

静磁場重畳電磁浮遊法による高温活性融体の熱物性測定の高精度化

Thermophysical property measurements of high-temperature reactive melts using electromagnetic levitation with dc magnetic field

東北大・多元研 福山博之, 小島秀和, 東北大・金研 淡路智

H. Fukuyama¹, H. Kobatake¹, S. Awaji²

¹ Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

当研究室では、高温活性金属融体の熱物性を電磁浮遊法と超伝導磁石を組み合わせたレーザー周期加熱法によって精度よく測定する技術を開発している。この手法を用いると、これまで未解明であった高温融体の熱物性と電気的性質や構造との関係を解明することができるため、高温融体の物性物理分野の進展に大きく貢献できる。

シリコンの電気伝導率は融解時に 20 倍程度増大することから[1]、熔融シリコンは金属的な電子伝導性を持つと考えられている。しかし、その配位数は 5-6 [2]と一般的な金属の配位数 12 [3]に比べて小さく、共有結合的な特徴も有しており、物性と構造の関係は興味深い。熔融シリコンが典型的な金属として振舞うとすると、その熱伝導率は Wiedemann-Franz 則に従って電気抵抗率に反比例する。また、Drude モデルを熔融シリコンに適用すると、その放射率は電気抵抗率の関数として表すことができる。

本研究では、熔融シリコンの液体構造と電気特性がその熱物性に与える影響を調べるために、非接触レーザー周期加熱カロリメーター[4-8]による熔融シリコンの熱容量と熱伝導率の同時測定を行った。さらに自由電子モデルの熔融シリコンへの適応性を評価するために、熔融シリコンの垂直分光放射率測定を行い、熱伝導率と垂直分光放射率そして電気抵抗率の関係を調べ、熔融シリコンの熱輸送および放射特性における自由電子の役割について考察した。

2. 測定方法

2-1. 非接触レーザー周期加熱カロリメーター原理

表面酸化防止および融体の過冷却域での試料保持のために Ar-5% H_2 ガス中でシリコン試料を浮遊熔融させた。浮遊液滴の上面を角周波数 ω [rad \cdot s $^{-1}$]で変調したレーザー $P_o(1+\cos\omega t)$ [W \cdot m $^{-2}$]を照射して周期加熱を行った。試料下面の温度応答は放射温度計を用いて測定した。液滴の振動、並進運動および液滴内対流は、超伝導磁石による静磁場印加により抑制した。

交流定常状態での温度振幅 ΔT_{ac} と位相差 ϕ は、それぞれ次式で与えられる[4]。

$$\Delta T_{ac} = \frac{\alpha P_o}{\omega C_p} \left\{ 1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_r^2} + \omega^2 \tau_c^2 \right\}^{-1/2} = \frac{\epsilon_s P_o}{\omega C_p} f \quad (1)$$

$$\cos\phi = \frac{\tau_c}{\omega} \left\{ \frac{1}{\tau_c \tau_r} - \omega^2 \right\} f \quad (2)$$

ここで、 α はレーザー光の吸収係数であり、本研究ではレーザー波長における試料の垂直分光放射率($\epsilon_s =$

0.225 [9])を用いた。また、 C_p は試料の熱容量 [J \cdot K $^{-1}$]、 f は補正関数である。 τ_r [s]は試料外部への輻射とガスの強制対流伝熱による熱緩和時間、 τ_c [s]は試料内部の熱伝導による熱緩和時間で、それぞれ次式で表される。

$$\tau_r = \frac{C_p}{K_r} = \frac{C_p}{A(4\epsilon\sigma T_o^3 + h)} \quad (3)$$

$$\tau_c = \frac{C_p}{K_c} V_h (1 - V_h) \quad (4)$$

ここで、 ϵ は、半球全放射率、 σ [W \cdot m $^{-2}\cdot$ K $^{-4}$]は、Stefan-Boltzmann 定数、 h [W \cdot m $^{-2}\cdot$ K $^{-1}$]は、雰囲気ガスへの熱伝達係数である。(2)式を実験によって得られた位相差の周波数依存性を再現するようにフィッティングし、測定毎に補正関数 f の最大値を決定し、熱容量を求めた。

熱伝導率の測定法[5]について、以下に述べる。初期温度 T_o に比べ、周期加熱時の平均温度上昇 ΔT_{dc} 及び温度振幅 ΔT_{ac} が十分小さく、温度場は交流定常状態にあるとし、以下に示す液滴の中心を原点とした軸対称非定常熱伝導方程式を解くことによって、熱伝導率をパラメータとした位相差と角周波数の関数を得た。

$$\rho c_{p,mass} \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) \right] + Q(r, \theta) \quad (5)$$

この関数を実験により得られる ϕ の角周波数依存性を再現するように非線形最小二乗フィッティングし、熱伝導率を求めた[4-8]。ここで、 ρ は、密度 [10]、 $c_{p,mass}$ [J \cdot kg $^{-1}\cdot$ K $^{-1}$]は、定圧質量熱容量、 κ [W \cdot m $^{-1}\cdot$ K $^{-1}$]は、熱伝導率、 $Q(r, \theta)$ [W \cdot m $^{-3}$]は、単位体積当たりのコイルからの入熱、 r [m]及び θ [rad]は、球座標である。

2-2. 垂直分光放射率測定原理

試料の垂直分光放射率 $\epsilon(\lambda, T)$ は同じ波長、温度における黒体放射輝度 $R_B(\lambda, T)$ に対する試料からの垂直分光放射輝度 $R_S(\lambda, T)$ の比として、次式で表される。

$$\epsilon(\lambda, T) = \frac{R_S(\lambda, T)}{R_B(\lambda, T)} \quad (6)$$

ある波長、温度における $R_B(\lambda, T)$ は放射のプランク則を用いて以下の式で得られる。

$$R_B(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 \{ \exp(C_2/\lambda T) - 1 \}} \quad (7)$$

ここで $C_1 = 3.742 \times 10^8$ [W \cdot μ m $^4\cdot$ m $^{-2}$]、 $C_2 = 1.439 \times 10^4$ [μ m \cdot K]の定数である。本研究では、擬似黒体で校正した分光器を用いて熔融シリコンの放射輝度を測定し、プランク則から計算した黒体放射輝度との比から熔融シリコ

ンの垂直分光放射率を求めた[9].

3. 結果

3-1. 熔融シリコンの熱容量

本研究によって測定したシリコン融体の定圧モル熱容量と固体および融体シリコンの熱容量の JANAF の推奨値 [11] そして落下型カロリメトリーによって測定された融体シリコンの熱容量[12-14]を Fig. 1 に示す. 本研究では過冷却を含む 1550 - 1960 K の温度範囲で定圧モル熱容量を測定することに成功した.

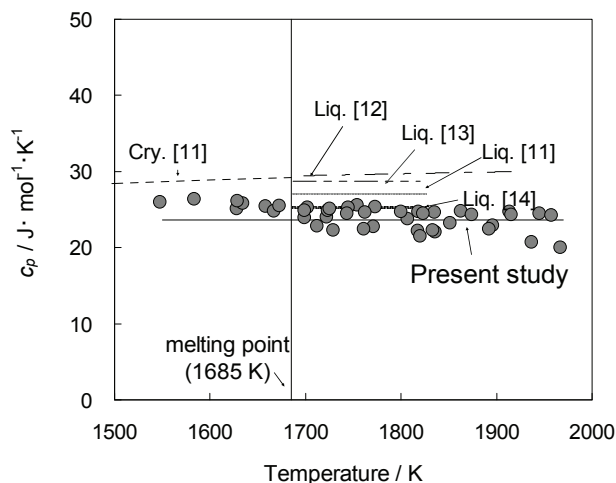


Fig. 1 Temperature dependence of isobaric molar heat capacity of liquid silicon with literature data

測定温度範囲(1550 - 1960 K)において, シリコン融体の定圧モル熱容量にはほとんど温度依存性が見られないことから, 測定値の平均をとって $c_p / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 24.1 \pm 1.4$ [1550 - 1960 K] を得た. またこの値に対する不確かさは, 全データの標準偏差の 2 倍の値を採用し, 95.44%の信頼性を確保している.

本研究で得られた値は Olette [14]によって測定された値と良い一致を示す. 融点において熔融シリコンの熱容量は固体のシリコンに比べ $5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 程度低い値をとる.

3-2. 熔融シリコンの熱伝導率

本研究で測定したシリコン融体の熱伝導率の温度依存性およびレーザーフラッシュ法; LF [15-17], Hot-disk 法; HD [18], 非定常熱線法: TW [19]での測定値, 電気伝導度から Wiedemann-Franz 則を用いて計算した値:FP [2, 20-22] を合わせて Fig. 2 に示す.

静磁場印加強度の増大に伴い見かけの熱伝導率は減小したが, 4.0 T 以上の静磁場印加により値が収束した. この事は, 4.0 T 以上の磁場印加によって, 対流が熱伝導率を測定するのに十分抑制されたことを示す. そこで 4.0 T 以上の静磁場印加により測定された熱伝導率は真の値であると考え, 熱伝導率の値を, $\kappa / \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = (0.010 \pm 0.003) \times (T - 1685) + (56.0 \pm 2.9)$ と得た.

3-3. 熔融シリコンの垂直分光放射率

熔融シリコンの垂直分光放射率には明確な温度依存性は見られなかった. 測定した温度範囲 [1660 - 1790 K]での垂直分光放射率の平均値の波長依存性を Fig. 3 に示す. 本研究によって測定した値は, 電磁浮遊法を用いて Kawamura et al. [9] によって測定された値と極めて良い一致を示す.

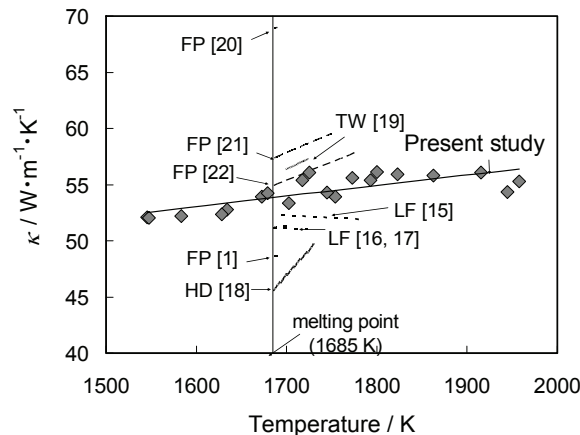


Fig. 2 Temperature dependence of thermal conductivity of liquid silicon with literature data

一方, 容器を用いて測定された熔融シリコンの垂直分光放射率は, 浮遊法を用いて測定された値より高い値をとる. これは, 融体を保持する容器と融体との反応生成物もしくは容器から放射された光が検出器に入射したため, 見かけ上高い値が測定された結果によるものと考えられる.

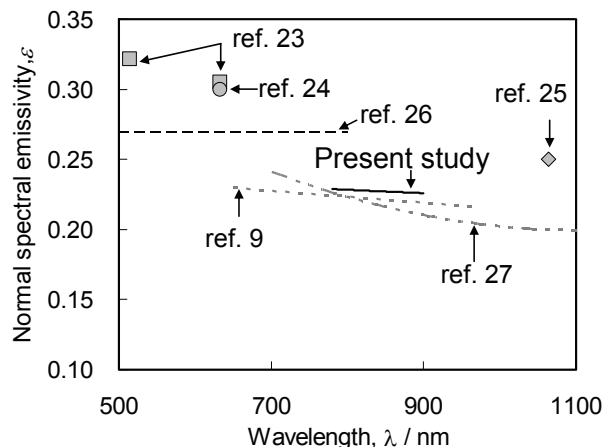


Fig. 3 Wavelength dependence of normal spectral emissivity of liquid silicon with literature data

4. 考察

4-1. 融点における融体-固体シリコンの熱容量の差

定圧モル熱容量 c_p は, 定積モル熱容量 c_v , 体積圧縮率 α , 体積膨張率 β およびモル体積 V を用いて次式で表される.

$$c_p = c_v + \frac{TV\beta^2}{\alpha} \quad (8)$$

固体シリコンの体積圧縮率, 体積膨張率及びモル体積は, それぞれ, $0.8 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1}$ [28], $1.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [28]

$1.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [29]であり、一方熔融シリコンの体積圧縮率、体積膨張率及びモル体積は、それぞれ、 $0.8 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1}$ [28], $7.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [10], $1.1 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [10] である。

これらの値から計算される(8)式の右辺の第二項の値は、それぞれ固体シリコン: $4.2 \times 10^{-5} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 融体シリコン: $1.02 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ と小さく、従って、融点でみられた固体と融体シリコンの定圧モル熱容量の差は、定積モル熱容量の差に起因するものと考えられる。

Stillinger and Weber (1985) [30] らは、(1) 0 K でのシリコンの安定な構造はダイヤモンド構造である、(2) 融点を再現できる、という条件で2体間ポテンシャルを決定し、MD シミュレーションによる熔融シリコンの熱物性の再現を試みた。このシミュレーション計算の結果、固体シリコンの定積モル熱容量に対する融体シリコンの定積熱容量は、構造変化に伴う内部エネルギー変化により 20% 低下する可能性が指摘された。

本研究で得られた熔融シリコンの定圧モル熱容量は $c_p(l) = 24.1 \pm 2.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であった。一方、JANAF による固体のシリコンの定圧モル熱容量の推奨値は $c_p(s) = 29.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ である。本研究で得られた熔融シリコンの熱容量は固体に比べて 17% 程度低い値となっており、MD シミュレーションから予想される熱容量の減少率とほぼ一致する。このことは、融点において見られた熔融シリコンの熱容量の減少は、構造変化に伴う内部エネルギー変化によって引き起こされたものと考えられる。

4.2. 熔融シリコンの熱輸送および放射プロセスにおける自由電子の役割

熔融シリコンに対して、Wiedemann-Franz 則が成り立つと仮定すると、熔融シリコンの熱伝導率はその電気抵抗率 ρ_e を用いて、

$$\kappa = \frac{LT}{\rho_{el}} \quad (9)$$

と表される[31]。ここで、 L は Lorenz 数 ($2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$) である。一方、Drude モデルを仮定すると、以下のように垂直分光放射率も電気抵抗率の関数で表すことが出来る。複素誘電率の実部と虚部はそれぞれ屈折率 n と消衰係数 k を用いて、

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + n^2 - k^2 = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega_{el}^2 \tau^2} \quad (10 - a)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega_{el} (1 + \omega_{el}^2 \tau^2)} \quad (10 - b)$$

と表される。ここで、 ω_{el} : 電場の角振動数 ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$)、 τ : 伝導電子の緩和時間 (s)、 ω_p : プラズマ周波数で次の式で表される。

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \quad (11)$$

ここで N : 単位体積あたりの伝導電子数 (m^{-3})、 e : 電子の電荷 ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$)、 m : 電子の有効質量 ($9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$)、 ϵ_0 : 真空の誘電率 ($8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$) である。熱平衡状態にある不透明体の分光放射率は、光学定

数を用いて以下のように表される。

$$\varepsilon = \frac{4n}{(n+1)^2 + k^2} \quad (12)$$

さらに、緩和時間 τ は熔融シリコンの電気抵抗率 ρ_e を用いて、次の式から得られる。

$$\tau = \frac{m}{Ne^2 \rho_{el}} \quad (13)$$

自由電子モデルを仮定し、(9)式および(12)式を用いて計算した熱伝導率および垂直分光放射率 ($\lambda = 1600 \text{ nm}$) の電気抵抗率依存性を Fig. 4 に示す。単位体積あたりの伝導電子数、 N ($2.215 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$) は、シリコン熔融時に 1 原子当たり 4 個の価電子が自由電子になると仮定し、熔融シリコンの密度 [10] を用いて計算した。

Fig. 4 に本研究で求めた融点における熔融シリコンの熱伝導率 ($56 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) と Kawamura et al (2005) [9] によって求められた波長 1600 nm における熔融シリコンの垂直分光放射率 (0.20) を示す。また電気抵抗率の文献値 [2, 20-22] も併せて示す。自由電子モデルを仮定して本研究で実測した熱物性値から推察される電気抵抗率は、それぞれ $74 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$, $76 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ となり、両者はほぼ一致している。また、これらの値は、Schnyders et al. [22] によって得られた電気抵抗率と良い一致を示している。

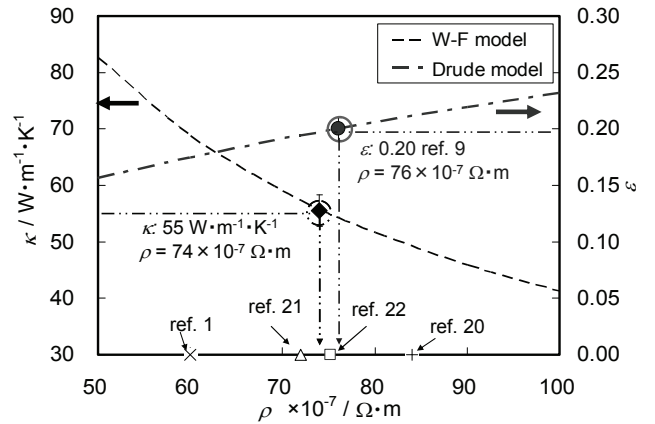


Fig. 4 Thermal conductivity and normal spectral emissivity at infrared region as a function of electrical resistivity

Schnyders et al. [22] の電気抵抗率測定では (1) 酸素の混入を防ぐために、雰囲気制御に注意を払い、かつグラファイト坩堝を用いて測定がなされていること、(2) 測定後の試料に SiC が生成されていないことを確認している。これらのことから、無容器で汚染を防ぎながら測定した本研究の熱物性値との比較に Schnyders et al. [22] の電気抵抗率を用いることは妥当であるといえる。自由電子モデルを仮定し、熱伝導率および垂直分光放射率から計算した電気抵抗率とその実測値が一致するという事実は、液体シリコンの熱輸送特性および赤外波長域の放射特性は主に自由電子によって支配されていることによるものと考えられる。

5. まとめ

(1) シリコン融体に対して非接触レーザー周期加熱カロリメトリーを行ない、1550 - 1960 K の温度範囲において下記の結果を得た。

$$c_p(l) = 24.1 \pm 1.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$
$$\kappa = 0.011 \times (T - 1740) + 56.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 融点における固体- 液体シリコン間の熱容量の違いは構造の変化に起因するものと考えられる。

(3) 本研究結果によって得られた熱伝導率と近赤外波長領域の垂直分光放射率は、ともに自由電子モデルを仮定し、電気抵抗率から計算された値と良い一致を示している。

(4) 液体シリコンの熱輸送特性および赤外波長域における放射特性は主に自由電子によって支配されている。

参考文献

- [1] Cusack N. E. *Rep. Prog. Phys* **26** (1963), 361-365.
[2] Waseda, Y. and Suzuki, K. *Z. Physik*, **B20**, (1975), 339-343.
[3] Faber, T. E. *Introduction to the Theory of Liquid Metals* (1972).
[4] Fukuyama H. et al. *Meas. Sci. Technol.* **18** (2007), 2059-2066.
[5] Tsukada T. et al. *Int. J. Heat Mass Transfer* **50** (2007), 3054-3061.
[6] Kobatake H. et al. *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007), 94102 - 1-3.
[7] Kobatake H., Fukuyama H., Minato I., Tsukada T. and Awaji S., *J. Appl. Phys.* **104**, (2008) 054901 1-8.
[8] Kobatake, H., Fukuyama, H., Tsukada, T. & Awaji, S. *Meas. Sci. Technol.* **21**, (2010), 25901 - 25909.
[9] Kawamura H. et al. *Meas. Sci. Technol.* **16** (2005), 386-393.
[10] Higuchi K. et al. *Meas. Sci. Technol.* **16**, (2005) 381-385.
[11] Chase M. W. Jr ed, in *NIST-JANAF Thermochemical tables* 4th edition (1998).
[12] Kantor P. B. et al. *Ukr. Fiz. Zh.* **5** (1960), 358-362.
[13] Yamaguchi K. and Itagaki K. *J. Therm. Anal. Cal.* **69** (2002), 1059-1066.
[14] Olette M. *Compt. Rend.* **244** (1957), 1033-1036.
[15] Yamamoto K. et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991), 2423-2426.
[16] Takasuka E. et al. Proc. the 4th Asian Therms. Prop Conf. **B1d3** (1995), 89-92.
[17] Nishi T. et al. *Mater. Trans.* **44** (2003), 2369-2374.
[18] Nagai H. et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000), 1405-1408.
[19] Yamasue E. et al. *J Cryst Growth* **234** (2002), 121-131.
[20] Glazov V. M. et al. *Sov. Phys. Semicond.* **20** (1986), 1351-1353.
[21] Sasaki H. et al. *Jpn. J Appl. Phys.* **34** (1995), 3426-3431.
[22] Schnyders H. S. and Van Zytveld J. B. *J. Phys. Condens. Matter* **8** (1996), 10875-10883.
[23] Jellison G E Jr and Lowndes D H, *J Appl. Phys. Lett.* **51**, (1987) 352-354.
[24] Lampert M O, Koebel J M and Siffert P, *J. Appl. Phys.* **52**, (1981) 4975-4976.
[25] Li K D and Fauchet P M, *Solid State Commun.* **61**, (1987) 207-209.
[26] Takasuka E, Tokizaki E, Terashima K and Kimura S, *J. Appl. Phys.* **81**, (1997) 6384-6389.
[27] Watanabe H, Susa M, Fukuyama H and Nagata K *High Temp.-High Press.*, **31**, (1999) 587-593.
[28] Landort-Bernstein Data Book Sereis, Vol. **III 369** (1985) .
[29] Gale, W. F. and Totemeier, T. C., *Smithells Metals Reference book*, (2004).
[30] Stillinger F. H. and Weber T., *Physical Review* **B 31**, (1985) 5262-5271.
[31] Kittel, C., *Introduction to solid state physics 7th. In Free electron Fermi gas* 144-172 (1996).