

# ボソンピークから見たガラス構造と結晶化過程

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻

高橋 儀宏, 藤原 巧

## Glass structure and crystallization process observed through Boson peak

Yoshihiro Takahashi, Takumi Fujiwara

Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University

### 1. はじめに

非晶質（ガラス）固体は熱力学的に非平衡状態であり、熱・光などの外部刺激が加わることでより安定な「結晶」へと移行する。このプロセスによりガラス中にナノサイズの光学結晶を析出させることが可能なことから、最近では非線形光学素子や固体発光材料の創製など、結晶化ガラスのフォトンクスへの応用展開が期待されている。<sup>1-3)</sup>このため光機能性結晶を析出する酸化ガラスの探索が精力的に行われてきた。<sup>4-6)</sup>その一方で、ガラス相から結晶相の転移の過渡期、すなわち結晶化の初期状態については十分に理解されておらず、ガラス科学において重要なトピックスの一つとして議論され続けている。その原因の一つとして、結晶化過程における動的挙動を直接／その場観察することが困難なことが挙げられる。これまでに高温 X 線回折や MAS-NMR などのその場観察によるガラスの結晶化の研究が行われているが、ガラスの構造や相転移ダイナミクスに関しての情報を与える新しい研究・手法が今後のガラス・結

晶化ガラス研究に必要不可欠となる。

### 2. ボソンピーク

非晶質固体において、非弾性光散乱スペクトルの低エネルギー側に非対称かつブロードな励起バンドが存在することが知られており、ボソンピークと呼ばれている。ボソンピークは非晶質状態であれば無機、有機、ポリマー材料に関わらず発現し、この起源については密度揺らぎに起因するナノメトリックな不均一性に因るものと考えられている。<sup>7-10)</sup>このことより、ボソンピークは以下の事象についての知見を与えること期待される：

- ①構造緩和：不均一領域の存在は、ガラスを構成する原子／分子同士の相関が強い領域と弱い領域が混在することを意味しており、それぞれの領域において個々に構造緩和が進行することが予想される。特に弱い領域の緩和現象を捉える事が出来れば、ガラスの構造不均一性の存在を示す有力な証拠となる。
- ②ガラス（過冷却液体）—結晶相転移：ボソンピークの発現は非晶質特有の現象である。構造緩和や相転移の過渡状態においては、ピークシフトやダンピング(減衰)などボソンピークの振舞いに変化が現れるはずである。

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05  
TEL 022-795-7965  
FAX 022-795-7963  
E-mail: takahashi@laser.apph.tohoku.ac.jp

ボソンピークの極大の波数  $\omega_{BP}$  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).<sup>7)</sup>  $T < T_g$  ではガラス構造は凍結されていると考えられるので  $R_c \approx \text{const.}$  とする, また  $v_t^2 = G/d$  ( $G$ : 剛性率,  $d$ : 密度) さらに  $G \propto \alpha^{-h}$  ( $\alpha$ : 比容,  $h \sim 3-7$ ) の関係から最終的に  $\omega_{BP}^2 \propto G$  の近似式を得ることができる.<sup>11)</sup> 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理解できる。

我々の研究グループでは, ガラス構造の不均一性および結晶化ダイナミクスの理解を目的として, 非弾性光散乱 (ラマン・ボソン) を活用したガラスと結晶化ガラスの構造評価および昇温/結晶化過程のその場観測を行ってきた.<sup>11-21)</sup> 本稿では BaO-SiO<sub>2</sub> 系の primitive な化学量論組成ガラスである非晶質 sanbornite (BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) を例として採り上げ, ボソンピークのその場観測の結果に基づき, ガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以下での構造緩和および不均一構造と結晶化の関連についての所感を述べさせていただく。

### 3. ガラス転移温度以下の構造緩和

これまでに X 線/中性子線散乱により RO-SiO<sub>2</sub> 系ガラス ( $R$ : アルカリ土類) における  $R$  イオンの不均一分布および層状  $R$ -O 多面体群の存在が提案されている。<sup>22-24)</sup> このようなガラス網目修飾イオン (network-modifier; NM) が富んだ領域の存在を仮定した場合, NM の単結合強度はガラス網目形成イオン (network-former; NF) よりもはるかに小さいことから (NM:  $\sim 10-60$  kcal/mol, NF:  $\sim 80-120$  kcal/mol), ガラスの構造緩和は  $T_g$  よりもはるかに低い温度で観察されて然るべきである。換言すると,  $T_g$  以下で構造緩和現象が確認されれば不均一構造の有力な証拠となり得る。そこで本研究において, 非晶質 sanbornite について, 昇温時におけるボソンピークをその場観測することで構造緩和および不均一性に関するの

調査を行った。

測定試料である非晶質 sanbornite ガラスは溶融急冷法により合成した。ガラス融液を水 ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ) に浸漬することで水急冷試料を作製した。また水急冷試料を  $700^\circ\text{C}$  ( $=T_g-10^\circ\text{C}$ ) で 1 時間熱処理することで除歪試料を得た。低波数領域の非弾性光散乱スペクトルは Ar<sup>+</sup> 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) を顕微システムトリプルモノクロメーター (HORIBA-Jobin Yvon 社製 T 64000) 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。観測されたスペクトルは Bose-Einstein 因子で規格化した後, Log-normal 関数によるフィッティングにより解析を行った。

非晶質 sanbornite の低波数非弾性光散乱のその場観測結果を図 1 に示す。<sup>12)</sup> 水急冷および除歪試料の両方からボソンピークが観測された。室温において除歪試料の  $\omega_{BP}$  は急冷試料よりも大きい値を示した (急冷:  $42.5\text{ cm}^{-1}$ , 除歪:  $51.3\text{ cm}^{-1}$ )。上述の式より, 除歪試料における  $\omega_{BP}$  の高波数側へのシフトは構造緩和に

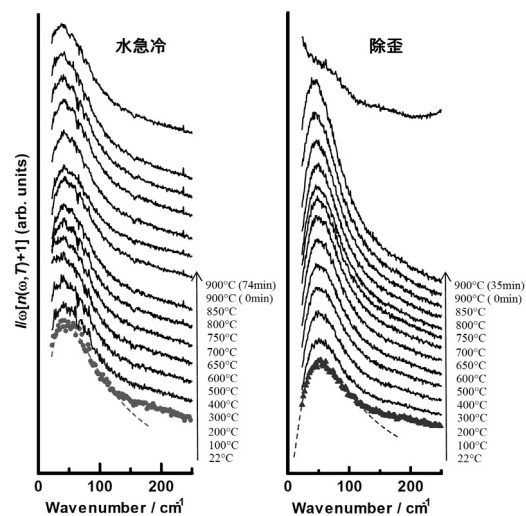


図 1 水急冷および除歪した非晶質 sanbornite の低波数非弾性光散乱スペクトルのその場観察結果。破線は log-normal 関数によるボソンピークのフィッティング曲線である。

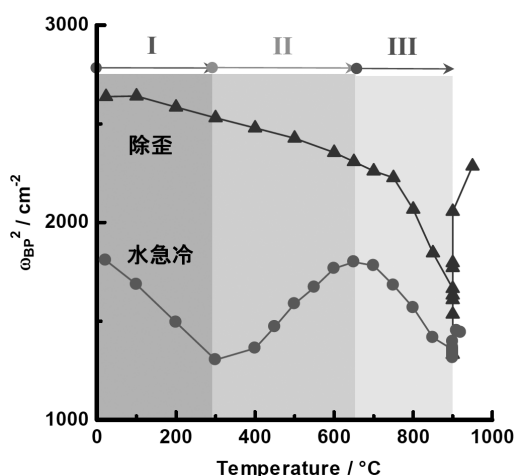


図2 非晶質 sanbornite の昇温時における  $\omega_{BP}^2$  の変化。●と▲は水急冷および除歪試料に相当する。

よる比容の減少が原因であると理解できる。次に、水急冷および除歪試料における温度に対する  $\omega_{BP}^2$  ( $\infty G$ ) の変化をプロットした結果を図2に示す。除歪試料に関しては、温度の上昇に伴い徐々に  $\omega_{BP}^2$  は減少し、 $T_g$  付近において急激な落ち込みを示した。これはガラス—過冷却液体 (supercooled-liquid; SCL) 転移による弾性率のソフト化によるものである。一方、水急冷試料におけるボソンピークの振舞いは除歪試料とは全く異なり、それは3つの温度領域に大別される。温度上昇と共に急激に  $\omega_{BP}^2$  は減少して300°Cで極小となり(領域I)、その後  $\omega_{BP}^2$  は上昇し、650°Cで極大となる(領域II)。さらに温度が上昇すると再び減少に転じる(領域III)。領域IIにおける  $\omega_{BP}^2$  の増加は、上述の式より剛性率の上昇を意味し、これは構造緩和による比容の増加によるものと考えられる。しかしながら、構造緩和の開始温度は300°Cであり、DTAにより評価した  $T_g$  ( $\sim 710^\circ\text{C}$ ) よりもはるかに低い。この結果は非晶質 sanbornite における構造不均一性、つまりNM富化領域が存在することを強く支持するものである。これまでの報告および本研究で実験結果に基づき提案されるガラス構造を図3に示す。<sup>12)</sup>

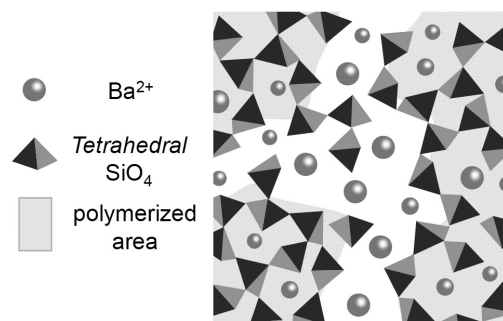


図3 提案される非晶質 sanbornite の構造模式図。SiO<sub>4</sub>四面体とBa-O多面体が不均一に分布している(Ba富化領域におけるBaイオン間の酸素イオンは省略した)。

#### 4. 過冷却液体—結晶相転移におけるボソンピークの振舞い

図4に非晶質 sanbornite より観測されたボソンピークの  $\omega_{BP}$  と半値幅 (FWHM) の換算温度依存性を示す。<sup>16)</sup> また、非晶質 sanbornite と同様に高い均一核形成を有するテルライト系およびゲルマネート系ガラスの観測データも比較として示す。全てのガラスにおいて、 $T/T_g \sim 1.1-1.2$  で  $\omega_{BP}$  の上昇と FWHM の発散が確認された。Sokolov ら<sup>25)</sup> は臨界温度  $T_c$  と  $T_g$  には  $T_c/T_g \sim 1.1-1.2$  の関係があることを報告しており、このことから今回観測されたボソンピークのダンピング (FWHM の発散) は SCL の粘性の急激な低下が原因と考えられる。これは SCL—結晶相転移において、結晶核界面に極めて流動性の高い (粘性の低い) liquid-like な領域が存在することを示唆する。<sup>13)</sup> 本研究においてダンピングおよび結晶化による  $\omega_{BP}$  ( $\infty G^{0.5}$ ) の上昇が  $1.2 T_g$  付近で確認されていることから、結晶成長プロセスはガラスが臨界温度に到達することで開始すると推論される。

ガラスの核形成は熱的に誘起された局所的な密度揺らぎにより発達すると考えられ、一方、ガラス中のナノサイズの不均一性はガラス融液の冷却過程で生じた密度揺らぎであると見なせる。これらより、結晶核/エンブリオの形成に

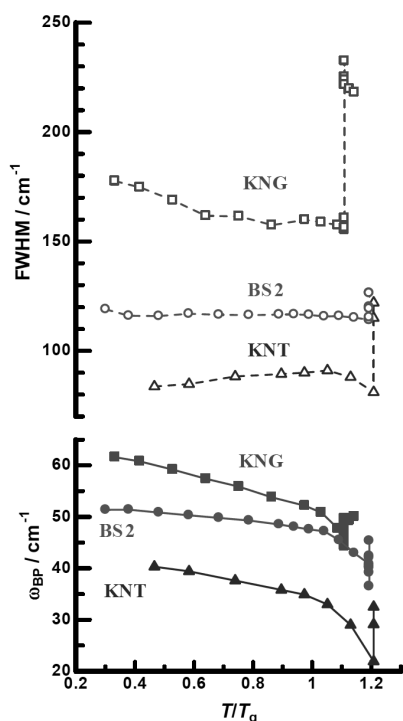


図4 各種酸化物ガラスにおける換算温度 ( $T/T_g$ ) と  $\omega_{BP}$  および FWHM との関係。BS2, KNT, KNG はそれぞれ  $1 \text{ BaO}-2 \text{ SiO}_2$  (非晶質 sanbornite),  $15 \text{ K}_2\text{O}-15 \text{ Nb}_2\text{O}_5-70 \text{ TeO}_2$ ,  $25 \text{ K}_2\text{O}-25 \text{ Nb}_2\text{O}_5-50 \text{ GeO}_2$  ガラスに相当する。これら試料のガラス転移温度はそれぞれ  $710^\circ\text{C}$ ,  $373^\circ\text{C}$ ,  $633^\circ\text{C}$  である。

関与する局所的な環境は非晶質相の不均一領域に類似しており、揺らぎによる不均一領域  $R_c$  と臨界核半径  $r^*$  の大きさはおよそ一致すると類推される。そこで Cabral らにより熱力学的パラメーターが報告されている BS ガラスにおいて  $R_c$  と  $r^*$  の比較を行った。 $R_c$  は  $\omega_{BP} \propto v_l / (cR_c)$  の関係式から、 $\omega_{BP} \sim 51.3 \text{ cm}^{-1}$  と横波音速 ( $v_l = 2607 \text{ m/s}$ ) より  $\sim 17 \text{ \AA}$  と算出した。また核形成理論によると臨界核半径は  $r^* = -2\gamma / \Delta G_v$  により表わされる ( $\gamma$ : 結晶-液体界面エネルギー,  $\Delta G_v$ : 自由エネルギー)。非晶質 sanbornite ( $1 \text{ BaO}-2 \text{ SiO}_2$ ) における  $\gamma$  と  $\Delta G_v$  は Cabral ら<sup>26)</sup>により報告されている熱力学的

パラメーターより  $\gamma = 0.130 \text{ J/m}^2$  および  $\Delta G_v \sim 2.2 \times 10^8 \text{ J/m}^3$  と見積もられ、 $r^* \sim 12 \text{ \AA}$  と算出した。計算結果より  $R_c \approx r^*$  となる。先に示した構造不均一性の議論と併せると、多成分系酸化物ガラスにおいて、以下のような結晶化シナリオが予想される (図5) :

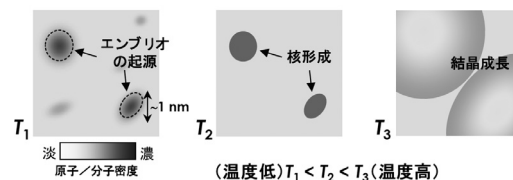


図5 本研究により提案されたガラスの結晶化シナリオ。

- 1) ガラス融液が冷却されると、構成成分は周期構造 (秩序性) を持たないが、密/疎領域は形成する。
- 2)  $T/T_g \sim 1.0-1.1$  において、 $\alpha$ -緩和の初期過程が開始する。
- 3) その後  $R_c \geq r^*$  の条件を満たす不均一領域はエンブリオ/結晶核へと変態する。
- 4)  $T/T_g \sim 1.1-1.2$ , つまり臨界温度付近においては、SCL 相はより高い流動性を獲得し、その後に結晶成長が開始する。

ガラス中のナノサイズの不均一性はガラス融液の冷却過程で生じた密度揺らぎであると解釈することができる。<sup>27)</sup> よってこのシナリオは、均一核形成においては熱処理により発生する結晶化が可能なサイトはガラス作製 (冷却) 段階においてすでに決定されていることを示唆する。

## 5. おわりに

ボソンプークをプローブとしたガラス構造および結晶化の研究はまだ始まったばかりであるが、本研究は固体物理のみならず、酸化物ガラスの結晶化メカニズムや機能性向上 (光学物性・力学的特性) についても重要な知見を与えると期待される。またガラスの構造不均一性と結晶化との関連性を問うた本研究の意義は小さ

くないと考えており、実際に  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  透明結晶化においてナノ不均一性を利用した新規光学特性の発現にも成功している。<sup>28)</sup> 今後はガラス科学およびフォトニクス応用の両面において、ボソンピークの有用性についてさらなる検討を進める予定である。

## 6. 謝辞

本研究を遂行するに当たり、物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点の長田実博士に甚大な協力を賜った。

### 参考文献

- 1) S. Ohara, H. Masai, Y. Takahashi, T. Fujiwara, Y. Kondo, and N. Sugimoto, *Opt. Lett.* 34 (2009) 1027.
- 2) S. Nishimura and S. Tanabe, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 15 (2009) 1177.
- 3) T. Yamazawa, T. Honma, H. Suematsu, and T. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 2924.
- 4) P. Pernice, A. Aronne, V. N. Sigaev, P. D. Sarkisov, V. I. Molev, and S. Yu. Stefanovich, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3447.
- 5) Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 223.
- 6) H. Jain, *Ferroelectr.* 306 (2004) 111.
- 7) V. K. Malinovsky and A. P. Sokolov, *Solids State Commun.* 57 (1986) 757.
- 8) I. Pócsik and K. Koós, *Solids State Commun.* 74 (1990) 1253.
- 9) A. I. Chumakov, I. Sergueev, U. van Bürck, W. Schirmacher, T. Asthalter, R. Rüffer, O. Leupold, and W. Petry, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 245508.
- 10) E. Duval, A. Mermet, and L. Saviot, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 024201.
- 11) Y. Takahashi, M. Osada, H. Masai, and T. Fujiwara, *Appl. Phys. Express* 1 (2008) 121901.
- 12) Y. Takahashi, M. Osada, H. Masai, and T. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 211907.
- 13) Y. Takahashi, M. Osada, H. Masai, and T. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 241909.
- 14) Y. Takahashi, H. Masai, and T. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 071904.
- 15) Y. Takahashi, H. Masai, M. Osada, and T. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 071909.
- 16) Y. Takahashi, M. Osada, H. Masai, and T. Fujiwara, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 214204.
- 17) Y. Takahashi, M. Osada, H. Masai, and T. Fujiwara, *Proceedings of the 2009 18th IEEE International Symposium on Application of Ferroelectrics*, p. 439.
- 18) Y. Takahashi, H. Masai, T. Fujiwara, and M. Osada, *Key Eng. Mater.* 445 (2010) 225.
- 19) Y. Takahashi, N. Iwafuchi, M. Osada, H. Masai, R. Ihara, and T. Fujiwara, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 118 (2010) 814.
- 20) Y. Takahashi, H. Masai, M. Osada, R. Ihara, and T. Fujiwara, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 118 (2010) 955.
- 21) Y. Takahashi, M. Osada, H. Masai, and T. Fujiwara, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 063507.
- 22) P. H. Gaskell, M. C. Eckersley, A. C. Barnes, and P. Chieux, *Nature* 350 (1991) 675.
- 23) L. Cormier, G. Calas, S. Creux, P. H. Gaskell, B. Bouchet-Fabre, and A. C. Hannon, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 13517.
- 24) H. Schlenz, A. Kirfel, K. Schulmeister, N. Wartner, W. Mader, W. Raberg, K. Wandelt, C. Oligschleger, S. Bender, R. Franke, J. Hormes, W. Hoffbauer, V. Lansmann, M. Jansen, N. Zotov, C. Marian, H. Puts, and J. Neufeind, *J. Non-Cryst. Solids* 297 (2002) 37.
- 25) A. P. Sokolov, A. Kisliuk, D. Quitmann, A. Kudlik, and E. Rössler, *J. Non-Cryst. Solids* 172 (1994) 138.
- 26) A. A. Cabral, V. M. Fokin, and E. D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids* 343 (2004) 85.
- 27) R. Yamamoto and A. Onuki, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 4915.
- 28) Y. Takahashi, M. Ando, K. Iwasaki, H. Masai, and T. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 071906.