



Title	Investigation of nanostructural dynamics and rigidity percolation in network glasses
Author(s)	中岡, 俊裕
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3183842">https://doi.org/10.11501/3183842</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	中岡 俊裕
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 15959 号
学位授与年月日	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科物理学専攻
学位論文名	Investigation of nanostructural dynamics and rigidity percolation in network glasses (ネットワークガラスにおけるナノ構造のダイナミクスと硬さのパーコレーションの研究)
論文審査委員	(主査) 教授 邑瀬 和生  (副査) 教授 大山 忠司    教授 小川 哲生    教授 木下 修一 助教 井上 恒一

### 論文内容の要旨

強く乱れた系の物性と構造は凝縮系物理学における重要なテーマの一つである。本研究では、熱、光により構造変化し易い、ネットワークガラス  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $0.07 \leq x \leq 0.35$ ) を対象に、高性能分光装置を用いたラマン散乱法により、物性と構造との関係を調べた。ネットワークガラスでは平均配位数  $r$  の概念が有用である。配位数について、Ge は 4、Se は 2 であるから、組成を変えることで、平均配位数  $2.14 \leq r \leq 2.70$  のガラスの物性と構造を調べることができる。これまで、 $r = 2.40$  ( $x = 0.20$ 、「硬さ」のパーコレーション転移点) を境とした様々な物理量の特異な変化が報告されているが、どのような構造の違いが物性の変化を引き起こしているのかは、よくわかっていなかった。

まず、ガラス状態から過冷却液体状態までの温度範囲で低波数ラマンスペクトル ( $10 \sim 100 \text{cm}^{-1}$ ) を測定し、「硬さ」の転移点を境とした明確な違いを見出した。 $x \leq 0.20$  (フロッピー組成域) では温度上昇に伴い、準弾性領域のラマン強度が増加する。一方、 $x > 0.20$  (リジッド組成域) ではラマン強度が減少する。フロッピー組成域 ( $x \leq 0.20$ ) のスペクトル変化の起源として  $\text{Se}_n$  鎖 ( $n > 2$ ) (フロッピーナノスケールユニット) の構造緩和を提唱した。 $\text{Se}_n$  鎖 ( $n > 2$ ) が硬さの転移点を超えると消失することが、硬さのパーコレーションに深く関係していることがわかった。一方、リジッド組成域 ( $x > 0.20$ ) の準弾性領域のスペクトル変化は、結晶のフラグメントとトポロジカルに構造のよく似たクラスター (リジッドナノスケールユニット) の成長およびフラクトン次元と関係づけられる。このように「硬さ」の転移点を境にしたスペクトル変化の違いを、ガラス中のナノスケールユニットの違った振る舞いで説明した。

次に、同一条件で作製した  $\text{GeSe}_2$  ガラス ( $x = 0.33$ ) における 3 つの異なる結晶相への分岐転移を見出した。光学的振動モード領域 ( $120 \sim 350 \text{cm}^{-1}$ ) のラマンスペクトルにガラス状態での構造変化と分岐の前兆が現れることをはじめて観測した。これを綿密に測定し、Ge-Ge や Se-Se ボンドをもつナノクラスターの消長と結晶成長との深い関わりを見出し、分岐転移前の様相から、ガラス固有のナノスケールにおける構造不均一性がマクロな構造の違いとなって現れるものと結論づけた。

さらに、 $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  ガラスにおいて共鳴ラマン散乱をはじめて観測した。 $\text{GeSe}_{1/2}$  四面体の  $A_1$  モードと Se-Se 伸縮モードそれぞれの共鳴が生じる。Se-rich ガラス ( $x \leq 0.18$ ) では、四面体モードの共鳴の方が強いが、「硬さ」の転移近傍 ( $0.20 \leq x \leq 0.26$ ) ではそれらの共鳴が同程度であり、Ge-rich ガラス ( $x \geq 0.28$ ) では Se-Se モードの共鳴の方が強くなる。このような共鳴の変化に基づいて、硬さの転移点近傍におけるネットワーク構造の変化について考

察した。次いで、低温（15K）の  $\text{GeSe}_2$  ガラスにおいてフォトダークニング（光照射による吸収係数の増加）に伴う新たな共鳴を観測した。新たな共鳴は励起強度に対し可逆な変化を示すことがわかった。これを詳細に調べることで、光照射によって配位数の変化を伴う欠陥構造（3 配位 Se、3 配位の Ge）が生成されるものと結論づけた。

本研究は、これまで明らかでなかった熱、光によるガラス中のナノスケールユニットの構造変化を観測している。ネットワークガラスの組成を変えたときのナノスケールユニットの違いが構造変化にどのように影響を与えるのか、また、熱と光により生じる構造変化にどのような違いがあるか、を明確かつ具体的に示している。

### 論文審査の結果の要旨

中岡君は、広い組成域でガラス状態がえられる  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  系を対象にラマン分光を行い、ガラス状態と過冷却液体状態を構成する多様なナノ構造の変化と秩序化について研究した。フロッピー組成域 ( $x \leq 0.20$ ) で構造緩和モードが現れ、リジッド組成域 ( $x > 0.20$ ) で消滅することを見出した。 $\text{GeSe}_2$  において、ガラス状態から 3 種類の結晶相に分岐転移が起きることを見出し、ガラス状態において再結晶化への前兆が現れることをつきとめた。低温での光照射によって、欠陥生成が起きることを明らかにした。

本研究は、硬さの転移、ガラス転移、再結晶化、光誘起現象に関わる様相を具体的にナノクラスターの消長として構造的に明らかにした独創性あふれるもので、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。