

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656400

研究課題名(和文) 金属ガラスにおける過冷却液体状態の直接観察

研究課題名(英文) Direct observation of supercooled liquid state in metallic glasses

研究代表者

平田 秋彦(Hirata, Akihiko)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：90350488

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：液体からガラス状態に固化する過程のメカニズムを明らかにするため、過冷却液体中の局所構造の透過電子顕微鏡による観察を試みた。Pd基金属ガラスについて透過電子顕微鏡内でその場加熱観察を行ったところ、ガラス転移点付近で試料の軟化による縞状コントラストが出現し、ガラス転移点より20K高い温度で結晶化が進行した。今回は試料移動が非常に大きく、過冷却液体の局所構造を撮影することはできなかったが、より高性能なカメラを使えば実現可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：We have conducted an in-situ heating experiment of the supercooled liquid state to clarify a mechanism of the glass formation process. When the in-situ observation of a Pd-based metallic glass was carried out in a transmission electron microscope, it was found that striation contrasts appeared around the glass transition temperature (T_g) due to softening of the sample and crystallization occurred at the temperature 20K higher than T_g . In this study we could not gain the information of local atomic structures due to a large drift of the sample, but we indicated possibility of the experiment by using some advanced camera.

研究分野：材料科学

キーワード：金属ガラス 過冷却液体 電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

液体状態を冷却した場合、しばしば結晶化がおこらず、ガラス状態を得ることがある。過冷却された液体状態からガラス状態への変化はガラス転移と呼ばれ、非常に多くの研究がなされているにもかかわらず、その詳細は未だ明らかではない。これまでの研究から、液体から冷却する際、ガラス転移近傍では原子のダイナミクスが極端に遅くなり、しかも、そのダイナミクスは空間的に不均一であることがわかってきている [Ediger, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **51**, 99 (2000)]。その不均一のスケールはナノオーダーであることも知られているが、その構造的な起源などはまだ十分に明らかになっていない。このような状態の構造に対して、例えば金属ガラスでは、その場観察 X 線回折を用いた研究があり、平均構造の変化(干渉関数のピーク位置やピーク高さの変化など)については報告がある [Mattern *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4525 (2002) など]。しかし、この状態ではナノスケールの不均一ダイナミクスがキーになるため、平均情報だけでは構造の特徴を完全に把握することは難しいと考えられる。

我々が用いるオングストロームビーム電子回折法 [Hirata *et al.*, *Nature Mater.* **10**, 28 (2011)] では、サブナノスケールの構造情報を得られるため、ダイナミクスが遅い領域でほとんど固化している場合については、構造の直接観察が可能かもしれない。この場合、前述したガラス構造と同様、局所領域からは比較的シャープなスポットが回折図形に見られると思われる。また、ダイナミクスが速い領域については、測定時間内に原子が領域内をある程度動き回ることが予想され、回折パターンはブロードなハロー回折パターンが得られる可能性がある。このハローパターンの起源は、液体状態から撮影したものと同じで、原子が動き回っている状態を時間平均として捉えたものである。もしこのような違いが見られれば、ナノスケールで動的な状態と静的な状態を判別することができ、手法として非常に画期的なものであるとすることができる。しかしながら、このような実験はこれまでほとんど行われていないため、実際にどのような結果が得られるかはわからない。だが、ダイナミクスの不均一性を回折手法で明らかにするという試みは他に例がないことから、挑戦する価値のある研究であると思われる。

2. 研究の目的

金属ガラスの過冷却液体状態においては空間的な動的不均一性を生むような不均一構造が存在すると予想され、これを実験的に明らかにすることが本研究の目的である。上述のオングストロームビーム電子回折法を用いれば、ダイナミクスの遅い領域から選択

的に構造情報を得ることはチャレンジングではあるものの、実現可能であると考えられる。まずは、過冷却液体状態における金属ガラス試料のその場加熱観察を行い概要を把握し、その後オングストロームビーム電子回折の取得を試みる。

3. 研究の方法

(1) 本研究の過冷却液体状態観察に適した金属ガラス合金系の選定を行うため、種々の金属ガラスについて熱的性質(ガラス転移点、結晶化温度)、酸化の度合い、電子線ダメージの度合い等を調査する。

(2) 過冷却液体領域の観察のため、透過電子顕微鏡用加熱ホルダーを用い、過冷却液体領域におけるその場加熱実験を行う。用いた透過電子顕微鏡と加熱ホルダーは日本電子製である。試料は電解研磨法で作製する。

(3) サブナノスケールの局所構造をオングストロームビーム電子回折法を用いて行う。この際、極微細な準平行ビームを得るため、特注の 5 ミクロン径集束絞りを使用する。

4. 研究成果

(1) その場加熱実験による過冷却液体状態の観察に適した金属ガラス試料の選定を行った。その結果、過冷却液体状態温度域が広く、酸化しにくい $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ 金属ガラスを用いて観察を行うこととした。この合金のガラス転移温度は約 575K、結晶化温度は 684K と報告されており、過冷却液体領域は約 109K と非常に広く、また 80mm 径のロッド状バルク金属ガラスが得られている [Nishiyama *et al.*, *Intermetallics* **30**, 19 (2012)]。

(2) 上述の金属ガラスを用い、電子顕微鏡内でその場加熱実験を行った。100K/h 程度の非常に遅い昇温速度で徐々に加熱を行った。ガラス転移温度近傍である 573K あたりから図 1 に示すような試料エッジに平行な縞状コ



図 1 過冷却液体状態(573K 近傍)で現れる縞状コントラスト。縞の間隔は約 100nm である。

ントラストが見え始めた。そのまま加熱を続けると、603K 程度で試料エッジから顕著な結晶化が始まった。また 613K を超えたところで、試料が急激に移動しはじめ、低倍率の観察も困難となった。

ガラス転移近傍において縞状コントラストが見られたのは、おそらく試料の軟化による変形が原因であり、電子顕微鏡内でもほぼ同じ温度でガラス転移が起こっているものと予想される。また、結晶化は報告されている結晶化温度よりもかなり低い 603K 程度で進行したが、遅い加熱の場合は過冷却液体領域において結晶化が進むことが知られている。今回の実験条件下では過冷却液体が存在できる温度域はおよそ 20K 程度と考えられる。

問題点は、過冷却液体状態である 573K 程度でも常に試料が動き続けることである。図

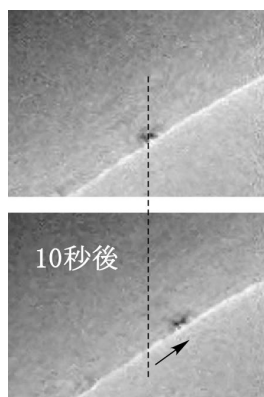


図 2 加熱時(573K)の試料移動量。矢印が約 300nm である。

2 には試料の移動の様子を示しており、移動量はおおよそ 30nm 毎秒であることがわかった。オンゲストローム電子回折の露光時間が 0.1 秒であることを考えると、露光中に 3nm 程度動いてしまう計算になる。試料移動は少なくとも 0.1nm 程度に抑える必要があるが、この問題を解決するのは非常に困難であった。

(3) 過冷却液体状態の局所構造を観察する前段階として、 $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ におけるガラス状態の局所構造観察をオンゲストロームビーム電子回折法を用いて行った。室温のガラス状態では試料の移動がほとんど起こらないため、局所からの回折パターンの撮影が可能であった。その結果、図 3 に示すように、

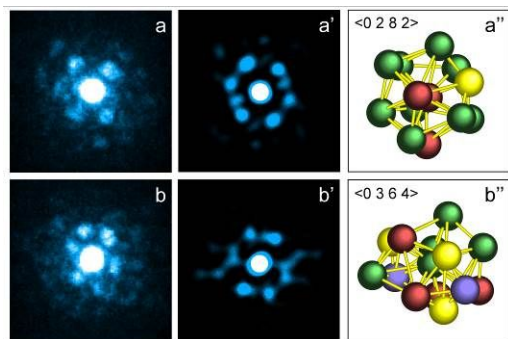


図 3 $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ ガラスから得られたオンゲストロームビーム電子回折実験データ(a,b)と構造モデル(a',b')から得られた計算(a',b')。

局所原子クラスターからの明瞭な回折パターンが得られた。

(4) 今回の研究では、過冷却液体状態における試料移動が局所構造観察を妨げる問題であり、その移動量が約 30nm 毎秒であることがわかった。この問題を解決する方法としては、露光時間を極端に短くすることが有効であると考えられ、超高感度・超高速カメラを利用することによって対処できる可能性がある。具体的には露光時間を例えば 0.005 秒まで短くすることができれば移動量は 0.15nm 程度となり、許容範囲まで減らすことが可能である。あるいは、加熱ステージの安定性を高めることで移動量を抑えることができる可能性もある。本研究で得た基礎データをもとに、新しいテクノロジーを使った次の実験へ繋げていきたいと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

1. J. Yamasaki, M. Mori, A. Hirata, Y. Hirotsu, N. Tanaka, Depth-resolution imaging of crystalline nanoclusters attached on and embedded in amorphous films using aberration-corrected TEM, Ultramicroscopy 151, 224-231 (2015). (査読有)
DOI:10.1016/j.ultramic.2014.11.005

2. A. Hirata and M. W. Chen, Angstrom-beam electron diffraction of amorphous materials, Journal of Non-Crystalline Solids 383, 52-58 (2014). (査読有)
DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.010

3. A. Hirata, L. J. Kang, T. Fujita, B. Klumov, K. Matsue, M. Kotani, A. R. Yavari, M. W. Chen, Geometric frustration of icosahedron in metallic glasses, Science 341, 376-379 (2013). (査読有)
DOI:10.1126/science.1232450

[学会発表](計 5 件)

1. 平田 秋彦、オンゲストロームビーム電子回折による金属ガラスの局所構造解析、顕微鏡学会・次世代顕微サイエンス若手研究会・若手討論会、淡路夢舞台国際会議場、2014 年 11 月 4 日、兵庫。

2. A. Hirata, L. J. Kang, T. Fujita, B. Klumov, K. Matsue, M. Kotani, A. R. Yavari, M. W. Chen, Origin of long-range disorder in metallic glasses, Gordon Research Conference, Structural Nanomaterials, The Chinese University of Hong Kong, July

20-25, 2014, Hong Kong, China.

3. 平田 秋彦、藤田 武志、陳 明偉、オング
ストロームビーム電子回折による非晶質物
質の局所構造解析、放射光・中性子によるセ
ラミックス原子相関解析研究会、慶応義塾大
学、2014年3月17日、神奈川。

4. 平田 秋彦、藤田 武志、陳 明偉、STEM 電
子回折を用いた金属ガラスの局所構造解析、
日本顕微鏡学会 第38回関東支部講演会、日
本女子大学、2014年3月8日、東京。

5. 平田 秋彦、藤田 武志、陳 明偉
オングストロームビーム電子回折による金
属ガラスの局所構造解析
JAIST-SPRING-8 連携講座シンポジウム、北
陸先端科学技術大学院大学、2014年3月4-5
日、石川。

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/chen_1abo/html-e/personal-Hirata.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平田 秋彦 (HIRATA, Akihiko)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・
准教授

研究者番号：90350488

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者