATO KIMINORI)

東京学芸大学・教育学部・准教授

研究者番号：00401448

研究成果の概要（和文）：

本研究では、ガラス転移現象について知見を得るために、ガラス材料中に多量に含まれているナノスケールの空隙（ナノ空孔）に着目した。オルトポジトロニウム寿命計測を推進し、ナノ空孔サイズ（またはサイズ分布）を評価した。陽電子寿命-運動量相関（AMOC）計測を用いた元素分析手法を開発し、ナノ空孔近傍の元素分析を行った。加えて、時間分割熱膨張測定を遂行し、ナノ空孔の熱的動力学の調査を試みた。

研究成果の概要（英文）：

In this study, we focused on nano-scale pores (nanopores) towards understanding glass transition. Ortho-positronium lifetime spectroscopy was conducted for investigating size (or size distribution) of nanopores. New methodology developed for analyzing the chemical environment around nanopores by means of positron-age-momentum correlation (AMOC) spectroscopy was successfully applied to glass materials. Furthermore, time-resolved dilatometric experiments were performed to study kinetics of nanopores.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：ガラス転移，熱膨張，ナノ空孔，陽電子，ポジトロニウム

### 1. 研究開始当初の背景

ガラス転移現象に関する研究は、示差走査熱量計を用いた熱分析を中心として国内外で盛んに行われている。転移を起こす温度（ガラス転移温度）を境としてガラスの特性が全く異なるということは既に知られた事実である。例えば、金属ガラスでは、拡散率（または粘性率）がガラス転移温度以下では徐々にしか変化しないが、その近傍では急激に増加（または減少）し始める。このような温度に強く依存した原子拡散機構は、ガラス転移解明の手がかりとなるはずである。本研究では、ガラス転移現象について知見を得るために、ガラス材料中に多量に含まれているナノスケールの空隙（ナノ空孔）に着目する。

### 2. 研究の目的

本課題では、ガラス中に多量に含まれているナノ空孔に着目する。ナノ空孔サイズ（またはサイズ分布）の評価には、オルトポジトロニウム寿命計測を推進する。ナノ空孔近傍の元素分析のために、陽電子寿命-運動量相関（AMOC）計測を用いた元素分析手法を開発する。加えて、時間分割熱膨張測定を遂行し、ナノ空孔の熱的動力学的調査を試みる。上記により得られるガラス材料中のナノ空孔データをもとに、原子拡散について知見を得ることが目的である。

### 3. 研究の方法

ガラス材料中のナノ空孔を精密に評価するために、次の二つを推進した。

#### (1) 陽電子を用いたナノ空孔評価

ガラス材料中に高密度に存在するナノ空孔を精密計測し、評価する必要がある。ここで述べているナノ空間の評価とは、1. ナノ空間のサイズ分布、2. ナノ空間を構成する原子種を調査することである。そのために、近年エキゾチック粒子として産業界で期待されている陽電子をプローブとした陽電子消滅法を用いた。

#### ① サイズ分布

ガラス材料に入射した陽電子の一部は電子と結合してポジトロニウム (Ps) を形成する。Ps には陽電子と電子のスピンの配列により、パラ-Ps ( $p$ -Ps) とオルト-Ps ( $o$ -Ps) の2つの状態がある。図1に示すように、 $o$ -Ps は空孔壁付近ではナノ空孔を構成する原子に束縛されている電子をピックアップし、ナノ空孔近傍元素の影響を受けながら固有寿命よりも短い寿命で消滅する（ピックアップ消滅）。 $o$ -Ps の寿命はナノ空間サイズと関連するため、 $o$ -Ps の寿命を精度良く計測できれば、ナノ空孔サイズの分布を求めることができる。

#### ② ナノ空孔近傍元素

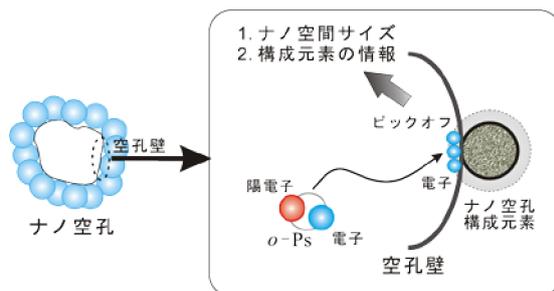


図1. 空孔壁近傍における陽電子の振る舞い

陽電子消滅に起因する運動量分布は、高純度ゲルマニウム半導体検出器によって計測される。計測される運動量分布は、 $p$ -Ps,  $o$ -Ps, そして自由な陽電子が重なり合ったものである。ナノ空孔を構成する原子種の同定を行うためには、ピックアップ過程のためにナノ空間構成元素の情報を持っている  $o$ -Ps の状態に起因する運動量分布を純粋に抽出する必要がある。そのために、AMOC 計測システムを構築した。AMOC 計測システムは、光電子増倍管による陽電子寿命測定と半導体検出器による運動量測定を同時に行うものである（図2）。本計測システムでは、陽電子寿命の測定のために BaF<sub>2</sub> シンチレーターを用いた光電子増倍管を用い、運動量測定にはゲルマニウム半導体検出器を用いている。陽電子源 <sup>22</sup>Na から陽電子が発生するときの 1.27 MeV の  $\gamma$  線を寿命のスタート信号とし、陽電子が消滅するとき放出される 511 keV の2本の  $\gamma$  線の一本を寿命のストップ信号とする。もう一本をゲルマニウム半導体検出器で検出して運動量の情報を得る。それぞれの信号が同一の対消滅ガンマ線によるものかどうかを判別するために同期回路が組み込まれており、同時に測定できたものだけが ADC を介して PC に取り込まれる。以上のような

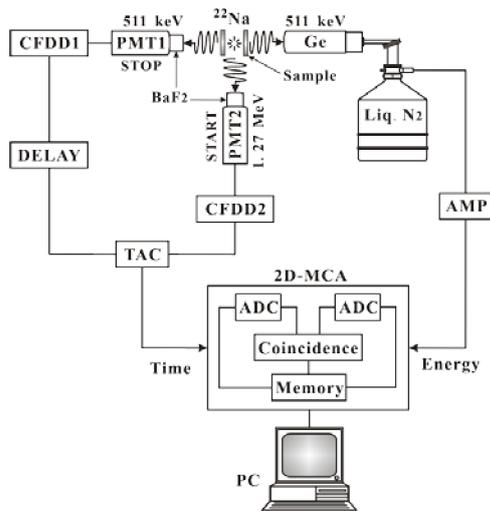


図2. AMOC 計測システム

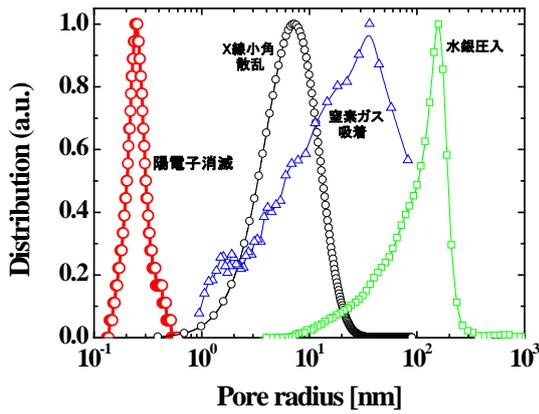


図 3. 陽電子消滅寿命測定法, X 線小角散乱法, 窒素ガス吸着法, 水銀圧入法によって得られた空隙サイズ分布

システムにより、陽電子寿命に対する運動量の相関が得られる。 $o$ -Ps ピックオフ消滅に起因する運動量分布からナノ空隙近傍元素を調査する。

#### (2) ナノ空隙の熱的動力学の調査

ナノ空隙の熱的動力学を調べる。ガラス材料中のナノ空隙近傍の局所的变化, 移動, または構造緩和が発生すると, 最も基本的な物理量である”長さ”が微視的に変化することが考えられる。この微視的な長さ変化を精密に計測する。本研究で用いる熱膨張計測は, 時間に対して長さ変化を調べるものである。本研究目的を達成するために, 従来の熱膨張システムと比較して, 高い昇温速度を有する炉を導入した。ここで考えられる技術的問題は, ある温度を目標けて急速昇温する際に, その温度を大きく超えてしまうことである(オーバーシュート)。さらに, ドリフト等の影響を受けにくい極めて高い安定性が必要になる。本研究では, 除振機構, 循環水冷機構を備えた計測システムを構築した。これにより, 数 10 ナノメートルの長さ分解能を達成した。

### 4. 研究成果

#### (1) 陽電子を用いたナノ空隙評価

##### ① サイズ分布

図 3 に, 天然の堆積岩について陽電子消滅寿命測定法(赤), X 線小角散乱法(黒), 窒素ガス吸着法(青), 水銀圧入法(緑)によって得られた空隙サイズ分布を示す。天然の堆積岩を用いた理由は, 我々の身の回りで最も複雑な空隙構造を有すると考えられるからである。空隙が, 様々なサイズ領域で分布していることがわかる。陽電子によって得られた空隙サイズ分布は 0.3 nm に, X 線小角散乱法によるものは 7 nm に, 窒素ガス吸着法によるものは 40 nm に, 水銀圧入法によるものは 160 nm に空隙径分布のピークを示した。

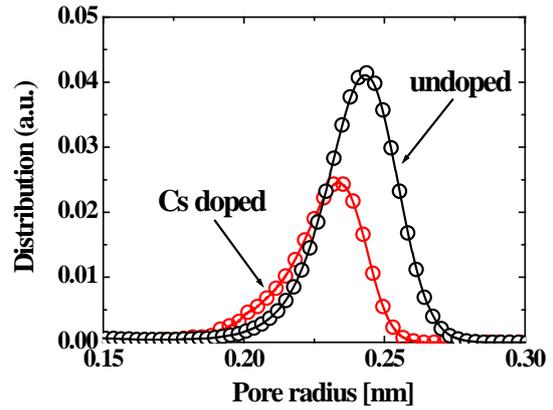


図 4. Cs を吸蔵した  $\text{SiO}_2$  石英ガラスと吸蔵していない  $\text{SiO}_2$  石英ガラスについて得られた空隙サイズ分布

分布するナノ空隙が, 陽電子によってのみ検出できていることがわかる。

図 4 に,  $\text{SiO}_2$  石英ガラスについて得られたナノ空隙サイズ分布を示す。同様のガラスにアルカリ金属元素の一つである Cs を吸蔵したのものについて得られたサイズ分布も併せて示す。ナノ空隙が Cs によって占有されている様子が, 精密に計測できていることがわかる。

##### ② ナノ空隙近傍元素

図 5 に,  $\text{SiO}_2$  石英ガラスについて得られた AMOC スペクトル(生データ)を示す。図 6 に, AMOC スペクトルから得られた運動量パラメータ ( $S$  parameter とよぶことにする) の positron age 依存性を示す。positron age 2 ns 以降,  $S$  parameter の値が一定値をとっている。この領域は,  $o$ -Ps ピックオフ消滅が支配的で, ナノ空隙構成元素の情報を持っている領域である ( $o$ -Ps の  $S$  parameter 値とよぶことにする)。

$o$ -Ps の  $S$  parameter 値が異なるナノ空隙近傍元素によって影響されるかを確認するため, Cs を吸蔵した  $\text{SiO}_2$  石英ガラスと吸蔵して

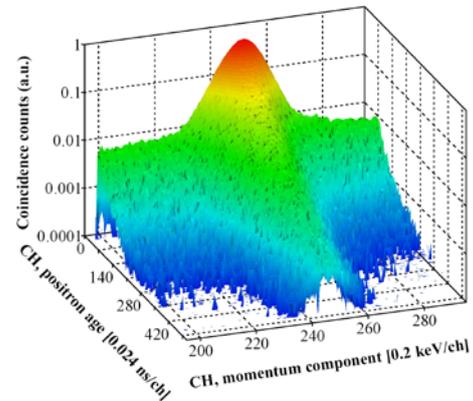


図 5.  $\text{SiO}_2$  石英ガラスについて得られた AMOC スペクトル

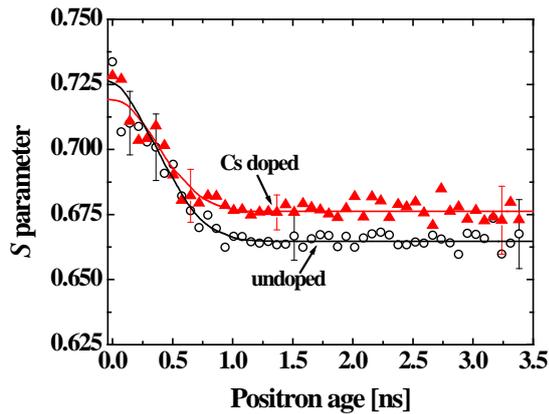


図 6. Cs を吸蔵した SiO<sub>2</sub> 石英ガラスと吸蔵していない SiO<sub>2</sub> 石英ガラスについて得られた S parameter-positron age 依存性

いない SiO<sub>2</sub> 石英ガラスの比較を行った。4-1-1 で述べたように、Cs はナノ空孔に吸蔵されることがわかっている。つまり、異なるナノ空孔近傍元素を構成する。図 6 に、Cs を吸蔵した SiO<sub>2</sub> 石英ガラスについて得られた S parameter-positron age 依存性も併せて示した。Cs を吸蔵した SiO<sub>2</sub> 石英ガラスについて、*o*-Ps の Sparameter 値が有意に高い値をとっている。*o*-Ps ピックオフ消滅がナノ空孔近傍元素によって影響を受けることが実証された。

図 7 に、多くの高分子材料について得られた Sparameter-positron age 依存性を示す。すべての試料において、同様の傾向が見られる。*o*-Ps の Sparameter 値は、高分子グループ内においてほぼ等しい。各グループ内では、ナノ空間を構成する元素が類似していることを表している。C, O グループ同士の比較において、*o*-Ps の Sparameter の値はほぼ等しいことがわかる。ナノ空間構成元素が、C, O グループで類似しているためである。一方、F グループでは、他の 2 つのグループに比べ

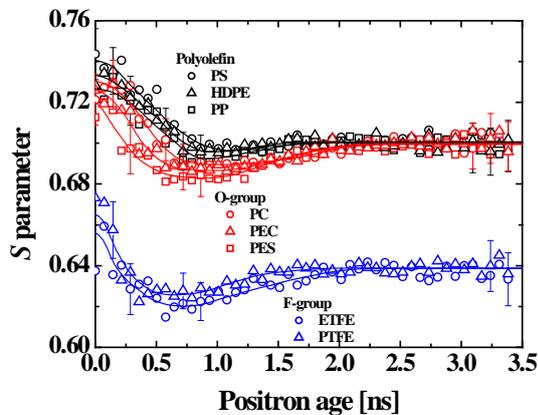


図 7. 高分子材料中の S parameter-positron age 依存性

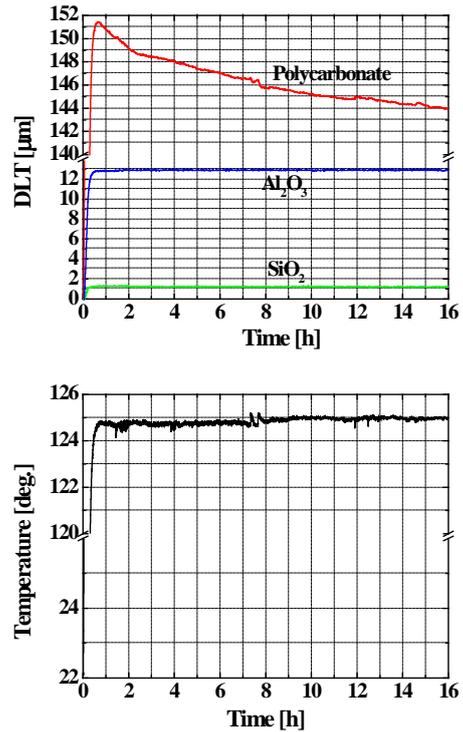


図 8. ポリカーボネイト、アルミナ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 石英ガラスについて得られた長さ変化依存性

て S parameter 値は低い。これは、ナノ空間周辺にフッ素元素が存在し、運動量分布が変化しているものと考えられる。

## (2). ナノ空孔の熱的動力学の調査

図 8 にポリカーボネイト高分子について得られた長さ変化時間依存性 (赤) を示す。ここでは、速度 20 °C/min で 80 °C まで昇温し、16 時間にわたって保持している。オーバーシュートの影響は確認されていない。また、長時間にわたってドリフト等の影響を受けることなく安定している。ここで興味深いことは、時間とともに長さが減少していることである。SiO<sub>2</sub> 石英ガラス (緑) やアルミナ (青) で、このような効果が得られていないことから、ポリカーボネイトに特徴的なものであることが推測される。ここで得られた長さ変化は、高分子の構造緩和に起因するものと思われる。今後の課題として、陽電子によるナノ空孔分析のデータと併せて、ナノ空孔の熱的動力学、さらにはガラス転移現象の議論へと発展させる計画である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 19 件)

① Study of Cs-loaded SiO<sub>2</sub> glass by

- thermal analysis and positron annihilation spectroscopy, K. Sato, H. Murakami, K. Ito, K. Hirata, and Y. Kobayashi, *Journal of Physics: Conference Series*, in press. 査読有
- ② Study of Gadolinium-doped Cerium Oxide by XRD, TG-DTA, impedance analysis, and positron lifetime spectroscopy, S. Ohta, T. Kosaka, and K. Sato, *Journal of Physics: Conference Series*, in press. 査読有
- ③ Review of Positron-Age-Momentum Correlation (AMOC) Studies of Open Nanospaces in Materials, K. Sato, H. Murakami, and Y. Kobayashi, *Topics in Chemistry and Material Science*, in press. 査読有
- ④ Study of nanocrystallization transitions in amorphous  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$  on an atomic scale, Defeng Guo, Xiaohong Li, Wei Li, Lei Xu, Kiminori Sato, and Xiangyi Zhang, *J. of Phys. D: Appl. Phys.* 42, 2154071-2154074 (2009). 査読有
- ⑤ Nano- and micro-scale free volume in ultrafine grained Cu-1wt.%Pb alloy deformed by equal channel angular pressing, Sergiy V. Divinski, Jens Ribbe, Dietmar Baither, Guido Schmitz, Gerrit Reglitz, Harald Rösner, Kiminori Sato, Yuri Estrin, and Gerhard Wilde, *Acta Materialia* 57, 5706-5717 (2009). 査読有
- ⑥ Atomic-scale structural evolution upon crystallite nucleation and growth in amorphous  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ , K. Sato, H. Murakami, K. Fujimoto, M. Nakata, W. Sprengel, H.-E. Schaefer, Y. Ueji, Y. Amemiya, and Y. Kobayashi, *Jpn. J. of Appl. Phys.* 48, 0855051- 0855054 (2009). 査読有
- ⑦ Atomic-scale structural evolution in amorphous  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$  subjected to severe plastic deformation at room temperature, Wei Li, Xiaohong Li, Defeng Guo, Kiminori Sato, D.V. Gunderov, V.V. Stolyarov, and Xiangyi Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 94, 231941-231943 (2009). 査読有
- ⑧ Probing the Elemental Environment around the Free Volume in Polymers with Positron Annihilation Age-Momentum Correlation Spectroscopy, K. Sato, H. Murakami, K. Ito, K. Hirata, and Y. Kobayashi, *Macromolecules* 42, 4853-4857 (2009). 査読有
- ⑨ Nanocrystallization Mechanism of Amorphous  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ , K. Sato, H. Murakami, W. Sprengel, H.-E. Schaefer, Y. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* 94, 1719041-1719043 (2009). 査読有
- ⑩ Positron age-momentum-correlation studies of free volumes in polymers, K. Sato, H. Murakami, K. Ito, K. Hirata, Y. Kobayashi, *Rad. Phys. and Chem.* 78, 1085-1087 (2009). 査読有
- ⑪ Mechanism of Bi precipitation in  $\text{Sn}_{65.4}\text{Bi}_{34.6}$  Eutectic System, K. Sato, H. Murakami, K. Fujimoto, M. Nakata, and Y. Kobayashi, *Jpn. J. of Appl. Phys.* 48, 0202211- 0202213 (2009). 査読有
- ⑫ Momentum distributions of ortho-positronium dependent on electronic state at free volume walls in insulators, K. Sato, H. Murakami, K. Ito, K. Hirata, and Y. Kobayashi, *Materials Science Forum* 607, 53-57 (2009). 査読有
- ⑬ Open-nano pores in natural minerals studied by positron lifetime spectroscopy, K. Yoshizawa, K. Sato, H. Murakami, N. Shikazono, K. Fujimoto, and M. Nakata, *Materials Science Forum* 607, 189-191 (2009). 査読有
- ⑭ Interlaboratory Comparison of Positron Annihilation Lifetime Measurements, K. Ito, T. Oka, Y. Kobayashi, Y. Shirai, K. Wada, M. Matsumoto, M. Fujinami, T. Hirade, Y. Honda, H. Hosomi, Y. Nagai, K. Inoue, H. Saito, K. Sakaki, K. Sato, A. Shimazu, and A. Uedono, *Materials Science Forum* 607, 248-250 (2009). 査読有
- ⑮ Open Space and its Local Atomic Environment in Nano Materials, K. Sato, *The World Journal of Engineering*, 5, 719-721 (2008). 査読有
- ⑯ Atomic transfer through interfacial free volumes in  $\text{Sn}_{65.4}\text{Bi}_{34.6}$  Eutectic System, K. Sato, H. Murakami, K. Fujimoto, M. Nakata, T. Oka, and Y. Kobayashi, *J. of Physics: Condensed Matter* 20, 3952341-3952345 (2008). 査読有
- ⑰ Interlaboratory Comparison of Positron Annihilation Lifetime Measurements for Synthetic Fused Silica and Polycarbonate, Kenji Ito, Toshitaka Oka, Yoshinori Kobayashi, Yasuharu Shirai, Haruo Saito, Yoshihide Honda, Yasuyoshi Nagai, Masanori Fujinami, Akira Uedono,

- Kiminori Sato, Tetsuya Hirade, Akira Shimazu, Hiroyuki Hosomi, and Koji Sakaki, *J. of Applied Phys.* 104, 0261021-0261023 (2008). 査読有
- ⑱ Positron and positronium annihilation in polymers studied by age-momentum correlation spectroscopy, K. Sato, H. Murakami, K. Ito, K. Hirata, and Y. Kobayashi, *Acta Physica Polonica A*, 113, 1511-1516 (2008). 査読有
- ⑲ Positron annihilation in carbon nanotubes studied by coincidence Doppler broadening spectroscopy, H. Murakami, K. Sato, I. Kanazawa, and M. Sano, *Acta Physica Polonica A*, 113, 1479-1484 (2008). 査読有
- [学会発表] (計 16 件)
- ① K. Sato, H. Murakami, and Y. Kobayashi, Probing Open Nanospaces in Functional Materials with Positronium, The International Conference Material Science in the Age of Nano, 2009.11.26, Havana, Cuba
- ② K. Sato, H. Murakami, K. Ito, K. Hirata, Y. Kobayashi, and T. Hatta, Studies of positronium states in alkali-metal occluded glasses, Advanced Science Research Symposium 2009, 2009.11.12, 東海, テクノ交流館リコッティ
- ③ 佐藤公法, 村上英興, 伊藤賢志, 平田浩一, 小林慶規, 陽電子寿命-運動量相関計測によるアルカリ金属吸蔵石英ガラスの研究, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009.9.28, 熊本大学
- ④ K. Sato, H. Murakami, and Y. Kobayashi, Characterization of Open Nanospaces in Porous Materials by Positronium, 3rd International Symposium Advanced Micro- and mesoporous materials '2009, 2009.9.9, ブルガリア, アルベナ
- ⑤ 佐藤公法, 村上英興, 藤本光一郎, 中田正隆, 地質環境における石英生成プロセスのナノ空孔サイトからの研究, 第 46 回アイソトープ・放射線研究発表会, 2009.7.2, 日本科学未来館
- ⑥ 佐藤公法, 中田正隆, 鹿園直建, 小室光世, 北海道幌延堆積岩試料中のナノ空隙占有物質の分析, 資源地質学会第 59 回年会学術講演会, 2009.6.26, 東京大学
- ⑦ 佐藤公法, 村上英興, 小林慶規, 陽電子消滅法によるナノ結晶材料中の核生成および成長過程の研究, 日本物理学会第 64 回年次大会大会, 2009.3.27, 立教大学
- ⑧ 佐藤公法, 村上英興, 伊藤賢志, 平田浩一, 小林慶規, 陽電子寿命-運動量相関計測によるポジトロニウム生成材料中のナノ空孔評価, 京都大学原子炉実験所専門研究会, 2008.12.5, 京都大学原子炉実験所
- ⑨ 佐藤公法, 伊藤賢志, 平田浩一, 小林慶規, オルソポジトロニウムピックオフ消滅ガンマ線運動量分布を利用した高分子中のナノ空孔評価, 第 51 回放射線化学討論会, 2008.10.15, 産業技術総合研究所
- ⑩ 佐藤公法, 村上英興, 伊藤賢志, 平田浩一, 小林慶規, 陽電子寿命-運動量相関計測による高分子中のナノ空孔解析, 日本物理学会 2008 年秋期大会, 2008.9.21, 岩手大学
- ⑪ K. Sato, H. Murakami, K. Ito, K. Hirata, Y. Kobayashi, Study of chemical environment around free volume in polymers by positron age momentum correlation spectroscopy, The 2nd Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry, 2008.8.30, 早稲田大学
- ⑫ K. Sato, Open Space and its Local Atomic Environment in Nano Materials, The Sixteenth Annual International Conference on Composites/Nano Engineering, 2008.7.20, 中国, Yunnan Dianchi Garden Resort Hotel
- ⑬ 佐藤公法, 村上英興, 中田正隆, 鹿園直建, 小室光世, 北海道幌延で採取された岩石試料中のナノ空孔深度依存性, 第 45 回アイソトープ・放射線研究発表会, 2008.7.3, 日本青年会館
- ⑭ 佐藤公法, 松田未央, 鹿園直建, 中田正隆, 小室光世, 北海道幌延堆積岩試料中のナノ空孔と物質の取り込み, 資源地質学会第 58 回年会学術講演会, 2008.6.26, 東京大学
- ⑮ K. Sato, H. Murakami, K. Ito, K. Hirata, and Y. Kobayashi, Free volume analysis in insulators by Age Momentum Correlation spectroscopy, 9th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry, 2008.5.13, 中国, 武漢大学
- ⑯ 佐藤公法, 鹿園直建, 中田正隆, 小室光世, 陽電子消滅法による北海道幌延の堆積岩試料中のナノ空孔解析, 日本地球惑星科学連合 2008 年大会, 2008.5.27, 幕張メッセ国際会議場

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐藤 公法 (SATO KIMINORI)  
東京学芸大学・教育学部・准教授  
研究者番号：00401448