

平田秋彦研究室

単元素金属液体からのガラス化および結晶化過程に対する原子間ポテンシャル種の影響

[緒 言]

非平衡材料科学研究室では、アモルファスや準結晶に代表される非平衡材料の主に原子配列に着目し、実験およびシミュレーションによる特徴抽出と包括的理解を目指している。今年度は、単元素金属の液体からのガラス化および結晶化挙動について、主に分子動力学法を用いたシミュレーションを行った。特に、ガラス化・結晶化に与える原子間ポテンシャルの影響について詳しく調べた。以下、得られた成果について報告する。

ガラス状態とは、結晶のような並進対称性や点対称性を原子配列に関して全く持たない物質状態として知られている。シリカ (SiO_2) に代表されるいわゆるガラスの存在は古くから知られていたが、金属系においてはガラス状態の形成は困難であると考えられていた。しかし、Duwezらは1960年に金属系Au-Si合金において小片状のガラスを得ることに成功している[1]。その後、数多くの合金系においても金属ガラスの形成が報告されたが、その形状は小片や薄帯に限られており、バルク状にすることは困難であった。これは、バルク状のガラスを得ようとすると、冷却速度が遅くなり結晶化が起こるためである。しかし、1990年代に入ると、Inoueらのグループにより数ミリからセンチメートル級のバルク金属ガラスの形成が多くの合金系において報告されており[2]、最大のもので、Pd-Cu-Ni-P合金において直径80mmのガラスの作製に成功している。このようなバルク金属ガラスの開発により、様々な物性測定や応用展開が可能となった。金属ガラス形成の起源として、構成元素間の原子サイズ比や混合エンタルピー、構成元素種の数などが経験則として議論されてきている。現実の系において、金属ガラスの形成には2元素種以上、さらにバルク金属ガラスの形成には3元素種以上が必要であることが経験的に知られている。

上述の因子以外にも、ガラス形成の起源と結晶化の関係について、これまで実験・計算の両面から議論がなされている。ガラスの液体からの形成において、常に低温側の安定相、あるいは準安定相である結晶の形成が競合しており、結晶化を冷却過程において阻止できればガラス形成が可能となるため、ガラスと結晶化の関係を調べることは重要である。実際に、Tanakaらにより、金属系において、液体と結晶の間の界面エネルギーにより記述できる構造の差異が大きくなると、ガラス形成能の向上に繋がることが示されている[3]。また、液体からの結晶化過程および液体-固体界面構造の詳細については、主に計算機シミュレーションによって研究されており、例えば、液体金属であるAgの冷却過程に関してTianらにより分子動力学法を使って調べられている[4]。ここでは多体効果を含ん

だ原子間ポテンシャルを使っており、冷却過程において2回の相転移が存在し、最終状態(hcpとfccの混合)に到達するまでに準安定bcc相が形成されることが明らかとなっている。また、Reinらは、2体原子間ポテンシャルであるLennard-Jonesポテンシャルを用いた単元素液体の結晶化に関する計算を行っており、安定構造がfccであるにも関わらず、臨界前の結晶核は主にbccの秩序を持ち、それが臨界サイズを超えるとfcc秩序に変化することを明らかにしている[5]。これらのことから、最終構造へ移行する前に出現する準安定なbcc相あるいは局所bcc秩序の出現が、単元素系の結晶化において重要な役割を果たすことが示唆される。

本研究では、金属系を用いて液体からのガラス化の起源を、結晶化過程を通して理解することを目指とし、異なる元素種間の原子サイズ比や混合エンタルピーの効果を排除するために単元素系金属に着目した計算を行った。単元素系でのガラス化は現実系においては不可能だが、計算機内では可能である。具体的には、Cu単元素系に対して、Lennard-Jones (LJ) 型およびEmbedded atom method (EAM) 型の2種類の原子間ポテンシャルを用い、液体からの冷却過程に関して種々の冷却速度により計算した。

[計算方法]

本研究では分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて、単元素系Cuの液体からの冷却過程を計算した。冷却過程の各段階から得た原子配列 (構造モデル) に対し、2体分布関数解析やボロノイ多面体解析を用いた局所構造解析を行った。

MD計算において使用した原子間ポテンシャルは、多体効果が考慮されたEmbedded Atom Method (EAM) 型ポテンシャルおよび2体相関のみが考慮されたLennard-Jones (LJ) 型ポテンシャルの2種類である。時間ステップは2fs

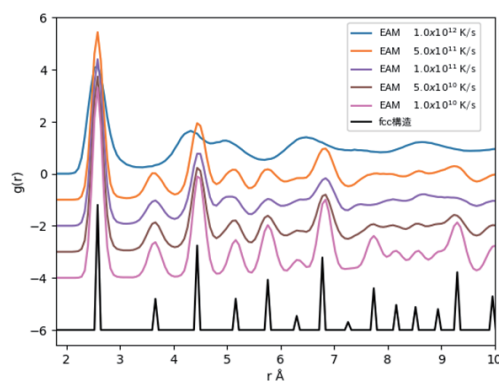


図1. EAM型ポテンシャルを用いた場合の各冷却速度での300Kにおける構造モデルとfcc構造の2体分布関数 $g(r)$ 。

とし、まず液体の平衡状態を得るため16,000原子を含んだセルを周期的境界条件、NVTアンサンブル（原子数、体積、温度を固定）下において20psの間2000Kで保持した。その後、NPTアンサンブル（原子数、圧力、温度を固定）下において300Kまでそれぞれ4種類の冷却速度で冷却した。

冷却過程から得られた各段階における構造モデルの解析には、2体分布関数、ボロノイ多面体解析、および隣接ボロノイ多面体解析を主に用いた。2体分布関数 ($g(r)$) は、2つの原子間の相関を含んだ情報であり、原子間距離と配位数が平均情報として得られる。ボロノイ多面体解析はボロノイ多面体、すなわちある原子と近隣の原子の垂直二等分面によって構成される多面体、によって原子環境を特徴づける手法である。ボロノイ多面体は指数 n_i (i 角形の面の数) を $\langle n_3, n_4, n_5, n_6, \dots \rangle$ の形式に並べることによって表される。また、ボロノイ多面体同士の相関には、我々の研究室で考案した隣接ボロノイ多面体解析を用いた。

[結果および考察]

本研究では、LJ型およびEAM型の2種類の原子間ポテンシャルとそれぞれ4つの冷却速度を用い、液体Cuから急冷過程のMDシミュレーションを行った。室温までの冷却後に得られた構造は、ガラスあるいはfcc構造のみであった。また、一部の条件においてのみ、遷移状態としてbcc相が得られた。

図1にはEAM型ポテンシャルを用いた場合の冷却後の原子配列に対する2体分布関数を示している。比較のため、fcc結晶による2体分布関数も載せてある。最も速い冷却速度 (1.0×10^{12} K/s) の関数のみがガラスの特徴を示しており、それよりも遅い冷却速度ではfcc結晶の位置にピークが表れている。LJ型ポテンシャルの場合も同様な傾向だが、EAM型ポテンシャルと比較して、より速い冷却速度でfcc結晶がすでに形成されていた。つまり、EAM型ポテンシャルの系がより結晶化しにくいことが示唆された。

図2は冷却過程における2体分布関数の変化を等高線図として示したものである。ここでは、EAM型ポテンシャルを用いた系についての例を示している。800K前後において、その上下の温度域とは明確に異なるパターンが見られており、解析の結果から、この中間温度域においては

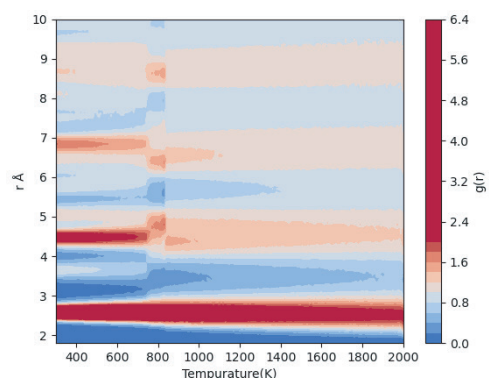


図2. 2000Kから300Kまでの2体分布関数 ($g(r)$) 等高線図 (EAM型ポテンシャル, 冷却速度 1.0×10^{11} K/s)。

bcc構造を持つ相が出現することがわかった。LJ型ポテンシャルの系では、このような明確な中間相の出現は見られなかった。ただし、EAM型ポテンシャルの系においても、明確な中間相が出る場合とそうでない場合があった。

冷却過程におけるbcc構造の様子を理解するため、ボロノイ多面体解析を行い、bcc的秩序を周囲に持つ原子を各温度に対して可視化した (図3)。ボロノイ指数 $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$ EAM型ポテンシャルを用いた場合では、1箇所を中心として結晶核が形成され、その後結晶成長が起こる様子が見られる。一方で、LJポテンシャルを用いた場合では、様々な領域でbcc秩序が局所的に形成されるものの、それが大きく成長する様子は見られない。また、このような局所bcc秩序は液体中で頻繁に出現・消滅を繰り返していることが明らかとなった。

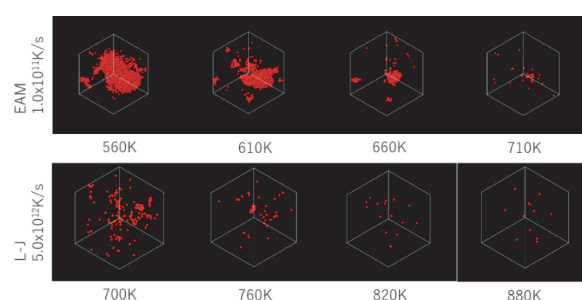


図3. EAM型ポテンシャル・冷却速度 1.0×10^{11} K/s および LJ型ポテンシャル・冷却速度 5.0×10^{12} K/s の場合の各温度でのbcc秩序を示す $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$ 多面体の中心原子の分布。

今回、状態図中でfcc結晶が低温側の平衡相として存在する単元素系Cuにおいて、MD計算によっても、液体から冷却した際に最終的に得られる構造はfcc構造であることがLJおよびEAM型ポテンシャルの双方で確認できた。しかし、中間相として十分なサイズを持つbcc構造が出現するのはEAM型ポテンシャルを用いた場合のみであった。LJ型ポテンシャルの系では、bcc構造は局所的な秩序（構造ゆらぎ）として出現し、その分量はEAM型ポテンシャルの場合より多かった。つまり、LJ型ポテンシャルの液体中には局所的bcc秩序が多く形成されるにも関わらず、相としてのbcc構造は形成されず、むしろ液体中のbcc秩序が少ないEAM型ポテンシャルで、bcc構造が相として出現する、という一見常識から外れた現象が見いだされた。今後、このような結晶化過程のガラス形成能との関連性を調べていく予定である。

[参考文献]

- [1] P. Duwez, R. H. Williams, and W. Klement Jr., J. Appl. Phys. **31**, 36 (1960).
- [2] A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM **31**, 177 (1990).
- [3] Y. C. Hu and H. Tanaka, Sci. Adv. **6**, eabd2928 (2020).
- [4] Z. A. Tian *et al.*, J. Phys. Chem. A **12**, 12326 (2008).
- [5] P. Rein *et al.*, Phys. Rev. Lett. **75**, 14 (1995).

著書・論文

M. Shiga, A. Hirata, Y. Onodera, and H. Masai Ring-originated anisotropy of local structural ordering in amorphous and crystalline silicon dioxide Commun. Mater. 4, 91 (2023).
M. Shiinoki, A. Hirata, and S. Suzuki Molecular Dynamics Simulation of Diffusion Behavior in Liquid Sn and Pb Metall. Mater. Trans. B, https://doi.org/10.1007/s11663-023-02957-4 (2023).
H. Naganuma, M. Uemoto, H. Adachi, H. Shinya, I. Mochizuki, M. Kobayashi, A. Hirata, B. Dlubak, T. Ono, P. Seneor, J. Robertson, and K. Amemiya Twist p_z Orbital and Spin Moment of the Wavy-Graphene/L1 ₀ -FePd Moire Interface J. Phys. Chem. C 127, 11481 (2023).
A. Hirata Angstrom-Beam Electron Diffraction Technique for Amorphous Materials In: K. Hayashi (eds) Hyperordered Structures in Materials. The Materials Research Society Series. Springer, Singapore (2024).
A. Hirata, S. Sato, M. Shiga, Y. Onodera, K. Kimoto, and S. Kohara Direct observation of the atomic density fluctuation originating from the first sharp diffraction peak in SiO ₂ glass NPG Asia Materials (in press).
S. Kudo and A. Hirata Atomic Environment of Pt in Quasicrystal-Forming Zr ₇₀ Cu ₂₉ Pt ₁ Metallic Glass Mater. Trans. (in press).
S. Y. Zha and A. Hirata Local Structural Changes During Glass Formation in Zr ₈₀ Pt ₂₀ Alloys AIP Conference Proceedings (in press).

講演・発表

Local structural changes during glass formation from liquid in Zr ₈₀ Pt ₂₀ alloys 11th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Jeju, Korea, Nov. 2023. (一般)
Local atomic structures and quasicrystal formation in Zr ₇₀ Cu ₂₉ Pt ₁ metallic glasses 11th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Jeju, Korea, Nov. 2023. (一般)
Many-body effects on glass formation in molecular dynamics simulation 11th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Jeju, Korea, Nov. 2023. (一般)
Zr ₈₀ Pt ₂₀ 合金の液体・ガラス状態における原子クラスターの動的挙動 日本金属学会 2023秋期 第173回講演大会, 富山, 2023. 9. 19. (一般)
Cu-Zr系金属ガラスのAl添加による局所原子配列の変化 日本金属学会 2023秋期 第173回講演大会, 富山, 2023. 9. 19. (一般)
微量Pdを添加したZr-Cu金属ガラスの局所原子配列 日本金属学会 2023秋期 第173回講演大会, 富山, 2023. 9. 19. (一般)
分子動力学計算における多体効果のガラス形成への影響 日本金属学会 2023秋期 第173回講演大会, 富山, 2023. 9. 19. (一般)
Zr ₈₀ Pt ₂₀ 合金の液体・ガラス状態における原子クラスターの動的挙動 日本金属学会 2024春期 第174回講演大会, 東京, 2024. 3. 12. (一般)