

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月8日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760505

研究課題名（和文） ボソンピークによる非晶質酸化物の相転移ダイナミクス観測

研究課題名（英文） Observation of phase-transition dynamics of amorphous oxide by Boson peak

研究代表者

高橋 儀宏（TAKAHASHI YOSHIHIRO）

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：50442728

研究成果の概要（和文）：非晶質固体において、非弾性光散乱などの低エネルギー側に非対称かつブロードな励起バンドである「ボソンピーク」が出現し、密度揺らぎに起因するナノメートルな不均一領域（ナノドメイン）がその起源であると考えられている。本研究課題では昇温／結晶化過程におけるボソンピークのその場観測によりガラス転移温度よりはるかに低温における多成分系ガラスの構造緩和、そしてガラスの不均一構造とナノ結晶化との関連について詳細な研究を行った。

研究成果の概要（英文）：In amorphous materials, an asymmetrical broad band is observed in a low-frequency region of inelastic light scattering spectra, the so-called “Boson peak”. Since the Boson peak reflects the medium-range structure of the amorphous matter, it is expected that the Boson peak provides a significant insight about the glass-crystal transition state. Therefore, in this study, *in-situ* measurement of Boson peak in oxide glasses was performed during heating/crystallization for the purpose of understanding the structural inhomogeneity in oxide glass and its crystallization dynamics.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，無機材料・物性

キーワード：酸化ガラス・非弾性光散乱・ボソンピーク・ラマン散乱・結晶化・分光測定

1. 研究開始当初の背景

非晶質固体，特に酸化ガラスの結晶化は光学応用上極めて有用な現象と認識されている一方，ガラスから結晶への転移の過渡期，すなわち結晶化前駆段階については未だ理解に乏しい。その原因のひとつとして、核形成—結晶成長の初期状態における原子／分子の動きを直接観察することが困難である

ことが挙げられる。それゆえ，ガラス—結晶の相転移ダイナミクスに関する知見を与える新しい着想による研究が必要不可欠であると考えられる。またガラスよび過冷却液体（SCL）における相転移の理解の深化により現代物理の難題であるガラス転位現象の解明にもつながる可能性がある。

2. 研究の目的

非晶質固体において非弾性光散乱の低エネルギー領域に非対称かつブロードな励起バンドが存在し、ボソンピークと呼ばれている。ボソンピークは密度揺らぎに起因するナノメトリックな不均一領域における振動モードに相当する。これより、ピークシフトやダンピングなどのボソンピークの振舞いにより、構造相転移現象をセンシティブに捕捉可能と考えられる。また不均一領域の広がりを代表する相関半径 R_c はボソンピークの解析により推定が可能である。そこで本研究課題では、酸化物ガラスにおけるボソンピークのその場観察により核形成過程およびガラス-結晶相転位ダイナミクスを究明することを目的とする。

3. 研究の方法

測定試料である各種多成分系酸化物ガラスは熔融急冷法により合成した。特級試薬を秤量混合した後、坩堝にて熔融急冷し、融液を急冷することで非晶質試料を得た。またガラス転移温度 T_g 付近で熱処理を施すことにより除歪試料を得た。内部応力の存在および除歪の完了は偏光顕微鏡により確認した。低波数非弾性光散乱は Ar^+ ガスレーザーにより測定を行った。ガラス試料からの散乱光（ストークス側）をトリプルモノクロメーター（HORIBA-Jobin Yvon 社製 T64000）により検出した。試料の温度環境の制御にはヒートステージ（Linkam 社製）を用いた。観測されたボソンピークはボーズ・アインシュタイン因子で規格化した後、対数正規分布関数でフィッティングすることで解析を行った。

ボソンピークの極大の波数 ω_{BP} は横波音速 v_t と密接に関係しており、 $\omega_{BP} \propto v_t / (cR_c)$ で表わされる（ c ：光速、 R_c ：相関半径）。 $T < \sim T_g$ ではガラス構造は凍結されていると考えられるので $R_c \approx$ 一定とする、また $v_t^2 = G/d$ （ G ：剛性率、 d ：密度）さらに $G \propto \alpha^{-h}$ （ α ：比容、 $h > 3$ ）の関係から最終的に $\omega_{BP}^2 \propto G$ の近似式を得る。この式より、ボソンピーク観測は構造緩和や結晶化による弾性率変化を鋭敏に捕捉可能であることが分かる。

4. 研究成果

(1) Nb_2O_5 高含有ガラスの相変態ダイナミクス：五酸化ニオブ (Nb_2O_5) は多量にガラス中へ含有させることが可能であり、 Nb イオンを含有する優れた強誘電性/非線形光学結晶が多いことから、 Nb_2O_5 高含有ガラスの結晶化とその光学特性について多く研究がなされている。15 K_2O -15 Nb_2O_5 -70 TeO_2 (KNT) ガラスは結晶化後も高い透明性を有し、 $K[Nb_{1/3}Te_{2/3}]_2O_{4.8}$ ナノ結晶の生成による第二高調波発生が確認されているが、ガラス構造と結晶化の関係についての報告はない。そ

こで本研究課題において、KNT ガラスの構造および昇温過程におけるナノ結晶形成プロセスを非弾性光散乱のその場観察により調査し、またナノ結晶化におけるガラス中の $Nb-O$ 多面体の振舞いについても考察した。

示差熱分析により KNT ガラスのガラス転移および結晶化開始温度はそれぞれ $T_g = 372^\circ C$ 、 $T_x = 503^\circ C$ と見積もられた。KNT ガラスのその場ラマン観察により、 $500^\circ C$ においてベースラインの増加を確認し、その温度で保持するとブロードではあるがガラス相とは異なるスペクトルへと変化した(図1左)。この保持領域で弾性率の上昇に伴うボソンピークの波数上昇も観測されたことから、この変化は $K[Nb_{1/3}Te_{2/3}]_2O_{4.8}$ ナノ結晶化によるものと考えられる。

非弾性光散乱の中～高波数領域のスペクトルは A-F の 6 つのバンドに分離でき、同じ構造ユニットに由来する D と E バンド (TeO_3/TeO_{3+1}) の強度変化は同様の傾向を示した(図1右)。一方、 TeO_4 の非対称伸縮振動に関する B と C バンドは互いに異なる振舞いを示し、特に B バンド ($\sim 600\text{ cm}^{-1}$) はナノ結晶化時に急増した。これまでに Nb_2O_5 含有ガラスに関して $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ に歪みの少ない $Nb-O$ ユニット、また 600 cm^{-1} 付近に網目構造より分離した NbO_6 八面体に関するラマンバンドが報告されている。さらに KNT ガラスにおいて歪んだ NbO_6 ユニットに由来する F バンドが減少していることから、この $Nb-O$ 多面体の歪み解消がナノ結晶化に密接に関連しているものと推察される。

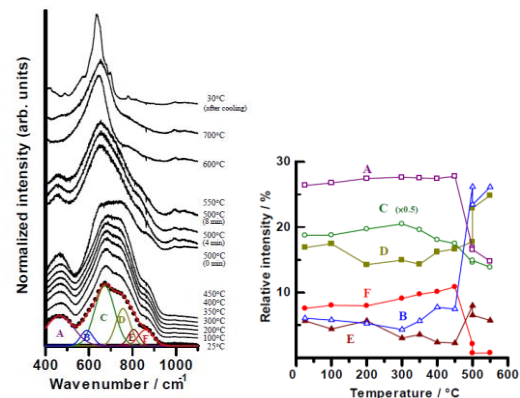


図1. 昇温過程における非弾性光散乱のその場観察結果(左)および各ラマンバンド強度の温度依存性。

(2) タングステンブロンズ型強誘電体結晶の結晶化と逐次相転移現象の観察：結晶化ガラスは前駆体ガラスを熱処理することで作製されるが、このプロセスにおける SCL からの結晶析出および析出相の相転移挙動について詳細な検討はなされていない。この研究

では非鉛系強誘電体である $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) が結晶化するニオブリン酸塩ガラスを作製し、非弾性光散乱のその場観測により結晶化挙動を調査した。また析出した BNN の相転移についても観察を行った。

24.1BaO-6.7Na₂O-41.3Nb₂O₅-13.1Al₂O₃-14.8P₂O₅ ガラスの低波数非弾性光散乱の測定結果を図 2 に示す。温度の上昇に伴いボソニックピークの位置は低波数側へシフトし、ガラス転移温度 ($T_g = 653^\circ\text{C}$) 以上においてピーク位置の急激な減少とダンピングが見られた (a, b)。しかし結晶化ピーク温度 ($T_p = 761^\circ\text{C}$) 以上になると振動モードは消失した (c)。これは SCL 相が BNN の常誘電相 ($4/mmm$) に変態したためと考えられる。BNN 結晶は強誘電 ($T_c \sim 850\text{ K}$) および強弾性相転移 ($T_0 \sim 575\text{ K}$) が存在するが、結晶化ガラスの冷却過程においてこれら逐次相転移に対応する振動モードの出現が確認された (d)。本研究により結晶化ガラスにおいて強誘電および強弾性相転移の両方を観測することに初めて成功し、このことはマルチフェロイック結晶化ガラスであることを分光学的に実証した。

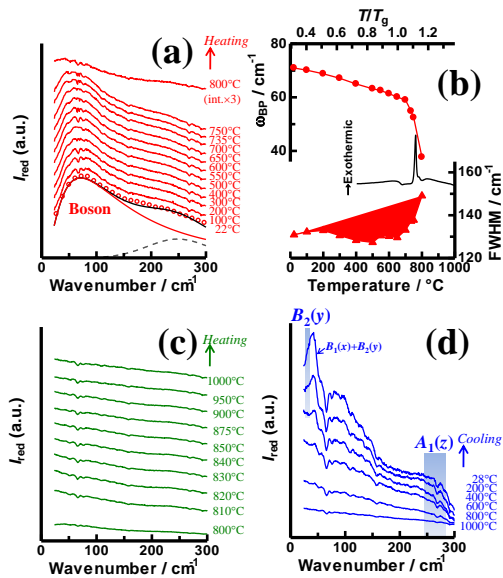


図 2. 非弾性光散乱のその場観測結果：(a) 22-800°C における低波数スペクトル、(b) ボソニックピークの極大波数と半値幅、(c) 800-1000°C におけるスペクトルおよび (d) 冷却過程 1000-28°C におけるスペクトル。

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 17 件)

① 中村健作, 高橋儀宏, 長田実, 井原梨恵,

藤原巧, Effect of annealing at maximum nucleation temperature on boson peak in lithium-disilicate glass, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.120, pp.256–258, 2012, 査読有

② 高橋儀宏, 安藤正尊, 井原梨恵, 藤原巧, 長田実, Nanocrystallization and optical property of willemite-type semiconductive Zn_2GeO_4 in glass, *Functional Materials Letters*, Vol.5, pp.1260008-1–1260008-4, 2012, 査読有, DOI: 10.1142/S1793604712600089

③ 高橋儀宏, 国友潤, 中村健作, 長田実, 藤原巧, Soft-phonon mode observation in $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ phase above room temperature, *Applied Physics Letters*, Vol.100, pp.091902-1–091902-3, 2012, 査読有, DOI: 10.1063/1.3688603

④ 高橋儀宏, 長田実, 井原梨恵, 藤原巧, High-energy shift of Boson peak and its broadening in crystallization regime: A qualitative aspect, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol.80, pp.095003-1–095003-2, 2011, 査読有, DOI: 10.1143/JPSJ.80.095003

⑤ 高橋儀宏, 長田実, 安藤正尊, 井原梨恵, 藤原巧, Low-frequency inelastic light scattering of zincogermanate glass in supercooled liquid regime, *Journal of Applied Physics*, Vol.109, pp.126105-1–126105-3, 2011, 査読有, DOI: 10.1063/1.3602085

⑥ 高橋儀宏, 安岡知道, 長田実, 井原梨恵, 藤原巧, *In situ* observation of supercooled liquid–crystal phase transition in glassy ferroelectric LaBGeO_5 , *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.50, pp.068002-1–068002-2, 2011, 査読有, DOI: 10.1143/JJAP.50.068002

⑦ 高橋儀宏, 安藤正尊, 井原梨恵, 藤原巧, Green-emissive Mn-activated nanocrystallized glass with willemite-type Zn_2GeO_4 , *Optical Materials Express*, Vol.1, pp.372–378, 2011, 査読有, DOI: 10.1364/OME.1.000372

⑧ 高橋儀宏, 安藤正尊, 井原梨恵, 藤原巧, Formation of Zn defects in willemite-type Zn_2GeO_4 during supercooled liquid–crystal phase transition, *Applied Physics Letters*, Vol.98, pp.221907-1–221907-3, 2011, 査読有, DOI: 10.1063/1.3597300

⑨ 高橋儀宏, 藤江将啓, 長田実, 正井博和, 井原梨恵, 藤原巧, Crystallization of tungstenbronze-type $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ in high- Nb_2O_5 -content glass: An inelastic light scattering study, *Journal of Applied Physics*, Vol.108, pp.103519-1–103519-5, 2010, 査

- 読有, DOI: 10.1063/1.3512909
- ⑩ 高橋儀宏, 正井博和, 長田実, 井原梨恵, 藤原巧, Formation of spherulite and metastable phase in stoichiometric $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ glass, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.118, pp.955-958, 2010, 査読有
 - ⑪ 高橋儀宏, 長田実, 正井博和, 藤原巧, Transmission electron microscopy and *in situ* Raman studies of glassy sanbornite: An insight into nucleation trend and its relation to structural variation, Journal of Applied Physics, Vol.108, pp.063507-1-063507-5, 2010, 査読有, DOI: 10.1063/1.3487473
 - ⑫ 高橋儀宏, 岩淵直樹, 長田実, 正井博和, 井原梨恵, 藤原巧, Inelastic light scattering from nanocrystallizing niobiotellurite glass: an insight into the metastable phase and phase-transformation dynamics, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.118, pp.814-818, 2010, 査読有

[学会発表] (計 17 件)

- ① 高橋儀宏, 非弾性光散乱による酸化物ガラスの相転移ダイナミクスの解明, 日本セラミックス協会 2012 年年会, 2012/3/20, 京都大学吉田キャンパス
- ② 高橋儀宏, ガラス構造制御による希土類フリー発光体の開発～光エネルギーを操作する環境調和材料～, 応用物理学会東北支部 第 66 回学術講演会特別シンポジウム「グリーンテクノロジー時代の幕開け」, 2011/12/3, 岩手大学工学部テクノホール
- ③ 高橋儀宏, ガラスは熱処理中に何が起きているのか?～ナノ結晶化および相変態ダイナミクス, 日本セラミックス協会ガラス部会 第 43 回ガラス部会夏季若手セミナー, 2011/8/26, ホテルシーパレスリゾート (豊橋市)
- ④ 高橋儀宏, 井原梨恵, 藤原巧, ガラスの結晶化と非線形フォトニクス応用, 日本光学会 第 118 回微小光学研究会「最先端光材料と微小光学」, 2010/12/3, 東北大学電気通信研究所

[図書] (計 3 件)

- ① 高橋儀宏・藤原巧, (社)ニューガラスフォーラム, NEW GLASS 「多様な配位多面体を有するチタン酸塩の発光—希土類フリー蛍光体として」, 2012 年 3 月, Vol.27, pp. 8-13
- ② 高橋儀宏・藤原巧, (社)ニューガラスフォーラム, NEW GLASS 「ボソンピークから見たガラス構造と結晶化過程」, 2010 年 12 月, Vol.25, pp.38-42

[その他]
ホームページ等
<http://www.apph.tohoku.ac.jp/fujiwara-lab/>

6. 研究組織
- (1) 研究代表者
高橋 儀宏 (TAKAHASHI YOSHIHIRO)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号 : 50442728
 - (2) 研究分担者 なし
 - (3) 連携研究者 なし