

平成 26 年度博士学位論文

ボソンピークによる
ガラスの局所構造評価に関する研究

東北大学大学院工学研究科
応用物理学専攻 光物性学分野
B2TD3005 中村健作

Study on local structure evaluation of glass by Boson peak measurement

ABSTRACT: Oxide glass has been important material for our daily life so far. Particularly, thinner, more flexible and stronger glass is required for modern electronic devices, e.g., smart phones, tablets and solar cells, recently. Therefore, both fabrication and evaluation technologies for the novel glass products have been developed: Chemical strengthened glass is one of the key materials and has been examined vigorously. The chemical strengthened glass is considerably stronger than usual glass because of the presence of surface compressive layer by means of ion exchange technique. On the other hand, bending and indentation tests have been generally employed to check the quality of the chemical strengthened glass. However, since they are destructive methods, they do not allow us to test the space distribution of mechanical strength and exchanged ions. Therefore, non-destructive and mapping analyses are strongly required to evaluate glass material from the industrial point of view. In terms of the physics, amorphous matter shows interesting, but complicated phenomena: “Boson peak” is observed in low-frequency Raman spectra and in low-temperature specific heat. Boson peak is a universal phenomenon in amorphous matter because Boson peak appears regardless of the components, e.g., inorganic, organic and metallic. Furthermore, Boson peak is attributed to the acoustic phonon-like modes of glass and is related to its physical properties. Taking into account the Raman spectroscopy being a contactless method using laser source, it encourages us to apply the Boson-peak measurement to new non-destructive local evaluation. However, oxide compositions, in which Boson peak has been observed, are limited, and there are few studies for the relation between Boson peak and the physical properties.

In this study, low-frequency Raman spectroscopy and low-temperature specific-heat measurement were performed in oxide glasses in order to elucidate the relation between Boson peak and practical properties, i.e., elastic property, crystallization and relaxation, etc. This study has also considered how the physical properties affect Boson peak features. The doctor’s thesis is structured as follows;

Chapter 1 of this thesis introduces the problems of evaluations in the industry of glass, and suggests the application of Boson peak for the solution mentioned above.

Chapter 2 shows the principles and experiments related to this study. The principle of Raman scattering and feature of low-frequency Raman spectra in amorphous materials are explained. In addition, the features of Boson peak are described. The experimental methods are also shown, e.g., fabrication of samples, Raman spectroscopy and specific-heat measurement.

In Chapter 3, the impact of composition on the Boson peak is discussed. It is demonstrated that the introduction of small cations increases the wavenumber/temperature of Boson-peak maximum, while the addition with large cations decreases the wavenumber/temperature in both Raman spectra and specific heat for the alkali and alkaline-earth silicate glasses. Furthermore, it is revealed that the linear relationship between the Boson peak positions spectroscopically-observed (Raman scattering) and the positions thermometrically-observed (specific heat), which enables us to convert the Boson peak positions between different observations. This result also indicates that the Boson peak of Raman spectrum and that of

specific heat have the same origin.

Chapter 4 shows the effects of crystallization/relaxation on Boson peak observed in specific-heat. In this study, fresnoite ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) glass is chosen because the isochemical phase is crystallizable by means of the thermal annealing. The amplitude of excess specific heat decreases and its position shifts to higher temperature after crystallization. Moreover, it is found that the change in excess specific heat by transition from glass to crystal in fresnoite is smaller than in other oxides. This suggests that the distribution of the excess vibrational density of states of the glass is similar to that of the crystal. Furthermore, the change in Boson peak by the relaxation, i.e., annealing at lower than the glass transition temperature, is interpreted on the basis of potential energy landscape, suggesting that Boson peak is useful for understanding the potential energy of glasses in the landscape.

Chapter 5 describes the correlation between Boson-peak position observed in Raman scattering and several physical properties in alkali and alkaline-earth silicate glasses. Although the Boson-peak position has been suggested to be proportional to shear modulus (or transverse sound velocity) so far, this study does not show such relation. Instead of it, strong and negative correlation is found between the positions of the studied glasses and their mean-atomic volume. In addition, the relation between Boson peak and physical properties is re-considered taking the other glass-network systems (borate and chalcogenide) into account. Furthermore, this chapter also discusses the correlation length, which expresses the specific size of nanometric structure of amorphous matter. The correlation length is determined using the Boson-peak position and transverse sound-velocity. In the case of silicate system, the introduction of alkali/alkaline-earth metal ions decreases the length. Therefore, the length is suggested to correspond to the size of ring-structure formed with silicon, oxygen and alkaline ions. In the chapter, the mean atomic-volume of the glasses and their ring structure are related to the packing (or void-filling of atoms) in glasses. Consequently, Boson-peak analysis is expected to be a new method for the evaluation of modern glass products, which are important to detect the number of ions installed or released near the surface.

Chapter 6 summarizes the results and findings described in individual chapters in the thesis.

目次

第 1 章 序論.....	1-8
1-1. 近代ガラス材料.....	1
1-2. ガラス材料の機械特性評価.....	1
1-3. ガラス材料の機械的性質.....	2
1-4. ボソンピークを用いた局所構造評価.....	5
1-5. ボソンピークの応用に向けた課題および本論文構成.....	6
1-6. 参考文献.....	8
第 2 章 実験原理および手法	9-26
2-1. ラマン散乱.....	9-10
2-1-1. ラマン散乱の原理	9
2-1-2. 非晶質固体のラマン散乱	10
2-2. ボソンピーク	11-18
2-2-1. 過剰な状態密度	11
2-2-2. ボソンピークの観測	12
2-2-3. ボソンピークの普遍性・起源	13
2-2-4. ボソンピークと物理特性との関係	16
2-3. 各種実験方法.....	18-23
2-3-1. ガラス試料作製	18
2-3-2. ラマン散乱分光法	18
2-3-3. 低温比熱測定	19
2-3-3-1. 実験原理・装置.....	19
2-3-3-2. 低温比熱におけるボソンピークの解析	21

2-3-4. 示差熱分析法	22
2-3-5. X 線回折測定	22
2-3-6. 透過型電子顕微鏡	22
2-3-7. 密度測定	23
2-3-8. ガラス組成からの密度・弾性率の推定.....	23
2-4. 参考文献.....	24

第 3 章 酸化物ガラスにおける低波数ラマン散乱と低温比熱..... 27-47

3-1. 酸化物ガラスの低波数ラマン散乱.....	27-34
3-1-1. ガラス組成	29
3-1-2. アルカリ・アルカリ土類シリケートガラスにおけるボソンピーク	29
3-1-3. ボソンピークと網目構造との関係	33
3-2. 酸化物ガラスの低温比熱.....	35-41
3-2-1. ガラス組成	35
3-2-2. 種々のガラスにおける比熱ボソンピーク	37
3-2-3. シリケートガラスにおける比熱ボソンピークの組成依存性.....	39
3-3. ラマンボソンピークと比熱ボソンピークとの相関.....	41-44
3-3-1. カルコゲナイドガラス・有機ガラス.....	41
3-3-2. ラマンボソンピークと比熱ボソンピークとの比較.....	42
3-4. 小括.....	45
3-5. 参考文献.....	46

第 4 章 結晶化および構造緩和が低温過剰比熱に与える影響..... 48-61

4-1. ガラスと結晶の低温過剰比熱.....	49-55
4-1-1. ガラス・結晶試料	49
4-1-2. フレスノイト組成におけるガラス・結晶の低温比熱.....	51

4-1-3. ガラスと結晶の低温過剰比熱の比較.....	54
4-2. 構造緩和による比熱ボソンピークの変化.....	56
4-2-1. ガラス試料・熱処理条件	56
4-2-2. 熱処理による比熱ボソンピークの変化.....	57
4-3. 小括.....	59
4-4. 参考文献.....	60

第5章 ボソンピークと物理特性との関係..... 62-83

5-1. シリケートガラスにおけるボソンピークと物理特性との関係.....	63-69
5-1-1. ボソンピークと弾性率との関係	63
5-1-2. ボソンピークと平均原子容との関係.....	67
5-2. 種々のガラスにおけるボソンピークと諸物性との関係.....	70
5-2-1. ボレートガラス	70
5-2-2. ボソンピークと弾性率、平均原子容、密度との関係.....	71
5-3. ボソンピークの相関長に関する考察.....	73
5-3-1. ボソンピークの相関長	73
5-3-2. シリケートガラスにおけるボソンピークと横波音速との関係.....	74
5-3-3. 種々のネットワーク種における相関長の組成依存性.....	75
5-3-4. シリケートガラスにおける相関長の組成依存性.....	77
5-4. ボソンピークによる局所構造評価.....	79
5-5. 小括.....	80
5-6. 参考文献.....	81

第6章 総括..... 84-85

補遺	86-98
----------	-------

A. ガラス試料の原料試薬および作製条件	86
----------------------------	----

B. 各ガラス組成の低温比熱におけるフィッティングパラメーター	88
---------------------------------------	----

C. ガラスと結晶における低温過剰比熱の比較	92
------------------------------	----

D. Fresnoite 結晶の低温比熱に関する補足	96
----------------------------------	----

E. 参考文献	97
---------------	----

研究業績	99-104
------------	--------

謝辞	105-106
----------	---------

第1章

序論

1-1. 近代ガラス材料

酸化ガラスは日常生活において必要不可欠な材料であり、窓ガラス、装飾品はもちろん、光ファイバーや電子デバイスのディスプレイなどに使用されている。ここ数年ではスマートフォンなどのタブレット端末のタッチパネルやカバーガラスにガラス材料が盛んに採用されており、さらにフレキシブルディスプレイや太陽電池パネルといった多種多様な応用展開に向けて一層薄く、柔軟かつ高強度な次世代ガラス材料が求められている。原料の節約、軽量化による輸送費削減という観点からも薄型で高強度なガラス材料の実現は期待されている。また形状が薄いほど小さな半径でガラス板の巻き取りが可能であり、製造コストを従来よりも抑えられるロール・ツー・ロールプロセスをガラス製造プロセスに適用できる。¹⁾

1-2. ガラス材料の機械特性評価^{2,3)}

ガラス材料の機械特性評価には、曲げ強度試験やインデンテーション法が用いられる。曲げ強度試験とは、支点でガラスを支え、上方から荷重を印加し、ガラスが破壊する際の引っ張り応力を測定する手法である。またインデンテーション法では、ビッカース圧子をガラス材料に押し込み、その際に生じた圧痕を解析することで硬度や破壊靱性を評価する。これらの手法は広く用いられているが、一方で問題点が指摘されている。例えば、曲げ強度試験法では測定値のばらつきのために多くの試験片が必要なことや、インデンテーション法では圧痕の読み取りに個人差が生じること、何よりも両手法ともに破壊試験であることが、ガラス材料の機械特性評価に制約を与えている。

例えば、スマートフォンなどに搭載され、近年研究開発が活発である化学強化ガラスでは、その表面圧縮応力層の評価が重要であるが、その層厚や深さ方向の強度の位置選択的な検知は上記の手法では難しい。^{4,6)} 化学強化ガラスとはイオン交換が施されたガラス材料であり、ガラス表層で特定のイオンをそれより大きいイオンで置換し発生した圧縮応力が破壊の起因となる引っ張り応力に抵抗することで強靱さが確保されている。

^{4,6)} 1 価のアルカリ金属イオンがガラス内部で拡散しやすく、工業的には Na⁺を含むシリ

ケートガラスをある程度高温の熔融塩 KNO_3 に浸し、 Na^+ と K^+ の置換することで圧縮応力層を形成する。^{4,6)} またレーザー照射やイオン交換などによってガラスを局所的に切断あるいは構造緩和させるといった、特定の微小部位に処理を施す試みも精力的になされ、それらの用途では非破壊マッピング検査の進展が期待される。^{7,8)} さらにガラス板の生産ラインへ組み込むためには、短時間で簡便な機械特性評価法が理想的であると考えられるが、破壊試験では器具を材料に接触させなければならず、局所評価であるインデンテーション法も小さな圧痕を読み取る装置・時間が必要である。以上のように、既存の試験法は測定上の限界が存在し、化学強化ガラスなどの新世代ガラス材料に適した評価を実現するには新たな手段が必須であると言える。本研究では、破壊試験の問題点を克服する手法として「ボソンピークによるガラスの局所構造評価」を提案する。以下にガラス材料の機械的性質、ボソンピーク、続いて本提案手法に関し述べる。

1-3. ガラス材料の機械的性質^{2,3)}

ガラスの代表的な機械的性質である硬度と強度について、それらの意味と評価手法を説明する。Fig. 1-1 に曲げ試験、インデンテーション法および、本提案手法ボソンピークによる局所構造評価の模式図、Table 1 に各試験法の特徴を示す。ガラスの硬度は塑性変形や局所破壊に対する抵抗を表すが、その理論的解釈は明確ではない。しかし、傷への耐性、研磨加工の指標として重要な機械特性であり、とくにインデンテーション法によって決定されるビッカース硬度 H_V (kgf mm^{-2}) は一般に使用されている (JIS Z 2244-1992)。この手法では四角錐状のダイヤモンド圧子を用い、荷重と圧痕から硬度を求める。⁹⁾ また Yamane らは、圧子押し込みの際の弾性変形、組成流動、高密度化に対する抵抗が体積弾性率 K (GPa) や弾性率 G (GPa) と関連すると仮定し、 SiO_2 を主成分とするシリケートガラスに関して、以下の式を使い K や G から H_V を算出できることを示している。¹⁰⁾

$$H_V \propto (\alpha GK)^{1/2}. \quad (1-1)$$

α は原子間結合力因子と呼ばれる定数。ガラスの硬度や次に記す強度は、塑性変形に由来する特性であるが、(1-1) 式の通り K 、 G やヤング率 E (GPa) などの弾性特性と密接な関係がある。

ガラス材料の理論強度 σ_{Th} (GPa) は、原子間の結合強度から予想され、次式で与えられる。

$$\sigma_{Th} = \sqrt{\frac{E\gamma}{a_0}}. \quad (1-2)$$

γ は表面エネルギー、 a_0 は原子間距離である。実際の強度は理論強度より小さく、典型的な酸化物ガラスの理論強度はおよそ 10 GPa 程度と見積もられるが、強度試験では 2 桁以上低い応力で破壊する。²⁾ 理論値よりも低い実測強度を示す理由は Griffith によって説明され、製造工程や使用時に受けた機械的損傷、すなわちキズが応力集中源となるためとされる。¹¹⁾ 例えば、光ファイバーは線引き時に樹脂の被覆がなされ、ディスプレイ向けのカバーガラスにはイオン交換による化学強化が施されるなど、実用ガラス材料には外的損傷による影響を低減する工夫がなされている。⁴⁻⁶⁾

Griffith は応力だけでなく、キズの伝搬によって新たな面を形成するエネルギー、すなわち破壊エネルギー Γ (J m⁻²) の必要性に言及し、今日では破壊抵抗の指標として以下の破壊強度 σ_f (Pa) が広く用いられる。^{2,3)}

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \cdot \frac{K_{Ic}}{\sqrt{b}} = \frac{1}{Y} \sqrt{\frac{2\Gamma E}{b}}. \quad (1-3)$$

Y はキズやガラス試料の形状に由来する無次元量、 b はキズの長さである。 K_{Ic} (MPa m^{1/2}) は破壊靱性値と呼ばれ、 $K_{Ic} = (2\Gamma E)^{1/2}$ の関係があり、破壊する際のエネルギー条件を意味する。

実際のガラス強度試験に関しては、曲げ試験やインデンテーション法により破壊靱性値が定量的に決定できる [日本工業規格 JIS R 1607]。しかし、曲げ試験は破壊起点がキズの分布を反映するため測定値のばらつきが大きい、インデンテーション法は半経験的な手法であり押し込み破壊過程が複雑であるという問題点が挙げられる。²⁾

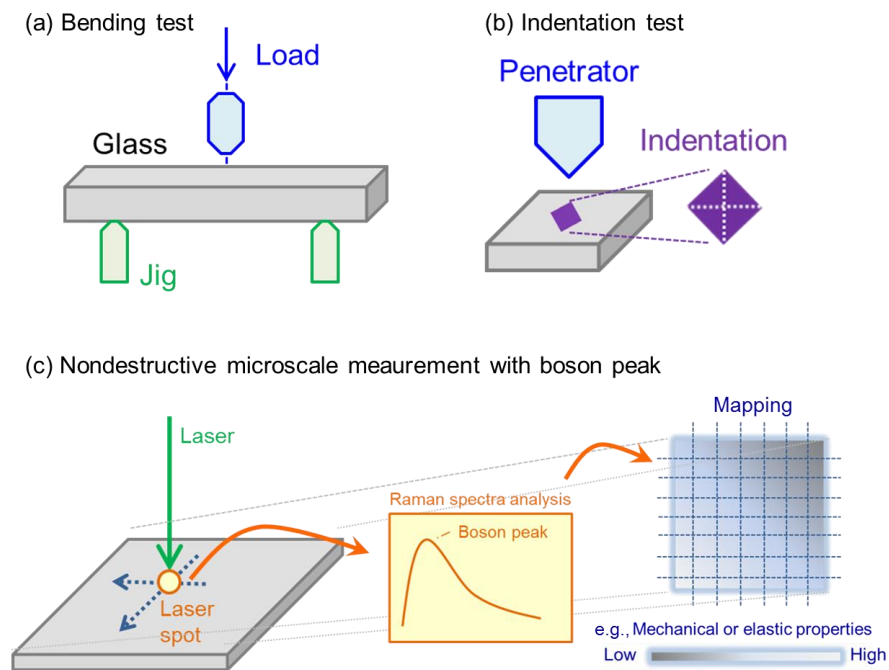


Fig. 1-1.(a) Bending, (b)indentation tests and (c) measurement with boson peak.^{2,3)}

Table 1-1. Features of bending, indentation tests and measurement with boson peak.^{2,3)}

	Bending test	Indentation test	Measurement with boson peak
Measured quantity	Tensile strength Fracture toughness	Hardness Fracture toughness	Boson peak shows phonon-like behavior, and is thought to be related to physical properties (e.g., elastic property).
Advantage	Quantitative	Quantitative Microscale	Non-contact Nondestructive Microscale
Problem	Contact Destructive	Contact Destructive	Few experimental investigations for the relation between boson peak and physical properties in oxide glasses.

1-4. ボソンピークを用いた局所構造評価

ラマン散乱分光法は酸化物ガラスの構造評価手法として広く普及している。ラマン散乱分光法では、試料にレーザーを照射し、その散乱光をスペクトル(ラマンスペクトル)として解析することで物質内の原子の結合／配位状態を知ることができる。¹²⁾ ラマン散乱分光法はレーザーを使用する非破壊評価手法であり、さらに観測スポットサイズはレーザー径 ($\sim 1 \mu\text{m}$) に依存し、すなわち局所領域評価が可能である。組成に依存してそのスペクトルの出現位置や形状が異なることを利用し、酸化物ガラス研究においてラマン散乱分光法はガラス中の原子構造に関わる情報を取得する目的で一般に使用される。¹³⁾ 品質検査の観点では種々の各種ガラス材料においてその手順が統一されていることが望ましく、ガラス組成に応じて異なるラマンスペクトルの検査応用は一見不向きである。一方で非晶質固体のラマン散乱スペクトルには組成に依らず、同様の形状・位置に現れる(普遍性)ボソンピークと呼ばれるバンドが存在する。¹⁴⁾ 第 2 章で述べるようにボソンピークはその起源解明に向けた取り組みが多く、また弾性率などの重要な物理特性と密な関連にあるとされる。¹⁵⁾ しかし、ボソンピークと物理特性とを実際に比較した例はわずかである。本研究では、ラマン散乱の非破壊・局所観察、ボソンピークの普遍性・物理特性との相関に着目し、ボソンピークによる局所構造評価の実現を目的とし研究を行った。ボソンピークをガラス材料の検査技術として応用する試みは本研究独自である。

1-5. ボソンピークの応用へ向けた課題および本論文構成

前節でボソンピークを用いた物性評価を提案したが、それを具現化するためにはいくつかの課題がある。以下に各課題および、その解決に向け本研究で採用したアプローチを記す。

課題1：酸化物ガラスのボソンピーク研究では単純組成であるシリカ (SiO_2) ガラスを対象とする報告が圧倒的に多く、それ故シリカガラスのボソンピークは理解が進んでいる。¹⁴⁾ しかし、他の酸化物ガラスのボソンピークに対してもシリカガラスの議論が成立するかどうかは不明であり、他組成におけるボソンピークの理解は乏しいと言わざるを得ない。実際の検査技術として応用するためには、材料製品に近いガラス組成のボソンピークデータを蓄積し解析する必要がある。そこで本研究では実用ガラスに広く採用されている組成、すなわちシリケートガラスを中心にさまざまなガラス組成を対象として研究した。また第2章で詳細に述べるが、比熱の低温領域にもボソンピークが観測され、試料表面やレーザー出力に依存するラマン散乱強度に対して、低温比熱の大きさはその絶対値の議論が可能であるなどの利点がある。¹⁶⁾ 本研究では、さまざまなガラス組成でラマン散乱分光法と比熱測定とを組み合わせることで、ボソンピークの組成依存性あるいは普遍性に関する新たな知見の獲得を目指した。

課題2：ボソンピークの起源は諸説存在するが、音響フォノンライクな振動に由来することは統一的な見解である。¹⁵⁾ 物質の弾性特性は音響フォノンの挙動により決定付けられるため、その起源などボソンピークの基本的性質の理解は、ボソンピークと物理特性との関係を明らかにする試みでもある。しかし、課題1の通り SiO_2 以外では研究例が少なく、他の酸化物ガラス組成に対してボソンピークの起源を考察した例も僅少である。また近年ボソンピークと結晶の過剰状態密度が同等とする見方があるが、ガラスと結晶の低エネルギー励起スペクトルあるいは低温比熱が実際に比較された例はわずかである。^{17,18)} 本研究では化学量論組成でガラス化し、熱処理により対応する結晶相へと変化するアルカリ土類シリケートである Fresnoite 組成 ($40\text{Ba}_2\text{O}-20\text{TiO}_2-40\text{SiO}_2$) にて結晶析出が低温比熱に与える影響を調査し、ガラスと結晶の状態密度の類似性を検証した。

課題3：ボソンピークとさまざまな物理特性（弾性特性、熱履歴など）の関係が理論や計算により提案されているが、実験データをもとに、それらの関連が実際に調査された

第1章 序論

ガラス系は数例に留まる。^{15,16,19)}したがって、本目的を達成するには、種々のガラス組成でボソンピークと諸物性との関係を検証し、ボソンピークがどのような物性情報を有するのかを明らかにすることが必須である。

本研究では上記の課題に取り組み、その記録である本論文構成は本章（序論）を加え以下の通りである。

第2章：本実験で対象とする物理現象である、ラマン散乱、比熱、ボソンピークに関し紹介する。本研究で扱った各種実験や、ボソンピークの解析方法についても言及する。

第3章：各種アルカリ・アルカリ土類シリケートガラスにおけるラマン散乱のボソンピークの組成依存性について議論する。さらにアルカリ・アルカリ土類金属酸化物添加にともなう網目構造の変化がボソンピークに与える影響に関し考察する。章の後半では、さまざまな酸化物ガラスにおける低温比熱実験の結果をもとに、ボソンピークの組成依存性および普遍性を論じる。また実験データに基づいて、ラマン散乱と低温比熱との間に良い相関が存在すること、両者が同一の起源に由来することを示す。

第4章：Fresnoite 組成において結晶化と低温比熱との関連を述べ、ガラスと結晶の低エネルギー域の振動状態密度の類似性について考察する。また SiO_2 組成の比熱データとの比較によって、Fresnoite 組成ではガラスと結晶の低温比熱の差異が極めて小さいことを示す。章の後半ではガラス転移温度以下の熱処理における構造緩和による比熱のボソンピークの変化を紹介し、ボソンピークが熱履歴に敏感であることを述べる。

第5章：第3章の結果をもとに、アルカリ・アルカリ土類シリケートガラスにおいてボソンピークと弾性特性との相関を明らかにする。さらに弾性特性以外の物性にも焦点をあて、例えばボソンピークと平均原子容との相関を言及する。またボレートガラスやカルコゲナイドガラスのデータを加味し、ボソンピークを特徴づける物理量に関してさらなる考察を行う。この章の終盤では、ボソンピークを用いたガラス材料の評価法を説明する。

第6章：本研究を総括する。

1-6. 参考文献

- 1) 山崎博樹、光技術コンタクト **49**, 17 (2011).
- 2) 山根正之、安井 至、和田正道、国分可紀、寺井良平、近藤 敬、小川晋永ら編 (2005)『ガラス工学ハンドブック』第3版、朝倉書店、pp.89-102.
- 3) 吉田 智 (2014)『ニューガラス大学院基礎課程テキスト』、(一社) ニューガラスフォーラム、pp.7-1-7-27.
- 4) M. E. Nordberg, E. L. Mochel, H. M. Garfinkel and J. S. Olcott, J. Am. Ceram. **47**, 215 (1964).
- 5) R. Gy, Mater. Sci. Eng. B **149**, 159 (2008).
- 6) 松田 裕、三田村直樹、都築達也、セラミックス **48**, 300 (2013).
- 7) B. Poumellec, L. Sudrie, M. Franco, B. Prade and A. Mysyrowicz, Opt Express **11**, 1070 (2003).
- 8) H. Lee, J. Lee, H. Choi and J. Lee, J. Am. Ceram. Soc. **96**, 2728 (2013).
- 9) W. C. Oliver and G. M. Pharr, J. Mater. Res. **7**, 1564 (1992).
- 10) M. Yamane and J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids **15**, 153 (1974).
- 11) A. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc. **A221**, 163 (1920).
- 12) P. J. Larkin, IR and Raman Spectroscopy, Elsevier, 2011.
- 13) 作花 済夫 (2010)『ガラス科学の基礎と応用』第3版、内田老鶴圃、pp.143-150.
- 14) T. Nakayama, Rep. Prog. Phys. **65**, 1195 (2002).
- 15) H. Shintani and H. Tanaka, Nat. Mater. **7**, 870 (2008).
- 16) G. D'Angelo, G. Carini, C. Crupi, M. Koza, G. Toripodo and C. Vasi, Phys. Rev. B **79**, 014206 (2009).
- 17) C. Crupi, G. D'Angelo and C. Vasi, J. Phys. Chem B **116**, 6499 (2012).
- 18) A. I. Chumakov, G. Monaco, A. Monaco, W. A. Crichton, A. Bosak, R. Rüfer, A. Meyer, F. Kargl, L. Comez, D. Fioretto, H. Giefers, S. Roitsch, W. Wortmann, M. H. Manghnani, A. Hushur, Q. Williams, J. Balogh, K. Parliński, P. Jochym and P. Piekarczyk, Phys. Rev. Lett. **106**, 225501(2011).
- 19) S. Singh, M. D. Ediger and J. J. Pablo, Nat. Mater. **12**, 139 (2013).

第2章

実験原理および手法

この章では本研究において重要な物理現象であるラマン散乱や比熱、ボソンピークを説明するとともに、ラマン散乱分光法や低温比熱測定にてボソンピークがいかに観測されるのか、どのような物理特性と関連するのか、さらにボソンピークの解析法を紹介する。章の後半ではガラス作製方法や、本研究にて扱った実験手法について述べる。

2-1. ラマン散乱¹⁻³⁾

2-1-1. ラマン散乱の原理

振動数 ω_0 の光を物質に入射すると、入射光と同じ ω_0 の弾性散乱光（レイリー散乱）の他に、振動数 ω_R の格子振動により変調した周波数 $\omega_0 \pm \omega_R$ の散乱光が観測され、これら非弾性散乱はラマン散乱と呼ばれる。

格子振動を考慮しない場合の電子分極率を α_0 とすると、振動数 ω_R の格子振動にともなう電子分極率 α は時刻 t で次の様に表される。

$$\alpha = \alpha_0 + 2\alpha_1 \cos(\omega_R t). \quad (2-1)$$

α_1 は定数である。入射光の電場を $E_0 \cos(\omega_0 t)$ とすると、誘起双極子モーメント \mathbf{P} は、

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \alpha_1 \mathbf{E}_0 [\cos(\omega_0 + \omega_R) t + \cos(\omega_0 - \omega_R) t], \quad (2-2)$$

となり、この双極子によって光は変調を受ける。(2-2) 式中第 2, 3 項がラマン散乱成分であり、周波数 $\omega_0 - \omega_R$, $\omega_0 + \omega_R$ の散乱光はそれぞれストークス散乱、アンチストークス散乱と呼ばれる。Fig. 2-1 はレイリー散乱とラマン散乱の散乱過程を示す。入射光によって電子状態が基底準位から仮想準位に励起され、その後の終状態が基底準位ならばレイリー散乱、励起準位ではストークス散乱が生じる。始状態が励起準位、終状態が基底状態ならば、アンチストークス散乱が現れる。アンチストークス散乱が発生するにはフォノンが励起されている必要があり、アンチストークス散乱の強度はストークス散乱より一般に弱い。

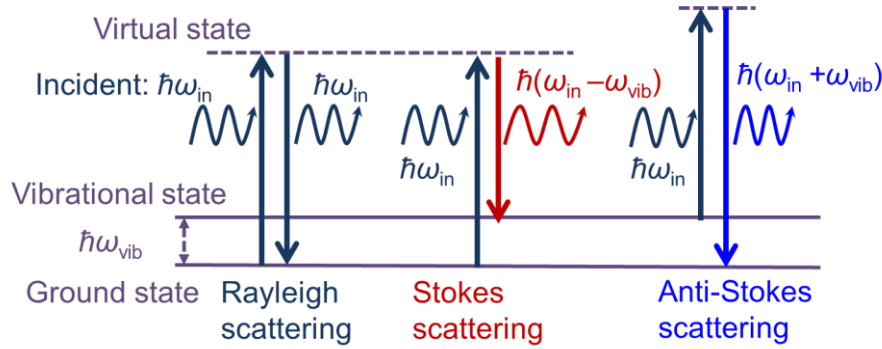


Fig. 2-1. Process of Rayleigh, Stokes and Anti-Stokes scattering.

2-1-2. 非晶質固体のラマン散乱^{2,4)}

非晶質固体は長距離秩序を持たず、明確な運動量を定義できない。そのため結晶に比べ多くのフォノンモードがラマン散乱に寄与し、そのような非晶質特有の無秩序性とラマン振動モードの関係は Shuker と Gammon によって議論されている。彼らは、基準振動モードが光の波長より小さい空間的広がりを持つと仮定することで非晶質固体では波数選択則が破綻し、全ての基準振動モードが光散乱として観測されるとし、非晶質固体のストークス散乱成分 $[I(\omega)]$ について次の表式を提案した。

$$I(\omega) = C(\omega) \left(\frac{1}{\omega} \right) [1 + n(\omega, T)] g(\omega). \quad (2-3)$$

$C(\omega)$ は光学—振動カップリング定数、 $n(\omega, T) = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$ はボース・アインシュタイン因子 (\hbar : プランク定数、 k_B : ボルツマン定数、 T : 温度)、 $g(\omega)$ は振動状態密度 (VDOS: Vibrational Density of State) である。なおラマンスペクトルと非弾性中性子散乱スペクトルとの比較から、ボソンピークの生じるエネルギー領域では、非晶質固体において $C(\omega) = \omega/\omega_{BP} + 0.5$ の関係が成り立つことが知られている。⁵⁾ ここで ω_{BP} は、ボソンピークが極大となる波数である。

2-2. ボソンピーク

2-2-1. 過剰な状態密度

非晶質固体には、デバイモデルに比べ過剰な VDOS が存在することが知られている。すなわち、非晶質固体の $g(\omega)$ を ω^2 で除すと、 $g(\omega)/\omega^2 - g(\omega)$ プロットのおよそ 0 ~ 15 meV の領域にブロードな極大ピークが現れる [Fig. 2-2(a)]。⁴⁻¹⁰⁾ この極大ピークはボソンピークと呼ばれ、ラマン散乱分光法や非弾中性子散乱を用いて観測される。⁴⁻¹⁰⁾ ラマン散乱あるいは中性子散乱におけるボソンピーク強度の温度依存性がボーズ・アインシュタイン分布に従うことが、その名前の由来であると言われている。⁹⁾ また $g(\omega)$ と低温比熱 (C_p) との間には、

$$C_p(T) = 3Nk_B \int_0^{\omega_D} g(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1]^2} d\omega, \quad (2-4)$$

の関係があるため、低温比熱には過剰な VDOS が反映される。¹⁰⁾ ここで N は原子数、 k_B はボルツマン定数、 ω_D はデバイ周波数である。デバイモデルによると格子比熱は低温で T^3 に比例するが、非晶質固体の比熱に対して $C_p/T^3 - T$ をプロットすると 2-10 K に極大となるピーク現れる [Fig. 2-2(b)]。デバイの T^3 則を上回るこの比熱は低温過剰比熱、または過剰な VDOS と同様にボソンピークと呼ばれる。

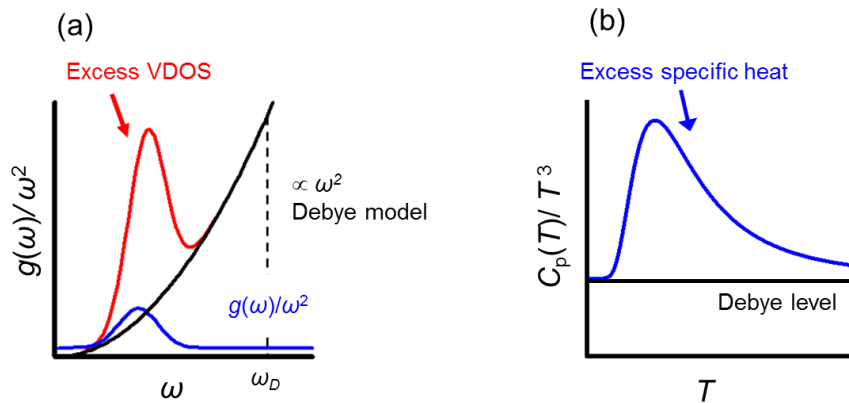


Fig. 2-2. Schematic views of (a) excess VDOS and (b) excess specific heat in glassy/amorphous matter.

2-2-2. ボソンピークの観測

Fig. 2-3(a) にシリケートガラス（組成：15Li₂O–15K₂O–70SiO₂）の典型的なラマンスペクトルを示す。0–200 cm⁻¹（図中低波数領域）に見られるブロードなバンドがボソンピークである。一方で400 cm⁻¹以上の高波数領域のラマンスペクトルは原子／分子間の結合振動を反映し、500–700 cm⁻¹のピークはSi–O–Siの変角振動、900–1200 cm⁻¹の領域はSi–Oによる振動に起因する。¹¹⁾ ボソンピーク研究では一般に、ラマンスペクトルの実測値（ I_{Raw} ）を（2-4）式をもとに以下の規格化を施した換算強度（ I_{Red} ）が一般的に使用される。

$$I_{\text{Red}}(\omega) = \frac{I_{\text{Raw}}(\omega)}{\omega[n(\omega, T) + 1]} \propto \frac{C(\omega)g(\omega)}{\omega^2}. \quad (2-5)$$

換算強度は、デバイモデルのVDOSの寄与 [$g(\omega) \propto \omega^2$] を $g(\omega)$ から取り除いた形式をしている。^{4,6)} 例として15Li₂O–15K₂O–70SiO₂ ガラスの規格化前後のボソンピークをFig. 2-3(b) に示す。加えて、Fig. 2-4(a), (b) に15Li₂O–15K₂O–70SiO₂ ガラスの2.4 K–100 Kにおける C_p の温度依存性（ C_p – T プロット）と、2.4–60 Kにおける C_p/T^3 の温度依存性（ C_p/T^3 – T プロット）を示す。 C_p/T^3 – T プロットの10–20 Kの領域に見られる極大ピークがボソンピークである。またFig. 2-3(b)で I_{Raw} および I_{Red} とを比較するために、両スペクトルを500–600 cm⁻¹のピークにより規格化している。

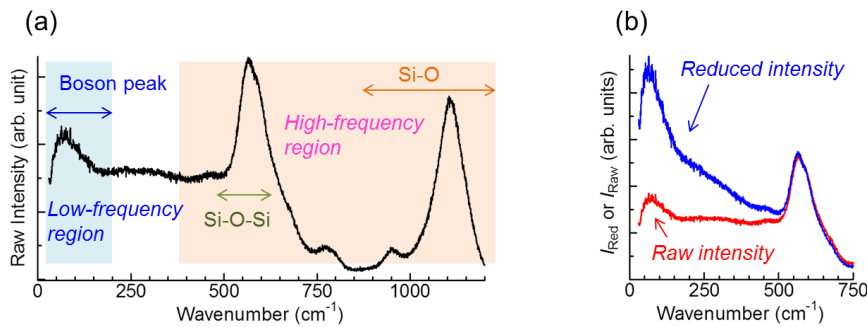


Fig. 2-3.(a) Raman spectrum and (b) raw and reduced intensities in 15Li₂O–15K₂O–70SiO₂. Boson peak is observed in low-frequency region, while the bands in high-frequency region are attributed to the Si-O-Si or Si-O vibrations in (a). These data were obtained in this study.

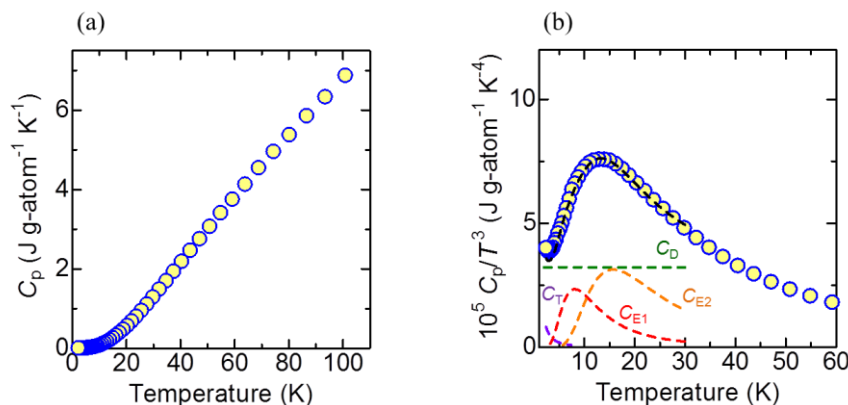


Fig. 2-4. Temperature dependences of (a) C_p and (b) C_p/T^3 in $15\text{Li}_2\text{O}-15\text{K}_2\text{O}-70\text{SiO}_2$ glass. The dashed lines in (b) represent the result of fitting curves based on eq. (2-10). These data were obtained in this study. The unit “g-atom” is explained in the section 2-3-3-2 in the sentence..

2-2-3. ボソンピークの普遍性・起源

構成成分（無機・有機・金属・・・）に限らず全ての非晶質固体でボソンピークは観測され、その起源は音響フォノンライクな振動に由来するとされる。¹²⁻¹⁴⁾ また $g(\omega)/\omega^2 - \omega$ をプロットした場合に、ボソンピークの形状はガラス組成によらず同様であり、その形状は対数正規分布によって統一的に表現できることが知られている。¹⁵⁾ このように (i) 全ての非晶質固体で出現、(ii) 組成に依らない形状、という普遍性がボソンピークには存在し、あらゆるガラス系に共通する理論が存在すると考えられている。そのため、既存のボソンピーク研究ではその起源解明を狙った研究が多く、ガラス転移現象と同様にボソンピークは非晶質物理学分野のトピックである。

理論計算やシミュレーションを用いて、ボソンピークを理解するための理論やモデルが数多く提案されている (Table 2-1)。例えば、ボソンピークの起源としてフォノンの局在化モデルがある (Fig. 2-5)。このモデルでは、不純物などを内包しない理想的な結晶ではフォノンが伝播するのに対し、無秩序性を有するガラスの場合にはフォノンはやや伝播できず局在し、その局在フォノンがボソンピークの起源である。フォノンが伝播もしくは局在するかの境界は Ioffe-Regel limit と呼ばれている。^{14,16)} 他にも弾性特性

の無秩序性に基づくモデル、van-Hove 特異点における VDOS の発散、エネルギーランドスケープ理論、籠型結晶のラットリングモードと類似した振動、フラストレーションモデルなどが提案されている。^{14,16-20)} しかし、これらのモデルでは仮想的または特定のガラスを対象としており、他のガラス系および現実的なガラス材料に適応できるかどうかは不明である。

Table. 2-1.Theories and Models for the origin and dynamics of boson peak.

Model	Reference
Phonon localization	S. R. Elliott, Europhys. Lett. 19 , 201 (1992). ¹⁶⁾
Heterogeneous shear elasticity	A. Marruzzo, Sci. Rep. 3 , 1407 (2013). ¹⁷⁾
Vibrations at van-Hove singularity	P. Kumar, Sci. Rep. 3 , 1980 (2013). ¹⁸⁾
Transition in energy landscape	T. S. Grigera, Nature 422 , 289 (2003). ¹⁹⁾
Rattling-like mode	T. Nakayama, J. Phys. Soc. Jpn. 80 , 104604 (2011). ²⁰⁾
Frustration model	H. Shintani, Nat. Mater. 7 , 870 (2008). ¹⁴⁾

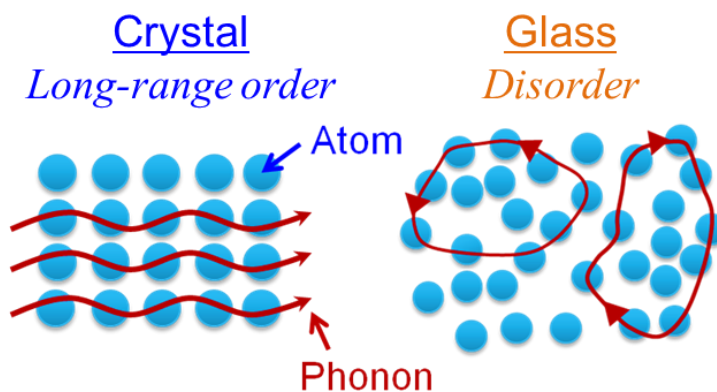


Fig. 2-5. Schematic views of phonon state in solid-state matters: (a) Propagation in crystal (ordered structure) and (b) localization in glass (disordered).

第2章 実験原理および手法

酸化物ガラスのボソンピーク研究では、シンプルな組成かつ安定な SiO_2 ガラスについて詳細な調査がなされてきた (Table 2-2)。Buchenau らは中性子散乱実験により、 SiO_4 四面体の共同的回転振動が SiO_2 ガラスのボソンピークを発現させると提案した。²¹⁾ ハイパーラマン散乱を用いた実験からも SiO_4 四面体の共同運動のボソンピークへの寄与が支持され、この運動は光学フォノンライクであると予想されている。²²⁾ また非経験的分子軌道計算から Si-O-Si リング構造とボソンピークとの関連が示唆されている。²³⁾ さらに非弾性 X 線散乱にて観測された音響フォノンライクな分散関係からは、横音響モードがボソンピークに対応するとされ、また分子動力学法から得られた分散関係からは、光学および音響両フォノンがボソンピークに寄与すると指摘されている。²⁴⁻²⁶⁾

Table 2-2. Reports of boson peak observations in SiO_2 glass.

Measurement or simulation	Example of references
Raman scattering	V. K. Malinovsky, Solid State Commun. 57 , 757 (1986). ⁷⁾
Specific heat	V. K. Malinovsky, Phys. Rev. B 48 , 7692 (1993). ¹⁰⁾
Inelastic neutron scattering	U. Buchenau, Phys. Rev. Lett. 53 , 2316 (1984). ²¹⁾
Hyper-Raman scattering	B. Hehlen, Phys. Rev. Lett. 84 , 5355 (2000). ²²⁾
Molecular orbital simulation	T. Uchino, J. Chem. Phys. 108 , 8130 (1998). ²³⁾
Inelastic x-ray scattering	B. Ruzicka, Phys. Rev. B 69 , 100201 (2004). ²⁴⁾

2-2-4. ボソンピークと物理特性との関係

ここではボソンピークと熱履歴または弾性特性との関係を説明する。

(A) 熱履歴

ガラスは熱力学的に非平衡な状態にあるため、作製過程における急冷速度や徐冷条件、すなわち熱履歴はガラスの物理特性に大きな影響を及ぼす。徐冷はガラス作製時の冷却あるいは再加熱プロセスであり、冷却時に発生したガラス内部の歪み除去（除歪）や屈折率のばらつきを抑える目的で実施される。精密な屈折率特性が求められる光学ガラス開発では熱履歴の制御はとくに重要であり、板ガラスやびんガラスに比べ長時間の徐冷を要する。²⁷⁾

熱履歴がボソンピークに与える影響に関しては、エネルギーランドスケープ抽象を用いた考察がなされている。^{19,28)} この抽象では、多数のベイスンと呼ばれる自由エネルギー極小を考え、ガラスのある状態は特定の極小にトラップされているとして扱われる。温度の高い状態ではガラスは高いエネルギーを持つため、さまざまな極小を行き来することができるが、温度が下がるとある極小に閉じ込められる。^{29,30)} Fig. 2-6 はエネルギーランドスケープ抽象の概念であり、横軸は原子配位を示す。^{29,30)} エネルギーランドスケープにおいてベイスン間の鞍部点はサドルと呼ばれ、原子配位が結晶と一致する状態でエネルギーが最も低いとされる。^{29,30)} 熱履歴によるガラス状態の違いはトラップされる極小のエネルギーの差異として解釈され、例えば急冷段階のガラスは比較的高エネルギーの極小にトラップされており、徐冷によってエネルギーのより小さい極小へ移ると考える。²⁸⁾ エネルギーランドスケープとボソンピークとの対応については、トラップされる極小のエネルギーが小さいほど VDOS においてボソンピークの強度が小さく、ピーク位置が高エネルギー側にシフトするとされる。²⁸⁾ ボソンピークに対する熱履歴の影響は実験的にも観測されており、徐冷あるいはガラス転移温度以下の温度での熱処理によって、ラマンスペクトルのボソンピークが高波数側へシフトする、あるいは低温比熱のボソンピーク強度が減少することが知られている。^{8,31,32)}

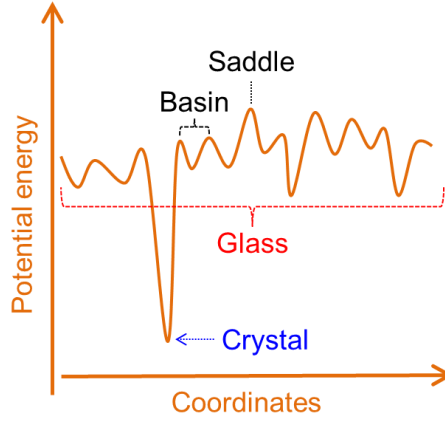


Fig. 2-6. Schematic view of an energy landscape.^{29,30)}

(B) 弾性特性

ボソンピークが横音響フォノンに由来するとの見方から、ボソンピークは弾性率 G (GPa) を反映するとされる。^{14,17)} G は、せん断応力 τ (Pa) とせん断ひずみ ϕ を用いて、

$$\tau = G\phi, \quad (2-6)$$

と表される。²⁷⁾ ボソンピークと弾性率との関係を示した例として、Shintani らによる局所安定構造を導入したフラストレーションモデルを用いた分子動力学シミュレーションが挙げられる。彼らはボソンピークと Ioffe-Regel limit におけるフォノンエネルギーとが一致することを指摘し、ボソンピークがガラス中の局所的な弾性率と関連付けられることを示唆した。¹⁴⁾ また Marruzzo らは弾性不均一性モデルと平均場理論を組み合わせ、弾性不均一性がボソンピークの起源であると述べた。¹⁷⁾

ラマン散乱分光法を用いた実験例としては、Kojima らは Shintani らの研究を参考に、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおいてボソンピーク位置 ω_{BP} (cm^{-1}) と G との間に比例関係が成立することを提案した。^{14,33)} しかし、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系以外の他組成においてボソンピークと弾性率との関係を調査した例は少ない。一方で、 G は横波音速 v_t (m s^{-1})、密度 ρ (kg m^{-3}) と以下の関係があり、高密度化あるいは昇温過程において ω_{BP} と v_t や ρ とを

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad (2-7)$$

関連付けた報告がなされている。^{34,35)} しかし、 G と同様、 ω_{BP} と ν_t や ρ とが実際に比較された組成系はわずかである。以上のように、組成または構成成分の依存性という観点でボソンピークとそれら諸物性との関係は検証すべき余地がある。

2-3. 各種実験方法

2-3-1. ガラス試料作製

原料粉末を秤量・混合し、白金るつぼ中で電気炉（1700°C ボックス炉、光洋サーモシステム）にて高温溶融の後、急冷することでガラス試料を作製した。各ガラス試料の原料や作製条件は巻末の補遺に示す。徐冷や結晶化を目的とした熱処理には 1150°C ボックス炉（光洋サーモシステム）を用いた。

2-3-2. ラマン散乱分光法

ラマン散乱分光法における測定装置とボソンピークの解析方法を紹介する。本研究で使用したラマン散乱の実験装置はレーザーと分光器（モノクロメーター）、検出器である CCD（Charge coupled device）、顕微システム、レンズや鏡などの光学部品から構成される（Fig. 2-7）。本実験では、 Ar^+ レーザー（514.5 nm）およびトリプルモノクロメーター（T64000, HORIBA-Jobin Yvon）を使用し、ストークス成分を観測した。トリプルモノクロメーターは3段の分光器を意味し、シングル・ダブルモノクロメータに比べ散乱光に含まれるレイリー散乱の寄与を低減できる。³⁶⁾

i

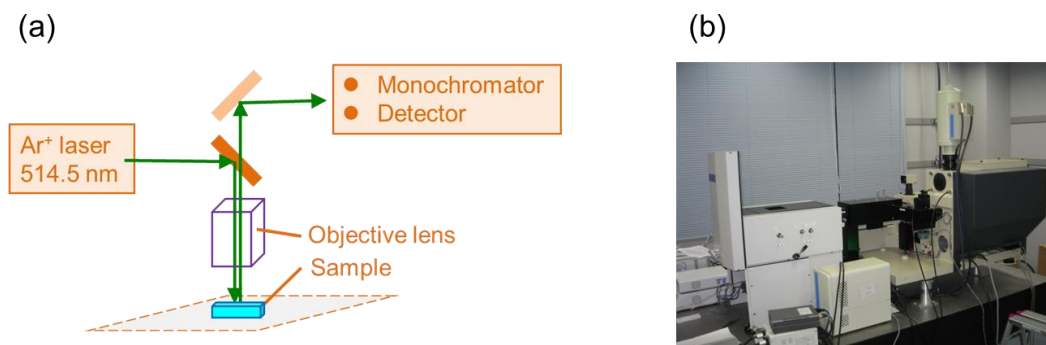


Fig. 2-7.(a) Schematic view and (b) picture of Raman spectroscopy setup in this study.

ボソンピークをさまざまなサイズのクラスターからなる集団振動に由来するとの仮定から、対数正規分布によってボソンピークの形状が表現できることが示されており、次式で記述される対数正規分布を用いてボソンピークをフィッティングできることが知られている。^{15, 37)}

$$I(\omega) = I_{BP} \exp \left\{ -\frac{[\ln(\omega/\omega_{BP})]^2}{\sigma^2} \right\}. \quad (2-8)$$

I_{BP} は最大強度、 σ は半値幅に関連する定数である。本研究においては、ボソンピークの極大波数の見積もりに使用したフィッティング範囲は 30–120 cm^{-1} とし、(2-8) 式により決定した ω_{BP} の値を使用してボソンピークの組成依存性や物理特性との関係を調査した。

2-3-3. 低温比熱測定

2-3-3-1. 実験原理・装置^{38, 39)}

PPMS (Physical Property Measurement System, Quantum Design) を使用し、熱緩和法により低温比熱を測定した。熱緩和法とは、試料と熱浴を結合し、ある定常状態に対し熱供給遮断の後、系における温度の緩和時間から比熱を求める手法であり、以下にその原理を述べる。熱容量 C ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)、温度 T (K)、質量 m (kg) の試料が、温度 T_0 の

熱浴と熱伝導 K ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)、長さ l (m) のワイヤーで繋がっている場合、ある時間 t (s) での試料への熱供給を $P(t)$ (W) とすると、熱の出入りは以下の式で表される。

$$P(t) = Cm \frac{dT}{dt} + Kl(T - T_0). \quad (2-9)$$

一定の熱供給 $P(t) = P_0$ 、すなわち $dT/dt = 0$ ならば (2-9) 式は、

$$P_0(t) = Kl(T - T_0). \quad (2-10)$$

となる。一方で熱供給を遮断 [$P(t) = 0$] すると、(2-10) 式より以下の式が導かれ温度 T は指数関数的なふるまいを示す。

$$T = A \exp \left(-\frac{Klt}{mC} \right) + T_0. \quad (2-11)$$

A は定数である。(2-11) 式において l, m は既知として、 T の時定数は K, C で決まることが分かる。 $P(t) = P_0$ の定常状態 (2-10) 式から K を求めておけば、熱遮断時の温度曲線を (2-11) 式でフィッティングすることで C の見積もりが可能である。なお PPMS では、試料と試料台との温度差までを考慮し、試料と試料台のそれぞれに (2-11) 式を設定する Two-tau modelTM が採用されている。³⁹⁾

第2章 実験原理および手法

実際の実験では試料を固定したパック (Fig. 2-8) をクライオスタットに搭載し、液体ヘリウムを使用して試料を冷却した。ガラス試料はバルク体、数 mg であり、サファイア基板上にグリス (Apiezon N Grease) を用いて固定した。ガラス試料の無いグリスのみの状態で測定した比熱をバックグラウンドとし、その後得られたガラス試料とグリスの比熱からバックグラウンド比熱を減ずることで、ガラス試料の比熱を求めた。

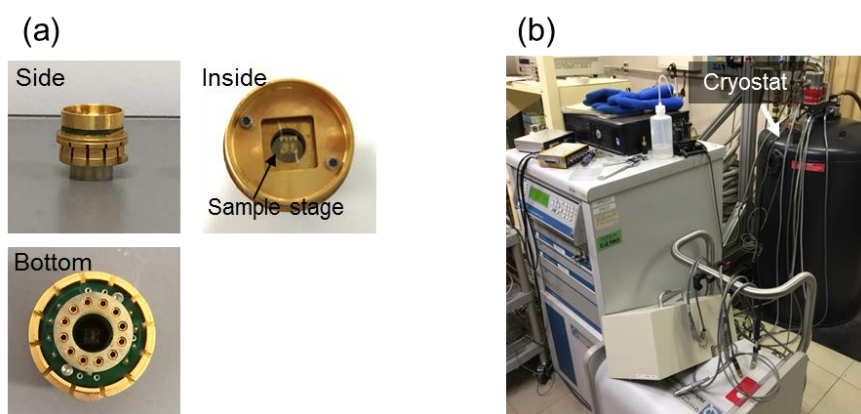


Fig. 2-8. Pictures of (a) PPMS puck and (b) PPMS system. The puck is inserted into the cryostat to measure the C_p of glass samples.

2-3-3-2. 低温比熱におけるボソンピークの解析

籠状構造を有する結晶において、籠中のゲスト原子によってデバイ T^3 則を上回る比熱、すなわち過剰比熱が存在する。⁴⁰⁾ 実験的には籠状結晶の過剰比熱はアインシュタインモデルによって再現され、この籠状物質の振動状態とボソンピークとの類似性が理論的に提案されている。²⁰⁾ また実験的にも、低温比熱に現れるボソンピーク (C_p/T^3) が、デバイ比熱 (C_D/T^3)、アインシュタイン比熱 ($C_{Ei}, i = 1, 2$)、トンネリング比熱 (C_T) からなる次式を用いてフィッティング可能なことが示されている。^{41,42)}

$$\frac{C_p}{T^3} = C_D + \frac{C_{E1}}{T^3} + \frac{C_{E2}}{T^3} + \frac{C_T}{T^3}, \quad (2-12)$$

$$C_{Ei} = p_i N_A \frac{(\hbar\omega_{Ei}/k_B T)^2 e^{\hbar\omega_{Ei}/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_{Ei}/k_B T} - 1)^2}, \quad (2-13)$$

$$C_T = AT. \quad (2-14)$$

p_i (Degree of freedom N_A^{-1}) と A ($\text{J g-atom}^{-1} \text{K}^{-2}$) は定数である。一般に、あるガラス組成に対する化学式の表記は一意ではなく、同一組成であっても化学式の示す原子数は異なる場合がある。そこで本研究では、化学式の表記法に依らない、以下の式で定義される単位 $\text{J g-atom}^{-1} \text{K}^{-1}$ を用いてガラスの比熱を扱った。

$$C_p(\text{J g-atom}^{-1} \text{K}^{-1}) = \frac{C_p(\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})}{N} = \frac{C_p(\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1})M}{N}. \quad (2-15)$$

C_p ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)、 C_p ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$) はそれぞれモル比熱、質量比熱、 N は化学式中の原子数、 M は化学式量である。

トンネリング比熱とはボソンピークとは異なる現象であり、ボソンピークより低い温度域で顕著となる。ガラスは熱力学的に非平衡な状態にあるため、極低温であればトンネル効果によって別のエネルギー準位に移ることが可能であると考えられている。このトンネル効果が比熱、すなわちトンネリング比熱を発現させる。^{43,44)} 理論的には2準位モデル (Two-Level System) によって解釈されており、 C_T は温度に比例する。⁴⁴⁾

本研究では、低温比熱のボソンピークの最大値 $(C_p/T^3)_{BP}$ や位置 T_{BP} を用いて実験結果を考察し、(2-12) 式を用いて低温比熱のボソンピークをフィッティングすることで $(C_p/T^3)_{BP}$ と T_{BP} を決定した。全試料においてフィッティング範囲は 2.4 K–20 K または 30K とした。前述で示した Fig. 2-4(b) にフィッティングの一例を記載し、各フィッティングパラメーターの値に関しては巻末補遺にまとめた。

2-3-4. 示差熱分析法

ガラス転移温度 T_g や結晶化温度を見積もるために示差熱分析法 (Differential Thermal Analysis: DTA) を用いた。DTA では、融解や結晶化などの相転移にともなう物質の吸熱や発熱を観測する。昇温過程においてガラス転移は吸熱、ガラスの結晶化は発熱現象である。³⁸⁾

本実験では Rigaku Thermo-Plus TG8120 を用い、 α - Al_2O_3 を標準試料とし、大気雰囲気中、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ にて昇温した。また測定試料は $\sim 10\text{ mg}$ 程度のバルク体とした。

2-3-5. X 線回折測定

ガラス試料がアモルファス相であることの確認、結晶化試料の結晶相を同定する目的で、X 線回折 (X-Ray Diffraction: XRD) 測定を行った。X 線は結晶に入射すると、次式の Bragg の法則にしたがって回折する。

$$2d\sin\theta = n\lambda. \quad (2-16)$$

ここで、 θ は X 線の入射角、 d は結晶の面間隔、 n は整数、 λ は X 線の波長を示す。⁴⁵⁾ X 線の回折パターンと既存のデータ (JCPDS) との比較によって、析出結晶の種類を特定できる。長周期構造を持たない非晶質固体の回折パターンでは、結晶のような鋭いピークは観測されず、アモルファス特有のハローピークが現れる。

本実験では Bruker D8 ADVANCE を使用した。線源は $\text{CuK}\alpha$ 線 (波長: 1.5406 \AA) であり、測定は 2θ - θ スキャン、電圧・電流の出力はそれぞれ、 40 kV 、 40 mA とした。またガラス・結晶化試料ともに粉末状態にて測定した。

2-3-6. 透過型電子顕微鏡

本研究では透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、熱処理によってガラス内部に析出した結晶相の分布あるいは析出結晶の同定を行った。TEM では、試料に電子線を照射し、その透過波をスクリーンに映し出し像を得る。⁴⁶⁾ ガラスと結晶、あるいはガラス内部の組成の違いに応じて、試料透過時に入射電子線は吸収・散乱され、試料の組織構造を反映した像が観測される。さらに、X 線と同様に電子線は結晶格子によって回折し、その電子線回折パターンから結晶相の種類の識別が可能である。装置は HITACHI HF-2000 を用いた。

2-3-7. 密度測定

ガラス試料の密度はアルキメデス法を用いて測定した。アルキメデス法では、液体中の固体試料が、それが排除した液体の質量と同じ大きさの浮力を受ける現象（アルキメデスの原理）を利用し、試料の密度を測定する。実際の実験では、大気中の試料質量 m_1 (kg)、次に液体での試料の質量 m_2 をそれぞれ測定し、液体の密度 ρ_2 (kg m⁻³) が既知の場合、アルキメデスの原理より導出される以下の式を用いて試料の密度 ρ_1 (kg m⁻³) は決定できる。

$$\rho_1 = \frac{m_1 \rho_2}{m_1 - m_2}. \quad (2-17)$$

本実験では METTLER TOLEDO 社製の電子天秤 MS204S および Density determination kit 33350 を用いて密度測定を行った。試料を浸す液体には、和光純薬株式会社製の蒸留水を使用した。

2-3-8. ガラス組成からの密度・弾性率の推定

本研究では、弾性率や密度の値は主に参考文献から引用、あるいはアルキメデス法により測定した。しかし、文献値が無い、あるいは密度測定が可能なサイズの試料が得られなかった組成に関しては、Makishima & Mackenzie の手法や Huggins の手法を用いた。Makishima & Mackenzie の手法や Huggins の手法では経験的に定まる加成分子を使用して組成から G と ρ をそれぞれ予測可能であり、単純な組成のシリケートガラスにおいて実験値に近い値を得ることができる。^{27,47-50)}

2-4. 参考文献

- 1) Ewen Smith and G. Dent, Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach, John Wiley & Sons Ltd., 2005, pp.2-7, 72-73.
- 2) 大成誠之助 (2010)『固体スペクトロスコピー』第4版、裳華堂、pp.66-71.
- 3) 今野豊彦 (2001)『物質の対称性と群論』、共立出版株式会社、pp.211-213.
- 4) R. Shuker and R. W. Gammon, Phys. Rev. Lett. **25**, 222 (1970).
- 5) G. D'Angelo, G. Carini, C. Crupi, M. Koza, G. Toripodo and C. Vasi, Phys. Rev. B **79**, 014206 (2009).
- 6) K. Binder and Walter Kob, GLASSY MATERIALS AND DISORDERED SOLIDS: An Introduction to their Statistical Mechanics (revised Edition), World Scientific publishing Co. Pte. Ltd., 2011, p 219-230.
- 7) V. K. Malinovsky and A. P. Sokolov, Solid State Commun. **57**, 757 (1986).
- 8) Y. Takahashi, M. Osada, H. Masai and T. Fujiwara, Appl. Phys. Express **1**, 121901 (2008).
- 9) T. Nakayama, Rep. Prog. Phys. **65**, 1195 (2002).
- 10) A. P. Sokolov, A. Kisliuk, D. Quitmann and E. Duval, Phys. Rev. B **48**, 7692 (1993).
- 11) P. McMillan, Am. Mineral **69**, 622 (1984).
- 12) L. Hong, P. D. Gujral, V. N. Novikov and A. P. Sokolov, J. Chem. Phys. **131**, 194511 (2009).
- 13) X. Liu and H. v. Löhneysen, Europhys. Lett. **33**, 617 (1996).
- 14) H. Shintani and H. Tanaka, Nat. Mater. **7**, 870 (2008).
- 15) V. K. Malinovsky, V. N. Novikov and A. P. Sokolov, Phys. Lett. A **153**, 63 (1991).
- 16) S. R. Elliott, Europhys. Lett. **19**, 201 (1992).
- 17) A. Marruzzo, W. Schirmacher, A. Fratalocchi and G. Ruocco, Sci. Rep. **3**, 1407 (2013).
- 18) P. Kumar, K. T. Wikfeldt, D. Schlesinger, L. G. M. Pettersson, H. E. Stanley, Sci. Rep. **3**, 1980 (2013).
- 19) T.S. Grigera, V. M. Mayor, G. Parisi and P. Verrocchio, Nature **422**, 289 (2003).
- 20) T. Nakayama and E. Kaneshita, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 104604 (2011).
- 21) U. Buchenau, N. Nücker and A. J. Dianoux, Phys. Rev. Lett. **53**, 2316 (1984).
- 22) B. Hehlen, E. Courtens, R. Vacher, A. Yamanaka, M. Kataoka and K. Inoue, Phys. Rev. Lett. **84**, 5355 (2000).

- 23) T. Uchino and T. Yoko, J. Chem. Phys. **108**, 8130 (1998).
- 24) B. Ruzicka, T. Scopigno, S. Caponi, A. Fontana, O. Pilla, P. Giura, G. Monaco, E. Pontecorvo, G. Ruocco and F. Sette, Phys. Rev. B **69**, 100201 (2004).
- 25) G. Ruocco and F. Sette, J. Phys.: Condens. Matter. **13**, 9141 (2001).
- 26) S. N. Taraskin and S. R. Elliott, Philos. Mag. B **77**, 403 (1998).
- 27) 山根正之、安井 至、和田正道、国分可紀、寺井良平、近藤 敬、小川晋永ら編 (2005)『ガラス工学ハンドブック』第3版、朝倉書店、pp.82, 379, 83-85, 70-71.
- 28) S. Singh, M. D. Ediger and J. J. Pablo, Nat. Mater. **12**, 139 (2013).
- 29) F. H. Stillinger, Science **267**, 1935 (1995).
- 30) P. G. Debenedetti and F. K. Stillinger, Nature **410**, 259 (2001).
- 31) B. Champagnon, C. Chemarin and P. Richet, philos. Mag. B **77**, 663 (1998).
- 32) E. P. Enciso, M. A. Ramos and S. Vieira, Phys. Rev. B **56**, 32 (1997).
- 33) S. Kojima, Y. Matsuda, Y. Fukawa, M. Kawashima, Y. Moriya, T. Yamada, o. Yamamuro and M. Kodama, J. Non-Cryst. Solids **356**, 2524 (2010).
- 34) A. G. Kalampounias, S. N. Yannopoulos and G. N. Papatheodorou, J. Non-Cryst. Solids **352**, 4619 (2006).
- 35) L. Orsingher, A. Fontana, E. Gilioli, G. Carini Jr., G. Carini, G. Tripodo, T. Unruh and U. Buchenau, J. Chem. Phys. **132**, 124508 (2010).
- 36) 濱口宏夫、平川暁子 (2009)『ラマン分光法』、学会出版センター、pp.79-84.
- 37) I. Pócsik and M. Koós, Solid State Commun. **74**, 1253 (1990).
- 38) 齋藤一弥 (2012)『熱分析』、共立出版株式会社、pp.104-108、50-59.
- 39) “Physical Property Measurement System Heat Capacity Option” User’s Manual
http://www.mrl.ucsb.edu/sites/default/files/mrl_docs/instruments/hcapPPMS.pdf
(2014-12-1), pp. 4-3.
- 40) T. Takabatake, K. Suekuni and T. Nakayama, J. Mod. Phys. **86**, 669 (2014).
- 41) C. Crupi, G. D’Angelo and C. Vasi, J. Phys. Chem B **116**, 6499 (2012).
- 42) B. Huang, H. Y. Bai and W. H. Wang, J. Appl. Phys. **115**, 153505 (2014).
- 43) R. C. Zeller and R. O. Pohl, Phys. Rev B **4**, 2029 (1971).
- 44) W. A. Phillips, J. Low. Temp. Phys. **7**, 351 (1972).
- 45) 加藤誠軌 (2002)『X線回折分析』第6版、内田老鶴圃、pp.95-96.
- 46) 今野豊彦 (2010)『物質からの回折と結像—透過型電子顕微鏡の基礎』第6版、共

立出版株式会社、pp.157-181.

- 47) A. Makishima and J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids **12**, 35 (1973).
- 48) A. Makishima and J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids **17**, 147 (1975).
- 49) M. L. Huggins, J. Opt. Soc. Am. **30**, 420 (1940).
- 50) M. L. Huggins and K. H. Sun, J. Am. Ceram. Soc. **26**, 4 (1943).

第3章

酸化物ガラスにおける低波数ラマン散乱と低温比熱

本章では種々のガラス組成におけるラマン散乱および低温比熱のボソンピークについて論じる。章の前半ではアルカリ・アルカリ土類シリケートガラスの低波数ラマン測定の結果を示し、ラマン散乱スペクトルに現れるボソンピーク（ラマンボソンピーク）の位置や強度に関する組成依存性およびガラス網目構造との関連について考察する。

アルカリ・アルカリ土類シリケートガラスは板・容器ガラス、化学強化ガラスなどあらゆる実用ガラスのベース材料である。^{1,2)} アルカリ・アルカリ土類金属酸化物にはガラス成形時の融点や粘性を制御する役割があり、また化学強化ガラスにおけるイオン交換法にもアルカリ金属イオンが使用される。^{1,2)} 主に酸化物ガラスは、単独でガラスとなる網目形成酸化物と、網目中に加わりその物性を変化させる修飾酸化物から構成される。³⁾ アルカリ・アルカリ土類金属酸化物は修飾酸化物に分類され、ガラス網目を分断し、非架橋酸素を生成する。(Fig. 3-1)。^{3,4)} ガラスの原子構造（ガラス構造）はその物理特性と密接な関係にあり、例えばシリケートガラスの場合にはアルカリ酸化物添加とともに Si-O-Si 網目の分断によって、ガラス融液の粘度やガラス転移温度が減少する。⁴⁾ 本研究では、アルカリ酸化物による網目構造変化を反映するラマンスペクトルの高波数領域を解析し、網目構造とラマンボソンピークとの関係を調査した。アルカリシリケートガラスのラマンボソンピークに関して種々の組成を包括的に扱った既存研究としては、McIntosh らの2成分系 Na_2O –、 K_2O –、 Rb_2O –、 $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$ ガラスを対象とした報告が挙げられる。⁵⁾ しかし、彼らの研究ではボソンピークがアルカリ金属酸化物の種類に依存することは述べられているが、調査組成が少なく、アルカリ金属酸化物の添加量に関しては十分な議論がなされていない。またアルカリ土類金属シリケートにおいては、アルカリシリケートガラスと比較し研究例はわずかであり、とくに今回扱った SrO-SiO_2 系ガラスのボソンピークは、著者の知る限りこれまでに報告例が無い。さらにガラス網目構造がボソンピークに与える影響を明らかにするために、アルカリ酸化物同士の置換に対しては網目構造／非架橋酸素量の変化が小さいことに着目し、3成分系混合アルカリシリケートの低波数ラマンスペクトル測定を実施した。3成分系混合アルカリシリケートに関してもボソンピーク観測の報告は著者の知る限り無い。

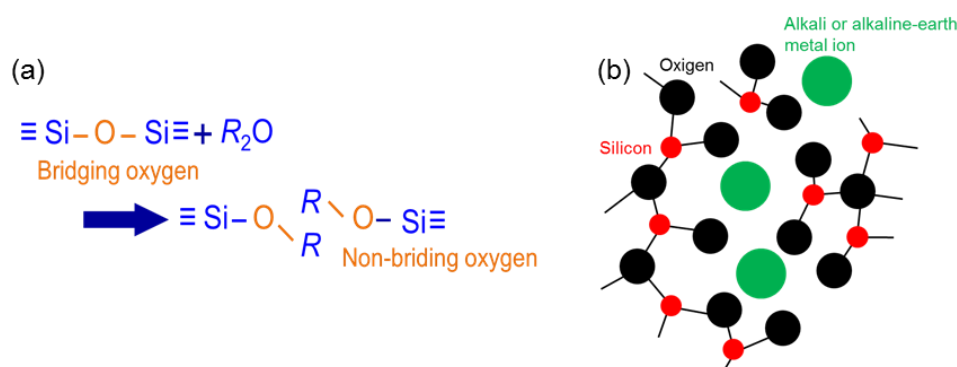


Fig. 3-1. (a) Breaking of $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ network and the formation of non-bridging oxygen by the introduction of alkaline metal oxide (R_2O). (b) Schematic image of atomic structure in alkali or alkaline-earth silicate glass.

章の中盤では非シリケートガラスを加え、低温比熱のボソンピーク（比熱ボソンピーク）の組成依存性や、異なる網目形成酸化物および種々のガラス組成に共通する普遍的な特徴について議論する。ラマン散乱強度はレーザー出力やサンプルの表面状態に依存するのに対して、低温比熱の絶対値は一意に決まる。式 (2-4) の通り、比熱の値は VDOS の大きさを反映するため、比熱ボソンピークの大きさを議論することは重要である。本研究では比熱ボソンピークの位置や大きさの組成依存性を検証するとともに、アルカリ・アルカリ土類シリケートガラスの比熱ボソンピークを詳細に解析し、比熱ボソンピークとラマンボソンピークにおける考察の対比を行う。

章の後半では、低波数ラマン散乱および低温比熱の結果に基づき、ラマンと比熱ボソンピークとを比較し、それらの関係を考察する。既存研究ではラマンボソンピークおよび、比熱ボソンピーク的一方に着目し、もしくは特定のネットワーク種に注視した調査がほとんどであり、種々のガラス系を総合的に扱った例は非常に少ない。本節ではボソンピークの普遍性を検証するために酸化物に加え、非酸化物としてカルコゲナイドガラスと有機ガラスを対象とし、酸化物における各種網目形成酸化物だけでなく、酸化物とは異なる非酸化物の網目構造を含める意味で“ネットワーク”という言葉を使用する。ラマン散乱と低温比熱におけるボソンピーク研究の知見を互いに結び付けることや、ネットワーク種とボソンピークとの関係を解明することは、ボソンピークの性質・起源を理解する上で有意義なアプローチである。

3-1. 酸化物ガラスの低波数ラマン散乱

3-1-1. ガラス組成

2成分系アルカリ、またはアルカリ土類シリケートガラス (R_2O 、 $R'O-SiO_2$ 、 $R: Li, Na, K$ 、 $R': Ca, Sr, Ba$)、および3成分系 $xLi_2O-(30-x)K_2O-70SiO_2$ ($x = 7.5-30$ mol%) ガラスにおいて低波数ラマン測定を実施した。Table 3-1 にガラス組成とボソンピークの極大波数 ω_{BP} (cm^{-1}) を示す。なお SiO_2 組成の ω_{BP} の値は文献から引用した。⁶⁾

3-1-2. アルカリ・アルカリ土類シリケートガラスにおけるボソンピーク

Fig. 3-2 に R_2O 、 $R'O-SiO_2$ ガラス、 $Li_2O-K_2O-SiO_2$ 系ガラスにおけるラマンスペクトルの低波数領域を示す。全てのガラスにおいて $0-200$ cm^{-1} にブロードなバンド、すなわちボソンピークを確認した。対数正規分布を用いたフィッティングにより決定した ω_{BP} を Table 3-1 に示す。

R_2O 、 $R'O$ の添加量に対する ω_{BP} の依存性を Fig. 3-3 に示す。 Li_2O 、 Na_2O 、 CaO または SrO 添加にともない ω_{BP} が増大する。一方 K_2O または BaO 添加にともない ω_{BP} が減少することが分かる。Fig. 3-4 は $xLi_2O-(30-x)K_2O-70SiO_2$ ガラスの Li_2O-K_2O 置換における ω_{BP} の組成依存性であり、 Li_2O 置換により ω_{BP} が増加（もしくは K_2O 置換により ω_{BP} が減少）する傾向が見られる。したがって、 Li_2O 、 K_2O 添加が及ぼす ω_{BP} の増減は、2、3成分系で共通しており、 R_2O 、 $R'O-SiO_2$ ガラスにおいて ω_{BP} の値は、添加するアルカリ・アルカリ土類金属イオンの種類（アルカリ種）に強く依存することが示唆される。

Table 3-1. Glass composition, frequency at the maximum of the boson peak, ω_{BP} .

Composition	ω_{BP} (cm ⁻¹)	Composition	ω_{BP} (cm ⁻¹)
20Li ₂ O–80SiO ₂	69.6	34SrO–66SiO ₂	56.8
28Li ₂ O–72SiO ₂	74.3	36SrO–64SiO ₂	56.0
30Li ₂ O–70SiO ₂	77.8	38SrO–62SiO ₂	57.0
35Li ₂ O–65SiO ₂	79.5	40SrO–60SiO ₂	56.7
38Li ₂ O–62SiO ₂	86.3	42SrO–58SiO ₂	57.8
10Na ₂ O–90SiO ₂	51.6	33.3BaO–66.7SiO ₂	44.7
20Na ₂ O–80SiO ₂	64.0	40BaO–60SiO ₂	39.1
30Na ₂ O–70SiO ₂	54.5	25Li ₂ O–5K ₂ O–70SiO ₂	68.1
40Na ₂ O–60SiO ₂	59.3	20Li ₂ O–10K ₂ O–70SiO ₂	63.5
15K ₂ O–85SiO ₂	51.2	15Li ₂ O–15K ₂ O–70SiO ₂	62.6
20K ₂ O–80SiO ₂	52.2	10Li ₂ O–20K ₂ O–70SiO ₂	59.3
25K ₂ O–75SiO ₂	42.3	7.5Li ₂ O–22.5K ₂ O–70SiO ₂	58.9
40CaO–60SiO ₂	65.9	SiO ₂	52*

*Reference 6

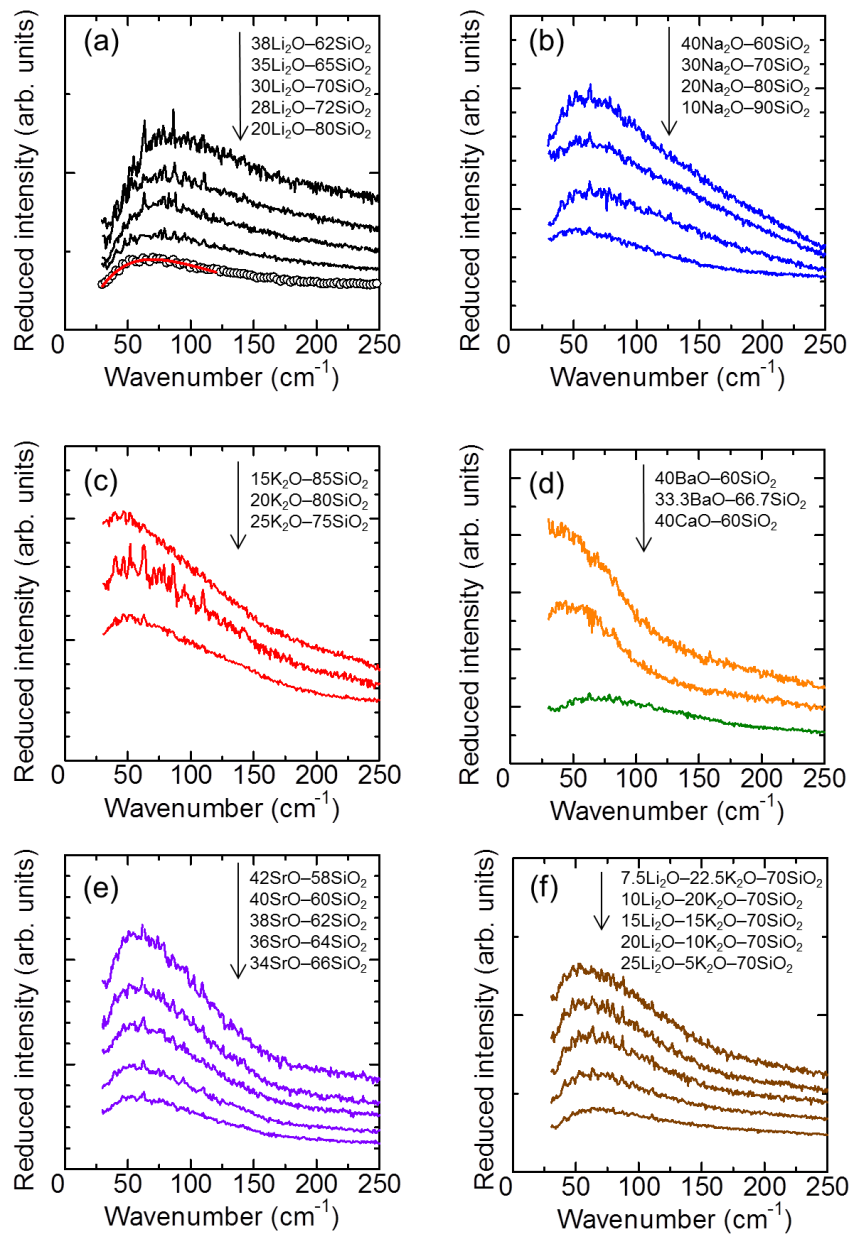


Fig. 3-2. Low-frequency Raman spectra in the studied glasses:(a) $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, (b) $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, (c) $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, (d) $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, (e) $\text{SrO}-\text{SiO}_2$ and (f) $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.The red solid line in (a) is the result of fitting.

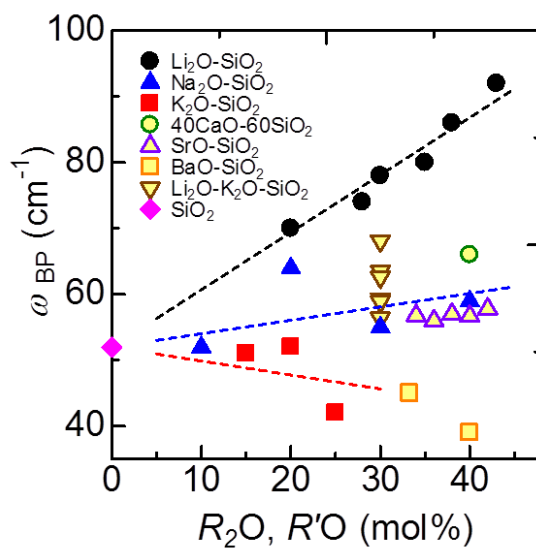


Fig. 3-3. Variation in ω_{BP} as a function of the amount of network modifiers, i.e., R_2O or $R'O$, in the studied glasses.

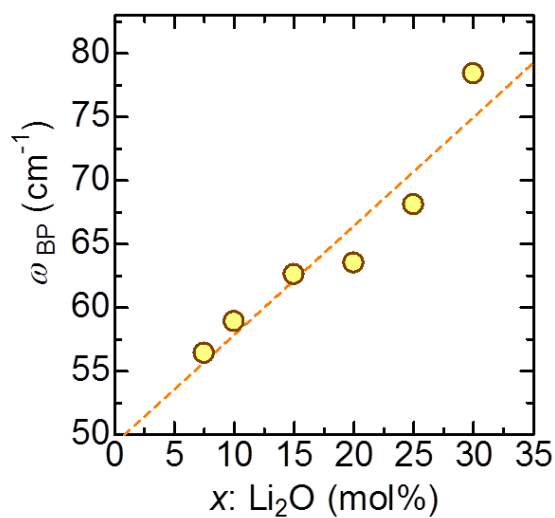


Fig. 3-4. Variation in ω_{BP} as a function of x , i.e., the amount of Li_2O , in ternary $x\text{Li}_2\text{O}-(30-x)\text{K}_2\text{O}-70\text{SiO}_2$ glass.

3-1-3. ボソンピークと網目構造との関係

アルカリ・アルカリ土類シリケートガラスにおいてラマンスペクトルの高波数領域 ($900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) は SiO_4 四面体の Q^n 構造 ($n = 1\text{--}4$) に由来し、 n は Si 原子周りの架橋酸素数を意味する。^{7,8)} n の値に応じてスペクトルの出現位置は異なり、 $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ にピークを持つバンドは Q^2 構造、 1100 cm^{-1} は Q^3 構造に起因する (Fig. 3-5)。^{7,8)} それ故、 R_2O , RO 添加による網目分断／非架橋酸素生成は Q^n 構造の変化として高波数領域に反映される。 R_2O , $\text{RO}\text{--}\text{SiO}_2$ ガラスにおける代表的な組成のラマンスペクトルの高波数領域を Fig. 3-6 に示す。 R の種類に関わらず、 R_2O , $\text{R}'\text{O}$ の添加量増加にともない Q^3 構造ピークが減少、 Q^2 構造ピークが増加しており、これは非架橋酸素の増加を意味する。また Na_2O 、 $\text{K}_2\text{O}\text{--}\text{SiO}_2$ 系では、 R_2O 量の増加にともない 1100 cm^{-1} 付近のスペクトル強度の減少が見て取れる。この領域のスペクトルは Q^4 構造に由来しており、組成中の R_2O 量が少ない場合に観測される。^{7,8)} よって上記のスペクトル減少は R_2O 添加により網目が分断され Q^4 構造量が低減したことを意味する。以上をまとめると、 R_2O , $\text{R}'\text{O}$ 添加の際にはアルカリ種に依存して ω_{BP} は増加または減少するのに対して、ガラス網目はアルカリ種に関わらず分断されるのみである。

次に $\text{Li}_2\text{O}\text{--}\text{K}_2\text{O}\text{--}\text{SiO}_2$ 系ガラスにおいても、 ω_{BP} における網目分断の影響を考察する。ここで、非架橋酸素周辺のアルカリ種に依存して、高波数領域の Q^n 構造に由来するラマンシグナルの散乱断面積は異なることが知られている。⁹⁾ それ故、 Li^+ と K^+ との置換によるラマンスペクトルの変化から、 Q^n 構造分布の組成依存性を推定することは困難である。本研究では $x\text{Li}_2\text{O}\text{--}(30\text{--}x)\text{K}_2\text{O}\text{--}70\text{SiO}_2$ ガラスを扱っており、 SiO_2 の割合は 70% と一定である。 $\text{R}_2\text{O}\text{--}\text{SiO}_2$ ガラスでは、 R_2O と SiO_2 の比が一定ならば Q^n 構造分布の変化が小さいことが NMR を用いた研究により明らかにされている。¹⁰⁾ 具体的には、 $30\text{Li}_2\text{O}\text{--}70\text{SiO}_2$ および $30\text{K}_2\text{O}\text{--}70\text{SiO}_2$ の Q^n 構造量の分布はそれぞれ $Q^2 : Q^3 : Q^4 = 10 : 60 : 30$ および $\sim 0 : 80 : 20$ であるの対し、 $20\text{Li}_2\text{O}\text{--}80\text{SiO}_2$ と $40\text{Li}_2\text{O}\text{--}60\text{SiO}_2$ はそれぞれ $Q^2 : Q^3 : Q^4 = \sim 0 : 45 : 55$ および $25 : 60 : 10$ と報告されている。¹⁰⁾ よって Li_2O と SiO_2 を置換するよりも、一定の SiO_2 量における $\text{Li}_2\text{O}\text{--}\text{K}_2\text{O}$ 置換の方が Q^n 構造分布への影響ははるかに小さいと見なせる。 $x\text{Li}_2\text{O}\text{--}(30\text{--}x)\text{K}_2\text{O}\text{--}70\text{SiO}_2$ において x が 7.5 から 30 へ変化すると ω_{BP} は 20 cm^{-1} 程度増加し、これは Q^4 構造だけを有する SiO_2 と 45% が Q^3 構造である $20\text{Li}_2\text{O}\text{--}80\text{SiO}_2$ との ω_{BP} の差 ($\sim 18\text{ cm}^{-1}$) に匹敵する (Table 3-1, Fig. 3-3)。したがって、 $\text{Li}_2\text{O}\text{--}\text{K}_2\text{O}$ 置換に対して ω_{BP} は十分にシフトしており、2 成分系と同様、 $\text{Li}_2\text{O}\text{--}\text{K}_2\text{O}\text{--}\text{SiO}_2$ 系においても ω_{BP} の増減は Q^n 構造の分布ではなくアルカリ種に起因すると考えられる。

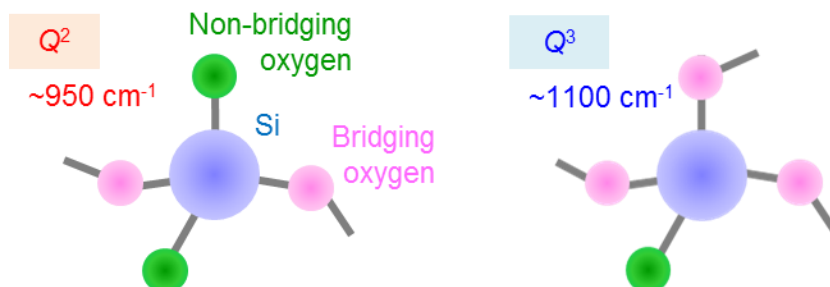


Fig. 3-5. Schematic picture of Q^2 and Q^3 units. Raman band at 950 cm^{-1} and 1100 cm^{-1} are attributed to Si-O vibration of Q^2 and Q^3 units, respectively, in silicate glasses.^{7,8)}

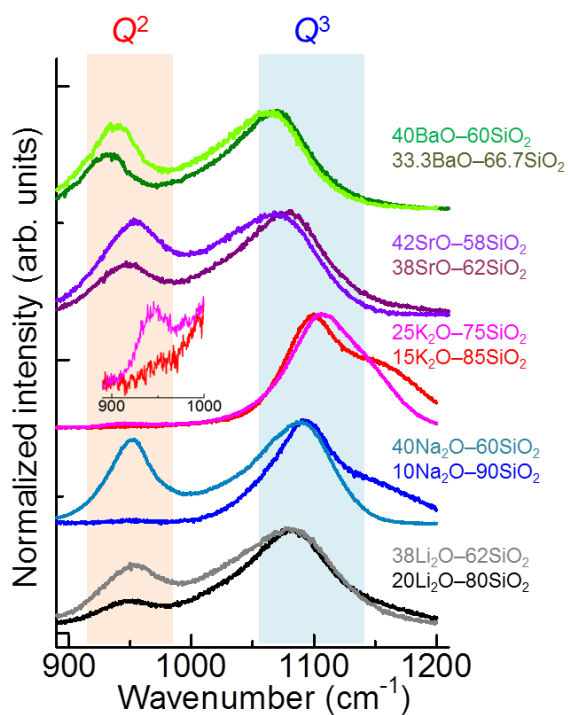


Fig. 3-6. Typical Raman spectra in the high-frequency region for the studied samples. The spectra in red and blue regions are attributed with Q^2 or Q^3 units, respectively.

3-2. 酸化物ガラスの低温比熱

3-2-1. ガラス組成

Table 3-2 に調査対象としたガラス組成を示す。SiO₂系の他にも GeO₂, B₂O₃, P₂O₅ といった様々な網目形成酸化物を扱った。なお Richet によるアルカリおよびアルカリ土類シリケートガラスの比熱ボソンピークデータを加味し議論するが、それらのデータも Table 3-2 に記載している。^{11,12)}

Table 3-2. The glass compositions, boson peak maxima, $(C_p/T^3)_{BP}$, its temperature T_{BP} or $k_B T_{BP}$ (or $k_B T_{BP}$) and peak frequencies of Raman boson peak from this study (rows 1–28). Data of SiO₂ and binary alkali metal and alkaline-earth silicate glasses from Richet^{11,12)} are also included (rows 29–40). Additionally, data of some chalcogenide and organic compositions are referred and indicated.^{27–29)}

No.	Composition	$10^5(C_p/T^3)_{BP}$ (J g-atom ⁻¹ K ⁻⁴)	T_{BP} (K)	$k_B T_{BP}$ (meV)	$\hbar\omega_{BP}$ (meV)
1	30Li ₂ O-70SiO ₂	3.4	16.4	1.41	9.72
2	38Li ₂ O-62SiO ₂	2.7	18.5	-	-
3	33.3SrO-66.7SiO ₂	7.6	12.5	-	-
4	40SrO-60SiO ₂	7.2	13.4	1.16	7.03
5	35SrO-20TiO ₂ -45SiO ₂	5.7	15.5	1.34	6.91
6	40SrO-20TiO ₂ -40SiO ₂	5.9	15.3	-	-
7	33.3BaO-66.7SiO ₂	12.9	10.7	-	-
8	33.3BaO-16.7TiO ₂ -50SiO ₂	10.7	12.1	-	-
9	40BaO-20TiO ₂ -40SiO ₂	11.5	12.4	1.07	7.67
10	16.7Na ₂ O-33.3CaO-50SiO ₂	4.3	16.5	1.42	9.00
11	7.5Li ₂ O-22.5K ₂ O-70SiO ₂	9.9	12.2	1.05	6.99
12	10Li ₂ O-20K ₂ O-70SiO ₂	9.0	12.6	1.09	7.30
13	15Li ₂ O-15K ₂ O-70SiO ₂	7.6	13.3	1.15	7.76
14	20Li ₂ O-10K ₂ O-70SiO ₂	6.4	13.9	1.20	7.87
15	25Li ₂ O-5K ₂ O-70SiO ₂	5.0	14.6	1.26	8.44
16	30Li ₂ O-70B ₂ O ₃	2.3	17.1	1.47	9.77
17	30CaO-70B ₂ O ₃	2.5	17.7	1.53	10.1
18	25K ₂ O-25Nb ₂ O ₅ -50GeO ₂	11.8	10.8	-	-
19	50ZnO-50P ₂ O ₅	15.2	9.10	0.784	5.07

第3章 酸化物ガラスにおける低波数ラマン散乱と低温比熱

20	60ZnO-40P ₂ O ₅	10.8	10.6	0.913	6.22
21	25.8BaO-6.4Na ₂ O-48.4Nb ₂ O ₅ -19.4P ₂ O ₅	8.0	13.5	1.16	7.13
22	43.3Bi ₂ O ₃ -23.3ZnO-33.3B ₂ O ₃	20.3	9.70	-	-
23	33.3Bi ₂ O ₃ -33.3ZnO-33.3B ₂ O ₃	15.9	10.4	-	-
24	23.3Bi ₂ O ₃ -43.3ZnO-33.3B ₂ O ₃	12.9	11.0	-	-
25	13.3Bi ₂ O ₃ -53.3ZnO-33.3B ₂ O ₃	10.0	11.7	-	-
26	25La ₂ O ₃ -25B ₂ O ₃ -50GeO ₂	5.1	15.8	1.36	8.64
27	25La ₂ O ₃ -25B ₂ O ₃ -30GeO ₂ -20SiO ₂	5.0	15.8	-	-
28	10K ₂ O-5CaO-45ZnO-25B ₂ O ₃ -15SiO ₂ -5Al ₂ O ₃	7.1	13.5	-	-
29	25Li ₂ O-75SiO ₂	4.2	13.1	-	-
30	32.4Li ₂ O-67.6SiO ₂	3.1	16.9	-	-
31	50MgO-50SiO ₂	2.3	18.1	-	-
32	50CaO-50SiO ₂	3.7	17.1	-	-
33	25Na ₂ O-75SiO ₂	7.0	12.8	-	-
34	33Na ₂ O-67SiO ₂	6.5	10.9	-	-
35	50SrO-50SiO ₂	6.8	12.2	-	-
36	19.3K ₂ O-80.7SiO ₂	12.3	11.1	-	-
37	32.3K ₂ O-67.7SiO ₂	13.3	10.9	-	-
38	50K ₂ O-50SiO ₂	14.4	10.3	-	-
39	50BaO-50SiO ₂	16.7	10.2	-	-
40	SiO ₂	8.1	10.5	-	-
-	As ₂ Se ₃	-	-	0.41 ^a	3.0 ^b
-	As ₂ S ₃	-	-	0.42 ^a	3.4 ^c
-	Se	-	-	0.29 ^a	2.1 ^c
-	Glycerol	-	-	0.60 ^a	5.5 ^c
-	Ortho-terphenyl	-	-	0.19 ^a	2.2 ^c
-	Ca _{0.4} K _{0.6} (NO ₃) _{1.4}	-	-	0.52 ^a	4.0 ^c

^aReference 27.

^bReference 28.

^cReference 29.

3-2-2. 種々のガラスにおける比熱ボソンピーク

Fig. 3-7 にいくつかのガラスにおける C_p/T^3 ($\text{J g-atom}^{-1} \text{K}^{-4}$) の温度依存性を示す。単位 “g-atom” については第2章 2-3-3-2 節にて説明した。すべてのガラス組成で 5–20 K にブロードなバンド、すなわちボソンピークを観測した。Liu らは種々の非晶質固体において $(C_p/T^3)_{\text{BP}}$ ($\text{J g-atom}^{-1} \text{K}^{-4}$) と T_{BP} (K) との間には負の相関が成立することを指摘したが、彼らが扱った酸化物組成は数種に限られる。¹³⁾ また Kantelhardt らは無秩序振動モデルを用いて計算的にこの負相関を導出している。¹⁴⁾ そこで本研究でも、多くの酸化物ガラスに対して $(C_p/T^3)_{\text{BP}}$ と T_{BP} との関連について調査した。Fig. 3-8 は、比熱ボソンピークにおける $(C_p/T^3)_{\text{BP}}$ と T_{BP} との関係を示しており、さまざまな網目形成酸化物を扱っているにも関わらず両者の間に負の相関が存在することが分かる。したがって、負相関はあらゆる酸化物ガラスにおいて満足される普遍的な特徴であると結論付けられる。なお Fig. 3-8 中の各プロット点に付随する番号は Table 3-2 における各組成番号に対応する。

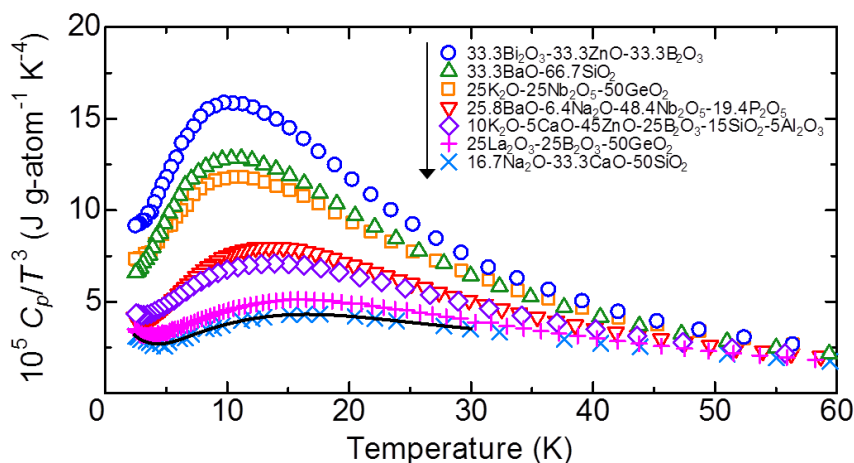


Fig. 3-7. The temperature dependence of C_p/T^3 for the glasses studied. The solid line is a typical fit by the Debye, Einstein and tunneling contributions.

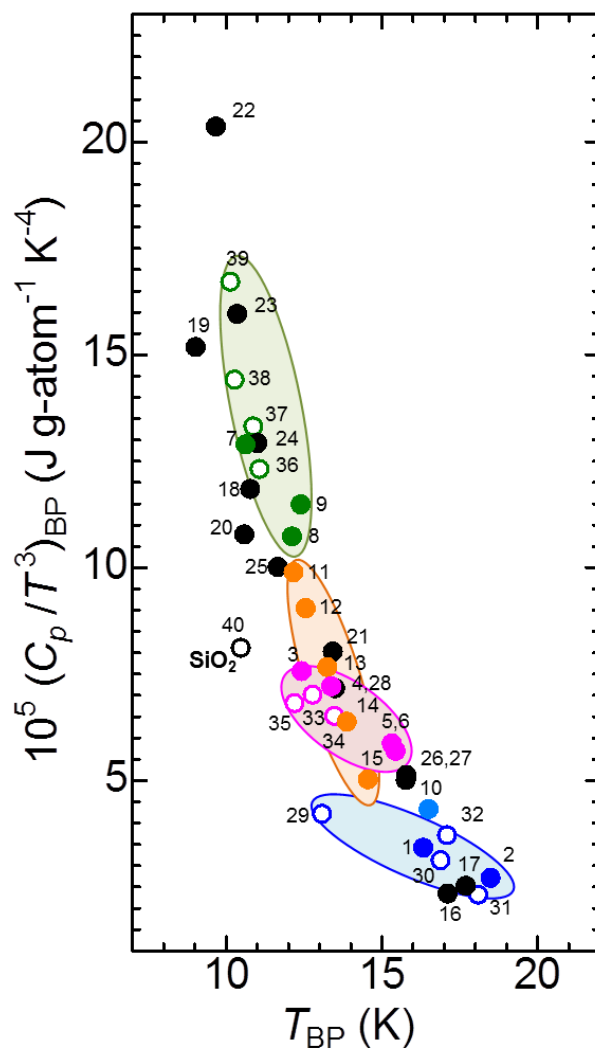


Fig. 3-8. The correlation between $(C_p/T^3)_{BP}$ and T_{BP} for the glasses studied. Data cited from Richet^{11,12)} are also included. Each symbol color indicates the alkali or alkaline-earth silicate system: blue represents Li, Mg, and Ca silicates; pink represents Na and Sr silicates; and green represents K and Ba silicate. Closed and open symbols correspond to the data from this study and Richet, respectively. The numbers near the symbols correspond to the row numbers in Table 3-2.

3-2-3. シリケートガラスにおける比熱ボソンピークの組成依存性

ラマンボソンピークの実験結果と比較するため、2成分アルカリ・アルカリ土類シリケートガラスに関する比熱ボソンピークの組成依存性を述べる。Fig. 3-9(a), (b) に $(C_p/T^3)_{BP}$ と T_{BP} の R_2O 、 $R'O$ 添加量依存性を示す。 $(C_p/T^3)_{BP}$ の値は K_2O 、 BaO 量とともに増加し、それに対し Li_2O 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O または SrO 添加によって減少することが分かる。また Richet らは、 R_2O 、 $R'O-SiO_2$ 組成において R^+ 、 R'^{2+} のイオン半径が大きいほど $(C_p/T^3)_{BP}$ が大きく、 T_{BP} は小さいことを示し、サイズが大きなイオンは非架橋酸素との結合が緩く局在的な振動、小さいイオンでは酸素を引き付け強固な振動を形成するとし、比熱ボソンピークにもそれら振動の違いが影響すると提案した。^{11,12)} しかし、Richet の研究では、 R_2O 、 $R'O-SiO_2$ 系におけるアルカリ種の添加量や3成分系に関しては論じられていない。そこで、本結果においてアルカリ種のサイズに注目したところ、アルカリ種と $(C_p/T^3)_{BP}$ 、 T_{BP} の値について以下のような3通りの場合分けが可能であることが判明した：(i) Li^+ (イオン半径：0.59 Å)、 Mg^{2+} (0.57)、 Ca^{2+} (1.00) といった比較的小さいイオンは $(C_p/T^3)_{BP}$ を減少、 T_{BP} を増加させる [Fig. 3-8(a) 中、青または紫のプロット点]、(ii) Na^+ (1.00)、 Sr^{2+} (1.18) のような中程度の大きさのイオンは $(C_p/T^3)_{BP}$ を減少、 T_{BP} を増加させる (ピンク)、(iii) K^+ (1.51)、 Ba^{2+} (1.35) などの大きいイオンはグループ (ii) よりも $(C_p/T^3)_{BP}$ を減少させ、 T_{BP} への影響は小さい (緑)。

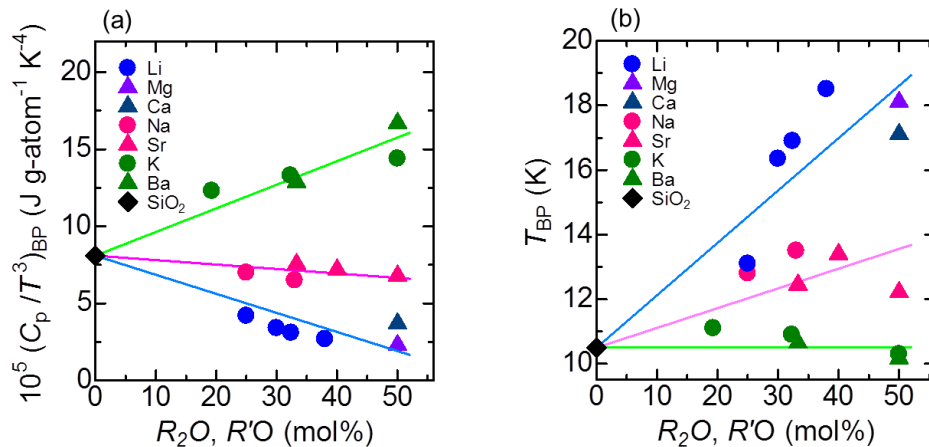


Fig. 3-9. (a) $(C_p/T^3)_{BP}$ and (b) T_{BP} as functions of the amount of alkali and alkaline-earth modifiers (R_2O and $R'O$) in binary alkali and alkaline-earth systems.

イオン半径の値や、ガラス中における各イオンの配位数については参考文献より引用した。¹⁵⁻¹⁹⁾ 以上より、イオン半径が $(C_p/T^3)_{BP}$ 、 T_{BP} を特徴付ける指標の一つであると考えられる。なお本章前半に網目構造とボソンピークとの関係を論じたが、第5章にてイオン半径と平均原子容を参考に、アルカリ種が網目中にどのような配置で取り込まれるのかを考察し、ガラス構造の観点からボソンピークの理解を再度試みる。

本章前半で R_2O 、 $R'O-SiO_2$ ガラスのラマンボソンピークにおいて、 ω_{BP} が Li、Na、Ca を添加した場合には高波数側へ、一方 K、Ba を加えた場合には低波数側へシフトすることを述べたが、これら添加アルカリ種に対する ω_{BP} のシフト傾向は T_{BP} の変化と一致する。この ω_{BP} と T_{BP} との類似性はラマンボソンピークと比熱ボソンピークが同一の起源に由来することを示唆する。ラマンボソンピークと比熱ボソンピークとの関係は酸化物以外のガラス系を加味し、この章の後半で入念に議論する。また $(C_p/T^3)_{BP}$ 、 T_{BP} の値から $CaO-SiO_2$ ガラスはグループ (i) に分類したが、 Ca^{2+} のイオン半径は Na^+ と等しい。一方でラマンボソンピーク結果 (Fig. 3-8) では $CaO-SiO_2$ 系ガラスの ω_{BP} は Na_2O 、 $SrO-SiO_2$ 系に近い値を示しており、上記のイオン半径による分類分けが適応される。本実験ではラマン散乱、低温比熱ともに $CaO-SiO_2$ 系の調査組成数が少なく、同ガラス系に関する詳細な調査が期待される。

Fig. 3-9(a), (b) に3成分系アルカリシリケートである $Li_2O-K_2O-SiO_2$ ガラスにおける比熱ボソンピークと $(C_p/T^3)_{BP}$ 、 T_{BP} の組成依存性をそれぞれ示す。Fig. 3-8 の $(C_p/T^3)_{BP}-T_{BP}$ プロットにおいては $Li_2O-K_2O-SiO_2$ 系ガラスを示すオレンジ色のプロット点は Li_2O-SiO_2 系[グループ (i)]と K_2O-SiO_2 系[(ii)]の間に位置することが分かる。Fig. 3-9(b) において Li_2O 置換によって $(C_p/T^3)_{BP}$ 、 T_{BP} がそれぞれ減少、増加 [K_2O 置換によって $(C_p/T^3)_{BP}$ が増加、 T_{BP} が減少] する傾向にあり、これらは2成分系アルカリシリケートの Li_2O (K_2O) 添加と $(C_p/T^3)_{BP}$ 、 T_{BP} との関係に合致する。この傾向は、ラマンボソンピークにおける Li_2O-K_2O 置換における ω_{BP} の変化とも一致する (Fig. 3-4)。また Fig. 3-8 において SrO を含む3成分系 $SrO-TiO_2-SiO_2$ ガラスのプロット点 (Fig. 3-8 中 No. 5, 6) は Fig. 3-8 中で2成分系 $SrO-SiO_2$ が属するグループ (ii) の付近、さらに $BaO-TiO_2-SiO_2$ 系ガラスのプロット点 (No. 8, 9) は $BaO-SiO_2$ が属するグループ (iii) の近辺にそれぞれ位置している。以上のように3成分系シリケートガラスで付与するアルカリ種に対する $(C_p/T^3)_{BP}$ 、 T_{BP} の依存性は2成分系と同様の傾向を示すと考えられる。したがって、多成分アルカリシリケートにおいても上記のようなアルカリ種と $(C_p/T^3)_{BP}$ 、 T_{BP} との関係が成立すると推察される。

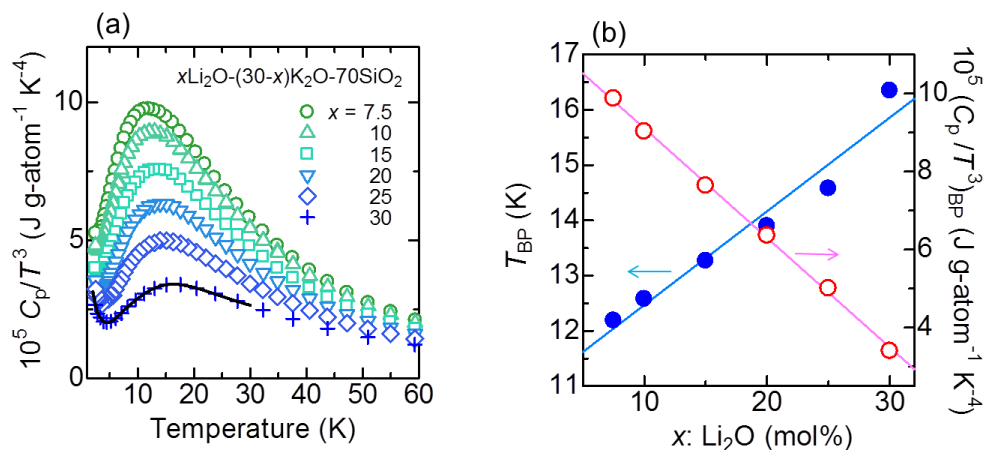


Fig. 3-9. (a) Temperature dependence of C_p/T^3 in ternary Li_2O – K_2O – SiO_2 glass system. The solid line is a typical fit. (b) $(C_p/T^3)_{BP}$ and T_{BP} as functions of Li_2O concentration in the ternary system.

3-3. ラマンボソンピークと比熱ボソンピークとの相関

3-3-1. カルコゲナイドガラス・有機ガラス

網目形成酸化物と修飾酸化物から構成される酸化物ガラスに対して、カルコゲナイドまたは有機ガラスでは含まれる原子の種類や原子間の結合様式が異なる。本節ではそれらガラス系の構造的特徴を紹介する。

カルコゲナイドガラスは、カルコゲンと呼ばれる周期表第 16 族に分類される S、Se、Te と、第 14、15 族に含まれる Si、Ge、P、As などの元素から主に構成される。²⁰⁾ 特徴的な性質としては、赤外域の透過性や、光照射による巨大膨張・黒色化・結晶転移などの光誘起現象が挙げられ、赤外ファイバーや DVD や Blu-ray ディスクにカルコゲナイドガラスが使用されている。²¹⁻²⁴⁾ また酸化物における修飾酸化物・非架橋酸素に対応する表現はなく、すなわちカルコゲナイドガラスにおいて、基本的に元素は共有結合による網目を形成する。また酸化物ガラスでは、 SiO_4 四面体などの多面体ユニットが原則として頂点共有するのに対し、カルコゲナイドガラスでは頂点共有に加え、 GeS_4 四面体など陵共有するユニットが存在し得る。²⁰⁾ Fig. 3-10(a) に例として As_2S_3 ガラスの構造を示す。

有機系ガラスは低分子系と高分子系という2つのタイプに分類されるが、ラマン・比熱の両ボソンピークデータが取得できた低分子系を本研究では扱った。ここでも低分子系有機ガラスについて言及する。低分子ガラスでは、基本単位は Glycerol、Ortho-terphenyl などの分子であり、それらが水素結合によって連結することでガラスネットワークが形成される。²⁵⁾ Glycerol に関しては、非経験的分子軌道計算から分子3個から構成されるネットワークによる局在振動がボソンピークに相当することが提案されている。²⁵⁾ 有機ガラスの例として、Fig. 3-10(b) に Glycerol の構造を記載する。

3-3-2. ラマンボソンピークと比熱ボソンピークとの比較

ここでは実験データをもとにラマンボソンピークと比熱ボソンピークとを比較し、両者の対応関係について考察する。Table 3-2 にガラス組成および、 $k_B T_{BP}$ (meV)、 $\hbar\omega_{BP}$ (meV) の値を記載した。この節ではラマンおよび比熱ボソンピークの位置に関し、単位を meV に統一し議論する。非酸化物（カルコゲナイド、有機）における $k_B T_{BP}$ 、 $\hbar\omega_{BP}$ の値は既往の報告を参考にした。²⁷⁻²⁹⁾ シリケートガラスのラマンスペクトルは既に示したため、この場では非シリケートガラスのラマンボソンピークを Fig. 3-11 に示す。Fig. 3-12 は $\hbar\omega_{BP}$ と $k_B T_{BP}$ との関係であり、両者の間に良い正の相関（相関係数 0.97）が成立することが分かる。SiO₂、B₂O₃、P₂O₅、GeO₂ といった種々の網目形成酸化物、さらに酸化物・カルコゲナイド・有機という異なるネットワーク種において、 $\hbar\omega_{BP}$ と $k_B T_{BP}$ とが一つの線形関係を満足しており、本相関はあらゆる非晶質固体ラマン散乱と比熱のボソ

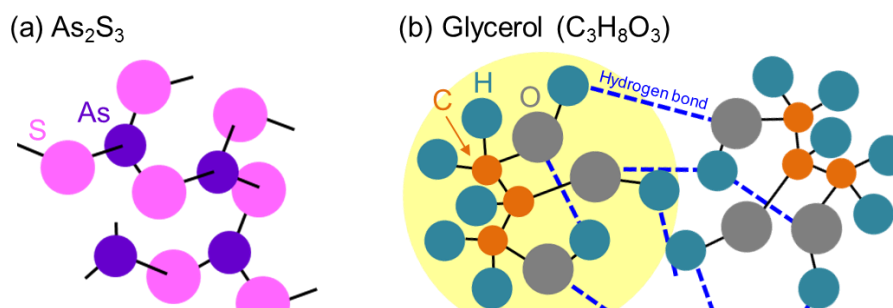


Fig. 3-10. Examples of the structure of (a)chalcogenide and (b)organic glasses. ^{25,26)}

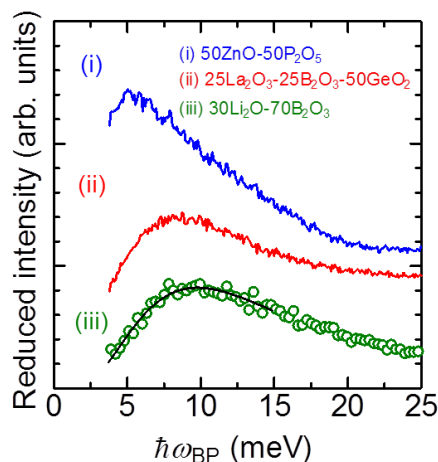


Fig. 3-11. Low-frequency Raman spectra in the typical non-silicate glasses. The solid line corresponds to the fitting curve.

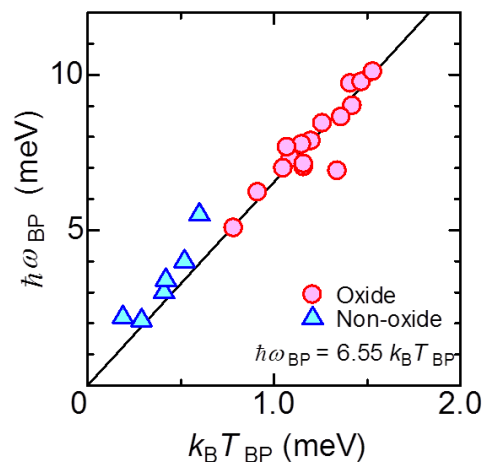


Fig. 3-12. The correlation between $\hbar\omega_{BP}$ and $k_B T_{BP}$. Red and blue symbols indicate oxide and non-oxide glasses, respectively. The solid line is the result of linear fitting.

ンピークの間に成立する普遍的な特徴であると考えられる。また非酸化物系の $\hbar\omega_{BP}$ と $k_B T_{BP}$ の値が酸化物系と比べ小さいことが分かる (Fig. 3-12)。ここで $\hbar\omega_{BP}$ と $k_B T_{BP}$ は、横波音速や弾性率と線形的な関係にあることが知られている。^{30,31)} 一般に酸化物ガラスの横波音速、弾性率はカルコゲナイド・有機ガラスよりも大きく、酸化物と非酸化物において $\hbar\omega_{BP}$ 、 $k_B T_{BP}$ の違いは確かに横波音速、弾性率の差異と対応する。³²⁾

次に本実験結果をもとに、比熱ボソンピークへのラマンボソンピークの寄与について考察する。アインシュタインモデルでは、あるエネルギー $\hbar\omega_E$ を持つデルタ関数型のフォノン状態密度を仮定し比熱 C_E を算出する。^{33,34)} また C_E/T^3-T プロットにおいて極大値が現れ、 C_E/T^3 を微分し極値となる T を求めることで、 $\hbar\omega_E$ と C_E/T^3 のピーク位置 T_E との間に成立する次式が示される。³⁴⁾

$$\hbar\omega_E = 4.93k_B T_E. \quad (3-1)$$

一方でラマンボソンピークも meV 領域に局所的に存在するバンドであるという観点で、アインシュタインモデルにおけるデルタ関数型の状態密度と類似している。したがって、

ラマンボソンピークが比熱ボソンピークに寄与するならば、(3-1) 式で表現される $\hbar\omega_E - T_E$ 間の表式と同様の関係が $\hbar\omega_{BP}$ と $k_B T_{BP}$ の間にも存在すると予想される。そこで Fig. 3-12 のプロット点を最小二乗法によりフィッティングすると、

$$\hbar\omega_{BP} = (6.55 \pm 0.33) k_B T_{BP}, \quad (3-2)$$

を得る。(3-1) 式と (3-2) 式の傾きは同程度のオーダー ($6.55/4.93 \sim 1.33$) であるため、本実験結果においてラマンボソンピークは確かに比熱ボソンピークに寄与することが示唆される。さらに (3-2) 式はラマン・比熱ボソンピークの位置に関する相互変換を可能とする。とくに金属ガラスでは、大きい光反射率のためラマン散乱の観測が困難であり、それ故ラマンボソンピークは得られず、一般に比熱ボソンピークを測定する。³⁵⁾ したがって (3-2) 式によって、金属ガラスの比熱ボソンピークと他ガラス系のラマンボソンピークとの対比が可能になり、ボソンピークの普遍性に関するさらなる知見の獲得が期待される。

3-4 小括

さまざまな酸化物ガラスにおいてラマン・比熱ボソンピークの組成依存性を示し、ボソンピークとガラス網目構造との対応やその普遍性を考察した。また非酸化物ガラスを加えて、ラマンボソンピークと比熱ボソンピークとの相関を検証し、それらの議論により以下の知見を得た。

(i) アルカリ・アルカリ土類シリケートガラスのラマンボソンピークに関して、添加アルカリ種に依存して ω_{BP} は増加または減少することを示した。 R_2O 、 $R'O$ 導入による網目切断とボソンピークとの関係を議論し、 ω_{BP} は網目構造の分断よりもアルカリ種に強く依存することが分かった。

(ii) 種々の酸化物ガラスについて、 C_p/T^3 - T プロットにて $(C_p/T^3)_{BP}$ と T_{BP} において負相関を確認し、この相関はあらゆる酸化物の $(C_p/T^3)_{BP}$ と T_{BP} に関し成立する普遍的な性質であると考えられる。さらにアルカリ種添加にともなうボソンピーク変化を議論し、ラマンボソンピークの ω_{BP} と同様、 $(C_p/T^3)_{BP}$ と T_{BP} がアルカリ種に依存することを示した。

(iii) ラマンボソンピークと比熱ボソンピークとを比較を行い、 $\hbar\omega_{BP}$ と T_{BP} とにおける正相関を実証した。この相関は、比熱ボソンピークがラマンボソンピークに由来するという実験的証拠であるとともに、双方の実験結果の結び付けを可能とする点でボソンピーク研究において有用な法則であると考えられる。

3-5. 参考文献

- 1) 山根正之、安井 至、和田正道、国分可紀、寺井良平、近藤 敬、小川晋永ら編 (2005)『ガラス工学ハンドブック』第3版、朝倉書店、pp.286-292, 440-471.
- 2) 松田 裕、三田村直樹、都築達也、セラミックス 48, 300 (2013).
- 3) K. H. Sun, J. Am. Ceram. Soc. 54, 277 (1947).
- 4) 作花済夫、伊藤節郎、幸塚広光、肥塚隆保、田部勢津久、平尾一之、由水常雄、和田正道 (2007)『ガラスの百科事典』、朝倉書店、pp.540-543.
- 5) C. MacIntosh, J. Toulouse and P. Tick, J. Non-Cryst. Solids **222**, 335 (1997).
- 6) V. K. Malinovsky and A. P. Sokolov, Solid State Commun. **57**, 757 (1986).
- 7) McMillan, Amer. Mineral. **69**, 622 (1984).
- 8) A. G. Kalampounias, S. N. Yannopoulos and G. N. Papatheodorou, J. Chem Phys. **125**, 164502 (2006).
- 9) K. Fukumi, J. Hayakawa and T. Komiyama, J. Non-Cryst. Solids **119**, 297 (1990).
- 10) H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura and T. Yokokawa, J. Non-Cryst. Solids **127**, 53 (1991).
- 11) N. F. Richet, Physica B **404**, 3799 (2009).
- 12) N. F. Richet, J. Chem. Phys. **136**, 034703 (2012).
- 13) X. Liu and H. v. Löhneysen, Europhys. Lett. **33**, 617 (1996).
- 14) J. W. Kantelhardt, S. Russ and A. Bunde, Phys. Rev. B **63**, 064302 (2001).
- 15) A. Pedone, G. Malavasi, A. N. Cormack, U. Segre and M. C. Menziani, Chem. Mater. **17**, 3144 (2007).
- 16) A. Pedone, J. Phys. Chem. C **113**, 20773 (2009).
- 17) S. Creux, B. B. Fabre, P. H. Gaskell, J. Non-Cryst. Solids **192&193**, 360 (1995).
- 18) F. Natrup, H. Bracht, C. Martiny, S. Murugavel and B. Roling, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 3225 (2002).
- 19) R. D. Shannon, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
- 20) G. N. Greaves and S. Sen, Adv. Phys. **56**, 1 (2007).
- 21) J. Nishii, S. Morimoto, I. Inagawa, R. Iizuka, T. Yamashita and T. Yamagishi, J. Non-Cryst. Solids **140**, 199 (1992).
- 22) K. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. **25**, 779 (1986).

- 23) H. Hisakuni and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **65**, 2925 (1994).
- 24) M. Wuttig and N. Yamada, Nat. Mater. **6**, 824 (2007).
- 25) T. Uchino and T. Yoko, Science **273**, 480 (1996).
- 26) T. Uchino and D. C. Clary, Phys. Rev Lett. **15**, 3305 (2000).
- 27) D. M. Zhu and H. Chen, J. Non-Cryst. Solids **224**, 97 (1998).
- 28) V. N. Novikov and A. P. Sokolov, Solid State Commun. **77**, 243 (1991).
- 29) L. Hong, P. D. Gujrati, V. N. Novikov and A. P. Sokolov, J. Chem. Phys. **131**, 194511 (2009).
- 30) S. Kojima, Y. Matsuda, Y. Fukawa, M. Kawashima, Y. Moriya, T. Yamada, O. Yamamuro, M. Kodama, J. Non-Cryst. Solids **356**, 2524 (2010).
- 31) G. D'Angelo, G. Carini, C. Crupi, M. Koza, G. Toripodo and C. Vasi, Phys. Rev. B **79**, 014206 (2009).
- 32) T. Rouxel, J. Chem. Phys. **135**, 184501 (2011).
- 33) Charles Kittel (2008) 『キッテル固体物理学入門 (上)』第8版、宇野良清ら訳、丸善株式会社、pp.124.
- 34) F. Kneidinger, H. Michor, A. Sidorenko and E. Bauer, Phys. Rev. B **88**, 104508 (2013).
- 35) Y. Li, P. Yu and H. Y. Bai, J. Appl. Phys. **104**, 013520 (2008).

第4章

結晶化および構造緩和が低温過剰比熱に与える影響

第4章ではガラスと結晶における過剰比熱の比較および、過剰比熱と熱履歴との関係について考察する。ここまでに比熱ボソンピークを対象として議論を行ってきたが、結晶においてもデバイ則を上回る過剰な状態密度 (VDOS: Vibrational density of states) の存在が知られ、ブリュアンゾーン境界における van-Hove 特異点での VDOS の発散に由来するとされる。¹⁻³⁾ 核磁気共鳴非弾性散乱や低温比熱測定によって、VDOS・比熱におけるボソンピークが結晶の過剰 VDOS・比熱と類似の現象であるとの説が近年提案されている。^{2,4,5)} 酸化物ガラスに限ると、ガラスと結晶における過剰 VDOS・比熱を比較した研究例は限られる。それらの研究では、ガラスを熱処理し作製した結晶試料が用いられる場合が多いが、ガラスと目的結晶の組成が異なる、結晶の析出量・形態が不明であるなどの問題点が挙げられる。そこで本研究では、ガラスと析出結晶の組成が一致し、かつガラスからの結晶化挙動、結晶の構造・物性が詳細に調査されている Fresnoite [Ba₂TiSi₂O₈ (40BaO-20TiO₂-40SiO₂)] 組成に着目した。⁶⁻⁸⁾ 本章前半では Fresnoite ガラスにおいて、結晶析出が過剰比熱に与える影響および、ガラスと結晶における低温過剰比熱の類似性を議論する。後半では、ガラス転移温度 T_g (K) 以下の熱処理によって構造緩和した Fresnoite ガラスの比熱ボソンピークを紹介する。本論文では結晶化しない程度の温度における熱処理によってガラスがより安定なガラス状態へ移行する過程を“構造緩和”と呼ぶことにする。ボソンピークはガラスの熱履歴に依存すると考えられており、すなわちボソンピークから熱履歴に関する情報が取得できると考えられる。^{9,10)} シリケートガラスでは、25CaO-25MgO-50SiO₂ 組成にて、構造緩和による比熱ボソンピーク強度の減少が報告されているが、温度や時間などの熱処理条件がボソンピークに与える影響は調査されていない。本実験では、Fresnoite ガラスにおいて T_g 以下のさまざまな温度で熱処理を施し、比熱ボソンピークの変化を観測した。

4-1. ガラスと結晶の低温過剰比熱

4-1-1. ガラス・結晶試料

原料 BaCO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 を混合し、白金るつぼを用い電気炉中で 1723 K で熔融することで、 $40\text{BaO}-20\text{TiO}_2-40\text{SiO}_2$ ガラスを作製した。DTA により決定した結晶化ピーク温度 T_p (K) を参考にして、ガラス (as-pre.) 試料を 1003 K、1023 K、1073 K でそれぞれ 1 h 熱処理することで結晶化試料を得た。本章では各熱処理試料をその熱処理温度で表記し、例えば 1003 K で熱処理した試料は“1003 K 試料”とする。Fig. 4-1 は as-pre. の DTA 曲線であり、 T_g は 990 K、 T_p は 1082 K であった。Fig. 4-2 は as-pre. および熱処理試料の XRD パターンであり、as-pre. 試料と 1003 K 試料では非晶質特有のハロー、1023 K 試料、1073 K 試料では $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶由来のピークが観測された。Fig. 4-3(a) は各試料の TEM 像であり、熱処理温度が高いほど結晶析出量が増加する傾向が見られ、1003 K 試料、1023 K 試料ではそれぞれ数十 nm、300–500 nm の結晶子、1073 K では試料全体が結晶化していることが確認できる。Fig. 4-3(b) の電子回折パターンから、as-pre. では非晶質特有のハロー、1003 K 試料、1023 K 試料では結晶子が小さいためハローおよび結晶性の回折パターン、1073 K 試料では結晶性の回折パターンのみが観測された。これらの結晶性の回折パターンは $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶に一致する。Fig. 4-3(a) において、ガラス相と結晶相とのコントラストの違いから各試料の結晶析出割合を見積もると、1003 K 試料、1023 K 試料、1073 K 試料ではそれぞれ ~1-2%、~35%、~95% であった (Fig. 4-4)。

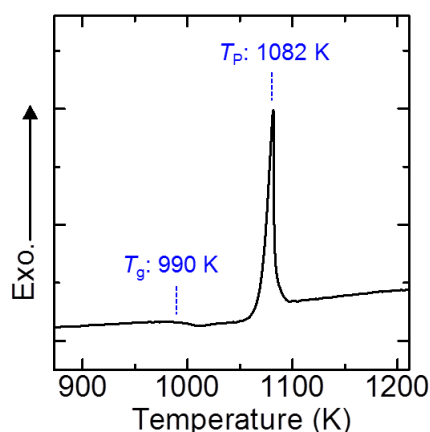


Fig. 4-1. DTA curve for the as-prepared glass.

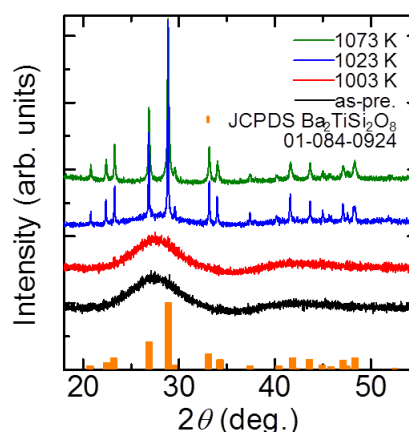


Fig. 4-2. XRD patterns of the studied samples.

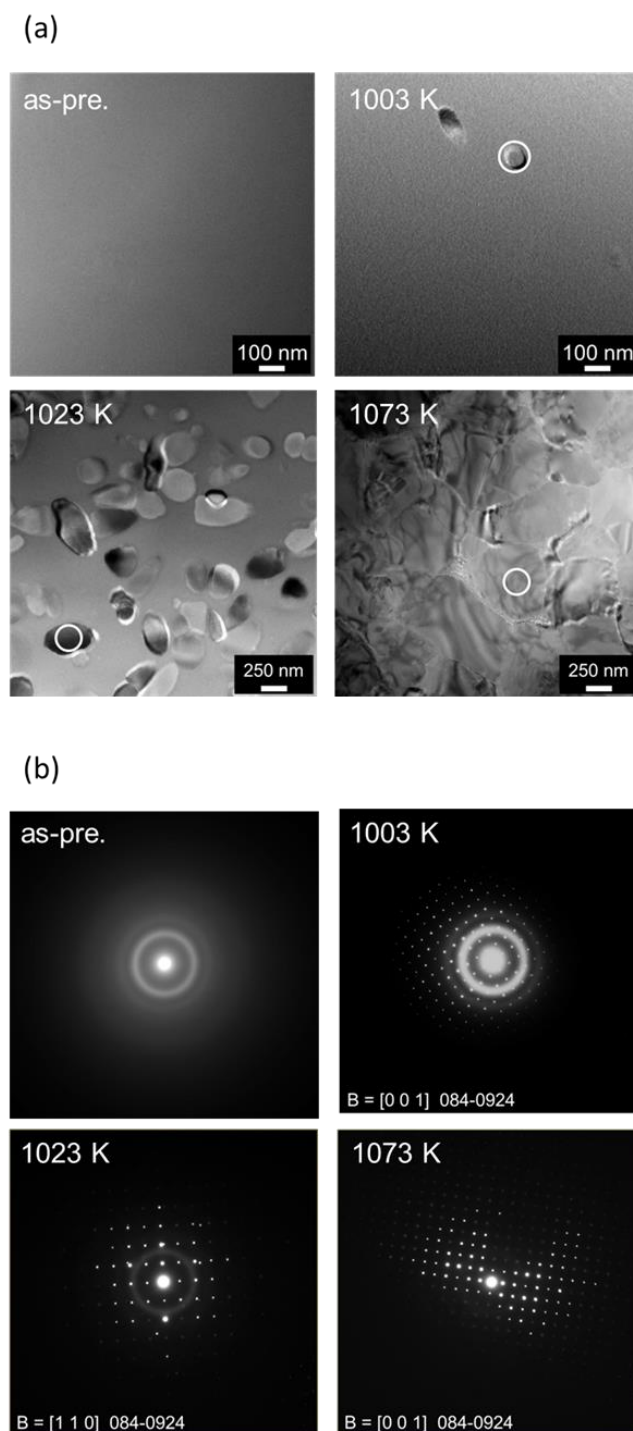


Fig. 4-3.(a) TEM images and (b) ED patterns in the studied samples. White circles in (a) indicate the spots of the electron beam diffraction.

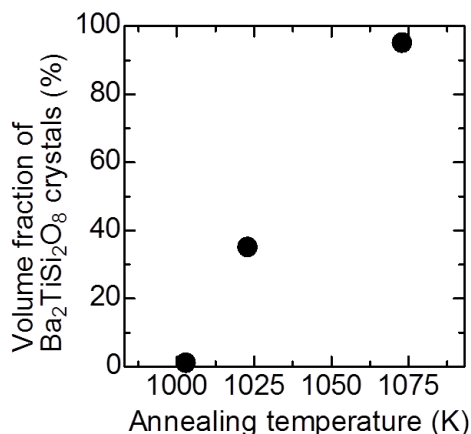


Fig. 4-4. Correlation between volume fraction of Fresnoite phase and annealing temperature (annealing period). The fraction was estimated via the TEM observation [Fig. 4-3(a)] .

4-1-2. Fresnoite 組成におけるガラス・結晶の低温比熱

Fig. 4-5(a) に各試料の C_p の温度依存性を示す。Fig. 4-5(a) のスケールでは各試料に差異は見られないが、それらの差 (ΔC_p : ガラスの C_p から熱処理試料を減じた値) に着目することでその違いが明確になる [Fig. 4-5(b)]。およそ 30 K 以下で ΔC_p は正の値となっており、この領域はガラス・結晶の過剰比熱が支配的な領域である。よって ΔC_p が正であることは、ガラスの過剰比熱が熱処理試料よりも大きいことを示す。結晶化・構造緩和による過剰比熱の減少は他組成でも確認されており、この熱処理による過剰比熱の変化は、次頁にて C_p/T^3-T プロットを用いて詳細な議論を行う。^{4,5,11)} 一方で ~30 K 以上の領域では、 ΔC_p の値は 1003 K 試料では正であるのに対し、1023 K 試料、1073 K 試料では負である。他のシリケートガラスにおいて、この温度領域では熱処理による構造緩和によって C_p が減少することが報告されている。¹²⁾ したがって、Fig. 4-2、4-3 から 1003 K 試料ではガラス相が支配的であることから、30 K 以上で 1003 K 試料の ΔC_p が正であるのは、構造緩和にともなう比熱減少に由来すると推察される。一方で析出結晶量の多い 1023 K 試料、1073 K 試料において ΔC_p が 30 K 以上で負であるが、これは $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶の C_p が同一組成の 40BaO–20TiO₂–40SiO₂ ガラスよりも大きいことを意味する。

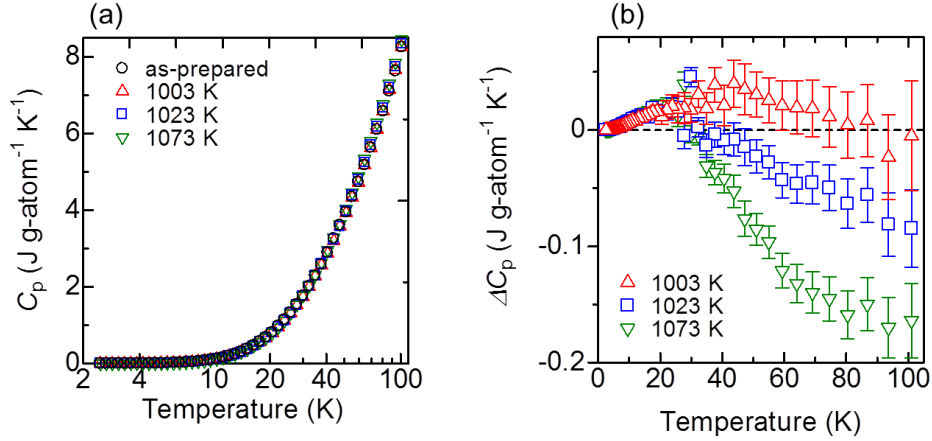


Fig. 4-5. The result of specific heat (C_p) measurement in as-prepared and annealed glasses: (a) measured C_p as a function of temperature (as-obtained data). (b) Difference in C_p between as-prepared and annealed samples, i.e., ΔC_p .

Richet らによると、多くのシリケート組成で 30 K 以上の温度領域の ΔC_p が正であり、調査組成の中では $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ のみ ΔC_p が負となることが示されている。¹³⁾ したがって、 ΔC_p の符号に関して $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 組成は $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 型であると言える。Richet らは ΔC_p の値は結晶の構造秩序性が関連すると予想しているが、この ΔC_p の解釈についてはさらなる検証が必要である。¹³⁾

Fig. 4-6(a), (b) はそれぞれ C_p/T^3 - T 、 $\Delta C_p/T^3$ - T プロットであり、全試料で 10 K–20 K にピークをもつ過剰比熱を観測し、また熱処理温度の上昇にともない過剰比熱の強度が減少する傾向が見られた。Fig. 4-6(a) にて 1003 K 試料の C_p/T^3 が as-pre. 試料よりも小さいことが分かる。1003 K 試料はガラス相が支配的であるため (Fig. 4-3, 4-4)、1003 K 試料の熱処理による C_p/T^3 の減少は構造緩和による影響と考えられる。ここでエネルギーランドスケープ理論に基いたシミュレーションによって、ガラス作製時の温度または冷却速度が VDOS ボソンピークに及ぼす影響が解析されており、エネルギーランドスケープにおいてガラス状態が深いエネルギーにトラップされるほど、VDOS ボソンピークの強度が小さいことが予測されている。^{9,10)} 一般にエネルギーランドスケープにおいて急冷段階のガラス (本実験 as-pre. 試料に相当) は構造緩和によって低エネルギー状態ヘシ

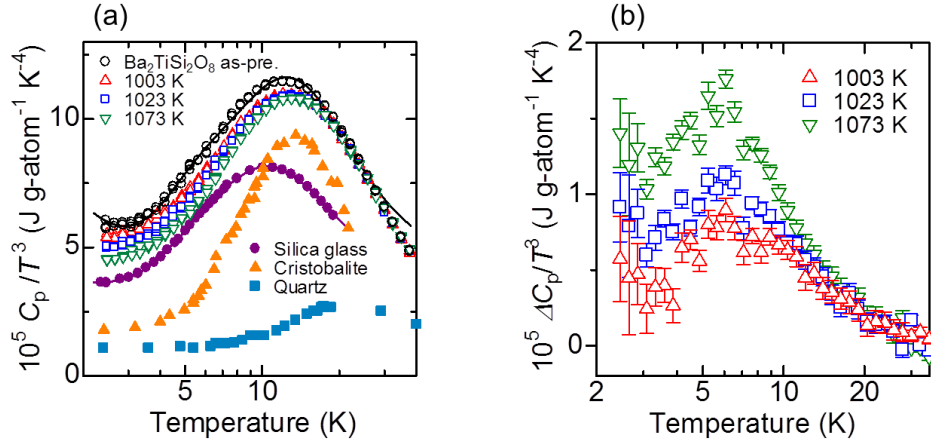


Fig. 4-6.(a) C_p/T^3 versus temperature in Fresnoite glass and annealed samples (open symbols). The solid lines correspond to the fitting curve. Data for quartz, cristobalite, and silica glass are also included (closed symbols). (b) Difference in C_p/T^3 between as-prepared glass and samples annealed at different temperature, i.e., $\Delta C_p/T^3$ as a function of temperature.

フトすると解釈され、また Angel らによって超急冷ガラスの VDOS ボソンピークが構造緩和を介し減少することが実験的に確認されている。¹⁴⁾ 本実験においても、構造緩和によって 1003 K 試料は as-pre. 試料よりも低エネルギー状態にあると考えられ、1003 K 試料の VDOS ボソンピーク強度は as-pre. 試料と比べ小さいと推定される。さらに第 2 章 (2-4) 式の通り C_p は $g(\omega)$ の積分により計算されるため、熱処理による構造緩和により VDOS ボソンピーク強度が減少し、その結果 C_p/T^3 が減少したと考えられる。 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶の析出が顕著な 1023 K 試料と 1073 K 試料の C_p/T^3 は、ガラス相が支配的である as-pre. 試料や 1003 K 試料よりも小さい [Fig. 4-6(a)]。ガラスと結晶の低温過剰比熱を測定した例として、Crupi らは、 $25\text{CsO}_2\text{--}75\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの C_p/T^3 が同一組成である CsB_3O_5 結晶を上回ることを示している。⁴⁾ また VDOS の観点でも、 $\text{Na}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{8.5}$ ガラスの過剰 VDOS が類似組成の $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ 結晶よりも大きいことが報告されている。²⁾ 今回の Fresnoite 組成におけるガラスと結晶の低温過剰比熱の違いはこれらの結果と合致する。なお Fig. 4-6(b) において 3 K 以下で温度の低下とともに $\Delta C_p/T^3$ の増加が見られるが、これはガラス由来のトンネリング比熱が結晶化によって減少したためと推察される。¹⁵⁾

4-1-3. ガラスと結晶の低温過剰比熱の比較

組成による低温過剰比熱の違いを検証する目的で、 SiO_2 結晶である Quartz と Cristobalite および SiO_2 ガラスの低温過剰比熱データを引用した [Fig. 4-6(a)].^{16,17,18)} Fresnoite および SiO_2 組成のガラス、結晶における $(C_p/T^3)_{\text{BP}}$ と T_{BP} の関係を Fig. 4-7 に示す。Fig. 4-7 において SiO_2 組成の $(C_p/T^3)_{\text{BP}}$ の値は Cristobalite > Glass > Quartz の順であることが分かる。ここで、Richet らは B_2O_3 、 GeO_2 組成と比較し、 SiO_2 組成のガラス-結晶間の密度差が非常に小さいことを指摘し、この密度差がガラスと結晶の $(C_p/T^3)_{\text{BP}}$ の差に相当することを示唆した。¹⁸⁾ SiO_2 組成では、ガラスと quartz との密度差は 20% であるのに対し、ガラスと Cristobalite では 6% 程度である。¹⁸⁾ Fig. 4-7 では $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 組成のガラスと結晶との $(C_p/T^3)_{\text{BP}}$ の差が比較的小さいことが分かる。 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 組成ではガラス (4.294 g cm^{-3}) - 結晶 (4.446 g cm^{-3}) 間の密度差は $\sim 3.5\%$ であり、 SiO_2 組成と比較して確かに小さな差異である。¹⁹⁾ Chumakov らは、高密度化によって $\text{Na}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{8.5}$ ガラス (2.714 g cm^{-3}) の過剰 VDOS の強度分布が $\text{Na}_2\text{FeSi}_2\text{O}_6$ 結晶 (3.631 g cm^{-3}) に近づくことを示し、結晶における van-Hove 特異点での過剰 VDOS とガラスのボソンピークとが類似の現象であると提案している。²⁾ 本結果もガラスと結晶の密度

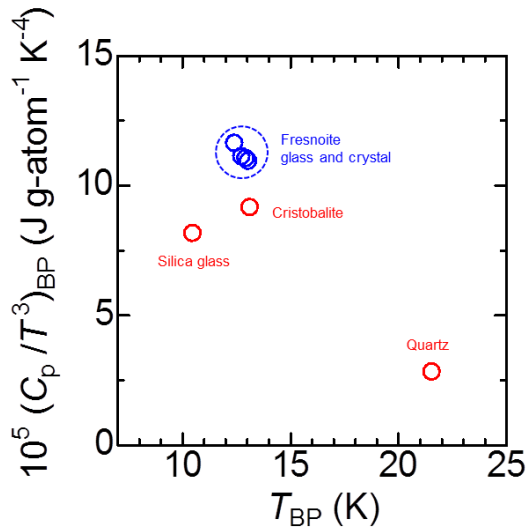


Fig. 4-7. Relation between $(C_p/T)_{\text{BP}}$ and T_{BP} in glassy and crystalline states for fresnotie ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) and silica (SiO_2).

差と過剰比熱（または VDOS）との差が対応することを支持する。また Fig. 4-7 から、 SiO_2 組成に比べ $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ではガラスと結晶における T_{BP} の差も小さいことが見て取れる。第 2 章 (2-4) 式の通り、 C_p は $g(\omega)$ の積分値として与えられ、すなわちガラスと結晶とで $(C_p/T^3)_{\text{BP}}$ や T_{BP} の値が近いならば必ずしも過剰 VDOS の強度分布が類似するとは限らない。しかし、Safarik らは金属ガラスを中心に、 T_{BP} の値がブリュアンゾーン境界の van-Hove 特異点におけるエネルギーと良い相関にあると述べている。¹⁾ 酸化物においても 2 成分系アルカリボレートガラスで、 $(C_p/T^3)_{\text{BP}}$ や T_{BP} の組成依存性は過剰 VDOS ピークの大きさや位置と一致する。²⁰⁾ ごく最近に、 SiO_2 組成のガラスと結晶多形体において、過剰比熱と過剰 VDOS における強度やピーク位置の組成依存性に関する類似性が確認されている。²¹⁾ これらの報告は過剰比熱と過剰 VDOS とが対応することを意味し、すなわち比熱から VDOS に関する情報が引き出せること表す。以上のように、Fresnoite 組成ではガラス-結晶間における過剰比熱のピーク強度・位置の差が他組成と比較し極めて小さく、その過剰 VDOS における差異もわずかであると推察される。したがって、本結果から Fresnoite 組成ではガラスと結晶との VDOS の強度分布が似通っていると推測でき、Fresnoite 組成のガラス・結晶の振動ダイナミクスを明らかにすることでボソンピーク解明に向けた知見が得られると期待される。

4-2. 構造緩和が比熱ボソンピークに与える影響

4-2-1. ガラス試料・熱処理条件

試料組成は $40\text{BaO}-20\text{TiO}_2-40\text{SiO}_2$ とし、前半ではガラスを結晶化させるために T_g (990 K) より高い温度で熱処理を施したが、ここでは T_g 以下で熱処理することで、ガラスを構造緩和させた。各熱処理条件は、823 K ($T_g - 170$ K) で 10 h、30 h、893 K ($T_g - 100$ K) で 10 h、30 h とした。Fig. 4-8 は XRD パターンであり、全試料においてハローパターンが見られ、熱処理後の試料が非晶質であることを確認した。

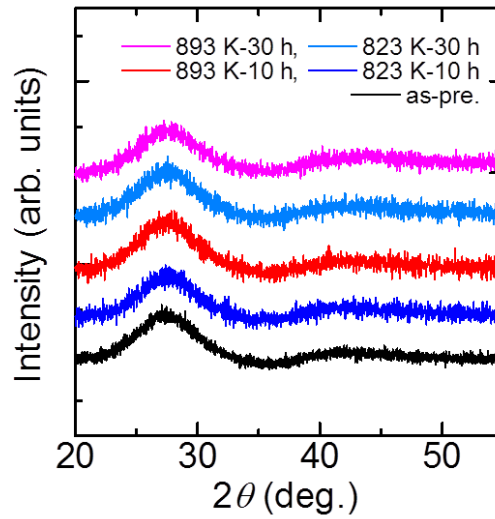


Fig. 4-8. XRD patterns for the as-prepared and annealed samples below T_g .

4-2-2. 熱処理による比熱ボソンピークの変化

Fig. 4-9(a), (b) はそれぞれ 10 h および 30 h 熱処理した試料の C_p/T^3 - T プロットであり、熱処理によって as-pre. 試料と比較し C_p/T^3 が減少した。また 10 h、30 h とともに 893 K 試料の C_p/T^3 が 823 K 試料より小さいことが確認される。したがって、40BaO-20TiO₂-40SiO₂ ガラスにおいて比熱ボソンピークの大きさが熱処理温度に依存することが判明した。

Fig. 4-10 は $(C_p/T^3)_{BP}$ と熱処理時間の関係であり、熱処理時間の増加とともに $(C_p/T^3)_{BP}$ が減少するものの、823 K、30 h 試料の $(C_p/T^3)_{BP}$ は 893 K、10 h 試料よりも大きく、すなわち本結果においては熱処理時間よりもその温度が $(C_p/T^3)_{BP}$ に与える影響が大きいと言える。前述した通り、シミュレーションによって、低い極小値にトラップされるほど VDOS ボソンピーク強度が小さいことが提示されており、また C_p/T^3 の大きさは VDOS 強度を反映する。^{9,10)} よって $(C_p/T^3)_{BP}$ の大小関係から、ポテンシャルエネルギーの大きさは as-pre. 試料 > 823 K 試料 > 893 K 試料であると推察される。Fig. 4-11 に本結果から予測される各試料のポテンシャルエネルギーの大小関係を示す。

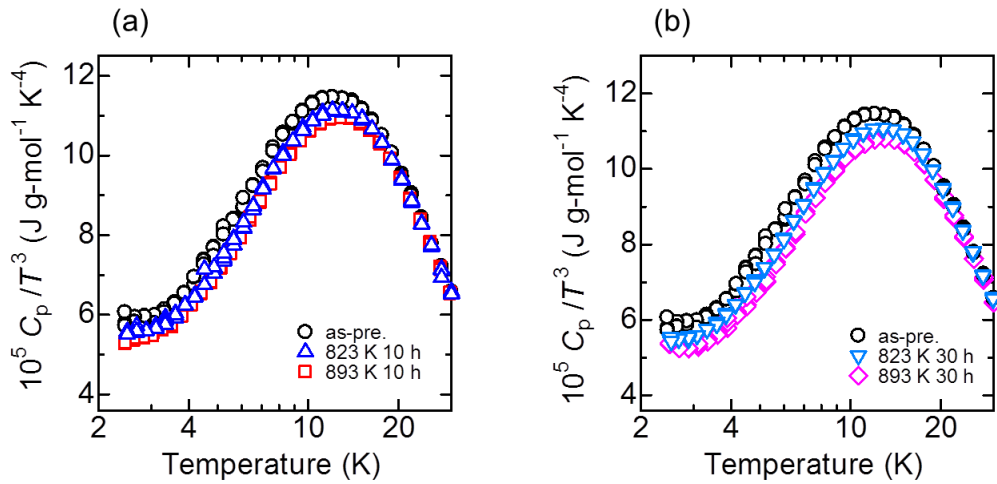


Fig. 4-9. C_p/T^3 versus temperature in the as prepared and annealed samples at 823 K and 893 K for (a) 10 h or (b) 30 h.

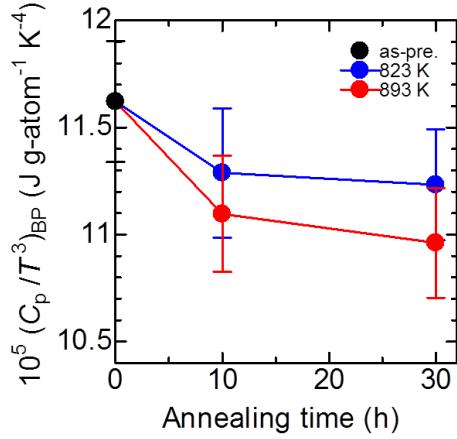


Fig. 4-10. Correlation between $(C_p/T^3)_{BP}$ and annealing time. The error is attributed to the fitting procedure. The error is attributed to fitting with the equation (2-12).

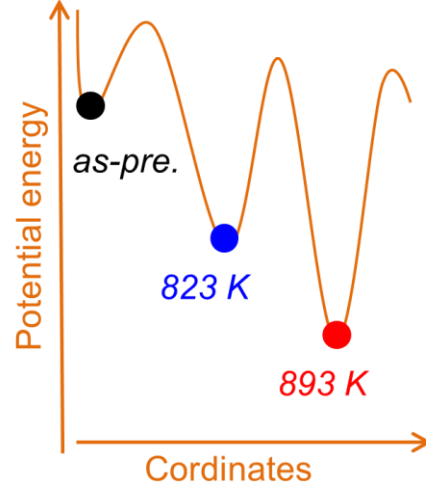


Fig. 4-11. Projection of energy states for the as-pre. and annealed samples from the result of specific heat measurement.

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ や B_2O_3 ガラスに関する低温比熱実験において、高密度化によって $(C_p/T^3)_{BP}$ が減少し T_{BP} が高温側にシフトすることが報告されている。^{22,23)} Fig. 4-12 は $(C_p/T^3)_{BP}$ と T_{BP} の相関であり、 T_{BP} の増加にともない $(C_p/T^3)_{BP}$ が単調に減少する傾向が見られる。このような T_{BP} と $(C_p/T^3)_{BP}$ の増減は、上記の高密度化におけるふるまいと一致する。また一般に T_g 以下の熱処理によって構造緩和したガラスは、as-pre.試料よりも密度が大きい。¹¹⁾ よって本結果における熱処理による比熱ボソンピークの変化は、構造緩和による高密度化に起因することが示唆される。以上のように $40\text{BaO}-20\text{TiO}_2-40\text{SiO}_2$ ガラスの比熱ボソンピークにおいて、熱処理条件に依存して T_{BP} と $(C_p/T^3)_{BP}$ が変化することを確認し、これより比熱ボソンピークをプローブすることで構造緩和や非平衡状態、ランドスケープでの自由エネルギーに関する情報の取得が可能であると考えられる。

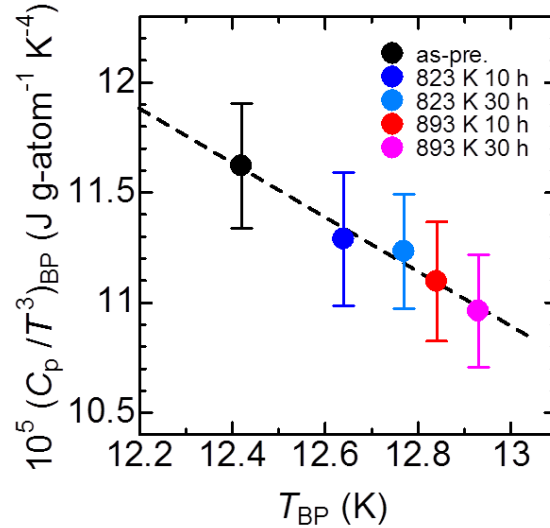


Fig. 4-12. Correlation between $(C_p/T^3)_{BP}$ and T_{BP} .

4-3. 小括

Fresnoite 組成を対象とし、ガラスおよび結晶化・構造緩和させた試料の低温過剰比熱を測定し、それらを詳細に解析することで以下の知見を得た。

(i) Fresnoite 組成において、ガラスと結晶における過剰比熱の温度依存性が非常に似通っていることを発見した。本結果は、ガラス-結晶間において過剰比熱の差は密度差と対応するという主張を支持する。さらに Fresnoite 組成ではガラスと結晶との過剰 VDOS も類似すると考えられ、同組成におけるガラス・結晶の振動ダイナミクスの入念な解析によって、ボソンピークの起源に関する新たな知見の獲得が期待できる。

(ii) 構造緩和に際し、比熱ボソンピークの強度と位置は熱処理温度に依存することを見出した。さらに熱処理温度が高くなるほどガラスのポテンシャルエネルギーは減少すること、また比熱ボソンピークの変化は密度変化に由来することが示唆される。

4-4. 参考文献

- 1) D. J. Safarik, R. B. Schwarz and M. F. Hundley, Phys. Rev. Lett. **96**, 195902 (2006).
- 2) A. I. Chumakov, G. Monaco, A. Monaco, W. A. Crichton, A. Bosak, R. Rüfer, A. Meyer, F. Kargl, L. Comez, D. Fioretto, H. Giefers, S. Roitsch, W. Wortmann, M. H. Manghnani, A. Hushur, Q. Williams, J. Balogh, K. Parliński, P. Jochym and P. Piekarczyk, Phys. Rev. Lett. **106**, 225501(2011).
- 3) L. V. Hove, Phys. Rev. **89**, 1189 (1953).
- 4) C. Crupi, G. D'Angelo and C. Vasi, J. Phys. Chem. B **116**, 6499 (2012).
- 5) A. N. Vasiliev, T. N. Voloshok, A. V. Grantov, D. M. Joncich, Y. P. Mitrofanov and V. A. Khonik, Phys. Rev. B **80**, 172102 (2009).
- 6) A. A. Cabral, V. M. Fokin, E. D. Zanotto and C. R. Chinaglia, J. Non-Cryst. Solids **330**, 174 (2003).
- 7) M. G. Robert and P. Tarte, Phys. Chem. Minerals **7**, 26 (1981).
- 8) S. A. Markgraf, A. Halliyal, A. S. Bhalla, R. E. Newnham and C. T. Prewitt, Ferroelectrics **62**, 17 (1985).
- 9) T. S. Grigera, V. M. Mayor, G. Parisi and P. Verrocchio, Nature **422**, 289 (2003).
- 10) S. Singh, M. D. Ediger and J. J. Pablo, Nat. Mater. **12**, 139 (2013).
- 11) E. Pérez-Enciso, M. A. Ramos and S. Vieira, Phys. Rev. B **56**, 32 (1997).
- 12) P. Richet, R. A. Robie and B. S. Hemingway, Geochim. Cosmochim. Acta **50**, 1521 (1986).
- 13) P. Richet, R. A. Robie and B. S. Hemingway, Geochim. Cosmochim. Acta **57**, 2751 (1993).
- 14) C. A. Angel, Y. Yue, L. M. Wang, J. R. D. Coplay, S. Borick and S. Mossa, J. Phys. Condens. Matter **15**, S1051 (2003).
- 15) C. Talón, M. A. Ramos and S. Viera, Phys. Rev. B **66**, 012201 (2002).
- 16) P. Flubacher, A. J. Leadbetter, J. A. Morrison and B. P. Stoicheff, J. Phys. Chem. Solids **12**, 53 (1959).
- 17) N. Bilir and W. A. Phillips, Philos. Mag. **32**, 113 (1975).
- 18) P. Richet, D. Ligny and E. F. Westrum Jr., J. Non-Cryst. Solids **315**, 20 (2003).
- 19) K. Shinozaki, T. Honma and T. Komatsu, Mater. Res. Bull. **46**, 922 (2011).
- 20) G. D'Angelo, G. Carini, C. Crupi, M. Koza, G. Toripodo and C. Vasi, Phys. Rev. B **79**, 014206 (2009).

- 21) A. I. Chumakov, G. Monaco, A. Fontana, A. Bosak, R.P. Hermann, D. Bessas, B. Wehinger, W. A. Crichton, M. Krisch, R. Rüffer, G. Baldi, G. Carini Jr., G. Carini, G. D'Angelo, E. Gilioli, L. Dubrovinsky, R. keding and Y. Z. Yue, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 025502 (2014).
- 22) B. Mantisi, S. Adichtchev, S. Sirotkin, L. Rafaelly, L. Wondraczek, H. Behrens, C. Marcenat, N. V. Surovtsev, A. Pillonnet, E. Duval, B. Champagnon and A. Mermet, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 025402 (2010).
- 23) G. Carini Jr., G. Carini, G. D'Angelo, G. Toripodo, G. D. Marco, C. Vasi and E. Gilioli, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 245502 (2013).

第5章

ボソンピークと物理特性との関係

本章前半では、アルカリ・アルカリ土類シリケートガラスにおいてラマン散乱のボソンピークと物理特性との関係を論じる。ボソンピークの起源はガラス中の音響フォノンライクな振動モードであり、実験的にも音響フォノンに関わる物理特性とボソンピークとが比較されている。^{1,2)} 例えば $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスでは、ボソンピークの極大波数 ω_{BP} (cm^{-1}) と弾性率 G (GPa) との間に線形関係が確認されている (Fig. 5-1)。^{3,4)} しかし、他の酸化物組成において ω_{BP} と G との関係を調査した例は非常に少なく、本研究ではアルカリ・アルカリ土類シリケートガラス組成に関して ω_{BP} と G との相関を考察した。また第3章で ω_{BP} とアルカリ (土類) 金属イオンのサイズとの関連を示唆したが、本章ではガラス構成元素のサイズを反映する平均原子容 V_{M} ($\text{\AA}^3 \text{ g-atom}^{-1}$) を導入し、 ω_{BP} と V_{M} との間に強い相関が成立することを示す。章の後半では、網目構成元素 (ネットワーク種) がシリケートと異なるボレート、カルコゲナイドガラスのボソンピークデータを加味し、 ω_{BP} と G 、 V_{M} との関係を再検証する。さらにボソンピークの相関長 D (\AA) に着目し、アルカリ・アルカリ土類シリケートガラスでは ω_{BP} の組成依存性において D の寄与が重要であることを指摘する。また相関長の組成依存性から、ボソンピークとガラス構造との関係を議論する。

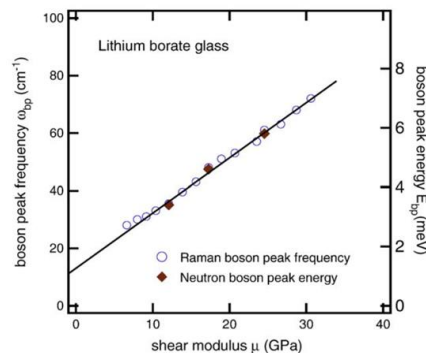


Fig. 4. The correlation between the boson peak frequency and the shear modulus.

Fig. 5-1. Reported correlation between boson peak position and shear modulus in $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system.³⁾

第5章 ボソンピークと物理特性との関係

5-1. シリケートガラスにおけるボソンピークと物理特性

5-1-1. ボソンピークと弾性率との関係

Table. 5-1 にアルカリ・アルカリ土類シリケートガラス [R_2O 、 $R'O-SiO_2$ (R : Li, Na, K, R' : Ca, Sr, Ba)、 $Li_2O-K_2O-SiO_2$] における諸物性値を示す。 G の値は参考文献より引用あるいは Makishima および Huggins の式から算出した(第2章 2-3 参照)。⁴⁻¹⁹⁾

Table 5-1. Glass composition, frequency at the maximum of the boson peak, ω_{BP} , shear modulus, G , density, ρ , mean atomic volume, V_M , transverse sound velocity, v_t and correlation length, D . The values of ω_{BP} in silicate compositions except SiO_2 and $30Li_2O$ -, $30CaO-70B_2O_3$, and ρ in $SrO-SiO_2$ system are obtained from our study. The other values are cited from references. ⁴⁻¹⁹⁾ N_A is Avogadro's constant.

Composition	ω_{BP} (cm ⁻¹)	G (GPa)	V_M (Å ³ g-atom ⁻¹ N_A ⁻¹)	$10^{-3}\rho$ (kg m ⁻³)	v_t (m s ⁻¹)	D (Å)
20Li ₂ O-80SiO ₂	69.6	31.64 ^f	13.1	2.281 ^f	3724 ^f	17.8
28Li ₂ O-78SiO ₂	74.3	32.14 ^f	12.3	2.323 ^f	3720 ^f	16.7
30Li ₂ O-70SiO ₂	77.8	32.18 ^f	12.1	2.332 ^f	3715 ^f	15.9
35Li ₂ O-65SiO ₂	79.5	32.71 ^f	11.6	2.361 ^f	3722 ^f	15.6
38Li ₂ O-62SiO ₂	86.3	34.3 ^g	11.3	2.38 ^p	3800 ^{g-p}	14.7
10Na ₂ O-90SiO ₂	51.6	27.68 ^f	14.6	2.288 ^f	3478 ^f	22.5
20Na ₂ O-80SiO ₂	64.0	25.18 ^f	14	2.382 ^f	3251 ^f	16.9
30Na ₂ O-70SiO ₂	54.5	23.8 ^f	13.6	2.475 ^f	3101 ^f	19.0
40Na ₂ O-60SiO ₂	59.3	22.58 ^f	13.4	2.521 ^f	2993 ^f	16.8
15K ₂ O-85SiO ₂	51.2	21.62 ^f	15.4	2.336 ^f	3042 ^f	19.8
20K ₂ O-80SiO ₂	52.2	19.75 ^f	15.6	2.379 ^f	2881 ^f	18.4
25K ₂ O-75SiO ₂	42.3	18.43 ^f	15.7	2.421 ^f	2759 ^f	21.8
40CaO-60SiO ₂	65.9	34.5 ^h	13.5	2.77 ^h	3530 ^h	17.9
34SrO-66SiO ₂	56.8	27.8 ^g	14.4	3.256	2930 ^g	17.2
36SrO-54SiO ₂	56.0	27.7 ^g	14.4	3.319	2900 ^g	17.3
38SrO-62SiO ₂	57.0	27.7 ^g	14.4	3.375	2870 ^g	16.8

第5章 ボソンピークと物理特性との関係

40SrO-60SiO ₂	56.7	25.15 ^g	14.4	3.443	2840 ^g	16.7
42SrO-58SiO ₂	57.8	25.2 ^g	14.3	3.518	2810 ^g	16.2
33.3BaO-66.7SiO ₂	44.7	28 ^f	15.3	3.700 ^f	2607 ^f	19.5
40BaO-60SiO ₂	39.1	27.9 ^h	15.6	3.99 ^h	2510 ^h	21.4
25L ₂ O-5K ₂ O-70SiO ₂	68.1	31.6 ^g	12.6	2.37 ^p	3650 ^{g,p}	17.9
20LiO ₂ -10K ₂ O-70SiO ₂	63.5	30 ^g	13.3	2.39 ^p	3540 ^{g,p}	18.6
15L ₂ O-15K ₂ O-70SiO ₂	62.6	28.5 ^g	13.9	2.41 ^p	3440 ^{g,p}	18.3
10Li ₂ O-20K ₂ O-70SiO ₂	59.3	27 ^g	14.6	2.43 ^p	3340 ^{g,p}	18.8
7.5LiO ₂ -7.5K ₂ O-70SiO ₂	58.9	26.3 ^g	14.9	2.4 ^p	3290 ^{g,p}	18.6
SiO ₂	52.0 ^a	31.3 ^f	15.1	2.20 ^f	3770 ^f	24.2
6.23L ₂ O-93.77B ₂ O ₃	33 ^b	10.42 ⁱ	1.923	1.923 ⁱ	2328 ⁱ	24
18.2L ₂ O-81.8B ₂ O ₃	53 ^b	20.72 ⁱ	2.098	2.098 ⁱ	3143 ⁱ	20
24.15Li ₂ O-75.85B ₂ O ₃	63 ^b	26.70 ⁱ	2.178	2.178 ⁱ	3501 ⁱ	19
30Li ₂ O-70B ₂ O ₃	79	36 ^j	2.34	2.34 ^j	3923 ^j	17
30CaO-70B ₂ O ₃	82	34 ^j	2.50	2.5 ^j	3690 ^j	15
14LiO ₂ -86B ₂ O ₃	56.3	16.8 ^c	2.071	2.071 ^c	2851 ^c	17
14K ₂ O-86B ₂ O ₃	43.6	11.1 ^c	2.088	2.088 ^c	2301 ^c	18
14Cs ₂ O-86B ₂ O ₃	33.0	9.2 ^c	2.484	2.484 ^c	1919 ^c	19
B ₂ O ₃	28 ^b	6.646 ⁱ	1.839	1.839 ⁱ	1901 ⁱ	23
As ₂ S ₃	27 ^d	5.02 ^k	26.6	3.07 ^k	1279 ^k	16
Se	17 ^d	3.75 ^l	30.6	4.283 ^l	940 ^l	18
As ₂ Se ₃	24 ^e	6.44 ^k	28.0	4.58 ^k	1190 ^k	17
GeS ₂	22 ^e	8.50 ^m	28.0	2.78 ^m	1749 ^m	27
SiSe ₂	9 ^e	2.87 ^{n,o}	31.7	3.25 ⁿ	940 ^o	35

^aReference 5. ^bReference 4. ^cReference 6. ^dReference 7. ^eReference 8. ^fReference 9.

^gReference 10. ^hReference 11. ⁱReference 12. ^jReference 13. ^kReference 14. ^lReference 15.

^mReference 16. ⁿReference 17. ^oReference 18. ^pReference 19.

Fig. 5-2 は G と R_2O 、 $R'O$ 添加量との関係である。Fig. 5-2 から Li_2O 、 CaO 添加によって G が増加する、一方で他の R_2O 、 $R'O$ を添加すると G が減少することが分かる。 R_2O 、 $R'O-SiO_2$ ガラスの G の組成依存性は既に考察されており、 Li^+ 、 Ca^{2+} は半径が小さいため電場強度が大きく、周囲の酸素イオンを強く引きつけ G を増加させ、イオン半径が比較的大きい他のイオンを加えた場合には網目分断の効果が顕著となり G が減少すると解釈できる。^{20,21)}

R_2O –、 $R'O-SiO_2$ における ω_{BP} と G との関係を Fig. 5-3 に示す。 ω_{BP} と G とにおいて相関係数 r は 0.74 であり、正の相関がある。プロット点に関しアルカリ・アルカリ土類金属イオンの種類（アルカリ種）でまとめたグループを考慮すると、 SiO_2 のプロット点を中心に各グループが放射状に分布することが分かる。添加アルカリ種ごとに ω_{BP} と G との相関をみると、 Li_2O –、 K_2O –、 CaO –、 $BaO-SiO_2$ 系では G の増加とともに ω_{BP} が増加、それに対して Na_2O –、 $SrO-SiO_2$ 系では ω_{BP} が減少することが確認できる。すなわち、グループに分類しなければ ω_{BP} と G との正相関が存在するが、 Na_2O –、 $SrO-SiO_2$ 系に限ると正相関は成立しない。ここで、各物性値の組成依存性を Table 5-2 にまとめる。

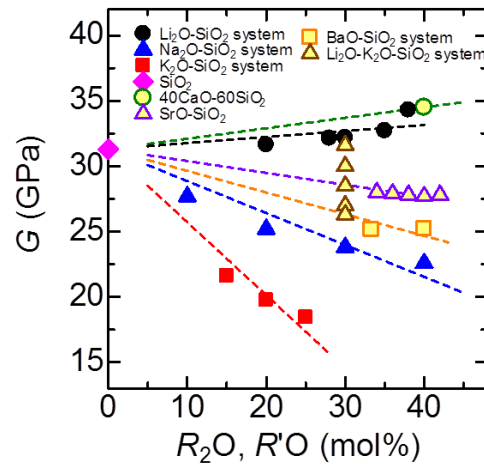


Fig. 5-2. Variation in G as a function of the amount of R_2O , $R'O$ in the alkali and alkaline-earth silicate glasses.

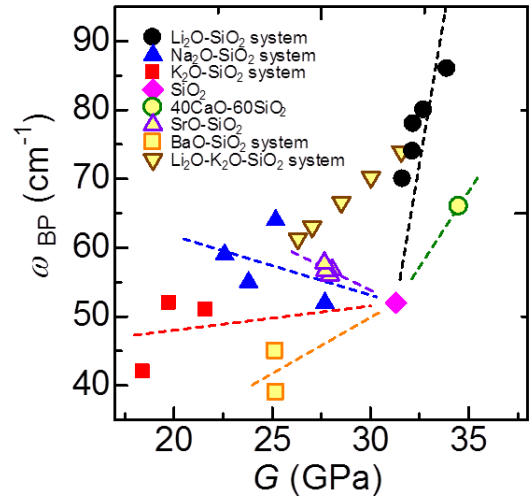


Fig. 5-3. Relationship between ω_{BP} and G in the alkali and alkaline-earth silicate glasses.

Table 5-2. Relationship between additional modifier oxides and physical properties: maximum of the boson peak, ω_{BP} , shear modulus, G , density, ρ , and mean atomic volume, V_M , transverse sound velocity, v_t and correlation length, D .

Modifier oxide	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SrO	BaO
ω_{BP} (cm ⁻¹)	up	up	down	up	up	down
G (GPa)	up	down	down	up	down	down
V_M (Å ³ g-atom ⁻¹ N_A ⁻¹)	down	down	up	down	down	up
ρ (10 ³ kg m ⁻³)	up	up	up	up	up	up
v_t (m s ⁻¹)	little change	down	down	down	down	down
D (Å)	down	down	down	down	down	down

5-1-2. ボソンピークと平均原子容との関係

第3章では ω_{BP} の値が R^+ 、 R'^{2+} のイオン半径に依存することを指摘した。そこで、 ω_{BP} は R^+ 、 R'^{2+} のイオン半径を反映した物理量と良い相関を持つと考え、以下の式で定義され、原子あたりの体積を表す V_M に着目した。^{22,23)}

$$V_M = \frac{M}{\rho N N_A}. \quad (5-1)$$

M は化学式の分子量、 N は化学式に含まれる原子数、 N_A はアボガドロ定数である。Fig. 5-4 は V_M の R_2O 、 RO 添加量依存性であり、小さなイオンである Li^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 添加によって V_M が減少すること、大きなイオンである K^+ 、 Ba^{2+} 添加によって V_M が増加する傾向が確認できる。同一の R_2O 、 $R'O$ 添加量においても、 V_M の大きさは R_2O –、 $R'O$ – SiO_2 系のそれぞれで、 $Li_2O < Na_2O < K_2O-SiO_2$ 、 $CaO < SrO < BaO-SiO_2$ であり、アルカリ種の半径を反映すると考えられる。 V_M の組成依存性から推測されるアルカリ種導入における V_M とガラス構造との対応を Fig. 5-5 に示す。Fig. 5-5 中に記載した Li と K のイオン半径の値は参考文献を参考にした。^{20,24)} なお Takahashi らはガラス中に Cristobalite 型の $-Si-O-Si-$ 結合からなる籠を仮定し、 R_2O-SiO_2 系ガラスにおいて比較的小さい Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ イオンは籠の内部に収まり、とくに K^+ イオンは籠の内部と同定度のサイズ、大きい Rb^+ 、 Cs^+ は収まるために籠を伸長させる必要があるとし、 V_M の組成依存性を解釈している。²³⁾

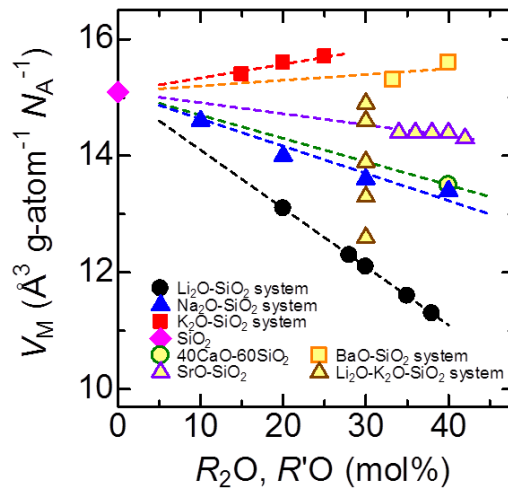


Fig. 5-4. Variation in V_M as a function of the amount of R_2O , $R'O$ in the alkali and alkaline-earth silicate glasses.

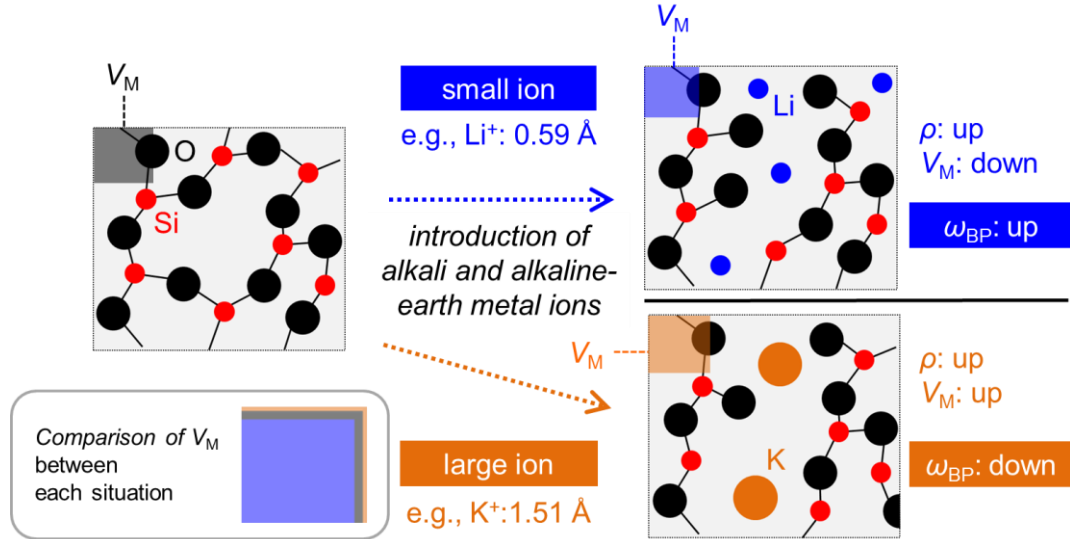


Fig. 5-5. Relation between V_M and introduction of alkali and alkaline-earth ions in the silica network. Information on ionic radius and ion coordination is cited from the references.^{20,24)} The ion in the figure is not reflected on actual size.

Fig. 5-6 に ω_{BP} と V_M との関係を示す。Fig. 5-6 から ω_{BP} と V_M との間には明確な負相関（相関係数：-0.94）が存在することが分かり、最小二乗法によるフィッティングから $\omega_{BP} = 182(\pm 9) - 8.7(\pm 0.6) V_M$ の関係を得た。よって ω_{BP} は、 G よりも V_M と強い相関にある。

(5-1) 式の通り V_M は ρ と関連するため、参考として Fig. 5-7、Fig. 5-8 に ρ の R_2O 、 $R'O$ 添加量依存性および ω_{BP} との関係を示す。Fig. 5-7 にて ρ は R_2O 、 $R'O$ 添加によって増大し、これはアルカリ金属イオン (R^+) やアルカリ土類金属イオン (R'^{2+}) が $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 網目構造のすき間に入り込むため、ガラスの体積をほとんど変化させないためである。²⁵⁾ また R'^{2+} の方が R^+ も質量が重いため、同一の添加量ならば $R_2O-\text{SiO}_2$ よりも $R'O-\text{SiO}_2$ の ρ は大きい。Fig. 5-8 において ρ の増加に対して Li_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 $\text{SrO}-\text{SiO}_2$ 系で ω_{BP} は増加、一方 K_2O 、 $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系で ω_{BP} は減少しており、 ρ と ω_{BP} との間に相関は弱い (r : -0.46)。

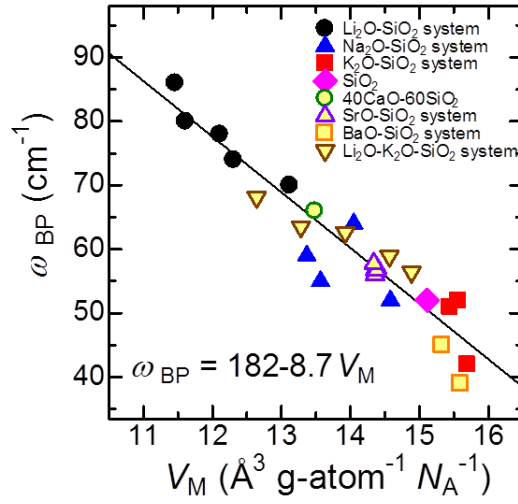


Fig. 5-6. Relationship between ω_{BP} and V_M in the alkali and alkaline-earth silicate glasses.

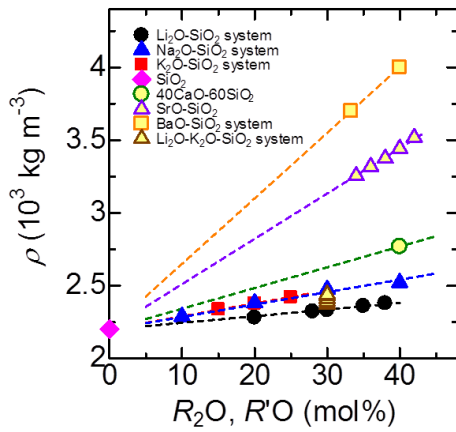


Fig. 5-7. Variation in ρ as a function of the amount of $R_2\text{O}$, $R'\text{O}$ in the alkali and alkaline-earth silicate glasses.

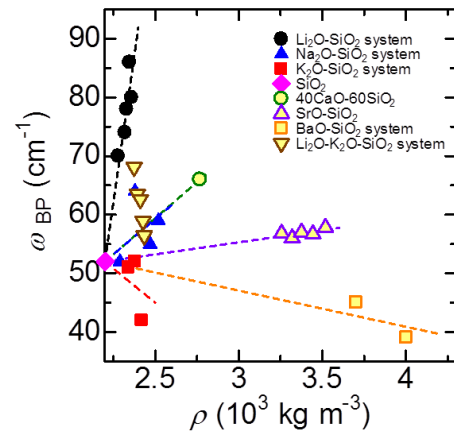


Fig. 5-8. Relationship between ω_{BP} and ρ in the alkali and alkaline-earth silicate glasses.

5-2. 種々のガラス系におけるボソンピークと諸物性との関係

5-2-1. ボレートガラス^{26,27)}

ボレートガラスの構造に関し説明する。ボレートガラスはホウ素と酸素からなるネットワークを有し、シリケートガラスではケイ素が酸素に対し常に4配位をとるのに対し、ホウ素は3あるいは4配位を形成する。 B_2O_3 に R_2O を添加すると、ホウ素の配位数は3から4へ変化する。この配位数の変化は物理特性にも影響し、 $R_2O-B_2O_3$ ガラスにおいては R_2O 添加により4配位ホウ素が増加すると、3次元的な構造が生じるため T_g が増加することが知られている。このような T_g の組成依存性は、 R_2O が加わると T_g が減少するシリケート系 R_2O-SiO_2 系と異なる。本研究では扱わない組成領域ではあるが、 R_2O が30 mol%を越えると非架橋酸素とともに再び3配位が発生し、この現象はホウ酸異常と呼ばれている。Fig. 5-9に $R_2O-B_2O_3$ ガラスの構造について模式図を示す。

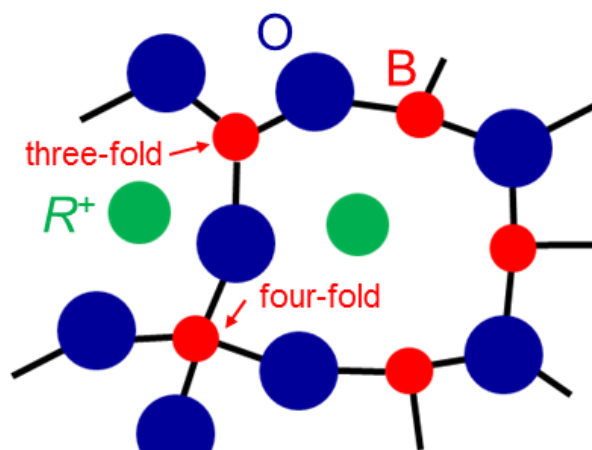


Fig. 5-9. Schematic image of atomic structure in alkali borate glass.^{26,27)}

5-2-2. ボソンピークと弾性率、平均原子容、密度との関係

Table. 5-1 にボレートおよびカルコゲナイドガラスにおける諸物性値を示す。30Li₂O-70B₂O₃ および 30CaO-70B₂O₃ ガラスの ω_{BP} 以外の物性値は参考文献より引用した。⁴⁻¹⁹⁾ アルカリ・アルカリ土類シリケートガラス、ボレートガラスおよびカルコゲナイドガラスにおける ω_{BP} と G との関係を Fig. 5-10 に示す。 ω_{BP} と G との間には、シリケートのみの場合よりも強い相関が確認された ($r: 0.92$)。酸化物ガラスでは、一般的に陽／陰イオン間の結合エネルギーが 500 kJ mol⁻¹ 以上の酸化物が三次元的な網目を形成している。28,29) 一方でカルコゲナイドガラスは原子間の結合エネルギーが比較的小さく (200–400 kJ mol⁻¹)、また van der Waals 力で結びついた鎖／層状構造を有するため、酸化物より弾性率が小さい。²⁸⁾

Fig. 5-11 は ω_{BP} と V_M との関係であり、各ネットワーク種で ω_{BP} と V_M との間に負の相関が確認できる (ボレート $r: -0.85$ 、カルコゲナイド $r: -0.97$)。カルコゲナイドガラスの V_M が、シリケート、ボレート系と比較して大きい、これは網目を形成する陰イオンの大きさに起因すると考えられる。カルコゲナイドガラスを構成する陰イオン S²⁻ や Se²⁻ の半径はそれぞれ 1.84 Å、1.98 Å であり、これらの値はボレート、シリケートガラス中の O²⁻ のイオン半径 1.35 Å よりも大きい。²⁴⁾ また ω_{BP} と ρ との関係に関しては (Fig. 5-12)、シリケートガラスのみの場合と同様 (Fig. 5-8)、 ω_{BP} - ρ 間の相関は弱い ($r: -0.41$)。

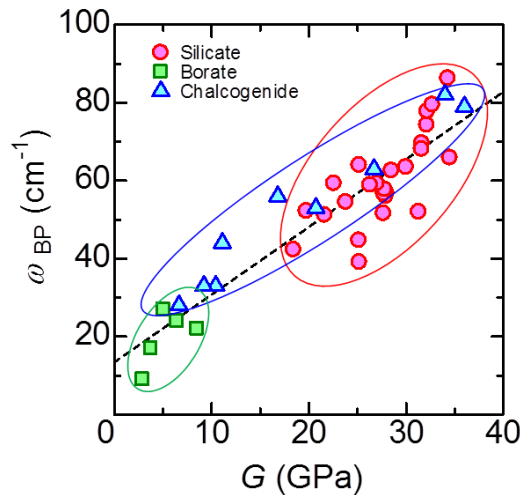


Fig. 5-10. Relationship between ω_{BP} and G in the silicate, borate and chalcogenide glasses.

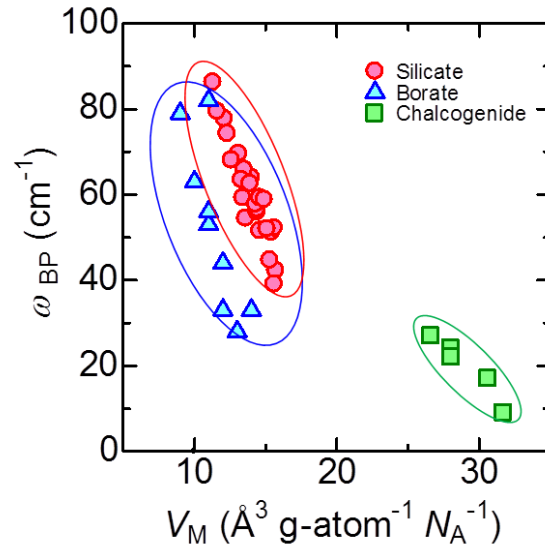


Fig. 5-11. Relationship between ω_{BP} and V_M in the silicate, borate and chalcogenide glasses.

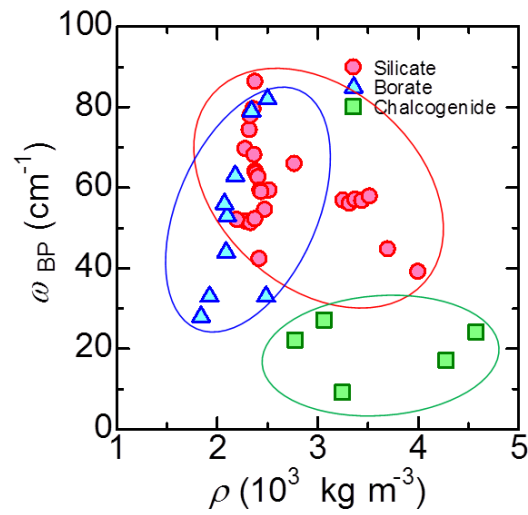


Fig. 5-12. Relationship between ω_{BP} and ρ in the silicate, borate and chalcogenide glasses.

5-3. ボソンピークの相関長に関する考察

5-3-1. ボソンピークの相関長

ボソンピークの D は ω_{BP} と v_t を用いて次式で定義される。^{2,36)}

$$D = \frac{v_t}{c\omega_{BP}}. \quad (5-2)$$

c (m s^{-1}) は光速である。 D の物理的な解釈には諸説あるが、 D が (i) ナノ弾性領域のサイズ、(ii) フォノンの局在波長に相当すると考える二つのモデルに大別される。Duval らは金属準結晶において、分散関係に現れる光学モードの波長と準結晶中の正二十面体のサイズが、(5-2) 式の ω_{BP} と D に対応することを確認し、ボソンピークにも (5-2) 式を適用できるとした。³⁶⁾ 彼らのモデルでは、ガラス中で大きさが D と一致するナノ弾性領域が存在すると仮定し、その領域がボソンピークを生み、またガラス中では光学フォノンと音響フォノンが混ざり合うことも提案されている。³⁶⁾ D がフォノンの局在化と関連するとのモデルは Elliott により説明されており、フォノンがガラス構造の無秩序性によって強く散乱され、空間的に局在される波長を D とする。²⁾ フォノンの局在化を表す場合に、(5-2) 式は Ioffe-legal limit と呼ばれる。^{1,2)} 実験的には非弾性 X 線散乱から得られる音響振動の減衰定数と、ラマン・非弾性中性子散乱スペクトルから分かる ω_{BP} とを組み合わせることで、いくつかのガラス組成で D と ω_{BP} との相関が示されている。³⁷⁾ しかし、Ioffe-legal limit から予想される局在フォノンのエネルギーは ω_{BP} よりも高エネルギーであるとの異論もある。³⁸⁾ また種々のガラスにおいて D の値は $10 - 20 \text{ \AA}$ 程度となることが知られ、この値が中性子散乱を用いて観測された構造因子から推定されるガラスの中距離秩序の大きさに相当するため、 D はガラスの中距離秩序のサイズと一致するとの見方もある。^{39,40)} SiO_2 組成ではガラス中の SiO_4 四面体からなるリング構造が中距離秩序に関連するとの説もあるが、その他のガラス組成においては中距離秩序とガラス構造との議論は少ない。⁴⁰⁾ 5-3 節では、はじめに ω_{BP} は v_t との関連を述べ、その後 D の組成依存性、 D とガラス構造の関係を議論する。

5-3-2. シリケートガラスにおけるボソンピークと横波音速との関係

Table 5-1 に各種ガラス組成の v_t の値、Fig. 5-13 にアルカリ・アルカリ土類シリケートガラスにおける v_t と R_2O 、 $R'O$ 添加量との関係を示す。 Li_2O 添加では v_t の変化は非常に小さいが、他の R_2O 、 $R'O$ 添加では v_t が減少することが分かる。Fig. 5-14 は ω_{BP} と v_t との関係であり、両者の間に正相関が確認できる ($r: 0.78$)。またプロット点をアルカリ種ごとグループにまとめると、各グループが SiO_2 を取り囲むように配置しており、これは ω_{BP} と G との間にも見られた傾向である (Fig. 5-2)。 v_t と G 、 ρ との間には第2章 (2-7) 式の関係が存在し、さらに R_2O 、 $R'O$ 添加により ρ は増加するのみである (Fig. 5-7)。そのため、 G と v_t の R_2O 、 $R'O$ 添加量依存性は互いに類似すると考えられる (Fig. 5-2, Fig. 5-14, Table 5-2)。なおアルカリ・アルカリシリケートガラスの比熱ボソンピークに関して、Richet は比熱ボソンピークの位置 T_{BP} (K) と V_t との相関を考察し、 $T_{BP}-V_t$ の各プロット点で各アルカリ種のグループは SiO_2 を放射状に囲むこと示している。⁴¹⁾ 第3章で述べた ω_{BP} と T_{BP} との比例関係からも、上記のような $T_{BP}-V_t$ と $\omega_{BP}-V_t$ のプロット点配置の類似性は予想できる。

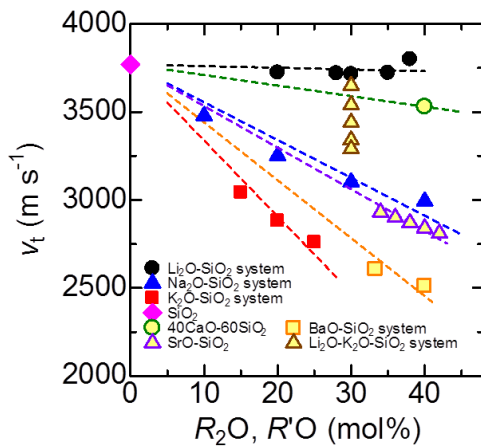


Fig. 5-13. Variation in v_t as a function of the amount of R_2O , $R'O$ in the alkali and alkaline-earth silicate glasses.

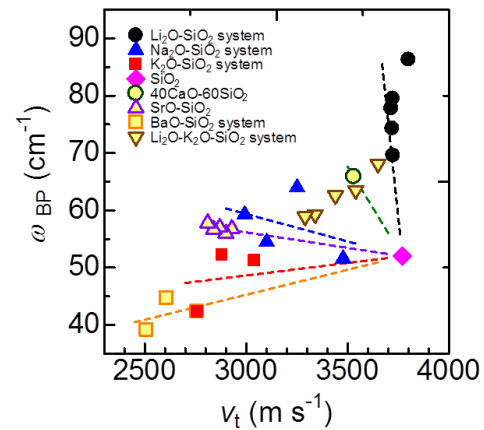


Fig. 5-14 Relationship between ω_{BP} and v_t in the alkali and alkaline-earth silicate glasses.

5-3-3. 種々のネットワーク種における相関長の組成依存性

Fig. 5-15 にシリケート、ボレートおよびカルコゲナイドガラスにおける ω_{BP} と ν_t との関係を示す。 ω_{BP} と G との関係と類似しており、 ω_{BP} と ν_t との間に強い正相関が見て取れる ($r: 0.93$)。ここで (5-2) 式から分かるように、Fig. 5-15 の $\omega_{BP}-\nu_t$ プロットにおいて各組成のプロット点と原点を結ぶ傾きは D の逆数となる。よって種々のネットワーク種では ω_{BP} と ν_t とが一つの相関で表現できるため、相関長のネットワーク種への依存性は小さいと考えられる。 D を算出すると、シリケートとボレートにおいて D は $15 \text{ \AA} - 24 \text{ \AA}$ 、カルコゲナイドでは $17 \text{ \AA} - 35 \text{ \AA}$ となった (Table 5-1)。 ω_{BP} と ν_t の値が酸化物であるシリケートとボレートがカルコゲナイドを上回るのと比較して (Fig. 5-15)、 D はネットワーク種に依存せず同程度の値をとり得る。したがって、 D の組成依存性が ν_t と比較して小さいために、ネットワーク種をまとめて扱った場合に ω_{BP} と ν_t との間に正の相関が成立したと解釈できる。

Hong らは多くの有機系ガラスで ω_{BP} や ν_t の値をまとめており、参考として Fig. 5-15 にそれら有機系ガラスのデータ (Table 5-3) も示す。⁷⁾ 有機系ガラスでも相関長は $14 \text{ \AA} - 34 \text{ \AA}$ であり、酸化物、カルコゲナイドと値が大きく異なるわけではなく、一方で ω_{BP} や ν_t の値は酸化物ガラスよりも小さい傾向にある。⁷⁾

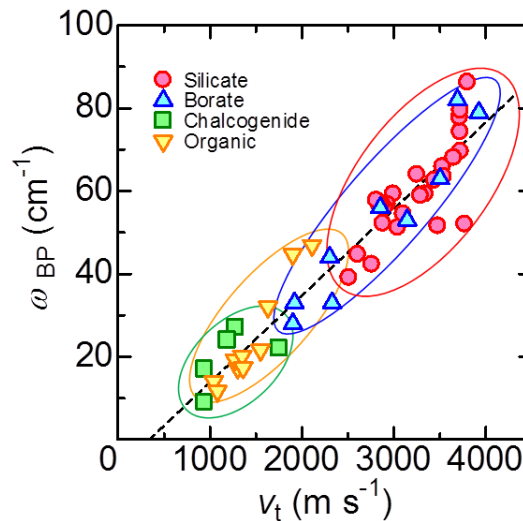


Fig. 5-15 Relationship between ω_{BP} and ν_t in the silicate, borate, chalcogenide and organic glasses.

Table 5-3. Glass composition, frequency at the maximum of the boson peak, ω_{BP} , transverse sound velocity, v_t and correlation length, D in organic glasses. All data were obtained from the reference.⁷⁾

Comosition	ω_{BP} (cm ⁻¹)	v_t (m s ⁻¹)	D (Å)
Glycerol	44.7	1900	14.2
Dipropylene glycol	26.5	1410	17.7
Salol	14.0	1040	24.8
Dibutyl phthalate	20.0	880	14.7
Orthoterphenyl	17.3	1300	25.0
Cumen	19.3	1270	21.9
Ca _{0.4} K _{0.6} (NO ₃) _{1.4}	32.0	1630	17.0
Sorbitol	46.9	2110	15.0
Polyisobutylene	21.6	1550	23.9
Polyisoprene)	20.2	1350	22.3
Polystyrene	17.3	1360	26.2
Poly methyl phenyl siloxane	13.0	1310	33.6
Polycarbonate	11.7	1080	30.9

5-3-4. シリケートガラスにおける相関長の組成依存性

Fig. 5-16 に R_2O –、 $R'O$ – SiO_2 ガラスにおける D の R_2O 、 $R'O$ 添加量依存性を示す。アルカリ種に関わらず、 R_2O 、 $R'O$ 添加によって D が減少することが分かる。 K_2O –、 Na_2O – SiO_2 系において R_2O 添加量が 20 mol% までの領域で D が落ち込み、さらに K_2O 、 Na_2O 添加量がそれぞれ 25 mol%、30 mol% になると D が増加することが確認できる。 K_2O –、 Na_2O – SiO_2 系では R_2O 添加量がそれぞれ 15 mol%、20 mol% までは、 SiO_2 と R_2O との不混和領域とされており、 R_2O 添加量が 20 mol% 以下の領域ではガラス中の相分離が ω_{BP} に影響した可能性が示唆される。^{42,43)} $33.3Li_2O$ – $66.7SiO_2$ ガラスでは、ガラス中に発生する相分離による ω_{BP} の減少が認められている。⁴⁴⁾

ここまですとまとめると、 R_2O 、 $R'O$ 添加によって v_t 、 D が減少することが分かった。(5-2) 式から、 v_t 、 D の減少はそれぞれ、 ω_{BP} の減少、増加をもたらす。すなわち Li_2O –、 CaO –、 Na_2O 、 SrO – SiO_2 系での、 R_2O 、 $R'O$ 添加による ω_{BP} の増加は、 ω_{BP} に対する D の変化が顕著であることを意味する。

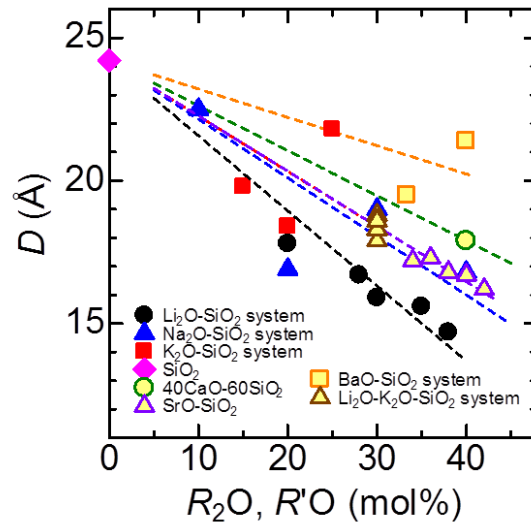


Fig. 5-16 Variation in D as a function of the amount of R_2O , $R'O$ in the alkali and alkaline-earth silicate glasses.

次に D とガラス構造との関連を考察する。特定の組成に関しては D とガラス構造との関係が実験・計算により提案されている。例えば Greaves らは中性子散乱を用いて、ゼオライト結晶 ($\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}$) において α -cage、 β -cage と呼ばれるリング構造に由来する振動モードが、同組成のアモルファス化固体にも出現することを確認し、それらの振動とリングサイズがボソンピークと D に対応することを提案した。⁴⁵⁾ また Uchino らは量子化学計算によって、 SiO_2 ガラスでは Si-O-Si -リングの局所振動モードがボソンピークに相当することを示した。³⁴⁾ 第3章 3-3-1 で述べたが、Uchino らは有機ガラスである Glycerol の振動モードを解析しており、Glycerol 分子3個のリング構造による局在モードがボソンピークに相当することも提案している。³⁵⁾ これらの報告を参考に、本研究ではボソンピークがリング構造により発現すると仮定し以下議論する。

R_2O 、 $\text{R}'\text{O-SiO}_2$ ガラスでは、 R_2O 、 $\text{R}'\text{O}$ 導入にともなう網目分断による Si-O-Si -リングサイズの増大が知られている。⁴⁶⁾ Uchino らによれば、 Si-O-Si -リングサイズが D に相当し、リングサイズが増大するほど D が大きく ω_{BP} が減少する。よって Si-O-Si -リングのみがボソンピークに寄与するならば、 R_2O 、 $\text{R}'\text{O}$ 添加にともない D が大きくなることが予想される。しかし、本結果では R_2O 、 $\text{R}'\text{O}$ 添加によって D は減少する (Fig. 5-16)。すなわち Si-O-Si -リングサイズの変化から D の組成依存性を説明できない。ここで Pedone らは分子動力学シミュレーションを用いて、 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 系で Li_2O 導入により Li と Si、O からなるリングが縮小することが示した。²⁰⁾ また中性子・X線散乱とリバースモンテカルロ法によって、 MgO-SiO_2 系ガラスにおいて MgO 添加とともに Si、Mg、O $[-\text{Si}(\text{Mg})-\text{O}-\text{Si}(\text{Mg})-]$ からなる小さなリングの割合が増加することが明らかになっている。⁴⁷⁾ そこで本研究ではアルカリ種と非架橋酸素を含む網目、すなわち R-O-Si- 網目が形成するリングサイズが D に相当することを提案する。Fig. 5-17 は Si-O-Si -リング、または $\text{Si}(\text{R}, \text{R}')-\text{O}-\text{Si}(\text{R}, \text{R}')$ -リングと相関長との関係を示す模式図である。Uchino らによれば SiO_2 ガラス中では SiO_4 四面体が形成する 4-6 員環構造がボソンピークである $40\text{--}90\text{ cm}^{-1}$ の振動モードを発現させ、それら員環構造の円周の長さは $10\text{--}20\text{ \AA}$ である。³⁴⁾ この値は今回得られた SiO_2 、 $\text{R}_2\text{O-}$ 、 $\text{R}'\text{O-SiO}_2$ ガラスの D と同程度であるため (Fig. 5-16)、 D 程度の長さの円周を有するリングがガラス中に存在すること、またそのリングがボソンピークを生むと期待できる。Fig. 5-17 でもリングの周の長さを D としている。アルカリ種は Si-O-Si -リングの中に位置し、かつ Si の配位数である 4 以上の配位数をとるため、アルカリ種導入により小さな $\text{Si}(\text{R})-\text{O}-\text{Si}(\text{R})$ -リングの割合は増加する。^{21,48,49)} 以上のように、Fig. 5-17 のモデルでは R_2O 、 $\text{R}'\text{O}$ 添加による D の減少を説明できる。

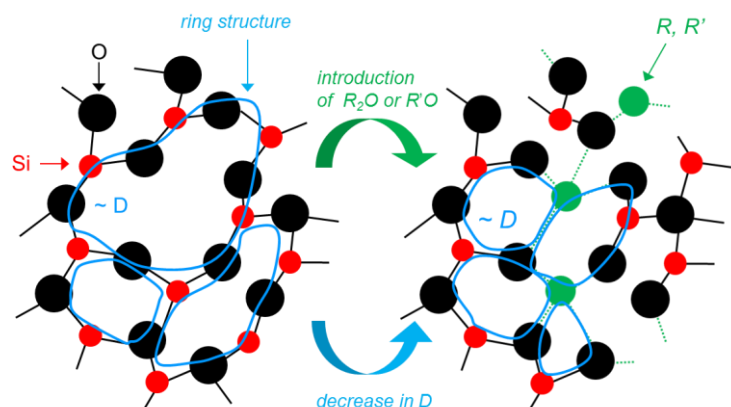


Fig. 5-17 Schematic image of ring structure with the correlation length of boson peak in alkali and alkaline-earth silicate glasses.

5-4. ボソンピークによる局所構造評価

ここまでの議論では、 ω_{BP} と G との間には確かに正の相関が存在するが、 Na_2O – SrO – SiO_2 系に限定した場合には ω_{BP} と G とは負相関にあること、さらに同一のネットワーク種に限れば ω_{BP} と V_M とは強い負の相関が成立することを示した。とくにこの負相関を指摘した例は、我々の知る限り本研究が初である。ここで、 V_M はその逆数が体積あたりの原子数に相当することから、ボソンピークはガラス中の原子の充填・空隙構造に敏感であると考えられる。よって、ラマン散乱分光法が非破壊かつ局所領域の測定であることを加味すると、ボソンピークから非破壊で原子の充填・空隙構造に関する情報が取得できると考えられる。例えば、第1章で述べた現在評価が難しいとされる、化学強化ガラス表面近傍における交換イオンの空間均一性の評価に上記のボソンピークによる非破壊評価が有効であると期待できる。化学強化ガラスの圧縮応力層における、化学処理前後のイオンの数の違いだけでなく、ガラス中における局所的なイオン交換の程度を反映すると予想できる。

本章では酸化物、カルコゲナイド、有機物で実験データをもとに D について考察し、 ν_t と比較し D はガラスネットワークの種類の依存性が小さいことも示した。とくにアルカリ・アルカリ土類シリケートガラスでは、アルカリ種添加にともなう D の減少を見出し、 D とリング構造のサイズが対応することを提案した。また SiO_2 ガラスではリング構造サイズとガラス中の空隙構造との関係が示されており、 D から空隙構造に関する知見が得られる可能性もある。⁵⁰⁾

5-5. 小括

アルカリ・アルカリ土類シリケート、ボレートガラス、カルコゲナイドガラスにおいてボソンピークと弾性率などの物理特性との関係を考察し、以下の知見が得られた。

(i) ω_{BP} と G (または ν_t) とは正の相関が存在し、さらに種々のネットワーク種を考慮するとより強い正相関が存在する。ただし $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ または SrO-SiO_2 系に限ると、 ω_{BP} - G (また ν_t) 間に正相関は成り立たない。

(ii) ネットワーク種ごとに ω_{BP} と V_M との間に強い負相関が成立する。 V_M と相関をもつことから、 ω_{BP} はアルカリ・アルカリ土類金属イオンの半径と密接な関係にあることが示唆される。

(iii) $R_2\text{O}$ 、 $R'\text{O-SiO}_2$ ガラスでは、 $R_2\text{O}$ 、 $R'\text{O-SiO}_2$ 添加にともない D が減少することを見出した。 D の減少は ω_{BP} を増加させ、この効果のために ω_{BP} - G プロットでは ω_{BP} - G 間の正相関が弱まり、各アルカリ種のグループが SiO_2 のプロット点を取り囲む特徴が観察される。また D の組成依存性から、 $-\text{Si}(R, R')\text{-O-Si}(R, R')\text{-}$ リングの大きさが D に相当することを提案した。

とくに ω_{BP} が V_M と良い相関をもつことから、ボソンピークを用いることで、ガラスの充填・空隙構造に関する情報が非破壊かつ局所的に評価できることが期待される。そのような評価手法は、例えば化学強化ガラス材料の開発・製造プロセスで有益であると考えられる。

5-6. 参考文献

- 1) H. Shintani and H. Tanaka, Nat. Mater. **7**, 870 (2008).
- 2) S. R. Elliott, Europhys. Lett. **19**, 201 (1992).
- 3) S. Kojima, Y. Matsuda, Y. Fukawa, M. Kawashima, Y. Moriya, T. Yamada, O. Yamamuro and M. Kodama, J. Non-Cryst. Solids **356**, 2524 (2010).
- 4) S. Kojima and M. Kodama, Physica B **263**, 336 (1999).
- 5) V. K. Malinovsky and A. P. Sokolov, Solid State Commun. **57**, 757 (1986).
- 6) G. D'Angelo, G. Carini, C. Crupi, M. Koza, G. Toripodo and C. Vasi, Phys. Rev. B **79**, 014206 (2009).
- 7) L. Hong, P. D. Gujrati, V. N. Novikov and A. P. Sokolov, J. Chem. Phys. **131**, 194511 (2009).
- 8) V. N. Novikov and A. P. Sokolov, Solid State Commun. **77**, 243 (1991).
- 9) N. P. Bansal and R. H. Doremus, *Handbook of Glass Properties*, Academic press, San Diego, CA (1986).
- 10) A. Makishima and J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst Solids **17**, 147 (1975).
- 11) S. Inaba, S. Todaka, Y. Ohta and K. Morinaga, J. Japan Inst. Metals **64**, 177 (2000).
- 12) M. Kodama, T. Matsushita and S. Kojima, Jpn. J. Appl. Phys. **34** 2570 (1995).
- 13) O. V. Mazurin, M. V. Streltsina and T. P. Shvaiko-shvaikovskaya, *Handbook of glass data*, Elsevier (1991).
- 14) H. Kaga, S. Kashida and S. Umehara, J. Phys. Soc. Jpn. **44**, 1208 (1978).
- 15) S. Etienne, G. Guenin and J. Perez, J. Phys. D: Appl. Phys. **12**, 2189 (1979).
- 16) N. D. Savchenko, T. N. Shchurova, A. B. Kondrat and V. M. Mitsa, AIP Conf. Proc. **963**, 1363 (2007).
- 17) B. W. Johnson, S. Susman, J. Macmillan and K. J. Volin, Mat. Res. Bull. **21**, 41 (1986).
- 18) M. Zanatta, A. Fontana, A. Orecchini, C. Petrillo and F. Sacchetti, J. Phys. Chem. Lett. **4**, 1143 (2013).
- 19) M. L. Huggins and K. H. Sun, J. Am. Ceram. Soc. **26**, 4 (1943).
- 20) A. Pedone, G. Malavasi, A. N. Cormack, U. Segre and M. C. Menziani, Chem. Mater. **17**, 3144 (2007).
- 21) A. Pedone, J. Phys. Chem. C **113**, 20773 (2009).

- 22) N. Soga, H. Yamanaka, C. Hisamoto and M. Kunugi, *J. Non-Cryst. Solids* **22**, 67 (1976).
- 23) K. Takahashi and A. Osaka, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **91**, 116 (1983).
- 24) R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- 25) 作花済夫、伊藤節郎、幸塚広光、肥塚隆保、田部勢津久、平尾一之、由水常雄、和田正道 (2007) 『ガラスの百科事典』、朝倉書店、pp.620-621.
- 26) G. N. Greaves and S. Sen, *Adv. Phys.* **56**, 1 (2007).
- 27) J. C. Mauro, P. K. Gupta and R. J. Loucks, *J. Chem. Phys.* **130**, 234503 (2009).
- 28) T. Rouxel, *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 3019 (2007).
- 29) K. H. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.* **30**, 277 (1947).
- 30) 足立吟也、島田昌彦、南努 (1990) 『新無機材料学』、化学同人、pp.147-160.
- 31) S. Inaba, S. Fujino, *NEW GLASS* **23**, 46 (2008).
- 32) W. H. Wang, *Prog. Mater. Sci.* **57**, 487 (2012).
- 33) C. Chemarin and B. Champagnon, *J. Non-Cryst. Solids* **243**, 281 (1999).
- 34) T. Uchino and T. Yoko, *J. Chem. Phys.* **108**, 8130 (1998).
- 35) T. Uchino and T. Yoko, *Science* **273**, 480 (1996).
- 36) E. Duval, A. Mermet and L. Saviot, *Phys. Rev. B* **75**, 024201 (2007).
- 37) B. Rufflé, G. Guimbretière, E. Courtens, R. Vacher and G. Monaco, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 045502 (2006).
- 38) G. Ruocco, A. Matic, T. Scopigno and S. N. Yannopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 079601 (2007).
- 39) A. P. Sokolov, A. Kisliuk, M. Soltwisch and D. Quitmann **69**, 1540 (1992).
- 40) 山根正之、安井 至、和田正道、国分可紀、寺井良平、近藤 敬、小川晋永ら編 (2005) 『ガラス工学ハンドブック』第3版、朝倉書店、pp.30-32.
- 41) N. F. Richet, *J. Chem. Phys.* **136**, 034703 (2012).
- 42) A. Hodroj, P. Simon, P. Florian, M. H. Chopinet and Y. Vaills, *J. Am. Ceram. Soc.* **1** (2013).
- 43) Y. Kawamoto and M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.* **64**, 289 (1981).
- 44) K. Nakamura, Y. Takahashi, M. Osada, R. Ihara and T. Fujiwara, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **120**, 256 (2012).
- 45) G. N. Greaves, F. Meneau, O. Majérus, D. G. Jones and J. Taylor, *Science* **308**, 1299 (2005).
- 46) J. Du and I. R. Corrales, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 3255 (2006).

- 47) S. Kohara, J. Akola, H. Morita, K. Suzuya, J. K. R. Weber, M. C. Wilding and C. J. Benmore, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **108**, 14780 (2011).
- 48) S. Creux, B. B. Fabre, P. H. Gaskell, J. Non-Cryst. Solids **192&193**, 360 (1995).
- 49) F. Natrup, H. Bracht, C. Martiny, S. Murugavel and B. Roling, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 3225 (2002).
- 50) M. Ono, K. Hara, M. Fujinami and S. Ito, Appl. Phys. Lett. **101**, 164103 (2012).

第6章

総括

本研究ではラマン散乱分光法と低温比熱測定を用いてさまざまな酸化物ガラスにおけるボソンピークを観測し、ボソンピークの位置や強度に関する組成依存性、結晶化・構造緩和がボソンピークに与える影響、ボソンピークと物理特性との関係を明らかにした。以下に得られた結果を総括する。

第1章

薄く、柔軟で高強度なガラス材料の開発が近年盛んであること、それら材料の評価手法には現在破壊検査が採用されていることを述べた。さらにガラス特有の物理現象であるボソンピークに言及し、酸化物ガラスではボソンピーク研究の対象が特定のガラス組成に集中していること、およびボソンピークとガラスの諸物性との関連すると提案されていることを説明し、またガラスの評価手法としてのボソンピークの応用を検討した。

第2章

ラマン散乱、低温比熱、ボソンピークなどの本研究で扱う物理現象を説明した。またガラス作製方法や本研究で扱った実験手法を述べた。

第3章

さまざまな酸化物ガラスにおいてラマンボソンピークと比熱ボソンピークの組成依存性を確認し、それらを解析することで以下の知見を得た。

- アルカリ・アルカリ土類シリケートガラスのラマンボソンピークと比熱ボソンピークに関して、添加アルカリ種に依存してラマンボソンピークの位置や、比熱ボソンピークの位置や強度が増大または減少することを示した。
- 種々の酸化物ガラスにおいて、比熱ボソンピークの強度と位置との間に負相関を確認した。この相関はあらゆる酸化物組成に関し成立する普遍的な性質であると考えられる。
- ラマンボソンピークと比熱ボソンピークとを比較することで、比熱ボソンピークがラマンボソンピークに由来することを実験的に確認した。

第4章

Fresnoite 組成を対象とし、ガラスおよび結晶化・構造緩和させた試料の低温過剰比熱を測定し、それらを詳細に考察し以下の知見を得た。

- Fresnoite 組成において、ガラスと結晶における低温過剰比熱の強度や位置の差が非常に小さいことを見出し、これより Fresnoite 組成ではガラスと結晶との過剰 VDOS も類似すると期待できる。
- ガラス転移温度以下の熱処理により構造緩和させた試料に関して低温比熱測定を実施し、比熱ボソンピークの強度と位置は熱処理温度に依存することを見出した。また比熱ボソンピークの変化をエネルギーランドスケープと対応付けて議論した。

第5章

シリケートガラス、ボレートガラス、カルコゲナイドガラスにおいてボソンピークと弾性率などの物理特性との関係を考察し、以下の知見が得られた。

- シリケートガラスのみ、および種々のネットワーク系を対象とした場合のいずれでもボソンピークの位置と弾性率とは正の相関にある。ただし、特定の組成に限った場合には、正相関は成立しない。
- 同一のネットワーク種において、ボソンピークと平均原子容との間に成立する強い負の相関を発見した。よってボソンピークを理解する上で平均原子容が重要な指標となることが期待できる。
- アルカリ・アルカリ土類シリケートガラスでは、アルカリ種添加にともないボソンピークの相関長が減少することを見出した。相関長の減少はボソンピークの位置を増大させ、この効果のためにシリケートガラスにおけるボソンピーク位置と弾性率（または横波音速）との正相関は種々のネットワーク系を考慮した場合よりも弱まると考えられる。さらに相関長の組成依存性から、アルカリ種とケイ素、酸素からなるリング構造サイズが相関長に相当することを提案した。
- ボソンピークは平均原子容や相関長と関連するため、ガラス中の原子の充填・空隙構造に敏感であると考えられる。これより化学強化ガラスの圧縮層における交換イオンの空間分布評価などへボソンピークの応用が期待できる。

以上のように、酸化物ガラスにおけるボソンピークのさまざまな性質が明らかとなった。本研究で得られた数々の知見はボソンピークの理解を深めるだけでなく、非破壊評価としての利用など工業的な分野においてボソンピークが応用可能であることを示す。

補遺

A. ガラス試料の原料試薬および作製条件

各ガラス試料の組成および原料試薬、作製のための溶融条件を Table A-1 に示す。原料試薬は高純度化学研究所製であるが、50ZnO–50P₂O₅、60ZnO–40P₂O₅、25.8BaO–6.4Na₂O–48.4Nb₂O₅–19.4P₂O₅ ガラス作製に用いた原料試薬 (NH₄)₂HPO₄ のみナカライテスク株式会社製である。ガラス試料作製には基本的に白金るつぽを用いたが、Bi₂O₃–ZnO–B₂O₃ 系ガラスのみ白金–ロジウムるつぽを使用した。¹⁾

Table A-1. Composition, reagent (pure grade), melt-temperature and time.

Composition	Reagent (pure grade)	Melt-temperature and -time
20Li ₂ O–80SiO ₂	Li ₂ CO ₃ (99%), SiO ₂ (99.9%)	1550°C, 90 min.
28Li ₂ O–72SiO ₂	Li ₂ CO ₃ (99%), SiO ₂ (99.9%)	1550°C, 90 min.
30Li ₂ O–70SiO ₂	Li ₂ CO ₃ (99%), SiO ₂ (99.9%)	1550°C, 90 min.
35Li ₂ O–65SiO ₂	Li ₂ CO ₃ (99%), SiO ₂ (99.9%)	1550°C, 90 min.
38Li ₂ O–62SiO ₂	Li ₂ CO ₃ (99%), SiO ₂ (99.9%)	1550°C, 90 min.
10Na ₂ O–90SiO ₂	Na ₂ CO ₃ (99%), SiO ₂ (99.9%)	1500°C, 90 min.
20Na ₂ O–80SiO ₂	Na ₂ CO ₃ (99%), SiO ₂ (99.9%)	1500°C, 90 min.
30Na ₂ O–70SiO ₂	Na ₂ CO ₃ (99%), SiO ₂ (99.9%)	1500°C, 90 min.
40Na ₂ O–60SiO ₂	Na ₂ CO ₃ (99%), SiO ₂ (99.9%)	1500°C, 90 min.
15K ₂ O–85SiO ₂	K ₂ CO ₃ (99%), SiO ₂ (99.9%)	1500°C, 90 min.
20K ₂ O–80SiO ₂	K ₂ CO ₃ (99%), SiO ₂ (99.9%)	1500°C, 90 min.
25K ₂ O–75SiO ₂	K ₂ CO ₃ (99%), SiO ₂ (99.9%)	1500°C, 90 min.
40CaO–60SiO ₂	CaCO ₃ (99.99%), SiO ₂ (99.9%)	1500°C, 94 min.
34SrO–66SiO ₂	SrCO ₃ (99.9%), SiO ₂ (99.9%)	1550°C, 120 min.
36SrO–64SiO ₂	SrCO ₃ (99.9%), SiO ₂ (99.9%)	1550°C, 120 min.
40SrO–60SiO ₂	SrCO ₃ (99.9%), SiO ₂ (99.9%)	1550°C, 120 min.
42SrO–60SiO ₂	SrCO ₃ (99.9%), SiO ₂ (99.9%)	1550°C, 120 min.

33.3BaO-66.7SiO ₂	BaCO ₃ (99.95%), SiO ₂ (99.9%)	1550°C, 120 min.
40BaO-60SiO ₂	BaCO ₃ (99.95%), SiO ₂ (99.9%)	1500°C, 60 min.
25Li ₂ O-5K ₂ O-70SiO ₂	Li ₂ CO ₃ (99%), K ₂ CO ₃ (99%), SiO ₂ (99.9%)	1500°C, 90 min.
20Li ₂ O-10K ₂ O-70SiO ₂	Li ₂ CO ₃ (99%), K ₂ CO ₃ (99%), SiO ₂ (99.9%)	1500°C, 90 min.
15Li ₂ O-15K ₂ O-70SiO ₂	Li ₂ CO ₃ (99%), K ₂ CO ₃ (99%), SiO ₂ (99.9%)	1500°C, 90 min.
10Li ₂ O-20K ₂ O-70SiO ₂	Li ₂ CO ₃ (99%), K ₂ CO ₃ (99%), SiO ₂ (99.9%)	1500°C, 90 min.
5Li ₂ O-25K ₂ O-70SiO ₂	Li ₂ CO ₃ (99%), K ₂ CO ₃ (99%), SiO ₂ (99.9%)	1500°C, 90 min.
35SrO-20TiO ₂ -45SiO ₂ ^{a)}	SrCO ₃ (99.9%), TiO ₂ (99.99%), SiO ₂ (99.9%)	1550°C, 60 min.
40SrO-20TiO ₂ -40SiO ₂ ^{a)}	SrCO ₃ (99.9%), TiO ₂ (99.99%), SiO ₂ (99.9%)	1550°C, 60 min.
33.3BaO-16.7TiO ₂ -50SiO ₂	BaCO ₃ (99.95%), TiO ₂ (99.99%), SiO ₂ (99.9%)	1500°C, 60 min.
40BaO-20TiO ₂ -40SiO ₂	BaCO ₃ (99.95%), TiO ₂ (99.99%), SiO ₂ (99.9%)	1500°C, 60 min.
16.7Na ₂ O-33.3CaO-50SiO ₂	Na ₂ CO ₃ (99%), CaCO ₃ (99.99%), SiO ₂ (99.9%)	1500°C, 120 min.
30Li ₂ O-70B ₂ O ₃	Li ₂ CO ₃ (99%), B ₂ O ₃ (99.9%)	1100°C, 30 min.
30CaO-70B ₂ O ₃	CaCO ₃ (99.99%), SiO ₂ (99.9%)	1100°C, 30 min.
25K ₂ O-25Nb ₂ O ₅ -50GeO ₂	K ₂ CO ₃ (99%), Nb ₂ O ₅ (99.99%), GeO ₂ (99.99%)	1200°C, 30 min.
50ZnO-50P ₂ O ₅ ^{b)}	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (99.0%), ZnO(99.99%)	300°C, 360 min. and 1300°C, 20 min.
60ZnO-40P ₂ O ₅ ^{b)}	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (99.0%), ZnO(99.99%)	300°C, 360 min. and 1300°C, 20 min.
25.8BaO-6.4Na ₂ O-48.4Nb ₂ O ₅ -19.4P ₂ O ₅ ^{c)}	BaCO ₃ (99.5%), Na ₂ CO ₃ (99%), Nb ₂ O ₅ (99.99%), (NH ₄) ₂ HPO ₄ (99.0%)	1100°C, 60 min., and 1300°C, 60 min.
43.3Bi ₂ O ₃ -23.3ZnO-33.3B ₂ O ₃ ^{d)}	Bi ₂ O ₃ (99.99%), ZnO(99.99%), B ₂ O ₃ (99.9%)	900°C, 20 min. ×2
33.3Bi ₂ O ₃ -33.3ZnO-33.3B ₂ O ₃ ^{d)}	Bi ₂ O ₃ (99.99%), ZnO(99.99%), B ₂ O ₃ (99.9%)	900°C, 20 min. ×2
23.3Bi ₂ O ₃ -43.3ZnO-33.3B ₂ O ₃ ^{d)}	Bi ₂ O ₃ (99.99%), ZnO(99.99%), B ₂ O ₃ (99.9%)	900°C, 20 min. ×2
13.3Bi ₂ O ₃ -53.3ZnO-33.3B ₂ O ₃ ^{d)}	Bi ₂ O ₃ (99.99%), ZnO(99.99%), B ₂ O ₃ (99.9%)	900°C, 20 min. ×2
25La ₂ O ₃ -25B ₂ O ₃ -50GeO ₂ ^{e)}	La ₂ O ₃ (99.9%), B ₂ O ₃ (99.9%), GeO ₂ (99.99%)	1300°C, 20 min.
25La ₂ O ₃ -25B ₂ O ₃ -30GeO ₂ -20SiO ₂ ^{e)}	La ₂ O ₃ (99.9%), B ₂ O ₃ (99.9%), GeO ₂ (99.99%), SiO ₂ (99.9%)	1350°C, 20 min.
10K ₂ O-5CaO-45ZnO-25B ₂ O ₃ -15SiO ₂ -5Al ₂ O ₃ ^{f)}	CaCO ₃ (99.99%), K ₂ CO ₃ (99%), ZnO(99.99%), B ₂ O ₃ (99.9%), SiO ₂ (99.9%), Al ₂ O ₃ (99.99%)	1400°C, 30 min.

^{a)}Reference 2. ^{b)}Reference 3.

^{c)}Reference 4. ^{d)}Reference 1.

^{e)}Reference 6. ^{f)}Reference 7.

B. 各ガラス組成の低温比熱におけるフィッティングパラメーター

本研究では観測した比熱ボソンピークを、第2章(2-12)式を用いてフィッティングした。ここでは Table B-1 にフィッティングにより決定した各種パラメーターを示す。なおデバイ温度 θ_D (K) は、フィッティングから見積もられる(2-12)式中のデバイ比熱 C_D ($\text{J g-atom}^{-1} \text{K}^{-1}$) から以下の式を用いて導出した。⁸⁻⁹⁾

$$\theta_D = \left(\frac{12\pi^4}{5} N_A k_B \frac{1}{C_D} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (\text{B-1})$$

N_A (mol^{-1}) はアボガドロ定数、 k_B (J K^{-1}) はボルツマン定数である。

Table B-1. The glass compositions, Einstein frequencies, $\hbar\omega_{E1}$, $\hbar\omega_{E2}$, Debye temperature, θ_D , degrees of freedom, p_1 , p_2 , the tunneling term, A in the equation (2-12) and the fitting regions.

Composition	$\hbar\omega_{E1}$ (meV)	$\hbar\omega_{E2}$ (meV)	θ_D (K)	p_1	p_2	$10^5 A$ ($\text{J g-atom}^{-1} \text{K}^{-2}$)	Fitting region (K)
30Li ₂ O-70SiO ₂	4.41	8.15	492	0.00655	0.0595	6.05	2.4 K - 30 K
38Li ₂ O-62SiO ₂	4.92	9.17	514	0.00623	0.0615	6.99	2.4 K - 30 K
33.3SrO-66.7SiO ₂	3.21	6.31	375	0.00625	0.0603	2.92	2.4 K - 30 K
40SiO ₂ -60SiO ₂	3.39	6.76	378	0.00683	0.0695	2.63	2.4 K - 30 K
35SrO-20TiO ₂ -45SiO ₂	4.19	7.88	408	0.0101	0.0824	0.99	2.4 K - 30 K
40SrO-20TiO ₂ -40SiO ₂	4.11	7.77	397	0.00913	0.0782	0.32	2.4 K - 30 K
33.3BaO-66.7SiO ₂	2.97	5.59	311	0.00890	0.0637	0.91	2.4 K - 30 K
33.3BaO-16.7TiO ₂ -50SiO ₂	3.17	6.09	341	0.00865	0.0819	1.42	2.4 K - 25 K
40BaO-20TiO ₂ -40SiO ₂	2.96	6.22	352	0.00920	0.112	8.99	2.4 K - 30 K
16.7Na ₂ O-33.3CaO-50SiO ₂	4.58	8.52	434	0.00909	0.0694	4.68	2.4 K - 30 K
7.5Li ₂ O-22.5K ₂ O-70SiO ₂	3.09	6.24	361	0.00864	0.0860	7.08	2.4 K - 30 K
10Li ₂ O-20K ₂ O-70SiO ₂	3.25	6.45	371	0.00906	0.0857	6.25	2.4 K - 30 K
15Li ₂ O-15K ₂ O-70SiO ₂	3.43	6.67	392	0.00837	0.0818	4.69	2.4 K - 30 K
20Li ₂ O-10K ₂ O-70SiO ₂	3.67	6.96	414	0.00810	0.0761	5.02	2.4 K - 30 K
25Li ₂ O-5K ₂ O-70SiO ₂	3.84	7.24	443	0.00678	0.0663	5.62	2.4 K - 30 K
30Li ₂ O-70B ₂ O ₃	4.76	8.43	528	0.00418	0.0376	5.92	2.4 K - 30 K
30CaO-70B ₂ O ₃	4.82	8.79	527	0.00568	0.0497	1.35	2.4 K - 30 K

25K ₂ O-25Nb ₂ O ₅ -50GeO ₂	3.09	5.42	304	0.00644	0.0462	2.21	2.4 K - 20 K
50ZnO-50P ₂ O ₅	2.45	4.68	312	0.00638	0.0531	9.88	2.4 K - 20 K
60ZnO-40P ₂ O ₅	2.83	5.29	327	0.00517	0.0481	5.40	2.4 K - 20 K
25.8BaO-6.4Na ₂ O-48.4Nb ₂ O ₅ -19.4P ₂ O ₅	3.49	6.69	386	0.00883	0.0884	4.81	2.4 K - 30 K
43.3Bi ₂ O ₃ -23.3ZnO-33.3B ₂ O ₃	2.51	4.85	276	0.00814	0.0796	16.2	2.4 K - 20 K
33.3Bi ₂ O ₃ -33.3ZnO-33.3B ₂ O ₃	2.88	5.20	289	0.00831	0.0674	6.56	2.4 K - 20 K
23.3Bi ₂ O ₃ -43.3ZnO-33.3B ₂ O ₃	3.06	5.44	305	0.00714	0.0606	3.33	2.4 K - 20 K
13.3Bi ₂ O ₃ -53.3ZnO-33.3B ₂ O ₃	3.31	5.81	330	0.00712	0.0542	2.17	2.4 K - 20 K
25La ₂ O ₃ -25B ₂ O ₃ -50GeO ₂	3.94	7.61	407	0.00521	0.0662	3.27	2.4 K - 30 K
25La ₂ O ₃ -25B ₂ O ₃ -30GeO ₂ -20SiO ₂	4.01	7.62	412	0.00550	0.0653	1.85	2.4 K - 30 K
10K ₂ O-5CaO-45ZnO-25B ₂ O ₃ -15SiO ₂ -5Al ₂ O ₃	3.38	6.67	373	0.00581	0.0658	4.10	2.4 K - 30 K

B-1. 比熱ボソンピークの位置とデバイ温度との関係

Granato はガラス中の空隙がボソンピークを生み出すというモデル (Interstitialcy model) を仮定し、比熱ボソンピークの位置 T_{BP} (K) と θ_D の間に $T_{BP} = \theta_D/35$ ($0.029\theta_D$) の関係が成立することを提案した。^{10,11)} Zhu らは数多くの酸化物、カルコゲナイド、有機系ガラスの実験データをもとに T_{BP} と θ_D との関係を調査し、 $T_{BP} = \theta_D/38$ ($0.026\theta_D$) の関係を示した。この T_{BP} と θ_D との関係は Granato の予想と合っている。¹²⁾ しかし、シリケートガラスに関して Zhu らの調査組成は SiO₂ と 25Na₂O-75SiO₂ の 2 組成に限られる。そこで本研究結果でも、Table 3-2、B-1 をもとに T_{BP} と θ_D との関係を Fig. B-1 に示す。Fig. B-1 において、本実験で扱った酸化物ガラスのプロット点に対し比例曲線でフィッティングすると、 $T_{BP} \sim \theta_D/29$ ($0.034\theta_D$) を得た。次に本研究結果と、Zhu らが示した SiO₂ と 25Na₂O-75SiO₂ のデータに着目し、2、3 成分系アルカリ・アルカリ土類シリケートガラスにおいて T_{BP} と θ_D との関係を考察する (Fig. B-2)。Fig. B-2 のプロット点でアルカリ種ごとのグループが SiO₂ を放射状に配置することが分かる。第 5 章で指摘した通り、アルカリ・アルカリ土類シリケートガラスではラマンボソンピークの位置 ω_{BP} (cm⁻¹) と横波音速 v_t (m s⁻¹)、あるいは Richet が示したように T_{BP} と v_t との間には、Fig. B-2 と類似した SiO₂ を各アルカリ種が取り囲む傾向がある。¹³⁾ ここで θ_D と v_t との間には以下の関係がある。^{8,9)}

$$\theta_D = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{2\pi\hbar}{k_B}\right) \left(\frac{N_A}{V_M}\right)^{\frac{1}{3}} v_m, \quad (\text{B-2})$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^2} + \frac{2}{v_t^2} \right) \right]^{-1/3}. \quad (\text{B-3})$$

\hbar (J s) はプランク定数である。 v_m (m s⁻¹) は、(B-3) 式のように縦波音速 v_l (m s⁻¹) と v_t から定義され、平均音速と呼ばれる。2成分系アルカリ・アルカリ土類シリケートガラスでは v_l と v_t とは線形関係にある。¹⁴⁾ それ故 Fig. B-2 における T_{BP} と θ_D との相関は、 ω_{BP} と v_t との相関 (第5章 Fig. 5-14) と類似すると考えられる。

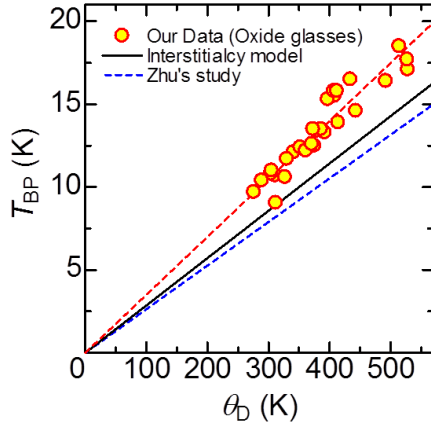


Fig. B-1. Correlation between T_{BP} and θ_D in the oxide glasses (circle symbols). The correlation obtained from the Interstitialcy model (black solid line) and Zhu's study (blue dashed line) is also included.¹²⁾

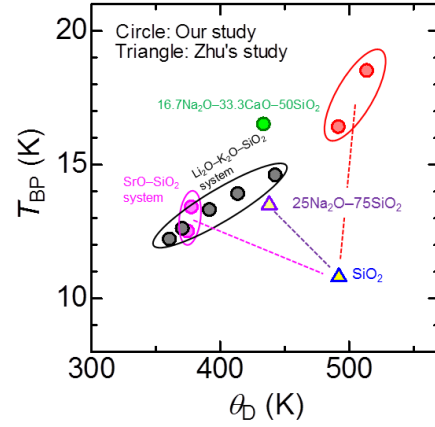


Fig. B-2. Correlation between T_{BP} and θ_D in the alkali and alkaline-earth silicate glasses. The data on SiO_2 and $25\text{Na}_2\text{O}-75\text{SiO}_2$ are obtained from the reference.¹²⁾

B-2. アインシュタイン周波数に関して

Yang らは金属ガラス（11 組成）の比熱ボソンピークを 2 つのアインシュタイン比熱を用いてフィッティングし、さらに金属ガラスに存在するいくつかの秩序構造のサイズに着目することで、 $k_B\theta_D$ 、 $\hbar\omega_{E1}$ 、 $\hbar\omega_{E2}$ がそれらのサイズに相当することを提案した。¹⁵⁾ 彼らによれば、 $k_B\theta_D$ は 2–3 Å、 $\hbar\omega_{E1}$ は 16–21 Å、 $\hbar\omega_{E2}$ は 6–10 Å の大きさの秩序構造と関連し、また $k_B\theta_D$ 、 $\hbar\omega_{E1}$ 、 $\hbar\omega_{E2}$ の値に関して $k_B\theta_D : \hbar\omega_{E1} : \hbar\omega_{E2} = 1 : 0.15 : 0.3$ の関係が成立する。¹⁵⁾ 酸化物ガラスでも各フィッティングパラメーターと中距離秩序構造とが関連付けられるかに関しては、中距離秩序構造の存在・解釈も含め十分な検証が必要であるが、本研究結果を用いて $k_B\theta_D$ 、 $\hbar\omega_{E1}$ 、 $\hbar\omega_{E2}$ の値を比較することはできる。Table B-1 をもとに、 $k_B\theta_D$ 、 $\hbar\omega_{E1}$ 、 $\hbar\omega_{E2}$ の関係を Fig. B-3 に示す。Fig. B-3 では $k_B\theta_D : \hbar\omega_{E1} : \hbar\omega_{E2} = 1 : 0.1 : 0.2$ であり、 $\hbar\omega_{E2}/\hbar\omega_{E1} \sim 2$ であるものの、金属ガラスの上記の場合とは $k_B\theta_D$ と $\hbar\omega_{E1}$ 、 $\hbar\omega_{E2}$ との比の値が若干異なる。酸化物ガラスにおける $\hbar\omega_{E1}$ 、 $\hbar\omega_{E2}$ の $k_B\theta_D$ 依存性の物理的解釈は、中距離秩序構造の理解とともにさらなる研究が求められる。

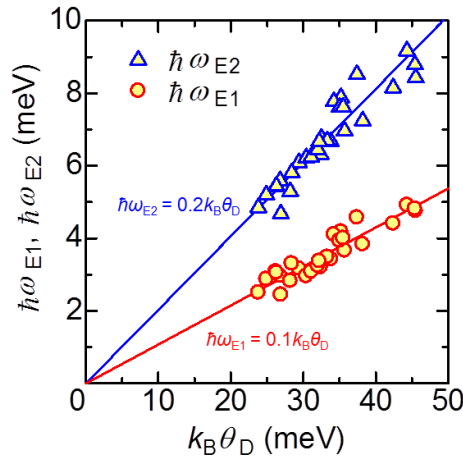


Fig. B-3. Correlation between $\hbar\omega_{E1}$, $\hbar\omega_{E2}$ and $k_B\theta_D$ in the oxide glasses.

C. ガラスと結晶における低温過剰比熱の比較

第4章にて Fresnoite ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) 組成でガラスと結晶の低温過剰比熱を示し、それらの比較を行った。本研究では $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 組成以外に、 $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ および $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ 組成においてガラスと結晶の低温過剰比熱を測定した。以下にその結果・考察を示す。 $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ガラスは高い核形成能を有するため、その結晶化ダイナミクスの調査例が多い。^{16,17)} また $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ 結晶は優れた非線形光学特性を示すため、その研究が盛んである。¹⁸⁻²⁰⁾

C-1. 試料作製

各試料の作製方法を以下に示す。

C-1-1. $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ 組成

$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ガラスは、 Na_2CO_3 、 CaCO_3 、 SiO_2 を混合し、白金るつぼを使用し熔融急冷法 (1723 K、2 h) により作製した。さらに作製したガラスを 1013 K、5 h 熱処理することで結晶試料を作製した。結晶試料の XRD パターンは $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ 結晶と一致した (Fig. C-1)。また結晶試料の TEM 観察から試料全体が結晶化していること [Fig. C-2(a)]、電子線回折から $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ 結晶のみが析出していることを確認した [Fig. C-2(b)]。

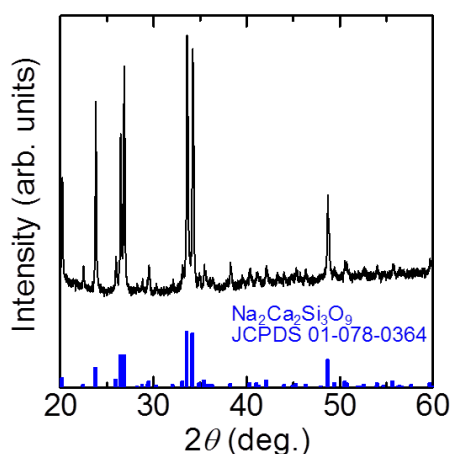


Fig. C-1. XRD pattern of $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ crystal sample.

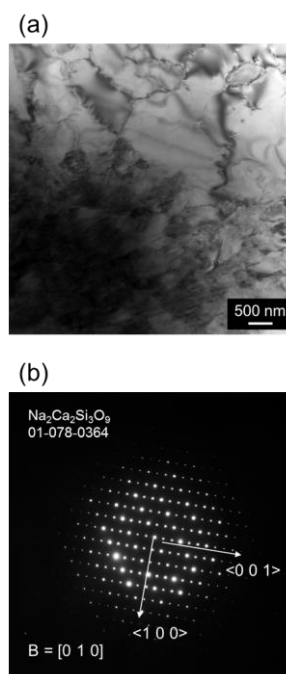


Fig. C-2. (a) TEM image and (b) ED pattern in $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ crystal sample.

C-1-2. $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ 結晶

$\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ ガラスは、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 B_2O_3 の混合粉末を白金-ロジウムるつぼにて、1173 K、20 min 熔融し、均一性を向上させるために同条件で再度熔融の後、急冷することで作製した。¹⁾ $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ ガラスは、859 K、3 h の熱処理により試料全体が $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ 結晶へと変化することが確認されている。¹⁾ 本研究でも同条件で熱処理を行い結晶試料を作製した。

C-2. 各組成におけるガラスと結晶の過剰比熱

Fig. C-3(a)、(b) に $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ および $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ 組成の C_p - T および C_p/T^3 - T プロットをそれぞれ示す。Fig. C-3 には参考として、第4章で示した $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 組成のガラスおよび結晶 (1073 K、1 h 熱処理試料) のデータも記載している。 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 組成同様に、 $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ および $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ 組成においても、ガラスよりも結晶の C_p または C_p/T^3 が小さい。また第4章では $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 組成が SiO_2 組成よりもガラスと結晶における $(C_p/T^3)_{\text{BP}}$ (および T_{BP}) との差異が小さいことを指摘したが、Fig. C-3(b) から $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ および $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ 組成と比較しても $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 組成の方がそれらの差異が小さいことが分かる。ここで Fig. D-4 は、各試料の $(C_p/T^3)_{\text{BP}}$ と T_{BP} をプロットである。第3章で述べた通り、Liu らは扱った酸化物組成の数が少ないものの、多くのガラスと結晶の低温過剰比熱について $(C_p/T^3)_{\text{BP}}-T_{\text{BP}}$ の間に負相関が成立することを示している。²¹⁾ Fig. C-4 より本調査試料でも $(C_p/T^3)_{\text{BP}}-T_{\text{BP}}$ の間に負相関が見て取れる。

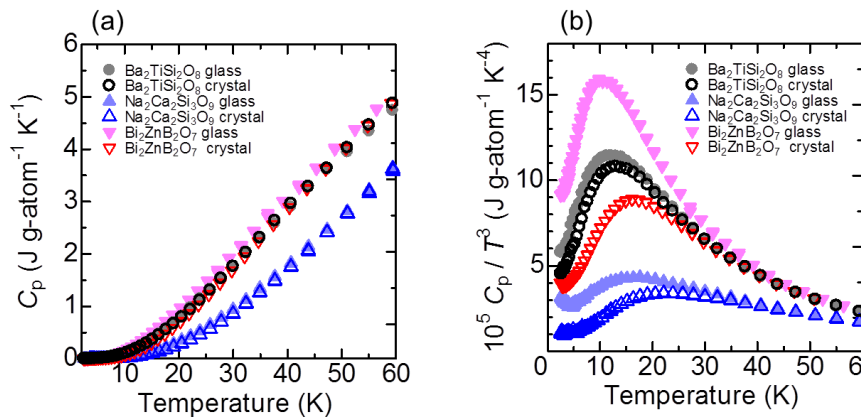


Fig. C-3. (a) C_p and (b) C_p/T^3 versus temperature in the studied sample.

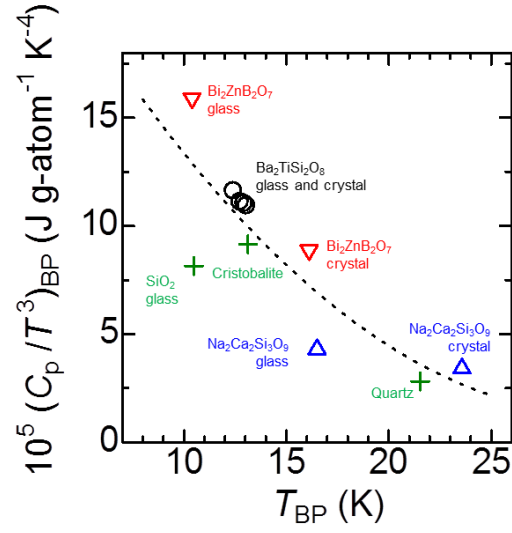


Fig. C-4. Relation between $(C_p/T^3)_{BP}$ and T_{BP} in the studied sample.

C-3. 低温過剰比熱のスケーリング

ガラスの C_p/T^3 を $(C_p/T^3)_{BP}$ で、 T を T_{BP} で除した $(C_p/T^3)/(C_p/T^3)_{BP}-T/T_{BP}$ 曲線は組成に関わらず重なるとされる。またこのような、 $(C_p/T^3)-T$ 曲線の $(C_p/T^3)/(C_p/T^3)_{BP}-T/T_{BP}$ 曲線への変換は“スケーリング”と呼ばれている。^{13,22,23)} スケーリングに関する報告はガラスが中心であるが、Liu らは SiO_2 ガラス、Cristobalite、Quartz の低温過剰比熱でスケーリングを行い、 $(C_p/T^3)/(C_p/T^3)_{BP}-T/T_{BP}$ 曲線に関して、 SiO_2 ガラスに比べ Quartz や Cristobalite の曲線の幅が狭いことを指摘している。²¹⁾ そこで本研究でも、得られた結果に対して規格化を実施した。Fig.C-5 は各試料における $(C_p/T^3)/(C_p/T^3)_{BP}-T/T_{BP}$ 曲線であり、 T/T_{BP} が 1 以上の領域では各曲線がある程度重なる様に見える。しかし、 $(C_p/T^3)/(C_p/T^3)_{BP}-T/T_{BP}$ 曲線の重なりを定量的に評価した例は無く、スケーリングの物理的な解釈は曖昧である。一方で T/T_{BP} が 1 以下の領域で、ガラスの $(C_p/T^3)/(C_p/T^3)_{BP}$ の値が結晶に比べて大きいことが分かる。これはガラス特有のトンネリング比熱の影響であると考えられる。^{24,25)} すなわち $(C_p/T^3)/(C_p/T^3)_{BP}-T/T_{BP}$ 曲線ではトンネリング比熱の寄与が顕著となるため、スケーリングはトンネリング比熱を議論する際に有用であると予想される。

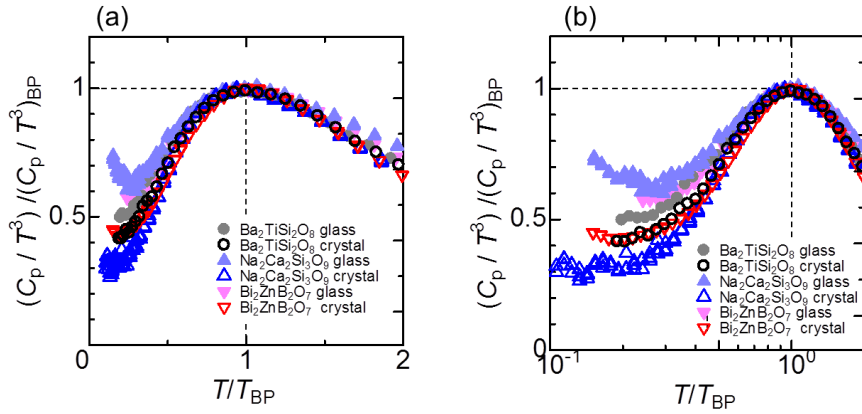


Fig. C-5. (a) $(C_p/T^3)/(C_p/T^3)_{BP}$ versus T/T_{BP} in the studied samples. In (b), the x-axis is on a log scale.

D. Fresnoite 結晶の低温比熱に関する補足

第4章にて $40\text{BaO}-20\text{TiO}_2-40\text{SiO}_2$ ガラスを $1073\text{ K}-1\text{ h}$ で熱処理することで、試料全体が $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 相へと結晶化することを確認したが、本研究では同組成において $1073\text{ K}-5\text{ h}$ での熱処理も実施した。また $1073\text{ K}-5\text{ h}$ 熱処理した試料の XRD 測定、TEM・ED 観察、比熱測定を行っており、それら実験の結果をそれぞれ Fig. D-1、D-2、D-3 に示す。いずれの実験結果も $1073\text{ K}-1\text{ h}$ 熱処理した試料と同様である。

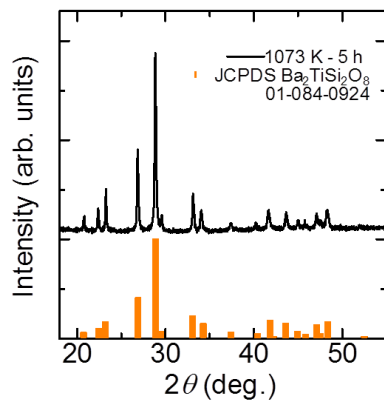


Fig. D-1. XRD pattern of the annealed sample at 1073 K for 5 hours.

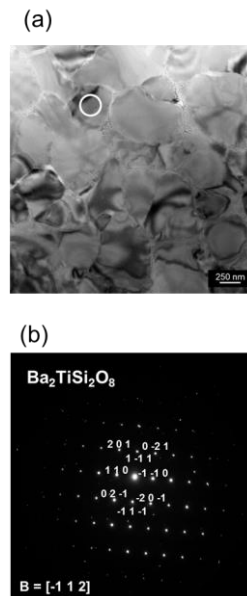


Fig. D-2. TEM image and ED pattern in the annealed sample at 1073 K for 5 hours.

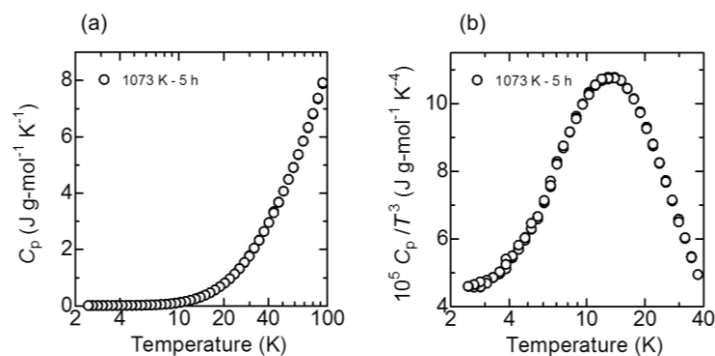


Fig. D-3. (a) Specific heat (C_p) and C_p/T^3 as a function of temperature in the annealed sample at 1073 K for 5 hours.

E. 参考文献

- 1) 高橋宏亘、2015 年度東北大学修士論文「高温用封止剤への応用に向けた結晶化ガラスの作製と評価」.
- 2) 山岡一樹、2014 年度東北大学修士論文「完全表面結晶化ガラスの構造と電気光学特性」.
- 3) 石関修多、2016 年度東北大学修士論文「リン酸塩系ガラスにおける網目構造形成と構造緩和」.
- 4) 藤江将啓、2011 年度東北大学修士論文「誘電体含有透明ナノ結晶化ガラスの開発」.
- 5) Y. Takahashi, H. Masai, M. Osada, R. Ihara and T. Fujiwara, J. Ceram. Soc. Jpn. **118**, 955 (2010).
- 6) 安岡知道、2011 年度東北大学修士論文「Stillwellite 型結晶化ガラスの創製と構造評価」.
- 7) 木下幹夫、2015 年度東北大学修士論文「ZnO 結晶化ガラスの析出形態と発光特性」.
- 8) Charles Kittel (2008) 『キッテル固体物理学入門 (上)』第 8 版、宇野良清ら訳、丸善株式会社.
- 9) S. Inaba, S. Oda, Y. Ohta and K. Morinaga, J. Non-Cryst. Solids **325**, 258 (2003).
- 10) A. V. Granato, Physica B **219&220**, 270 (1996).
- 11) A. V. Granato, J. Non-Cryst. Solids **352**, 4821 (2006).
- 12) D. M. Zhu and H. Chen, J. Non-Cryst. Solids **224**, 97 (1998).
- 13) N. F. Richet, J. Chem. Phys. **136**, 034703 (2012).
- 14) N. P. Bansal and R. H. Doremus, Handbook of Glass Properties Academic press, San Diego, CA (1986).
- 15) W. M. Yang, H. S. Liu, X. J. Liu, G. X. Chen, C. C. Dun, Y. C. Zhao, Q. K. Man, C. T. Chang, B. L. Shen, A. Inoue, R. W. Li and J. Z. Zhang, J. Appl. Phys. **116**, 123512 (2014).
- 16) E. N. Soboleva, N. S. Yuritsyn and V. L. Ugolkov, Glass Phys. Chem. **30**, 481 (2004).
- 17) A. A. Cabral, V. M. Fokin and E. D. Zanotto, J. Non-Cryst. Solids **343**, 85 (2004).
- 18) F. Li, X. Hou, S. Pan and X. Wang, Chem. Mater. **21**, 2846 (2009).
- 19) I. M. Boudia, A. H. Reshak, T. Ouahrani and Z. Bentalha, J. Appl. Phys. **113**, 083505 (2013).
- 20) K. Kanenishi, S. Sakida, Y. Benino and T. Nanba, J. Ceram. Soc. Jpn. **120**, 509 (2012).

- 21) X. Liu and H. v. Löhneysen, *Europhys. Lett.* **33**, 617 (1996).
- 22) Y. Matsuda, H. Kawaji, T. Atake, Y. Yamamura, S. Yasuzuka, K. Saito and S. Kojima, *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 534 (2011).
- 23) B. Terziyska, A. Czopnik, E. Vateva, D. Arsova and R. Czopnik, *Philos. Mag. Lett.* **145** (2005).
- 24) W. A. Phillips, *J. Low. Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
- 25) C. Talón, M. A. Ramos and S. Viera, *Phys. Rev. B* **66**, 012201 (2002).

研究業績

1. 原著論文

- 1) K. Nakamura, Y. Takahashi and T. Fujiwara [Low-Temperature Excess Specific Heat in Oxide Glasses: Comprehensive Study of Thermometrically Observed Boson Peak] *Journal of the Physical Society of Japan* **83**, p. 114603, 2014.
- 2) K. Nakamura, Y. Takahashi, and T. Fujiwara [Low-temperature excess heat capacity in fiesnoite glass and crystal] *Scientific Reports* **4**, p. 6523, 2014.
- 3) K. Nakamura, Y. Takahashi, M. Osada and T. Fujiwara [Low-frequency Raman scattering in binary silicate glass: Boson peak frequency and its general expression] *Journal of the Ceramic Society of Japan* **121** (12), p. 1012, 2013.
- 4) K. Nakamura, Y. Takahashi, M. Osada, R. Ihara and T. Fujiwara [Effect of annealing at maximum nucleation temperature in boson peak in lithium disilicate glasses] *Journal of the Ceramic Society of Japan* **120** (6), p. 256, 2012.
- 5) Y. Takahashi, K. Nakamura, M. Osada and T. Fujiwara [Structural relaxation and quasi-elastic light scattering in glass: Approach by ferroelectric and ion-conducting phases] *Scientific Reports* **2**, p. 714, 2012.
- 6) Y. Takahashi, J. Kunitomo, K. Nakamura, M. Osada, T. Fujiwara [Soft-phonon mode observation in $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ phase above room temperature] *Applied Physics Letters* **100**, p. 091902, 2012.

2. 国際会議発表

- 1) Kensaku Nakamura, Yoshihiro Takahashi, Rie Ihara and Takumi Fujiwara [Low-frequency Raman scattering in binary and ternary alkali silicate glass]『12th ESG Conference』09PM、イタリア、2014年9月、口頭
- 2) Kensaku Nakamura, Yoshihiro Takahashi, Rie Ihara and Takumi Fujiwara [Effects of thermal history on low-temperature excess heat capacity in silicate glass]『19th International Symposium on Non-Oxide and New optical Glasses』02-1003、韓国、2014年8月、口頭
- 3) Kensaku Nakamura, Yoshihiro Takahashi, Rie Ihara, Takumi Fujiwara [Universality of a Scaling Feature in Low-temperature Excess Heat Capacity of Oxide Glasses] 『The 12th Asia

- Pacific Physics Conference』 A5-1-O2、千葉、2013 年 7 月、口頭
- 4) Kensaku Nakamura, Yoshihiro Takahashi, Minoru Osada, Rie Ihara, Takumi Fujiwara [Low-frequency inelastic scattering in alkali and alkaline-earth silicate glass] 『23rd International Congress on Glass』 173、チェコ、2013 年 7 月、口頭
 - 5) Kensaku Nakamura, Yoshihiro Takahashi, Rie Ihara, Takumi Fujiwara [Composition dependence of low-temperature excess heat capacity in oxide glass] 『7th International Symposium on Medical, Bio- and Nano-electronics』 P17、仙台、2013 年 3 月、ポスター
 - 6) Kensaku Nakamura, Yoshihiro Takahashi, Minoru Osada, Rie Ihara, Takumi Fujiwara [Inelastic light scattering of silicate glass and its relation to elastic property] 『French Research Organizations-Tohoku University Joint Workshop on Frontier Materials』 43、フランス、2012 年 12 月、口頭
 - 7) Kensaku Nakamura, Yoshihiro Takahashi, Minoru Osada, Rie Ihara, Takumi Fujiwara [Relation of low-frequency Raman scattering to elastic property in alkali-silicate glasses] 『XIII International Conference on The Physics of Non-Crystalline Solids』 P05-10、中国、2012 年 9 月、ポスター
 - 8) Kensaku Nakamura, Yoshihiro Takahashi, Minoru Osada, Rie Ihara, Takumi Fujiwara [Low-frequency Raman Scattering and Elastic property in Alkali silicate Glasses] 『Fifth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications』 1P-64、奈良、2012 年 6 月、ポスター

共著

- 9) S. Ishizeki, K. Nakamura, R. Rie, Y. Takahashi, T. Fujiwara [The relationship between low-temperature excess heat-capacity and physical properties in ZnO-P₂O₅ glasses] 『The 12th Asia Pacific Physics Conference』 A5-Pth-10、千葉、2013 年 7 月
- 10) Y. Takahashi, K. Nakamura, M. Osada, R. Ihara, T. Fujiwara [Structural relaxation and nanocrystallization in multi-component glass: Inelastic light-scattering approach] 『The 3rd International Symposium on Rare Earth Resource Utilization, The 3rd Special Symposium on Advances in Functional Materials』 I-13A、中国、2012 年 12 月

3. 国内学会発表

- 1) 中村健作、高橋儀宏、寺門信明、長田 実、藤原 巧「酸化物ガラスにおける低波数ラマン散乱スペクトルと低温比熱との関係」『平成 26 年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会』、2P12、秋田、2014 年 11 月、ポスター
- 2) 中村健作、高橋儀宏、寺門信明、長田 実、藤原 巧「種々のガラスにおける低波数ラマン散乱スペクトルと物理特性との相関」『平成 26 年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会』、1A09、秋田、2014 年 11 月、口頭
- 3) 中村健作、高橋儀宏、井原梨恵、長田 実、藤原 巧「光学的手法を用いた酸化物ガラスの非接触・非破壊材料評価」『第 61 回応用物理学会春季学術講演会』、20a-E12-6、神奈川、2014 年 3 月、口頭
- 4) K. Nakamura, Y. Takahashi, R. Ihara and T. Fujiwara「Low-temperature excess heat capacity in oxide glasses」『第 54 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会』、OC-2、大阪、2013 年 11 月、口頭
- 5) 中村健作、高橋儀宏、井原梨恵、藤原 巧「酸化物ガラスの結晶化過程における低温過剰比熱のふるまい」『平成 25 年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会』2P04、新潟、2013 年 10 月、ポスター
- 6) 中村健作、高橋儀宏、長田 実、井原梨恵、藤原 巧「アルカリシリケートガラスの低波数ラマン散乱と Q'' 構造の関係」『平成 25 年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会』1P13、新潟、2013 年 10 月、ポスター
- 7) 中村健作、高橋儀宏、井原梨恵、藤原 巧「合成経路が与える $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 相の低温過剰比熱への提供」『第 74 回 応用物理学会秋季学術講演会』19p-A2-2、京都、2013 年 9 月、口頭
- 8) 中村健作、高橋儀宏、井原梨恵、藤原 巧「合成ルートによる $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 相の低温過剰比熱の変化」『日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム』2P018、長野、2013 年 9 月、ポスター
- 9) 中村健作、高橋儀宏、井原梨恵、藤原 巧「酸化物ガラスにおける低温過剰比熱と組成の関連」『日本セラミックス協会 2013 年年会』2F05、東京、2013 年 3 月、ポスター
- 10) 中村健作、高橋儀宏、井原梨恵、藤原 巧「非晶質フレスノイトにおける低温過剰比熱と結晶化の関係」『第 51 回セラミックス基礎科学討論会』2D18、仙台、2013 年 1 月、口頭

- 11) 中村健作、高橋儀宏、長田 実、井原梨恵、藤原 巧「アルカリシリケートガラスにおけるボソンピークと音速の関係」『平成 24 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会』2P-18、岩手、2012 年 11 月、ポスター
- 12) 中村健作、高橋儀宏、井原梨恵、藤原 巧「非晶質フレスノイトの結晶化と低温比熱」『第 53 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会』B2-2、北海道、2012 年 10 月、口頭
- 13) 中村健作、高橋儀宏、長田 実、井原梨恵、藤原 巧「ケイ酸塩ガラスにおけるボソンピーク位置とアルカリ種との関係」『第 53 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会』P1-11、北海道、2012 年 10 月、ポスター
- 14) 中村健作、高橋儀宏、井原梨恵、長田 実、藤原 巧「講演奨励賞受賞記念講演 シリケートガラスにおける低波数非弾性光散乱と弾性特性」『第 73 回応用物理学会学術講演会』12p-F7-6、愛媛、2012 年 9 月、口頭
- 15) 中村健作、高橋儀宏、井原梨恵、藤原 巧「非晶質フレスノイトの低温比熱における結晶化の影響」『第 73 回応用物理学会学術講演会』12p-F7-7、愛媛、2012 年 9 月、口頭
- 16) 中村健作、高橋儀宏、井原梨恵、長田 実、藤原 巧「シリケートガラスにおけるボソンピーク位置と弾性率の関係」『第 59 回応用物理学関係連合講演会』16p-B6-14、東京、2012 年 3 月、口頭
- 17) 中村健作、高橋儀宏、井原梨恵、長田 実、藤原 巧「 M_2O-SiO_2 ($M : Li, Na, K$) 系ガラスにおける低波数ラマン散乱と弾性率」『日本セラミックス教会 2012 年会』1P059、京都、2012 年 3 月、ポスター
- 18) 中村健作、高橋儀宏、井原梨恵、長田 実、藤原 巧「TEM および非弾性光散乱による $1Li_2O-2SiO_2$ ガラスの結晶化初期過程の観察」『平成 23 年度日本セラミックス協会東北北海道支部発表研究会』2P02、福島、2011 年 10 月、ポスター
- 19) 中村健作、井原梨恵、高橋儀宏、正井博和、長田 実、藤原 巧「 $1Li_2O-2SiO_2$ ガラスの結晶化初期過程におけるナノ組織構造と非弾性光散乱スペクトル」『日本セラミックス協会 2011 年会』2P080、静岡、2011 年 3 月
- 20) 中村健作、井原梨恵、高橋儀宏、正井博和、長田 実、藤原 巧「 $1Li_2O-2SiO_2$ ガラスの低波数非弾性光散乱」『第 65 回応用物理学会東北支部学術講演会』25aA01、仙台、2010 年 11 月、口頭
- 21) 中村健作、井原梨恵、高橋儀宏、正井博和、長田 実、藤原 巧「 $1Li_2O-2SiO_2$ ガラス

- の昇温過程における非弾性光散乱」『平成 22 年度セラミックス協会東北北海道支部研究発表会』2A10、仙台、2010 年 10 月、口頭
- 22) 中村健作、井原梨恵、高橋儀宏、正井博和、長田 実、藤原 巧「 $1\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ ガラスにおける結晶化過程のその場ラマン散乱」『第 71 回応用物理学会学術講演会』16p-ZB-19、長崎、2010 年 9 月、口頭
- 23) 中村健作、高橋儀宏、正井博和、長田 実、藤原 巧「 $1\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ ガラスの昇温過程におけるラマン散乱スペクトルのその場観察」『日本セラミックス協会 2010 年年会』2P083、東京、2010 年 3 月、ポスター

共著

- 24) 石関修多、中村健作、寺門信明、高橋儀宏、長田 実、藤原 巧「 $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの構造変化と物理特性の相関」『第 75 回応用物理学会学術講演会』18p-A26-13、北海道、2014 年 9 月
- 25) 石関修多、井原梨恵、高橋儀宏、中村健作、長田 実、藤原 巧「 ZnO 添加に伴うリン酸塩ガラスの構造変化挙動と物性の相関」『日本セラミックス協会 2014 年年会』2K10、東京、2014 年 3 月
- 26) 高橋儀宏、国友 潤、中村健作、長田 実、井原梨恵、藤原 巧「テトラジーマネート相のナノ結晶化と光物性」『第 54 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会』OA-18、大阪、2013 年 11 月
- 27) 石関修多、中村健作、井原梨恵、高橋儀宏、長田 実、藤原 巧「非弾性光散乱による $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの構造と物性の相関」『平成 25 年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会』1A07、新潟、2013 年 10 月
- 28) 高橋儀宏、国友 潤、中村健作、長田 実、井原梨恵、藤原 巧「ナノ結晶化により合成したテトラジーマネート相の深赤色発光」『日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム』1R05、長野、2013 年 9 月
- 29) 高橋儀宏、国友 潤、中村健作、長田 実、井原梨恵、藤原 巧「テトラジーマネート相のナノ結晶化と赤色発光特性」『第 74 回 応用物理学会秋季学術講演会』19p-A2-1、京都、2013 年 9 月
- 30) 石関修多、中村健作、井原梨恵、高橋儀宏、長田 実、藤原 巧「ラマンスペクトルからみた $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの構造と物性の相関」『第 74 回 応用物理学会秋季学術講演会』17p-P10-3、京都、2013 年 9 月

- 31) 石関修多・中村健作・井原梨恵・高橋儀宏・藤原 巧「ZnO-P₂O₅ 系ガラスにおける低温過剰比熱」『日本セラミックス協会 2013 年年会』1P060、東京、2013 年 3 月
- 32) 高橋儀宏、藤江将啓、中村健作、長田 実、井原梨恵、藤原 巧「Nb₂O₅ 高含有ガラスにおける強誘電体ナノ結晶への秩序化および相転移ダイナミクス」『日本セラミックス協会 第 25 回秋季シンポジウム』1G18、名古屋、2012 年 9 月
- 33) 国友 潤、中村健作、高橋儀宏、井原梨恵、長田 実、藤原 巧「非晶質 Li₂Ge₄O₉ の結晶化：TEM およびラマン分光学的研究」『日本セラミックス協会 第 25 回秋季シンポジウム』2P-C04、名古屋、2012 年 9 月
- 34) 高橋儀宏、中村健作、藤江将啓、長田 実、井原梨恵、藤原 巧「多成分系ガラスにおける Nb 誘電体ナノ結晶化と相転移ダイナミクス」『第 73 回 応用物理学会秋季学術講演会』12p-F7-8、愛媛、2012 年 9 月
- 35) 高橋儀宏、国友 潤、中村健作、長田 実、井原梨恵、藤原 巧「室温以上における Li₂Ge₄O₉ 相のソフトモード観測」『日本セラミックス協会 2012 年年会』3K29、京都、2012 年 3 月
- 36) 高橋儀宏、国友 潤、中村健作、長田 実、井原梨恵、藤原 巧「Li₂Ge₄O₉ 結晶における 100°C 付近の構造相転移」『第 59 回応用物理学会関係連合講演会』16p-B6-12、東京、2012 年 3 月

4. その他

受賞

第 32 回（2012 年春季）応用物理学会講演奨励賞

寄稿

- 1) 19th International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses 参加報告、NEWGLASS, vol.29 No. 3, p.59 (2014).
- 2) 第 61 回応用物理学会春季学術講演会～「割れないガラス」の最先端研究動向と新たな展開～、NEWGLASS, vol. 29 No.2, p.50 (2014).

謝辞

本研究を実施する、また本論文をまとめるにあたり、藤原巧教授には丁寧なご指導ならびに御教授を賜りました。研究内容に関するご助言の他にも、国際会議への参加や他機関との共同研究、セミナー・研究会への参加など多くの非常に貴重な機会を頂きました。またテニスを御一緒させていただき、日々の健康を維持することができました。研究室で得たそれらの経験や体力を活かし、社会に貢献していければと思います。心より感謝し、厚く御礼申し上げます。

柳原美廣教授、佐久間昭正教授、宮寄博司准教授には本論文の審査にあたり多大な御指導、御助言を賜りました。審査会での議論は、研究を進める上で貴重な機会となりました。心より感謝し、厚く御礼申し上げます。

上智大学 理工学部 機能創造理工学科 足立匡准教授には、低温比熱測定に関するご指導、また実験結果の解析にあたり御助言を賜りました。厚く御礼申し上げます。

独立行政法人 物質・材料研究機構の長田実博士には、顕微ラマン分光測定装置の利用にあたり、格別のご配慮を頂いた他、装置の使用方法に関して御助言を賜りました。厚く御礼申し上げます。

東北大学工学部 技術部技術本部 合同計測分析班の宮崎孝道博士には、TEM 測定装置の利用にあたり格別のご配慮を頂いた他、実験結果の解析に関して御助言を賜りました。厚く御礼申し上げます。

高橋儀宏准教授には御多忙の身ながら、学部・大学院において直接の丁寧な御指導を賜りました。研究に関する議論、資料の提供、また学会発表における資料作成や、学会誌への論文投稿、外部機関での実験など様々な機会にご助言を賜りました。心より感謝し、厚く御礼申し上げます。

寺門信明助教には、研究に関して様々な助言を頂いた他、研究室生活において様々な相談に乗って頂きました。まだまだご教授賜りたいことが沢山あります。心より感謝し、厚く御礼申し上げます。

現京都大学化学研究所横尾研究室の正井博和助教には研究を進める際に真摯な御助言を頂いた他、研究室生活において様々な相談に乗って頂きました。また学会先でお会いした際などには助けて頂きました。厚く御礼申し上げます。

謝辞

元藤原研究室助教である井原梨恵博士には、研究に関して、また日常生活に関して様々なお助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。

藤原研究室で学位を取得され現東北大学多元物質科学研究所秩父研究室の山崎芳樹助教、応用物理学専攻博士課程後期の岩崎謙一郎氏には実験の実施に際して、また研究において親身に相談に乗っていただきました。心から感謝の意を表します。

博士課程前期の石関修多氏、卒業生である藤江将啓氏、安岡知道氏、山岡一樹氏、木下幹夫氏、高橋宏亘氏には試料を提供して頂きました。厚く御礼申し上げます。

研究生活の苦楽を共にした同期の吉田和貴氏および藤原研究室の皆様、卒業生の方々には感謝するとともに、これからの御活躍を期待しております。最後に私の博士課程後期への進学を認め、また学生生活・研究生活を見守り、支えてくださった家族に心から感謝申し上げます。