

液体シリコンの高分解能コンプトン散乱測定

宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所
 岡田 純平、石川 毅彦
 東京大学 生産技術研究所
 渡辺 康裕、七尾 進
 東京大学大学院 新領域創成科学研究科
 木村 薫

Abstract

融液からのシリコン単結晶成長技術は、半導体シリコン産業の基盤を形成する重要な要素の一つである。溶融シリコンの流動状態や凝固過程を解明できれば、単結晶成長過程の制御性向上に新たな道が開かれ、単結晶シリコンの大口径化など、技術的に大きな波及効果が期待できる。そのためには、溶融シリコンの基本的な特性を正確に把握することが重要である。本研究では、SPring-8の放射光X線を用いたコンプトン散乱測定を行い、液体シリコン中の共有結合の存在を定量的に捉えることに成功した。

1. はじめに

シリコンは固体では半導体であるが、融解すると金属になる。このとき電気伝導度は何桁も増大し、およそ $1.4 \times 10^4 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 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溶融金属のものとは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な値を示す。さらに、溶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^[1]。このように、共有結合をもちかつ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）になると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、ナトリウムのような金属融体から金属結晶への結晶成長、あるいはNaClのような溶融塩からイオン結晶への結晶成長とは大きく異なっていると考えられる。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異なっている。均質な構造を持つ溶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、溶融シリコンについて第一原理分子動力学（MD）シミュレーションが行われ、価電子状態についての詳しい情報が得られた^[2]。それによると、これまでの自由電子的描像に反して、溶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。このことが溶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る。しかし、これまでの多くの試みにもかかわらず、溶融シリコンにおける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℃）、化学反応性が強い溶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。

最近の理論研究により、液体シリコンの温度を下げ、融点1683 K（1410℃）よりも約450 K低い状態にすると、高温の液体シリコンとは性質の全く異なる未知の相が出現するであろうという興味深い予測がなされた^[3]。通常、1000℃を超えるような高温の液体金属中では、原子は激しく運動し、原子間の結合はどこでも同じであると考えられる。一方、この理論によれば、液体シリコンの温度を1232 Kまで下げると密度の高い領域（金属結合）と低い領

域（共有結合）に分かれ、これまで知られていなかった液体の状態が現れる（液体-液体相転移）とされる。もしも、このような液体シリコンの存在が明らかになれば、これまでの液体シリコン（金属）と結晶シリコン（半導体）の間に介在する大きなギャップを埋めることができることになる。このことは、液体シリコンから結晶を成長させるとき、固-液界面でどのようなことが起きているかを原子レベルで理解する上で大変重要な意味をもち、純良なシリコン単結晶を育成するためのヒントを提供することになる。しかし、以下の2つの理由からこの未知相の存在について懐疑的に捉えられてきた。

(1) 金属液体シリコン中に共有結合が本当に存在しているのか？

液体シリコンの液体-液体相転移を予測している理論は、液体シリコンの中に金属結合と共有結合が共存することを前提とする^[4]。しかし、これまでに報告された液体シリコンの電子物性に関する実験（光電子分光等の実験）ではすべて共有結合の存在を否定している。つまり、シリコンの未知相を予測した理論の前提条件である共有結合の存在が実験的に確認されていない。

(2) 液体を融点よりも450 K以上冷やすことは困難。

液体は融点よりも低い温度になると固まる。水を静かに冷やすと273 K（0℃）以下でも固まらないことが知られているように（この状態を過冷却状態と呼ぶ）、液体を過冷却状態で保持することは技術

的に可能であるが、融点より450 Kも冷やすことは大変困難である。そのために、液体シリコンの未知相の観測に成功した例はない。

本研究では、液体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液体シリコンに対して、SPring-8の放射光X線を用いたコンプトン散乱測定を行った。

2. 静電浮遊法

地上では液体を保持するために容器が必要である。容器を用いて液体を保持する場合、容器と液体の反応や容器壁からの不純物混入が問題となる。最近実用化された無容器プロセス（浮遊法）は、容器の問題が生じない画期的な方法である。

我々が開発を進めてきた静電浮遊法 (Electrostatic Levitation Technique) は、クーロン力を用いて試料を浮遊させる。図1 (a) に示すように、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^[5]。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10 mm、試料サイズは約2 mmである。電極間には10~20 kVの電圧が印加される。放電を防ぐためチャンパー内は真空雰囲気 (10^{-5} Pa) に保たれる。2台のCCD位置検出器を用いて試料の3次元的位置を測定する。測定した位置情報を用いてPID制御で電極間の電圧を

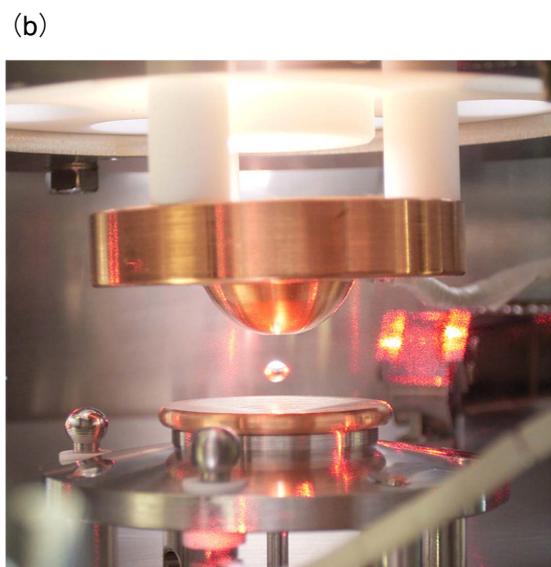
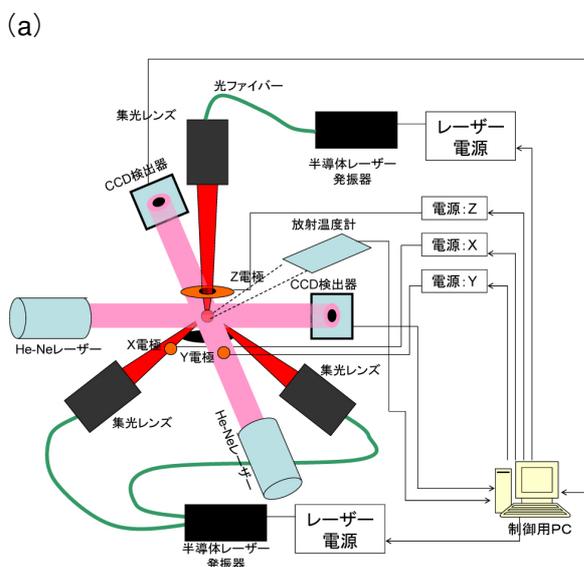


図1 (a) 静電浮遊溶解装置のシステム概要 (b) 静電浮遊法を用いて真空雰囲気 (10^{-5} Pa) で浮遊させた金属球。

調整し、試料位置を $\pm 10 \mu\text{m}$ 以内の精度で安定化させる。温度測定は放射温度計を用いる。

静電浮遊法では、試料が帯電すれば金属・絶縁体を問わず浮遊できる。固体はもちろん、室温の水滴も容易に浮遊させることができる。試料を正に帯電させるため、紫外光を照射する。試料温度の調整も容易である。レーザーの出力を上げれば、液体タングステン (3700 K) の熱物性測定も可能となる^[6]。

図1(b)に静電浮遊により保持した金属球を示す。試料の周囲が全方位にわたり空いており、任意の方向からX線を入射し、散乱X線を観測することができるので、種々の放射光実験が可能である。無容器状態にて試料が保持され、X線の散乱中心近傍に試料以外のものが無いので、バックグラウンドを抑制できる。この特徴は、散乱強度を稼ぐことが困難な非弾性散乱測定を行う際の利点となる。

静電浮遊装置の問題点は装置が大規模かつ複雑なことである。2005年に初めてSPring-8へ装置を持ち込んだ際は、4トントラックが満載になるほどの荷物であった。最近では2トントラックで運べる程度まで荷物を減らしているが、それでも大量の荷物を開梱して装置を組み上げ、ビームラインへ設置するのは時間と労力を要する。静電浮遊法よりも単純な浮遊法としてガス浮遊法がある。既にSPring-8 BL04B2にガス浮遊溶解装置が設置され稼働し、共用設備として公開されている。浮遊法を用いたX線実験を身近なものとする大変使いやすい装置である

が、ガスを試料の下部から吹き付けるため、融体の温度むらが大きく、また真球が得られないという欠点がある。

3. コンプトン散乱実験

コンプトン散乱は非弾性X線散乱の一つである。コンプトン散乱X線のエネルギー分布からコンプトンプロファイルが得られ、そこから電子運動量密度に関する情報が得られる。コンプトン散乱の詳細については文献を参照いただきたい^[7]。我々がコンプトン散乱に注目した理由は2点ある。第一は、SPring-8で行うコンプトン散乱実験が、116 keVの高エネルギーX線を用いることである。通常、高温の液体は蒸発が激しく試料表面が荒れている。バルク情報を得るためには硬X線の利用が必須である。第二は、コンプトン散乱は全価電子の電子運動量密度分布を観測するので、フェルミ準位近傍の価電子だけでなく、結合に寄与する深い準位の価電子の挙動を解明できる点である。これらの特徴は、液体シリコンの価電子挙動の解明に向けた利点となる。

コンプトン散乱測定は高エネルギー非弾性散乱ビームライン (BL08W) に設置されたCauchois型X線スペクトロメータへ静電浮遊溶解装置を組み込み行った(図2)。静電浮遊溶解装置を色枠で示す。多結晶シリコン (300 K) と液体シリコン ($1787 \pm 15 \text{ K}$) の測定を行った。図3に得られたコンプトンプロファイルの生データを示す。これにデータ補正を施

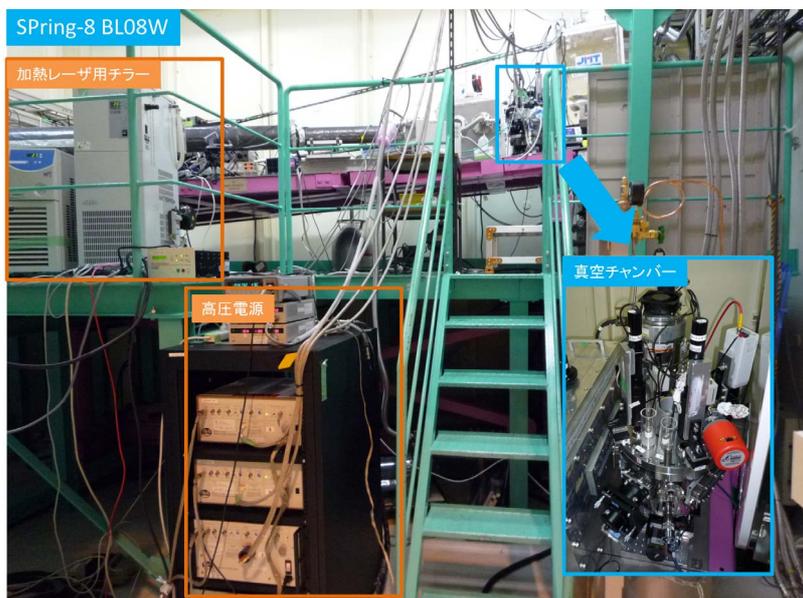


図2 SPring-8 BL08Wへ設置した静電浮遊溶解装置

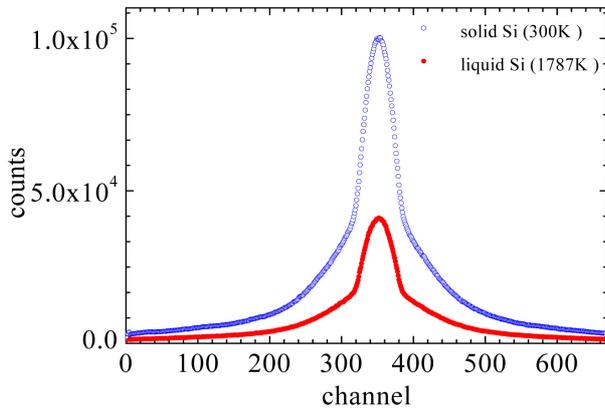


図3 コンプトンプロファイルの生データ

し(バックグラウンド補正、散乱断面積のエネルギー依存補正、吸収および多重散乱補正、スペクトロメータおよび検出器のエネルギー依存補正)、運動量空間のプロファイルへ変換した。ここから内殻電子(1s)²(2s)²(2p)⁶の寄与を取り除き、価電子のコンプトンプロファイル(図4)を得た。固体シリコンから液体シリコンを差し引いたプロファイルを図5に示す。大きくはないが明瞭に差異が表れている。

4. 第一原理分子動力学計算とワニエ関数解析

図5の実験プロファイルは、第一原理分子動力学計算(first principles molecular dynamics(MD)simulation)により得られたプロファイルと良く一致した(図4)。液体シリコンに関して、これまで多くの第一原理

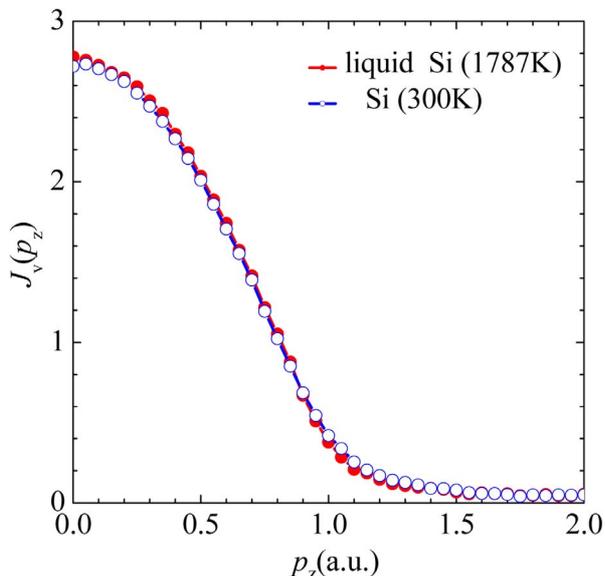


図4 価電子(3s)²(3p)²のコンプトンプロファイル

MD計算が行われているが、電子構造について実験と計算が一致したのは今回が初めてである。また、コンプトン散乱測定が高温液体の電子構造を調べるための有効なプローブであることを示した。

第一原理MD計算と実験が良く一致したことから、液体シリコン中の価電子の結合分布を調べるために、ワニエ関数(Wannier functions: WFs)を用いた解析(the maximally-localized Wannier functions (MLWFs) analysis)^[8]を行った。ワニエ関数は物質中に局在した電子の状態を波束として表す際に用いられる。WFsの分布から価電子の結合状態を調べることができる。

固体シリコンの場合、WFsの広がり σ は1.84 Å²以下であり、その中心(Wannier centers (WCs))は2個のシリコン原子の中心に位置する。一方、液体シリコンのWFs広がり σ は1.84~7.8 Å²と幅がある。これらWFsの分布から結合状態を次の3種類に分類できる。(1) WFsが大きく広がっているもの、これは液体中を動き回る価電子を表し、液体シリコンが金属的性質をもつことに対応する(diffuse pair、金属結合)。(2) WFsが局在し、WCが2原子の間にあるもの、これは共有結合を表す(covalent bond pair、共有結合)。(3) WFsが局在しているが、WCが2原子の間がないもの、これは(1)と(2)の過渡的状态と考えられる(lone pair)。Lone pairは水でも観測されている^[9]。

Lone pairを含むSi基の代表的物質として[Si₄H₉]クラスターが知られている。[Si₄H₉]クラスター中のMLWFの広がり σ は2.21 Å²である。そこで価電子の結合状態を次の基準に従って分類した。

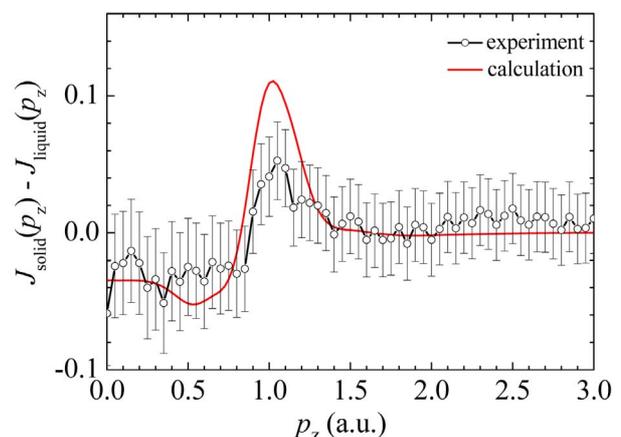


図5 固体と液体の差異。実線(赤)は第一原理MD計算の結果を示す。

- (1) MLWFの広がり $\geq 2.21 \text{ \AA}^2$ 以上のものを金属結合とする。
- (2) MLWFの広がり $\leq 2.21 \text{ \AA}^2$ 以下のものうち、次の2条件を満たすものを共有結合とする。
 - (a) ワニエ中心が 3.1 \AA より近い2個のSi原子に位置すること。液体シリコンの動径分布関数の第一最小値が 3.1 \AA であることを根拠とした。
 - (b) ワニエ中心が2個のSi原子間の中点から $(1.84) 1/2 \text{ \AA}$ 以内に位置すること。固体シリコンの場合、ワニエ中心と原子間中点の最大偏差が 1.84 \AA^2 であることを根拠とした。

上述の基準に従い、金属結合、共有結合、lone pairの割合をそれぞれ83%、17%、1%未満と求めることができた。液体シリコンが自由電子的な電子物性を示すことを考えると、価電子の大部分が金属結合であるという結果は妥当である。計算から得られた液体シリコン中の原子と価電子分布のスナップショットを図6に示す。重要なことは、共有結合の存在が明瞭に示されたことである。これまで液体シリコンの4個の価電子は全て自由電子的に振る舞う、つまり全て金属結合であると考えられてきたが、実際は、金属結合と共有結合がミクロに入り混じっている。液体シリコンのような一成分系の 1000°C を超える高温の液体金属であっても、微視的に見ると結合状態は均一ではなく多様性をもつ。多成分系液体になると、結合状態のパラエティはさらに広がる

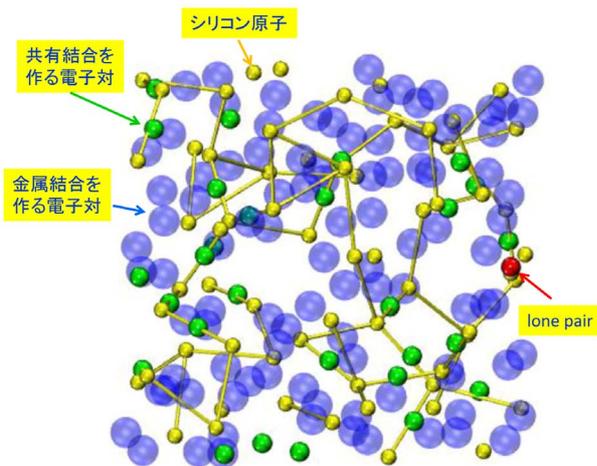


図6 本研究で明らかになった液体シリコン中の原子配置と電子分布。シリコン原子（黄球）、共有結合を作る電子対（緑球）、金属結合を作る電子対（青球）、共有結合と金属結合の中間状態にある lone pair（赤玉）を表す。

るであろう。こうした液体の多様性を理解することは工業的に重要である。高温液体を用いる材料プロセスは、精錬、ガラスの製造、溶接あるいは高品位単結晶の作製など広く用いられている。高温液体の原子、電子に関する物理的な理解を深めることは、新たな材料プロセスの創製に結びつく。

5. 今後の展開

液体状態の物理的な理解は結晶状態に比べ著しく遅れている。特に高温液体の電子物性に関しては、実験手法の制約から、未解明の問題が多く残されている。本研究は、コンプトン散乱測定と第一原理MD計算を組み合わせることで、価電子の挙動について定量的な情報が得られることを示した。高温液体の電子構造の研究手段として新たな手法が得られたことは非常に意義がある。

液体シリコンが金属結合と半導体結合が入り混じった特異な結合状態を持つことが明らかになった^[10]。これは、シリコンの未知相の存在を予言する理論研究の前提条件が妥当なものであることを確認した重要な結果である。我々は静電浮遊溶解装置を用いて、液体シリコンをどこまで冷やせるか、追求した。静電浮遊溶解装置は、静電気を使って「静かに」浮遊させるので、試料に与える擾乱を最小限に抑えることができる。さらに、液体試料を保持する容器が不要なので、容器に起因する結晶核が発生せず、過冷却状態を実現する最良の環境を提供する。実験を繰り返した結果、理論的に予想されている温度まであとわずかという 1250 K の大過冷却状態の実現に成功し、未知相の出現を示唆する結果が得られている。はたして本当に未知相が出現しているのか、是非ともSPRING-8で実験を行い確認したい。しかし、非平衡状態である大過冷却液体を長時間保持することは難しく、数ミリ秒が限界であるため、現在のコンプトン散乱実験では観測できない。強力なパルスX線を用いたコンプトン散乱実験を是非とも実現させたい。

本稿で紹介した静電浮遊法は、国際宇宙ステーション（ISS）「きぼう」日本実験棟にて高温融体の物性実験を行うためにJAXAにおいて開発を進めてきた技術である。シリコンのように真空雰囲気を用いたプロセスが可能な試料は地上で実験できるようになったが、希土類、酸化物のように蒸発や解離しやすい試料をとかすためにはガス加圧雰囲気を必要とする。試料を浮遊させるための高電圧を必要と

する地上では、放電するためにガス雰囲気を用いることができない。一方、宇宙ステーションでは重力がほとんど無く試料が浮遊しているので、試料の位置制御に必要な電圧が小さくすむ。地上ではできないガス雰囲気を用いた実験が可能となる。ISSへ搭載する静電浮遊溶解装置の開発は最終段階に入っており、数年以内にISSへ打ち上げられ酸化物の熱物性測定実験が開始される予定である。装置は一般に公開され、申請課題が採択されると利用できる^[11]。

6. 謝辞

本研究は、P. H. -L. Sit 博士、Y. J. Wang 氏、B. Barbiellini 博士、伊藤真義博士、櫻井吉晴博士、A. Bansil 教授、石川亮博士、濱石光洋氏、正木匡彦准教授、P. -F. Paradis 博士、石川哲也博士との共同研究として行われた。SPring-8 実験の際に様々な形でお世話になった中村哲也博士、豊川秀訓博士、小原真司博士、小口拓世博士、平岡 望博士、水牧仁一朗博士に感謝いたします。コンプトン散乱実験は SPring-8、BL08W で行われ（課題番号：2005B0317、2006A1389、2007B1235）、住友財団および科学研究費（16206062、20760504）の支援を受けた。

参考文献

- [1] C. F. Hague, C. Senemaud and H. Ostrowiecki: *J. Phys. F* **10** (1980) L267.
- [2] I. Stich, R. Car and M. Parrinello: *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 2240.
- [3] P. Ganesh and M. Widom: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 075701.
- [4] L. I. Aptekar: *Sov. Phys. Dokl.* **24** (1979) 993.
- [5] W. K. Rhim et al.: *Rev. Sci. Instrum.* **64** (1993) 2961.
- [6] P. -F. Paradis, T. Ishikawa, R. Fujii and S. Yoda: *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 41901.
- [7] 櫻井吉晴：SPring-8 利用者情報 **16** (2011) 178-185.
- [8] N. Marzari and D. Vanderbilt: *Phys. Rev. B* **56** (1997) 12847.
- [9] P. H. -L. Sit et al.: *Phys. Rev. B* **76** (2007) 245413.
- [10] J. T. Okada et al.: *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 067402.
- [11] http://iss.jaxa.jp/kiboexp/application/2012_kibo-utilization-theme.html

岡田 純平 OKADA Junpei

宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所
〒305-8505 茨城県つくば市千現2-1-1
e-mail : okada.junpei@jaxa.jp

石川 毅彦 ISHIKAWA Takehiko

宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所
〒305-8505 茨城県つくば市千現2-1-1
e-mail : ishikawa.takehiko@jaxa.jp

渡辺 康裕 WATANABE Yasuhiro

東京大学 生産技術研究所
〒153-8904 東京都目黒区駒場4-6-1
e-mail : ywata@iis.u-tokyo.ac.jp

七尾 進 NANA O Susumu

東京大学 生産技術研究所
〒153-8904 東京都目黒区駒場4-6-1
e-mail : nanao@iis.u-tokyo.ac.jp

木村 薫 KIMURA Kaoru

東京大学大学院 新領域創成科学研究科
〒277-8561 柏市柏の葉5-1-5 基盤棟502
e-mail : bkimura@phys.mm.t.u-tokyo.ac.jp