

氏 名 なか むら けん さく
授 与 学 位 中 村 健 作
学位授与年月日 博士 (工学)
学位授与の根拠法規 平成 27 年 3 月 25 日
学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称 学位規則第 4 条第 1 項
学位論文題目 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
指 導 教 員 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
論文審査委員 東北大学教授 藤原 巧
主査 東北大学教授 藤原 巧 東北大学教授 柳原 美廣
東北大学教授 佐久間 昭正 東北大学准教授 宮寄 博司
東北大学准教授 高橋 儀宏

論文内容要旨

本論文は, ボソンピークを用いたガラスの局所構造評価に関する研究をまとめたものであり, 全 6 章から構成される. 第 1 章では序論として研究の背景と目的を, 第 2 章では本研究で扱った実験の原理や方法などを説明した. 第 3 章から第 5 章には得られた実験結果およびそれらの考察を示した. 第 6 章では総括として各章の結論をまとめ, 本研究の意義と今後の展望を明示した.

第 1 章 序論

酸化物ガラスは日常生活において必要不可欠な材料であり, 容器, 装飾品, 窓, 光ファイバーなどの幅広い用途に使用されている. とくに近年ではスマートフォンやフレキシブルディスプレイ, ソーラーパネルなどの電子デバイスへの搭載に向けて, 薄型・柔軟・高強度な性質を兼ね備えたガラス材料の開発が盛んである. 同時に, そうしたガラス材料を評価するための新しい技術が求められている. 例えば化学強化ガラスは現在スマートフォンやタブレットに採用されており, イオン交換を介して形成される圧縮応力層を表面に有し, この圧縮応力層が割れの原因である引張応力を抑制する. この化学強化ガラスの品質評価には曲げ強度試験が一般に用いられているが, この試験法は破壊試験であるため, 強度やイオン濃度の空間的な分布または不均一性の評価には不向きであり, 空間選択的かつ非破壊な新しい評価手法の実現が期待されている. またレーザー照射やイオン交換を利用して, ガラスを局所的に切断あるいは構造緩和させるなど特定の微小領域に処理を施す試みが盛んであり, そのような分野でも非破壊マッピング技術の進展が有望である.

一方でガラスは, ガラス転移現象などの物理学的に興味深い現象を示し, ボソンピークもそうした現象の一つである. ボソンピークは, デバイ則を上回る過剰状態密度を指し, ラマン散乱/非弾性中性子散乱スペクトルで観測され, その寄与は低温領域で過剰比熱としても現れる. さらに無機・有機・金属に限らず, あらゆる非晶質に現れるため, ボソンピークは普遍的な現象であると言われている. ボソンピークは音響フォノンライクな振動モードであるが, その起源には不明な点が多く, これまでにボソンピークの発現メカニズムを説明するためにさまざまな理論・モデルが提唱されている. また実用上重要な性質である弾性特性や仮想温度とボソンピークとの関連が提案されており, ガラスの物理特性を取得する手段としてボソンピークが利用できることが期待できる.

ここで、ラマン散乱分光法はレーザーを用いた非破壊評価手法である上に、観測スポットの大きさはレーザーのビーム径程度であるため局所領域評価が可能である。そこで本研究ではボソンピークと物理特性との関係と、ラマン散乱分光法が非破壊・局所観察である点に着目し、ボソンピークを用いたガラスの局所構造評価を提案した。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。酸化物ガラスにおける既存のボソンピーク研究では単純組成であるシリカガラスを対象とする報告が多く、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。しかし、他組成におけるボソンピークの研究例はシリカガラスと比較して少なく、シリカガラスの議論が他組成で成立するかどうか不明である。よってボソンピークを評価技術に応用するためには、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、ボソンピークの組成依存性や物理特性との関係を明確にする必要がある。そこで本研究では実用材料のベース組成であるシリケートガラスを中心に、さまざまな酸化物ガラス組成におけるラマン散乱分光法と比熱測定によるボソンピークの観測、およびボソンピークの普遍的性質および組成依存性、結晶化・構造緩和によるボソンピークの変化、ボソンピークと物理特性との関係を明らかにすることを目的とした。

第2章 実験原理および手法

ラマン散乱や比熱の原理、ボソンピークの起源や解釈に関する一般論を述べるとともに、ラマン散乱分光法や低温比熱測定にてボソンピークがどのように観測されるのかを説明した。さらにボソンピークと物理特性との関係を述べた既存の研究例や、ボソンピークの解析手法、ガラス試料の作製手法、各種評価方法を示した。

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

種々のアルカリ・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を観測した。図1にボソンピークの観測例 ($\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系)、図2にボソンピーク位置とアルカリ・アルカリ土類金属酸化物の添加量との関係を示す。イオン半径の小さいアルカリ・アルカリ土類金属イオン (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+}) を添加した場合にボソンピーク位置が高エネルギー側に、一方で大きいイオン (K^+ , Ba^{2+}) を添加した場合には低エネルギー側にシフトすることを確認した。

アルカリ・アルカリ土類金属酸化物の導入にともなう網目切断は、ガラス転移温度やガラス融液の粘性などの物理特性に影響することが一般に知られている。そこで、 SiO_4 ユニットの架橋構造を反映するラマンスペクトルの高波数領域を解析することで、網目構造変化がボソンピークに与える影響を考察し、網目の分断よりも添加するアルカリ・アルカリ土類金属イオンの種類にボソンピーク位置が強く依存することを示唆した。

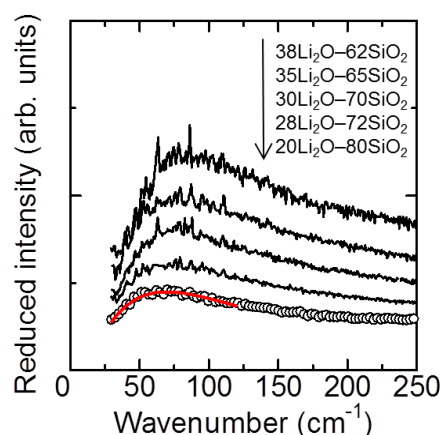


図1. $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスのボソンピーク。

種々の酸化物ガラス組成で比熱のボソンピークを測定し、その最大値と位置との間に成立する一つの負相関を見出した。本研究ではシリケート、ゲルマネート、ボレート、フォスフェートというさまざまなネットワーク系を対象としており、あらゆる酸化物ガラス組成におけるボソンピークの最大値と位置がこの負相関を満足すると考えられる。またラマン散乱と比熱のボソンピークの位置を互いに比較した結果、両者の間に比例関係が存在し、さらにこの関係が酸化物以外の有機・カルコゲナイドガラスのボソンピークでも成り立つことを確認した。この関係はラマン散乱と比熱のボソンピークが同一の振動状態密度に由来することを意味し、異なる手法で観測したボソンピークを相互に比較する際にも有用であると考えられる。

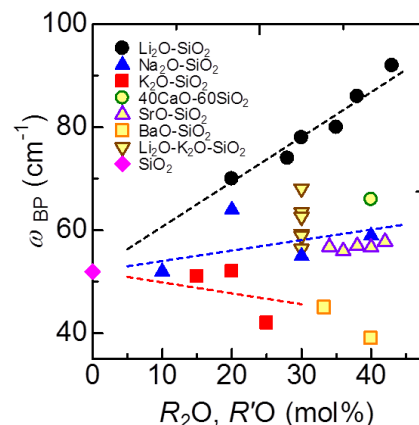


図 2. ボソンピーク位置 (ω_{BP}) とアルカリ・アルカリ土類金属酸化物の添加量 (R_2O , $R'O$) との関係。

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

本研究では Fresnoite 組成を対象として、結晶化や構造緩和が低温過剰比熱に与える影響を詳細に調査した。Fresnoite 組成のガラスからは熱処理により同一組成の $Ba_2TiSi_2O_8$ 結晶が、均一核形成を経て析出することが知られ、その結晶化挙動は詳しく調べられている。さらに $Ba_2TiSi_2O_8$ 結晶の原子構造や物理特性に関する知見は豊富であり、以上よりガラスの結晶化と低温過剰比熱との関係を調査する上で Fresnoite 組成は適している。

結晶化の進行とともに過剰比熱の強度が減少し、そのピーク温度が高温側にシフトすることを確認した。さらに結晶化前後における過剰比熱の強度やピーク温度の変化が、他の酸化物組成と比較して小さいことが判明した。ガラスと結晶との過剰状態密度／比熱の強度やピーク位置の差異と、ガラス-結晶間の密度差との関連がこれまでに指摘されており、よって本結果は過剰状態密度／比熱と密度との関係を支持し、かつ Fresnoite 組成ではガラスと結晶との振動状態密度分布が類似していることが示唆される。したがって、Fresnoite 組成のガラスと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できる。

またガラス転移温度よりも低い温度の熱処理による過剰比熱の変化を調査し、熱処理温度が高いほど、過剰比熱の強度が減少し、ピーク温度が高温側に現れることを確認した。ここでシミュレーションを用いた既往研究により、エネルギーランドスケープにおいて低いエネルギー極小にガラス状態がトラップされるほど、過剰状態密度の強度が小さく、ピーク温度が高温側にシフトすることが示されている。状態密度と比熱とは密接な関係にあり、上記を踏まえると、本実験試料では熱処理温度が高いほど低いエネルギー極小にトラップされたと推測できる。以上より、比熱のボソンピークをプローブとすることで、ランドスケープにおけるポテンシャルエネルギーや、構造緩和、非平衡状態に関する情報の獲得が可能であると考えられる。

第5章 ボソンピークと物理特性との関係

アルカリ・アルカリ土類シリケートガラスにおいて、ラマン散乱のボソンピークの位置と諸物性との関係を議論した。とくにボソンピークの位置は弾性率と線形関係にあることがこれまでに提案されているが、本調査組成では特定の組成に限ると線形関係が成立しないことが判明した。そこで第3章で指摘した添加アルカリ種のイオン半径とボソンピーク位置との議論を参考に、原子あたりの体積を示す平均原子容を導入し、ボソンピーク位置と平均原子容との間に良い負相関を発見した(図3)。またボレートおよびカルコゲナイドガラスでもボソンピーク位置と平均原子容との間の負相関を確認した。さらにボソンピーク位置と横波音速から算出され、ガラスの弾性不均一性や中距離秩序構造を反映する相関長に関して考察した。その結果、ボソンピーク位置や横波音速の値がネットワーク系に強く依存するのに対し、相関長はネットワーク系に依らず同程度の値を示した。

一方でアルカリ・アルカリ土類シリケートガラスのみに着目すると、アルカリ種の導入にともない相関長が減少することが判明し、ガラス中のケイ素、酸素、アルカリ・アルカリ土類金属イオンからなるリング構造のサイズと相関長とが対応することを提案した。

平均原子容の逆数は体積あたりの原子数に相当し、さらにラマン散乱分光法がレーザーを用いた測定であることを加味すると、以上より、ボソンピークを解析することで非破壊かつ局所的に原子の充填・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、化学強化ガラスの圧縮応力層における交換イオンの空間均一性の評価に、ボソンピークを用いた評価手法が有効であると見込める。またガラスの空隙構造は、光ファイバーにおける光損失要因の一つであるレイリー散乱との関連も指摘されている。しかし、現在ガラス中の空隙のサイズ・量を知る手法は限られており、本結果から空隙情報を得る手段としてのボソンピークの応用も期待できる。

第6章 総括

本研究ではラマン散乱分光法と比熱測定を駆使し、種々の酸化ガラスにおいて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、およびボソンピークと物理特性との関係を明らかにした。とくにボソンピーク位置と平均原子容との間の負相関を指摘したのは本研究が初である。それらの得られた知見はボソンピークの本質的な理解を深めるだけでなく、ガラス中の原子の充填・空隙構造に関する非破壊評価手法としての利用など、工業分野でもボソンピークが応用可能であることを示す。

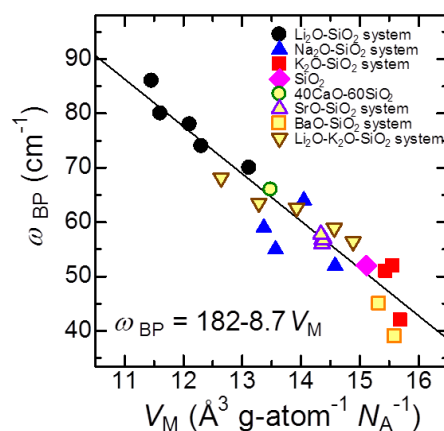


図3. ボソンピーク位置 (ω_{BP}) と平均原子容 (V_M) との相関.

論文審査結果の要旨

酸化物ガラスは古くから日常生活において必要不可欠な材料である。近年ではスマートフォン、タブレット端末のタッチパネル、フレキシブルディスプレイや太陽電池パネルなどの多様な用途に向けて、薄く、柔軟で高強度なガラス材料の設計、およびそれら材料の評価技術の開発が重要とされている。一方、ガラスにはガラス転移現象などのランダム構造に特有の物理現象が存在する。ガラスのラマン散乱スペクトルや低温比熱に現れるボソンピークもガラス特有の現象の一つとして知られている。このボソンピークはランダム構造を有するあらゆる非晶質固体に現れる普遍的な現象であるが、その起源には不明な点が多い。この論文は、ランダム構造物質に普遍的に観測されるボソンピークに着目し、汎用的で普遍的な新しい評価技術として確立させることを目指した研究である。本研究では多くの酸化物ガラス組成においてラマン散乱分光法と低温比熱測定を実施し、ラマン散乱と低温比熱におけるボソンピークの組成依存性を明らかにするとともに、低温比熱のボソンピークがラマン散乱のボソンピークに由来することを実証した。ガラス転移温度以下の熱処理を施した試料の低温比熱測定によって、低温比熱のボソンピークの熱処理温度・時間依存性を示し、ボソンピークがガラスの構造緩和に敏感であることを確認した。さらに非酸化物系ガラスのデータを加味し、ボソンピークと物理特性の関係を分析することで、種々のガラス系を対象とした場合にボソンピークの極大波数と弾性率との間に正相関が存在することを見出した。特定のガラス組成における正相関が成り立たない例外に関しても、ボソンピークの相関長を導入することでその解釈が可能であることを示し、実験結果から相関長とガラス構造との対応を議論した。以下に、本論文におけるもっとも大きな成果を述べる。従来は特定の系のみに対して報告されていたボソンピークと各種物理量の関係を上述したように丹念に検証した結果、より普遍的で各元素種に共通の物理量として、平均原子容（物質中における原子1個当たりの体積）がボソンピークとの相関が最も高いことを初めて見出した。これはボソンピークが構成原子の体積、すなわち物質中における原子の粗密の度合いをよく反映していることを意味しており、単一系では成立する原子質量や原子間の結合に関与する電子状態など、一般に保存則が成立する物理量との関係とは明らかに異なる。この新たな関係性の発見は、これまで謎とされてきたボソンピークの起因解明に一石を投じる成果であり、またランダム構造物質に特有の、秩序構造と無秩序構造が混在するいわゆる中距離構造を抽出して、その大きさや構成を偏りなく観測する唯一の手段であることを示唆している。この成果は、化学強化ガラスにおけるイオン交換により原子が高充填化された圧縮層や、ガラスの空間的な密度揺らぎの起因となる原子が存在しない自由体積（空隙）などを光学的に非破壊・非接触で可視化する評価技術を可能とし、携帯端末のカバーガラスとして広く活用されている強化ガラスの均一性や光ファイバの光散乱損失の低減に向けて、未踏であった評価技術開発につながる革新的な成果であるといえる。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。