

# 液体 Si の超過冷却状態において生じる準安定相間の一次相転移

岡田 純平 (東北大学金属材料研究所 junpei.t.okada@imr.tohoku.ac.jp)

液体は温度を融点よりも下げると固化する。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るが、大半の物質は原子配列の整った結晶に変わる。一方、融点以下でも固化せず液体状態を維持する物質が数多く存在する。融点以下の液体は過冷却液体と呼ばれる。過冷却液体は興味深い物理現象が起きうる、多くの可能性を秘めた状態として注目され、これまでに数多くの研究が行われてきた。

液体シリコン (Si) は条件が整えば融点 (1,687 K) から数百 K 過冷しても固化しない液体として知られている。液体 Si は金属であるが、1979年に Aptekar は、熱力学的考察によって、液体 Si を深く過冷させると一次相転移を経て半導体の非晶質 Si が生じることを予想した。また Turnbull らは、液体 Si を約 1,440 K 以下に過冷させると、一次相転移を経て **アモルファス Si** が形成される可能性を指摘した (液体-アモルファス相転移)。一方、これまで報告されてきた液体 Si に関する理論研究の多くは、液体 Si を深く過冷させると **液体-液体相転移** が生じることを予想しており、Ganesh らは配位数約 6 の金属液体 Si から、状態密度に深い擬ギャップを持つ配位数約 4 の半導体的な低密度液体 Si が出現すると予想している。しかし、これまで行われた実験では、過冷却状態にある液体 Si から非晶質 Si への相転移が観測されたことはなく、液体 Si を過冷させるとどのような相転移

が生じるのか、実験的に解明されていない。

近年、液体を保持する際に容器を必要としない、浮遊法と呼ばれる技術が発達してきた。浮遊法を用いれば高温の液体を安定に保持でき、さらに過冷却液体の実験も可能になる。我々は、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、液体 Si の研究に取り組んできた。静電浮遊法を用いて液体 Si を過冷却させる実験を行ったところ、約 1,330 K まで過冷した時点で、液体 Si から潜熱の発生を伴ってアモルファス Si が形成され、さらにアモルファス Si が形成された直後に、約 1,480 K で 30 ミリ秒間、アモルファス Si の融解現象が観測された。この結果は、過冷却液体 Si から半導体の非晶質 Si への相転移を実験的に初めて示したものである。

通常は、アモルファス Si を加熱すると結晶化温度で熱力学的に安定な結晶 Si へ相転移するため、アモルファス Si の融解現象が観測されることはない。アモルファス Si が 1,480 K で融解するということは、アモルファス Si と過冷却液体 Si の間に一次相転移の関係があり、過冷却液体 Si からアモルファス Si が成長することを示す。どのようなメカニズムによって過冷却液体 Si からアモルファス Si が形成されるのか、そして、アモルファス Si の融解とはどのような現象であるのか、今後の研究による解明が待たれる。

## 用語解説

### アモルファス Si :

太陽電池の基板材料や薄膜半導体として広く用いられている材料である。最近では、リチウムイオン電池の負極材料として、多孔質状のアモルファス Si が高い性能を示すことが明らかになった。アモルファス固体とは、結晶ではない固体の総称である。アモルファス Si がガラス的な性質を持つと誤解されることがあるが、常圧下のアモルファス Si はガラスではない。ガラスは、通常、液体状態が凍結されることにより形成される。一方、常圧下において、融点近傍の液体 Si は配位数が約 6 の金属であるが、アモルファス Si は配位数 4 の半導体である。液体 Si とアモルファス Si は構造と物性が全く異なる。仮に Si の液体状態を凍結できたとしても (現在の実験技術では難しいが) 配位数 4 のアモルファス Si の形成につながらない。液体 Si とアモルファス Si の関係は一次相転移である。

### 液体-液体相転移 :

純粋な物質の液体には一つの状態 (相) しか存在しないと考えられてきた。最近、構造の異なる液体相が存在する可能性が指摘されており、構造の異なる液相間の相転移を、液体-液体相転移と呼ぶ。実際に液体リンが高温・高圧下において構造の異なる 2 つの液体状態を持ち、それらの間の一次相転移が観測されている。また、水においても液体-液体相転移が起きると考えられている。一方、液体リンや水と異なり、金属である液体 Si が深く過冷するとどのような相転移を生じるかを解明することは、液体-液体相転移に関する我々の理解を深めるうえで重要である。