ガラスの形成[†]

永瀬 丈嗣*

The Formation of a Glass

by

Takeshi NAGASE*

日本材料学会金属ガラス部門委員会からの推薦で、本稿執筆の機会をいただいた。金属ガラスの形成に関して、結晶からガラスへの相転移という観点から、ガラス（アモルファス相）が形成される根源について少し触れてみたい。

金属ガラスは、一般的に液相からの焼き入れによる液体凍結によって得られる。一方、金属ガラスは、結晶の固相アモルファス化によっても得られる。ガラス形成過程それ自体として、固相アモルファス化は新しい現象ではない。放射性元素を含むジルコンのような自然界に存在する鉱石において、地質学的時間をかけてアモルファス相が形成されることは1900年以前に知られており、これらはメタミクト (metamict) と定義された¹⁾。今では、固相アモルファス化は一般的に認められている現象となっている。しかし、その根源は必ずしも理解されているとはいえない。固相アモルファス化に関する興味深い解説記事として、H.J. Fechtの日本金属学会欧文誌に掲載されたレビュー²⁾、およびP.R. Okamotoらの固相アモルファス化を一般化Lindemann Melting Criterionにより説明する教科書³⁾を紹介したい。いずれもガラスの形成の起源を、アモルファス相の自由エネルギーが液相と同じであるという仮定のもとに、熱力学的な解釈を試みている理論である。また別の見方をすれば、系を平均化した値である「温度」に帰着して記述しようとする試みであり、これは金属ガラスの構造は均一（すなわち完全に均一なランダム構造）ではなく様々な不均一構造の集まりであるとする現在の主流の考えと相容れない可能性もあるが、ガラス形成の本質にせまる卓越した概念が提唱されている。

図1に、Fechtのレビュー²⁾に掲載されたpolymorphous phase diagramを示す。三重点 (c^* , T^*) は、(過飽和固溶体) 結晶、(過冷) 液体、理想ガラスの安定性限界を、 T_g^0 は等エントロピー温度 (理想ガラス転移温度) を示している。過飽和固溶体において、ガラス転移温度においてある臨界濃度以上の固溶元素があると結晶はガラスとなる。この結晶とガラスの境界は、 T_0 曲線 (ここでは分配を伴わない融解、結晶と液体の ΔG がゼロ) の曲線が外挿されている。Zr-Ni合金においては、三重点 (c^* , T^*) が計算されており、Zr結晶に対して、(11.5 at%Ni, 638 K) である⁴⁾。なお、polymorphous phase diagramでは、組成だけではなく圧力や空孔濃度でも記述可能である。図2は、空孔濃度 C_v の関数として記述した非平衡結晶/液体状態図²⁾ である。三重点 (C_v^* , T^*) にて、 $\Delta G = \Delta H = \Delta S = 0$ となる。図²⁾。三重点 (C_v^* , T^*) にて、 $\Delta G = \Delta H = \Delta S = 0$ となる。Fechtの理

図1 Polymorphous Phase Diagram²⁾。三重点 (C^* , T^*) は、(過飽和固溶体) 結晶、(過冷) 液体、理想ガラスの安定性限界を、 T_g^0 は等エントロピー温度 (理想ガラス転移温度) を示している。

図2 空孔濃度 C_v の関数として記述した非平衡結晶 / 液体状態

論は、アモルファス化と融解を関連させ、「欠陥ひとつあたりの形成エネルギーを考え、これをもとにファス化の臨界濃度を算出する」といった話である (もちろん、Fecht

[†] 原稿受理 平成 28 年 12 月 5 日 Received Dec. 5, 2016 ©2017 The Society of Materials Science, Japan

* 正会員 大阪大学超高压電子顕微鏡センター 〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘, Research center for ultra-high voltage electron microscopy, University, Mihogaoka, Ibaraki, 567-0047

図3 一般化された Lindemann Melting Criterion³⁾. T_m^d は Defective crystal の融点, $\langle \mu_{sta}^2 \rangle$ は静的原子変位で格子欠陥, 溶質原子などに相当する. $\langle \mu_{max}^2 \rangle$ と $\langle \mu_{cri}^2 \rangle$ は, 熱力学的融解と機械的融解における $\langle \mu_{sta}^2 \rangle$ の臨界値.

はエントロピーの話も言及しているが, ここでは説明を割愛させていただく). これ発展させた Okamoto の理論では, Lindemann の融解条件をもとに, 欠陥を導入した結果生じる原子変位に着目し, 原子変位の増加に伴う弾性定数の低下や Debye 温度の低下によって, アモルファス化を議論している. Fecht の理論と異なり, 弾性異方性などの取り扱いが可能になっている. 図3に, PR. Okamoto らの教科書に掲載された一般化 Lindemann Melting Criterion を示す⁴⁾. 一般化 Lindemann Melting Criterion は次式で記述される.

$$\langle \mu_{vib}^2 \rangle + \langle \mu_{sta}^2 \rangle = \langle \mu_{cri}^2 \rangle \quad (1)$$

ここで, $\langle \mu_{vib}^2 \rangle$ は熱的原子変位, $\langle \mu_{sta}^2 \rangle$ は格子欠陥や溶質原子に対応する静的原子変位, $\langle \mu_{max}^2 \rangle$ と $\langle \mu_{cri}^2 \rangle$ は熱力学的融解と機械的融解における $\langle \mu_{sta}^2 \rangle$ の臨界値を示す. 縦軸 T_m^d は結晶 (defective crystal) の融点である. 図3および (1) 式は, 結晶は, 二つの基本的に異なる方法で起こることを意味している. すなわち, 一つには, 熱力学的な融点 T_m^0 まで加熱する普通の方法である (すなわち, T_m^0 において $\langle \mu_{vib}^2 \rangle = \langle \mu_{cri}^2 \rangle$). もう一つは, 結晶の Gibbs 自由エネルギーが液体の Gibbs 自由エネルギーまで等しくなるまで, $\langle \mu_{sta}^2 \rangle$ を増加させ, $T_m^d < T_m^0$ を満足するある温度 T_m^d にて結晶を融解させる方法である. この判定基準は, ある温度 T_m^d にて結晶を融解させる方法である. $\langle \mu_{sta}^2 \rangle$ の増加による結晶の融解が, T_K で示される理想ガラス転移温度以下で発現すれば, 結晶はガラス相となる. このような融解を機械的融解 (mechanical melting) という. 文献 [4] には, $\Delta F = 0$ と記述された T_0 曲線の外挿線 (直線, 破線の違い), この一般化された Lindemann Melting Criterion 仮説の検証についても述べられているが, ここでは記述しない.

図1～図3は, ガラスを含む状態図と考えることが可能である. また, ガラスと液体の境界は, 「ガラスは, 温度低下による粘度の増加によって液体が速度論的に凍結されたもの」とするよりも, カウツマンパラドックス^{5,6)} (す

なわち, エントロピーの温度依存性を考えたとき, 液体のエントロピーは結晶のエントロピーよりも低くなるというパラドックス) に関連する液体の凍結とも関連している. 「機械的融解」・「理想ガラス転移温度」・「 T_K において結晶とおなじエントロピーを持つガラスが形成する」といったキーワードや現象を理解することは難しい. しかし, 固相アモルファス化はすでに一般的な現象であり, 本論文で紹介した固相アモルファス化のレビューに記述された, ガラスの形成を融解というキーワード (融解の中には, 単純な加熱だけではなく, ナノ粒子の融点効果のような defective crystal の融解や機械的融解を含む) のもと, その実証の観点から理解していく試みがあってもよいのではないかと思う次第である. 筆者は, 一般化 Lindemann Melting Criterion の実証というところまで研究は踏み込めておらず, むしろより工学的な下記の2点の研究を進めている.

- (1) ハイエントロピー合金のアモルファス化⁷⁾
- (2) 電子照射-電子励起誘起アモルファス化⁸⁻¹⁰⁾

特に, (2) の電子励起誘起アモルファス化現象は, 高加速電子による格子欠陥導入ではなく, 酸化物中のコア電子励起に起因した非弾性散乱を利用することから SEM のような低速電子線でも誘起可能であること, また STEM を用いたサブナノ電子ビームでも反応を誘起できる可能性がある¹¹⁾ ことなどから, 次世代のリソグラフィ技術に応用可能である. 図1～図3に示した固相アモルファス化現象を理解するための状態図の理解は難しく, またこの状態図をどのように検証すればよいのかといったところまでにも至らないが, 固相アモルファス化に関する工学的な研究にとどまらず, ゆっくり時間をかけその本質に迫ることができればと考えている.

本原稿の執筆にあたり, 東北大学・松川義孝博士のご助言をいただきました.

参考文献

- 1) R.C. Ewing, Nucl. Instrum. Meth. B 91 (1994) 22-29.
- 2) H.J. Fecht, Mater. Trans., JIM, 36 (1995) 777-793.
- 3) P.R. Okamoto, N.Q. Lam, L.E. Rehn, Sol. Stat. Phys., 52 (1999) 1-135.
- 4) H.J. Fecht, P.J. Desert, W.L. Johnson: Phil. Mag., B 59 (1989) 577-585.
- 5) W. Kauzmann, Chem. Rev., 43 (1948) 219-256.
- 6) P.R. Okamoto, J.K. Heuer, N.Q. Lam, S. Ohnuki, Y. Matsukawa, K. Tozawa, J.F. Stubbins, Appl. Phys. Lett., 73 (1998) 473-475.
- 7) T. Nagase, A. Takeucni, K. Amiya, T. Egami, to be submitted.
- 8) T. Nagase, R. Yamashita, A. Yabuuchi, J.-G. Lee, AIP Advances, 5 (2015) 117145 1-7.
- 9) T. Nagase, R. Yamashita, A. Yabuuchi, J.-G. Lee, AIP Advances 5 (2015) 129901 1.
- 10) T. Nagase, R. Yamashita, J.-G. Lee, J. of Appl. Phys., 119 (2016) 165103 1-9.
- 11) T. Nagase, R. Yamashita, J.-G. Lee, Microscopy, 64 (2015) i26.