



ISSN 1349-1113  
JAXA-RR-06-015E

## JAXA Research and Development Report

---

# Liquid structure and transport properties of high temperature metallic Melts

Tadahiko MASAKI

March 2007

Japan Aerospace Exploration Agency



# 目 次

序 文 .....	正木 匡彦
温度勾配炉 (GHF) を用いた高精度拡散係数測定法の開発 .....	正木 匡彦, 伊丹 俊夫, 渡辺 勇基..... 1
シアーセル法による溶融 Ag 中の Au の拡散係数測定 .....	渡辺 勇基, 林 義雄, 兼子 稔 深沢 智晴, 正木 匡彦, 伊丹 俊夫..... 7
Electrostatic levitation furnace for x-ray diffraction measurements of high temperature liquid materials .....	T. MASAKI, T. ISHIKAWA, P.-F. PARADIS, S. YODA, J. T. OKADA, Y. Watanabe, S. NANAŌ, A. ISHIKURA, K. HIGUCHI, A. MIZUNO, M. WATANABE, and S. KOHARA.....13
静電浮遊法と X 線非弾性散乱法を用いた液体シリコンの原子ダイナミクスの観察 .....	正木 匡彦, 石川 毅彦, 岡田 純平 古池 紀之.....25



# 序 文

1970年代における微小重力科学実験の創世期より、材料融液の熱物性値の高精度計測実験は、その主要なテーマのひとつとして多大な努力が注がれてきており、高温融体の拡散係数の高精度計測など大きな成果を挙げてきている。国際宇宙ステーションが稼動しつつある現在においても、スペースシャトル、回収カプセルや小型ロケットを用いた物性計測実験が国内外を問わず進められてきており、物性計測研究が依然として微小重力環境を利用した科学・技術研究の主要なターゲットのひとつであることに変わりはない。

本研究は、旧宇宙開発事業団宇宙環境利用研究システムの課題研究として進められてきた「拡散現象のモデル化研究」を発展させたものであり、高精度拡散係数測定技術や液体構造に基づく原子ダイナミクスの理論研究手法を継承し、さらに将来の微小重力実験の実施へ向けた技術開発や理論の精緻化を進めているものである。また将来の宇宙実験の実施へ向けた開かれた研究コミュニティを形成するために、研究班ワーキンググループ「拡散問題研究会」を発足させ、測定技術などに関する情報交換や今後の方向性に関する議論を始めている。本論文は、その研究会における議論のたたき台のひとつとして、われわれの最新の研究成果をまとめたものである。本研究を礎のひとつとして、微小重力環境を利用した物性研究が大きく発展することを期待する。

宇宙環境利用科学研究系

正木 匡彦



# 温度勾配炉（GHF）を用いた高精度拡散係数測定法の開発

正木 匡彦\*<sup>1</sup>, 伊丹 俊夫\*<sup>2</sup>, 渡辺 勇基\*<sup>3</sup>

## Measurement of diffusion coefficient of liquid metals by using gradient heating furnace in ISS

Tadahiko MASAKI\*<sup>1</sup>, Toshio ITAMI\*<sup>2</sup>, Yuki WATANABE\*<sup>3</sup>

**Abstract** : The experimental techniques for the measurements of diffusion coefficient have been studied in JAXA toward the utilization of microgravity environment in ISS. The experimental cartridge for the gradient heating furnace, GHF, was developed for the application of shear cell which is the advanced technique of diffusion experiments. The temperature profiles of GHF were measured for the diffusion experiments and the isothermal condition can be attained by the optimization of furnaces positions and temperatures

**Keywords** : Diffusion, shear cell, GHF

### 概 要

JAXA では宇宙環境を利用した拡散係数測定のための実験技術の研究を進めており、温度勾配炉 (GHF) を使用するための試料カートリッジとシアセルを開発している。本年度は、GHF を用いた均熱加熱実験のための加熱パラメータおよび電気炉配置の最適化を行い、1000℃における均熱実験が可能であることを確認した。

### 1. 緒 言

金属や半導体融液の輸送係数、特に拡散係数は、凝固や結晶成長過程を理解する上で最も重要な物性のひとつである。この拡散係数を高精度に測定するため、細管法やシアセル法が研究されてきている。高温液体の拡散係数を通常の重力環境において測定する場合、試料中の温度勾配により発生する対流の影響を考慮する必要がある。細管法は、試料を直径 1 mm 程度の細管中に入れることにより対流による流動を小さくし、高精度に拡散係数を測定する方法である。この細管法を用いることにより、通常の重力下や無重力環境下において、様々な物質の拡散係数が測定されている [1]。しかしながら、直径 1 mm 程度の細管では、対流の影響を完全に排除することは不可能であるため、微小重力環境を利用した本質的に対流の無い条件の測定が試みられてきた。例えば、スペースシャトルを用いた Sn の自己拡散係数の測定実験では、温度環境や試料の直径が異なっているにもかかわらず、Frohberg ら [2] と Itami ら [3] の実験結果がよく一致しており、対流の影響を考慮する必要のない微小

---

\*<sup>1</sup> : Japan Aerospace Exploration Agency, 2-1-1 Sengen, Tsukuba, Ibaragi, 305-8505

e-mail: masaki.tadahiko@jaxa.jp

\*<sup>2</sup> : Graduate School of Science, Hokkaido Univ. N10W8, Kita-ku, Sapporo, 060-0810

\*<sup>3</sup> : Advanced Engineering Service Co.Ltd., 1-6-1 Takezono, Tsukuba, Ibaragi, 305-0032

重力環境が、拡散係数を測定する際の理想的環境であることが示されている。細管法は、比較的簡便かつ精度の高い測定法であるが、試料の温度変化や溶融凝固時の体積変化による流動の影響を避けられない点が、合金や半導体融液の拡散係数測定に適用する際の課題であった。これら影響を取り除くために、シアーセルと呼ばれる坩堝機構が考案された。これは、Fig.1に示すように複数の円盤状坩堝を組み合わせることで細管を構成し、さらにその円盤状坩堝を独立に回転制御することにより、拡散試料を自在に接合・分断することが可能な方法である。このシアーセルを用いることにより、幅広い温度範囲における合金や半導体融液の拡散係数を測定することが可能である。近年、日米独の各国において、シアーセル法と微小重力環境を組み合わせた拡散係数測定実験が行われてきている [4]。また、国際宇宙ステーション (International Space Station, ISS) における定常的な微小重力環境を利用することにより、将来的に様々な物質の液体状態の拡散係数を高精度に測定することが可能である。JAXA では、微小重力環境における拡散係数測定法を確立するために、国際宇宙ステーションへの搭載が計画されている温度勾配炉 (GHF) のための宇宙実験用のシアーセルの開発を進めてきた。現在、カートリッジの試作が完了し、GHF を均熱炉として使用するための電気炉コンフィギュレーションの最適化や試料近傍の温度分布の取得を進めている。本報告では、この GHF 用カートリッジの開発状況について報告する。

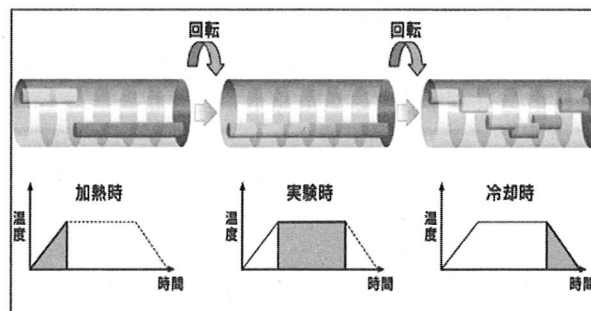


Fig. 1 Schematic figure of shear cell

## 2. GHF 用シアーセルカートリッジと温度分布

シアーセル法を用いることにより、地上の重力環境化においても高温融体の拡散係数を高精度に測定することが可能になりつつあるが、対流の影響を実験的に分離し、真の拡散係数を得るためには無対流条件の実験との比較が不可欠である。現在建設が進められている国際宇宙ステーションでは、最初の高温実験用の装置として温度勾配炉 (Gradient heating furnace, GHF) の搭載が計画されている。我々はこの GHF を用いた微小重力拡散実験を目指し、宇宙実験用のシアーセルおよびその実験カートリッジの開発を進めてきた。GHF は Fig.2 に示すように 3 基の加熱室を有する温度勾配型の加熱装置であるが、加熱室の配置や加熱条件を工夫することにより、試料長は限定されるものの、ほぼ均熱の加熱実験をすることが可能である。そこで、我々は宇宙ステーションに搭載される GHF とほぼ同等の加熱性能を有する適合性試験用 GHF を使用し、加熱試験用の実験カートリッジの試作と均熱加熱性能試験を行った。製作したシアーセルおよびシアーセルカートリッジの概念図を Fig.3 に示す。シアーセルを収納する金属製の鞘やカートリッジを装置に固定するための把持部については、GHF の標準的なカートリッジの設計を踏襲した。シアーセルの特徴である円盤状坩堝の回転による試料の接合・分断をするために、把持部内に小型のモーターを設置するとともに、カートリッジ内に密閉封入したアルゴンガスの気圧を 1 気圧程度に維持するために、金属ベローズを追加した。

今回の実験は温度分布の取得を目的としているため、カートリッジからモーターやシアーセル坩堝を取り外し、三本の熱電対を新たにカートリッジ内に挿入した。試料部には、シアーセルと同等の熱容量および熱伝導度を有するグラファイトブロックを設置し、熱電対の先端をそのグラファイトブロックに差し込むことにより実際



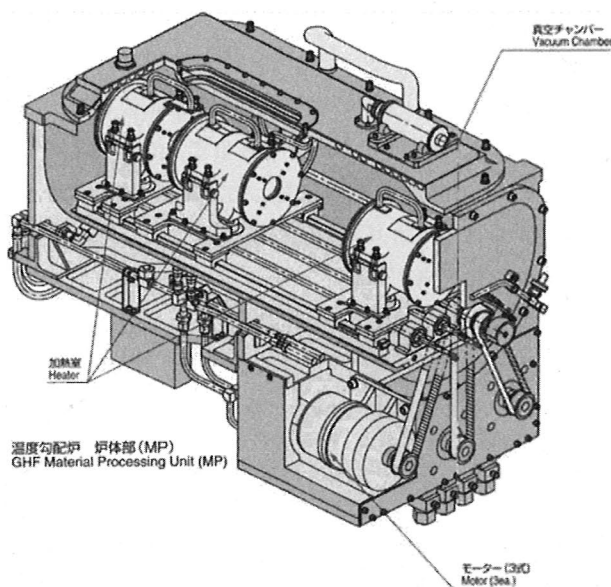


Fig. 2 Configuration of furnaces of GHF

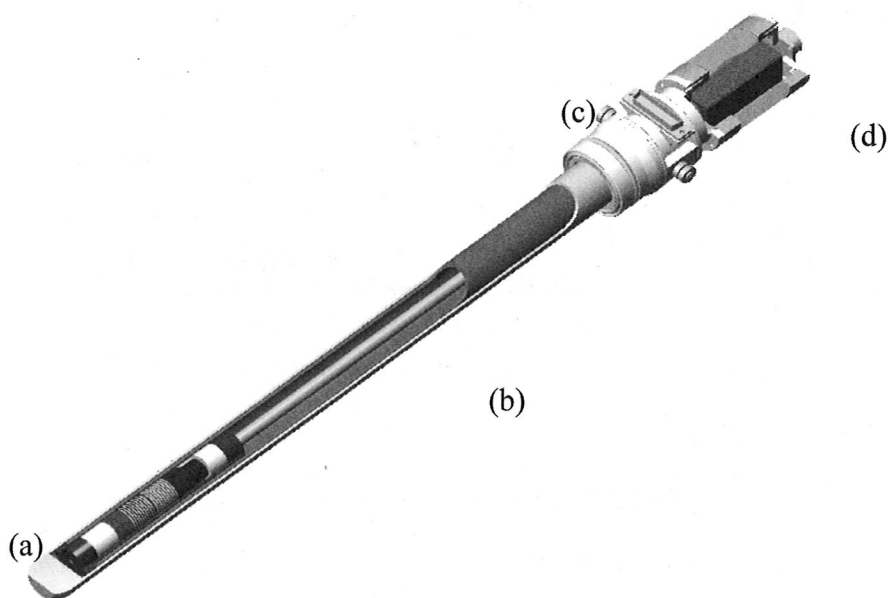


Fig. 3 Shear cell cartridge for microgravity experiments with GHF  
(a) Shear cell, (b) metal tube, (c) fitting part and (d) gas reservoir and DC motor.

の試料を入れた際の温度分布に近いデータが取得できるように考慮した。Fig. 4は得られた温度分布と電気炉およびカートリッジの位置関係を示しているが、中央の電気炉を約1000℃に設定し、カートリッジ端部の電気炉を約1130℃に設定することにより、一般的な拡散実験の試料長である約60mmにおいて±2 Kの均熱条件が得られることが明らかになった。我々がこれまでリファレンスデータを取得してきたAg-Au合金や半導体材料のひとつであるゲルマニウムは1000℃近傍に融点を有するため、GHFを用いることによりこれらリファレンス系の均熱条件の拡散実験をすることが可能である。

均熱加熱条件の拡散係数と同様に、温度勾配下における不純物原子の輸送現象（ソーレ効果）も重要な物性の

ひとつである。GHFは本来温度勾配加熱用の電気炉であることから、今回試作したカートリッジを使用したソーレ効果の実験の可能性を考慮することは重要である。そこで、我々は同じカートリッジを使用して試料部における最大の温度勾配を求めた。電気炉の配置については均熱加熱条件と同じとし、端部室の温度を1400℃に上げることにより、約60mmの試料の両端に180Kの温度差をつけられることを確認した。過去の宇宙実験[2]では、Sn中のCoのソーレ効果の測定において、18mmの試料に対して340Kの温度差を与えている。今回の条件では、過去の宇宙実験よりも試料長を長くすることにより空間的な濃度分布の分解能を上げているため、温度勾配は小さくとも、ソーレ効果の検出が可能であると考えられる。また、坩堝やカートリッジ形状を工夫することにより大きな温度勾配を印加することが可能であり、将来の宇宙実験の重要課題の一つとして、ソーレ係数の計測の検討を始める必要がある。

今後、実際にカートリッジ内にシアーセル坩堝を装填し、金属試料を用いた拡散実験およびソーレ効果の測定実験を行う予定である。

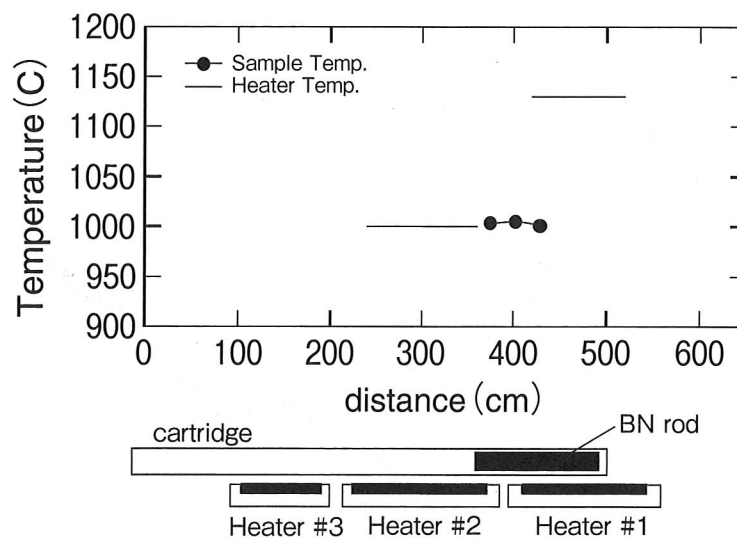


Fig. 4 Temperature profile of GHF in the isothermal configuration

### 3. 宇宙実験の実施へ向けたシアーセルの改良

国際宇宙ステーションにおける微小重力実験を効率よく行うためには、実験に使用する装置や器具の往復の輸送コストを十分に考慮する必要がある。従来のGHF用のカートリッジ設計は、炉体へはめ込むための把持部を含めたカートリッジ全体を地上からISSへ運び、実験後に再びカートリッジ全体を持ち帰ることを前提とした設計となっていた。しかしながら、国際宇宙ステーションの稼動初期においては、輸送可能な重量や機会が限定されることから、カートリッジ本体と試料部を切り離すことが可能な設計に変更し、試料部のみを輸送したほうが実験機会の獲得において、より有利である。我々は現状のシアーセルの開発を進めるとともに、上記の設計思想に基づいたより簡略化したシアーセルの開発を開始した。たとえば、簡略化のひとつとして、溶断ヒューズとカーボンスプリングを用いたパッシブなシアーセル駆動機構などを検討中である。このような簡略化かつ小型化したシアーセルを新たに開発することにより、国際宇宙ステーションだけでなく、回収カプセルや小型ロケットなど宇宙実験手段の選択肢を広げることが可能であると考えられる。

#### 4. まとめ

GHF のカートリッジを試作し、1000℃における均熱加熱および温度勾配加熱実験のための電気炉コンフィグレーションを求めた。最適化したコンフィグレーションでは、試料長60mm において± 2 K の均熱拡散実験と30 K/cm の温度勾配実験が可能であることを明らかにした。今後 GHF が均熱・温度勾配加熱の両実験に活発に使用され、結晶成長などの材料プロセッシング実験だけでなく物性計測実験にも活用されることを期待する。

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] M. Shimoji and T. Itami, “*Atomic transport in liquid metals*”, Trans Tech Publications, 1986.
- [ 2 ] G. Frohberg, “Diffusion and Atomic Transport” in “*Materials Science in Space*”, Springer-Verlag, Berlin(1986), pp.93.
- [ 3 ] T. Itami, M. Kaneko, M. Uchida, M. Odawara, T. Masaki, and S. Yoda, “Diffusion of liquid metals and alloys – The study of self-diffusion under microgravity in liquid Sn in the wide temperature range”, *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.*, 15, 225(1998).
- [ 4 ] T. Masaki, T. Fukazawa, S. Matsumoto, T. Itami, and S. Yoda, “Measurements of diffusion coefficient of metallic melt under microgravity – Current status of the development of shear cell technique towards JEM on ISS–”, *Measure. Sci. Tech.*



# シアーセル法による溶融 Ag 中 Au の拡散係数測定

渡邊 勇基, 林 義雄, 兼子 稔,  
深澤 智晴, 正木 匡彦, 伊丹 俊夫

## Diffusion Coefficient Measurement of Au in Ag Melt by Shear Cell Method

Yuki WATANABE<sup>a</sup>, Yoshio HAYASHI<sup>a</sup>, Minoru KANEKO<sup>a</sup>,  
Tomoharu FUKAZAWA<sup>b</sup>, Tadahiko MASAKI<sup>c</sup>, Toshio ITAMI<sup>c</sup>

**Abstract** : Shear cell method is one of the advanced experimental techniques to measure diffusion coefficients in liquids. In order to measure diffusion coefficient more accurately, we studied error factors of this method. The shear convection due to the shear cell method is one of the major error factors of the measurement of diffusion coefficient. To clarify effects of shear convection, we carried out the diffusion coefficient measurement of Au in liquid Ag at temperature of 1600K with the variation of diffusion time. We obtained the time dependence of Au diffusion coefficient measured and clarify the experimental error derived from shear convection.

### 概 要

シアーセル法は、融液の拡散係数を高精度に測定するための新たな測定法のひとつである。シアーセル法を用いた場合の測定誤差は、主に液体試料を接合するときの流動により生じることが明らかにされている。試料温度1600KにおいてAg-Auの拡散係数について拡散時間を変えながら測定し、測定誤差を定量的に評価した。

### 1. 序 論

宇宙航空研究開発機構（以下 JAXA）では現在、高温における金属や半導体融液を対象とした「拡散現象のモデル化及び高精度拡散係数測定研究」を進めており、宇宙の微小重力環境を利用した高温融体の拡散係数測定手法としてシアーセル法の研究を行っている。シアーセル法では、液体状態の拡散試料の接合、分断ができるため、従来行われてきたロングキャピラリー法と比較して、昇温および冷却中の拡散の影響を含まず、凝固時における濃度分布の乱れを回避することができる。

昨年度まで、我々は地上でのシアーセル実験の誤差要因を明らかにするため、Au-Ag合金をモデル材料として選定し研究を進めてきた。Au-Ag合金は全率固溶の系であるため、拡散試料の凝固時の偏析の影響が小さく、誤差要因検討のモデル物質として適している。

本報告では、シアーセル法による拡散係数測定の高精度化のための改良点を述べ、その結果、得られた溶融 Ag

\*1 : Advanced Engineering Services Co., Ltd., 1-6-1 Takezono Tsukuba-City, Ibaraki 305-0032 Japan

\*2 : Ishikawajima Jet Service Co., Ltd., 568-1 Tanaka-cho, Akishima-City, Tokyo 196-0014 Japan

\*3 : Japan Aerospace Exploration Agency, 2-1-1 Sengen, Tsukuba-City, Ibaraki 305-8505 Japan

中 Au の拡散係数温度依存性について述べる。

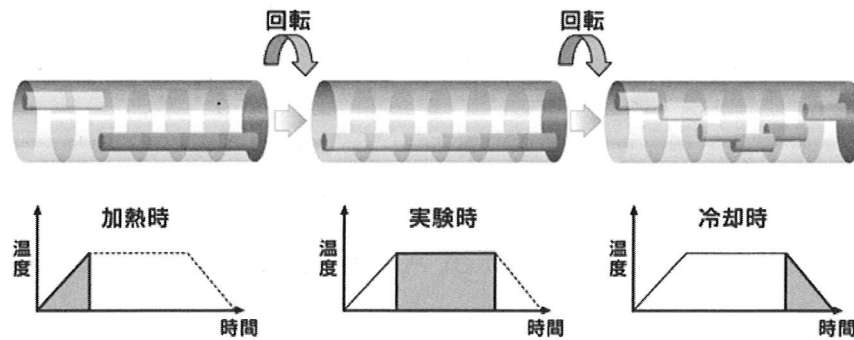


Figure 1 Shear cell method

## 2. シアーセル法

シアーセルは、独立に回転する円盤状のつぼから構成されており、それらを回転操作することにより液体状態の試料を接合、分断することができるため、拡散係数測定における溶融、凝固時の影響を取り除くことができる。図1にシアーセルの概要を示す。シアーセル法の高精度化を目指すため、2点について検討を行った。

1つ目に、拡散対試料接合時のズレによる測定誤差を防ぐため、X線透過像により接合を確認するシステムを開発した [1]。ヒーター、カートリッジ等をX線に対して透明な構成部材とすることで拡散対試料の観察を可能とし、次に、ディスクにグラッシーカーボン (GC) 材料を選定し、加工精度を向上させることにより、接合時の拡散対のズレを $50\mu\text{m}$ 以下とすることができた。

2つ目に、液体の試料を機械的に接合させるときの擾乱、すなわちシアー対流の影響を調べる実験を行った。シアー対流により、拡散時間 $t=0$ における拡散対界面の濃度分布は、図2のようになると考えられる。すなわちシアー対流による試料混合が $X_{\text{shear}}$ にわたって起き、拡散が進んだ状態から拡散実験を開始すると考えることができ、実験的に得られる拡散係数としては、真の値に対してシアー対流の影響による見かけの拡散が加えられた形になる。

このシアー対流をできるだけ抑えた条件で実験を行うため、シアー時の速度、接合面ディスク材の表面粗さについて最適化を行った [2]。また、この結果はシアー対流の可視化による流体シミュレーション [3] と定性的に一致した。今回は、実験から得られたシアー対流の大きさを、回転振動法により測定したAgの粘性から算出したレイノルズ数で整理し、シリコンオイルによる流体シミュレーション結果と比較した。

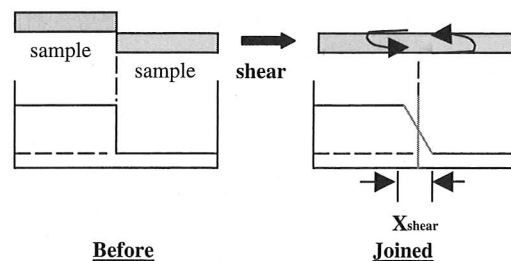


Figure 2 Schematic figure of shear convection

### 3. 実験

#### 3.1 拡散対試料の作製

前項におけるシアー対流の影響は実験の初期にのみ発生するため、拡散時間  $t$  をきわめて大きくすることにより、見かけ上無視できる程度に小さくできると考えられる。今回の実験では、拡散時間を十分に長くするため、60 mm の拡散対試料を用いた。

今回の拡散対として  $\text{Ag-Ag}_{0.95}\text{Au}_{0.05}$  を用い、それぞれの試料を鋳込んだ。 $\text{Ag}_{0.95}\text{Au}_{0.05}$  については、母合金から  $\phi$  1 mm 試料への鋳込みを採用した。母合金とグラファイト製のつぼを入れた石英管を真空引きし、電気炉により加熱熔融後、石英棒によりつぼ内に試料を圧入し鋳込みを行った。鋳込み後、凝固時の偏析を可能なかぎり小さくするため、電気炉から取り出してすぐに石英管ごと水冷した。また、シアーセル実験時に、接合前の熔融状態において20分程度の保持時間をとることで、それぞれの拡散対試料内の濃度均一化をはかった。

#### 3.2 拡散実験

3.1項で述べたシアーセル法により、熔融 Ag 中 Au の拡散実験を行った。試料として  $\text{Ag-Ag}_{0.95}\text{Au}_{0.05}$ 、直径 1 mm、長さ 60 mm (30 mm  $\times$  2) を用いた。シアーセルディスク厚さは 1 mm とした。実験は温度 1300, 1500, 1600 K で行い、対流をできるだけ抑えるために常に試料上端の温度が下端より 20 K 程度高くなるようにした。温度は試料近傍にあるシアーセル外筒の上中下部に配置された熱電対により測定した。また、高温でのシアーセル実験時には、試料の蒸発が問題となるため、雰囲気圧力調整機構を導入し、Ar ガス雰囲気 (約 0.1 MPa) で実験を行った。

シアー対流の影響は、拡散時間  $t$  の経過とともに、見かけ上小さくなると考えられる。このシアー対流効果を調べるために、拡散時間をパラメータとして 240 ~ 21600 sec において実験を行った。

#### 3.3 実験後試料の濃度分析

今回使用したシアーセルでは、一式のつぼに 2 対の拡散対を収納できる。一回の実験につき約 120 点 (ディスク 60 枚  $\times$  2 試料分) の分析試料が発生し、高精度に濃度分析を行う必要がある。

拡散係数の測定において、試料の組成分析が実験の律速となっている。分析時間を短縮することにより、精度向上のために実験回数をより多く繰り返すことが可能となる。このため測定時間と精度を勘案し、濃度分析法として、レーザーでの熔融、急冷による試料内濃度の均一化と蛍光 X 線分析 (EDX) を採用した。

レーザー熔融+プレスによる分析試料作成と、試料自動交換機構付属の EDX を導入することにより、1 実験分を 5 時間程度で分析できるようになった。

### 4. 実験結果と考察

図 3 に、得られた熔融 Ag 中 Au の濃度プロファイルの一例を示す。これは試料温度 1600 K、拡散保持時間 18000 sec で行った結果である。○印は実験値、実線は Fick の第二法則の解析解である誤差関数で実験値を最小自乗法によりフィッティングした曲線である。実験値は誤差関数に良く一致した。また、フィッティングさせた誤差関数から、熔融 Ag 中の Au の拡散係数を求めた。

図 4 に示すように、各温度において得られた拡散係数は、拡散時間が長くなるにつれて小さくなり一定値に近づく傾向を示し、シアー対流の影響が時間とともに小さくなっていることを示している。シアー対流は、拡散対接合時に本来矩形であるべき濃度プロファイルを、図 2 における  $X_{\text{shear}}$  の距離において混合する。これは、時間

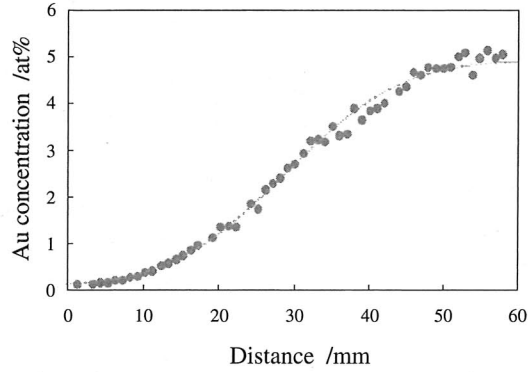


Figure 3 Concentration profile of Au in liquid Ag

$\Delta t$  だけ拡散が進行した状態から拡散が始められたことに相当することから、シアーセル実験により得られる濃度分布の拡散長  $X_{diff}$  は、拡散係数の測定値 ( $D_{obs}$ )、真の拡散係数 ( $D_0$ )、拡散時間  $t_{exp}$  を用いて、

$$(X_{diff})^2 = 4D_0(t_{exp} + \Delta t) = 4D_{obs} t_{exp} \quad (1)$$

と書ける。すなわち、図5に示すように  $D_{obs} t_{exp}$  を拡散時間  $t_{exp}$  に対してプロットすることにより、その傾きから  $D_0$  が得られ、 $t=0$  の値 ( $y$  切片) からシアー対流の大きさを示す  $X_{shear}$  が得られる。

図5において、傾きから1600Kでの  $D_0$  が求められ、その切片からシアー対流の影響が  $\Delta t=128\text{sec}$  に相当していることが明らかになった。

図5から算出した  $X_{shear}$  と粘性との関係を調べるため、回転振動法によるAgの粘性測定値から、式(2)を用いてレイノルズ数 ( $Re$ ) を算出した。ここで、 $Re$ ,  $u$ ,  $d$ ,  $\nu$  はそれぞれレイノルズ数、シアー速度、直径、動粘性係数である。 $Re$  を  $X_{shear}/d$  に対してプロットし、シリコンオイルを模擬流体としたシミュレーション実験の結果 [4] と比較したものを図6に示す。

$$Re = ud/\nu \quad (2)$$

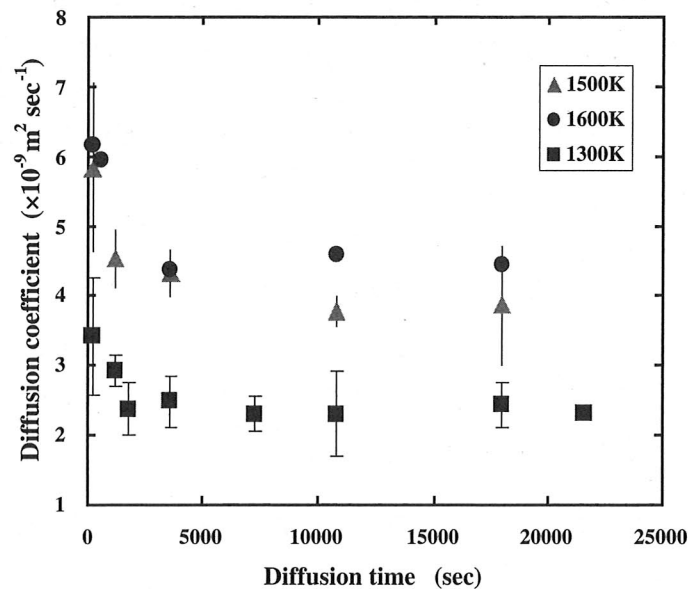


Figure 4 Time dependence of D



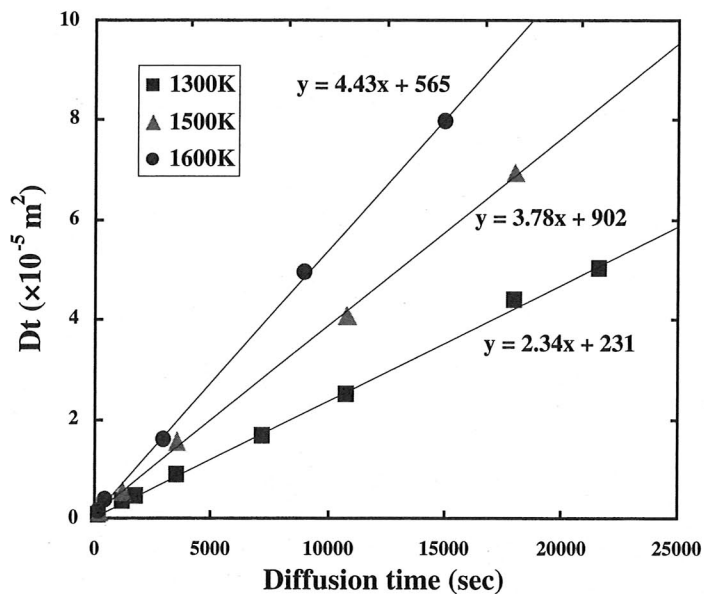


Figure 5 Time dependence of Dt

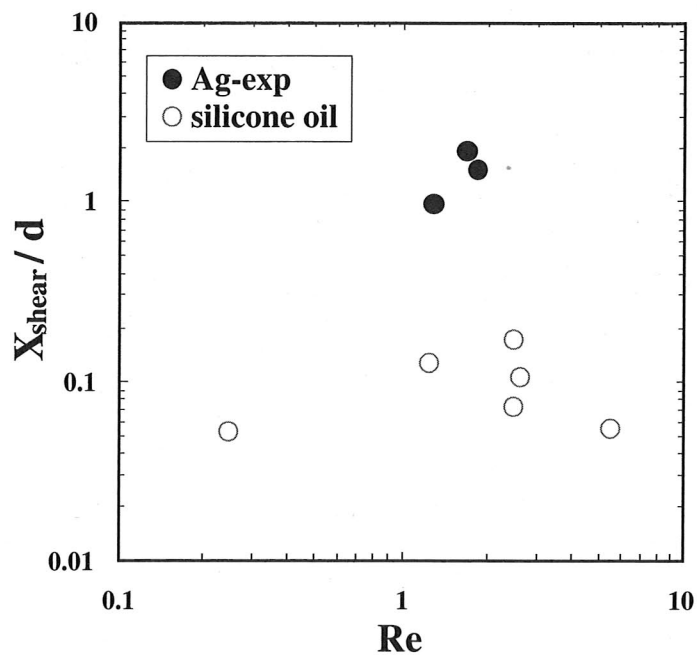


Figure 6 shear convection and Reynolds number

シミュレーション実験の結果と比較すると、同じRe数でもAgのシア対流の大きさが10倍ほど大きくなっている。これは、試料と容器 (Ag/GC, シリコンオイル/アクリル) の濡れ性などが影響していると考えられる。しかしながら、図5に示すように、Dtの時間依存性は直線によりきわめて良く近似することができており、初期擾乱の程度は異なっても、拡散係数としては精度良く測定できていることが明らかになった。

## 5. まとめ

本研究では、Au-Ag系において1300–1600Kの温度範囲での拡散係数の拡散時間依存性を得た。また、各拡散時間における実験値から平均の拡散係数を算出した。

今回、長時間の拡散実験を行うことで、シア対流の影響を非常に小さくした条件で拡散係数の測定ができるようになった。今後、浮力対流を抑えられる微小重力環境で実験を行い、地上実験結果と比較してそのズレの大きさを調べることで、地上での拡散実験だけで、より真の値に近い拡散係数が得られるようになると思われる。

今後は、温度依存性、また組成依存性について系統的にデータを取得する予定である。

## REFERENCES

- [ 1 ] M. Uchida, Y. Watanabe, S. Matsumoto, M. Kaneko, T. Fukazawa, T. Masaki and T. Itami: Proc. of 22<sup>nd</sup> Japan Symposium on Thermophysical Properties (2001) 437–439.
- [ 2 ] Y. Watanabe, T. Fukazawa, S. Matsumoto, M. Uchida and T. Itami: J. Jpn. Soc. Microgravity Appl., Vol. 19, Supplement (2002) 14.
- [ 3 ] S. Matsumoto, F. Otsubo, M. Uchida and T. Itami: Proc. of 22<sup>nd</sup> Japan Symposium on Thermophysical Properties (2001) 440–442.
- [ 4 ] T. Masaki, T. Fukazawa, S. Matsumoto, T. Itami and S. Yoda: Meas. Sci. Technol., 16 (2005) 327–335.

# Electrostatic levitation furnace for x-ray diffraction measurements of high-temperature liquid materials

Tadahiko MASAKI<sup>\*1</sup>, Takehiko ISHIKAWA<sup>\*1</sup>, Paul-François PARADIS<sup>\*1</sup>, Shinichi YODA<sup>\*1</sup>, Junpei T. OKADA<sup>\*2</sup>, Yasuhiro WATANABE<sup>\*3</sup>, Susumu NANAŌ<sup>\*3</sup>, Akiko ISHIKURA<sup>\*4</sup>, Kensuke HIGUCHI<sup>\*4</sup>, Akitoshi MIZUNO<sup>\*4</sup>, Masahito WATANABE<sup>\*4</sup>, and Shinji KOHARA<sup>\*5</sup>

**Abstract** : An electrostatic levitator was developed for the structural analysis of high-temperature and undercooled liquids by x-ray diffraction. The apparatus can be used to investigate the structure of metallic, semiconductor, and ceramic liquids. Samples of zirconium, silicon, and alumina in their liquid phases could be kept levitated for more than one hour with this apparatus. This was sufficiently long to perform a detailed analysis of the liquid structure by x-ray diffraction techniques.

**Key words** : Electrostatic levitator, X-ray diffraction, liquid structure, undercooled liquid

## 1. Introduction

Knowledge of the microscopic nature of matter is of paramount importance in materials science. In particular, information about the atomic configuration is essential for understanding the characteristic properties of disordered matter. Therefore, a huge amount of efforts has been devoted to the development of experimental techniques to study the structure of liquids with x-ray or neutron diffraction techniques<sup>1,2,3</sup>. In this decade, intense and high-energy x-ray beam sources, especially synchrotron radiation, have emerged, and can be used for diffraction experiments of disordered matter. Compared to former experimental facilities, they make it possible to perform highly precise investigations of the structure of liquids in a much shorter time.

Although the methods and facilities for diffraction experiments have improved rapidly, the sample handling techniques of high-temperature liquids have not been developed at the same pace because of the difficulty in the selection of crucible materials. In the case of liquid metals, several ceramics (e.g., fused silica, sintered alumina, sapphire, graphite, boron nitride) have been used for crucibles. Despite this, the maximum temperature of the experiments has been limited by the corrosion of the crucible.

Levitation techniques use a variety of external forces (e.g., aerodynamic<sup>4</sup>, acoustic<sup>5</sup>, electromagnetic<sup>6</sup>, electrostatic<sup>7</sup>) to hold fixed in space a small amount of material without a crucible. When a levitated sample is in its liquid phase, it takes a spheroidal shape because the lack of crucible minimizes the energy of its free surface. In particular, a great deal of attention has been given to the measurement of the thermophysical properties of extremely high-temperature melts<sup>8,9</sup> and the study of

---

\*1 : Japan Aerospace Exploration Agency, 2-1-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-8505, Japan

\*2 : School of Engineering, The University of Tokyo, Kiban-toh 502, 5-1-5 Kashiwanoha, Chiba 277-8561, Japan

\*3 : Institute of Industrial Sciences, The University of Tokyo, 4-6-1 Komaba Meguro-ku, Tokyo 153-8505, Japan

\*4 : Department of Physics, Gakusyuin University, Meijyo, Toshima, Tokyo 171-8588, Japan

\*5 : Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan

solidification phenomena from deeply undercooled liquids<sup>10</sup>.

The levitation techniques can also be a very elegant way to handle liquid samples in diffraction experiments. In that respect, they offer many advantages. The liquid sample being containerlessly processed, there is no need to subtract the diffraction contribution from a crucible. Hence, this reduces by half the measurement time because it is not necessary to measure the diffraction from the empty cell. In addition, the symmetrical shape of the sample (nearly spherical) makes it easier to evaluate the correction of absorption and multiple scattering. Moreover, and the most important advantage, the liquid samples under containerless conditions can easily reach deep undercooled states because the heterogeneous nucleation sites, which usually occur at the contact points of the crucible, are suppressed. It makes possible the observation of the structure of undercooled liquids.

Several levitation techniques have been applied to the diffraction experiments for the structural analysis of liquid matter<sup>11,12,13,14</sup>. The aerodynamic levitation is simple, yet, useful for such experiments. In this method, a sample is levitated in a conical nozzle at the location of the minimum potential well of the gas flow. Since the sample is small (1–3 mm dia.), this levitator is well suited for use with a high-energy synchrotron radiation x-ray beam. Moreover, it can process several types of materials under various atmospheres but can not be used under vacuum conditions. So far, x-ray diffraction experiments of several high-temperature melts (e.g., liquid boron, alumina) have been performed with this technique, allowing the determination of the static structure factors of these liquids<sup>11,12</sup>. The electromagnetic levitation is another technique applicable for diffraction experiments. In this method, a sample of conductive material is levitated in a RF coil. The high frequency current of the coil induces an Eddy's current in the metallic sample and the electromagnetic force is induced for the levitation. The levitated sample is positioned at a stabilized point which depends on the shape of the coil and on the electromagnetic properties of the sample. Since the sample size is large (6–8 mm dia.), it is especially well suited for neutron scattering experiments. Schenk et al.<sup>13</sup> applied this levitation method to neutron and x-ray scattering experiments of equilibrium and non-equilibrium liquid metals.

It is also possible to levitate matter by applying electrostatic forces, through an active feedback system, on samples charged by electronic emission<sup>7</sup>. Electrostatic levitation is extremely attractive for x-ray diffraction experiments for several reasons. Taking into account the x-ray absorption coefficient and the atomic scattering factor of typical high-temperature metallic melts, the size of the levitated sample (1–2 mm dia.) is suitable for the diffraction of high-energy x-rays from synchrotron radiation source. In addition, the charged liquid sample being levitated between pairs of electrodes, the sample is free from any obstacle, such as the nozzle or the coils in other levitators. Moreover, to avoid electrical breakdown when applying a high voltage between electrodes, electrostatic levitators have to be operated either under pressurized atmospheres (~ 4 KPa) or under high vacuum. The high-vacuum conditions are particularly appealing for x-ray diffraction because there is no need to consider the scattering from the ambient gas. Recently, Gangopadhyay et al.<sup>14</sup> used such levitators for x-ray diffraction with a synchrotron radiation facility and observed the static structure factors and solidification behavior of several metallic melts. Electrostatic levitation has also been applied by Aoki et al.<sup>15</sup> to neutron diffraction experiments and successfully used to measure the diffraction pattern of sintered alumina at room temperature. Although the validity of electrostatic levitation for diffraction experiments has been recognized, the previous facilities exhibited limitations for precise measurements. In particular, the observable range of the diffraction angle is limited which affects the resolution of the data obtained through a Fourier transform. The atomic configuration of liquids in real space can be investigated from the radial distribution function,  $g(r)$ , which is obtained by a Fourier transformation of  $S(Q)$  as follows;

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho r} \int_0^\infty [S(Q) - 1] Q \sin Qr \, dr, \quad (1)$$

where  $\rho$  is the number density,  $S(Q)$  is the static structure factor, and  $Q$  is the momentum transfer. The  $g(r)$  obtained from

diffraction experiments bears experimental errors essentially because the  $Q$  range of  $S(Q)$  is limited due to the wavelength of x-rays, the diverted tail of the direct beam, and the observable range of  $2\theta$ . In addition, the previously developed electrostatic levitator could be used only on large beam source facilities (e.g., synchrotron radiation facilities<sup>14</sup> or nuclear reactors<sup>15</sup>). Therefore, this restricts the opportunities for experiments because of the limited machine time.

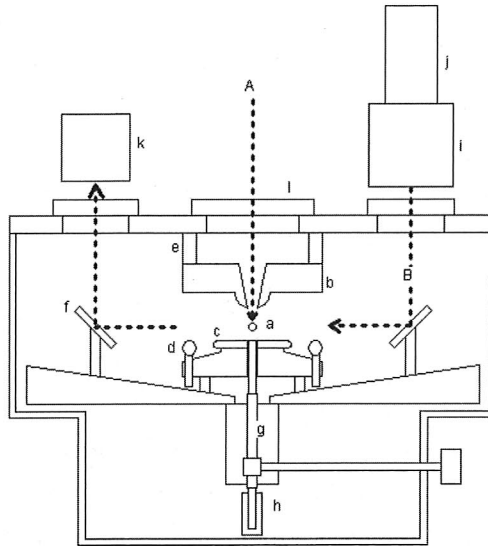
In this study, we developed an electrostatic levitator for x-ray diffraction measurements with a high flexibility of beam sources. Since the system is very compact, it can be utilized not only with the diffractometer at the high-energy x-ray diffraction beamline, BL04B2 of the synchrotron radiation facility, SPring-8<sup>16</sup>, but also with a laboratory x-ray system (RIGAKU RINT). The electrostatic levitator was designed for the x-ray diffraction measurements with a two-axis diffractometer with slits collimation coupled with a germanium detector or a proportional counter. The scattering intensity of each scattering angle,  $2\theta$ , was acquired by the counter with the step-scan method. The high-energy x-ray beam from the synchrotron source being higher than 100 keV, is a very attractive probe for the liquid structure analysis compared to laboratory x-ray sources. The structure factor of the bulk liquid can be measured using the high-energy x-rays due to the high penetration of incident x-ray even for samples of 3d or 4d transition metals. In addition, the momentum transfer,  $Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$  ( $2\theta$ : scattering angle,  $\lambda$ : wavelength of incident x-rays), being proportional to the x-ray energy, the static structure factor,  $S(Q)$ , in sufficiently wide  $Q$  range, can be obtained from the measurement of diffraction pattern with small scattering angles. On the other hand, the laboratory x-ray source can be used for diffraction experiments of lighter materials, such as silicon. Since the laboratory x-ray source is free from the restriction of user time of the facility, preliminary or challenging experiments can be performed with trial and error, which complements synchrotron x-ray experiments.

This report describes the development of the system and presents the results of a preliminary application for the atomic structure analysis by x-ray diffraction measurements.

## 2. Electrostatic Levitation for the Structural Analysis by X-ray Diffraction Technique

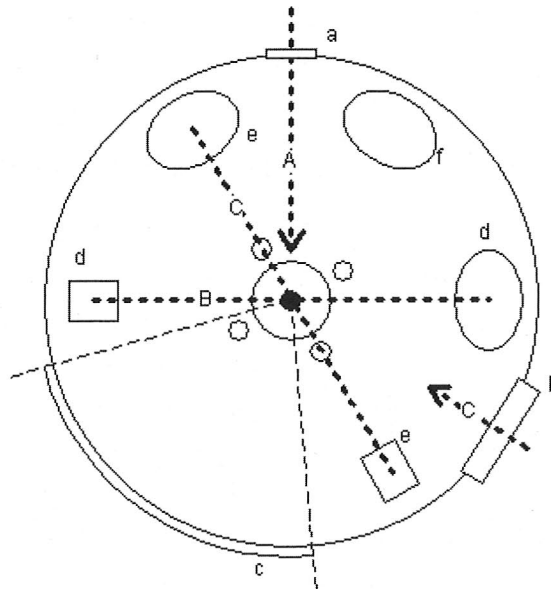
The design of the present apparatus was based on an electrostatic levitator which was developed by Rhim et al.<sup>7</sup> but optimized for the liquid structure analysis of high-temperature melts by x-ray diffraction technique. The apparatus consisted of a vacuum chamber, a sample position control system, and a sample heating source. The sample, charged by electronic emission, was levitated by applying an electrostatic field (typically 20 to 30 kV/cm for metallic materials) between two electrodes. To prevent the electrical breakdown, the electrodes were contained in a chamber that was evacuated to a level of vacuum better than  $1 \times 10^{-4}$  Pa with a turbo molecular pump attached directly to the side of the chamber. Figures 1 and 2 illustrate the side and top views of the chamber, respectively. The chamber has a cylindrical shape (height: 200 mm; diameter: 200 mm) and comprises several view ports. A thin sapphire window (thickness: 0.5 mm; diameter: 17 mm) allowed the incident x-ray beam to reach the sample and a rectangular and curved beryllium window permitted the detection of the intensity of the x-rays diffracted by the levitated sample over a wide angle. The available range of  $2\theta$  was  $-5$  to  $80$  degrees, which is wider than that previously reported<sup>13</sup>. Sufficiently wide  $Q$  range ( $Q \sim 11.5 \text{ \AA}^{-1}$ ) can be obtained even for laboratory x-ray source (Mo Ka). Five silica glass windows, located on the top of the chamber, were used, along with mirrors inside the chamber, for the position control system and sample observation by a camera. A ZnSe window (or lens) in the middle of the top plate was used for the sample heating by a CO<sub>2</sub> laser (wavelength: 10.6  $\mu\text{m}$ ; max. power: 240 W). A glass window on the side of the chamber was employed for the temperature measurement by a single-color pyrometer. Two valves located on the top plate acted as an air lock that enabled to insert samples without breaking the vacuum.

The design of the electrodes is of the utmost importance for electrostatic levitators. In our levitator, there were two main electrodes for vertical and horizontal control and four side electrodes for additional horizontal control. The main electrodes consisted in two parallel disks. The upper electrode (40 mm dia.) was suspended from the top plate using insulating ceramic



**Figure 1** Side view of the chamber for electrostatic levitation.

a: levitated sample, b: upper electrode, c: lower electrode, d: side electrodes, e: ceramic support, f: mirrors, g: positioning rod, h: solenoid, A: beam path of heating CO<sub>2</sub> laser, B: beam path of positioning He-Ne laser.



**Figure 2** Top view of the chamber for electrostatic levitation.

a: sapphire window for the incident x-ray beam, b: glass window for the pyrometer, c: beryllium window for diffracted x-rays, d: mirrors for the He-Ne laser for positioning in X-Z directions, e: mirrors for the He-Ne laser for positioning in Y direction, f: mirror for CCD camera, A: path of incident x-rays, B&C path of He-Ne lasers, C: path of pyrometer.

rods, that was connected to a high voltage amplifier. It had a spherical end which generated a concave electrostatic field that helped to stabilize the sample laterally. In addition, a through hole (3 mm dia.) in its center allowed sample heating by the CO<sub>2</sub> laser. The lower electrode (20 mm dia.) was electrically grounded and had a hole allowing sample handling by a positioning rod. This rod can be moved up and down from the outside of the chamber to set the initial position of sample. It was equipped with a small tubular solenoid that was used to ease sample initiation levitation (cf. Section 3). Four small spherical

electrodes were distributed around the lower electrode for additional control of the sample position along the horizontal direction.

To maintain a stable sample levitation, the voltage of the electrodes was controlled actively with a position sensing system, a computer, and high-voltage DC amplifiers. The position of the levitated sample was detected by two sets of position sensors and associated He–Ne lasers. In each set, the expanded He–Ne laser beam (10 mm dia.) illuminated the sample and its shadow was projected on the position detector which was located on the opposite side of the He–Ne laser. The computer received an electric signal from the position detectors that corresponded to the sample position. It then calculated the control signal using a PID control scheme, and sent the proper information to the voltage amplifier that changed the voltage of the electrodes. By doing this at a feedback rate of 1000 Hz, the sample could maintain a fixed position. The position control system used in this study was similar to that reported elsewhere<sup>7</sup> but the optical paths for position sensing were modified because of the constraint of x-ray scattering. The He–Ne lasers and the position detectors were located on the top plate and therefore, the optical paths of the lasers were bent twice by mirrors. This optical configuration offered a wide observation view of the sample as well as helped to miniaturize the chamber, making it easier to set up at the synchrotron radiation facility.

### 3. Experimental

Present research was performed to verify the applicability of electrostatic levitation methods to the x-ray diffraction measurements. Electrostatic levitation is, in principle, applicable to a wide variety of materials because all charged materials can be levitated by the action of electrostatic forces. For the first experiment, zirconium was selected and the structural analysis of its liquid phase was carried out by high-energy x-ray diffraction measurement at SPring-8, which is the 3rd generation synchrotron radiation facility in Japan. Similar experiments were performed with molten silicon and alumina samples using a laboratory x-ray source.

For the present experiments, the typical sample size was about 2 mm in diameter. Spheroid zirconium samples were made by cutting 99.5 Wt. % pure zirconium wire into 30–32 mg pieces. The pieces were melted with a diode laser (wavelength: 808 nm; max. power: 200 W) in a glove box filled with purified argon. The melted pieces adopted a spheroidal shape spontaneously because of the surface tension. Silicon and alumina samples were made similarly.

Heating is the most delicate task when processing a sample with electrostatic levitators since the sample charge has a tendency to decrease due to the evaporation of absorbed gas or metallic oxides from its surface. In particular, heating of the levitated sample from room temperature must be done carefully since the sample charge starts to escape at a temperature of about 800 K. However, the charge can be increased through electronic emission if the sample reaches a temperature at which thermionic emission dominates ( $\sim 1500$  K in the case of metals). In order to overcome these difficulties, the “hot launch” method was used<sup>17</sup>. To initiate levitation, the sample was heated to remove surface oxides. When it reached  $\sim 1500$  K, thermionic emission dominated and the high voltage was applied to the electrodes and the feedback control system was activated. Once levitated, the sample could then be brought to temperatures beyond the melting point or be maintained under undercooled conditions for hours. However, low melting point materials (e.g., Si) have a tendency to stick to the positioning rod and, therefore, the heated sample must be tossed while heating. In the present apparatus, a small solenoid which created vibrations, was fixed at the lower part of the rod. The solenoid was activated remotely during the monitoring of the sample temperature.

The temperature of the sample was measured with the use of a single-color pyrometer. The emissivity of the sample is necessary to obtain the exact value of the temperature. However, the emissivity strongly depends on the sample status, the sample size, the focus of collimation lens of the pyrometer, and the transparency of the window of the chamber. In the pre-

sent research, the emissivity was calibrated with the melting points of zirconium and silicon. The undercooled liquid state was established simply by decreasing the laser power. After a certain depth of undercooling was reached, the sudden increase of the sample temperature due to the release of the latent heat of fusion was observed at solidification. Therefore, the undercooled liquid state was confirmed by monitoring the signal of the pyrometer. The laser power was controlled to keep constant the temperature of the sample.

The high-accuracy measurement of the liquid structure is one of the major purposes of this research. The two-axis diffractometer is the most typical instrument used nowadays for the diffraction measurements. The x-ray source was selected considering the absorption coefficient of the material. For Zr, which has a high absorption coefficient, the high-energy x-rays (113 keV) from the BL04B2 of SPring-8 were used. For silicon and alumina, the laboratory x-rays from a Mo rotation target were sufficient to carry out preliminary diffraction experiments. The size of the incident beam was 0.7 mm in width and 2.0 mm in height for the synchrotron radiation x-rays, and 3 mm x 3 mm for the laboratory x-rays. The incident beam was collimated by the slit and delivered to the vacuum chamber through a sapphire window. The angular dependence of the intensity of the x-rays diffracted from the sample was measured in transmission geometry by a Ge detector or a proportional counter with a graphite monochromator. Slit collimation eliminated the scattering from the windows on the chamber, which allowed precise measurements of the diffraction from the sample. The intensity of diffracted x-rays was acquired in each diffraction angle by the step scan method. The diffraction data was collected over a  $2\theta$  range of 0.3 – 25 degrees for measurements with synchrotron radiation and 0.5 – 80 degrees for measurements with laboratory x-rays. The obtained  $Q$  range of  $S(Q)$  was 0.3 – 24.7  $\text{\AA}^{-1}$  for the synchrotron radiation and 0.08 – 11.4  $\text{\AA}^{-1}$  for the laboratory X-ray. The duration of acquisition of each diffraction angle was greater than 5 seconds which is sufficiently long for high statistics. In order to obtain the static structure factor of liquids, data correction of the absorption, background, polarization, and multiple scattering must be taken into account<sup>1,2,3</sup>. The width of incident x-rays (0.7 mm) being narrower than the sample diameter (2 mm) in the synchrotron radiation experiments, however the influence of total angular dependence of the absorption coefficient was negligibly small because diffraction experiments can be performed with rather small scattering angles with high-energy x-rays. In addition, it is worth mentioning that the absorption coefficient itself is very small with high-energy x-rays (mass absorption coefficient is 0.673 for zirconium<sup>21</sup>), which implies that the contribution of absorption correction is extremely small. The contribution of multiple scattering has been mentioned for the structural analysis of disordered matter not only for the neutron scattering experiments but also for x-ray diffraction measurements<sup>1</sup>. In the present study, the sample was spherical and quite small. We evaluated the contribution of double scattering compared to that of the single scattering following the method reported by Warren<sup>1</sup>. The ratio of the double scattering to the single scattering in the present case was less than one percent, and therefore, the contribution was neglected.

After correcting for absorption<sup>21</sup>, background, and multiple scattering, the contribution of Compton scattering<sup>22</sup> was subtracted and then the x-ray-weighted static structure factor<sup>23</sup>,  $S(Q)$ , was derived from the corrected coherent intensity,  $I(Q)$ , according to

$$I(Q) = \langle |f(Q)|^2 \rangle [S(Q) - 1] + \langle |f(Q)|^2 \rangle, \quad (2)$$

where the angular brackets represent averages over all atoms and  $f(Q)$  is the atomic form factor<sup>24</sup>.

#### 4. RESULTS AND DISCUSSION

The zirconium, silicon, and alumina samples were representative materials for metals, semiconductors, and ceramics, respectively. All of the samples could be levitated successfully in their molten states and could be maintained at a fixed temperature for more than one hour, which was sufficient for the measurement of x-ray diffraction. The fluctuation of the sam-



ple position was less than 0.1 mm for all materials during measurements. The diffracted x-rays were counted for five seconds for each diffraction angle. In addition, in the case of the laboratory x-ray facility, the area of the incident x-ray beam (3 mm x 3 mm) was much larger than the cross sectional area of the sample. Therefore, the sample fluctuation did not affect the diffraction data. The diffraction patterns for all three materials are shown in figures 3, 4 and 5. As can be seen in figure 3 and 4, diffraction from the empty chamber was almost negligible at  $Q > 1 \text{ \AA}^{-1}$ , since the use of vacuum and proper shields to the detector effectively suppressed the background. Therefore, the error from the background correction was extremely small, which is remarkably different from conical nozzle levitation. Thus the combination of containerless conditions and high vacuum enabled us to obtain very reliable observation of the liquid structure.

The static structure factor  $S(Q)$  of liquid samples can be obtained from the diffraction intensity. The static structure factors shown in figures 6 to 8 demonstrated that we have succeeded in performing precise observations of the liquid structure with the present apparatus, using not only using synchrotron radiation x-rays but also laboratory x-ray source. The liquid structures of the materials investigated in this study have been measured with other types of levitators in conjunction with

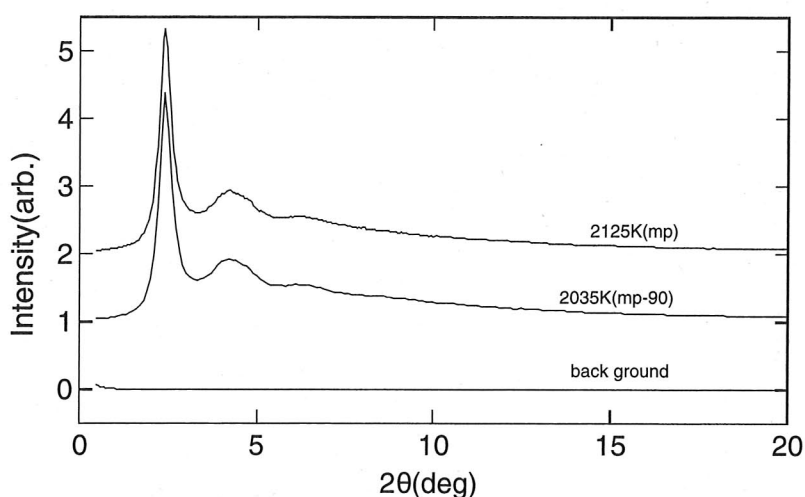


Figure 3 High-energy x-ray diffraction pattern of liquid and undercooled zirconium.

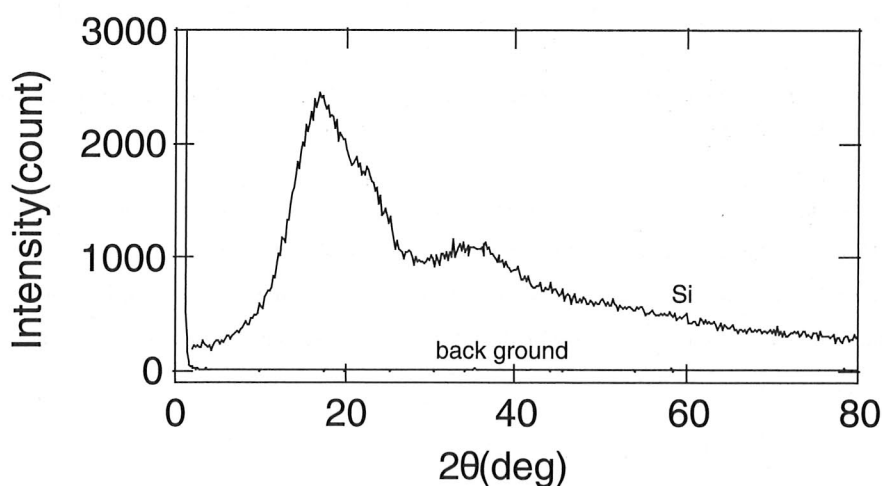


Figure 4 X-ray diffraction pattern of liquid silicon at the melting point.

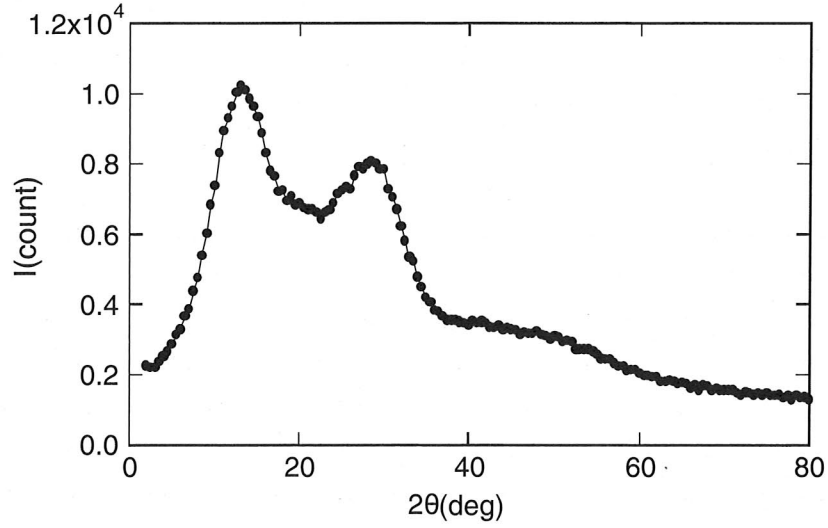


Figure 5 X-ray diffraction pattern of liquid alumina at the melting point.

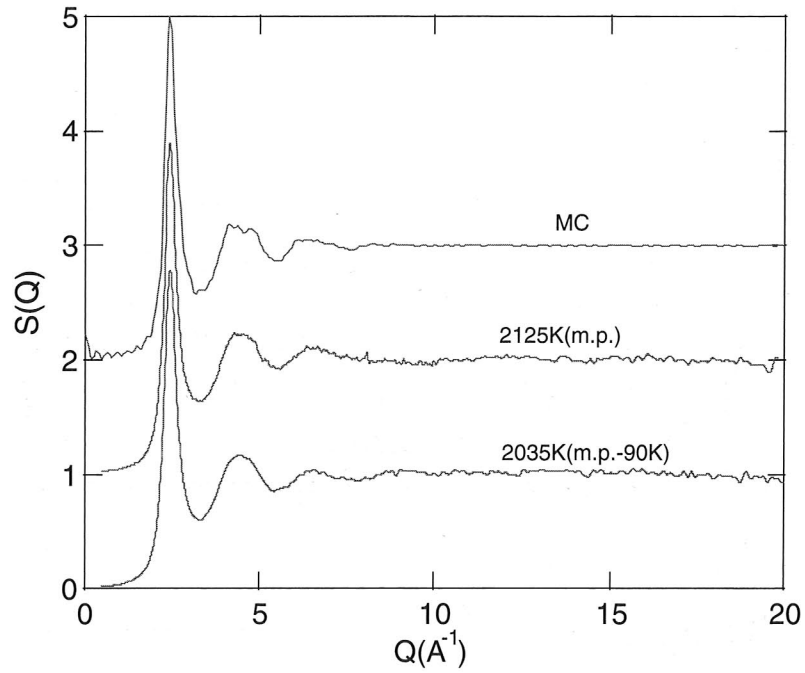


Figure 6 Static structure factor of normal and undercooled liquid zirconium obtained from high-energy x-ray diffraction experiment and Monte Carlo simulation.

neutron or x-ray scattering. Our experimental results are in good agreement with those previously published<sup>13, 18, 19, 20</sup>. However, the quality of data, such as the  $Q$  range of  $S(Q)$  and low background, was significantly improved. The  $S(Q)$  of liquid zirconium was observed in the range of  $Q=0.5$  to  $20.0 \text{ \AA}^{-1}$ , which was wider than that of previous research<sup>13</sup>.

To demonstrate the quality of the obtained  $S(Q)$ , the effective pair potential,  $u_{\text{eff}}(r)$ , was deduced based on the Modified Hypernetted Chain approximation<sup>25</sup>, as follows:

$$u_{\text{eff}}(r)/k_B T = g(r) - 1 - c(r) - \ln g(r) + B_{HS}(r, \eta), \quad (3)$$

where  $c(r)$  is the direct correlation function,  $k_B$  is the Boltzmann constant, and  $T$  is the temperature. The  $c(r)$  was calculated

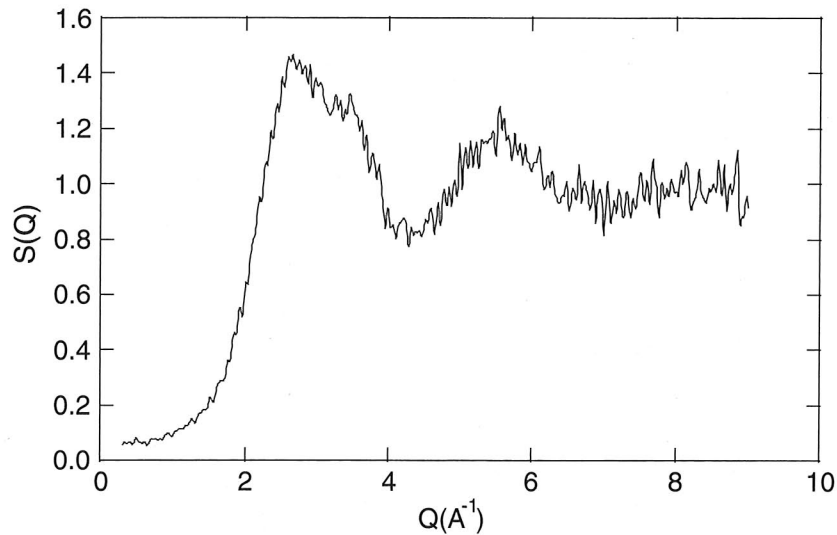


Figure 7 Static structure factor of liquid silicon at the melting point.

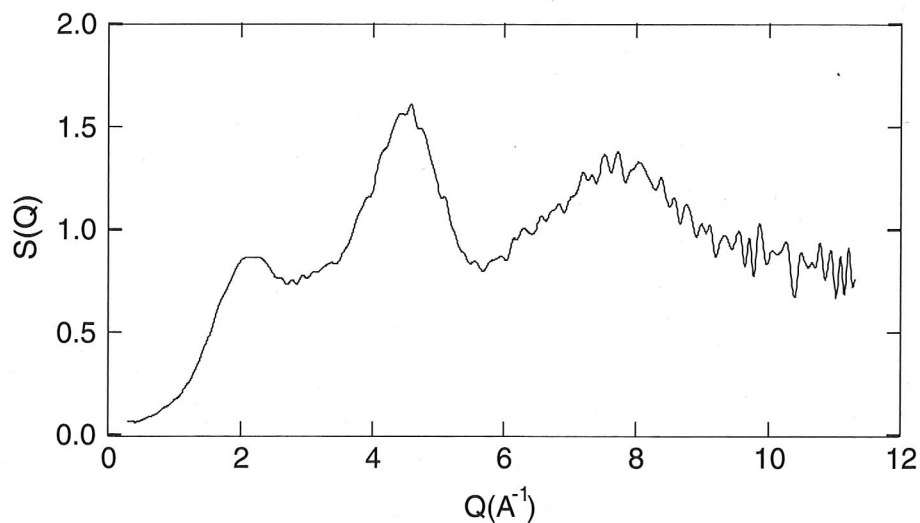
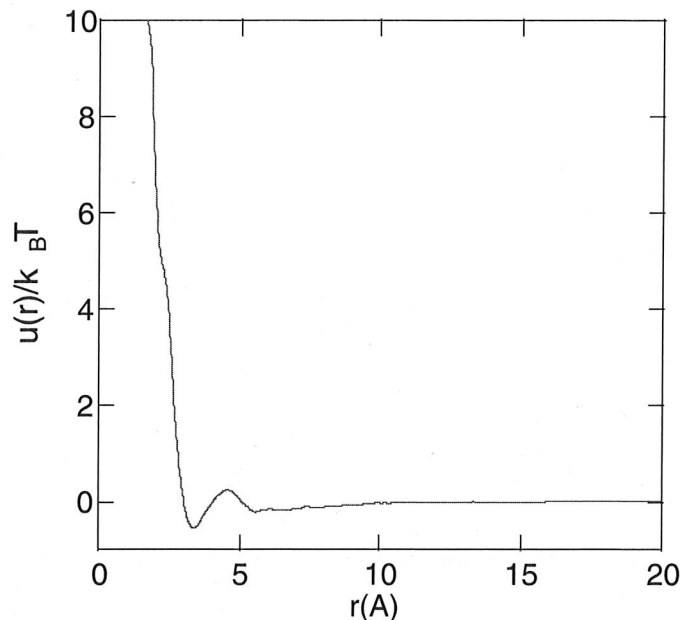


Figure 8 Static structure factor of liquid alumina at the melting point.

from  $S(Q)$ , as follows:

$$c(r) = \frac{1}{2\pi pr} \int \left(1 - \frac{1}{S(Q)}\right) Q \exp(-iQ \cdot r) dQ. \quad (4)$$

The reliability of  $S(Q)$  in the small  $Q$  region is quite important for this calculation because the Fourier transform of the term of  $1/S(Q)$  must be calculated. In addition, high- $Q$  data are necessary to reduce the truncation error in the Fourier transform of  $S(Q)$  to  $g(r)$  and  $c(r)$ , which is necessary for the precise determination of the repulsive part of  $u_{eff}(r)$ . The  $B_{HS}(r, \eta)$  is the bridge function of the hard sphere fluid and  $\eta$  is the packing fraction. For the conventional estimation of  $B_{HS}$ , the  $\eta$  of liquid zirconium was taken as 0.46, which is generally used for the packing fraction at the melting point for hard sphere fluids<sup>26</sup>. The  $u_{eff}(r)$  obtained was shown in figure 9. For the verification of  $u_{eff}(r)$ , the liquid structure was reproduced by using a Monte Carlo simulation<sup>27,28</sup> (MC) with the  $u_{eff}(r)$ . The temperature of MC was 2125 K. The  $S(Q)$  derived from MC is in good agreement with the experimental results as can be seen in figure 6. The  $u_{eff}(r)$  is widely applicable for the evaluation of not only the



**Figure 9** Effective pair potential of liquid zirconium based on modified hypernetted chain approximation.

static properties but also the dynamic properties. For example, transport properties, such as self-diffusion and viscosity coefficients, can be estimated from the combination of  $u_{\text{eff}}(r)$  and molecular dynamics simulation (MD). The viscosity coefficient of liquid zirconium has been measured by the oscillation drop method coupled with the electrostatic levitator<sup>29</sup>. The detail analysis of viscosity coefficients obtained from MD with  $u_{\text{eff}}(r)$  is in progress.

In the case of laboratory experiments, the background can be removed from the measurements and reasonable  $S(Q)$  can be obtained with the use of only standard procedures of data corrections. The  $S(Q)$  of liquid silicon measured with laboratory x-rays, the  $Q$  range of  $S(Q)$  was rather small for the calculation of  $g(r)$  by the simple Fourier transform as given by eqn (1). Nevertheless, the present  $S(Q)$  for liquid silicon was sufficiently good to be applicable for the structure analysis. For example, the  $g(r)$  of liquid silicon was calculated by using the Reverse Monte Carlo<sup>30</sup> (RMC) simulation and the coordination number of nearest neighbors was estimated. The coordination number was 5.9 which agrees well with previous research<sup>19</sup>. In addition, the present  $S(Q)$  of liquid alumina shows a better agreement with the molecular dynamics simulation<sup>20</sup> than with the experimental data reported by Krishnan et al<sup>20</sup>. This can be explained by the fact that the reliability of our  $S(Q)$  in the low  $Q$  region is much better than the experimental data reported in ref. 20. The structural difference in liquid alumina depending on the ambient atmospheric oxygen concentration was reported previously<sup>20</sup> but no out such behavior was found in our data. Furthermore, our preliminary high-energy x-ray diffraction experiments using a conical nozzle did not exhibit such a behavior, suggesting that the structural difference of liquid alumina in oxidizing and reducing condition is still an open question. Diffraction experiments on liquid silicon and alumina with synchrotron radiation x-rays are planned in a near future.

Different types of materials could be successfully processed using a single apparatus. For the diffraction experiments, this feature is a great advantage because a common optical set-up and background calibrations can be used. We developed an electrostatic levitator which is applicable to a wide variety of materials and x-ray sources. Furthermore we confirmed that the quality of data of high-temperature liquids is much better than those of previously published data. We believe that we overcame the problem of quality of data of high-temperature and undercooled liquids. The present apparatus will be able to perform the experimental analysis of high-temperature melts with high precision and will contribute to the fundamental un-

derstanding of the nature of liquids in normal and undercooled states.

## REFERENCES

- <sup>1</sup> B. E. Warren, "X-ray diffraction", Addison-Wesley Pub., 1969.
- <sup>2</sup> Y. Waseda, "The structure non-crystalline materials", McGraw-Hill Inc., 1980.
- <sup>3</sup> H. E. Fisher, A. C. Barnes and P. S. Salmon, *Pep. Prog. Phys.* 69, 233(2006).
- <sup>4</sup> J. K. R. Weber, S. Krishnan, S. Ansell, S. D. Hixson, and T. C. Nordine, *Phys. Rev. Lett.* 84, 3622 (2000).
- <sup>5</sup> T. G. Wang, *J. Fluid Mech.* 308, 1 (1996).
- <sup>6</sup> I. Egry, A. Diefenbach, W. Dreier, and J. Piller, *Int. J. Thermophys.* 22, 569-78 (2001).
- <sup>7</sup> W.-K. Rhim S. K. Chang, D. Barber, K. F. Man, G. Gutt, A. Rulison, and R. E. Spjut, *Rev. Sci. Instrum.*, 64, 2961-70 (1993).
- <sup>8</sup> R. K. Wunderlich, Ch. Ettl, and H.-J. Fecht, *Int. J. Thermophys.* 22, 579-91 (2001).
- <sup>9</sup> P.-F. Paradis, T. Ishikawa, and S. Yoda, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 4047-9 (2003).
- <sup>10</sup> D. M. Herlach, R. F. Cochrane, I. Egry, H. J. Fecht, and A. L. Greer, *Int. Mater. Rev.*, 38, 273-347 (1993).
- <sup>11</sup> S. Krishnan and D. L. Price, *J. Phys.: Condens. Matter* 12, R125-R176 (2000).
- <sup>12</sup> Landron, C., Launay, X., Rifflet, J.-C., et al., *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 124: 627-638 (1997).
- <sup>13</sup> T. Schenk, D. Hollad-Moritz, V. Simonet, R. Bellissent, and D. M. Herlach, *Phys. Rev. Lett.*, 89, 075507 (2002).
- <sup>14</sup> A. K. Gangopadhyay, G. W. Lee, K. F. Kelton, J. R. Rogers, A. I. Goldman, D. S. Robinson, T. J. Rathz and R. W. Hyers, *Rev. Sci. Instrum.*, 76, 073901(2005).
- <sup>15</sup> H. Aoki, P.-F. Paradis, T. Ishikawa, T. Aoyama, T. Masaki, S. Yoda, Y. Ishii, and T. Itami, *Rev. Sci. Instrum.*, 74, 1147-9 (2003).
- <sup>16</sup> S. Kohara, K. Suzuya, Y. Kashihara, N. Matsumoto, N. Umesaki, and I. Sakai, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 467, 1030 (2001).
- <sup>17</sup> T. Ishikawa, P.-F. Paradis, and S. Yoda, *Rev. Sci. Instrum.*, 72, 2490-5 (2001).
- <sup>18</sup> K. Higuchi, K. Kimura, A. Mizuno, M. Watanabe, and T. Hibiya, *Meas. Sci. Tech.*, 16, 381-385 (2005).
- <sup>19</sup> T. H. Kim, G. W. Lee, B. Sieve, A. K. Gangopadhyay, R. W. Hyers, T. J. Rathz, J. R. Rogers, D. S. Robinson, K. F. Kelton and A. I. Goldman, *Phys. Rev. Lett.* 95, 085501(2005).
- <sup>20</sup> S. Krishnan, L. Hennem, S. John, T. A. Key, P. A. Madden, M.-L. Saboungi, and D. L. Price, *Chem. Mater.*, 17, 2262-6 (2005).
- <sup>21</sup> Sasaki, S. X-ray absorption coefficients of the elements (Li to Bi, U). *KEK Report* 90-16 (National Laboratory for High Energy Physics, Japan, 1991).
- <sup>22</sup> Hubbell, J. H. *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 4, 471-538 (1975).
- <sup>23</sup> Waasmaier, D. & Kirfel, A., *Acta Crystallogr. A* 51, 416-431 (1995).
- <sup>24</sup> Faber, T. E. & Ziman, J. M., *Phil. Mag.* 11, 153-173 (1965).
- <sup>25</sup> M. W. C. Dharma-wardana and G. C. Ares, *Phys. Rev. B* 28, 1701 (1983).
- <sup>26</sup> M. Shimoji, "Liquid Metals", Academic Press, London, 1977.
- <sup>27</sup> N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.* 21, 1087 (1953).
- <sup>28</sup> W. W. Wood and F. R. Parker, *J. Chem. Phys.* 40, 517 (1981).
- <sup>29</sup> P. -F. Paradis, T. Ishikawa and S. Yoda, *Int. J. Thermophys.* 23, 825 (2002).
- <sup>30</sup> R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Molec. Simul.* 1, 359 (1988).



# 静電浮遊法と X 線非弾性散乱法を用いた液体シリコンの 原子ダイナミクスの観察

正木 匡彦\*<sup>1</sup>, 石川 毅彦\*<sup>1</sup>, 岡田 純平\*<sup>2</sup>, 古池 紀之\*<sup>3</sup>

## The Observation of atomic dynamics in liquid silicon by using inelastic x-ray scattering method coupled with electrostatic levitation method

by

Tadahiko MASAKI, Takehiko ISHIKAWA, Junpei T. OKADA and Noriyuki KOIKE

**Abstract** : The atomic dynamics in high temperature melts are essential information for the understanding of the relation between liquid structure and thermo-physical properties in liquid state. The small electrostatic levitation furnace, ESL, was developed for the inelastic x-ray scattering facility in SPring-8. The observation of dynamic liquid structure factor,  $S(Q, \omega)$  of normal and undercooled liquid silicon was performed. The phonon peak of  $S(Q, \omega)$  in the liquid silicon was clearly observed and its dispersion relation can be obtained.

**Key words** ; Electrostatic levitation furnace, liquid structure

### 概 要

高温融体内の原子の運動に関する実験的な知見は、融体の熱物性と構造の関係を理解する上で極めて重要である。我々は、高温融液の原子ダイナミクスの観察を目的として非弾性 X 線散乱用の小型の静電浮遊装置を開発し、融点および過冷却液体シリコンの動的構造因子を測定した。本装置を用いることにより液体シリコンのフォノンピークが明瞭に観察され、その分散関係が明らかになった。

### 1. 緒 言

金属や半導体の液体の原子の運動を理解することは、凝集体物理におけるランダム系の原子ダイナミクスの問題だけでなく、凝固過程や結晶成長プロセスにおける固液界面近傍の原子ダイナミクスなどの重要な情報を与える。近年、高輝度放射光や高密度中性子源など、非弾性散乱実験装置の高度化が著しく進んでおり、種々の物質の原子ダイナミクスを短時間で、かつ、高精度に観測できるようになりつつある。

一方、無容器実験法を用いた高温液体や過冷却液体状態の研究が盛んに進められており、静電場法、電磁誘導法やガスジェット法などの手法を用いた過冷却液体の物性・構造研究や凝固過程の研究が進められている [1-5]。その中でも、静電場を用いた液滴浮遊法は、金属・非金属を問わずに浮遊できる点だけでなく、サンプルサイズ（直径 1 ~ 2 mm）や雰囲気（高真空もしくは高圧）などの実験条件が高温液体の物性計測や構造解析に適した方法である [6]。これらの浮遊法は、主に二軸回折計やイメージングプレートなどを用いた静的構造の

\*<sup>1</sup> : Japan Aerospace Exploration Agency, 2-1-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki, 305-8505 Japan

\*<sup>2</sup> : Tokyo Univ. Kiban-toh 502, 5-1-5 Kashiwanoha, Chiba 277-8561, Japan

\*<sup>3</sup> : Chiba Inst. Tech., 2-17-1 Tsudanuma, Narashino, Chiba 275-0016, Japan

解析に用いられてきたが、非弾性散乱法による動的構造解析に対しては実験の難しさからこれまでほとんど適用されてこなかった。

JAXA ではこれまで、宇宙空間の微小重力環境における浮遊試料の位置制御法として静電浮遊法を開発してきた [6]。良く知られているように、微小重力環境において浮遊させた液滴を用いることにより、極めて高精度の液体物性を測定することが可能である。本研究は、その宇宙実験技術を地上の研究へスピノフし、過冷却金属液体の原子ダイナミクスの観察を世界に先駆けて可能にするものである。なお、この研究は宇宙環境利用と独立したのではなく、宇宙実験による高精度融液体物性データを微視的な立場から理解し補完することを目的としている。

我々は、過冷却液体状態を安定して保持できる静電浮遊法と SPring-8 の高輝度放射光を用いた非弾性 X 線散乱法を組み合わせることにより液体の動的構造の解析装置を製作した。装置の性能を確認するため、過冷却液体状態を比較的安定に保持することが可能であり、かつ、X 線の吸収係数が比較的小さな液体シリコンを対象として、非弾性 X 線散乱法による動的構造の観察を行った。以下に装置および実験の概要を紹介する。

## 2. 高輝度放射光を用いた高分解能非弾性 X 線散乱実験

液体内の原子のダイナミクスを取り扱う際に、時間に依存した二体相関関数、 $G(r, \tau)$ 、を考えることが重要である。 $G(r, \tau)$  は Van Hove 時空相関関数と呼ばれ、以下の式により定義される [7]。

$$G(r, \tau) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \delta \left[ \mathbf{r} + \mathbf{R}_i(0) - \mathbf{R}_j(\tau) \right] \right\rangle \quad (1)$$

$G(r, \tau)$  はある時刻において見出した原子が  $\tau$  時間後にそこから距離  $r$  離れた位置に見出される確率を示している。非弾性散乱実験において実測される動的構造因子  $S(Q, \omega)$  は、 $G(r, \tau)$  を時間および空間においてフーリエ変換することにより以下の式により得られる。

$$S(Q, \omega) = \iint d\mathbf{r} d\tau \exp[i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} - \omega\tau)] G(r, \tau) \quad (2)$$

一般に非弾性散乱実験では、試料に対して入射した波の運動量およびエネルギーと試料からある特定の方向に散乱された波の運動量とエネルギーの差から、個々の原子または原子団の集団運動を表す動的構造因子  $S(Q, \omega)$  を決定する。液体内の原子の運動にかかわるエネルギー遷移は、一般に数 meV 程度であることが知られている。一方、放射光施設においてよく用いられる X 線のエネルギーは数十 keV であり、X 線を用いて  $S(Q, \omega)$  を決定するためには  $10^\circ$  オーダーの極めて高いエネルギー分解能の測定をする必要がある。SPring-8 の BL35XU に設置された高分解能非弾性 X 線散乱計測装置は、ボックスキャタリングモノクロメータを含む複数のモノクロメータと湾曲シリコン結晶のアナライザおよび 10m のアーム長さを有する大型ゴニオメータを組み合わせた大規模な装置である。ボックスキャタリングモノクロメータ結晶とアナライザ結晶の温度を変化させて格子定数を変え、回折する X 線のエネルギーをわずかに変化させることにより、高輝度・高エネルギーの放射光を使用しながら、エネルギーの分解能関数の半値幅を 1 meV 以下にすることが可能であり、液体内のフォノンのような極めて微弱かつ低エネルギーの運動モードの検出をすることができる。

## 3. 高分解能非弾性 X 線散乱実験用の静電浮遊装置の開発

静電場を用いる場合、試料を帯電させることにより金属・非金属を問わず浮遊させることが可能である。本研究では上下に配置した電極の上側に  $-10 \sim -30$  kV の電圧を印加し、また正電荷を帯電させた試料を電極間に挿入し、重力と拮抗した上向きの力を発生させた。このような電極と試料の配置では、パッシブな安定点が存在し



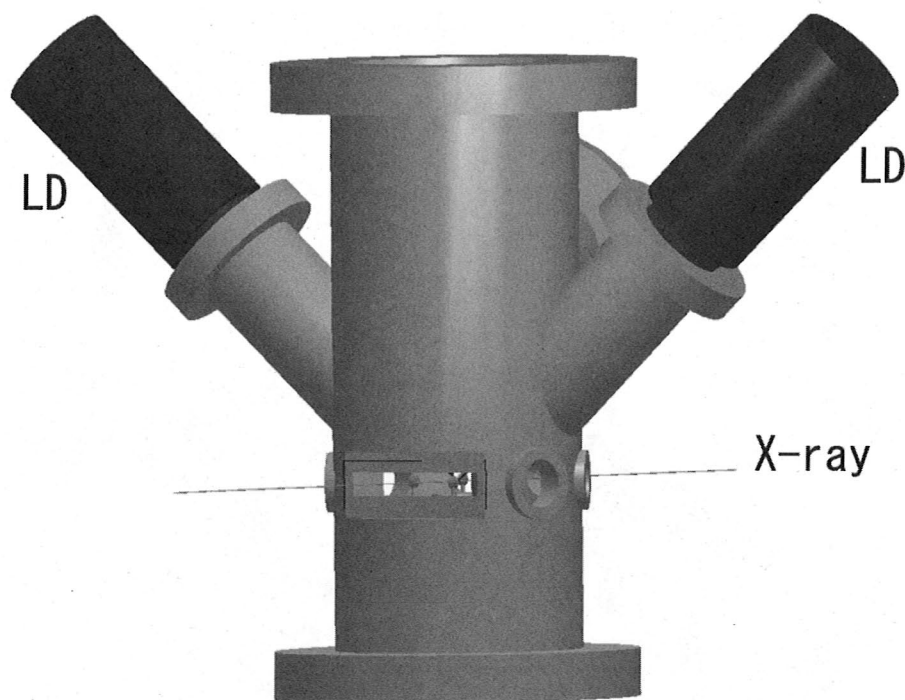


Fig. 1 Schematic figure of Electrostatic Levitator for the inelastic x-ray scattering facility in BL35XU

ないことから、試料を電極の中間に保持するためには試料位置の計測と電極間電圧の制御を高速に行う必要がある。本装置では、ポジションディテクタからの信号を元に高速直流アンプをコンピュータ制御し、約1 KHzの制御サイクルにより安定した浮遊状態を実現した。電極間に高電圧をかけることから、電極と試料は $10^{-4}$ Pa程度の真空を維持できる高真空チャンバー内に配置した。高真空雰囲気は、熔融させた試料の酸化を防ぐとともに、試料の帯電状態の維持に寄与している。

BL35XUの高分解能X線散乱装置は、エネルギー分解能を可能な限りあげるため、入射光を絞るスリットや散乱光の検出器が、試料部に接近して配置されている。たとえば、試料中心から検出器までの距離は60mmである。我々は、従来の静電浮遊炉を大幅に簡略化し、真空チャンバーの直径が100mmの小型静電浮遊炉を新たに製作した。Fig.1は真空チャンバーの模式図であるが、直径100mmの円筒に入射と散乱X線用の窓を含め7枚の窓を、Oリングを用いて固定し、また、試料の加熱に使用する一対のファイバーカップル型半導体レーザーの対物レンズを斜め上方に配置することにより、真空チャンバーの小型化を図った。Fig.2は、BL35XUに設置した静電浮遊装置の写真であるが、位置検出用のHe-Neレーザーをはじめ、種々の光学機器が真空チャンバー周辺に密集して配置されている様子がわかる。

BL35XUを用いた非弾性X線散乱の計測において、あるひとつのQの値に対して、 $-50\text{meV}$ から $+50\text{meV}$ のエネルギー遷移を測定するためには、約1時間程度の積算時間を要する。すなわち、過冷却液体の動的構造因子を測定するためには浮遊させた液滴を最低でも1時間程度、安定に保持する必要がある。そのため、本装置は従来の二次元の位置検出器に加え、CCDカメラからの画像データから直接試料位置を検出し、試料の絶対位置を自動で補正する回路を加えた。本回路はきわめて有効に機能し、試料の重心位置変動が $0.1\text{mm}$ 以下のきわめて安定した浮遊液滴の保持が可能であった。

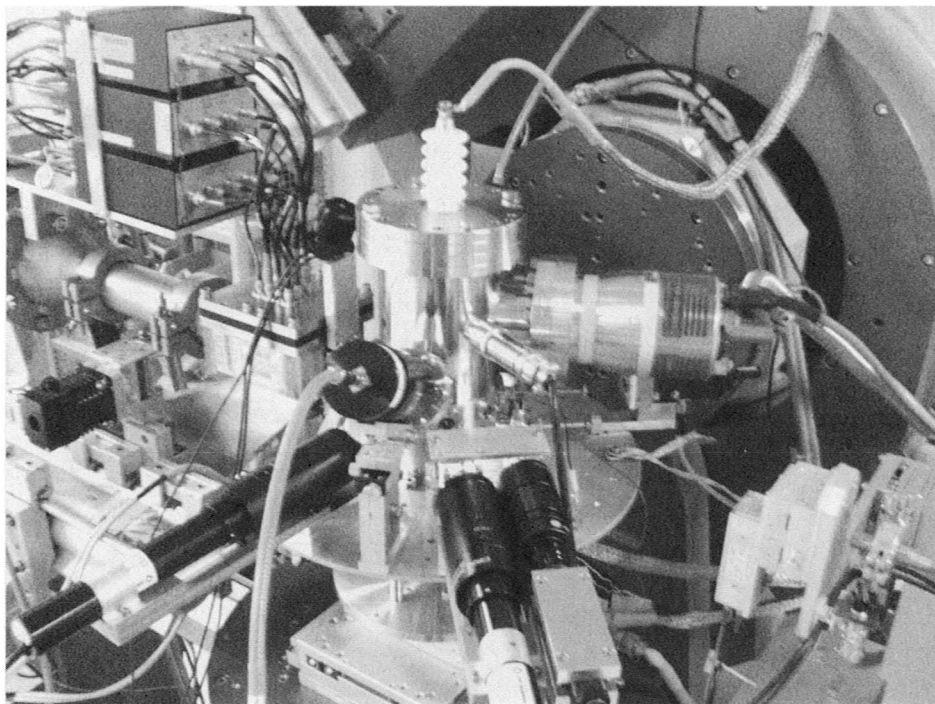


Fig. 2 Photo of electrostatic levitation on the sample stage at BL35XU

#### 4. 高分解能非弾性 X 線散乱実験による液体シリコンの動的液体構造の測定

今回の実験では、融点および融点より170K 過冷却した液体シリコンの動的構造因子の測定を行った。測定試料には直径2 mm の球状シリコンを用いた。測定した  $Q$  の範囲は $1.32\text{nm}^{-1}$ から $41.4\text{nm}^{-1}$ であり、 $\epsilon$  の範囲は $-10\text{meV}$  から $50\text{meV}$  である。

測定された非弾性散乱強度の一例として、融点における  $Q=1.32\text{nm}^{-1}$  のデータを Fig. 3 示す。図には吸収補正したバックグラウンド (チャンバー単体) の散乱強度をあわせて示した。浮遊液滴を用いることにより、バックグラウンドの補正が容易になり、液体内のフォノンに起因するブリルアン散乱を明瞭に観察することができた。このブリルアン散乱は、流体極限における  $S(Q, \omega)$  において以下のようにあらわされる。

$$S(Q, \omega) = \frac{2k_B T D_L}{m} Q^4 \left[ (\omega^2 - c_T^2 k^2)^2 + (\omega k^2 D_L)^2 \right]^{-1} \quad (3)$$

ここで、 $c_T$  は音速であり  $D_L$  は Shear viscosity :  $\eta$  と Bulk viscosity :  $\zeta$  および密度 :  $\rho$  を用いて以下のようにあらわされる。

$$D_L = \left( \frac{4}{3} \eta + \zeta \right) / (m \rho) \quad (4)$$

すなわち、ブリルアンピークの位置から音速に相当する量を求めることができ、その半地幅から粘性率に関わる量を求めることができる。現在、これ以外の実験データについて、詳細な解析を進めている。

## 6. 結 言

静電浮遊法および高分解能非弾性 X 線散乱法を用いて、高温金属液体および過冷却液体状態の動的構造因子の測定を試みた。この手法を用いることで、超高温融体や極めて深い過冷却液体状態の構造の研究や輸送物性の

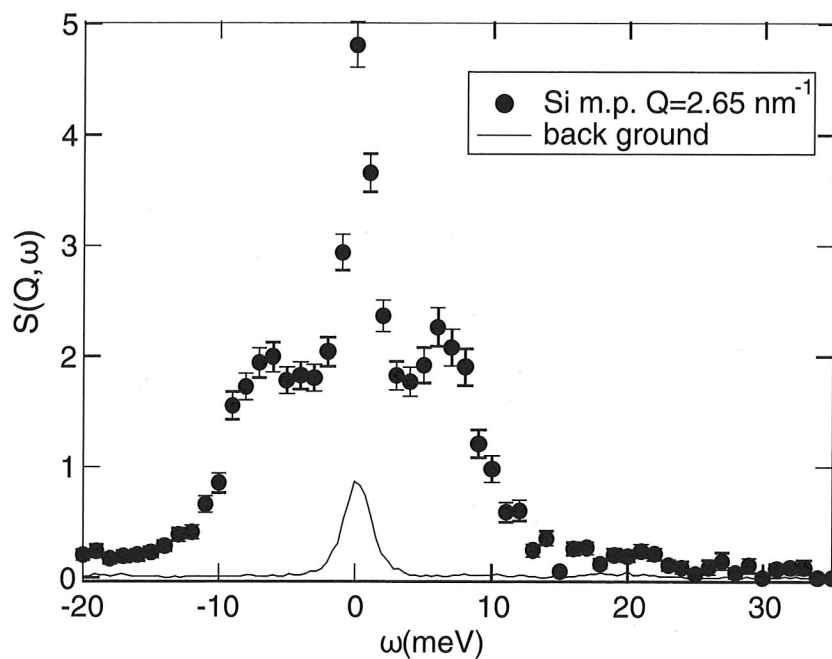


Fig. 3  $S(Q, \omega)$  of liquid Si at m.p.

理論計算を進めることが可能である。本研究が、将来の微小重力環境を利用した過冷却液体の熱物性研究の相補的な役割を担い、熱物性研究の進歩に寄与することを期待する。

### 参考文献

- [ 1 ] T. Ishikawa, P.-F. Paradis, T. Itami and S. Yoda, *Meas. Sci. Technol.* **16** (2005), 443–451.
- [ 2 ] K. Higuchi et al. *Meas. Sci. Technol.* **16** (2005), 381–385.
- [ 3 ] S. Krishnan and D. Price, *J. Phys: Cond. Matter*, **12** (2000), R145–R176.
- [ 4 ] K. Kelton, G.W. Lee, A. K. Gangopadhyay, R. W. Hyers, T. J. Rathz, J. R. Rogers, M. B. Robinson and D. S. Robinson, *Phys. Rev. Lett.*, **90** (2003), 195504.
- [ 5 ] D. Holland–Moritz, D. M. Herlach and K. Urban, *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993), 1196.
- [ 6 ] T. Ishikawa, P.-F. Paradis, and S. Yoda, *J. Japan Microgravity Appl.*, **18** (2001), 106.
- [ 7 ] N. H. March and M. P. Tosi, “Atomic Dynamics in Liquids”, Dover Pub, 1991.



## JAXA Research and Development Report JAXA-RR-06-015E

---

Date of Issue : March 30, 2007  
Edited and Published by : Japan Aerospace Exploration Agency  
7-44-1 Jindaiji-higashimachi, Chofu-shi, Tokyo 182-8522, Japan  
URL : <http://www.jaxa.jp/>  
Printed by : FUJIWARA PRINTING Co., Ltd.

---

Inquires about copyright and reproduction should be addressed to the Aerospace  
Information Archive Center, Information Systems Department, JAXA  
2-1-1 Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8505, Japan  
Phone : +81-29-868-5000 fax : +81-29-868-2956

---

Copyright © 2007 by JAXA.  
All rights reserved. No Part of this publication may be reproduced, stored in retrieval system or  
transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or  
otherwise, without permission in writing from the publisher.

