

無容器レーザープロセッシングと超過冷却液体を用いた物質探索

東北大学 金属材料研究所
准教授 岡田 純平
(平成 28 年度 一般研究開発助成 AF-2016223)

キーワード：液体急冷，無容器プロセッシング，準安定相

1. 研究の目的と背景

古来人々は、金属や合金を溶かし、これを固化させ、さらに様々な熱処理を施すことによって多様な機能を有する材料を生み出してきた。材料を溶かすためには容器が必要である。しかし、反応性に富む高温の融体の場合、容器との反応の問題が常に生じる。いかにして容器との反応を防ぎ、純良な材料を作るか、ということが技術的に解決すべき問題として常に意識されてきた。

容器を使わずに材料を溶融する“無容器プロセッシング技術”の開発は半世紀以上前から進められており、電磁浮遊法がその代表例である。最近では、ガス浮遊法や静電浮遊法といった少量の試料を浮遊溶融する技術が開発され、材料プロセッシングだけでなく、密度、粘性、表面張力といった熱物性測定や、高輝度放射光施設へ浮遊溶融装置を設置し、高温融体の構造と物性を測定することが可能になった。

無容器プロセッシングは液体の過冷却状態を実現しやすいという特徴も持つ。容器を用いて液体を保持する場合、液体の温度が融点よりも下がると、容器壁において不均質核生成が生じ結晶化が始まる。一方、無容器プロセッシングの場合、容器が存在しないので不均質核生成が生じない。そのため、液体の温度が融点よりも大きく下がるが多く、この状態を過冷却状態と呼び、融点との温度差を過冷却と呼ぶ。近年、大きく過冷した液体を急冷凍結すると、通常では得ることのできない新規準安定相が得られることが判明し、注目されている。本研究の目的は、液体急冷法を用いて超過冷却液体 Si を急冷凍結し、アモルファス Si を作製することである。

アモルファスシリコン(Si)は半導体として広く用いられる重要な材料である。近年、Si をリチウムイオン電池の負極材料として用いると、電池の容量を大容量化できることが明らかになり、Si を用いたリチウムイオン電池の実用化研究が活発に行われている。現在普及しているリチウムイオン電池は、負極材料として炭素系活物質が利用されており、その重量容量密度は約 370mAh/g である。Si を負極材料として用いると、理論的な重量容量密度は約 4200mAh/g まで増大する。しかし、リチウムイオン電池における Si

電極は、充電過程における Li の挿入に伴う反応で、 $\text{Si} + 4.4 \text{Li} \rightarrow \text{Li}_{4.4}\text{Si}$ へと合金化が進み、体積が約 4 倍にまで膨張する。この膨張によって、電極の破断が引き起こされるため、10 回程度の充放電によって、電池容量が半分以下にまで低下する。つまり、Si 電極は従来の炭素系活物質からなる負極材料と比較して高い重量容量密度を持つ反面、体積変化による微粉化のため、寿命が極端に短い。この問題を解決する手段としてアモルファス Si の利用が提案されている。

結晶 Si には粒界があるため、Li の挿入によって粒界で破断が引き起こされ電極の崩壊につながる。一方、アモルファスには結晶粒界が存在しないため機械的強度に優れ、Li の挿入による体積膨張を緩和できると考えられている。実際、気相成長法を用いて作製されたアモルファス Si 薄膜を全固体リチウムイオン電池の負極として用いると、約 3000mAh/g の大容量を有し、100 回の充放電サイクルを経ても容量が維持されることが報告されている¹⁾。

アモルファス材料の多くが液体急冷法を用いて作製される。代表的な例として、鉄系アモルファス材料は、冷却速度 10^5K/sec 程度の比較的緩やかなスピードで作製でき、このことによって大量生産が可能になった。アモルファス Si について言えば、気相成長を用いて容易に作製できる一方で、数多くの試みにもかかわらず、液体急冷によってアモルファス Si を作ることはできないと長く信じられてきた。唯一、 $10^9\text{-}10^6 \text{K/sec}$ という超高速急冷によってアモルファス Si が出来たという報告はあるものの、冷却速度 10^5K/sec 程度の汎用的な液体急冷法を用いてアモルファス Si が作製されたことはない。

固体 Si は配位数 4 の典型的な半導体であるが、融解すると一転して金属的な性質を持つようになる。通常、液体金属は稠密な構造を持つため、その配位数は約 11 である。しかし、液体 Si の配位数は約 5.5 であり、通常の液体金属の配位数の半分に過ぎない。申請者らは、SPRING-8 での放射光実験や第一原理動力学シミュレーションを行い、液体 Si の原子配列や電子的性質を調べた結果、液体 Si の結合状態が金属的性質と半導体的性質が混在する特異な性質をもち、金属結合の割合が約 8 割、共有結合の割合が約 2 割であること

を明らかにした²⁾。液体 Si は融点が 1683K の比較的高温の液体である。高温液体の中では、イオンが激しく振動しているため、結合が均質な性質を持つと考えられる。しかし液体 Si の場合は、電子が遍歴していることを示す金属結合と、電子の局在を示す共有結合という、いわば対極にある結合状態が競合している。このような状況が一成不変の高温液体で実現していることは珍しい。このような競合状態がある場合、理論的には液体 Si の温度を融点よりも数百 K 以上過冷させると、1 次相転移によって金属的な液体 Si から半導体的な性質を持つ液体 Si へ相転移することが示され³⁾半導体的な液体 Si を液体急冷することで、アモルファス Si が形成されると考えられている。

過冷却液体 Si の液体急冷によってアモルファス Si を作製するための実験条件が Turnbull らによって具体的に示されている⁴⁾。通常、アモルファスは加熱によって結晶化する。しかし、薄膜のアモルファス Si へパルスレーザーを照射すると、アモルファス Si が結晶化する前に約 1440K で瞬間的にアモルファスが融解することが報告されている^{5,6)}。Turnbull らは過冷却液体 Si とアモルファス Si のギブス自由エネルギーを求め、1440K 以下ではアモルファス Si の自由エネルギーが過冷却液体 Si よりも小さくなり、過冷却液体中から自発的にアモルファス Si が形成される可能性を指摘した。つまり、1440K 以下の過冷却液体 Si を用いることができれば、液体急冷法を用いてアモルファス Si を作製することが可能になる。

2. 実験方法

本研究では液体 Si の過冷却状態を実現するための無容器プロセス技術として静電浮遊法を用いた。静電浮遊法は、図 1 のように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。静電浮遊技術は、宇宙ステーションにおいて材料科学の実験を行う際に、試料位置を固定するための技術として NASA で発明された⁷⁾。1990

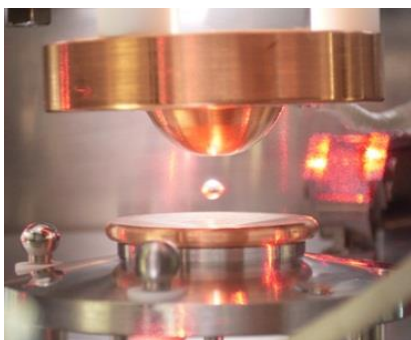


図 1 静電浮遊した金属試料球

年代後半に NASA から JAXA へ技術移管が行われ、現在、国際宇宙ステーション“きぼう”に静電浮遊溶解装置が搭載され、高温融体の物性研究に活用されている。

地上においても静電浮遊溶解装置を用いて高温融体の実験を行うことが可能である。標準的な電極間距離は約 10 mm 、試料サイズは約 2 mm である。紫外線の照射により試料を正に帯電させる。電極間には 10~20kV の電圧が印加され、CCD 位置検出器を用いて試料位置を測定する。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。試料位置は $\pm 10\mu\text{m}$ 以内の精度で制御できる。試料温度は放射温度計を用いて測定する。装置内は 10^{-5}Pa の真空雰囲気中に保たれている。浮遊試料に高出力レーザーを照射する事により、 3000°C を超える高温を実現できる。試料保持容器を用いないので、容器に起因する不均質核生成の抑制が可能となり、深い過冷却状態を実現できる。静電浮遊法は、帯電する試料であれば浮遊保持できるので、金属、半導体、絶縁体を問わず浮遊できる。Si の場合、半導体である固体は融解すると金属になるが、このような試料であっても静電浮遊法であれば安定して浮遊保持できる。

深い過冷却状態にある液体 Si を急冷するために、液体急冷のためのピストンアンビル機構を備えた静電浮遊溶解装置を作製した。チャンバーの外観を図 2 に示す。

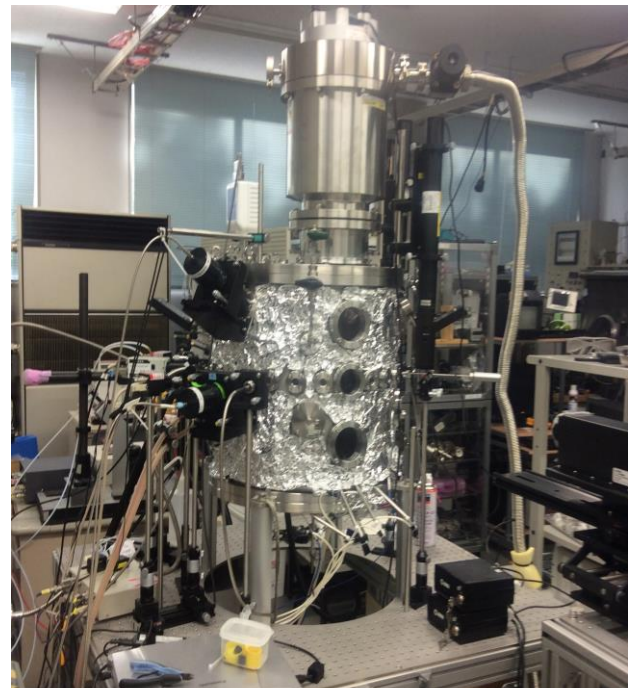


図 2 液体急冷機構を備えた静電浮遊溶解装置

試料の急冷手順は以下のとおりである。

- ①試料に加熱レーザーを照射し、試料を融解する。レーザーは波長 975nm 出力 100W のものを用い、試料温度は放射温度計（波長約 2 μ m）を用いて測定する。試料温度の均質性を向上させるために、3 方向から試料へレーザーを照射する。融点より 200K 高温で保持し、試料を完全に融解する。その後、レーザー出力を絞り試料温度を下げる。
- ②試料の温度が融点より 300K 下がった時点で、試料を浮遊させるために印可している電圧を遮断し、試料を下電極中央にあいた穴から落下させる。
- ③下電極の真下に設置された 2 個の冷却用金属板で落下してきた試料を挟み込み急冷する。冷却用金属として銅を用いる。

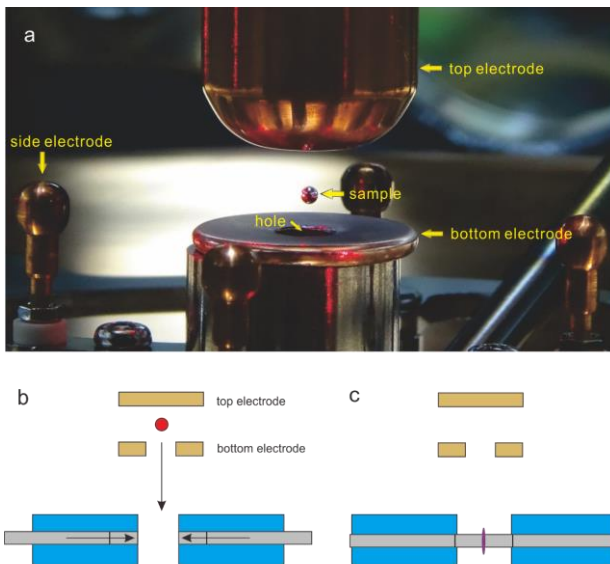


図 3 (a) 急冷用静電浮遊溶解装置の内部。上下電極間に直径 2mm の金属球が浮遊している。(b) 急冷の手順：試料を浮遊させるために印可している電圧を遮断し試料を落下させる (c) 落下した試料を冷却用金属で挟み込みクエンチする

3. 結果

急冷試料の厚みは 30~100 μ m であった。急冷試料の X 線回折測定を行ったところ、結晶 Si の回折ピークが明瞭に現れ、アモルファス Si の形成を示すハローパターンの存在の有無は良く分からなかった。図 4 に走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した急冷 Si 表面の写真を示す。写真から分かるように試料表面は平滑でなく、凹凸に起因した模様が見える。凸部分が白く観測されており、この部分が冷却金属に密着し、試料の冷却が効率良く行われたと

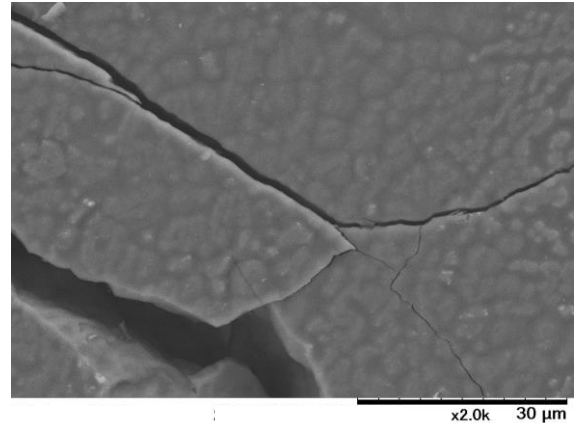


図 4 急冷試料表面の SEM 像

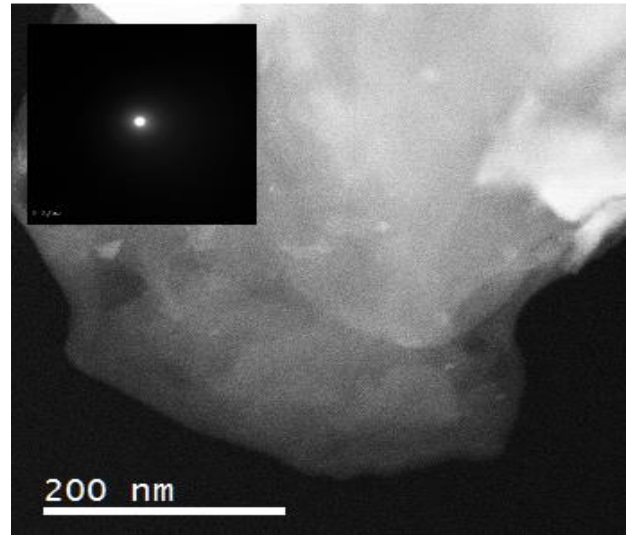


図 5 急冷試料の TEM 観察像。観察像のフーリエ変換を挿入図に示す。回折ピークが存在せず、ハローパターンのみ現れており、試料がアモルファスであることを示す。

考えられる。実際、急冷試料の SEM-EBSD 測定を行うと、白い部分からは菊池線が観測されず、アモルファスの形成の可能性が考えられた。次に試料をめものう乳鉢ですり潰し透過電子顕微鏡(TEM)を用いた観察を行った。図 5 に TEM 観察像を示す。挿入図に示すように観察像のフーリエ変換には回折ピークは現れずハローパターンのみ現れていることから、アモルファスが得られたことが判明した。さらに、TEM-EELS 測定によって、わずかに酸化しているものの、試料が純 Si であることが確認された。つまり、過冷却液体 Si の急冷によってアモルファス Si が得られることが判明した

4. まとめ

アモルファス Si は通常気相成長法を用いて作製される一方で、液体急冷法を用いてアモルファス Si を作製することは困難であると考えられてきた。最近の理論研究によって、融点よりも温度の低い過冷却液体 Si を用いれば液体急冷法によってアモルファス Si を作製できる可能性が示された。本研究では、静電浮遊法と高出力レーザー加熱を組み合わせた装置を作製し、過冷度 300K の過冷却状態にある液体 Si を実現し、これを急冷することによってアモルファス Si を得ることに成功した。今後、汎用的な液体急冷法を用いたアモルファス Si 作製プロセスの開発が進められることが期待される。

謝 辞

本研究の遂行に際して多大なご支援を賜った公益財団法人天田財団に心より御礼申し上げます。

参考文献

- 1) J. Sakabe et al., *Comm. Chem.* 1, 1 (2018).
- 2) J. T. Okada et al., *Phys. Rev. Lett.* 108, 067402 (2012).
- 3) L. I. Aptekar, *Sov. Phys. Dokl.* 24, 993 (1979).
- 4) Y. Shao, F. Spaepen, and D. Turnbull, *Metall. Mat. Trans. Sci.* 29, 1825 (1998).
- 5) M. O. Thompson, et al., *Phys. Rev. Lett.* 52, 2360 (1984).
- 6) M. O. Thompson, J. W. Mayer, A. G. Cullis, H. C. Webber, N. G. Chew, J. M. Poate, and D. C. Jacobson, *Physical Review Letters* 50, 896 (1983).
- 7) P. -F. Paradis, et. al., *Mat. Sci. & Eng.* R76, 1 (2014)