

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*¹, 石川 毅彦*¹, 岡田 純平*², 古池 紀之*³

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

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

*² : Tokyo Univ. Kiban-toh 502, 5-1-5 Kashiwanoha, Chiba 277-8561, Japan

*³ : 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ンオフし、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 τ 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° 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

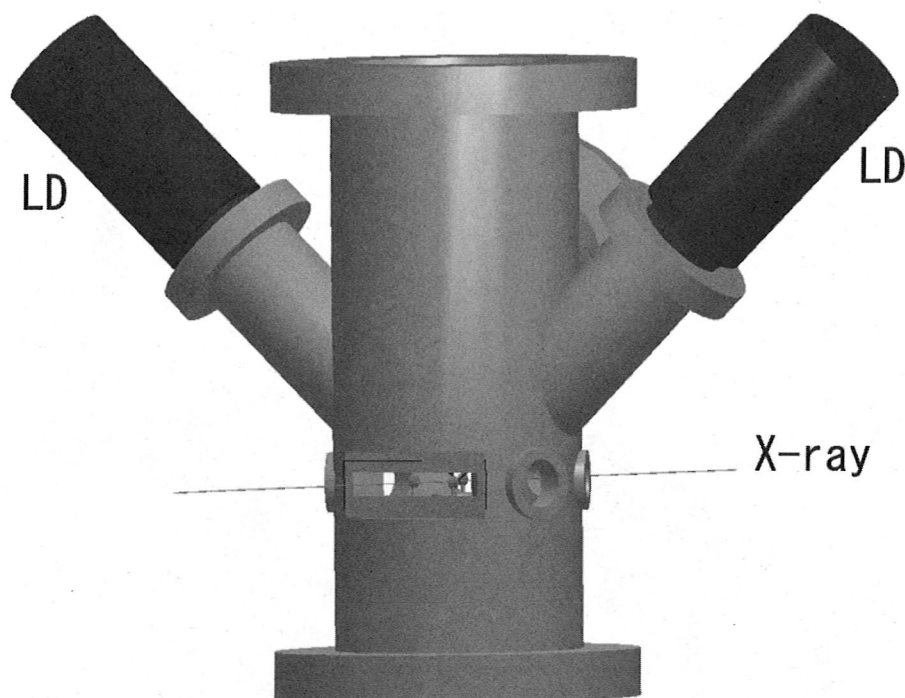


Fig. 1 Schematic figure of Electrostatic Levitator for the inelastic x-ray scattering facility in BL35XU

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、 -50meV 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 0.1mm 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。

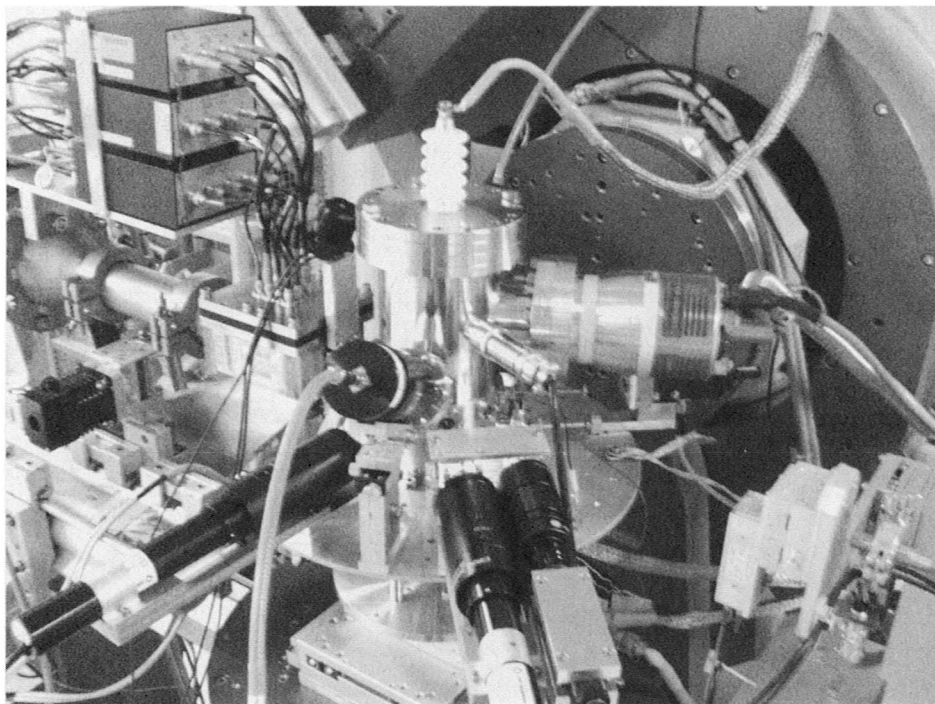


Fig. 2 Photo of electrostatic levitation on the sample stage at BL35XU

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 1.32nm^{-1} から 41.4nm^{-1} であり、 ϵ の範囲は -10meV から 50meV 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 : η と Bulk viscosity : ζ および密度 : ρ 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

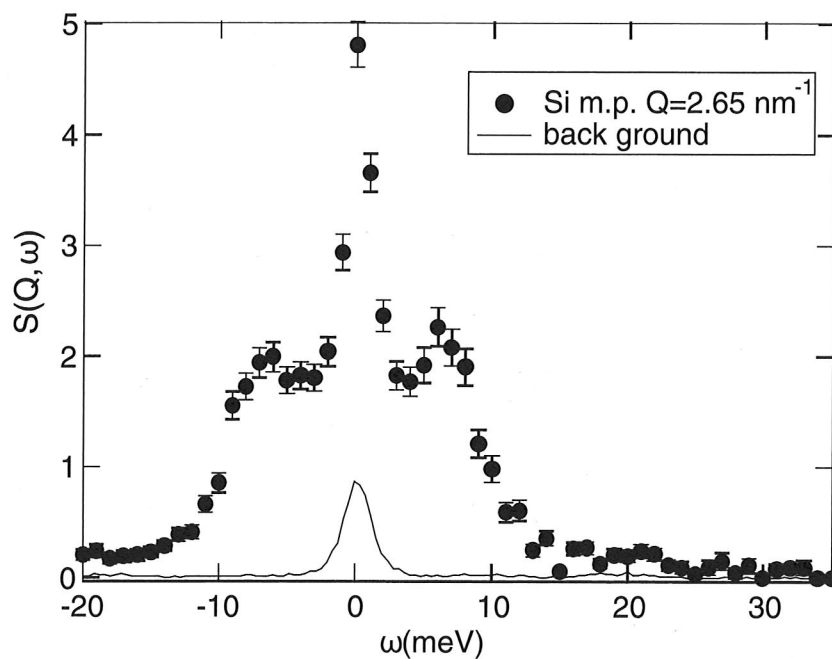


Fig. 3 $S(Q, \omega)$ of liquid Si at m.p.

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.