

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2008 ~ 2009
 課題番号：20760504
 研究課題名 コンプトン散乱による熔融シリコンの電子運動量密度分布の決定-共有結合性の検証-

研究課題名 Covalency of Valence Electrons in Liquid Silicon: A Direct X-ray Compton Scattering Measurement

研究代表者 岡田 純平 (OKADA JUNPEI)
 独立行政法人 宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部・助教

研究者番号：90373282

研究成果の概要 (和文)：ダイヤモンド構造を持つ典型的半導体であるシリコンは、融解すると一転して単純金属になると長い間考えられてきた。ところが、近年行われた計算機シミュレーションの結果によれば、これまでの自由電子的描像に反して、熔融シリコン中にはフェムト秒で生成消滅を繰り返す共有結合が存在し、しかもそれが非常に多くの割合で存在するとされている。本研究は、熔融シリコンの電子構造の詳細を解明することを目的として、熔融シリコン (1787K) のコンプトン散乱測定を行い、価電子の運動量密度分布を求めた。第一原理計算を用いた解析の結果、熔融シリコンの 4 個の価電子の約 30% が共有結合に寄与することが判明した。

研究成果の概要 (英文)：We have measured a Compton profile of liquid silicon with an electrostatic levitator and found that the Compton profile is much the same as that of solid silicon. Despite its metallic nature, the obtained Compton profile is largely different from that of an interacting free-electron gas with the same valence-electron density. Analysis of the Compton profile of liquid Si using Car-Parrinello Molecular Dynamics simulation shows the existence of covalent bonds in liquid silicon, which has been predicted by first-principles molecular dynamics simulation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 20 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
平成 21 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：融体物性

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：融体、凝固、電子構造

1. 研究開始当初の背景

シリコンは溶解すると金属になる。融解に際して電気伝導度は何桁も増大し、およそ $1.4 \times 10^4 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ まで上昇する。この値は、アルミニウムなどの自由電子近似が

成り立つ通常の熔融金属のものほとんど変わらない。また、ホール係数や熱起電力も自由電子的値を示す。さらに、熔融シリコンの光電子分光スペクトルは、4 個の価電子すべてが自由電子的であるとして

説明できるとされている。このように、共有結合をもち典型的な半導体である結晶シリコンは、融解すると一転して単純な金属(等方的構造をもち価電子が自由電子として振る舞う)になる、そのように長い間考えられてきた。

このことをもとにシリコンの結晶成長を考えてみると、ナトリウムのように金属融体から金属結晶への結晶成長、あるいはNaClのように熔融塩からイオン結晶への結晶成長とは状況が大きく異なっていることが分かる。ナトリウムやNaClでは、液相と固相とでイオン配列と電子的性質の違いはほとんどないが、シリコンでは、それらがいわば対極にあるほど違っている。均質な構造を持つ熔融金属シリコンから、どのようにして典型的な共有結合を示すダイヤモンド構造をもつ結晶が成長してくるのであろうか。原子(電子)レベルでこの問題に答えることは、学術的にも実用的にも重要である。

近年、熔融シリコンについて第一原理動力学シミュレーションが行われ、価電子状態についての理論的結果が得られた。それによると、これまでの自由電子的描像に反して、熔融シリコン中にはフェムト秒で生成消滅を繰り返す共有結合が存在し、しかもそれが非常に多くの割合で存在する。このことが熔融シリコン中で実際に起きているとすると、固液界面での結晶成長についての描像が大きく変わり、より明確で自然なものになる。これまでの多くの試みにもかかわらず、共有結合の存在を直接観測することに成功した例はない。シリコンの融点は非常に高く(1412°C)、化学反応性が強い熔融シリコンをいかに安定に保持するか、また、高温試料の電子状態を直接観測するにはどのような測定法を用いるのが適切かといった克服すべき多くの課題があり、これらのことが実験的研究の障害になっていた。

我々はこれまで、高温融体の電子状態を観測するために、(1)試料を帯電させ、静電場を引加して浮遊させる静電浮遊法と(2)放射光X線を用いたコンプトン散乱測定法を組み合わせた実験装置を設計・製作し、SPring-8での立ち上げを行ってきた。前者によって、高温融体試料を

容器なしで安定に浮かすことができる。また、後者により電子運動量密度分布を決定することができる。重要なことは、高エネルギーのX線を用いることによって、融体試料のバルクとしての電子状態(内殻および価電子状態)の全貌について調べることができる点である。

2. 研究の目的

本研究は、熔融シリコン中に共有結合が存在するかどうかを実験的に明らかにすることを目的として、静電浮遊法を用いて真空中に浮かせたクリーンな熔融シリコンに対して、SPring-8の放射光X線を用いたコンプトン散乱測定を行い、電子運動量密度分布を決定し、電子運動量密度分布を詳しく解析することによって、シリコンの4個の価電子が自由電子的か共有結合的かを判定した。

3. 研究の方法

(1) 静電浮遊法

我々はこれまで、放射光実験用の静電浮遊溶解装置を開発してきた。静電浮遊法は、帯電した試料に静電場をかけ重力と釣り合わせることによって、試料を2枚の電極間の任意の位置に浮遊させる手法である(図1)。浮遊させた試料をレーザー加熱することにより溶解する。標準的な電極間距離は約10mm、試料サイズは約2mmである。電極間には10~20kVの電圧が印加される。2台のCCD位置検出器を用いて試料の3次

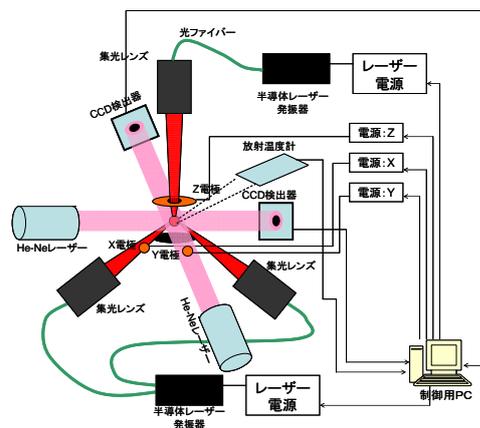


図1 静電浮遊溶解装置

元的な位置を測定する。測定した位置情報を用いてPID制御で電極間の電圧を調整し、試料位置を安定化させる。試料位置を

±10 μm 以内の精度で制御できる。温度は二色式光温度計を用いて測定し、加熱レーザーの出力をPID制御することで、試料温度を目標温度±15Kに保つことができる。

(2) コンプトン散乱測定

兵庫県西播磨の大型放射光 SPring-8 のビームライン BL08W に静電浮遊溶解装置を設置し、高温融体のコンプトン散乱測定を行い、電子運動量密度分布を求めた。

SPring-8 を用いたコンプトン散乱測定の特徴は、116keV の高エネルギー X 線を用いることにより、融体のバルク状態を観測できることと、全伝導電子の電子運動量密度分布を観測できるので、フェルミ準位近傍の伝導電子だけでなく、結合に寄与する深い準位の伝導電子の挙動を解明できることである。これらの特長により、熔融シリコン中の 4 個の価電子が自由電子的か共有結合的かを判定することができる。

4. 研究成果

固体シリコン (300K) と熔融シリコン (1787K) のコンプトン散乱測定に成功し、電子運動量密度分布を得た。さらに、シリコンのコンプトンプロファイル (Compton Profile: CP) と比較するために、固体アルミニウム (300K) と熔融アルミニウム (900K) のコンプトン散乱測定を行った。アルミニウムは、価電子密度がシリコンに近く、3 個の価電子が自由電子的な振る舞いを示すことが光電子分光測定により確認されている。熔融シリコンの 4 個の価電子が自由電子的であるならば、熔融アルミニウムの CP に近い形状を持つ可能性がある。

得られた熔融シリコンの CP は、熔融アルミニウムの CP を電子数 4 で規格化したものと大きく異なる形状を持ち、固体シリコンに近い形状を持つことが判明した。一方で固体シリコンと液体シリコンのプロファイルの僅かな違いも観測され、 $0 < p_z < 0.8$ (a.u) では、液体 Si のプロファイルが固体 Si よりも約 2% 大きく、 $0.8 < p_z < 1.5$ (a.u) では液体 Si のプロファイルが固体 Si よりも 1~5% 大きかった。しかし、熔融 Al の CP と形状が大きく異なることから、熔融シリコンの 4 個の価電子が自由電子的であるという、これまで考えられて

きた物理的描像は、実際の価電子の挙動を正しく反映していないと考えられる。

熔融シリコン中の価電子の挙動について具体的な描像を得るために、2 種類の計算機シミュレーション手法を用いて得られたコンプトンプロファイルを解析した。1 番目の手法は、Sahara らが開発した BCC 格子モデルである。これは BCC 格子上にダイヤモンド構造をとるように原子を配置したものを固体シリコンの原子配列とし、BCC 格子の任意の位置に原子が配列する構造を熔融状態とするモデルである。このモデルを用いて、熔融シリコンの電子状態密度を計算すると、固体で現れるフェルミ準位の半導体ギャップが消滅し、熔融シリコンが金属化する様子を再現することができる。しかし、このモデルを用いた計算では、固体 Si と熔融 Si のプロファイルの相違を再現することができなかった。

2 番目の手法は、Car-Parrinello らが開発した第 1 原理分子動力学法を用いた計算である。この手法を用いた計算では、先ほど述べたように、熔融シリコン中にはフェムト秒で生成消滅を繰り返す共有結合がかなりの割合で存在する、という物理的描像が得られている。BCC 格子モデルを用いた計算と異なり、このモデルを用いた計算は、固体 Si と熔融 Si のプロファイルの相違を比較的良く再現することができた。

したがって、熔融シリコン中の価電子は、第一分子動力学法から得られる、熔融シリコン中にフェムト秒で生成消滅を繰り返す動的な共有結合がかなりの割合で存在する、という物理的描像が妥当なことを示している。すなわち、熔融シリコン中の原子構造は、単純な液体金属のような均質なものではなく、共有結合的な部分と金属的な部分とに別れており、微視的スケールで見ると揺らぎを持つ構造であると考えられる。これは、近年話題になっている熔融シリコンの液体-液体相転移の可能性をサポートする結果である。

さらに、熔融シリコン中に共有結合が存在するという事実は、シリコンの結晶成長プロセスを考える上で重要な手がかりを与えると考えられる。シリコンは、固体と融体で物性が大きく異なるため、均質な構造を持つ熔融金属シリコンから、どのようにして典型的な共有結合を示すダイヤモンド構造をもつ

結晶が成長してくるのか、大変興味深い問題である。しかし、熔融シリコン中に共有結合が存在するのであれば、結晶成長プロセスを、よりシンプルに捉えることが可能になるであろう。現在のところ、液体—固体界面の原子ダイナミクスをフェムト秒の時間分解能で測定する実験手段は存在しないが、今後使用可能になる自由電子レーザーなど新しい光学的手段を用いて、固液界面における原子ダイナミクスを観測することは、大変興味深い課題になると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- (1) “Covalency of Valence Electrons in Liquid Silicon: A Direct X-ray Compton Scattering Measurement”, **J. T. Okada**, P. -L. Sit, Y. Watanabe, Takehiko Ishikawa, B. Barbiellini, A. Bansil, R. Wan, T. Masaki, P. -F. Paradis, M. Itou, Y. Sakurai, K. Kimura, Tetsuya Ishikawa, and S. Nanao, submitted. 査読有
 - (2) “Viscosity of liquid boron” **J. T. Okada**, T. Ishikawa, Y. Watanabe, P. -F. Paradis, and K. Kimura, *Physical Review B* **81**,140201R, 4pages, (2010). 査読有
 - (3) “Surface tension and viscosity of molten vanadium measured with an electrostatic levitation furnace” **J. T. Okada**, T. Ishikawa, Y. Watanabe, and P. F. Paradis, *Journal of Chemical Thermodynamics* **42**, 856-859 (2010). 査読有
 - (4) “Quasicrystalline Tenfold Symmetry Order in Boron Compounds” Y. Miyazaki, **J. Okada**, E. Abe, Y. Yokoyama, and K. Kimura, *Journal of the Physical Society of Japan* **79**, 073601, 4pages, (2010). 査読有
 - (5) “Supercooling of Homogeneous Liquid Phase of Liquid Metals and Alloys -Poor Supercooling around the Eutectic Composition of Liquid Ni-Nb System” T. Itami, **J. Okada**, Y. Watanabe, T. Ishikawa, and S. Yoda, *Materials Transactions* **51**, 1510-1515 (2010). 査読有
 - (6) “Thermophysical Property Measurements of Liquid Gadolinium by Containerless Methods” T. Ishikawa, **J. T. Okada**, P. F. Paradis, and Y. Watanabe, *International Journal of Thermophysics* **31**, 388-398 (2010). 査読有
 - (7) “Volume and viscosity of Zr-Cu-Al glass-forming liquid alloys”, Y. Yokoyama, T. Ishikawa, **J.T. Okada**, S. Nanao and A. Inoue., *J. Non-Crystal. Solids*, **355** 317-322 (2009). 査読有
 - (8) “Noncontact thermophysical property measurement of liquid cerium by electrostatic levitation “, J. Q. Li, T. Ishikawa, **J. T. Okada**, and S. yoda., *J. MAT. RES.* **24** 2449-2452 (2009). 査読有
- [学会発表] (計 6 件)
- (1) 「静電浮遊法を用いた熔融ゲルマニウムのコンプトン散乱測定」
岡田純平, 石川毅彦, 依田真一, 濱石光洋, 渡辺康裕, 木村薫, 七尾進, 伊藤真義, 櫻井吉晴, 日本金属学会, 2008年9月23日、熊本
 - (2) 「クラスター液体の構造と物性 —正 20 面体準結晶と正 20 面体ボロン—」**岡田純平**, 日本物理学会シンポジウム招待講演、2009年9月25日、熊本
 - (3) “Electrostatic Levitation Technique for Investigations of Physical Properties of Liquid States”, **J.T.Okada**, T. Ishikawa, P.-F. Paradis, and S. Yoda, 38th COSPAR Scientific Assembly, 2010年7月24日、ドイツ ハンブルグ
 - (4) 「コンプトン散乱測定による液体シリコンの電子運動量密度分布の決定—共有結合性の検証—」**岡田純平**, P.-L. Sit, 渡辺康裕 B, 石川毅彦, **B. Barbiellini**, A. Bansil, R.Wan, 正木匡彦, 伊藤真義, 櫻井吉晴, 木村薫, 七尾進、日本物理学会、2011年3月25日、新潟
 - (5) 「静電浮遊法による高温融体の熱物性測定」石川毅彦、**岡田純平**、P.-F. Paradis, 渡邊勇基、第 31 回日本熱物性シンポジウム、2010年11月17日、福岡
 - (6) “Thermophysical property measurements of high temperature melts using an electrostatic levitation method” T. Ishikawa, **J.T. Okada**, P.-F. Paradis, Y. Watanabe, 2nd International symposium on thermal design and thermophysical property for electronics and energy, Invited talk, 2010年12月17日、つくば
- [その他]
- http://www.isas.jaxa.jp/home/iss/ISS_science_project_office.files/html_file/ishikawa/IshikawaLab.htm

6. 研究組織

(1)研究代表者

岡田 純平 (OKADA JUNPEI)

独立行政法人 宇宙航空研究開発機構・
宇宙科学研究本部・助教

研究者番号：90373282

(2)研究分担者

該当者なし

(3)連携研究者

該当者なし