

IIII 結晶成長その場観察 IIIII  
(解説)

## ファセット的セル状結晶成長機構の研究 (FACET) 概要報告

稲富 裕光

### Brief Report of Investigation on Mechanism of Faceted Cellular Array Growth (FACET)

Yuko INATOMI

#### Abstract

The microgravity experiment mission FACET (Investigation on Mechanism of Faceted Cellular Array Growth) was carried out under long duration microgravity on the International Space Station (ISS) in 2010. FACET aimed to clarify the mechanism of a faceted cellular array growth by precisely observing the phenomena at the solid/liquid interface. Phenyl salicylate / *t* butyl alcohol alloy was used as a sample material instead of semiconductors or oxides. The crystal growth processes were visualized in situ using a microscope and an interferometer, especially focusing on changes in temperature and concentration in the sample. The temperature and concentration distributions in the melt during the growth were precisely measured with high spatial resolution. Negative temperature gradient as well as negative concentration gradient ahead of the S/L interface can be expected to be the driving forces of the morphological instability. It is evident that the conventional model based on the frozen temperature approximation is insufficient to explain the growth mechanism of the faceted cellular array.

**Keyword(s):** Faceted cellular array growth, Microgravity experiment, Kibo, ISS, Interferometric analysis, Temperature and concentration fields, Breakdown

#### 1. はじめに

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<sup>1-4)</sup>。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依然少ない。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、パターン形成を決定している。合体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、分離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。著者らは、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。

融液中の温度や濃度の分布など環境相と成長形態変化の関係についての情報を得るために、著者らは干渉計を用いて透明有機物質である純ザロールおよびザロール/*t*-ブチルアルコール混合物の一方凝固過程のその場観察実験を地上で行った<sup>5-7)</sup>。純ザロールを用いた実験の結果はファセット先端部の分裂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<sup>8)</sup>ではないことを明らかにした。Figure 1 に界面温度勾配の時間変化を示す<sup>7)</sup>。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。Figure 2 に示すザロール/*t*-ブチルアルコール系を用いた実験では、同じ温度制御条件での純ザロールの場合と比較してブレイクダウンの発生時間が早いことを明らかにした<sup>6)</sup>。これは、この混合物において、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考えられる。また、ブレイクダウンはファセット斜面中腹部から凹部にかけての領域で生じた。しかし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、ブレイクダウン時の界面形状変化の再現性に乏しかった。

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。有機物質の融液は一般的に高シュミット数、高プラントル数を有するために、地上実験においては濃度と温度の分布は対流の影響を容易に受け、その結果として界面のブレイクダウン現象の測定が困難となる。凝固速度が対流の最大流速に比べ十分速い場合は、例えば液相内の熱・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

速度は低いため、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、またそれらの輸送過程の計測が容易になるので、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。微小重力環境の場合、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、系統的データを取得するために複数のパラメータについて繰り返し実験を行わなければならない。

以上のことを踏まえ、著者らは国際宇宙ステーション (ISS) の“きぼう”に搭載されている溶液結晶化観察装置 (SCOF) を利用した 2 番目の宇宙実験として、「ファセット的セル状結晶成長機構の研究」(略称: FACET) を 2010 年に実施完了したので、その概要を報告する。

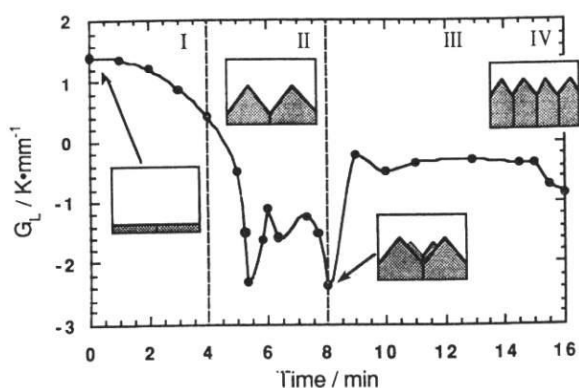


Fig. 1 Temperature gradient at concave in the vicinity of S/L interface in growth of salol under 1 G condition <sup>7)</sup>.

## 2. 実験方法

### 2.1 試料および実験条件

化学的に安定な透明有機物質であるザロール (融点: 41.5°C) と *t*-ブチルアルコール (融点: 25.5°C) をそれぞれ精製し混合して試料とした。DSC によりこの混合物の 2 元系平衡状態図を決定した <sup>7)</sup>。試料セルは屈折率の温度依存性が低い石英ガラスを光学研磨して作製したものである。その中にザロールに *t*-ブチルアルコールを数 mol% 添加した融液を注入して、濃度調整しながら面方位が揃った種結晶を複数の試料セルの底部に配置したものを出発試料とした。セル両端の温度を 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

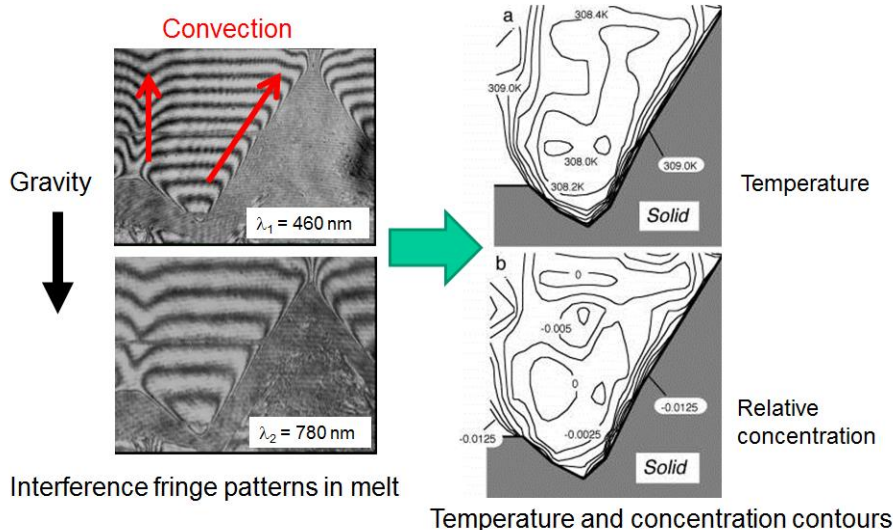


Fig. 2 Temperature and concentration fields under 1 G <sup>6)</sup>.

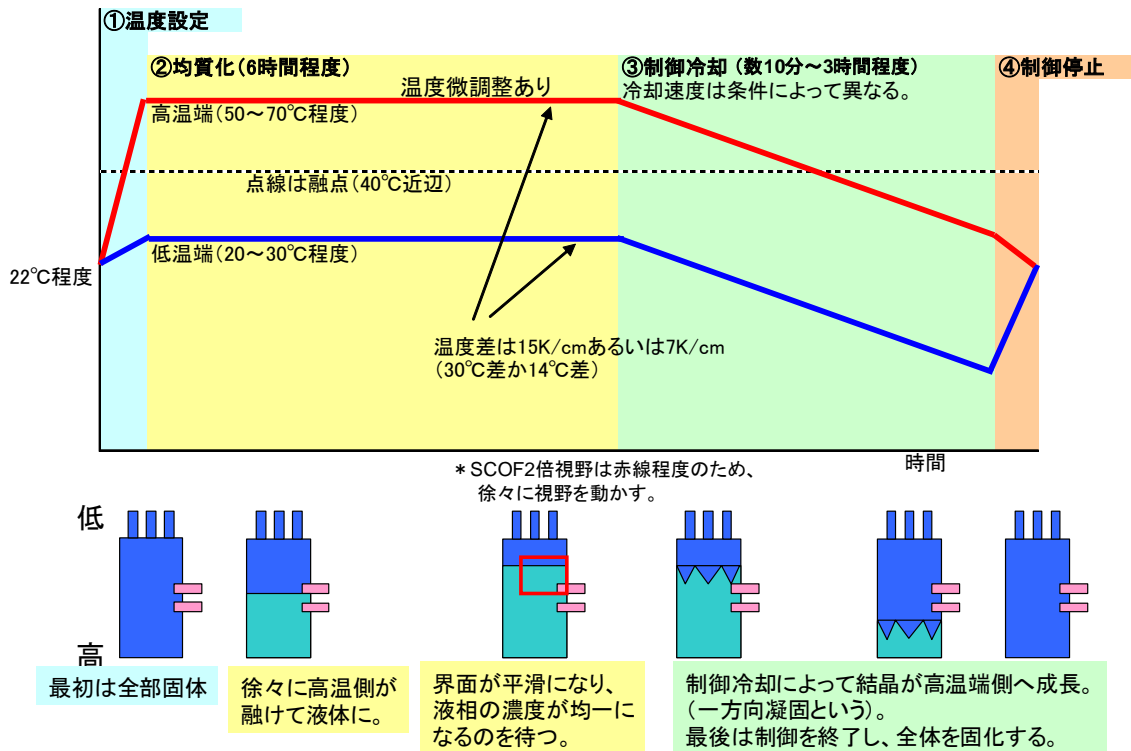


Fig. 3 Experimental sequence in ISS.

融を行った。このセル間隔は人為的に与えたものであるから、もし結晶成長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。この試料セル 2 つを内蔵した供試体カートリッジが「きぼう」の共通実験装置 SCO F (Solution Crystallization Observation Facility) に組み込まれた。

「きぼう」実験における試料温度の制御プロファイルの概略を Fig. 3 に、結晶成長のパラメータを Table 1 に示す。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った。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。温度勾配は、試料セルの高温端温

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。

## 2.2 その場観察およびデータ解析

本宇宙実験で用いた SCO F は、マッハツェンダー型 2 波長干渉顕微鏡頭、振幅変調顕微鏡を内蔵している (Fig. 4)。試料中の屈折率分布は前者、固液界面形状の変化は後者により遠隔操作で観察された。SCO F 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、温度分布の解析フローを Fig. 5 に示す。本解析手法は、試料の屈折率が温度、濃度、そして光源波長に対して依存性を持つことに注目したものであり、詳細は拙稿<sup>9)</sup>を参照されたい。ザロール/*t*-ブチルアルコール融液中の *t*-ブチルアルコール濃度 *C*、温度 *T*、波長  $\lambda_1 = 532 \text{ nm}$  および波長  $\lambda_2 = 780 \text{ nm}$  での融液の屈折率  $n_1(T, C)$ 、 $n_2(T, C)$  の温度、濃度に対する微係数は以下の通り。

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

$$\left(\frac{\partial n_2}{\partial T}\right)_C = -3.55 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}, \left(\frac{\partial n_2}{\partial C}\right)_T = -1.00 \times 10^{-4} \text{ mol\%}^{-1} \quad (2)$$

ここで添え字 1, 2 は波長  $\lambda_1$ , 波長  $\lambda_2$  に対応する。

試料中の温度・濃度分布を求めるためには本来は異なる光源波長  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  での同時観察が最善だが、SCO F の機能を利用するために 1 秒周期の光路切り替えにより 2 種

Table 1 Experimental parameters for crystal growth.

Parameter	Value
Initial concentration, $C_0$ / mol%	4 and 8
Temperature gradient, $G_T$ / $\text{K cm}^{-1}$	7 and 15
Cooling rate, $R_C$ / $\text{K min}^{-1}$	2.00, 1.00, 0.50, 0.20, and 0.05

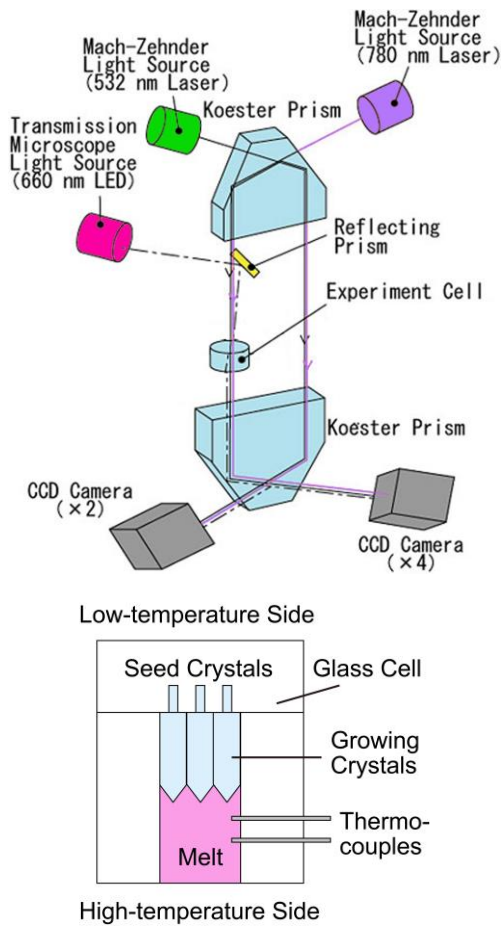


Fig. 4 Schematic illustration of SCOF on ISS (Top) and experiment cell (bottom).

の干渉縞画像、振幅変調画像を MPEG2 フォーマットの動画として取得した。動画は画像取得装置 (IPU) を介して、セル内温度、セル位置情報など各種テレメトリデータ共に ISS から NASA、海底ケーブルを経て JAXA 筑波宇宙センターに送られた。そして MPEG2 ファイルから 1 フレームずつ画像を切り出し、不良画像の排除、532nm・780nm・振幅変調それぞれの画像データの分類を行い、Fig. 5 の処理を行った。宇宙実験で取得した干渉縞画像に対して、固液界面近傍での干渉縞の湾曲が大きい場合に市販の干渉縞解析ソフトウェアを用いた解析では位相分布へ適切に変換出来なかったため、細線化ソフトと自作ソフトの組み合わせにより干渉縞像を位相分布に変換し、そして温度場・濃度場を求めた。

### 3. 数値シミュレーション

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  $V$ 、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、成長界面での熱流束の保存則は以下の式(3)で記述される。

$$k_s \nabla T_s \cdot \mathbf{n} - k_L \nabla T_L \cdot \mathbf{n} = QV \cdot \mathbf{n} \quad (3)$$

この凝固潜熱の効果と界面エネルギーの異方性を成長界面での境界条件に組み込み、フェーズフィールド法によるファセット的セル状結晶成長過程の数値シミュレーションを実施した<sup>10)</sup>。純ザロールの結晶成長における計算結果を Fig. 6 に示す。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

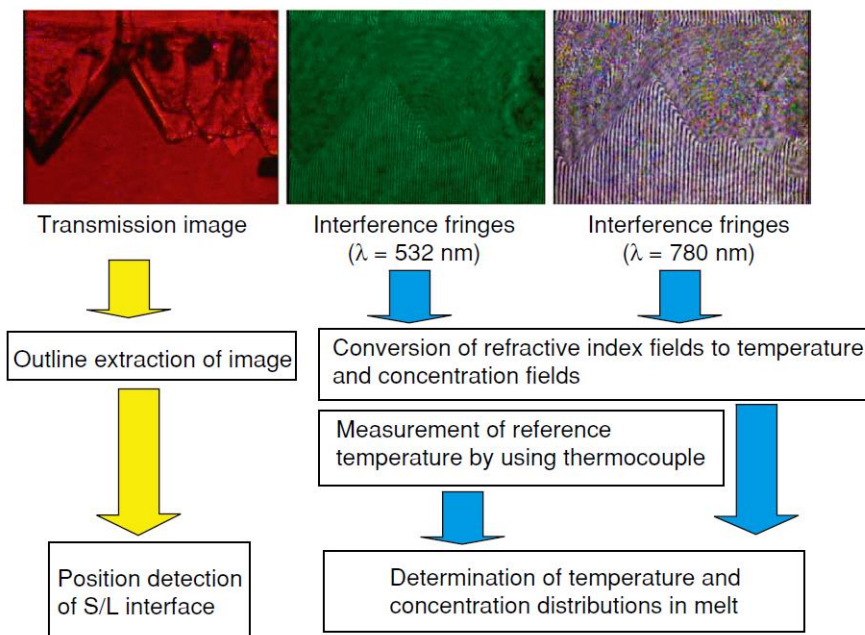
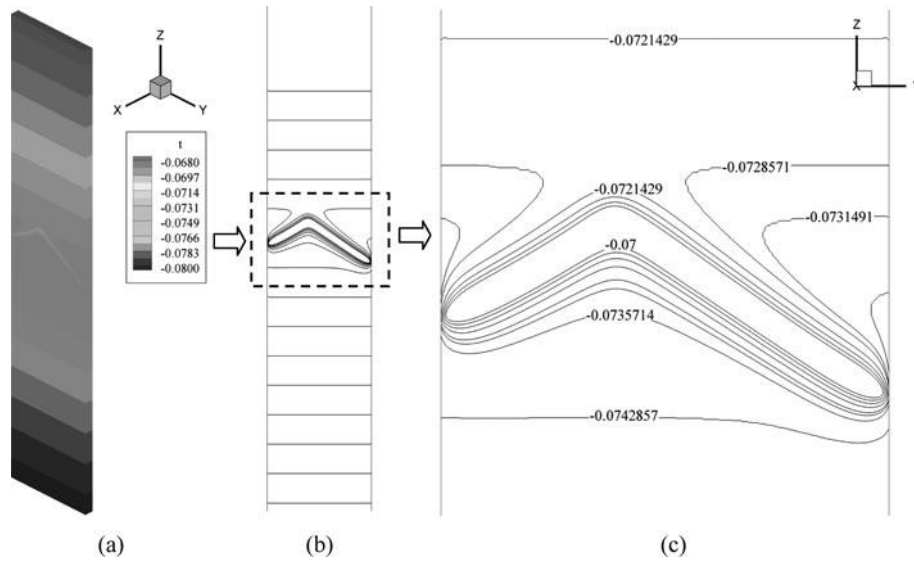


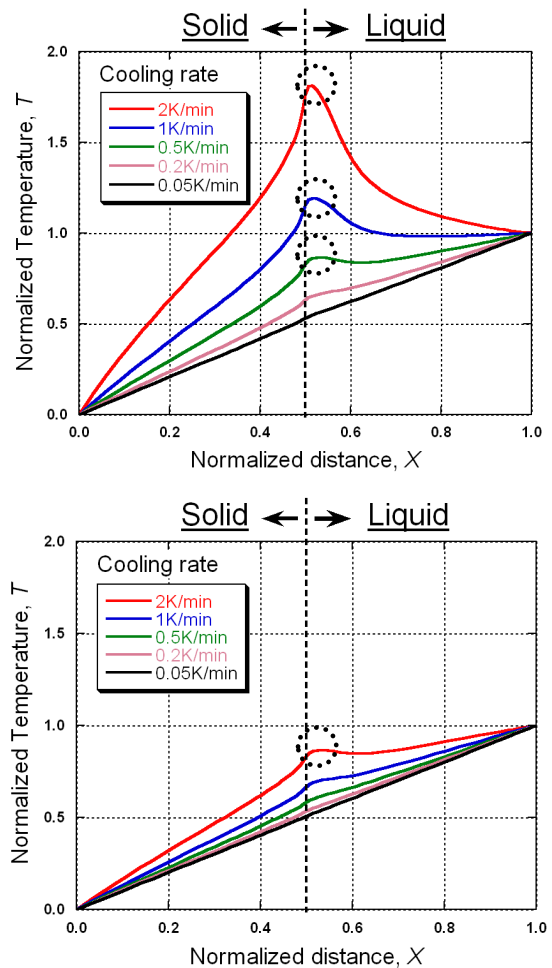
Fig. 5 Image processing procedure used for the transmittance microscope and the two-wavelength interferometer.



**Fig. 6** Temperature field calculated from the phase field simulation. (a) 3D temperature field; (b) a slice extracted from the 3D temperature field; (c) the amplified figure showing the temperature field <sup>10)</sup>.

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。ザロール/tブチルアルコール 2 成分系における計算結果によれば、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った。また成長界面では凸部凹部を除きほぼ等濃度、等温度であることが示された。

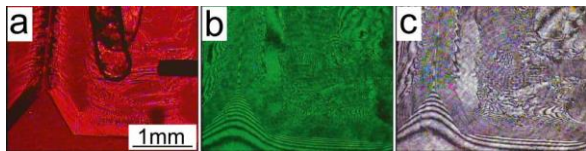
しかし、上記の計算ではガラス容器からの熱の出入りは考慮されなかったため、有限要素法に基づいて試料セル形状を考慮した定常成長での温度分布を求めた。その結果を **Fig. 7** に示す <sup>11)</sup>。本宇宙実験で用いた容器は石英ガラス製で、容器壁と試料の厚さはそれぞれ 14mm, 1mm であった。この寸法の場合、ガラス外側表面での温度勾配は高温端、低温端の温度差と周辺の空気温度でほぼ決まることが実験的に確認されている。試料セルの温度分布が 1 次元的でかつ定常成長では、試料中の熱流束の湧き出し、吸い込みがないために温度が極値と成り得る箇所は潜熱の放出・吸収がある成長界面以外には有り得ない。しかし、純ザロールの融点近傍での固体および融液、そして石英ガラスの熱伝導率はそれぞれ  $3.9 \times 10^{-1}$ ,  $1.3 \times 10^{-1}$ ,  $1.3 \times 10^{-1} \text{ W/m} \cdot \text{K}$  であり、試料と同程度の熱伝導率を有するガラス容器壁は断熱的ではない。従って、ガラス容器が潜熱を吸い込む役割を果たすので、**Fig. 7** での  $G_T = 7 \text{ K/cm}$ ,  $R_C = 1 \text{ K/min}$  の条件のように界面前方で温度の極小が観察される可能性がある。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は成長速度が速い。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負となる。



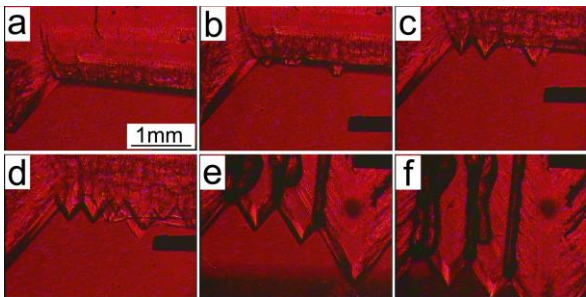
**Fig. 7** Numerical result of temperature profile along z-axis of specimen cell under steady state condition: (a)  $G_T = 7 \text{ K/cm}$ , (b)  $G_T = 15 \text{ K/cm}$  <sup>11)</sup>.

#### 4. 結果と考察

以下、*t*-ブチルアルコール初期濃度 4 mol%での結果を示す。潜熱効果が無視出来る条件での成長中の結晶のセル境界近傍の様子を Fig. 8 に示す<sup>12)</sup>。冷却初期には種結晶の成長面方位である(012)面が成長したが、時間と共にセル境界から現れた(112)面を斜面とする台形形状を維持して成長が進んだ。これは(012)面の成長速度が低い場合に見られる特徴的界面形態であり、成長界面形状が台形となるか三角形になるかは(012)面と(112)面のそれぞれの成長速度の違いで決まる。潜熱効果が小さいため、セル境界では成長に伴い界面から排出されたブチルアルコールが濃化して界面過冷度が結晶先端よりも小さくなり、セル同士の接触を遅らせた。また、振幅変調顕微鏡によりセル境界近傍の微細な起伏が明確に観察されたが、これは3次元的な形態不安定化が発生したものと考えられる。純ザロールを試料とした地上実験ではこのような微細な起伏は観察されていないため、混合物質系特有の現象と思われる。また、ザロール/*t*-ブチルアルコール混合物での地上実験でもこれほど明瞭な起伏が観察されていないこと、また Fig. 8 (b), (c)で明らかのように界面前方での干渉縞同士の間隔が密であることから、この微細な構造の出現は成長に伴い界面前方に吐き出されたブチルアルコールが無対流のために液相側により多く蓄積したこと起因するのであろう。そしてセル境界近傍での結晶の形が若干丸みを帯びていることから、ブチルアルコール濃度



**Fig. 8** Growing crystal at  $t = 7608$  s under condition of  $R_C = 0.05$  K/min and  $G_T = 7$  K/cm. The images are obtained by: (a) amplitude modulation microscope, (b) 532-nm interferometer, (c) 780-nm interferometer<sup>12)</sup>.



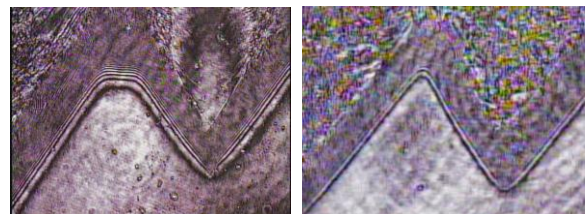
**Fig. 9** Breakdown of solid/liquid interface observed by amplitude modulation microscope at: (a)  $t = 918$  s, (b) 954 s, (c) 990 s, (d) 1026 s, (e) 1422 s, (f) 1512 s. Growth condition was  $R_C = 0.5$  K/min and  $G_T = 7$  K/cm<sup>12)</sup>.

の増加に伴い界面形態の安定化因子である界面エネルギーが低下して形態不安定化が促進された可能性がある。

Figure 9 は、Fig. 8 と同じ温度勾配だが冷却速度が大きい条件において、1つの台形状セルから複数のセルに分裂するブレイクダウン現象を振幅変調顕微鏡で観察した結果である<sup>12)</sup>。この温度条件でもセル境界近傍での結晶の形が若干丸みを帯びていることが分かる。成長速度が遅い冷却初期では Fig. 8 と同様に界面形状が台形であったが、その後短時間でセル先端部に細かい起伏が現れ(a)、それが合体しながら(b~e)、3つの大きなセルとなっていた(f)。Jin らの報告<sup>13)</sup>によれば、純ザロールの成長速度はバルク過冷度  $\Delta T$  の単調増加関数ではあるものの一次関数的ではなく、例えば(012)面では  $\Delta T = 1.7$  K 近傍で2次元核形成成長から連続成長へ遷移し、 $\Delta T$  の増加に伴い成長速度が急増する。なお、(012)面および(112)面では面内方向の成長速度が垂直方向よりも十分に速いので、成長面全体の垂直成長速度は局所的な最大速度で決まる。

試料セル両端の温度が一定速度で冷却されると共に界面温度  $T_i$  も低下するが、界面での *t*-ブチルアルコールの排出が界面でのカイネティクス過冷度  $\Delta T_k = (T_M + mC) - T_i$  の増大を抑制する。ここで、 $T_M$ : 純物質での融点、 $m$ : 状態図における液相線勾配、 $C$ : 界面濃度。その結果、同一の温度条件でも純物質の場合に比べて冷却初期の成長速度が低下する。通常、物質拡散よりも熱拡散が速いため、時間とともに界面濃度の項  $mC$  の低下速度よりも界面温度  $T_i$  の低下速度が大きくなる。成長初期には界面でのカイネティクス過冷度  $\Delta T_k$  は緩やかに増加して2次元核形成が支配的だったが、 $\Delta T_k$  が大きくなるに従い成長様式が連続成長に移行し、その後に界面形態が不安定化したと考えられる。界面形態の不安定化はセル組織へのブレイクダウン現象をもたらす一因と考えられ<sup>14, 15)</sup>、その結果として (b)から(d)の間に界面の急速なブレイクダウンが観察されたと考えられる。

Figure 10 は、セル形状および成長速度がほぼ一定で維持されている状態における融液中の等屈折率分布を表す干渉縞像である。冷却速度が4倍違うために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。光源波長  $\lambda = 780$  nm およ



**Fig. 10** Fringe pattern corresponding to refractive index contours for  $\lambda = 780$  nm under condition of  $G_T = 7$  K/cm: (left)  $R_C = 0.5$  K/min, (right)  $R_C = 2$  K/min. Each width of the images corresponds to 1.6 mm.

び 532nm での観察の両方で界面にはほぼ並行に干渉縞が並んだので、界面に沿って濃度、温度がほぼ一定であり、界面前方に薄い境界層が形成されたことが分かる。この観察結果は、成長界面ではほぼ等濃度・等温度であるというフェーズフィールドモデルに基づいた計算結果と定性的によく一致している。つまり、界面での凝固潜熱の放出による局所的な温度勾配の付加が試料外部から与えられた温度勾配  $G_T$  を上回ったこと、そして固液界面前方に組成的過冷却領域が存在したことを示唆している。

Shangguan モデル<sup>8)</sup>では、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融液中の温度勾配は一定と仮定し、セル形態の維持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スの大きさに決まるとしている。従ってファセットの凹部では溶質排出による  $mC_l$  の項の寄与が大きくなることにより、ファセットの形態が維持され、セル先端は平衡温度で規定される（つまり  $\Delta T_k = 0$  K）のでブレークダウンはそこで発生するとした。しかし、このモデルでは純物質における Higashino らの地上実験結果<sup>9)</sup>そして前述のフェーズフィールド法による数値シミュレーションの結果を説明できない。従って、Fig. 8 および Fig. 10 の結果から  $T_l$  は潜熱の影響を受けること、そして溶質の排出による界面濃度  $C_l$  の増加を考慮して、界面でのカイネティクス過冷却度  $\Delta T_k$  を以ってブレークダウン現象を考察すべきであろう。2 波長干渉縞の解析により得た  $R_C = 1$  K/min,  $G_T = 15$  K/mm の条件での計測領域、界面前方の温度分布、濃度分布を Fig. 11 に示す<sup>16)</sup>。地上では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初めて実現された。潜熱の影響で界面前方 100  $\mu$ 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 K 程度の温度差があることが分かる。

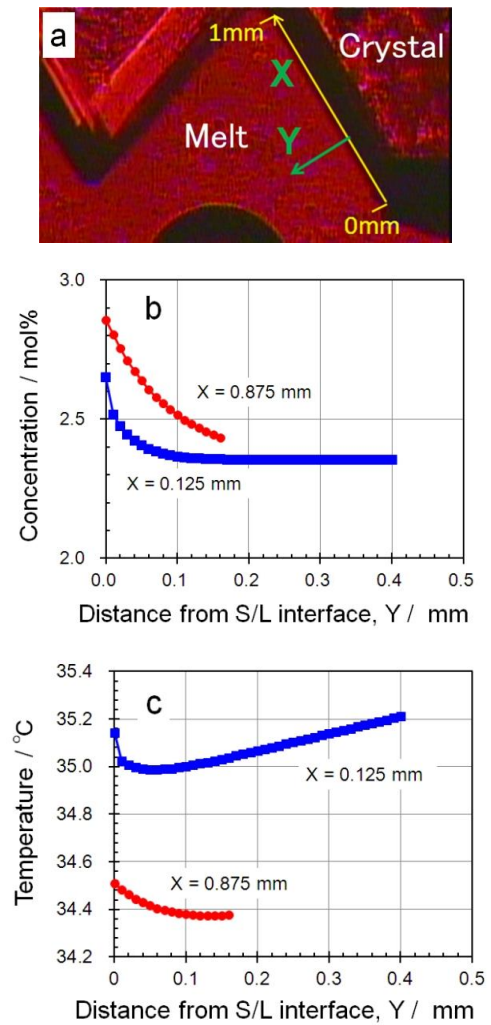


Fig. 11 Measurements acquired near the S/L interface. (a) Bright field image, (b) concentration profile of t-butyl alcohol, and (c) temperature profile<sup>16)</sup>.

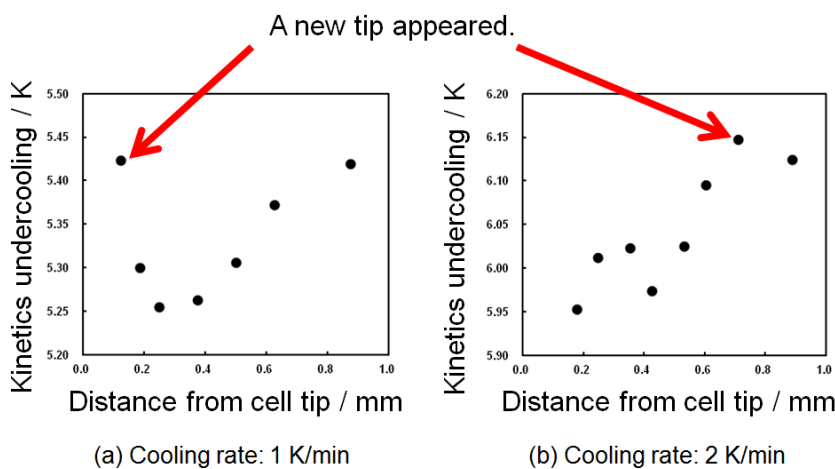


Fig. 12 Kinetics undercooling profile along S/L interface just before breakdown under condition of  $G_T = 15$  K/cm: (a)  $R_C = 1$  K/min, (b)  $R_C = 2$  K/min.

上記のように界面近傍での濃度、温度が詳細に求められたので、カイネティクス過冷度  $\Delta T_k$  を算出した。  $G_T = 15\text{K/mm}$  の条件で計測した、新たなセル境界の発生直前におけるカイネティクス過冷度  $\Delta T_k$  の界面に沿った分布を Fig. 12 に示す。新たなセル境界の発生が観察されたのは、カイネティクス過冷度  $\Delta T_k = 4.4\text{ K}$  (冷却速度  $1\text{ K/min}$  の場合)、  $\Delta T_k = 6.0\text{ K}$  (冷却速度  $2\text{ K/min}$  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  $\Delta T_k = 0\text{ K}$  となり先端の分裂が生じるとする Shangguan のモデルとは異なり  $\Delta T_k$  が最大の箇所であり、 Fig. 12 (a) では先端に近い箇所で、 Fig. 12 (b) は先端ではなく凹部近くであった。以上の結果に基づいて考えられる、成長界面に沿った  $\Delta T_k$  の分布の模式図を Fig. 13 に示す。セル境界ごく近傍では凹形状のため溶質の濃化と潜熱効果の増大が起こるので、  $\Delta T_k$  は最大とはならない。先端部では凸形状のため溶質の濃化は弱い潜熱効果の低下により界面温度が増大する。そして凸凹間の中間領域では Fig. 10 が示唆するように  $\Delta T_k$  は界面に沿って緩やかに変化するだろう。従って、濃度分布・温度分布がファセット的セル状成長界面形状の幾何学的影響を受けるために、  $\Delta T_k$  が最大となる箇所が成長条件により変わるものと考えられる。今後、界面形状の幾何学を踏まえた拡散場の詳細な解析が必要である。

ザロール/*t*-ブチルアルコール系では濃度勾配は常に負

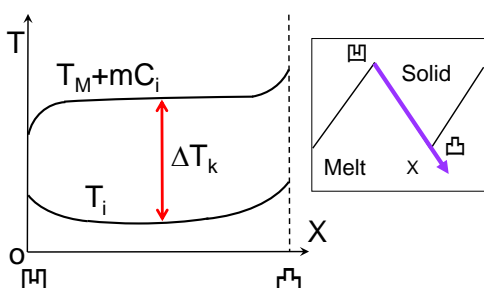


Fig. 13 Schematic illustration of  $\Delta T_k$  distribution along S/L interface.

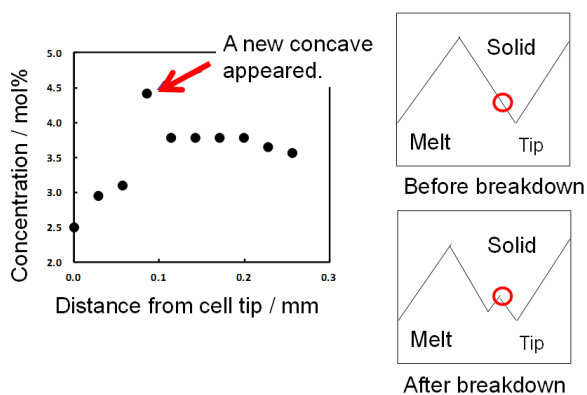


Fig. 14 Concentration profile along S/L interface just after breakdown under condition of  $R_C = 1\text{ K/min}$ ,  $G_T = 15\text{ K/cm}$  <sup>9)</sup>.

であるため、速い成長速度に伴う大きな凝固潜熱の放出により温度勾配が負となる場合は必ず界面前方に組成的過冷が生じており界面形態不安定化の必要条件は満たされていると考えられる。  $\Delta T_k$  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却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。

$R_C = 1\text{ K/min}$ ,  $G_T = 15\text{ K/mm}$  の条件下、新たなセル境界の発生直後の界面に沿った *t*-ブチルアルコールの濃度分布を Fig. 14 に示す <sup>9)</sup>。図中の矢印の箇所がセル境界の発生直後に現れた小さな凹部に対応し、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。その後もその凹部の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、結果として凹部がより深くなりブレイクダウンが完了したと考えられる。

## 5. おわりに

「きぼう」での長時間微小重力環境において SCOF を利用した FACET 実験を行い、  $100\mu\text{ m}$  以下の固液界面ごく近傍でも、  $0.1\text{ K}$ ,  $0.1\text{ mol\%}$  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。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。従来のモデルや著者らが行った地上実験結果と異なり、宇宙実験の結果はカイネティクス過冷度が最大の箇所で新たなセル境界の発生が起こること、その境界での溶質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を明らかにした。そして、濃度分布・温度分布がファセット的セル状成長界面形状の幾何学的影響を受けるために、カイネティクス過冷度が最大となる箇所が成長条件により変わるものと考えられる。

## 謝辞

若田光一さんをはじめとする本宇宙実験に関わった宇宙飛行士の方々、そして地上実験、装置開発、試料調製、ISS 実験調整など本プロジェクトに携わってこられた多くの皆様に心からの感謝を申し上げます。

## 参考文献

- 1) M. W. Geis, H. I. Smith, D. J. Silversmith and R. W. Mountain: J. Electrochem. Soc. **130** (1983) 1178.
- 2) L. Pfeiffer, S. Paines, G. H. Gilmer, W. Saarloos and K. W. West: Phys. Rev. Letters **96** (1985) 856.
- 3) Y. Nakamura, T. Izumi, Y. Shiobara and S. Tanaka: J. Japan Inst. Metals **56** (1992) 810.
- 4) M. Tokairin, K. Fujiwara, K. Kutsukake, N. Usami, and K. Nakajima, Phys. Rev. B **80** (2009) 174108
- 5) T. Higashino, Y. Inatomi and K. Kuribayashi: Journal of



- Crystal Growth **128** (1993) 178.
- 6) Y. Inatomi, T. Yoshida and K. Kuribayashi: *Microgravity Quarterly* **3** (1993) 93.
  - 7) T. Yoshida, Y. Inatomi and K. Kuribayashi: *Proc. IUMRS-ICAM-93* **3A**, Tokyo, Japan, Aug. 1994, p. 637.
  - 8) D. K. Shangguan and J. D. Hunt: *Met. Trans. A* **23A** (1992) 1111.
  - 9) Y. Inatomi, M. Ashida, K. Sakata, J. Wang, and T. Okutani: *J. Jpn. Assoc. Cryst. Growth* **39** (2012) 11.
  - 10) J. Wang and Y. Inatomi: *ISIJ Int.* **50** (2010)1901.
  - 11) Y. Inatomi, K. Iwamoto, T. Maki, Y. Takagi and K. Kuribayashi: *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.* **25** (2008) 579.
  - 12) Y. Inatomi: *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.* **27** (2010) 32.
  - 13) W.Q. Jin, J. Lin, H. Komatsu: *J. Crystal Growth* **99** (1990)128.
  - 14) N. Dey, J.A. Sekhar: *Acta Metall. Mater.* **41** (1993) 425.
  - 15) L.M. Fabiatti, R. Trivedi: *J. Crystal Growth* **173** (1997) 503.
  - 16) Y. Inatomi, M. Ashida, K. Sakata, and T. Okutani: *World J. Eng.* **11** (2014) 41.

(2014年5月26日受理, 2014年6月13日採録)