

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560221

研究課題名（和文）成長界面モルフォロジ不安定性に対する融液流れの影響とそのマルチスケール解析

研究課題名（英文） Effect of convection in melt on morphological instability at growth interface and its multi scale analysis

研究代表者

松本 聡 (MATSUMOTO SATOSHI)

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部・主任研究員

研究者番号：90360718

研究成果の概要：

結晶成長に及ぼす対流の影響を体系的に研究する第一歩として、平滑界面からのマイクロ・マクロモルフォロジ不安定性発生限界に対する対流の寄与を明らかにすることを目的とした研究を行った。サクシノニトリル-アセトン系の拡散係数を光学的手法により測定し、幅広い濃度領域のデータを得た。また、対流の有無による結晶成長時の界面形態の相違について調べ、成長界面形状および成長速度を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学、熱工学

キーワード：結晶成長、対流、拡散係数、成長界面

## 1. 研究開始当初の背景

これまでに、融体中に発生する浮力対流を抑制した条件下で、界面不安定性に関する研究が行われてきた。Zimmermann のグループは一方向凝固における固液界面不安定性を調べ、セル成長の間隔の観察を行った。Glicksmann のグループはデンドライト成長に関する、Ivantsov の輸送理論を無重力環境下での実験により検証した。また、地上

実験結果との比較により、界面カイネティクス律速から輸送律速となる比較的過冷度の低い領域で対流の影響が顕著となることが示された。しかし、凝固過程における定量的輸送理論の構築には至っていない。また、代表的な結晶成長法であるチョクラルスキー (CZ) 法やフローティングゾーン (FZ) 法を模擬した対流に関する研究により、熱対流不安定性 (Hydrothermal Wave 不安定

性)による振動的な温度変動が発生することが詳細に研究され、その温度変動が結晶の品質に影響を及ぼすとされているが、結晶成長との関係を明らかにした研究は殆どない。申請者は、定常流下における成長界面のマクロスコピック形状や溶液内に発生する過飽和について研究を行ってきた。しかしながら、過飽和に伴う界面不安定性と流れの関係は未だ明らかではない。

## 2. 研究の目的

結晶成長時の界面モルフォロジ不安定性発現に対して融液内の対流が及ぼす影響を明らかにすることが目的である。融液内流れによる熱物質輸送の結果として形成される温度場・濃度場と結晶成長過程との相関について実験および数値解析により現象を捉え、成長界面形態と輸送現象とのマイクロとマクロがカップリングした課題に取り組み、モルフォロジ不安定性限界と対流強度との関係について、マルチスケール解析を取り入れ解明する。

融液内に発生する対流は熱物質輸送を促進し、成長界面前方の温度勾配、濃度勾配を急峻にする働きを持つ。そのため、成長の駆動力(成長界面における過飽和度)上昇させるように作用すると考えられる。その結果として、図2に示すようにマクロな結晶成長界面形状が変化すると共に界面不安定性の結果として現れるデンドライト(樹枝状)結晶の形態および発生限界が大きく変わる。しかし、結晶成長において対流による熱物質輸送促進が、単純に温度・濃度勾配を大きくすることと等価に取り扱えるかは明確でなく、かつ定量的な等価変換の手法もない。成長界面のモルフォロジ不安定性の発生がマイクロスコピックな局所的過飽和がきっかけとなり、不安定性が伝播するためであり、マクロな対流現象と適切にカップリングさせるマルチスケールのアプローチが必要である。

結晶成長に及ぼす対流の影響を体系的に研究する第一歩として、平滑界面からのマイクロ・マクロモルフォロジ不安定性発生限界に対する対流の寄与を明らかにすることを目的とする。制御された浮力対流により結晶成長実験を行い、成長界面の観察により不安定性限界を決定する。また、対流を含む結晶成長過程を模擬する数値解析を行い、実験と数値解析の両面から対流の影響を調べる。今回対象とする対流は定常流領域とし、その対流が形成する温度場濃度場を計測し、温度勾配あるいは濃度勾配と界

面形態のマップを作成する。図3に対流がない場合の界面形態不安定性限界のマップを示す。すなわち、対流が存在する場合にこの不安定性限界が対流強度の関数としてシフトするものと考えられる。

バルク結晶成長における今後の研究の課題と方向性は、まず、マイクロな界面モルフォロジ不安定性問題に踏み込んで対流と結晶成長のメソスコピックな問題を解決することであり、最終的には全ての素過程を取り込んだ総合的な理解を推し進めることである。本研究は、①成長速度、②界面前方の温度・濃度勾配、③界面形態を計測することにより界面不安定性が発生する界面過冷度の限界を調べ、結晶成長不安定性と対流との関連を明らかにすることが特徴である。また、その現象を説明するために結晶成長におけるマルチスケール解析手法の確立を果たすことにある。これらの結果は、結晶成長の高品質結晶成長条件の決定において貢献するものとする。

## 3. 研究の方法

### (1) 実験

実験試料としてサクシノニトリルを用いた。サクシノニトリルは、物性値が良く知られており、透明であることから干渉計などによる観察がしやすく、かつ金属に似た凝固形態や結晶構造であることからモデル物質として最適である。

成長モルフォロジを決定する界面での過冷度は実際の成長界面の温度を知る必要があるが、時々刻々成長を続けている界面の温度計測はほぼ不可能である。そのため、以下に示す式により界面前方の温度勾配を計測することで過冷度を間接的に測定することとする。

結晶成長速度  $R$  は界面での化学ポテンシャル差  $\Delta\mu$  と比例関係があるとする。

$$R = K \Delta\mu \left( \Delta\mu = l \frac{T_M - T_i}{T_M} \right) \quad (1)$$

ここで、 $K$  はカイネティクス係数、 $l$  は分子一個当たりの潜熱、 $T_M$  は融点、 $T_i$  は界面の温度である。(1)式より

$$T_i = T_M \left( 1 - \frac{R}{Kl} \right) \quad (2)$$

(2)式を結晶の成長方向  $x$  で微分すると

$$\frac{\partial T_i}{\partial x} = \frac{\partial T_M}{\partial x} \left( 1 - \frac{R}{Kl} \right) - \frac{1}{Kl} \frac{\partial R}{\partial x} \quad (3)$$

となる。ここで、平滑界面成長の場合ではGibbs-Thomson 効果を無視することが出来て、

$$\frac{\partial T_M}{\partial x} = 0 \quad (4)$$

が成立する。よって、(4)式は

$$\frac{\partial T_i}{\partial x} = -\frac{1}{Kl} \frac{\partial R}{\partial x} \quad (5)$$

となり、成長速度の成長方向変化が界面温度の変化となる。すなわち、成長方向における成長速度変化を測定することで、界面の温度を得ることが出来る。また、界面前方の温度勾配  $\partial T/\partial x (= G)$  を干渉計で測定する。以上のことから、本研究を進めるにあたり、必要な計測・観察は以下であり、界面不安定性が発現する限界を定量的に評価することができる。

- (1) マッハツェンダー干渉計による融液内の温度場・濃度場計測
- (2) 結晶成長速度計測
- (3) 顕微レンズを用いたによる成長界面形態観察

図1に拡散計測実験の概要図を示す。なお、本光学系によりサクシノニトリル溶液中の温度場・濃度場が取得できることは確認済みである。試料部は両端を金属ブロックで挟み込み、加熱冷却が行える。拡散係数測定においては、対流を抑制した条件でのリファレンスデータの取得が重要であり、密度の高い成分を下方に設置した状態での実験を行った。

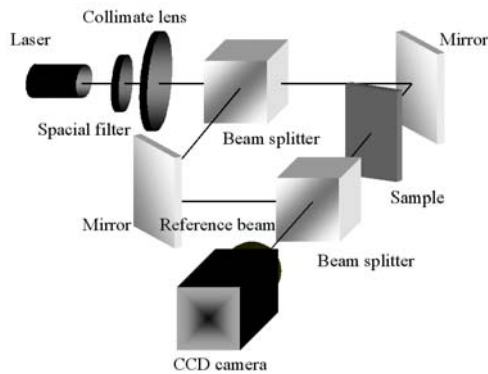


図1 マッハツェンダー干渉計による融液内の温度場・濃度場計測概略図

次に結晶成長実験を行った。系を単純化して理解を図れるようサクシノニトリルの融液成長系での実験を実施した。そのことにより、干渉計では温度場の計測だけ行えばよいことになる。界面不安定性発現条件を調べるために、温度勾配および成長速度をパラメータとした実験を行う。

次に、浮力対流条件下で上記と同様の実験を行った。このとき、対流の制御が重要となるが、結晶成長セルのサイズを変化させ（レ

イリー数を変化させる）対流の強度を変えた実験を行った。

試料としては、サクシノニトリルにアセトンを混合した二成分系とする。この場合、拡散係数と動粘性係数の比であるシュミット数が 2000 程度であるため、対流による物質輸送が支配的となりアセトンの濃度分布は成長過程を大きく変化させる。そのため、対流発生時における濃度場の計測が必要であり、実験装置を拡張し、温度場と濃度場を同時観察できるように二波長マッハツェンダー干渉計へと機能増強した。

実験としては、干渉計により温度場・濃度場を観察し、結晶成長界面前方の温度勾配・濃度勾配を解析する。また、対流が発生している状態での温度勾配・濃度勾配と界面形態を観察する。対流の制御としては、濃度差による浮力が作用するが、アセトン濃度が 0.3% 程度と非常に薄く、濃度差による浮力効果は小さい。そのため、温度差によるレイリー数のコントロールにより対流強度を変化させられると考えられる。

図2に結晶成長セルを示す。対流を積極的に誘起するため側面を加熱し、自由表面で外から内向きに流れる対流を発生させた。また、下方から結晶を成長させるために、底部をペルチェ素子により冷却した。このとき浮力対流も同時に印加されることで、溶液内の中心で流れる流れを形成した。また、平均の温度を徐々に下げることで、結晶を下方から上方に向かって成長させた。

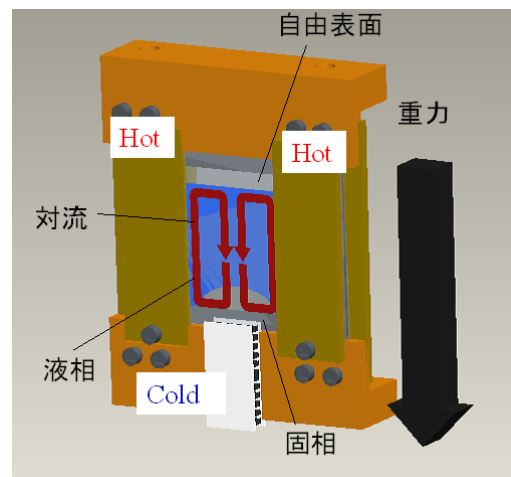


図2 結晶成長セル

## (2) 数値解析

成長界面の熱・物質バランスを考慮した結晶成長解析により、マクロな界面形状の数値解析を実施し、界面不安定性は発生する前の状態における界面形状を実験と比較した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 拡散係数測定

マッハツェンダー干渉計により得た濃度境界層近傍の干渉縞を図3に示す。干渉縞は濃度が等しい場合はまっすぐであるが、この部分は異なる濃度の溶液が接触したことにより屈折率が変化したため、干渉縞がにじみ変化が現れている。この溶質拡散層は時間と共に広がり、濃度境界層の長さの時系列データを取得し、その傾きからフィックの法則により拡散係数を得ることができる。図4に濃度境界層長さ ( $X^2/2$ ) の時間変化を示す。計測により、直線的な変化を得ることができた。図5に拡散係数の濃度依存性を示す。これまでの研究では、1.3%の濃度の拡散係数だけの計測値しかなかったが、今回の実験により濃度55%までの範囲における計測値を示すことができた。なお、これらの点は各濃度において3回ずつ実験した結果をプロットしたものである。

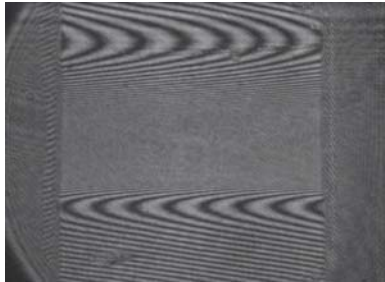


図3 濃度境界層近傍の干渉縞

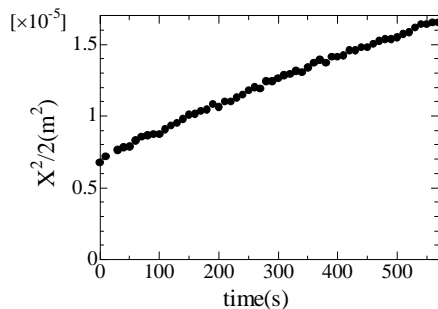


図4 濃度境界層の時間変化

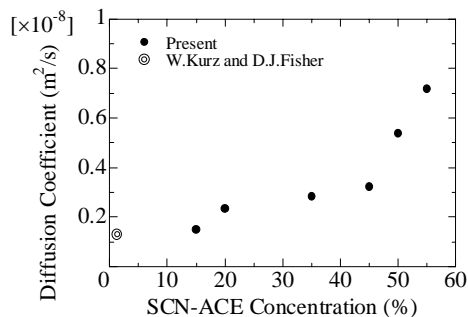


図5 拡散係数の濃度依存性

##### (2) 結晶成長実験

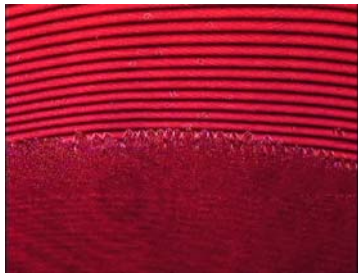
結晶成長実験においては、まず対流の様子を可視化し、意図した対流を製作した実験セルで誘起できることを確認した。図6に干渉計による温度場の可視化画像を示す。中心で干渉縞が屈折している箇所が見られる。ここが、下方に向かう対流による温度が低い部分であり、流れも左右対称に形成されていることが分かる。

図7に、成長界面形状を示す。画像の干渉縞に注目すると真ん中の部分で干渉縞が上に向かって曲がっていることが確認できる。これは下向きに流れが発生していることを示している。この部分は比較的溫度が高いにもかかわらず、この領域に最も近いデンドライトが最も速く成長した。これより対流の影響が大きいためであると考えられる。結晶は溶質を吐き出しながら成長するのだが、上流部分では対流によって吐き出された溶質が下流に流される。これにより固液界面先端付近の液総平均濃度が低下する。よって結晶成長の駆動力である組成的過冷却が大きくなる。すなわち結晶成長が促進される。次に下流についてだが、対流によって上流から溶質が流されてくるため液相の平均濃度は上昇し、組成的過冷却が小さくなり、成長速度が比較的遅くなったものと考えられる。

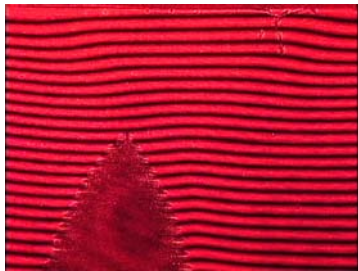
更に二波長の干渉計を用い、温度場と濃度場の同時計測を行った。その結果デンドライトの成長が速い箇所の成長界面前方で濃度勾配が大きくなっていることが確認できた。このことから、組成的過冷却に大小により成長速度が大きく変化し、成長形態に変化が現れたことが裏付けられた。



図6 干渉計による温度場の可視化



(1) 成長初期



(2) 成長後期

図7 結晶成長界面形状

### (3) 数値解析

成長界面の熱・物質バランスを考慮した結晶成長解析コードにより、マクロな界面形状の数値解析から界面不安定性は発生する前の状態における界面形状を実験と比較した。

結晶成長界面の形状は実験と数値解析でよい一致を見た。しかしながら、デンドライト形状などについては、再現性は低い。この解析では、ミクロな界面モルフォロジは取り扱えないためである。界面モルフォロジを取り扱うために上述の数値解析コードにカーン・ヒリアード方程式を組み合わせマルチスケールシュミレーションの検討を行った。計算においては、数値安定性の問題もあり、実験結果との定性的一致は見られなかったが、今後ギブストムソン効果を取り入れた解析により実験結果を説明することができると考えられる。

### 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 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

S. Matsumoto, H. Ohira, S. Yoda, E. Yoda, and N. Imaishi, Experimental Study of Oscillatory Marangoni Convection in Low Pr Half-Zone Liquid Bridge, Thrid International Symposium on Physical Sciences in

Space (3rd ISPS 2007), 2007年10月23日, Nara, Japan

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 聡 (MATSUMOTO SATOSHI)

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所本部・主任研究員

研究者番号: 90360718