

研 究 報

「超過冷却液体を用いたナノスケール複合材料の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 岡田 純平

1. 研究のねらい

液体を保持するためには容器が必要であるが、容器を用いる場合、反応性に富む液体や融点以下の過冷却液体を保持することが容易ではない。本研究課題の目的は、真空中に浮遊させた試料を加熱溶融する「静電浮遊溶融法」（以下、静電浮遊法と略す）を用いて高温液体の物性を解明し新規準安定相の物質探索を行うことである。静電浮遊法を用いることにより、2000K を超える超高温融体や、融点から数百 K もの低い温度まで過冷した大過冷却融体の実験が可能になり、物性研究および物質探索の対象となりうる物質群と温度域が大きく広がる。本研究では元素戦略の中で重要な元素であるシリコン(Si)とボロン(B)の液体状態に着目する。

周期律表において、Si と B は金属と非金属の境界に位置する元素群に含まれる。これらの元素群（カーボン (C)、Si、ゲルマニウム (Ge) など）は温度や圧力の変化により物性が大きく変わる。例えば、固体 Si は半導体であるが溶けると金属になる（融点 1683K）。固体と液体の構造と物性が異なる物質は固化する際に大きく過冷することが知られているが、Si の場合、1440K 以下の過冷却液体 Si を急冷凍結することによりアモルファスが形成されると予想されている。過冷却液体 Si を急冷凍結し、アモルファス Si (a-Si) を得ることが本研究の第一の目的である。液体 Si の結合は大半が金属結合である。したがって、液体 Si から直接得られる a-Si は金属結合を含む可能性がある。その場合、狭ギャップ半導体が得られることが期待される。

固体 B も Si と同様に半導体である。しかし B の溶融状態は、2000K を超える高い融点（約 2360K）を持つことと、B の融体を保持する容器が存在しないことが障害となり、その性質が良く分かっていない。浮遊法を用いて溶融 B の性質を解明し、溶融 B を用いた物質探索の可能性を見出すことが本研究の第二の目的である。

2. 研究成果

(1) 概要

研究テーマ A「超過冷却液体 Si の急冷凍結による a-Si の探索」

超過冷却液体 Si を急冷凍結し a-Si を得るために、浮遊法を用いた液体急冷装置を開発し、超過冷却液体 Si の急冷凍結実験を行った。

研究テーマ B「液体 B の物性解明」

B の融体は、2000K を超える融点と反応性に富むために、その性質が良く分かっていない。液体 B の電子物性を調べるために、SPring-8 へ静電浮遊溶解装置を設置し、液体 B につい

てX線コンプトン散乱実験を行った。第一原理計算を用いて液体B中の価電子の挙動を解析した結果、液体Bは半導体的な性質を持つことが判明した。

(2) 詳細

研究テーマA「超過冷却液体Siの急冷凍結によるa-Siの探索」

a-Siは、これまで蒸着やシランを用いた気相成長によって作製されてきたが、ガラスとは異なり、液体から直接a-Siを作成することは不可能であった。近年、Turnbullらにより過冷却状態に着目した提案がなされ、1440K以下の過冷却液体Siを急冷することにより、液体から直接a-Siを作製できる可能性が開けてきた。

液体を過冷却状態で保持するためには浮遊法が適している。容器と試料の接触がなく不均質核生成を抑制できるので、融点から数百K程度過冷却させた液体（超過冷却液体）を実現できる。本研究では浮遊法として静電浮遊法を採用した。静電浮遊法は、図1に示すように、上下の電極間に帯電させた試料を配置し、静電力により試料を浮遊保持する方法である。浮遊試料に高出力レーザーを照射することにより、3000Kを超える超高温の実現や急速加熱・急速冷却が可能となる。帯電試料であれば金属、絶縁体を問わず浮遊できるので、Siのように固体（半導体）と液体（金属）で物性が大きく変化する試料を浮遊することが容易である。

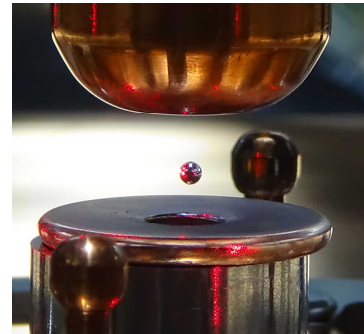


図1 静電浮遊させた試料

静電浮遊法は、高真空(10^{-5} Pa)のクリーンな環境で試料を浮遊保持できるので、深い過冷却状態を得るために適した環境を提供する。本研究課題では最初に静電浮遊法を用いた急冷装置を製作した。本装置には液体を冷却用の金属板に接触させ急冷凍結する機構が備わっており、厚さ10~200 μ mの試料が得られる。得られた試料のX線回折パターンは結晶Siと変わらなかったが、SEM観察によって特徴的な微細組織（100nm以下の微細な結晶Si粒の集合）が局所的に観察された。この微細組織は、過冷却液体Siの急冷凍結過程において局所的に形成されたa-Siが、周囲の凝固潜熱によって再加熱され形成された可能性がある。

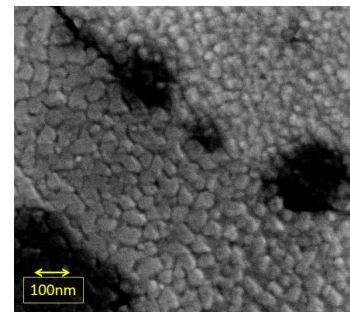


図2 急冷凍結SiのSEM像

研究テーマB「液体Bの物性解明」

周期表は元素が金属か非金属かを判別できるように色分けされている。こうした分類は液体についても重要であり、安定に存在する元素のほとんどは、液体状態の性質も解明されている。しかしBの液体状態は、例外的にその性質が解明されていない。BやSiは、金属と非金属の境界に位置する。Si、C、Geなどは、固体では典型的な半導体であるが融けると金属になる。したがって、半導体であるBも融けると金属になると考えられてきた。しかし、Bの融点は2360Kと非常に高く、B融体の反応性が高いことが、B融体

の実験を妨げてきた。通常、物質の電気伝導を調べるためには、材料に端子を取り付け、電気伝導特性を調べる。ところが B 融体は殆ど全ての物質と反応するために、こうした手法を用いることが出来ない。それゆえ、実際に B が融けると金属になるのかは明らかになっていなかった。

B 融体中の価電子の挙動を調べるために、静電浮遊溶解装置を SPring-8 へ設置し B 融体の X 線コンプトン散乱測定を行った。第一原理計算とワニエ関数解析を用いて実験結果を解析し、B 融体中の価電子の空間分布を求めたところ、B 融体中の価電子の一部は物質中を遍歴しているものの、大半の価電子が原子間に拘束されていることが判明した。このことは、これまで金属であると考えられてきた B の熔融状態が半導体的性質を強く持つことを示す。

(※) 液体は結合の多様性を持つので、結晶のように金属が半導体か明確に定義できない場合がある。液体 B 中には遍歴している価電子が存在しているため、「完全な半導体」ではなく、半導体的性質を強く持つ、という記述が正確であると考えている。

3. 今後の展開

従来の液体急冷実験は液体保持容器の制約があったが、本研究課題で作製した液体急冷装置は、2000℃を超える高温融体や、融点よりも数百 K 過冷した液体の急冷実験が可能であり、物質探索の幅が大きく広がる。本研究課題では液体急冷による a-Si の作製に集中したが、今回用いた液体急冷法は、今後多様な物質系における準安定相の物質探索へ適用できる。例えば、B 融体は過冷却温度域において粘性が急激に増大する。粘性の増大は融体中に寿命の長い秩序構造が形成されていることを示し、液体急冷により準安定相を得るのに適している。液体 B 中には共有結合と金属結合が共存している。過冷却液体 B の急冷凍結により、一成分系でありながら共有結合と金属結合が共存する固体が得られる可能性がある。

本研究課題において、液体ボロンの性質を調べるために用いた手法は対象物質と非接触の状態では価電子の挙動を調べることができる。本研究課題では一成分系の B 液体を対象としたが、多成分系へも適用可能である。一般に 2000K を超える融体は反応性に富み物性を調べるのが容易ではなく、その物性が未解明の材料が多く存在する。こうした材料の熔融状態における物性を調べるための手法として今後の発展が期待される。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究課題では、(1) 超過冷却液体 Si の急冷凍結による準安定相の探索、(2) 液体 B の物性解明、について我々が開発を進めてきた静電浮遊法を用いて研究を進めた。(1)に関して、静電浮遊法を用いた液体急冷装置を作製し、数百 K 以上過冷した液体 Si の急冷実験が可能となった。深い過冷却液体に着目した急冷実験が可能になったことは、準安定相の物質探索の可能性を広げる成果であると考えられる。一方、本研究の第一の目的である「液体急冷に

よるバルク a-Si の作製」には至らず悔しい。過冷却液体 Si の急冷により a-Si が形成されていた兆候は捉えたと考えており、今後も液体急冷によるバルク a-Si の作製を目指し研究を進めたい。(2)については、これまで金属であると考えられてきた B の熔融状態が、半導体的性質を持つことを示すことができた。元素の物性を知ることは物質科学の基本である。これまで実験技術の制約から不明であった B の熔融状態の基本的な物性を解明できたことは元素戦略として相応しい成果であると考えている。

(2)研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は元素戦略の中で重要な元素であるシリコン(Si)とボロン(B)の液体状態の物性の解明を狙ったものである。容器を使わずに静電浮遊実験技術によって空中に浮かしてレーザ加熱で熔融し、物性の測定や過冷却状態やそこから急冷してガラス状態を実現することも試みている。具体的テーマとして「超過冷却液体 Si の急冷凍結による a-Si の探索」と「液体 B の物性解明」に取り組んだ。

成果としては後者では、B の融体は 2000K を超える融点と反応性に富むために、その性質がかなり不明であった液体 B の電子物性を調べるために、SPRING-8 へ静電浮遊溶解装置を設置し、液体 B について X 線コンプトン散乱実験を行った。その結果と第一原理計算を組み合わせ、液体 B 中の価電子の挙動を解析した結果、液体 B は半導体的な性質を持つことを明らかにした。Si や Ge の融体は金属なので、B の個性が明確になった。

最も時間を費やしたシリコン融体からのアモルファスシリコンの実現する試みについては、工夫した急冷装置と組み合わせることで、アモルファスシリコンと思しき試料を得てはいるが、未だ確定にまで至っていない。物性測定が可能なサイズの試料が安定的に得られるようになれば、シリコンの新しい物質科学が拓けると思われる。着実に研究が進展しているので、数年のうちに実現できるのではないかと期待している。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. **J. T. Okada**, P. H.-L. Sit, Y. Watanabe, Y. J. Wang, B. Barbiellini, T. Ishikawa, M. Itou, Y. Sakurai, A. Bansil, R. Ishikawa, M. Hamaishi, P.-F. Paradis, K. Kimura, T. Ishikawa, and S. Nanao, Visualizing the mixed bonding properties of liquid boron with high-resolution x-ray Compton scattering, *Phys. Rev. Lett.* (2015) **114** 177401, 4pages. (2015 年 4 月)
2. M. V. Kumar, **J. T. Okada**, T. Ishikawa, P. F. Paradis, Y. Watanabe, “Density measurement of glass and liquid CaAl_2O_4 using a pressurized electrostatic levitator”, *Meas. Sci. Tech.* (2014) **25**, 085301, 7pages. (2014 年 7 月)

(2)特許出願

なし

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主要な学会発表】

日本化学会 第96春季年会 (国内、招待)「超高温融体の物性—Bは融けても半導体」(2016年3月)

【受賞】第3回関博雄記念賞(2015年10月)

【プレスリリース】「Bは融けると金属になる?～宇宙実験技術を活用してBの謎を解明～」、読売新聞、日経産業新聞、日刊工業新聞、科学新聞、しんぶん赤旗、Yahooニュース(トップ)等に掲載 (2015年4月20日)