

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360335

研究課題名(和文) 限界過冷却液体の動的密度揺らぎの観察とアモルファス合金形成機構の解明

研究課題名(英文) Observation of Fluctuations in deep undercooling liquids and the relation between the fluctuation and the formation of amorphous materials

研究代表者

正木 匡彦 (Tadahiko, Masaki)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：00360719

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円、(間接経費) 4,320,000円

研究成果の概要(和文)： 金属や半導体材料を融解した後冷却すると、ある条件では融点以下に冷却された過冷却液体状態が実現する。この過冷却液体状態における特異な物性の起源として、凝固相の萌芽に由来する大きな密度や組成の揺らぎの存在が推測される。本研究は、静電場レビテーション法を用いた過冷却液体の安定保持法と放射光による高分解能X線非弾性散乱等を組み合わせることにより、過冷却液体状態における揺らぎの発生に伴う原子のダイナミクスの特徴の解明を試みた。

研究成果の概要(英文)： Undercooled liquid state of metals and semiconductors can be observed when the cooling of those molten states. One of the origin of anomalous properties of undercooled liquids might be related to the large fluctuation in liquids, which is derived from the nucleation or the embryo of solid state. In this study, we observed the atomic dynamics in undercooled liquid metals by using the electrostatic levitator and the high resolution inelastic x-ray scattering technique together with the synchrotron radiation facility.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：過冷却 レビテーション 動的構造因子

1. 研究開始当初の背景

過冷却液体状態は熱力学的に不安定な状態であるため、密度や濃度の大きな揺らぎが発生しうる。静電力やガス流により試料を非接触状態で浮遊保持する実験法（レビテーション法）を使用することにより、過冷却液体状態の物性・構造の実験的研究を詳細に行うことができる。例えば静電場レビテーション法とは、上下の電極間に帯電させた試料を配置し、静電力により非接触で試料を浮かせておく方法である。自由表面のみを有する液滴状態を浮遊させるため器壁からの核発生を抑制することが可能であり、図1に示す冷却曲線（温度—時間曲線）のように平衡液体から冷却することで融点から数百ケルビン程度過冷却させた液体状態を実現することができる。

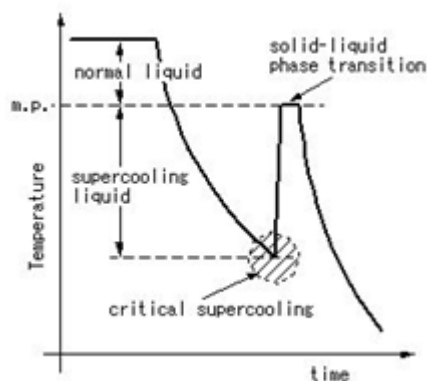


図1 冷却曲線と過冷却

ニッケルなど典型的な遷移金属に関する臨界核半径 r^* は、数十ナノメートル程度とみつめられるが、金属系において r^* の具体的な値を実験的に確かめた例はこれまでにほとんどなかった。一方、過冷却液体の構造緩和については、酸化物や有機物ポリマー系など可視光を透過する系を用いた研究が行われており、過冷却液体状態における数百ナノメートルの長距離の揺らぎ（フィッシャークラスター）による可視光の散乱や、分子内・分子間緩和（ α 緩和と β 緩和）などが詳しく調べられている。金属系の過冷却限界近傍において固相萌芽の生成・消滅が金属融体内のいたるところで発生していると考えると、それはポリマー系と同様の長距離揺らぎとして観察することが可能であり、さらに、金属系（又は単原子系）の過冷却液体における新たな緩和現象を見出すことが期待できる。

2. 研究の目的

本研究は、凝固限界まで過冷却させた金属・合金液体について、新たな実験技術である「浮遊法による過冷却液体の長時間維持」と「放射光を用いた高精度X線散乱」を組み合わせることにより、揺らぎのサイズ分布とその時間発展を時分割で追跡し、その静的および動的性質を明らかにするとともに、第一原

理分子動力学計算や大規模計算機シミュレーションを併用し、固相萌芽近傍の原子のダイナミクスを考慮に入れた新たな核発生理論を構築することを目的とした。本研究では研究の開始時において、過冷却液体内の凝固核のサイズ分布と固相/液相間の界面自由エネルギーの定量的関係の理解、古典核発生モデルと凝固核近傍の原子ダイナミクスの関連付け、新たな動的核発生理論の構築を目標として設定した。また過冷却させた金属液体のX線散乱から固相萌芽のサイズを求め、続いて過冷却液体の原子ダイナミクスをX線非弾性散乱やコンピュータシミュレーションから実験的に求めることを試みた。これらについては、いくつかの特徴的な構造を有する物質（高融点金属、金属ガラス形成合金、準結晶形成合金など）を対象として検討したが、最終的には過冷却液体状態を比較的安定に維持することができるシリコンおよび高融点の遷移金属を対象として選定した。シリコンに対する実験的な手法として、静電場レビテーション法と高分解能X線非弾性散乱法を組み合わせることで、過冷却液体および凝固過程の静的・動的構造因子を精密に測定する手法を開発した。

3. 研究の方法

本研究において中心となった静電場レビテーション法は、図2に示すように上下の電極間に電位差（約30 kV）を印加し、帯電させた試料を浮遊保持する方法である。試料位置を光学的に測定し、電極間電圧を高速フィードバック制御することにより浮遊状態を安定に保持する。試料温度の制御については、高出力レーザーと放射温度計による非接触温度制御法を採用しており、2000℃以

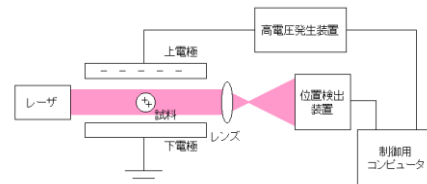


図2 静電場レビテーションの原理

上の高温において±5 Kの温度制御が可能である。また、融点以上の温度から冷却することにより、融点以下に過冷却させた液体を実現することが可能であり、また、試料に対する接触部がないことから、不均一核生成を抑制した過冷却液体の長時間保持が可能である。

この方法と、Spring-8の高エネルギーX線構造解析や高分解能X線非弾性散乱を組み合わせることにより過冷却液体の構造解析を行った。また計算機シミュレーションを併用し、液体内の原子ダイナミクスの実像を詳細に

調べた。

4. 研究成果

(1) 臨界濃度揺らぎを示す合金液体の構造解析

大きな濃度揺らぎを示す系に対する浮遊法及び高エネルギーX線構造解析法の有効性を明らかにするために、二液相分離を示すBi-Ga合金系の二液相臨界点近傍の構造解析を行った。

Bi-Ga系は比較的融点であることから、簡便な試料浮遊装置であるガスジェット浮遊装置を使用した。また、高エネルギーX線構造解析にはSpring-8のBL04B2に設置された二軸回折計を使用した。

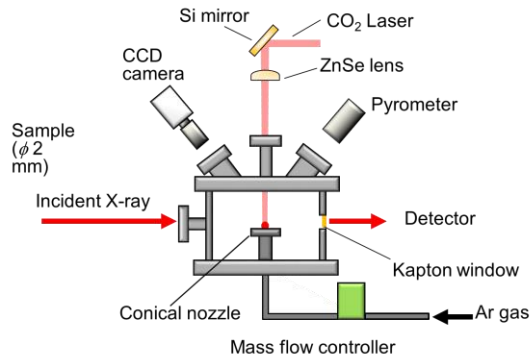


図3 構造解析用ガス浮遊装置

図4に得られた散乱強度を規格化した構造因子 $S(Q)$ の組成依存性を示したが、合金の構造因子は純成分の構造因子の中間的な特徴を示しており、金属間化合物の生成などの化学的短距離秩序構造が形成されない系で

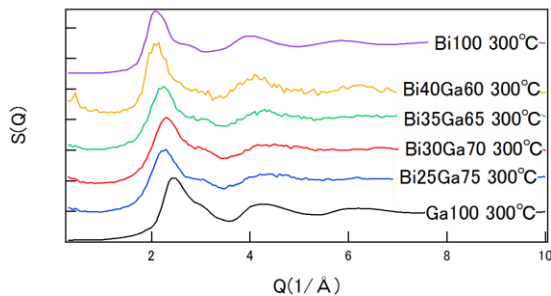


図4 Bi-Ga液体合金の構造因子

あることが明らかになった。また、臨界組成(Bi-Ga70atomic%)における散乱角小さな領域の散乱強度について、その温度依存性を図5に示したが、臨界温度(262°C)に近づく

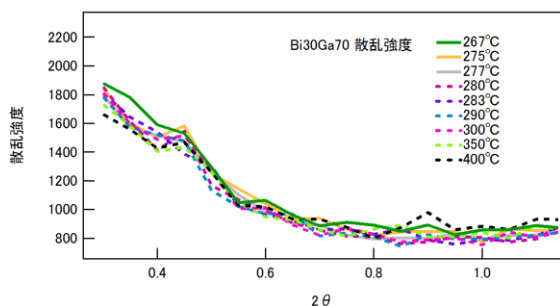


図5 小角領域の散乱強度の温度依存性に従い散乱強度のわずかな増加が観察された。これは臨界濃度揺らぎの発達によるものと推測されるが、本来の臨界光散乱は今回の実験よりもさらに小角の範囲において観察されるものであり、今後その観点からの実験が必要であることが明らかになった。

(2) 過冷却液体シリコンの動的構造因子の解析

シリコンは、液滴浮遊法を用いることにより比較的大きな過冷却度の液体を維持できることが知られている。また、200K以上の過冷却領域において密度の異常が現れることが第一原理分子動力学計算などから示唆されている。一方、シリコンはX線の吸収能が比較的小さく、透過法を用いたX線散乱の測定には適した実験対象である。

我々は、これまでに静電浮遊装置を大幅に小型化し、BL35XUの分解能を落とすことなく試料ステージ上に設置できる装置の開発に成功し、過冷却液体シリコンの動的構造因子の精密計測に成功している。今回の研究では、この小型静電浮遊装置の性能や操作性の向上を図るため、大型の真空ポンプの設置や光学機器の遠隔操作が可能な装置に改良を行った。図5に改良した静電浮遊装置内部の電極部の写真を、図6に装置をBL35Xuの試料ステージに設置した写真を示す。この改良により真空排気に要する時間が30分程度となり、従来の6時間から大幅に短縮され、放射光の効率的な使用が可能となった。

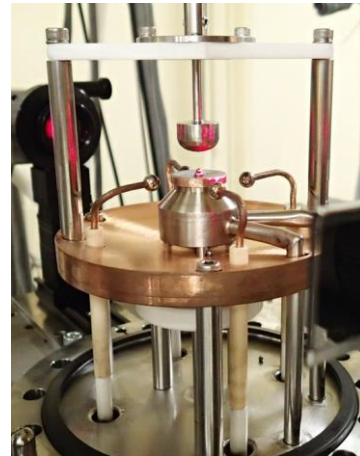


図5 静電浮遊装置の電極部

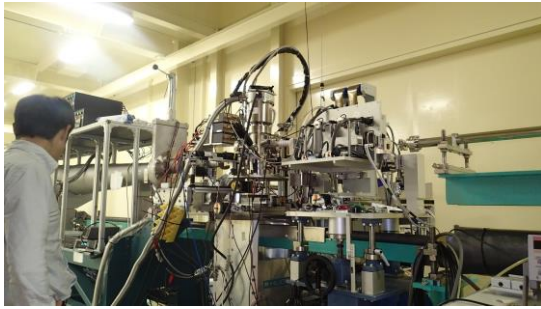


図6 BL35Xu に設置した静電浮遊装置

図7に今回の実験において我々が測定した融点の液体シリコンの動的構造因子の一部 ($Q=4.92\text{nm}^{-1}$) を示す。実験の効率化の向上により、従来よりも積算強度を大きくすることができ、測定誤差の小さなデータを得ることができた。静電浮遊法による浮遊液滴を用いることにより Q の小さな領域の非弾性散乱が明瞭に測定できた。融点の液体シリコンの動的構造因子については、細川らによる実験結果が知られているが、この実験結果、特にフォノンの分散関係については細川らの結果とよく一致した

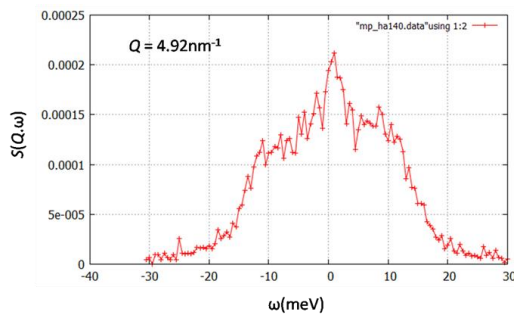


図7 液体シリコンの動的構造因子

本研究では、これらのデータおよび過去に我々が測定した同様なデータを詳細に解析し、融点と過冷却液体状態のシリコン液体の原子ダイナミクスの違いが明らかになりつつある。例えば、 $S(Q)$ の第一ピーク近傍の動的構造因子の比較においてピークの半値幅が過冷却液体に於いて顕著に小さくなっていることが見出された。それは過冷却液体中に発現する凝固核の萌芽と何らかの関係があるものとして、その物理的な意味を検討している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

[1] J.T. Okada, P.H.-L. Sit, Y. Watanabe, Y.J. Wang, B. Barbiellini, M. Itou, Y. Sakurai, A. Bansil, T. Masaki, T. Ishikawa,

S. Nanao, “Presistence of Covalent Bonding in Liquid Silicon Probed by Inelastic X-Ray Scattering”, Phys. Rev. Lett 108, 067402-1 - 067402-4(2012). 【査読あり】

[学会発表] (計 6 件)

[1] 北村洗太, 正木匡彦, 「高エネルギーX線による液体 Bi-Ga 合金の構造解析」日本マイクログラフィティ-応用学会, 東京, 2013年11月27日

[2] 梅山宏樹, 正木匡彦, 「静電浮遊法を用いた新たな熱物性計測」, 日本マイクログラフィティ-応用学会, 東京, 2013年11月27日

[3] 森田崇史, 正木匡彦, 「ガス浮遊法とそうロール法による新たな金属ガラスの作成」日本マイクログラフィティ-応用学会, 横浜, 2011年11月26日

[4] 西山翔, 正木匡彦, 「静電浮遊法を用いた Hf-Nb 合金の密度測定」, 日本マイクログラフィティ-応用学会, 横浜, 2011年11月26日

[5] 飯塚圭祐, 正木匡彦, 「静電浮遊法を用いた Nb-Zr の密度測定」, 日本熱物性学会講演会, 横浜, 2011年11月15日

[6] 中島亮太, 正木匡彦, 「静電浮遊法による Mo-Nb 合金の熱物性値計測」, 日本熱物性学会講演会, 横浜, 2011年11月15日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

正木 匡彦 (Tadahiko Masaki)
芝浦工業大学・工学部・教授
研究者番号：00360719

(2) 研究分担者

水野 章敏 (Akitoshi Mizuno)
学習院大学・理学部・助教
研究者番号：10348500

岡田 純平 (Jyunpei Okada)
独立行政法人宇宙航空研究開発機構・その他の部局等・助教
研究者番号：90373282

宗尻 修治 (Shuji Munejiri)
広島大学・総合科学研究科・准教授
研究者番号：90353119