

圧力下におけるガラスの相転移機構の解明

藤田 知樹
Fujita Tomoki

1. はじめに

ガラスは、窓ガラスに代表される身近な存在であり、シンデレラのガラスの靴のように童話の中にもなじみ深い。物質科学の観点では、ガラスは乱れた原子の並びを持った固体全般を指し、窓ガラスに用いられるソーダガラス等だけでなく、広く物質に観測される状態の1つである。典型的に、ガラスは液体を冷やして作られる。この時、液体の中で動き回っていた原子が急にエネルギーを失ってそれぞれの位置で「凍り」つき、そのまま温度が下がって固化するとガラスになる。周期的な原子の並びを持った結晶とは区別される、もう1つの固体である。

ガラスの乱れた原子の並びは単純な無秩序ではない。結晶と同じように、原子同士の結合の向きや長さに物質ごとに独特のパターンがある。温度や圧力がある値になると、原子の乱れ方も物理的性質も違う別のガラス状態へ相転移も起きる。ガラスや液体の相転移は、実験と計算技術の進展が近年いくつかの課題を解決したことで、急速に理解が進んでいる最先端のテーマの1つである。

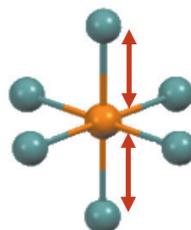
本稿では、ガラスに圧力をかけて引き起こされる相転移の仕組みを調べた事例を、筆者の専門であるX線回折法に重点を置いて紹介する¹⁾。ここで述べる相転移は物質がガラスの状態のままで起こる現象であり、液体がガラスに変わる時に起こるいわゆるガラス転移とは別の事象である。

2. 研究の背景：相変化材料のガラスとパイエルス様歪（ひずみ）

相変化材料は、ブルーレイ等の記録デバイス等に用いられる。電気パルスにより物質の状態を結晶からガラスへ、あるいはその逆へと切り替え、2つの状態の光学的・電気的性質の差を利用してデバイスに情報を記録する。例えば、電気伝導率の低いガラスはバイナリ形式の「0」、結晶は「1」と見なせる。原子配列は、データの保持性や書込み速度と密接に関わるため、温度や圧力に対する配列の変化を理解することは、基礎と応用の両面で重要である。

近年、過冷却液体と呼ばれる特殊な液体状態において、温度の低下がもたらす相転移が報告された²⁾。この成果は、相転移に伴って原子配列にパイエルス様歪（ひずみ）と呼ばれる特徴的なパターンが現れることを示した。図1に示すように、歪の特徴はほぼ直線上に並んだ長短一対の原子の結合ペアである。一方、圧力に対する変化は、ガラスの電気伝導

歪のない状態



パイエルス様歪

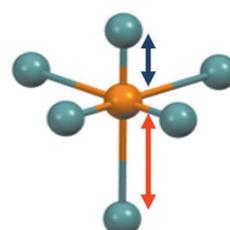


図1 パイエルス様歪の模式図

原子の両側に長短一対の原子間距離のペアが見られる

率等が高圧条件で変化する（相転移がある）ことは示唆されていたものの、背景にある原子配列の変化は未解明のままだった。

筆者らは、典型的な相変化材料である GeTe のガラスの圧力応答を調べることにした。大型放射光施設 SPring-8 における高圧 X 線回折実験と、機械学習を用いて開発された原子間ポテンシャルによるシミュレーションを組み合わせることで、実験と理論の両面から圧力変化を詳細に検討した。更に比較対象として、類似した構造とより強い共有結合を持つ GeSe のガラスに対しても同様の手法を適用し、結果を比較した。

3. SPring-8 BL05XU における高圧 X 線回折実験

周期構造を持たないガラスを X 線回折法で測定すると、広い幅を持つピークが重なり合った回折プロファイル $I(Q)$ が得られる（図 2）。 $I(Q)$ をフーリエ変換して簡約二体分布関数 $G(r)$ を得ることで、原子間距離等を調べることができる。 $G(r)$ の空間分解能は $Q_{max} = 4\pi \sin \theta_{max} / \lambda$ が決定する。 λ は波長、 θ_{max} は回折角の最大値の半値である。したがって、短波長の X 線で高角まで測定すれば高分解能の二体分布関数が得られる。高圧実験では実験試料を入れた圧力容器が射出側の角度を制限するため、常圧の実験と比べて Q_{max} が小さくなる。放射光施設においても、 $12 \sim 15 \text{ \AA}^{-1}$ 程度が典型的である³⁾。

SPring-8 の BL05XU では、 100 keV ($\lambda \approx 0.12 \text{ \AA}$) の短波長 X 線に加えて、水平方向に約 120° の広い開口角を持つパリーエディンバラプレスが使用できる³⁾。この 2 点の組み合わせにより、 25 \AA^{-1} 以上まで回折データを測定できる。2024 年現在、これは前述した値の 2 倍近く、筆者の知る限り、 10 GPa 程度の圧力範囲における世界最高性能である。

図 2 に GeSe のガラスの回折データを示す。 $0.4 \sim 27 \text{ \AA}^{-1}$ までの広い Q 範囲で、高品質の回折データが 9 点得られた。BL05XU では、多層膜ミラーから得られる高フラックスのビームにより、データ 1 点の測定は 30 分程度で完了する。限られたビームタイムで詳細に圧力変化を調べたい本研究のようなテーマには、極めて魅力的な特徴である。

回折データのやや低角側の $Q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ には、「プ

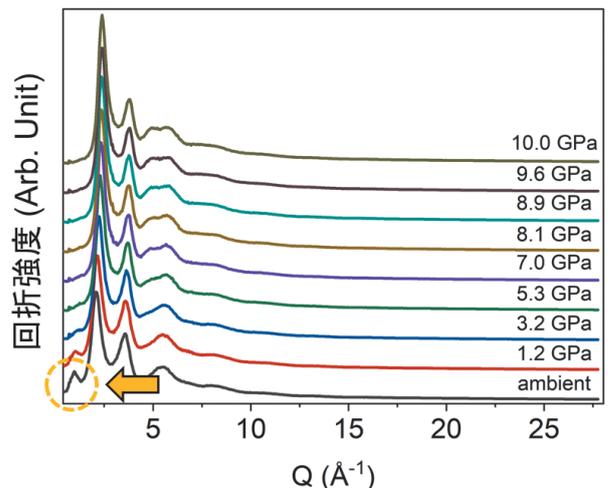


図 2 GeSe の回折プロファイル $I(Q)$
パリエルス様歪の存在を示すプレピークの位置を矢印で示した

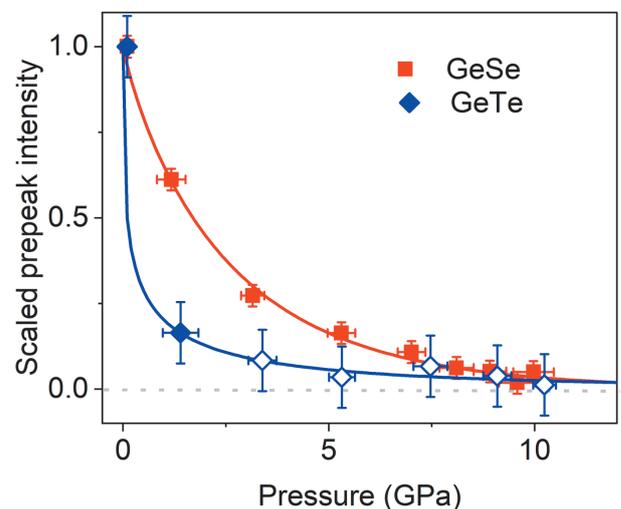


図 3 GeSe と GeTe のプレピーク強度の圧力依存性
GeTe は GeSe より低い圧力でピークが消失した

レピーク」と呼ばれる小さい回折ピークが観測された。パリエルス様歪の存在を裏付ける重要な特徴である。常圧において GeSe, GeTe の両方に歪が存在することが確認された。

図 3 に GeSe と GeTe のプレピーク強度の圧力変化を示す。圧力の増加に伴って、ピークは有意に小さくなり、最後には消失した。これは過冷却液体の相転移において温度の低下がプレピークを出現させたのと逆向きの変化であり、圧力が歪を抑制したことを示す。強度の減衰は GeSe より GeTe のほうが早く、GeSe で約 9 GPa 、GeTe では約 3 GPa でピークの消失が確認された。GeSe は GeTe と比べてより強い共有結合を持つため、原子間距離が圧縮され

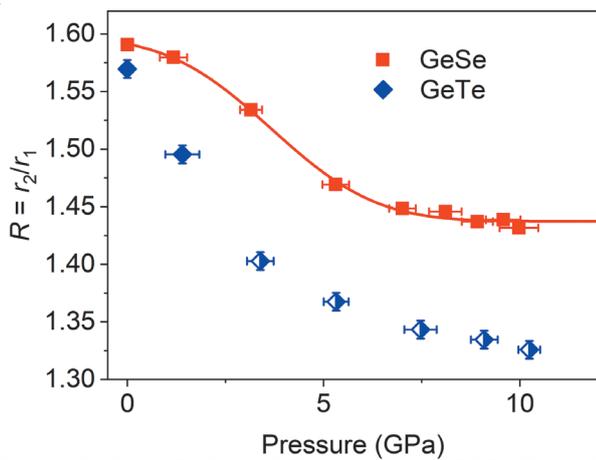


図4 簡約二体分布関数 $G(r)$ の第一ピークと第二ピークの位置の比 $R = r_2/r_1$ の圧力依存性

にくいためと考えられる。

次に、簡約二体分布関数 $G(r)$ の圧力変化を調べた。過冷却液体に報告された相転移の結果を念頭に置いて、第一ピークの位置と第二ピークの位置の比 $R = r_2/r_1$ を調べた。結果を図4に示す。 R はGeSeでは1.6から1.45へ、GeTeでは1.57から1.35へ減少した。興味深いことに、観測された圧力変化の形状は、過冷却液体の R の変化を逆向きにしたものとほぼ同じであり、パイエルス様歪の抑制に伴ってガラスの相転移が起きていることを示唆した。更に筆者らは $I(Q)$ と $G(r)$ の圧力依存性を詳細に調べることで、GeSeの転移圧力を約3.5 GPa、GeTeでは約1.8 GPaと推定した。転移圧力の大小関係はプレピークが消失した圧力と有意に相関し、相転移が歪の消失に伴って生じていることを支持した。

4. 機械学習ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーション

分子動力学シミュレーションは、周期構造を持たないガラスの原子配列を調べることのできる強力なツールである。Siのような代表的物質では、Lennard-Jonesのような古典的ポテンシャルによって物質の振舞いを記述できることが知られている。一方、パイエルス様歪のような複雑な配列を示す相変化材料のガラスは、原子間の相互作用を古典的ポテンシャルで表現することが困難である。この場合、密度汎関数法理論 (Density Functional Theory, DFT) による第一原理計算を用いた ab-initio シミュレ

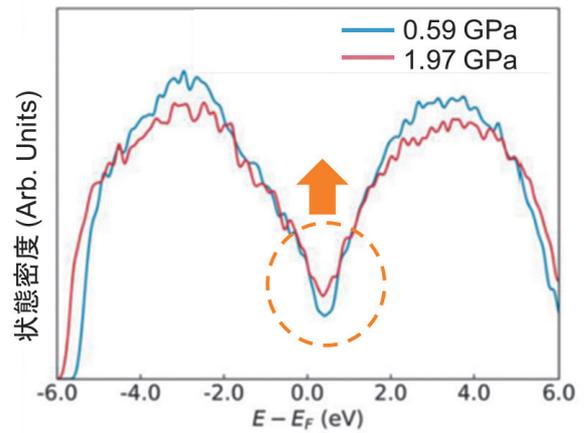


図5 GeTeにおける電子の状態密度の圧力依存性

ションが有効である。この手法は、状態密度等の電子的性質が得られる等の多大な利点を持つ一方、古典的手法と比べて計算コストが非常に高い。相変化材料の結晶化や、デバイス応用の観点で重要な物性の評価のために十分に大きいモデルや長時間のシミュレーションを現実的な時間で実行できない。

この点に対する解決策の1つが、機械学習を使用して構築した原子間ポテンシャルである⁴⁾。小規模のモデルに対する ab-initio シミュレーションの出力を学習データとして、その振舞いを再現するように関数パラメータを精密化する。構築されたポテンシャルは、ab-initio 計算と比較可能な精度と、古典的ポテンシャルと同程度の計算コストを両立する。例えばGeTeについて、結晶化や熱伝導率の変化を調べた事例が報告されている⁴⁾。

本研究では、ニューラルネットワーク法で構築した機械学習ポテンシャルを用いて、GeTeの原子配列の圧力変化を調べた。室温では有意に存在していたパイエルス様歪が圧力と共に抑制され、1.97 GPaにおいて歪の消失が確認された。GeSeに対しても ab-initio シミュレーションを実行し、5.75 GPaで歪の消失を確認した。これらの結果は、実験で観測された圧力による歪の抑制と、2つの物質の転移圧力の関係を良く再現し、相転移がパイエルス様歪の消失に伴って起こることを明確に裏付けた。

図5にGeTeの原子配列から得られた電子の状態密度図を示す。圧力の増加と共に、フェルミ準位 E_F 周辺における状態密度が有意に増加した。先行研究では、過冷却液体において E_F まわりの準位の

減少に伴う金属-半導体転移が報告されている⁵⁾。回折実験の結果と合わせて、ガラスの相転移は、向きが逆であることを除いて過冷却液体の相転移と全く同じ機構で生じるという興味深い結果が得られた。

5. まとめと今後の展望

本稿の事例は、最先端光源と計算技術の組み合わせにより、複雑な配列を持つ相変化ガラスのような対象についても定量的かつ興味深い結論を導けることを示した。ガラスや過冷却液体の相転移は複数の物質に報告されているが、2つの相転移の関係を明確に示した結果は少ない。図6に、温度-圧力相図上における相転移の向きを示した。2つの結果は、相図を歪のある領域と歪のない領域に分ける相転移線の存在を示唆した。この線を詳細に調べることで、ガラスの相転移の基礎学理だけでなく、デバイスの高度化に貢献する知見が得られることが期待される。

謝辞

本稿の研究は、オーフス大学の Shuai Wei 先生、ローマ・ラ・サピエンツァ大学の Riccardo Mazzarello 先生、関西学院大学の河野義生先生、筑波大学の西堀英治先生、理化学研究所の井上伊知郎氏との共同研究です。ご協力を賜りました先生方に厚く御礼申し上げます。本研究は VILLUM FONDEN research grant (42116)、日本学術振興会科研費 (JP19KK0132, JP20H00201,

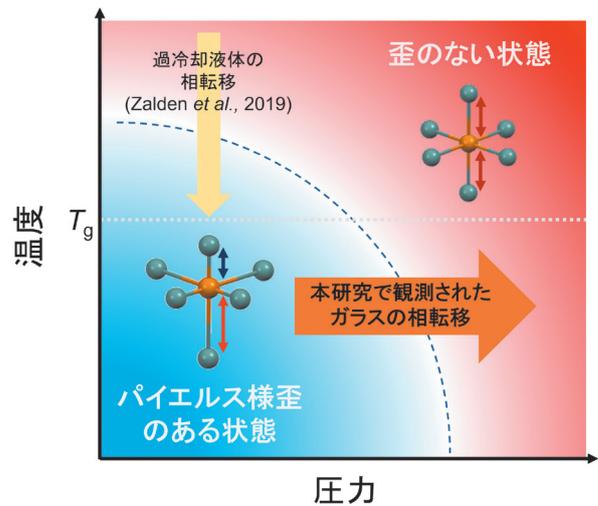


図6 温度-圧力相図

パイエルス様歪のある領域と歪のない領域に分ける相転移線の存在が示唆されている

JP21H05235, JP21J12479), デンマーク放射光中性子科学センター (DanScatt) 及び SACLA/SPring-8 基盤開発プログラムの支援を受けて行われました。

参考文献

- 1) Fujita, T., *et al.*, *Nat. Commun.*, **14**, 7851 (2023)
- 2) Zalden, Z., *et al.*, *Science*, **364**, 1062-1067 (2019)
- 3) Kono, Y., *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **95**, 013904 (2024)
- 4) Sosso, G.C. and Bernasconi, M., *MRS Bull.*, **44**, 705-709 (2019)
- 5) Cobelli, *et al.*, *Phys. Rev. Mater.*, **5**, 045004 (2021)

(デンマーク・オーフス大学化学科)