

## 静電浮遊法と放射光を組み合わせた高温融体の研究

東京大学 岡田純平、渡辺康裕、濱石光洋、木村薫、七尾進  
 宇宙航空研究開発機構 石川毅彦  
 芝浦工業大学 正木匡彦

### Structural and Physical Study of High-temperature melts using Electrostatic Levitation Technique for Synchrotron Facility

Junepi Okada<sup>1</sup>, Yasuhiro Watanabe<sup>1</sup>, Mitsuhiro Hamaishi<sup>1</sup>, Kaoru Kimura<sup>1</sup>, Susumu Nanao<sup>1</sup>, Takehiko Ishikawa<sup>2</sup>, Tadahiko Masaki<sup>3</sup>

<sup>1</sup>The University of Tokyo, <sup>2</sup>Japan Aerospace Exploration Agency, <sup>3</sup>Shibaura Institute of Technology  
 E-mail: jt.okada@phys.mm.t.u-tokyo.ac.jp

**Abstract:** Electrostatic levitator (ESL) levitates a charged sample in a high vacuum using computer controlled electrostatic fields. It can levitate materials such as metals, semiconductors, and some insulators. Sample temperature can be varied over a wide range, and samples may be deeply undercooled. ESL allows us to carry out back-ground free measurements since it can hold the sample without a vessel in a high vacuum, and so ESL is suited to measure elastic- and inelastic x-ray scattering of high temperature and undercooled melts using synchrotron radiation factory.

**Keywords:** Electrostatic levitation, Synchrotron facility, High-temperature melts

#### 1. 緒言

工業的に金属材料を作るとき、たいいていの場合、原材料を溶かすプロセスを経る。このとき融体の処理条件、すなわち融体の保持温度、保持時間、冷却条件が材料の性質に大きく影響する。融体の物性を原子、電子レベルで理解し材料創製に結びつけることが重要である。

融体の原子、電子構造を実験的に高精度に観測することはこれまで容易ではなかったが、こうした状況は 1990 年代後半の第三世代の大型放射光 (SPring-8) の登場により大きく変化した。X 線回折測定による静的な原子構造因子の取得だけでなく、高分解能 X 線非弾性散乱測定による動的な原子構造 (ダイナミクス) さらにコンプトン散乱測定や共鳴非弾性散乱測定による電子構造の観測も可能となった。こうした測定を相補的に行うことにより、融体の原子、電子構造を従来よりも格段に詳細に説明することが可能となる。こうした情報は融体の熱力学的な性質を理解するためにも重要である。

熔融金属の研究を難しくしていたもう一つの問題は試料保持容器である。熔融金属は多くの場合高温であり、かつ反応性が高い。熱物性値の取得など実験室では様々な工夫により測定が可能になったとしても、実験上の制約の多い放射光施設では同じ手法を用いることができない。しかし保持容器の問題は、最近の浮遊法を用いた熔解技術の発達で解決することができる。

そこで、我々は静電浮遊法に着目し、数年前から SPring-8 へ設置可能な静電浮遊熔解装置の開発を行ってきた。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。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。レーザーを 3 方向から入射し試料温度の均質性を向上させている。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 10~20kV 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調整し、試料位置を安定化させる。試料温度は二色式光温度計を用いて測定する。最近、SPring-8 における静電浮遊熔解実験が軌道に乗り始め、様々な新しい測定手法を高温融体の構造物性研究に適用することが可能になった。本稿では、最近行った熔融シリコンのコンプトン散乱測定と 2 次元ピクセル検出器を用いた準結晶融体の高速 X 線回折測定について述べる。

#### 2. コンプトン散乱測定

物質に X 線が入射すると入射 X 線と同じエネルギーの散乱 X 線 (弾性散乱) とともに、異なるエネルギーの散乱 X 線 (非弾性散乱) が観測される。コンプトン散乱は非弾性散乱のひとつであり、物質中の電子の運動量密度分布を与える。物質中の電子が静止していたとすれば、散乱 X 線のエネルギーは散乱角の関数としてエネルギー・運動量保存則により一義的に定まる。しかし現実には散乱体である電子が有限の運動量を持ち運動しているために、散乱 X 線はドップラー効果によりブロードなピークを示す。散乱 X 線のエネルギー ( $E$ ) を入射エネルギー ( $E_0$ )、散乱核 ( $\theta$ )、電子の初期運動量 ( $P$ ) で表すと

$$E = \frac{E_0}{1 + (E_0/mc^2)(1 - \cos\theta)} + \frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{K} \hbar / m}{1 + (E_0/mc^2)(1 - \cos\theta)}$$

である。ここで、 $m$  は電子の静止質量、 $\mathbf{K}$  は散乱ベクトル  $\hbar$  はプランク定数を表す。第一項が静止電子を仮定した際の散乱 X 線エネルギー、第 2 項がドップラー効果によるピークブロードニングを表す。このドップラー効果を利用すれば、スペクトルの形状から電子運動量密度分布、すなわち波数空間の電子分布を求めることができる。しかし、ドップラー効果は散乱ベクトル方向 ( $p_z$ ) についてのみの波数分布を反映し、それ以外の軸 ( $p_x, p_y$ ) に沿った波数分布は反映しない。したがって、波数空間において  $p_x, p_y$  方向に積分された位置次元の電子分布が観測される (コンプトンプロファイル)。重要な点は、SPring-8 におけるコンプトン散乱測定は入射 X 線として 116keV の高エネルギー X 線を用いることができるが、これにより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。

測定は SPring-8 BL08W (高エネルギー非弾性散乱ビームライン) で行い、熔融シリコン (融点の 100K 上) コンプトンプロファイルが観測された。固体シリコン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  $1.4 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  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熔融金属のものとはほとんど変わらない。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<sup>[1]</sup>。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) になると長い間考えられてきた。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詳しい情報が得られた<sup>[2]</sup>。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。しかし、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。観測された電子運動量密度分布を詳しく解析することによって、融点 100K 上の熔融シリコンの電子運動量密度分布は、4 個の価電子が自由電子であるとした分布とは大きく異なり、結晶シリコンの分布に限りなく近いという興味深い結果が得られている。

### 3. X 線回折測定

融体の原子構造を精密に観測するためには精度の高いデータ収集が必要である。SPring-8 では高強度かつ高エネルギーの X 線を用いることができ、

さらに静電浮遊溶解装置は真空かつ無容器で融体を保持できるので、バックグラウンドのほとんど無い非常に精度の高いデータを収集することができる。従来の X 線回折測定では検出器として半導体検出器やイメージングプレートが用いられるが、測定に数十分必要である。静電浮遊法は真空中で融体を保持するので試料の蒸発が避けられない。蒸発の激しい元素や合金融体の測定を行う場合、できるだけ短時間で測定を行うための工夫が必要である。そこで最近開発された 2 次元ピクセル検出器 (PILATUS) を用いた<sup>[3]</sup>。これはピクセルサイズ  $172 \mu\text{m} \times 172 \mu\text{m}$  の素子が  $83.8\text{mm} \times 33.5\text{mm}$  の領域に約 10 万個入っている。従来の半導体検出器約 10 万個を同時に用いて測定できると考えることができる。これによって広い散乱角を同時に、かつ高速に測定することが可能となる。高エネルギー X 線を用いた実験で 2 次元検出器を用いる場合、空気散乱など試料以外の散乱をできるだけ抑制する必要がある。入射 X 線用の窓材として単結晶サファイアを用い、真空ビームパスを設置することでバックグラウンドを大幅に抑制することができた。

測定は SPring-8 BL04B2 (非晶質回折ビームライン) にて 61.7keV の入射 X 線を用いて行った。図に正 20 面体 AlCuFe 準結晶融体 (1000K) の X 線回折像を示す。  $0.3 < q < 13 \text{ }^{-1}$  を観測している。現在、詳細な解析を進めている途中であるが、従来の 100 倍の検出効率が達成され、精度の高い構造解析が可能なが確認されている。今後、大過冷却融体や沸点近傍の高温融体などの精密な原子構造解明が期待される。

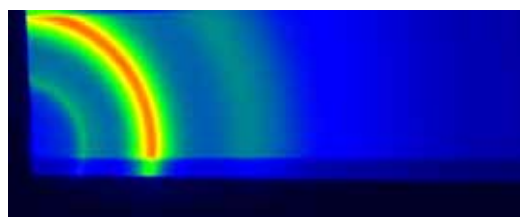


図 2 次元ピクセル検出器を用いて観測した AlCuFe 準結晶融体の X 線回折像

### 4. 結言

静電浮遊溶解装置を放射光施設 (SPring-8) へ設置し、熔融シリコンのコンプトン散乱測定と 2 次元ピクセル検出器を用いた AlCuFe 準結晶融体の高速 X 線回折測定を行った。熔融シリコンのコンプトン散乱測定では、熔融シリコンの電子運動量密度分布が室温の結晶シリコンの分布に非常に近いという興味深い結果が得られた。

[1] Hague C F *et al.*, *J. Phys. F: Metal Phys.* **10** (1980) L267

[2] Stich I *et al.*, *Phys. Rev. Lett* **63** (1989) 2240

[3] Broennimann Ch, *et al.*, *J. Synchrotron Rad* **13** (2006) 12