

令和 7 年 8 月 29 日

報道機関 各位



ガラスは温度の上下を繰り返すと若返る？

—電子状態の変化—

島根大学材料エネルギー学部の細川伸也研究員、小林健太郎研究員、尾原幸治教授は、広島大学、弘前大学、高エネルギー加速器研究機構、および東北大学の研究者と協力して、金属ガラス(注1)を対象として、液体窒素温度(およそ摂氏マイナス196度)と室温の間を繰り返し上下させることによる若返り効果(注2)によって、ガラスの電子状態が大きく変化することを、放射光(注3)を用いて明らかにしました。放射光を用いると、物質中に詰まった電子や空いている電子の状態を、元素やその電子軌道(注4)を区別して観測できます。研究に用いた金属ガラスは重い希土類元素のガドリニウム(Gd)と軽い遷移金属元素であるコバルト(Co)からできており、以前私たちが報告した研究では軽いCo元素が温度の上下を繰り返すことにより、Gd原子の直近の位置からやや離れた場所に若返りによって移動することがわかっていましたが、電子状態を観測することができる4つの電子分光法(光電子分光、逆光電子分光、軟 X 線吸収分光、軟 X 線発光分光(注5および6))を用いた今回の研究により、Co の 3d 電子軌道に所属している電子の状態が大きく変化し、原子配列の変化に対応していることがわかりました。この研究は、放射光を有効に用いて、若返りによるガラスの電子構造の変化を詳しく観測できることを示しています。

この結果は、オランダで刊行される科学雑誌「Scripta Materialia」に令和7年8月26日にオンラインで掲載されました。

■本研究のポイント

- 金属ガラスに液体窒素温度と室温の間を繰り返して上下させる「極低温若返り効果」を起こすことで電子状態が変化することが、放射光を用いた実験で詳しく明らかになりました。
- 電子状態はガラス中の構造の変化に対応して大きく変化することがわかりました。
- この研究は、国内の幅広い研究者の協力によって達成されたものです。

■研究の背景

ガラスは一般的に静かに放置すると、例えば体積を減少させてエネルギー的に低い安定な状態へとゆるやかに変化します。これを緩和と言います。一方、外部からの刺激をガラスに与え続ければ、エネルギー的に高い状態へと戻ります。これを若返り効果と呼びます。最近、温度の上下を繰り返すことで若返り効果があることが知られるようになりました。この現象は通常、液体窒素の低温と室温を

繰り返すことによって実験的に検討されますので、「極低温若返り」効果と呼ばれます。この現象はガラスが不均質であれば、部分によって熱膨張の大きさが異なり、その結果生ずるひずみによってガラスのエネルギー状態が不安定になると考えられていますが、そのような簡単な論理で若返り効果が説明できるかどうかは、まだ解決していません。最近の私たちの研究で、極低温若返り効果によってミクロな原子配列や振動状態の変化があることがわかりましたが、それが電子状態の変化にも影響するかを探索することは、これまで世界で全く行われていませんでした。

■研究の成果

今回の研究では引き続いて、原子配列や弾性的性質に不均質性が大きいと考えられている $\text{Gd}_{65}\text{Co}_{35}$ 金属ガラスを対象としました。東北大学金属材料研究所が所有する装置を用いて、銅製の水冷ロール上に高温の液体試料を吹き付けてリボン状の金属ガラスを作製しました。およそ摂氏マイナス196度の液体窒素と室温のエチルアルコールに1分おきに40回繰り返してつけることにより温度を上下させ、試料に極低温若返り効果を起こしました。放射光を用いた4つの電子分光法(光電子分光、逆光電子分光、軟 X 線吸収分光、軟 X 線発光分光(注5および6))によって得られた実験結果より、各構成元素に属する電子状態を、その電子軌道(注4)ごとに区別して観測しました。

まず、ガラス中に詰まった電子の状態を示します。図1(a)は、 $\text{Gd}_{65}\text{Co}_{35}$ の温度変化の繰り返しの前(青)と後(赤)の光電子分光スペクトルの入射光エネルギー変化を示します。図からよくわかるように、スペクトル形状は入射光のエネルギーによって大きく変化します。これは(注6)に示すように、光イオン化断面積が元素およびその軌道量子数によって大きく変化するためです。また若返り後のスペクトルは、入射光エネルギーが 60 eV 以下で -5 eV 付近のピーク強度が減少しています。これは光イオン化断面積より、この部分の電子状態密度(DOS)が Co 3d 電子状態であることを示し、若返りによって Co 3d 状態が大きく変化することを示しています。

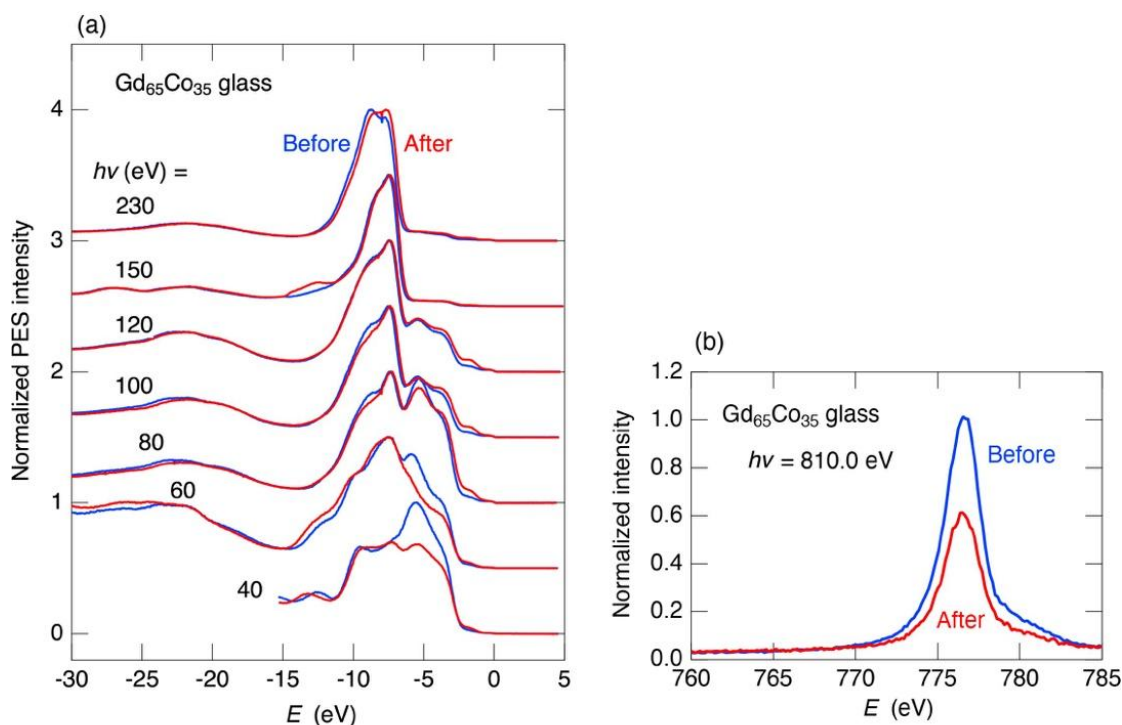


図1: 温度変化を繰り返した若返りの前(青)と後(赤)の(a)光電子分光スペクトルの入射光エネルギー変化および(b)Co 2p-3d励起をしたときの軟 X 線発光スペクトル

これは、図1(b)に示す軟 X 線発光スペクトルの変化にもはっきりと見るができます。このスペクトルは、Co $2p$ - $3d$ 励起による軟 X 線吸収により生じており、得られるスペクトルは純粋に Co $3d$ 部分 DOS に対応していますので、若返りによって起こるピーク強度の大きな減少は Co $3d$ 部分 DOS が大きく減少することを証明しています。したがってこれらの実験結果は、以前行った原子配列の研究で、若返りによって Co 原子が Gd 原子から離れているという結果に対応していると考えられます。

次にガラス中の空いた電子の状態を示します。図2(a)に $Gd_{65}Co_{35}$ の温度変化の繰り返しの前(青)と後(赤)の逆光電子分光スペクトルを示します。スペクトルは、2つのピークからできています。そのうち低エネルギーのピークだけが、約 1 eV だけ低エネルギー側にシフトしています。逆光電子測定では、入射電子のエネルギーは 50 eV に固定されており、正逆光電子分光過程での電子と光の関係は似ていると考えられていますので、この逆光電子スペクトルは Co $3d$ 部分 DOS を観測していると考えられ、若返りによるスペクトルの変化は Co $3d$ 部分 DOS の変化を反映していると考えられます。

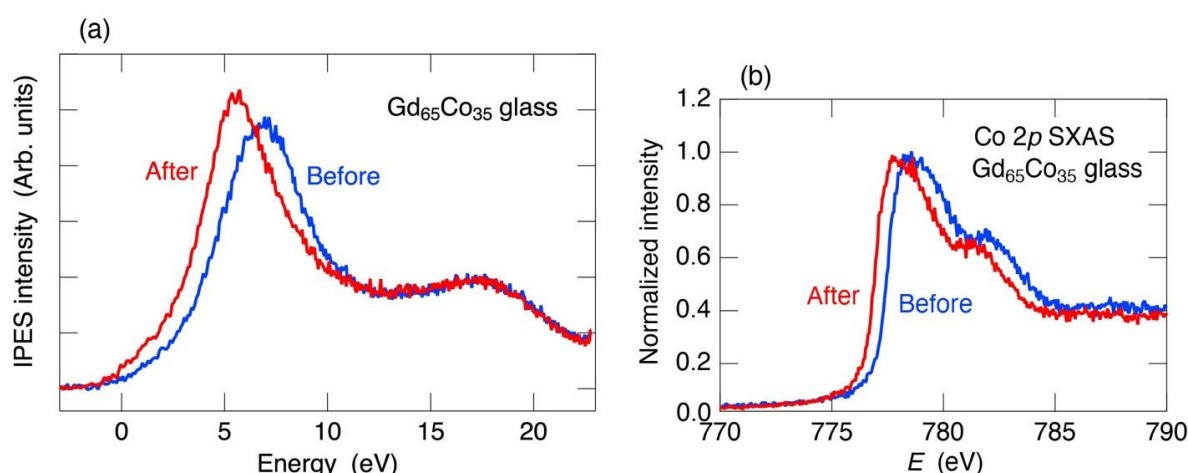


図2: 温度変化を繰り返した若返りの前(青)と後(赤)の(a)逆光電子分光スペクトルおよび(b)Co $2p$ - $3d$ 励起エネルギー付近の軟 X 線吸収スペクトル

この推察は、図2(b)に示す Co $2p$ - $3d$ 励起による軟 X 線吸収スペクトルの変化で確認することができます。吸収過程の光学的選択則により、スペクトルは主として Co $3d$ 部分 DOS を反映しますが、若返りによりピークは 1 eV 程度低エネルギー側にシフトしています。したがってこれらの結果も、若返りによる原子配列の変化により、Co $3d$ 部分空電子状態もそれと対応した変化をすることが確認できました。

若返り効果が Gd の電子状態にあまり影響しないことは、Gd 元素に関する軟 X 線吸収スペクトルから確認することができます。図3(a)および(b)はそれぞれ、温度変化を繰り返した若返りの前(青)と後(赤)の Gd $4p$ - $4d$ および $4d$ - $4f$ 励起による軟 X 線吸収スペクトルを示します。吸収の光学的選択則により、スペクトルはそれぞれ Gd $4d$ および $4f$ 部分 DOS を示しています。図から明らかなように、若返り前後でスペクトルは測定誤差と考えられる以上の変化を全く示していません。

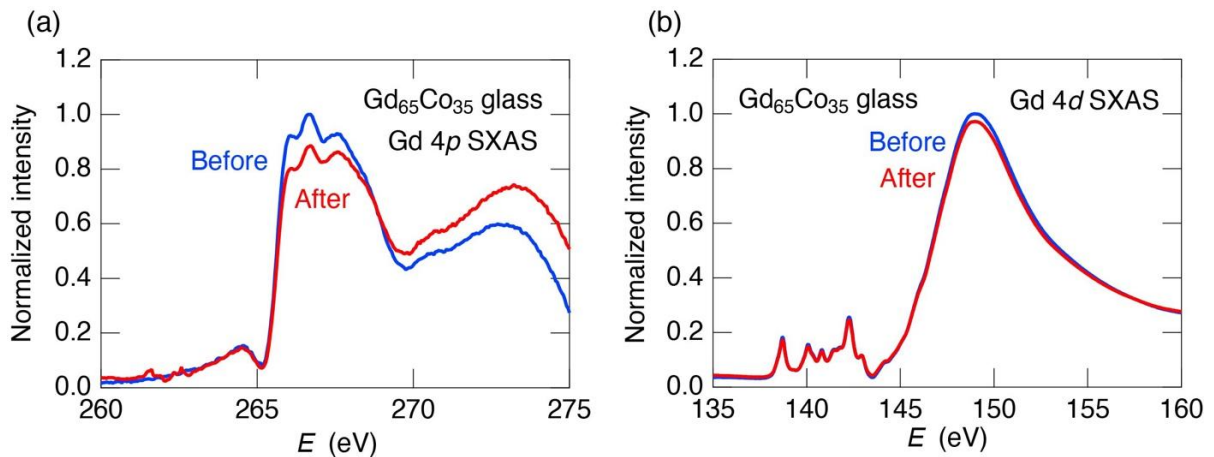


図3:温度変化を繰り返した若返りの前(青)と後(赤)の(a) Gd 4*p*-4*d*および(b)4*d*-4*f*励起エネルギー付近の軟 X 線吸収スペクトル

■今後の展望

本研究の成果により、以前報告したように温度の上下を数10回繰り返すだけで、不均質性が大きいとされる金属ガラスの原子配列や弾性的な性質の不均質性が大きく変化するだけでなく、それに対応して電子状態も変化することがわかりました。このことは、ガラスはそのミクロな構造、弾性不均質性、および電子状態がその熱履歴によって大きく変化する若返り現象を起こすものであるという、結晶物質では全くあり得ないことを実験的に明らかにすることができました。このことはランダム系の科学に新しい見地を提示することができたと考えています。

若返り現象はガラスにのみ見られるランダム系に密接な現象です。今回の研究成果がすぐに何かの応用に結びつくとはとても考えられません。しかし、ランダム系に関係する多くの研究者の、ガラスを見るミクロな視点を大きく変化させるダイナミックな内容を含んでいることが重要ではないかと思います。今後数多くある金属ガラスに同様な若返り現象が見出され、ガラスの科学に新たな指針が提案されることを期待します。

■用語解説

(注1)金属ガラス

ある種の合金の液体を急速に冷却すると、液体のランダムな原子配列がそのまま凍結されてガラス状態を作り、金属ガラスになります。当初は、水冷した銅の回転ドラムに液体金属を吹き付けるなど、薄いリボン状のものだけが作製可能で、その応用範囲はトランスの芯などに限られていました。しかしながら、1980年代のPd₄₀Ni₄₀P₂₀の登場により、液体金属を水で急冷する程度で数多くのバルク状の金属ガラスを作製できることがわかり、硬くて磨耗しない小さな金属部品を金属加工ではなく鋳造で作製できるなど応用が広がりました。ガラス形成能の良い金属ガラスを用いることにより、ゆっくりと金属部品が作製できるようになり、より複雑な形状のものを作ることができるようになります。

(注2)若返り効果

前述したように、ガラスは液体を急冷凍結してそのランダムな原子配列が固体で凍結されることによって作られます。図4は、ガラス形成の温度(Temperature)と体積(Volume)の関係の模式図を示しました。図の右上の高温の液体(Liquid)を急冷しますと、破線のようにゆっくりと冷却したときの融点(T_m)より低い温度になっても過冷却液体(Supercooled liquid)となって連続的に体積

を減少させていきます。温度がガラス転移点 (T_g) を下回ると傾きはやや小さくなってガラス (Glass) として凍結されます。ガラスはしばらくの間、焼鈍 (Anneal) しておきますと、より体積の小さな状態へと変化します。これが一般的なガラスの「焼きなまし」と呼ばれる変化で、ガラスの持つエネルギーもより低くなります。

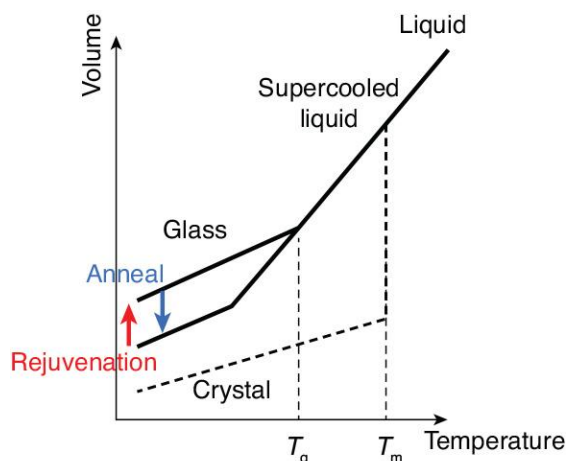


図 4: ガラス形成の温度 (Temperature) と体積 (Volume) の関係の模式図

この安定したガラスに外部から刺激を与えて、反対にエネルギーの高い状態に戻すのが「若返り (Rejuvenation)」です。これまでの若返りの研究では、ガラスを押しつぶしたりひねったりするなど、力を加えてエネルギー状態を高める方法で若返りを起こす多くの事例が報告されています。

この研究では、その効果が最近見出された温度サイクルによる若返り効果、「極低温若返り」効果に着目しました。その大きな特徴は、ガラスには部分によってその原子配列や弾性的な性質が一様でない「不均質性」が、若返り効果を生み出す原点となっていることです。すなわち、温度を上下させることにより、ガラスの膨張、収縮の大きさに部分的な違いが起こり、その結果ガラス内にひずみが生じてエネルギーが高くなっていくというのがその若返りのメカニズムとなっています。もしガラスが均質であれば、温度を上下させても単純に膨張収縮を繰り返すだけで、ガラス内にひずみは生じません。このガラスの不均質性と若返りの関係を実験的に深く追求したのが本研究のテーマとなっていますので、それによりガラス分野の研究者の興味を強くひく内容になっています。

余談ですが、温度を上下させることで状態の変化を観測しているので、一般社会では「劣化」あるいは「老化」現象と言うのではないかと私も思わないわけではありませんが、ここでは研究の歴史を踏まえて「若返り」という言い方をあえて保持しています。

(注3)放射光

光速に近い速さで進む電子が、その進行方向を磁石による磁場などで変えられるときに、その接線方向に発生する電磁波を放射光と呼びます。放射光は、電子のエネルギーが高いほど明るく指向性が良くなります。放射光には、次に示すような特徴があります。

1. 極めて明るい。
2. 細く絞られ拡がりにくい。
3. X 線から赤外線までの広い波長領域を含む。
4. 偏光している。
5. 短いパルス光の繰り返しである。

これらの特徴を活かしたさまざまな実験研究に用いることができます。

(注4)電子軌道

電子軌道は、原子核のまわりに存在する1個の電子の状態を記述する波動関数のことです。電子波動関数の絶対値の二乗は原子核のまわりの空間の各点における、電子の存在確率に比例します。軌道の種類の名前 ($s, p, d, f, \dots$) は分光法で得られたその軌道のスペクトルの形に由来しています。内側の軌道からそれぞれ、sharp, principal, diffuse, fundamental で、残りは(f に続く)アルファベット順となります。

s 軌道の方位量子数は 0 であり、全ての電子殻(主量子数)について球状の一つの軌道のみが存在します。1 つの s 軌道にはスピン角運動量の自由度と合わせて最大で 2 つの電子が存在します。 p 軌道の方位量子数は 1 であり、2 以上の主量子数について p_x, p_y, p_z という異なる配位の 3 つの軌道が存在し、1 つの電子殻(主量子数)の p 軌道にはスピン角運動量の自由度と合わせて最大で 6 つの電子が存在します。 s 軌道の波動関数は球対称ですが、3 つの p 軌道はそれぞれ x 軸、 y 軸、 z 軸に対する軸対称な波動関数をしています。 d 軌道の方位量子数は 2 で、3 以上の主量子数について d_{xy} 軌道、 d_{yz} 軌道、 d_{zx} 軌道、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道、 d_{z^2} 軌道という 5 つの異なる配位の軌道が存在します。1 つの電子殻(主量子数)の d 軌道にはスピン角運動量の自由度と合わせて、最大で 10 個の電子が入ります。原子番号 21 の遷移金属(Co の原子番号は 27)から配置されます。 f 軌道の方位量子数は 3 で、4 以上の主量子数について 7 つの異なる配位の軌道が存在します。原子番号 58 の希土類金属(Gd の原子番号は 64)から配置されます。

(注5)電子分光の原理

5.1 光電子分光

光電子分光法は光電効果を用いて、占有する電子状態である価電子帯(Valence band)の DOS を観測する手段として古くからよく知られた方法です。図5(a)に、光電子分光によってどのように占有 DOS を観測できるか、模式的なバンド図にして示します。エネルギー $h\nu$ の 1 つの光子が物質に照射されれば、もし励起された後の終状態に電子が存在しなければ、電子は対応するエネルギーを得て励起します。光電子分光の技術は、そのときの電子の運動エネルギー $E_k = h\nu - E_v$ (E_v は真空準位と呼ばれる物質に固有の束縛エネルギー)および放出される電子の個数を観察することにより、価電子帯の DOS を得ることができます。

5.2 逆光電子分光

逆光電子分光法は、非占有の電子状態である伝導帯(Conduction band)の DOS を観測できる比較的新しい方法です。図5(b)に、逆光電子分光によってどのように非占有 DOS を観測できるか、模式的なバンド図にして示します。「逆」という言葉は、現象としては逆であることを示してはいますが、その過程は逆ではありません。運動エネルギーが E_k である電子が物質に照射されれば、電子は物質中の伝導帯の対応するエネルギー位置に入ります。この電子は輻射的にエネルギー $h\nu$ を失って、伝導帯の低いエネルギー位置に遷移し、光子を放出します。したがって、放出される光子のエネルギーと強度を観測することにより、伝導帯 DOS を見積もることができます。

5.3 軟 X 線吸収分光

上述の 2 つの方法は、測定の過程で電子を取り扱いますので、試料の表面が正常であることが要求されます。しかしながら、軟 X 線吸収および発光分光では測定に光子のみを取り扱いますので、試料表面の正常さには比較的鈍感であると言えます。図5(c)に、軟 X 線吸収分光によってどのように非占有 DOS を観測できるか、模式的なバンド図にして示します。簡単のために、本測定における測定例に限る説明となりますが、もし試料が、Co $2p$ 吸収端のエネルギーを超える軟 X 線などの光に

よって照射されると、Co 2*p* 内殻電子は伝導帯に励起されます。光学遷移の選択則により終状態の軌道量子数は1だけ加えるか、差し引かれるかのどちらかとなり、この例では Co 3*d* となります。吸収を測定するさまざまな手法を用いることにより、伝導帯の Co 3*d* 部分 DOS を求めることができます。

5.4 軟 X 線発光分光

軟 X 線発光の過程は、図5(d)で説明できます。上記の軟 X 線吸収が起これば、Co 2*p* 内殻準位にホールが生じます。そうすれば、価電子帯に存在し、光学的選択則も満たす Co 3*d* 電子の一つが輻射的にホールと再結合して、対応するエネルギー $h\nu$ の光子を放出します。したがって、放出される光子のエネルギーと強度を測定すれば、価電子帯の Co 3*d* 部分 DOS を求めることができます。

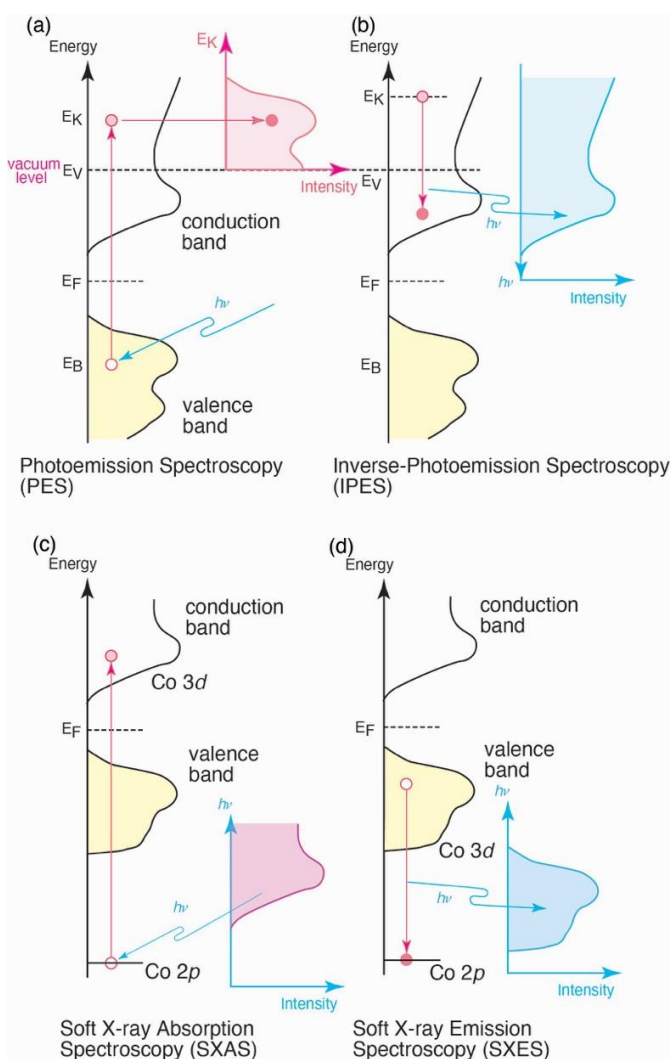


図5：電子分光の測定原理。(a)光電子分光、(b) 逆光電子分光、(c) 軟 X 線吸収分光、(d) 軟 X 線発光分光

(注6)電子分光の測定方法

6.1 光電子分光

光電子スペクトルは、広島大学放射光科学研究所のビームライン BL7 に設置されているスペクトロメータを用いて測定しました。その模式図を図6(a)に示します。小型放射光源(HiSOR)から放出された真空紫外線は、ドラゴン型の分光器で単色化され、 $h\nu = 20\text{--}450\text{ eV}$ の範囲の入射光となります。図のような半球状の光電子エネルギー分析器を光電子スペクトルの測定に用いました。全体のエネルギー分解能は $h\nu$ に依存して $0.1\text{--}0.5\text{ eV}$ 程度でした。清浄な試料表面は Ar^+ イオンのスパッターによって得ました。スペクトルのエネルギーは、試料あるいは新たに蒸着した金薄膜のフェルミ準位を測定して決めました。

光電子スペクトルの元素および軌道量子数による変化は、光イオン化断面積 σ_p の入射光エネルギー E_{inc} 依存性によって決めることができます。図6(b)は Gd と Co についてそれを示したものです。 $E_{\text{inc}} \sim 50\text{ eV}$ 付近では Co $3d$ 、 100 eV を超えると Gd $4f$ の値が非常に大きくなります。

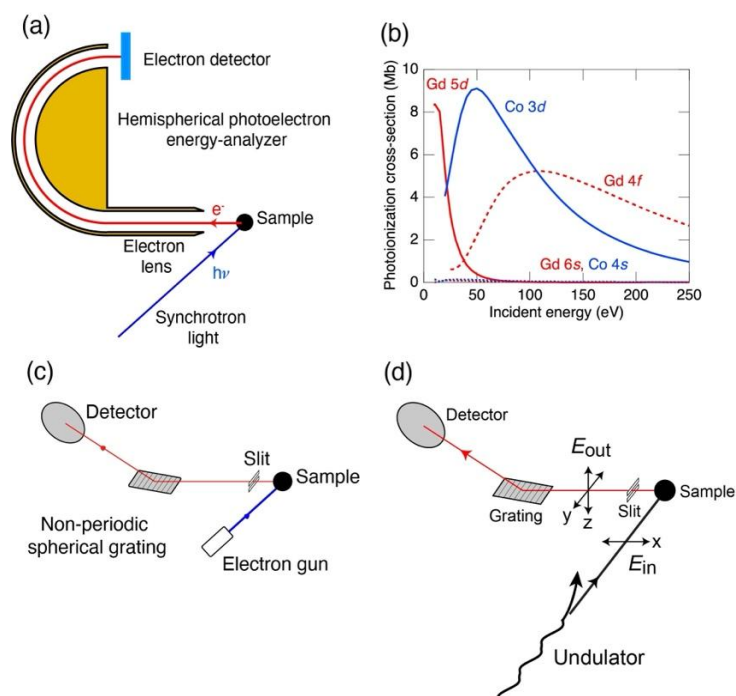


図6：電子分光の測定方法。(a)光電子分光、(c) 逆光電子分光、(d) 軟 X 線吸収および発光分光。
(b)元素および軌道量子数ごとの光イオン化断面積。

6.2 逆光電子分光

逆光電子スペクトルは、広島大学放射光科学研究所の共鳴逆光電子分光測定ステーションで測定しました。その模式図を図6(c)に示します。装置は研究所自家製のもので、低エネルギー電子銃、不等刻線間隔球面回折格子、および一次元光子検出器を組み合わせています。電子銃から放出される電子のエネルギーは 50 eV で、そのときの全エネルギー分解能はおよそ 0.5 eV です。スペクトルのエネルギーは、新たに蒸着した金薄膜のフェルミ準位を測定して決めました。清浄な試料表面はダイヤモンドやすりによって真空中で研磨することにより得ました。

6.3 軟 X 線吸収分光

軟 X 線吸収および発光は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の放射光実験施設(フォトンファクトリー)のビームライン BL-13A で行いました。図6(d)の試料(Sample)までが、軟

X線吸収分光の模式図です。線型アンジュレータ挿入光源から放出される軟X線は不等刻線間隔回折格子によって単色化されます。測定は、Gd 4*p* (~265 eV)、4*d* (~145 eV)および Co 2*p* (~777 eV)吸収端付近で、部分光子収量法によって行いました。エネルギー分解能は0.1 eVより優れています。

6.4 軟X線発光分光

軟X線発光分光は、試料から放出される光子を球面回折格子を持つローランド型分光装置を用いて分光し、CsIを塗布した多チャンネル検出器によってカウントします。エネルギー分解能はおおよそ0.3 eVです。Co 3*d*部分DOSは、Co 2*p*吸収端を超えた入射光エネルギーが760-785 eVの範囲で測定を行いました。

■研究プロジェクトについて

本研究は文部科学省科学研究費補助金・学術変革領域研究(A)「超秩序構造科学」および基盤研究(C)、科学技術振興機構CREST、および東北大学金属材料研究所GIMRT共同利用システムの支援を受けて実施されたものです。

■論文情報

論文タイトル: Changes in electronic structures of Gd₆₅Co₃₅ metallic glass by cryogenic rejuvenation (極低温若返りによるGd₆₅Co₃₅金属ガラスの電子構造の変化)

著者: Shinya Hosokawa,^{*1} Hitoshi Sato,^{*2} Yasuhisa Tezuka,^{*3} Jun-ichi Adachi,^{*4} Kentaro Kobayashi,^{*1} Koji Ohara,^{*1} Yuan Tan,^{*5} Tetsu Ichitsubo,^{*5} Rui Yamada,^{*5} Hidemi Kato^{*5}

^{*1} 島根大学材料エネルギー学部、^{*2} 広島大学放射光科学研究所、^{*3} 弘前大学大学院理工学研究科、^{*4} 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所、^{*5} 東北大学金属材料研究所

掲載誌: Scripta Materialia

DOI: [10.1016/j.scriptamat.2025.116933](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2025.116933)

■本件の連絡先

〈研究に関すること〉

- ・島根大学 材料エネルギー学部 細川伸也（ほそかわ しんや） 研究員
電話:0852-32-6666 メール:s_hosokawa@mat.shimane-u.ac.jp

〈報道に関すること〉

- ・島根大学 企画部 企画広報課 広報グループ
電話:0852-32-6603 メール:gad-koho@office.shimane-u.ac.jp
- ・広島大学 広報室
電話:082-424-4518 メール:koho@office.hiroshima-u.ac.jp
- ・弘前大学 大学院 理工学研究科 総務グループ総務担当
電話:0172-39-3510 メール:r_koho@hirosaki-u.ac.jp
- ・高エネルギー加速器研究機構
電話:029-879-6047 メール:press@kek.jp
- ・東北大学 金属材料研究所 情報企画室 広報班
電話:022-215-2144 メール:pro-adm.imr@grp.tohoku.ac.jp

