

国際宇宙ステーション/「きぼう」利用科学実験テーマ
実験成果報告書

実験テーマ名：
「ファセット的セル状結晶成長機構の研究」
Investigation on Mechanism of Faceted Cellular Array Growth
(FACET Project)

研究者氏名：稲富 裕光

所属機関：宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所



ISS018E04460

1. 実験概要

1) 実験背景

半導体結晶や酸化物超電導体の融液成長において、平坦な固液界面からファセット的セル状組織への界面形態変化が報告され関心を集めてきた。ファセット的セル状組織とはファセット面で構成された鋸歯状の固液界面形態であり、ファセット間にセル境界が形成される。この場合、界面の凹部がドーパントの偏析や欠陥形成の原因となるため、平滑界面の安定性とファセット成長との関連性は、高品質半導体デバイスの創製技術の開発という観点からも非常に興味深い。これまでの研究 (Shangguan & Hunt, 1992 等) では、一方向凝固時の界面前方の液相中温度勾配は変化せず、界面凹部での溶質堆積による過冷却と界面カイネティクスのバランスによりファセット成長が起こると考えられてきた。しかしながら凝固時に開放される潜熱により液相中に熱揺らぎが生じることは十分に考えられる。提案者のグループでは、界面温度は概ね等温でありファセット底部において逆温度勾配が生じることを地上実験結果により確認した。これは従来の説の前提条件を覆すものである。

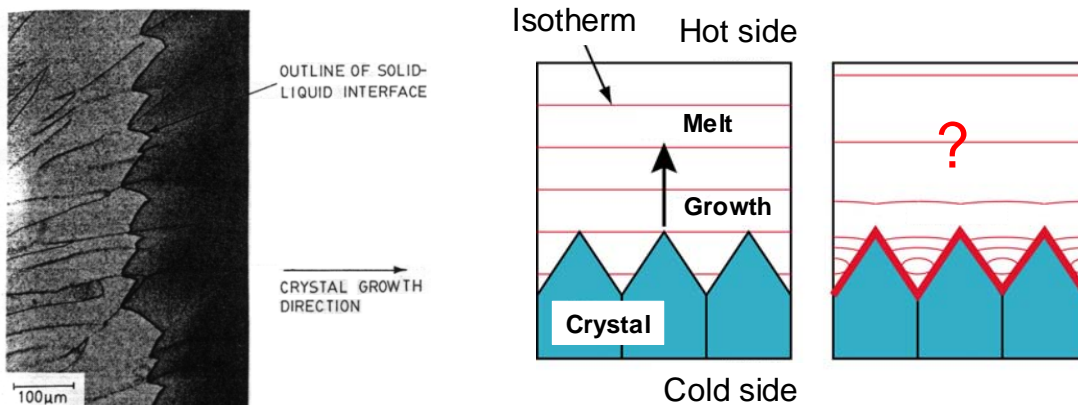


図1-1 Siのゾーンメルト成長で観察されたファセット的セル状組織 (Geisら、1983年)

(a) 従来のモデル (b) 稲富らのモデル
図1-2 ファセット的セル状成長における界面近傍での温度分布

2) 実験目的

本研究では、対流の影響が極めて少ない微小重力環境を利用して、ファセット的セル状結晶成長における固液界面の形態変化、および成長界面近傍の温度・濃度分布の同時測定を行う。そして成長カイネティクスと融液中の熱・物質輸送過程双方を考慮に入れて上記セル状組織の形成機構と形態安定性を明らかにすることを目的とする。

3) 実験手法

ファセット的セル状成長を示す透明有機物質であるザロール/*t*-ブチルアルコール混合物を試料として用いる。種結晶群を用いた亜粒界の存する状態で一定の外部温度勾配および冷却速度の条件で平滑界面からの結晶成長を行う。その際、光学的手法により液相中の温度・濃度分布の取得と共に、成長するファセット群の形状変化を主な観察対象としてデータを取得する。利用する“きぼう”実験装置は溶液結晶化観察装置(SCOF)であり、それは上記目的に適したマッハツェンダー型干渉顕微鏡と振幅変調顕微鏡を搭載している。温度・濃度分布は前者、固液界面形状の変化は後者により観察し、それぞれ記憶媒体に記録される。そして、成長実験終了後にそれらのデータを地上にダウンリンクし、二種類の干渉縞像から温度・濃度分布を、明視野像から成長界面の形状変化を算出する。

2. 実験目的、目標

半導体結晶や酸化物超電導体の融液成長において、平坦な固液界面からファセット的セル状組織への界面形態変化が報告され関心を集めてきた [Geis83, Pfeiffer85, Nakamura92, Tokairin09]。ファセット成長では原子的に荒れた面が原子を容易に取り込んで早く成長し、成長の遅い面が残る。一方、金属の凝固に見られるノンファセット成長ではどの面にも容易に原子が付着出来るので、特定方向の平坦面は現れない。ファセット的セル状組織とはファセット面で構成された鋸歯状の成長界面形態で特徴付けられ、ファセット間にセル境界が形成される。界面の凹凸部はドーパントの偏析や欠陥形成の原因となるため、平坦界面の安定性とファセット的セル状組織との関連性は、高品質デバイスの創製技術の開発という観点からも非常に興味深い。しかしながら、ファセット的セル状凝固に関する研究は界面での成長カイネティクスの異方性を考慮する必要があるために金属的セル状凝固に比べて極めて少ない。

地上においては、固液界面近傍での凝固に伴う潜熱の放出による温度場の不均一分布、そして濃度場の不均一分布により密度差対流が発生する。凝固速度が対流の最大流速に比べ十分速い場合は、液相内の熱・物質輸送は対流の影響を殆ど受けないのは言うまでもない。この条件は極めて大きい過冷度からの急速凝固では達成され得るものである。しかしここで述べている一方向凝固ではその成長速度は低く、対流の存在が無視できない。

一方、微小重力環境では浮力対流の影響を極力抑制することが出来るため、熱物質輸送過程を単純なモデルで扱うことが出来るようになり、またそれらの計測が容易になるので、ファセット結晶成長のメカニズムを理解し易くなる。ISS が提供する微小重力環境を利用する理由は以下の通りである。(1) 実用上重要なファセット成長は合金系であるため、試料として混合物質を用いる。無重力の場合、結晶成長を始める前に液相中の濃度を拡散のみにより均質化させるため長時間が必要になる。(2) 結晶形態観察及び液相中の温度・濃度分布の観察にあたっては、複数のパラメータについて繰り返し実験を行うことで系統的データを取得しなければならない。

そこで、本研究ではファセット的セル状成長を行う低融点の透明有機物質であるザロール/ α -ブチルアルコール混合物を用いて、その一方向凝固過程における固液界面の形態変化、および成長界面近傍の温度・濃度分布の同時測定を行う。そして上記モデルを念頭に置いて、成長カイネティクスと融液中の熱・物質輸送過程双方を考慮に入れて上記セル状組織の形成機構と界面形態の安定性を明らかにすることを目的とする。

3. 実験理論、仮説、実験手法

1) 今までの理論の検討

ファセット的セル状凝固の場合、セル間には合体・分離作用が働き、これらがパターン形成を決定している。前者の作用は各セルの移動速度の違いから生ずるものであり、後者は何らかの理由により新しくセルが生成するものである。著者は、ファセット的セル状凝固において、セル分離は粒界の発生を伴う固液界面上のマクロな形態変化であるとしてブレイクダウンと呼び、界面上のミクロな領域での界面形態の不安定化と区別している。

Mullins-Sekerka の理論に代表されるような、異方性が極めて弱い界面形態を対象とした界面形態安定性理論が示唆する安定性のクライテリオンは、ファセット的凝固に見られる異方性の強い界面には適用し難い。金属の凝固の場合、融液中の原子、分子は極めて低い表面過冷度で環境相から直ちに結晶相に取り込まれるのに対して、表面構造に大きな異方性をもつ物質では、界面成長カイネティクスは成長の駆動力(過冷度、過飽和度)の大きさや温度などに強く依存するためその取り扱い複雑である。そのカイネティクスを説明するためにスパイラル成長や二次元核生成を考慮したモデルが提唱されているが [Jackson58, Chan64]、ファセット結晶成長における界

面形態の変化を記述するには至っていない。

融液成長する際の固液界面の荒れについての指標の1つとして Jackson パラメータ α が知られている [Jackson67]。 $\alpha < 2$ で荒れた界面、 $\alpha > 2$ で平坦な界面が熱力学的に期待される。金属と同様に異方性の弱い凝固界面形態を示すサクシノニトリルの α は 1.4、凝固条件によりファセット面が現れる水や t-ブチルアルコール、Si では 2.6 程度、そしてファセット的界面を示すナフタレン、ベンジル、ザロールなどは 6 程度である。従って、Jackson パラメータの定義から分かるように、ファセット的凝固形態を示す物質は凝固潜熱が大きい傾向にあり、融液・結晶の熱伝導度が同じであれば、凝固速度が速いほど固液界面前方での温度勾配と外部から与える温度勾配とのずれが大きくなることは想像に難くない。ところが従来のモデルでは、ファセット的セル状凝固における界面形態は排出された溶質のファセット凹部への濃縮に伴う過冷却により維持されるとして論じられてきたのである。つまり、凝固潜熱の効果を示唆した著者らの結果 [Higashino93, Inatomi93, Yoshida94] はそれまでの一方向凝固モデルの前提を根底から覆すものであった。そこで、著者らはファセット的成長を行う低融点の透明有機物質を用いて、その凝固成長過程における固液界面の形態変化および成長界面近傍の温度・濃度分布の同時測定を行い、潜熱効果を考慮したファセット界面形成の機構とその界面形態の安定性についての検討を行ってきた。

これまでのファセット的セル状凝固に関する研究の流れを以下に簡単にまとめる。

・ L. Pfeiffer et al. [Pfeiffer85]:

SiO₂ 上の Si 結晶のゾーンメルティング法による凝固実験を行い、パターン形成の機構について議論した。試料中の温度勾配は一定と仮定した。

・ F. Minari et al. [Minari94]:

Cz 法により育成した In-doped GaAs 結晶中のファセット的セルパターンを X 線トポグラフィーにより調べ、界面形態不安定化によりもたらされた内部応力、欠陥について調べた。

・ D. Shangguan et al. [Shangguan89, Shangguan91, Shangguan92]:

モデル物質としてザロール、またチモール/o-ターフェニル混合物を用い、その一方向凝固のその場観察実験により凝固速度とセル間隔の関係を調べた。液相内の温度勾配は一定と仮定し、ファセット的セル状凝固における界面形態は、排出された溶質のファセット凹部への濃縮に伴う過冷却により維持されるとした。しかし、観察対象は成長形態変化のみであった。

・ N. Dey et al. [Dey93]:

モデル物質として純ザロールを用いて一方向凝固の明視野観察を行った。成長条件として与えられるマクロな温度勾配が応力の不均一分布をもたらし、それがセル間隔に影響を与えるとした。

・ L.M. Fabbietti et al. [Fabbietti97]:

ナフタレンの一方向凝固のその場観察実験を行い、この物質の複屈折を利用して結晶中の応力分布を可視化した。その結果、界面形態の不安定化が応力を発生し、その応力緩和が界面近傍にて粒界を生み出すとした。応力の発生の原因として濃度変化に伴う原子間隔の変化の可能性を指摘した。

・ T. Higashino et al. [Higashino93]:

干渉計を用いて、純ザロールの一方向凝固過程のその場観察を行った。その結果、潜熱の放出に伴ってファセット底部において逆温度勾配が生じることを見出した。また、Shangguan らの指摘した tip splitting 現象を伴っておらず、形態不安定化の駆動力は界面凹部に生じた逆転した温度勾配である可能性を指摘した。

・ Y. Inatomi et al. [Inatomi93, Inatomi93]:

ザロール / t-ブチルアルコール合金の一方向凝固実験を行った。2波長顕微干渉計を用いたその場観察により液相中の濃度、温度分布、凝固速度そして固液界面形状のリアルタイム同時計測を行った結果、凝固潜熱の効果が界面形態の安定性に及ぼす効果を示した。

2) 仮説の検証

図 3-1 にファセット的セル状組織の模式図を示す。Shangguan モデルでは、最大ファセット間隔 λ_{\max} は以下の式で記述され、セル先端が平衡温度で規定される(つまりカイネティクス過冷度 $\Delta T_K = 0$) ので不安定化はそこで発生する、とした。

$$\lambda_{\max} = \frac{2 \tan \alpha}{G_T} \sqrt{\frac{\sin \alpha}{\beta}} \sqrt{V} \quad (3-1a)$$

$$V = \frac{R}{\sin \alpha} \quad (3-1b)$$

$$R = \beta (\Delta T_K)^2 \quad (3-1c)$$

ここで β : カイネティクス係数、 G_T : 外部温度勾配、 $\Delta T_K = (T_M - T_i) - mC_i$: カイネティクス過冷度。 m : 状態図における液相線勾配、 T_M : 純物質での融点、 T_i : 界面温度、 C_i : 界面濃度。

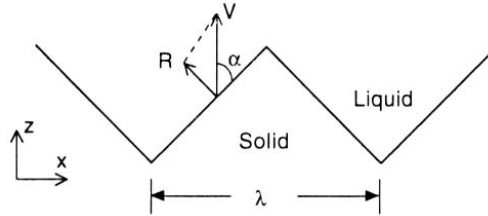


図 3-1 ファセット的セル状組織の模式図。 λ : ファセット間隔、 R : 成長速度、 V : 界面移動速度。

このモデルではファセット的セル状形態の形成過程は界面前方における液相中の物質の輸送と表面カイネティクの大きさで決まるとしている。そしてファセット的成長をする物質においても排出する潜熱は金属の場合と同様、熱伝導により速やかに固相側に除去されて界面近傍における液相中の温度勾配 G_T は一定としている。濃度分布は外部から与えられた温度勾配に合うように、凹部で溶質を多量に蓄積する。従ってファセットの凹部では溶質排出による過冷度の寄与が大きくなることにより、ファセット的形態が維持されると考えている。しかしながら溶質原子を含まない純物質の場合、一定の温度勾配によりファセットの凹凸部で温度差を生じファセット界面を維持することが困難となることが予想されるが、ザロールによる成長実験からファセットが観察されるという Higashino らの結果と矛盾が生じ、Shangguan のモデルではファセット的凝固は説明できない。つまり温度場を変えることなくファセットを維持することは不可能と言わざるを得なくなる。さらには溶質を添加した場合においても温度場の変化を無視できないことになる。

代表研究者が推測するブレークダウンのメカニズムは以下の通り。

- 1) 結晶化に伴う濃度分布不均一のみならず潜熱放出は、成長界面前方に組成的過冷却領域を生み出し、界面形態安定性に影響を与える。
- 2) いったん界面形態が局所的に不安定化するとその箇所を中心に新たなセル境界の生成を誘起し、凸部が大きくなってセル数が増える“ブレークダウン”をもたらす。不安定化はカイネティクス過冷度 ΔT_K が最大となる箇所が発生するだろう。

しかし地上においては、固液界面近傍での凝固に伴う潜熱の放出による温度場の不均一分布、そして濃度場の不均一分布は密度差対流の駆動力となる。特に、有機物質の融液の殆どは高シュミット数、高プラントル数であるために、濃度と温度の分布は対流の影響を容易に受ける。そのため、カイネティクス過冷度 ΔT_K が最大となる箇所の特定すら地上では困難であることは言うまでもない。従って、現象の解明、理論構築とその検証には液相中の温度・溶質濃度分布が拡

散現象により記述できる条件において凝固実験を行う必要がある。

3) 実験手法

3.1. 実験の概略

混合物質であるザロール/ ϵ -ブチルアルコール合金の結晶成長過程のその場観察実験を行う。本実験で中心となる実験装置は溶液結晶化観察装置(SCOF)であり、それはマッハツェンダー型干渉顕微鏡と振幅変調顕微鏡を搭載している(図 3-2)。温度・濃度分布は前者、固液界面形状の変化は後者により観察し、それぞれ SCOF に内蔵されたハードディスクに記録される。

本実験では試料を微小重力環境下で部分溶解した後一定温度勾配下で一方向凝固を行う。このためには、結晶成長を始める前に液相中の濃度を拡散のみにより均質化させるために数時間以上の一定温度での保持時間が必要である。また、結晶形態観察及び液相中濃度分布の観察にあたっては、複数のパラメータについて実験を行い系統的データを取得しなければならない。従って、問題の解決には長時間微小重力環境を実現する“きぼう”の利用が最適である。

試料セルは石英ガラス製で、その両端の温度を2つのペルチェ素子を介して PID 制御することにより結晶の成長・部分溶解を行う(図 3-3a)。そして試料セル内に配置された2対のシース型微細熱電対を用いて試料内の温度計測を行う。そのセル内に試料としてザロールに ϵ -ブチルアルコールを数 mol% 添加した融液を注入した。濃度調整しながら複数の試料セルの底部に面方位が揃った種結晶を仕込んだ。この試料セル2つを内蔵した供試体カートリッジが SCOF に組み込まれた(図 3-3b)。

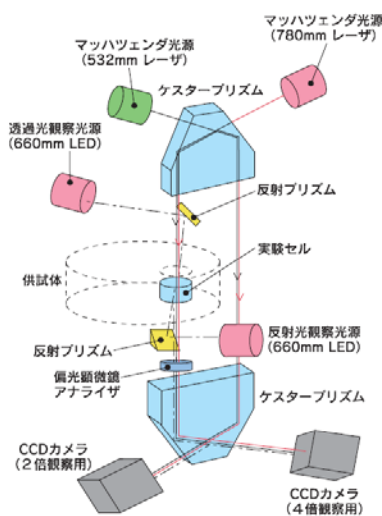


図3-2 SCOFの概念図

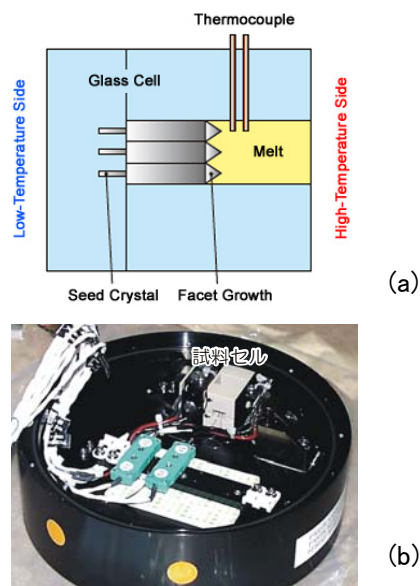


図3-3 試料セルの模式図 (a)および供試体カートリッジ (b)。

3.2. データ解析手法

2 波長干渉顕微鏡を用いた温度場・濃度場同時計測による固液界面近傍の融液中の濃度、温度分布の算出方法は以下の通りである。算出方法の概念図を図 3-4 に示す。

1) 測定条件における液相の濃度 C 、温度 T 、波長 λ_1 、波長 λ_2 での屈折率 $n_1(T, C)$ 、 $n_2(T, C)$ 、そしてそれらの屈折率の濃度、温度に対する微係数

$$\alpha_1 = \left(\frac{\partial n_1}{\partial C} \right)_T, \alpha_2 = \left(\frac{\partial n_2}{\partial C} \right)_T, \beta_1 = \left(\frac{\partial n_1}{\partial T} \right)_C, \beta_2 = \left(\frac{\partial n_2}{\partial T} \right)_C, \quad (3-2)$$

を凝固実験前に予め求めておく。ここで添え字 1、2 は波長 λ_1 、波長 λ_2 に対応する。

2) 凝固開始時の液相中の濃度および温度分布を次の手順で求める。試料セル中の2本の熱電対先端の位置が固液界面を挟む配置となるように界面位置を設定、つまり試料セル両端の温度を設定する。十分な濃度の均質化時間の経過後は、融液濃度は均一であり融液中の屈折率勾配は温度勾配にのみ対応するから、2本の熱電対先端位置($x_{\text{ref}}, y_{\text{ref}}$)での温度と液相の干渉縞像、そして式(1)から液相中の初期温度分布 $T_0(x, y)$ を求める。また、界面温度およびザロール／t-ブチルアルコールの平衡状態図から初期濃度 C_0 を求める。

3) 一定速度で試料セルの両端を冷却し、一定凝固速度で一方向凝固を行う。時間の経過とともに液相中に配置された熱電対の先端位置($x_{\text{ref}}, y_{\text{ref}}$)近傍の温度、濃度が変化するため、以下の式から($x_{\text{ref}}, y_{\text{ref}}$)での濃度、温度の時間変化 $\delta\alpha_{x_{\text{ref}}, y_{\text{ref}}}(t)$ 、 $\delta\pi_{x_{\text{ref}}, y_{\text{ref}}}(t)$ を求める。

$$\begin{pmatrix} \delta C_{\text{ref}} \\ \delta T_{\text{ref}} \end{pmatrix} = \frac{1}{\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1} \begin{pmatrix} \beta_2 & -\beta_1 \\ -\alpha_2 & \alpha_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta n_1 \\ \delta n_2 \end{pmatrix}, \quad (3-3)$$

5) 時刻 t での波長 λ_1 、波長 λ_2 に対する干渉縞像から、($x_{\text{ref}}, y_{\text{ref}}$)での値を基準とした相対的な屈折率分布 $\Delta n_1(x, y, t)$ 、 $\Delta n_2(x, y, t)$ を得ることができる。従って、($x_{\text{ref}}, y_{\text{ref}}$)を基準とした相対的な濃度分布 $\Delta\alpha(x, y, t)$ および温度分布 $\Delta\pi(x, y, t)$ は式(2)と同じ形の以下の式により求めることができる。

$$\begin{pmatrix} \Delta C \\ \Delta T \end{pmatrix} = \frac{1}{\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1} \begin{pmatrix} \beta_2 & -\beta_1 \\ -\alpha_2 & \alpha_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta n_1 \\ \Delta n_2 \end{pmatrix}, \quad (3-4)$$

6) 従って、最終的に濃度分布 $\alpha(x, y, t)$ 、温度分布 $\pi(x, y, t)$ は以下の式で求めることができる。

$$\alpha(x, y, t) = C_0 + \delta\alpha_{x_{\text{ref}}, y_{\text{ref}}}(t) + \Delta\alpha(x, y, t), \quad (3-5a)$$

$$\pi(x, y, t) = T_0(x, y) + \delta\pi_{x_{\text{ref}}, y_{\text{ref}}}(t) + \Delta\pi(x, y, t), \quad (3-5b)$$

7) 相対的な屈折率分布の具体的な計測法は以下の通りである。異なる波長 λ_1 、波長 λ_2 に対する干渉縞の画像を同時に取得し、それぞれ画像記録媒体に保存しておく。そして、同じ時刻での干渉縞画像を取り出して最大輝度部分と最低輝度部分の輝度を規格化し、コンピュータ上で輝度分布を位相分布に、そして位相分布を屈折率の相対値の分布に変換する。

成長初期の結晶には底部の穴間隔とほぼ同じセル間隔を有するファセット的セル状界面が現れる。このセル間隔は人為的に与えたものであるから、もし凝固条件が界面形態の安定化をもたらすのであればセル同士が合体してセル間隔が時間とともに広がり、また不安定化をもたらすのであればブレイクダウンが発生してセル境界の間隔が狭くなる。

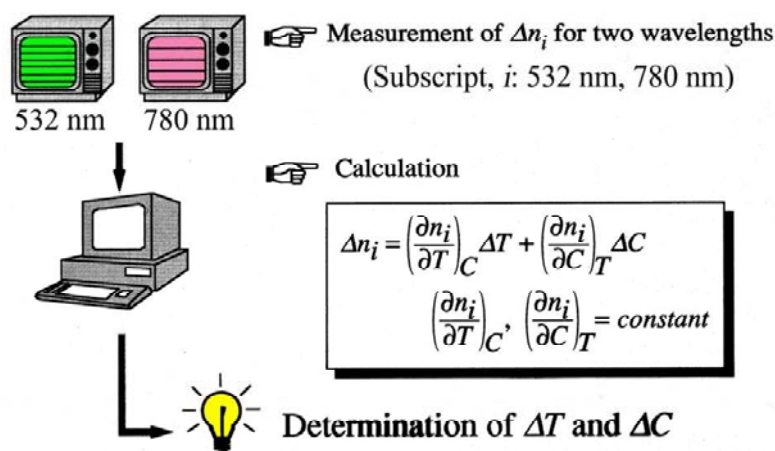


図3-4 相対的な濃度分布 ΔC および温度分布 ΔT 算出方法の概念図

4. 宇宙実験計画の流れ



全体計画

本研究テーマは栗林一彦教授(元 ISAS)がテーマ提案者であり、1993 年に JEM の一次選定テーマとして選ばれた。その後、2002 年打ち上げ予定の STS-R2 シャトルミッションに SCOF (EM)を改修して打ち上げ、宇宙実験を行うことが決定された。しかし 2004 年には STS-R2 ミッション実施の実現性が極めて低くなり、元来想定していた JEM 利用による長時間微小重力実験の実施を目指すこととなった。これらの紆余曲折の後に本テーマが稲富に引き継がれた

表 4-1 に全体的な宇宙実験計画を示す。

2009 年 4 月～6 月にフライト実験 40 回を実施した。しかし、解析の結果、レーザー光源と供試体の間の光路、レーザー光源からの参照光光路に冷却気流が通るために干渉縞の不規則な揺れが発生すること、そしてその揺れのために温度・濃度分布の分離が不可能なことが判明した。上記光路に冷却気流が通らないようにする光路カバーを 2010 年 7 月にプログレス補給船で打ち上げ、8 月～10 月に再実験 20 回を実施した。

表 4-1 宇宙実験計画

	H18年度 (2006年度)	H19年度 (2007年度)	H20年度 (2008年度)	H21年度 (2009年度)	H22年度 (2010年度)
Facet			32P 		38P 
	供試体開発、製造、試験				
	シーケンス検討、運用検討、適合性確認等			フライト 実験	飛行後 解析
					フライト 実験
					飛行後 解析

実験準備

1) 物性値の取得

試料として化学的に安定な透明有機物質であるザロールと *t*-ブチルアルコールの混合物を用いた。DSC によりザロールと *t*-ブチルアルコールの 2 元系平衡状態図を決定した(図 4-1)。ザロールは市販特級試薬を 10 回、帯熔融精製したものを用いた。

液相中の温度・濃度分布を高精度で計測するためには、屈折率の温度及び濃度依存性の高精度データを取得する必要がある。波長 532 nm、780 nm に対するザロール/*t*-ブチルアルコール融液の屈折率を研究室の 2 波長干渉計を用いて測定した。ザロールおよび *t*-ブタノールのその他の物性値は他の研究者が求めた値を用いた。

$$\left(\frac{\partial n_1}{\partial T}\right)_C = -3.70 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}, \left(\frac{\partial n_1}{\partial C}\right)_T = -1.13 \times 10^{-4} \text{ mol}\%^{-1} \text{ for } 532\text{nm} \quad (4-1a)$$

$$\left(\frac{\partial n_2}{\partial T}\right)_C = -3.55 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}, \left(\frac{\partial n_2}{\partial C}\right)_T = -1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}\%^{-1} \text{ for } 780\text{nm} \quad (4-1b)$$

図 4-2 は超音波粘度計により求めたザロールと *t*-ブチルアルコールの粘度の温度依存性である。この結果をブタノール濃度 $C(\text{mol}\%)$ のザロール融液の粘度 η_{BS} を以下の式で近似した。

$$\eta_{BS}(T, C) = \frac{C}{100} \eta_B(T) + \left(1 - \frac{C}{100}\right) \eta_S(T) \quad (4-2)$$

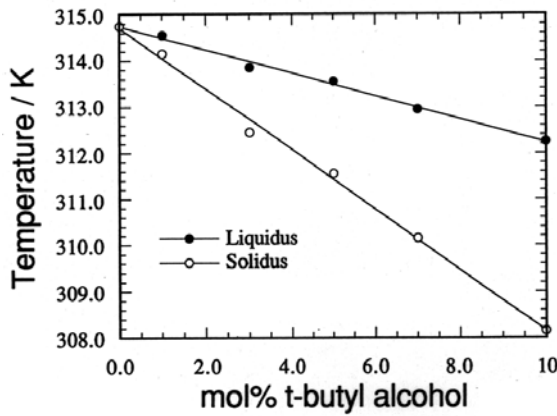


図 4-1 ザロール／*t*-ブチルアルコールの 2 元系平衡状態図

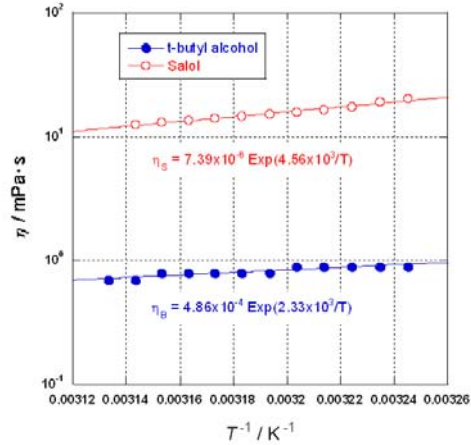


図 4-2 ザロールおよび *t*-ブチルアルコールの粘度 η の温度依存性

2) 地上予備試験

2.1 純ザロールを用いた実験

本実験の結果は tip splitting 現象を伴っていなかった。そして純、物質の界面不安定化の駆動力は界面凹部に生じた逆転した温度勾配であり、Shangguan らが唱えたような界面移動に伴って排出された溶質の堆積に起因する界面温度の低下ではないことを明らかにした。

図 4-3 に界面温度勾配の時間変化を示す。固液界面前方の液相中の温度勾配は凝固速度が遅いときは正であるが、速い場合は凝固潜熱の放出の影響が系の外部から与えた温度勾配を上回り、負となることを確認した。また界面温度は、凝固速度が遅いときはファセット凸部が凹部よりも高いが、凝固速度が速くなるにつれファセット凸部と凹部での値の差が小さくなる傾向にあることを示した。

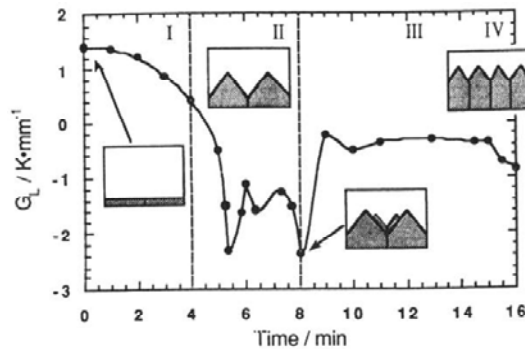


図 4-3 純ザロールのファセット的セル状凝固時の界面温度勾配の時間変化

2.2 ザロール／*t*-ブチルアルコール系を用いた実験

ザロール／*t*-ブチルアルコールにおけるブレイクダウンの発生時間が、同じ温度制御条件での純ザロールの場合と比較して明らかに早いことを見出した。これは、この系において、純ザロールの場合にも観察された負の転温度勾配に加えて、凝固に伴う濃度勾配の発生も界面不安定化

の駆動力となっており、純ザロールの場合に比べて不安定化が促進されたと推測される。また、ブレークダウンはファセット斜面中腹部から凹部にかけた領域で生じた。そして地上実験ではセル凹部からセル凸部へと向かう界面に沿った対流が発生し、かつブレークダウン時の界面形状変化の再現性に乏しかった。図 4-4 に地上でのその場観察実験例を示す。

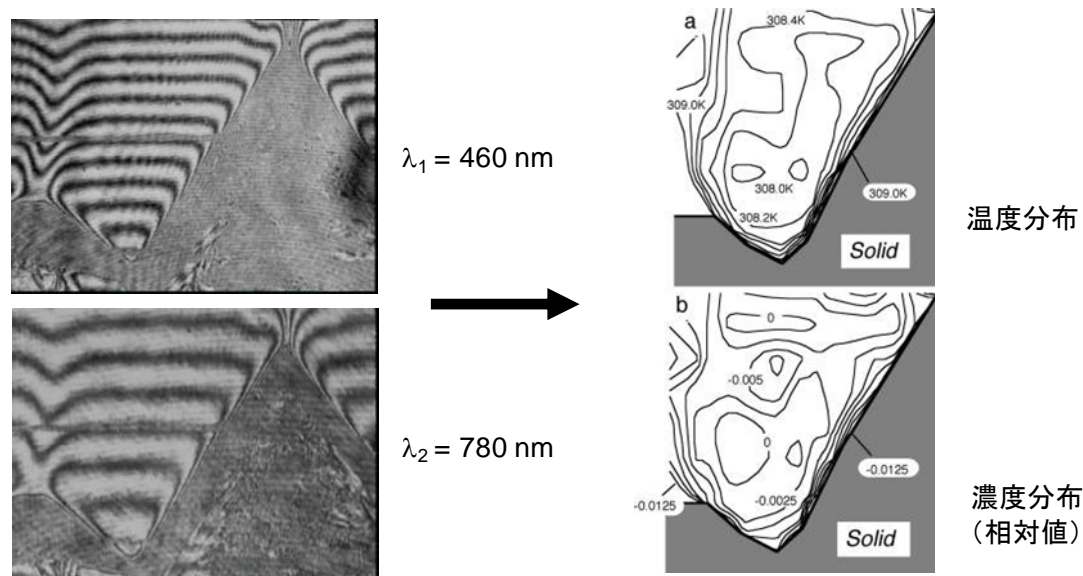


図 4-4 ザロール／t-ブチルアルコール系を用いた地上での観察実験例

3) 供試体試験

1) 機能試験、2) 振動試験、3) 機能確認試験(振動試験後の機能試験)、4) インターフェイス試験、5) 結晶観察試験を実施し、供試体の所定の機能が確認された。その結果、本供試体では温度勾配: 7~15K/cm、冷却速度: 0.05, 0.2, 1, 2 °C/min での実験が可能なることを示した。

4) フライト用試料の準備

4 つの試料セルについて試料充填/種結晶仕込み作業を実施して、結晶面方位やセル間隔等が良好な種結晶が仕込まれた2つの試料セルをフライト実験用セルとして用いた。他の2つはバックアップ用また地上における地上参照実験などの各種試験に供することとした。

射場作業

特になし。

軌道上実験運用

1) 結晶成長条件

予め面方位の揃った複数の種結晶を試料セルの底部に配置してものを出発試料とした。結晶成長手順は以下の通り。試料温度の制御プロファイルの概略を図 4-5 に示す。

- 1) 試料セルを室温から昇温して、温度勾配を与えた状態でセル内の結晶を一部溶融した。この溶融後の界面位置は種結晶より前方とした。
- 2) ほぼ平坦な界面を得るためにいったん温度を下げた後、試料セル中の 2 本の熱電対先端の位置が固液界面を挟む配置となるように界面位置を設定、つまり試料セル両端の温度を設定した。その際、固液界面および熱電対が観察視野内に収まるようにする。その温度で数時

間保持して、界面形状が平坦となりかつ液相内の濃度分布が均一となるようにした。

- 3) 温度勾配を維持したまま所定の冷却速度で凝固を開始した。
- 4) 試料を室温まで戻して全て固化させた。

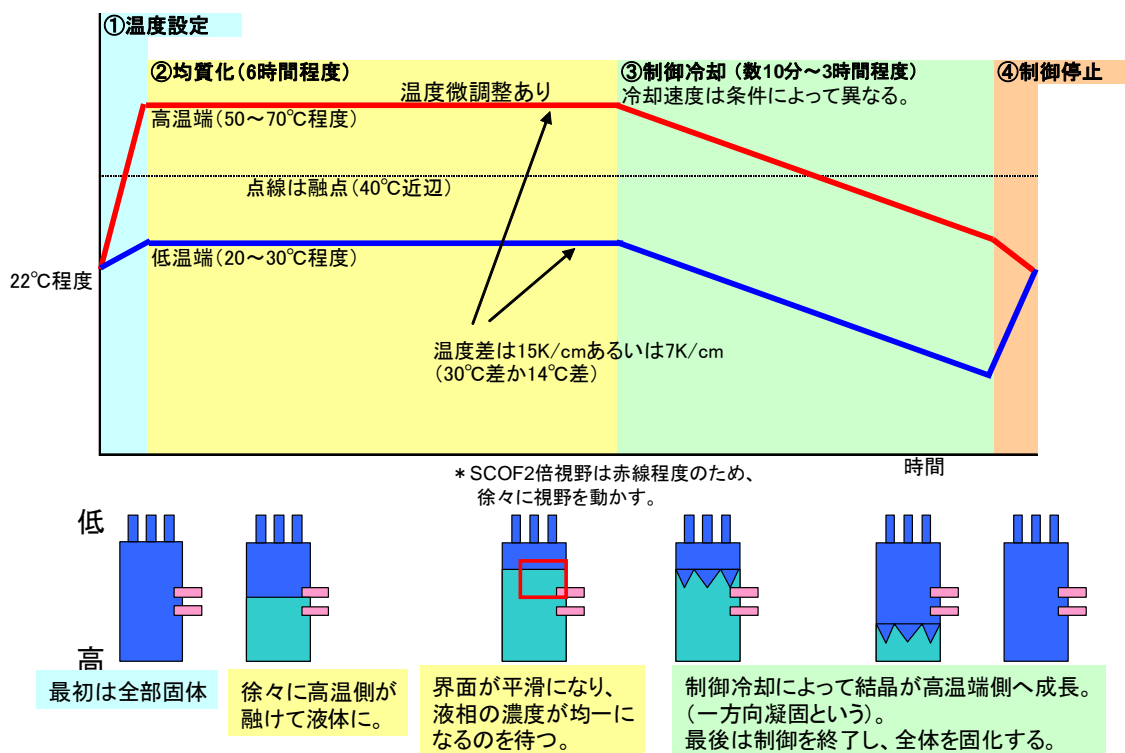


図 4-5 温度プロファイル

表 4-3 に結晶成長のパラメータを示す。結晶成長のパラメータは、異なる *t*-ブチルアルコールの初期濃度 2 条件、初期セル両端温度 2 条件、冷却速度 5 条件、の計 20 条件とした。潜熱効果の寄与を調べることに適した 5 種類の冷却速度を設定した。温度勾配に関しては、高温端温度の上限値、低温端温度の下限値、結露の影響を考慮して決定された。試料セルの交換はクーレー作業を要した。

表 4-3 軌道上実験での結晶成長条件

セル	ブタノール濃度 (mol%)	温度勾配 (K/cm)	冷却速度 (K/min)	セル	ブタノール濃度 (mol%)	温度勾配 (K/cm)	冷却速度 (K/min)
1	4	7	2	2	8	7	2
			1				1
			0.5				0.5
			0.2				0.2
			0.05				0.05
		15	2			15	2
			1				1
			0.5				0.5
			0.2				0.2
			0.05				0.05

2) その場観察

2 波長干渉計画像(光源波長:780nm、532nm)および振幅変調顕微鏡画像を順次 3 秒間隔で周期的に切り替えた。画像の倍率は 2 倍および 4 倍である。それらを同時に使うことで、熱電対を含む広い視野での観察および局所的な観察を行った。フォーカス調整により干渉縞が不明瞭になる可能性があるために、振幅画像の鮮明化よりも干渉縞画像取得を優先してフォーカスを調整した。結晶化の進行に伴い、視野の移動が必要になるので、リアルタイムでのダウンリンク画像を見ながら、視野移動のコマンドを打った。その際、2倍系の観察視野の中に熱電対先端が少なくとも1つ以上入るようにした。2波長でほぼ同時に計測するために、532nm と 780nm の画像の切り替わり直前・直後を画像処理した。

倍率 2 倍系および 4 倍系の画像は、共に冷却開始前から終了まで連続記録するよう努めたが、実験時間が長い場合は複数の AOS、LOS を跨いだ。そのため、AOS 時の画像データはリアルタイムでダウンリンク、LOS 時は“きぼう”内の画像処理装置に記録されたデータを実験後にダウンリンクした。

3) 不具合対策

3.1 AOS/LOS での画像データの時刻ずれ

2009 年度 FACET 実験では、AOS 時と LOS 時に取得した画像データの間の記録時刻にずれがある不具合が見つかった。そこで、AOS と LOS で取得した画像の一部が重複するようにデータを取得して、実験終了後に同一であるはずの画像同士を見つけ出し時刻のずれを補正するソフトウェアを代表研究者が新たに開発し、2010 年度 FACET 実験でも活用した。

3.2 干渉縞の非周期振動

2009 年度実運用を実施した FACET 実験において干渉縞の揺れが確認された。実運用中においては、周期的な振動と判断したため実験を継続したが、取得された画像を解析したところ振動は非周期的であり、実験データ解析が極めて困難と判断された。その後に干渉縞の非周期振動は FACET セル内の問題ではなく、光学観察装置である SCOF 内部の冷却気流が原因である可能性が極めて高いことが明らかになった。そのため、試料光/参照光共に光路を覆うことが出来る光路カバーを作製して打ち上げ、SCOF に取り付けて FACET の再実験を行った。この干渉縞の揺れの解析のために研究代表者は解析ソフトウェアを新たに開発した。図 4-6 に光路カバー取り付け前後での干渉縞の揺れの解析結果を示す。図中の各グラフでの色の違いは時間の違いを表す。光路カバーなしでは大きかった輝度の変動が、光路カバー取り付け後に劇的に低減されたことが分かる。

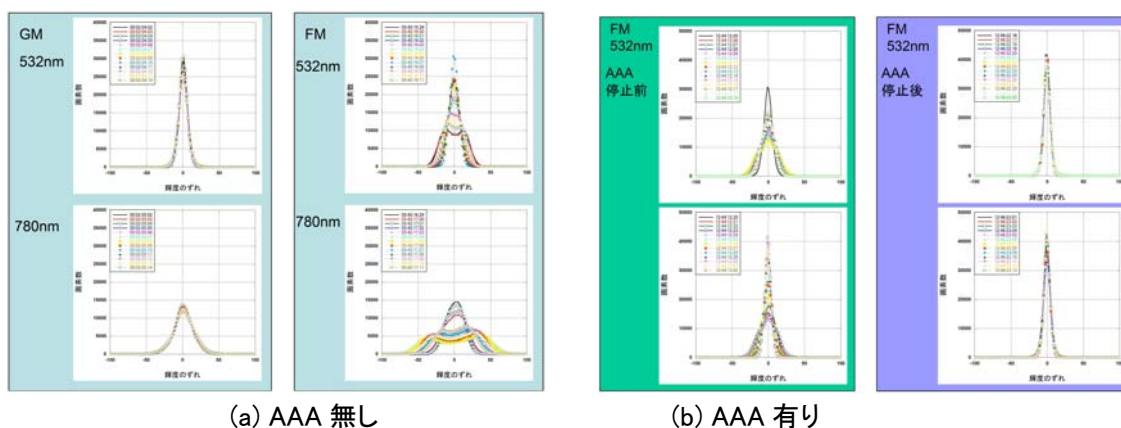


図 4-6 光路カバー有無による干渉縞輝度分布の違い。ここで用いた略号は、AAA: 冷却気流、GM: SCOF 地上モデル、FM: SCOF フライトモデル。

実験後解析

1) データの収集、整理

データの収集、整理は以下の手順となる。

光学系は光学倍率が2倍系と4倍系の二種類あり、それぞれ同時観察が可能である。結晶成長および拡散実験に要した時間は合計約 63 時間であった。画像データは1秒間で約 30 フレームなので、全部で $226,000 \times 30 = 6,780,000$ フレームとなる。1 画面(720×480 ピクセル)当たりのファイル容量は約 1M バイトなので、合計約 7 テラバイトが1つの光学系で記録されたデータ量である。

表 4-4 に、解析準備のために実施したデータの前処理の一覧を示す。2倍系のデータに対して1～5までは順次処理を行い、6～10は最大5台の PC を使って並行処理をした。4倍系データは未処理。なお、処理 No. 1については古川テーマでも使われたソフトウェアを、6および7、8の一部では市販ソフトウェアを使った。一方、2～5、9および7、8での一部の処理については、市販ソフトウェアでは処理が出来ないために代表研究者が短いソフトウェア群を新たに開発した。1 本当たりの開発期間は平均1週間を要した。

表 4-4 データの前処理

処理 No.	項目	平均処理速度	1 日あたりの所要時間/hr	週当たりの作業日数	処理 PC の使用台数	所要月数	進行状況
1	MPEG-2 ファイルから静止画の切り出し	10 フレーム/秒	6	4	2	1.0	完了
2	重複画像、不良画像の排除	AOS/LOS 当たり 3 時間	6	4	3	1.6	完了
3	テレメータデータの結合・変換	AOS/LOS 当たり 0.2 時間	24	1	1	0.1	完了
4	AOS/LOS での画像データの時間整合処理	AOS/LOS 当たり 3 時間	6	4	3	1.6	完了
5	532nm、780nm、振幅変調それぞれの画像データの分類	10 フレーム/秒	6	4	2	1.0	完了
6	界面位置の抽出	1 フレーム/秒	14	5	3	2.3	完了
7	干渉縞の2値化、細線化処理(1)	0.5 フレーム/秒	14	5	5	2.7	完了
8	干渉縞の2値化、細線化処理(2)	0.5 フレーム/秒	14	5	5	2.7	処理中、7、9との並行作業
9	目視による不良画像の排除(全フレームの約 1%)	不良フレーム 1 枚につき 1 分	2	5	2	7.1	処理中、6、7、8、9との並行作業
10	データのバックアップ	20MB/秒	8	5	2	0.4	処理中
合計						20.5	ヶ月

2) データの解析

図 4-7 に画像データ、アナログデータの解析フローを示す。1) で得られた画像データや温度などアナログデータを元に、固液界面近傍での濃度・温度分布および界面形態変化を算出し、カイネティクス過冷却度と成長速度の関係など求めた。

代表研究者が以前に求めた屈折率の温度・濃度依存性の値では、宇宙実験で得た画像データからの濃度・温度分布の算出結果にばらつきが大きいかつ矛盾が生じたので、2011 年 1 月～5 月の間、研究室の2波長干渉計を用いて改めて値を求めた。

取得した干渉縞画像に対して、当初は空間キャリア法を用いて解析したが、固液界面近傍での干渉縞の湾曲が大きい場合に位相分布へ適切に変換出来なかったため、2011 年春以降は細線化法により位相分布を求めた。その代わり、手作業による解析の作業時間が大幅に増加した。一方、従来の干渉縞解析では黒ないし白い縞のみを処理することが多いが、本研究では得られるデータ数を増やすために、干渉縞像のコントラストを反転させて白い縞も細線化処理して白・黒の縞を両方解析に使う工夫をしている。

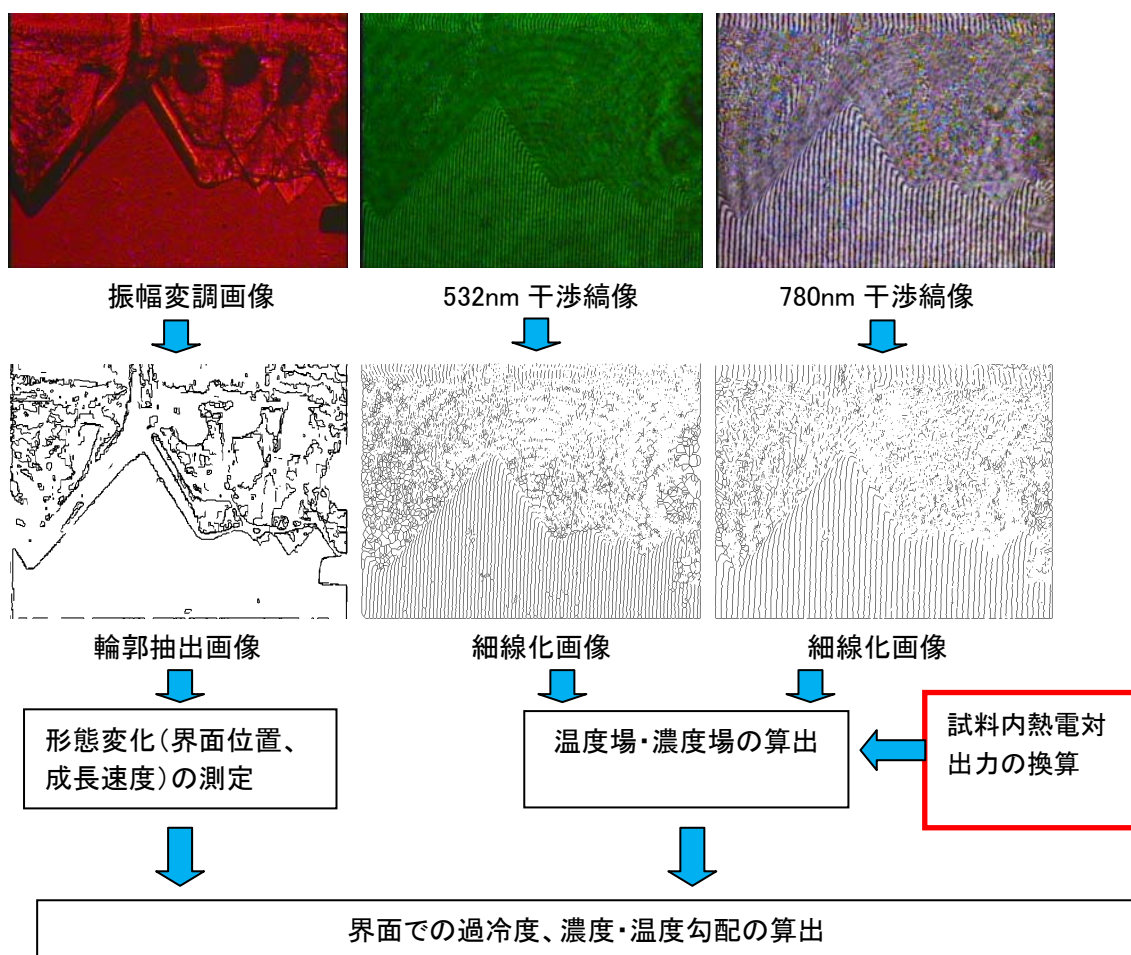


図 4-7 画像データ、アナログデータの解析フロー

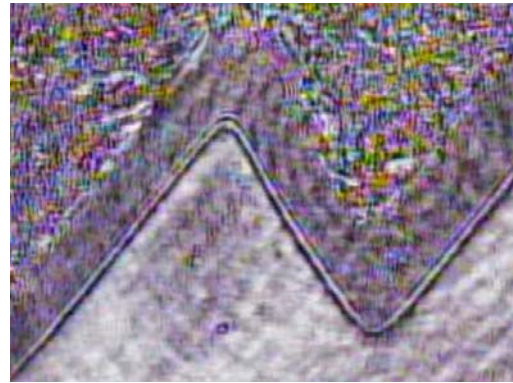
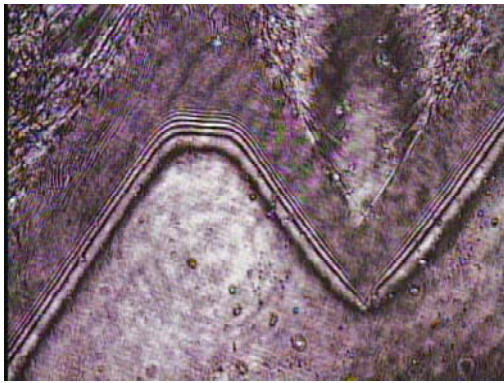
5. 実験によって得られた成果

1) 実験結果の分析により明らかになったこと

- ・ 2波長干渉計を使って、 $100\mu\text{m}$ 以下の固液界面ごく近傍でも、 0.1K 、 0.1mol\% 以下という高い分解能で温度、濃度分布を同時に求めることに初めて成功した。
- ・ 2成分系のファセット成長にて、カイネティクス過冷度と成長速度の関係を初めて求めた。
- ・ Shangguan らの提唱したモデルや代表研究者らが行った地上実験結果と異なり、微小重力環境で界面の不安定化が起こるのは、セル先端ないし中腹～凹部と限定されるものではなく、むしろカイネティクス過冷度が最大の箇所であることを示した。そして不安定化後に、セル境界での溶質の濃化のために成長速度が低下してブレイクダウンに至ることが示された。

以下、現在も進めている解析の途中経過を記す。

図 5-1 は、融液中の等屈折率分布を表すよう干渉縞を調整して得られた画像である。冷却速度が 4 倍違うので成長速度も同程度の違いがあるが、界面近傍での干渉縞は両者ともほぼ界面に平行となっている。融液中の屈折率は前述のように温度、濃度依存性があるので、等屈折線が等濃度線ないし等温度線にそのまま対応する訳ではないが、界面前方に濃度、温度の薄い境界層が形成されているであろうことが分かる。



(a) 冷却速度 0.5K/min 、温度勾配 7K/mm

(b) 冷却速度 2K/min 、温度勾配 7K/mm

図 5-1 光源波長 780nm で観察した等屈折率分布像。各画像の横幅は実寸法 1.6mm に相当。

解析例として t -ブタノール濃度 4mol\% 、冷却速度 1K/min 、温度勾配 15K/mm の条件での結果を示す。成長と共に (112) 面が発達した。図 5-2 は計測領域、界面前方の温度分布、濃度分布を示す。潜熱の影響で界面前方 $100\mu\text{m}$ ぐらいまで温度勾配が負となり、また同程度の厚さの濃度境界層が形成されている。セル先端近傍と凹部の間に 0.5°C 程度の温度差があることが分かる。界面での濃度、温度が分かるので、カイネティクス過冷度 $\Delta T_k = (T_M - T_i) - mC_i$ を算出でき、また振幅変調画像から輪郭抽出すれば成長速度が測れる。図 5-3 にカイネティクス過冷度と成長速度の関係を示す。このように測定することが困難であった濃度分布、温度分布の同時精密測定が 2 波長干渉法と微小重力環境利用の併用によって可能であることが確認された。

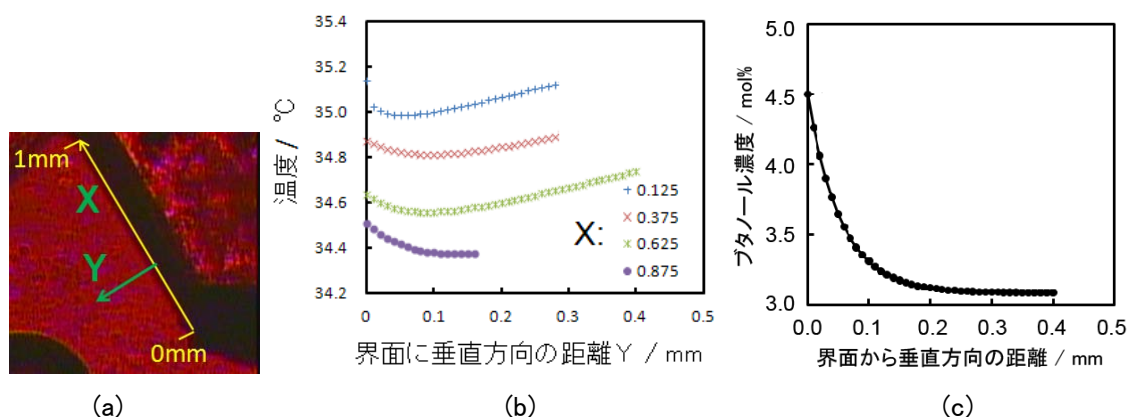


図 5-2 温度勾配 15K/cm、冷却速度 1K/min の成長条件での(a) 測定領域、(b) 界面から垂直方向の温度分布、(c) 同方向、X = 0.625 mm での濃度分布。

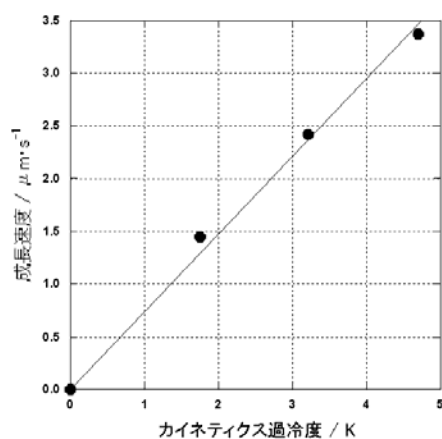


図 5-3 カイネティクス過冷度と成長速度の関係

図 5-4 に、外部温度勾配 15K/mm の条件で計測した、ブレークダウン直前の界面に沿ったカイネティクス過冷度の分布を示す。この温度勾配条件の中でブレークダウンが観察されたのは、カイネティクス過冷度が $\Delta T_K = 4.4\text{K}$ (冷却速度 1K/min の場合)、 $\Delta T_K = 6.0\text{K}$ (冷却速度 2K/min の場合) の箇所であった。この結果は、セル先端でカイネティクス過冷度 $\Delta T_K = 0$ となり tip splitting が生じるとする Shangguan のモデルとは異なり、図 5-4(a) では先端に近い箇所でブレークダウンするものの、むしろそこはカイネティクス過冷度が最大となっている。その一方で、図 5-4(b) は先端ではなく凹部近くでブレークダウンが起こっている例だが、やはりこの箇所も最大カイネティクス過冷度となっている。

Shangguan モデルのように温度勾配を正とすると、濃度勾配とのバランスによって組成的過冷領域の有無が決まる。つまり、分裂の有無は温度勾配の絶対値に左右されることになる。しかし、大きな凝固潜熱の放出によって温度勾配が負になる場合、その絶対値にかかわらず界面前方に組成的過冷が生じているので界面上のどこでもセル分裂の必要条件は満たされていると考えられる。何故上記の箇所で ΔT_K が最大となるのかは今後の検討課題ではあるが、 ΔT_K が最大の箇所では界面に垂直方向の成長速度が面内で最も速く、その結果放出される凝固潜熱によって温度勾配が他よりも大きな負の値となりかつ濃度勾配が急峻になる。そのため、他の箇所に比べ界面前方に大きな組成的過冷領域が出来るため優先的に不安定化が起こりやすくなると考えてよいだろう。

ブレイクダウン直後の界面の濃度分布はどうなるのだろうか？図 5-5 に外部温度勾配 15K/mm、冷却速度 1K/min の条件下、ブレイクダウン直後の *t*-ブタノールの濃度分布を示す。測定方向は界面に沿っている。図中の矢印の箇所がブレイクダウン直後に現れた凹部に対応し、溶質濃度が周囲に比べて若干高くなっていることが分かる。その後も溶質の濃化が進むために周囲よりも融点が下がって成長速度が遅くなり、結果としてより深い凹部が形成されブレイクダウンが一旦完了すると思われる。

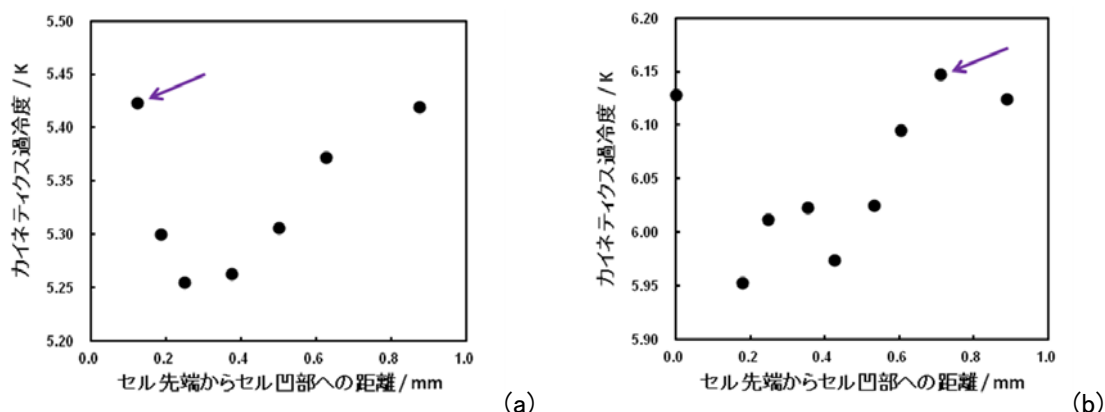


図 5-4 外部温度勾配 15K/mm でのブレイクダウン直前のカイネティクス過冷度の分布。
(a) 冷却速度 1K/min、(b) 冷却速度 2K/min。いずれも矢印の位置でセルが分裂した。

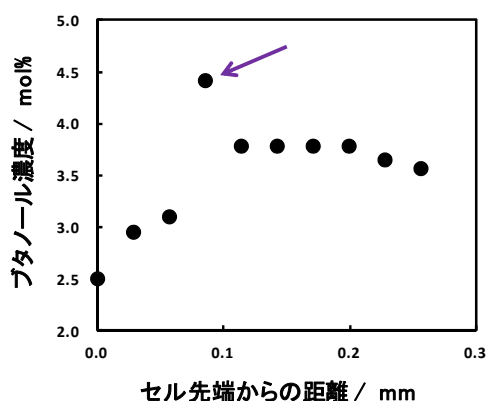


図 5-5 外部温度勾配 15K/mm、冷却速度 1K/min でのブレイクダウン直後の *t*-ブタノール濃度分布

さて、後述する数値シミュレーションでは精度の高い物性値が求められるが、その中でも特に地上では対流の影響が大きいため得ることが難しい値の 1 つとして、ザロール中の *t*-ブタノールの拡散係数が挙げられる。そこで、(1) その場観察により固液界面近傍での濃度勾配、界面の移動速度を同時に求められる、(2) 本試料の溶融時には界面形状がほぼ平坦である、点に注目して、ザロール中の *t*-ブタノールの拡散係数を試算した。

固液界面での物質流速 j の保存則は以下の通りである。

$$j = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = (k-1)C_L V \quad (5-1)$$

ここで D : 拡散係数、 x : 距離、 k : 平衡分配係数、 C_L : 界面濃度、 V : 界面の移動速度。

k は図 4-1 から、濃度勾配その他はその場観察から得られるから、 D を求めることが出来る。そこで、成長速度が速いために比較的短時間で終了すると思われる成長実験の前の温度保持時間の間に、0.1、

0.5 または 1°C だけ階段関数的に試料両端の温度を上げて、試料を僅かに部分熔融させた。その結果、式(5-1)から計算して得た拡散係数は $1.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度となった。

2) 結晶成長のモデル化

有限要素法による試料中の熱輸送およびフェーズフィールド法による結晶成長過程に関する数値シミュレーションを実施し、FACET 実験と数値シミュレーションの結果との比較・検討を行った。

1) 図 5-6 に、有限要素法に基づいた数値シミュレーションにより求めた、試料セル形状を考慮した定常成長での温度分布を示す。固液界面近傍での固相側温度 T_S 、液相側温度 T_L 、凝固潜熱 Q 、成長速度 R 、固相の熱伝導率 k_S 、液相の熱伝導率 k_L 、界面での単位法線ベクトル \mathbf{n} とすると、界面での熱流束の保存則は式(5-1)で記述される。

$$k_S \nabla T_S \cdot \mathbf{n} - k_L \nabla T_L \cdot \mathbf{n} = QR \quad (5-2)$$

外部から与えた温度勾配が小さく冷却速度が大きい場合成長速度が速い。その結果潜熱の放出による固液界面前方での温度勾配が正から負へと変化する。本宇宙実験で用いた容器は石英ガラス製で、ガラスと試料であるザロールの厚さはそれぞれ 7mm、1mm であった。この寸法の場合、ガラス外側表面での温度勾配は固液界面位置に関わらず高温端、低温端の温度差と周辺の空気温度で決まることが実験的に確認されている。試料セルの温度分布が 1 次元である定常成長では、温度が極値と成り得る箇所は潜熱の放出・吸収がある固液界面以外には有り得ない。何故なら融液内、結晶内に熱流束の湧き出し、吸い込みがないためである。しかし、本実験のように試料のみならず容器にも熱が伝わり外へと熱を逃がし得る場合は容器が熱を吸い込む役割を果たすので、図 5-6 に見られるように界面前方で温度勾配が距離と共に負から正へ逆転することもあり得る。結果として、本実験は潜熱が界面の温度勾配に与える影響が殆ど無視出来る場合から負の温度勾配を与える程影響を与える場合までをカバーしていることが分かる。

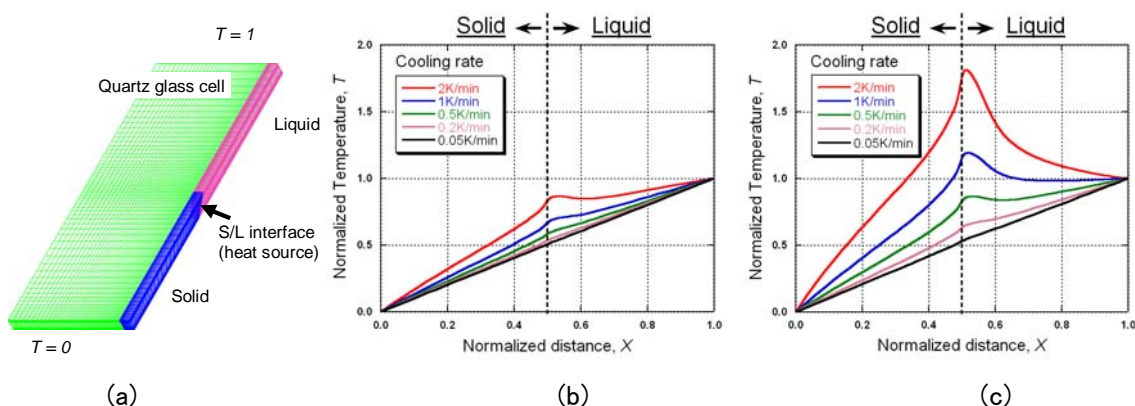


図 5-6 有限要素法により求めた成長方向の温度プロファイル。(a) 計算に用いたセルのモデル、(b) 温度勾配 $G_L = 15 \text{ K/cm}$ での試料内の温度プロファイル、(c) $G_L = 7 \text{ K/cm}$ での温度プロファイル。温度と距離はそれぞれ試料セル間の温度差、試料セルの長さで規格化されている。

2) J.C. Wang 博士(西北工業大学、中国)との共同研究により、フェーズフィールド法による数値シミュレーションを実施した[Wang10]。2009 年度は温度場のみを考慮したモデルに基づいた計算であったが、2010 年度は温度場、濃度場共に考慮したモデルを扱った。試料セルと計算領域の概略図を図 5-6 に、フェーズフィールド法における支配方程式などを以下に記す。

・濃度場の支配方程式

$$\frac{1+k}{2} \frac{\partial U}{\partial t} = \nabla \left(D \frac{1-\phi}{2} \nabla U \right) + \nabla \cdot \vec{j}_{at} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\phi [1 + (1-k)U]), \quad (5-3)$$

$$U = \frac{\left(\frac{2C/C_\infty}{1+k-(1-k)\phi} \right) - 1}{1-k} \quad (5-4)$$

・温度場の支配方程式

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \alpha \nabla^2 \Theta + \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial t}, \quad \Theta = (T - T_m) / (L / C_p) \quad (5-5)$$

・境界条件

$$T_{top} = T_{top}(t=0) - R_{cooling} t, \quad (5-6a)$$

$$T_{low} = T_{low}(t=0) - R_{cooling} t, \quad (5-6b)$$

$$T_b = G_T z + T_{low} \quad (5-6c)$$

ここで ϕ : フェーズフィールド変数、 Θ : 無次元化された温度、 α : 熱拡散率、 L : 凝固潜熱、 $R_{cooling}$: 冷却速度、 t : 時間、 C : 濃度、 D : 拡散係数、 k : 平衡分配係数、 G_T : 外部温度勾配。

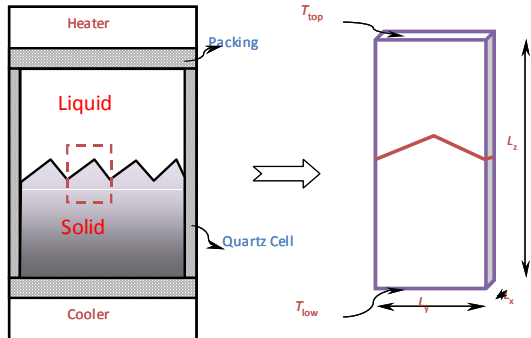


図 5-7 試料セルと計算領域の概略図

図 5-8 に計算結果を示す。ファセット成長界面を有する純物質の結晶成長においてセル状界面形態が形成されるための必要条件は界面前方に負の温度勾配が存在することであり、成長界面温度はほぼ等温であることが分かった。特にファセット界面を有する物質は凝固潜熱が大きく、冷却速度が大きければ界面前方での温度勾配が外から与えた温度勾配から大きくずれる。この潜熱効果の結果は有限要素法による計算結果、そして純ザロールを用いた地上での成長実験結果を定性的に良く説明している。ザロール／*t*-ブチルアルコール 2 成分系でのフェーズフィールドモデルに基づいた計算結果を図 5-9 に示す。この 2 成分系でセル状界面形態が形成されるための必要条件は、界面前方に組成的過冷却領域が存在することである。また成長界面ではほぼ等濃度、等温度であることが示されたが、これは図 5-1 の等屈折率分布像と定性的によく一致している。

しかしこれらの計算では表面張力の異方性は考慮したが、成長カイネティクスの異方性は考慮していない。より定量的な議論を進めるためには、有用な表面張力と成長カイネティクスに関する物性値を得る必要がある。また、計算機のリソースの観点では成長初期から終了まで本手法でシミュレートするのは現実的ではないので、界面の不安定化の前後を再現するのが良いだろう。

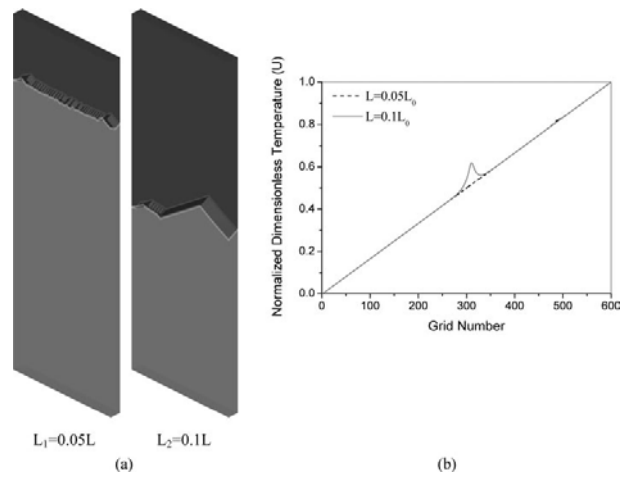
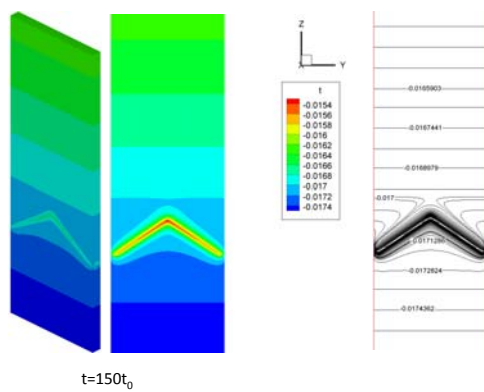
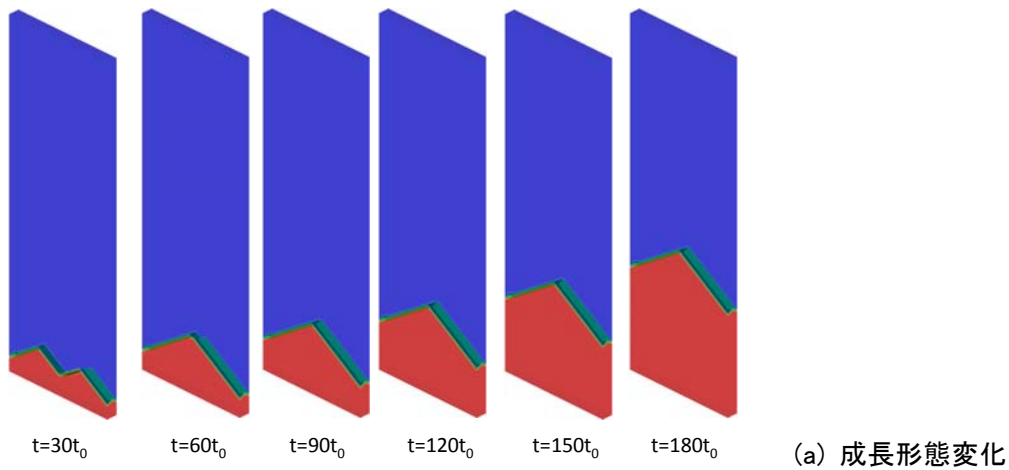
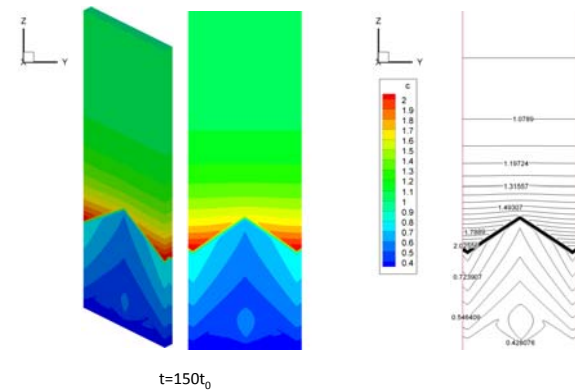


図 5-8 純ザロールの結晶成長における、潜熱の違いによる(a)成長形態変化、(b)成長方向の温度分布の違いの計算結果



(b) $t = 150 t_0$ における温度分布



(c) $t = 150 t_0$ における濃度分布

図 5-8 ザロール/*t*-ブチルアルコール 2 成分系での計算結果

6. 実験目的・目標に対する達成度、実験成果に対する国際的な水準等(自己分析)

- ・ 当初予定された実験条件での宇宙実験を全て実施出来た。
- ・ 実験後のこの1年間はその大半がデータの前処理に費やされたものの、その後データの解析が順調に進められている。
- ・ そもそも地上では対流の擾乱により界面ごく近傍での温度場・濃度場の高精度同時計測自体が極めて困難であり、“きぼう”の微小重力環境と干渉縞解析の併用によって世界で初めてその計測が達成されたと言える。
- ・ 2成分系のファセット成長にて、カインेटクス過冷度と成長速度の関係を初めて求めた。
- ・ 界面形状のブレイクダウン直前、直後の温度・濃度分布の計測により、界面形態の不安定化はカインेटクス過冷度が最大の箇所で発生し、直後の濃度の濃化により深い凹部が形成されることを明らかにした。
- ・ 有限要素法、フェーズフィールド法に基づいた数値シミュレーションの結果は、微小重力環境でのその場観察結果と定性的に良い一致を示した。
- ・ 本宇宙実験を通して得られた知見は、コンドリユール(隕石中の球状の粒子)の形成機構解明の研究へと繋がっている[Inatomi10]。

7. 今後の発展計画、展望など

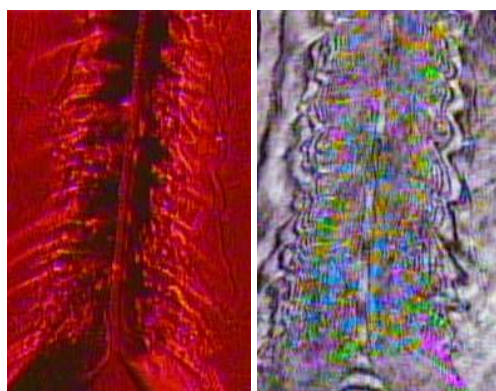
【ファセット実験について】

最終的にはファセット的セル状結晶成長過程を解明することを目指している。その為に以下の点を進める。

- ・ 2010 年度実施分の残りの実験条件の解析を進める。特に、光学倍率が4倍系画像の解析をほとんど行っていないので、同2倍系の解析と併せて進める。
- ・ 2009 年度実施分の解析を進め、2010 年度の結果と併せて再現性等の検討が必要である。特に2009 年度実験は等屈折率分布を表すよう干渉計を調整したので、2010 年度の結果と相補的な役割を果たすであろう。
- ・ 低い成長速度条件において、セル境界近傍で界面形状の不安定化が観察されており(図 6-1)、この定量的解析、解釈を行う必要がある。
- ・ フェーズフィールドモデルによる計算を進めるために、有用な表面張力と成長カインेटクスの値を得る必要がある。
- ・ Fabietti や Dey らが注目している応力分布と界面不安定性の関係について、2波長干渉法と偏光解析を組み合わせた地上実験をする必要がある[Dey93, Fabietti97]。
- ・ 試料の部分熔融時間を使って濃度分布から拡散係数を求めることを試みたが($1.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度)、実験条件によってばらつきが見られた。例えば温度勾配に留意してソーレ効果の寄与についても検討すべきと考えている。

【ファセット実験と関連した今後の展開について】

- ・ 有機物質のような低融点物質の他に、高融点であるシリケートなどを対象として高い過冷度と成長速度の関係を調べる。(図 6-2)。



(a) 振幅変調画像 (b) 干渉縞像

図 6-1 セル境界近傍で観察された界面形態の不安定化。各画像の横幅は実寸法 1mm に相当。

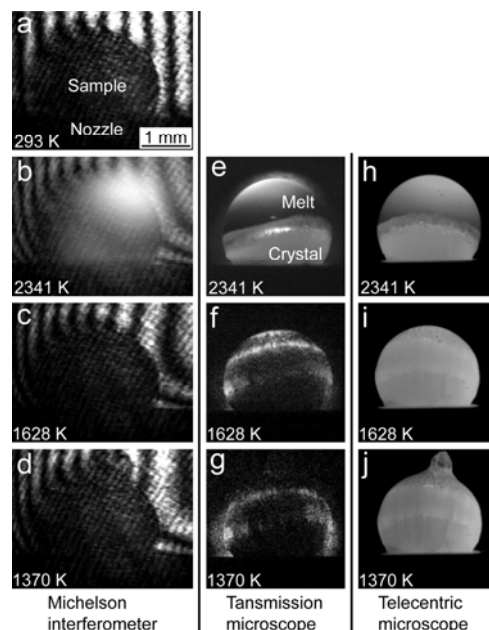


図 6-2 ガスジェット浮遊法と高温その場観察法を併用した、浮遊溶融シリケートの過冷却凝固実験。東北大学研究チームと共同研究を進めている世界で他に例を見ない研究手法である。[Inatomi10]

8. 見えてきた課題、対応案

(課題)

データの前処理、実験の解析からシミュレーションまで、すべての作業を代表研究者と修士学生1名、JAXA プロジェクト研究員1名で実施してきた。それでも1年程度で最新成果を発信し続けるためには、人的リソースがやや不足していたように感じる。

(対応策)

今後研究チームメンバーとして結晶成長分野で経験・知識の豊かな若手研究者を加えると、解析や議論をより活発に進めることが出来るだろう。

9. 論文、特許等 (2011 年 10 月末現在)

【学術論文, 国際会議プロシーディング】 計 28 編

- 1) Y. INATOMI, I. YOSHIKAZAKI, K. SAKATA, T. SHIMAOKA, T. SONE, T. TOMOBE, S. ADACHI, S. YODA, and Y. YOSHIMURA, "Investigation on Mechanism of Faceted Cellular Array Growth in International Space Station", *Proc. DIMAT2011* (2011) (accepted).
- 2) Jincheng WANG and Yuko INATOMI: "Three-dimensional Phase Field Modeling of the Faceted Cellular Growth", *ISIJ International* **50** (2010) pp. 1901-1907
- 3) Yuko Inatomi, Atul Srivastava, Hisao Satoh, Takao Maki, Katsuo Tsukamoto: "Real-time optical system for observing crystallization in levitated silicate melt droplets", *Review of Scientific Instruments* **81** (2010), pp. 073708-073712.
- 4) Atul Srivastava, Yuko Inatomi, Katsuo Tsukamoto Takao Maki, and Hitoshi Miura: "In situ visualization of crystallization inside high temperature silicate melts", *Journal of Applied Physics* **107** (2010) pp. 114907-114913.
- 5) Yuko Inatomi, Junya Yamada, Takao Maki, Ken Nagashima, Atul Srivastava, Katsuo Tsukamoto, "In situ observation for crystallization of undercooled silicate droplet", *Proc. The 2nd International Symposium "Interface Mineralogy" in conjunction with The 2nd International workshop "Crystallization in The Early Solar Nebula 4.6 Billion Years Ago"*, Sendai, Japan, (March, 2009), p. 21.
- 6) Yuko Inatomi, Kensuke Higuchi, Takao Maki and Nobuaki Ishii: "Crystal growth of salol under short-duration microgravity condition", *Proc. Japan-Netherlands Symposium on Crystal Growth -Theory and in situ Measurements-* (2008) Sapporo, Japan, p. 22.
- 7) Yuko Inatomi, Kensuke Higuchi, Takao Maki, "Sounding rocket experiment of faceted cellular array growth in microgravity", *7th China-Japan Workshop on Microgravity Sciences* (2008), Hangzhou, China, p. 51.
- 8) 稲富裕光、栗林一彦、吉崎泉、足立聡、島岡太郎、曾根武彦、友部俊之、依田真一: "「きぼう」におけるファセット的セル状結晶成長実験", *日本マイクログラビティ応用学会誌* **25** (2008) pp. 683-685.
- 9) Y. Inatomi, K. Iwamoto, T. Maki, Y. Takagi and K. Kuribayashi: "Visualization Experiment of Faceted Cellular Array Growth in Microgravity", *Proc. 3rd International Symposium on Physics Sciences in Space, Journal of the Japan Society of Microgravity Application* **25** (2008) pp. 579-582.
- 10) Taro Shimaoka, Hiroyuki Kagi, Makoto Natsuisaka, Satoshi Adachi, Yuko Inatomi: "Determination of Butanol Distribution on Salol-Butanol Crystals using Raman Spectroscopy", *Microgravity Science and Technology XVI-I* (2005) pp. 104-106.
- 11) 稲富裕光, 栗林一彦: "ファセット的セル状凝固過程のその場観察 -長時間微小重力実験を目指して-", *日本マイクログラビティ応用学会誌* **21** (2004) pp. 224-228.
- 12) W.D. Huang, X. Lin, Tao Li, L.L. Wang and Y. Inatomi: "A time-dependent interface stability during directional solidification of a single phase alloy (II) Comparison with experimental results", *Acta Phys. Sin.* **53** (2004) pp. 3978.
- 13) Taro Shimaoka, Hiroyuki Kagi, Makoto Natsuisaka, Satoshi Adachi, Yuko Inatomi: "Determination of Butanol Distribution on Salol-Butanol Crystals using Raman Spectroscopy", *2nd International Symposium on Physical Sciences in Space held jointly with Spacebound 2004* (May 2004, Toronto, Canada) p. 100.
- 14) Y. Inatomi, O. Kitajima, W. Huang, K. Kuribayashi and Y. Sawada: "Directional Solidification of Faceting Material in a Centrifuge", *Crystal Research and Technology* **32** (1997) pp. 947-954.
- 15) Y. Inatomi, O. Kitajima, W. Huang and K. Kuribayashi, "In-situ Observation of Directional Solidification in High Gravity", *The 3rd International Workshop on Materials processing at high gravity*, (June 1996, Potsdam, USA).
- 16) W. Huang, Y. Inatomi and K. Kuribayashi: "Initial Transient Solute Redistribution During

- Directional Solidification with Liquid Flow”, *Journal of Crystal Growth* **182** (1997) pp. 212–218.
- 17) W. Huang, X. Lin, Y. Inatomi and K. Kuribayashi: “Time-Dependent Interface Instability During Directional Solidification”, *Proc. 4th Decennial Int. Conf. on Solidification Processing* (July 1997, Sheffield, UK) pp. 591–594.
 - 18) K. Kuribayashi, Y. Inatomi, S. Endoh and H. Sakuta: “Influence of Release and Transport of Latent Heat on Solidification Behavior in Faceted Crystal”, *Materials Science Forum* **215–216** (1996), Solidification and Gravity (April 1995, Miskolc, Hungary) pp. 339–346.
 - 19) K. Kuribayashi, Y. Inatomi, S. Endoh and H. Sakuta: “Anomalous Temperature Distribution at Faceted Interface during Unidirectional Solidification”, *Proc. ICHMT Symposium 2* (Dec. 1996, Yokohama) pp. 263–271.
 - 20) K. Kuribayashi, Y. Inatomi and T. Matsuyama: “In-situ Observation of Liquid-Phase Mass Transport in Peritectic Crystal Growth”, *Proc. 3rd China-Japan Workshop on Microgravity Science* (Oct. 1996, Xian, China) pp. 280–284.
 - 21) S. Endo, Y. Inatomi, K. Kuribayashi, and H. Sakuta: “In-situ Observation of Faceted Cellular Array Growth in Transparent Organic Material”, *11th International Conference on Crystal Growth* (Jun. 1995, Hague, the Netherland) 445.
 - 22) T. Yoshida, Y. Inatomi and K. Kuribayashi: “In-situ Observation of Faceted Cellular Array Growth in Transparent Organic Material”, *Proc. IUMRS-ICAM-93 3A* (August 1994, Tokyo, Japan) pp.637–641.
 - 23) T. Higashino, Y. Inatomi and K. Kuribayashi: “In-situ observation of unidirectional solidification in transparent organic alloy”, *Journal of Crystal Growth* **128** (1993) pp. 178–182.
 - 24) Y. Inatomi, H. Miyashita, E. Sato, K. Kuribayashi, K. Itonaga and T. Motegi: “Influence of mixing in liquid on unidirectional solidification rate in transparent organic alloy”, *Journal of Crystal Growth* **130** (1993) pp. 85–95.
 - 25) Y. Inatomi, K. Kuribayashi, K. Kawasaki and S. Yoda: “In-situ Observation of Unidirectional Dissolution Process in Organic Alloy under Microgravity”, *Journal of the Japan Society of Microgravity Application* **10** (1993) pp. 234–240.
 - 26) Y. Inatomi, T. Yoshida and K. Kuribayashi: “Real-time Observation of Faceted Cellular Growth”, *Microgravity Quarterly* **3** (1993) pp. 93–96.
 - 27) Y. Inatomi and K. Kuribayashi: “Real-time observation of faceted cellular growth”, *Proc. International Symposium on Microgravity Science and Applications* (May 1993, Beijing, China) p. 27.
 - 28) K. Kuribayashi, E. Sato, Y. Inatomi and T. Fujiwara: “Development of Optical System for In-situ Observation of Solidification and Crystal Growth in Space”, *Proc. 4th International Conference of the Experimental Methods for Microgravity Materials Science*, (Mar. 1992, San Diego, USA) pp. 43–49.

【著書】 計 2編

- 1) 稲富裕光: “4. 微小重力実験の実際 4.4 凝固・結晶成長とその計測技術”, 宇宙工学シリーズ「宇宙環境利用の基礎と応用」(東久雄 編著, コロナ社)(2002) pp. 119–142.
- 2) Y. Inatomi, O. Kitajima, W. Huang and K. Kuribayashi, “In-situ Observation of Directional Solidification in High Gravity”, in: L.L.Regel and W.R.Wilcox (Eds.), *Centrifugal Materials Processing*, Plenum Pub. (1997) pp. 93–107.

【国内会議での学術講演, 研究会】 計 16件

- 1) 稲富裕光, 吉崎泉, 足立 聡, 島岡太郎, 曾根武彦, 友部俊之, 田中哲夫, 依田眞一: “速報: 「きぼう」でのFACET 実験”ファセット, 日本マイクログラビティ応用学会第24回学術講演会, 2009年, 沖縄, 日本マイクログラビティ応用学会誌 **26** (2009) p. 369.
- 2) 稲富裕光, 吉崎泉, 足立聡, 島岡太郎, 曾根武彦, 友部俊之, 依田眞一: “「きぼう」での結晶成長実験 -FACET-”, 第53回宇宙科学技術連合講演会講演集, 2009年, 京都大学, 1A08.
- 3) 稲富裕光, 高木喜樹, 石井信明, 稲谷芳文: “観測ロケット S-520-24 号機を用いた結晶成長のその場観察実験”, 日本マイクログラビティ応用学会第 23 回学術講演会, 2008 年 11, 京都

- 大学, 日本マイクログラビティ応用学会誌 25 (2009) p. 73.
- 4) 稲富裕光, 村山健太, 塚本勝男: “浮遊融液からの核生成・結晶成長”, 第 34 回日本結晶成長学会討論会, 2009 年, pp. 34-36.
 - 5) 稲富裕光, 山田淳也, 長嶋剣, 塚本勝男: “浮遊融液からの核生成・結晶成長”, 第 33 回日本結晶成長学会討論会, 2008 年, pp. 56-59.
 - 6) 稲富裕光: “宇宙での材料科学実験”, 第 41 回応用物理学会スクール, 2007 年 9 月, 宇宙環境を利用した科学技術の新展開, 北海道工業大学, pp. 9-16.(招待講演)
 - 7) 稲富裕光: “宇宙での材料実験”, 帝京科学大学未来材料研究センター公開講演会, 2001年 11月, 山梨(招待講演).
 - 8) 稲富裕光: “宇宙環境を利用した結晶成長その場観察実験“, 三重大学工学部特別講演, 2000年7月(三重)(招待講演)
 - 9) 稲富裕光: “微小重力を利用した材料実験”, 宇宙航空開発セミナー, 盛岡, 1997年10月(招待講演).
 - 10) 稲富裕光, 遠藤新也, 栗林一彦, 佐久田博司: “ザロールのファセット成長”, 第42回応用物理学会学術講演会, 1995年3月, 東海大学.
 - 11) 稲富裕光, 遠藤新也, 栗林一彦, 佐久田博司: “ファセット的セル状凝固界面の形態再構成“, 第114回日本金属学会春期大会, 東京工業大学, 1994年4月.
 - 12) 稲富裕光, 遠藤新也, 栗林一彦, 佐久田博司, 真木孝雄: “観測ロケットを用いたファセット的凝固実験”, 第10回日本マイクログラビティ応用学会概要集, 日本マイクログラビティ応用学会誌 11 (1994) p. 261.
 - 13) 稲富裕光, 吉田健, 東野照道, 栗林一彦: “有機物合金のファセット的凝固過程”, 第112回日本金属学会春期大会, 横浜国立大学, 1993年4月, 日本金属学会講演概要, p. 160.
 - 14) 吉田健, 東野照道, 稲富裕光, 栗林一彦: “ファセット的セル状凝固界面近傍の温度計測”, 第112回日本金属学会春期大会, 横浜国立大学, 1993年4月, 日本金属学会講演概要, p. 160.
 - 15) 吉田健, 松山透, 稲富裕光, 栗林一彦: “ファセット的セル状凝固過程における界面不安定性”, 第113回金属学会秋期大会, 1993年.
 - 16) 東野照道, 稲富裕光, 栗林一彦: “ファセット的セル状凝固過程の直接観察”, 第111回日本金属学会秋期大会, 富山大学, 1992年10月, 日本金属学会講演概要, p. 394.
- 【その他(成果報告書, JAXA 内刊行物など)】 計 17件
- 1) 稲富裕光, 早川泰弘, M. Arivanandhan, G. Rajesh, 小山忠信, 阪田薫穂, 田中昭, 小澤哲夫, 岡野泰則, 新船幸二, 木下恭一, 荒井康智, 古川義純, 塚本勝男, 他研究班メンバー: “バルク結晶成長機構WG活動報告”, 第27回宇宙利用シンポジウム, 相模原, 2011年1月, pp. 35-38.
 - 2) 稲富裕光, 早川泰弘, 木下恭一, 荒井康智, 岡野泰則, 小澤哲夫, 新船幸二, 古川義純, 塚本勝男, 真木孝雄, 他研究班メンバー: “バルク結晶成長機構WG活動報告”, 第26回宇宙利用シンポジウム, 相模原, 2010年1月, pp. 69-72.
 - 3) 稲富裕光: 平成 20 年度第 1 次観測ロケットS-520-24 号 機飛翔実験報告書.
 - 4) 稲富裕光: “「きぼう」におけるファセット的セル状結晶成長実験までの道のり”, 平成 20 年度宇宙環境利用の展望, (財)資源探査用観測システム・宇宙環境利用研究開発機構, 2009 年, pp. 97-108.
 - 5) 稲富裕光, 早川泰弘, 木下恭一, 荒井康智, 岡野泰則, 小澤哲夫, 新船幸二, 古川義純, 塚本勝男, 真木孝雄: “バルク結晶成長機構 WG 活動報告”, 第 25 回宇宙利用シンポジウム, 2009 年, pp. 207-209.
 - 6) 稲富裕光, その他: “平成 20 年度第 1 次観測ロケット S-520-24 号機飛翔実験計画書”, SES-TD-08-002, 宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部, 2008 年 7 月.
 - 7) 稲富裕光, ほか研究班: “バルク結晶成長機構 WG 活動報告”, 第 24 回宇宙利用シンポジウム, 2008 年, pp. 4-5.
 - 8) 稲富裕光, ほか研究班: “バルク結晶成長機構 WG 活動報告”, 第 23 回宇宙利用シンポジウム, 2007 年, p. 66.

- 9) 稲富裕光, ほか研究班: “バルク結晶成長機構 WG 活動報告”, 第 22 回宇宙利用シンポジウム, 2006 年, p. 1.
- 10) 稲富裕光, その他: “再使用観測ロケット提案書”, 宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部・再使用観測ロケットワーキンググループ, 2006 年 3 月, pp. 116-144.
- 11) 稲富裕光, 塚本勝男, 古川義純, 早川泰弘, 新船幸二, 岡野泰則, 柿本浩一, 長汐晃輔, 木下恭一, 宇佐美德隆, 足立聡, 夏井坂誠: “バルク結晶成長機構研究班 WG の活動”, 第 21 回宇宙利用シンポジウム, 2005 年, p.95.
- 12) 栗林一彦, 稲富裕光, 佐藤英一: “SFU 実験報告(搭載実験編) 2.2 MEX(微小重力下の凝固・結晶成長実験)”, 宇宙科学研究所報告 特集 第 36 号 (1997) pp. 19-30.
- 13) 栗林一彦, 稲富裕光, 佐藤英一: “SFU/MEX 微小重力下の材料実験”, 第 13 回宇宙利用シンポジウム, 1996 年, pp. 133-136.
- 14) 遠藤新也, 稲富裕光, 栗林一彦, 佐久田博司: “有機物合金結晶のファセット的固液界面の形態安定性”, 第 12 回宇宙利用シンポジウム, 1995 年, pp. 276-279.
- 15) 稲富裕光, 遠藤新也, 栗林一彦, 佐久田博司, 真木孝雄: “微小重力下でのファセット的凝固過程”, 第 11 回宇宙利用シンポジウム, 1994 年, pp. 235-237.
- 16) 栗林一彦, 稲富裕光ほか: “融解過程の可視化実験”, TR-1A ロケット微小重力実験 -2 号機実験成果報告-, 宇宙開発事業団技術報告, 1993 年, pp. 151-223.
- 17) 稲富裕光, 吉田健, 松山透, 栗林一彦: “ファセット的凝固過程の直接観察”, 第 10 回宇宙利用シンポジウム, 1993 年, pp. 188-190.

⑩ 参考・引用文献

- [Chan64] J. W. Chan, W. B. Hilling and G. W. Sears: “The Molecular Mechanism of Solidification”, *Acta Met.* **12** (1964) 1421.
- [Dey93] N. Dey, J.A. Sekhar: “INTERFACE CONFIGURATIONS DURING THE DIRECTIONAL GROWTH OF SALOL -II. THERMAL STRESS CRACKING”, *Acta Metall. Mater.* **41** (1993) 425.
- [Fabiatti97] L.M. Fabiatti, R. Trivedi: “In situ observations of stress-induced defect formation at the solid-liquid interface”, *J. Crystal Growth* **173** (1997) 503.
- [Geis83] M. W. Geis, H. I. Smith, D. J. Silversmith and R. W. Mountain: “Solidification-Front Modulation to Entrain Subboundaries in Zone-Melting Recrystallization of Si on SiO₂”, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 1178.
- [Higashino93] T. Higashino, Y. Inatomi and K. Kuribayashi: “In-situ observation of unidirectional solidification in transparent organic alloy”, *J. Crystal Growth* **128** (1993) 178.
- [Inatomi93] Y. Inatomi, T. Yoshida and K. Kuribayashi: “Real-time Observation of Faceted Cellular Growth”, *Microgravity Q.*, **3** (1993) 93.
- [Inatomi10] Yuko Inatomi, Atul Srivastava, Hisao Satoh, Takao Maki, Katsuo Tsukamoto: “Real-time optical system for observing crystallization in levitated silicate melt droplets”, *Review of Scientific Instruments* **81** (2010) 073708.
- [Jackson58] K.A. Jackson: “Mechanism of growth”, in *Liquid Metals and Solidification*, *Amer. Soc. Metals* (1958) 174.
- [Jackson67] K. A. Jackson, D. R. Uhlmann and J. D. Hunt: “On the nature of crystal growth from the melt”, *J. Crystal Growth* **1** (1967) 1.
- [Minari94] F. Minari and B. Billia: “Mixed cells in directional solidification of In-doped GaAs; cellular profile and shape-induced stresses”, *J. Crystal Growth* **140** (1994) 264.

- [Nakamura92] Y. Nakamura, T. Izumi, Y. Shiobara and S. Tanaka: "Model for Directional Solidification of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Superconducting Oxide", *J. Japan Inst. Metals* **56** (1992) 810.
- [Pfeiffer85] L. Pfeiffer, S. Paines, G. H. Gilmer, W. Saarloos and K. W. West: "Pattern Formation Resulting from Faceted Growth in Zone-Melted Thin Films", *Phys. Rev. Letters* **96** (1985) 856.
- [Shangguan89] D. K. Shangguan and J. D. Hunt: "Dynamical study of the pattern formation of faceted cellular array growth", *J. Crystal Growth* **96** (1989) 856.
- [Shangguan91] D. K. Shangguan and J. D. Hunt: "In situ observation of faceted cellular array growth", *Met. Trans. A* **22A** (1991) 941.
- [Shangguan92] D. K. Shangguan and J. D. Hunt: "Experimental and numerical study of pattern formation in faceted cellular array growth", *Met. Trans. A* **23A** (1992) 1111.
- [Tokairin09] M. Tokairin, K. Fujiwara, K. Kutsukake, N. Usami, and K. Nakajima, "Formation mechanism of a faceted interface: In situ observation of the Si(100) crystal-melt interface during crystal growth", *Phys. Rev. B* **80**, 174108 (2009)
- [Yoshida94] T. Yoshida, Y. Inatomi and K. Kuribayashi: "In-situ Observation of Faceted Cellular Array Growth in Transparent Organic Material", *Proc. IUMRS-ICAM-93* **3A**, Tokyo, Japan, Aug. 1994, pp.637-641.
- [Wang10] Jincheng WANG and Yuko INATOMI: "Three-dimensional Phase Field Modeling of the Faceted Cellular Growth", *ISIJ International* **50** (2010)1901.