

令和2年3月19日

報道機関 各位

東北大学金属材料研究所

### アモルファスシリコンを液体から直接つくることに成功

#### 【発表のポイント】

- 融けたシリコンの温度を融点から約 300℃以上下げるとアモルファスが形成されることを見出した。
- 液体急冷法を用いたアモルファスシリコンの量産を実現するために解決すべき問題点が明らかになった。
- 過冷却液体シリコンとアモルファスシリコン間の 1 次相転移を示すと考えられる現象を観測した。

#### 【概要】

東北大学金属材料研究所の岡田純平 准教授、宇田聡 教授を中心とする研究グループは、「静電浮遊法」を用いて、液体シリコン (Si) を十分に過冷却<sup>\*1</sup> させた状態を実現し、これを固化することによってアモルファス Si ができることを見出しました。さらに、この過冷却液体 Si とアモルファス Si の間の関係が「準安定相間<sup>\*2</sup> の 1 次相転移<sup>\*3</sup>」であることを実験的に明らかにしました。成果の詳細は米国物理学協会が発行する「Applied Physics Letters」に 3 月 4 日付けで掲載されました。

本件に関するお問い合わせ先

◆研究内容に関して

東北大学金属材料研究所

結晶材料化学研究部門

岡田純平

TEL:022-215-2102

Email:junpei.t.okada@imr.tohoku.ac.jp

◆報道に関して

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班

TEL:022-215-2144 FAX:022-215-2482

Email:pro-adm@imr.tohoku.ac.jp

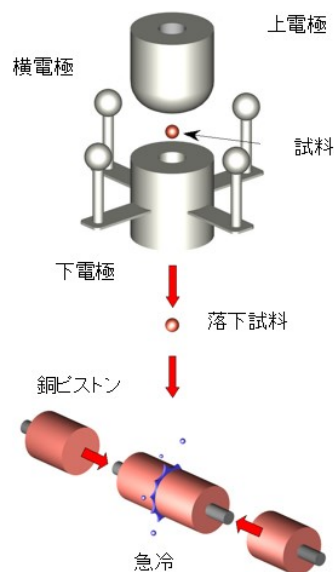


図1: Si 融体の過冷却状態を急冷するための装置。静電気を用いて浮遊保持した Si 融体の液滴を落下させ、2 個の銅ピストンで勢いよくはさみ込むことによって試料を急冷する。

## 【詳細な説明】

### ○研究背景

液体は、温度を融点よりも下げると固化します。なかには、ガラスのように、液体中の原子の並び方を保ったまま固化する物質もありますが、大半の物質では、原子配列の整った結晶に変わります。一方、融点以下でも固化しない液体(過冷却液体)も数多くあります。中でも、液体シリコン(Si)は融点から数百度以上過冷しても固化しない液体(超過冷却液体)として知られています。結晶 Si は半導体ですが、溶けると一転して電気を良く流す金属になるという特異な性質があるため、液体 Si の過冷却状態は、金属から半導体への一次相転移などの様々な現象が起きうる、多くの可能性を秘めた状態として注目されてきました。

本研究のきっかけは、米国の研究者による一つの提案でした。この提案は、ある温度以下にまで過冷却した液体 Si は固化するとアモルファス Si になること、さらに過冷却液体からアモルファスへの変化は一次相転移の可能性があるというものです。この考え方は、液体 Si からバルク状のアモルファス Si を直接得ることができることを示唆するものであり、実用的に大変重要です。また、一次相転移の可能性の指摘は、準安定相間でもそれが起こりうるということを示唆するもので学問的にも非常に重要です。しかし、これまでの研究では、特殊な場合を除き、液体から直接アモルファス Si を得ることに成功した例はありません。そもそも、融点以下まで“液体状態のまま”温度下げて、深い過冷却状態を実現すること自体、容易なことではありませんでした。

### ○成果の内容

近年、液体を保持する際に容器を必要としない技術(浮遊法)が発達してきました。この浮遊法を用いることにより、液体状態を保持しながら液体の温度を融点よりも大きく下げることが可能になりました。浮遊法を用いた過冷却液体の研究が世界中で行われています。本研究グループは、静電気をを用いて試料を浮遊保持する「静電浮遊法」を用いて過冷却液体 Si の研究を行ってきました(図1)。この装置を用いて測定した液体 Si の温度変化を図2に示します。0秒で試料加熱を中断すると液体 Si の温度が下がり始め、約6.7秒後に固化が始まります。固化の際には大量の熱(潜熱)が出るために、温度が急激に上昇します。温度が上昇する過程を詳細に観察すると、これまで観察されたことのない温度変化が見られました(図2挿入図)。 $\tau_1$ で固化がはじまると温度は結晶 Si の融点( $\tau_4$ : 1410°C)まで上昇しますが、その途中の約1207°Cにおいて数10ミリ秒の間( $\tau_2 \sim \tau_3$ )、温度上昇が止まることが分かりました。温度上昇を妨げる吸熱現象が生じていることを示します。岡田准教授らは、1207°Cという温度が理論的に予測されたアモルファス Si の融点に対応することに着目し、図2の吸熱現象は、「固化と同時にアモルファス Si が生成し、それが1207°Cで溶けた」ために起きると考えました。

研究グループは、まず、固化と同時にアモルファス Si が生成したことを確かめるた

めに、固化の際に発生する潜熱を除去するための装置を開発しました。図 1 に、この装置を用いて行った過冷却液体 Si の急冷凍結実験の手順を示します。液体 Si の温度が融点から 300°C 以上下がった時点で試料を落下させ、ソレノイドによって高速駆動された 2 個の銅ハンマーによって挟み込み液滴を急冷します。得られた試料の写真を図 3 に示します。透過電子顕微鏡を用いて観察した結果、数 $\mu\text{m}$  サイズのアモルファス Si ができていることが分かりました。図 3 の試料中心部にアモルファスと結晶が混在しており、アモルファスの割合は 10% 程度です。固化の際に発生する潜熱を除去できていないために、ハンマーで試料を挟み込んだ後に試料温度が上昇し、いちどは形成されたアモルファス Si が結晶化したと考えられます。

### ○意義

第一に、液体 Si から直接アモルファス Si が得られたことです。これまで長い間、液体 Si から直接アモルファス Si を作ることは、非常に難しいと考えられてきました。太陽電池などに用いられているアモルファス Si は、Si を含む気体を堆積させて利用したものです。作製に時間がかかりコストがかかるというデメリットがあります。長い歴史をみても、鉄鋼材料など、ものを溶かし固めた目に見える大きさの材料は社会の発展に大いに役立ってきました。本研究にて、液体からバルク状(すなわち、目にみえる大きさの材料)のアモルファス Si を直接得る方法を示したことは、この分野の新たな指針として重要な意味をもちます。

第二に、結晶 Si に融点(1410°C)があるように、アモルファス Si にも固有の融点(1207°C)があることを実験的に明らかにしたことです。これまでもアモルファス Si の融解現象に関する研究が報告されてきましたが、融解時の温度変化を直接観測したのは本研究が初めてです。もちろん、アモルファス Si は熱的に安定な状態にはなく、高温で長時間保持すると結晶化が起こり安定な結晶 Si に戻ります。そのため、アモルファス Si の融解は、図 2 の温度-時間のグラフに示したように、数 10 ミリ秒という短い時間のうちにしか見られない過渡的な現象といえます。この温度-時間のグラフから読み取れる最も大事なことは、過冷却液体が固化し、潜熱を出し、自らの潜熱で融解するというパターンは、水と氷の間などでみられる一次相転移現象と大変よく似ているということです。過冷却液体 Si とアモルファス Si は、両方共に準安定相であり、水と氷のような安定相の間で起きるような一次相転移が起きるといことは大変不思議なことです。

### ○今後の展開

アモルファス Si は、通常、気相成長法を用いて作製されます。工業的にはモノシランガス中でグロー放電を発生させることにより、アモルファス Si の薄膜が生産されています。本研究では、液体 Si の温度を融点から 300°C 以上下げれば、そこからアモルファス Si が形成されることが分かりました。本研究で用いた試料作製方法(図1)では、固化の際に発生する潜熱を取り切れないために、試料中のアモルファスの割合は 1 割未満にとどまっています。しかし過冷却液体 Si を用いれば、そこから直接アモルファス Si

が得られたという事実の意義は大きく、これからの材料開発の指針となります。液体 Si の過冷却状態を容易に実現し、潜熱を除去できるようになれば、過冷却液体 Si を用いてアモルファス Si を量産することが可能になり、リチウムイオン電池の電極材の性能高度化など、実用的な面での社会貢献が期待されます。

### ○発表論文

雑誌名: Applied Physics Letters

英文タイトル: Phase relation between supercooled liquid and amorphous silicon

全著者: Junpei T. Okada, Patrick H.-L. Sit, Ryo Ishikawa, Takehiko Ishikawa, Jinfan Chen, Koji S. Nakayama, Kensaku Maeda, Yoshihiko Yokoyama, Yuki Watanabe, Paul-Francois Paradis, Yasuhiro Watanabe, Susumu Nanao, Yuichi Ikuhara, Kaoru Kimura, and Satoshi Uda

DOI: 10.1063/1.5129059

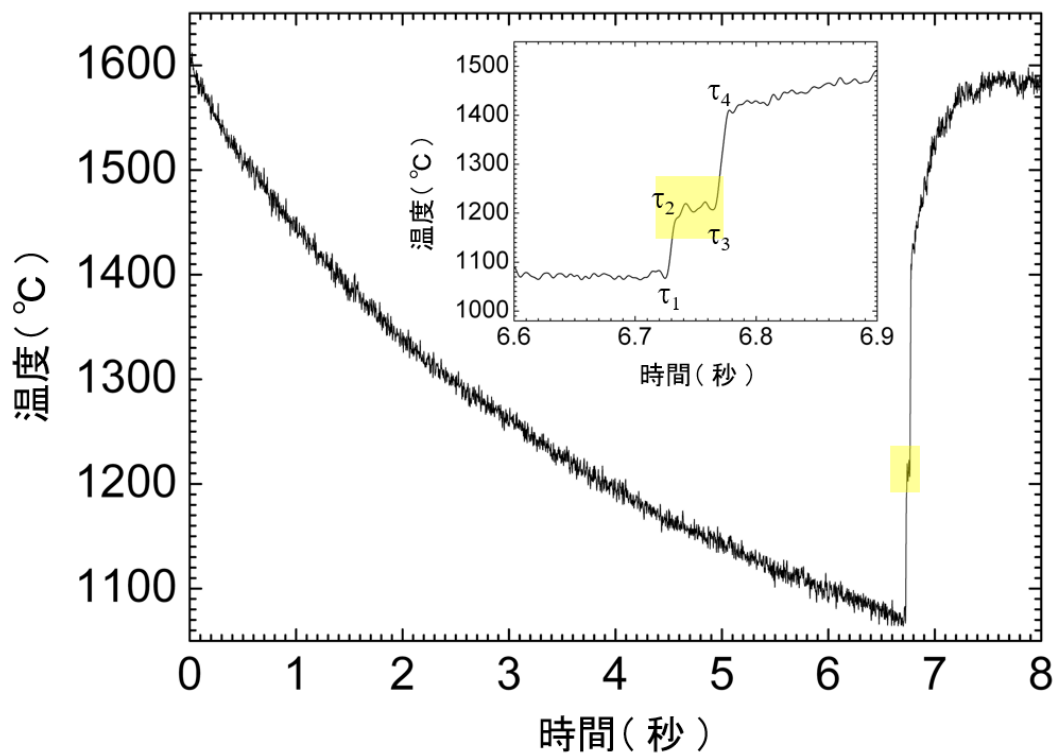


図 2 液体 Si の固化前後での温度変化。温度を時間に対してプロットしている。

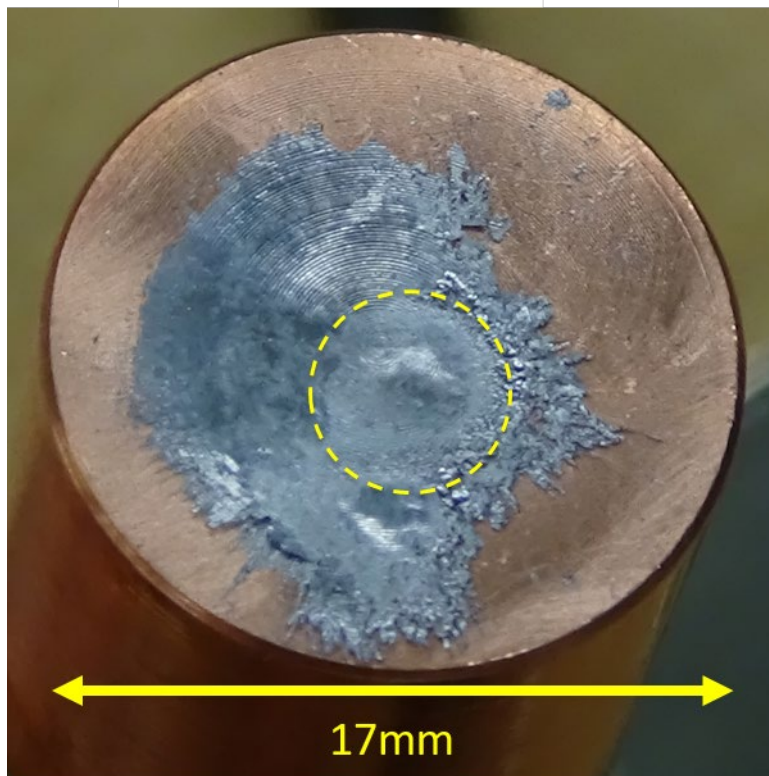


図 3 急冷した Si の写真。円(黄色)の内側にアモルファス Si が形成されている。アモルファスと結晶が混在しており、アモルファスの割合は 10%程度である。

○専門用語解説(注釈や補足説明など)

※1 過冷却:液体の温度が融点以下に下がる現象を過冷却と呼びます。

※2 準安定相:0 度以下になると水が氷になるように、物質の状態は温度や圧力によって変化します。ある条件においてもっとも安定な物質の状態を安定相と呼び、安定相ではないが比較的安定な状態を準安定相と呼びます。準安定相は我々の身の回りの材料として使われており、ダイヤモンドやガラスは準安定相です。

※3 1 次相転移:典型的な 1 次相転移として氷の融解があげられます。氷を融かすためには氷を温める必要があります。また氷が融けて水になるときは体積が縮みます。熱の出入りや、体積の変化を伴う変化の多くは 1 次相転移です。

### ○共同研究機関および助成

本研究は、以下の助成を受けて行われました。

- ・戦略的創造研究推進事業「新物質科学と元素戦略」(研究総括:細野秀雄)「超過冷却液体を用いたナノスケール複合材料の創製」(研究代表者 岡田純平)
- ・科学研究費 若手研究(A)「過冷却液体を用いたバルク a-Si の創製」(研究代表者 岡田純平)
- ・科学研究費 基盤研究(B)「液体急冷による a-Si の作製と量産プロセスの構築」(研究代表者 岡田純平)
- ・公益財団法人 天田財団 研究開発助成