引上げ法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶成長 における融液対流の影響

並川 靖生 江上 雅裕 塩原 融

超電導工学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 10 (1995), pp. 1047-1054

Effects of Melt Convection on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Single Crystal Growth by Pulling Method

Yasuo Namikawa, Masahiro Egami and Yuh Shiohara

Superconductivity Research Laboratory, ISTEC, Tokyo

The melt convection phenomena in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) single crystal growth by the modified pulling method (Solute Rich Liquid-Crystal Pulling method; SRL-CP method) have been investigated by using a numerical calculation. The finite difference method was used to calculate the steady state of the axisymmetric 2-dimensional incompressible viscous fluid system. In order to clarify the property of the melt convection, the dimensional analysis was performed with changing various parameters for the calculation, such as the crystal rotation rate, the melt viscosity, etc. The intensity ratio of the forced to the natural convection in the melt could be expressed by $\text{Re}^{1.5}D_{sc}^{0.7}/\text{Gr}$, where Re , Gr and D_{sc} were the Reynolds number, the Grashof number and the diameter ratio of the crystal to the crucible, respectively. And also, the dimensionless crystal growth interface temperature, Θ could be expressed by $\Theta = C \text{Re}^{0.028}\text{Pr}^{0.041}\text{Gr}^{0.019}D_{sc}^{0.064}$, where Pr was the Prandtl number and C was a constant. These results agreed well with the experimental results, and indicated that in this system, the heat transport was mainly dominated by the forced convection.

On the basis of these calculated results, the YBCO single crystal which was $14.5 \text{ mm} \times 14.5 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ could be grown along the c-axis by the pulling method.

(Received June 5, 1995)

Keywords: yttrium barium copper oxide, superconductor, single crystal growth, pulling method, convection, numerical simulation, dimensional analysis

I. 緒 言

酸化物高温超電導材料の高品質大型単結晶は、材料物性測定用試料としてだけでなく、酸化物超電導デバイスのホモエピタキシャル基板材料としても期待されている。これまで、超電導デバイス用基板としては、主として MgO , STO 等の酸化物単結晶が用いられてきているが、超電導薄膜との格子整合性が十分ではなく、薄膜の特性向上が阻害されている可能性がある。格子整合性の観点から、ホモエピタキシャル成膜できる酸化物超電導材料単結晶が薄膜用基板材料として望まれている。酸化物超電導材料は包晶反応で生成するためコングルエント組成の融液から単相の結晶を得ることは困難であり、単結晶作製にはこれまで主としてセルフフラックスによる成長が行われてきた⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。しかし、フラックス中への溶質溶解度が低く、結晶の異方性も強いいため、フラックス法では大型のバルク単結晶を制御性よく作製することは困難であった。

Yamada と Shiohara は、SRL-CP (Solute Rich Liquid-Crystal Pulling) 法と呼ばれる改良型引上げ法でこのような問題点を解決し、数 mm 角クラスの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 単結晶を連続的に成長させることに成功した⁽⁶⁾。YBCO は約 1000°C の

包晶温度で、 Y_2BaCuO_5 (Y211) の固相と BaO-CuO の液相とに分解溶解する。包晶温度近傍での $3\text{BaCuO}_2 \cdot 2\text{CuO}$ 融液中への Y 溶解度は約 0.7 at% と極めて低く、液相線勾配も急峻であるため⁽⁷⁾、セルフフラックス法では YBCO の結晶成長速度は非常に小さくなる。SRL-CP 法では、融液底が融液表面より高温となる温度勾配下になるつばを配置し、融液の底に Y211 固相を存在させ Y 供給源とした。融液底で Y211 相と平衡した融液を融液対流で融液表面に輸送することにより、融液表面での Y 過飽和度を高めることができ、フラックス法と比較して高い結晶成長速度で融液表面から結晶を引上げることが可能となった。また、系全体として包晶反応が維持されているため、融液状態を長時間安定させておくことが可能となった。

しかし、結晶の液面からの分断、融液表面浮遊物発生による液面状態の悪化等の問題から、結晶成長継続可能時間は 80 h 程度に制限され、さらに大型の単結晶を作製することは困難であった。この表面浮遊物は、融液表面上で核生成した YBCO 結晶であると考えられる。この系では融液表面で過飽和度が高く、特にるつば壁においては核生成確率が成長中の結晶界面での核生成確率に比べて無視できないことから、結晶成長時間の経過に従い融液表面に浮遊物が増加してくる。

そこで、SRL-CP 法において結晶成長をさらに長時間安定さ

せるか、結晶成長速度を増大させ、大型単結晶の作製を可能とするためには、結晶成長時の系の状態を正確に把握することが不可欠となる。一般に、引上げ法においては、融液対流は結晶成長に深く関係する重要な因子であり、その状態を正確に把握することは、結晶成長状態の最適化のために必要であり、引上げ法による半導体結晶、あるいは酸化物光学結晶の成長時の融液状態に関しては、これまでに多くの報告がされている⁽⁸⁾⁻⁽¹²⁾。この SRL-CP 法では、以下に述べる3つの理由から、他の方法と比較しても融液対流状態に関する知見が一層重要となっている。

(1)溶質の富化された融液を融液底から結晶成長界面へと輸送する必要があるが、この系では他の氧化物と同様に融液の粘性が高く、高い Schmidt 数($Sc=\nu/D_c$, ν は融液の動粘性係数, D_c は融液の溶質拡散率)を有しており、融液中での溶質輸送は主として対流によって支配されている。(2)同様にこの系は高い Prandtl 数($Pr=\nu/\alpha_l$, α_l は融液の熱拡散率)を有しており、融液中での熱輸送もまた主として対流によって支配されている。(3)前述の表面浮遊物が単結晶引上げ成長中の結晶に付着すると多結晶化の原因となる。それを防止するために、外向きの強い強制対流を結晶成長界面近傍で維持する必要があるため、そのため高い結晶回転速度が必要とされる。強制対流は結晶径や結晶回転速度の影響を受けやすいため、対流状態が変化しやすい。これらの理由から、結晶回転が融液対流に影響を与え、それが結晶成長界面の温度や過飽和度を変化させ、その結果、結晶成長速度に影響が及ぼされることになる。

このような観点から、著者らはこれまでに、SRL-CP 法による YBCO 単結晶引上げにおいて、結晶成長界面温度の結晶回転速度、結晶サイズ依存性を実験的に求め、その結果をもとに結晶回転速度を制御することにより、17 mm×17 mm×8 mm の YBCO 単結晶を得ることに成功した⁽¹³⁾。さらに、差分法を用いた数値シミュレーションで融液対流状態を解析し、計算結果が実験結果とよく対応していることを確認し、融液対流状態と結晶成長界面温度との相関について考察した⁽¹⁴⁾。

本研究では、融液対流の性質をより詳細に理解するため、種々のパラメータを変化させて数値計算を行って対流状態に対する影響を調べ、系の特性を無次元数で記述することを試みた。その結果をもとに結晶成長条件を改善し、結晶成長の長時間化、単結晶の大型化について検討した。

II. 数 値 計 算

2次元軸対称非圧縮性粘性流体モデルで、SRL-CP 法における融液対流状態の数値シミュレーションを行った⁽¹⁴⁾。基礎方程式として、以下の連続の式、Navier-Stokes の方程式、すなわち運動量保存式、エネルギー保存式を用いた。

$$\nabla \cdot V = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} + (V \cdot \nabla) V = -\frac{1}{\rho} \nabla p' + \frac{\mu}{\rho} \Delta V - \beta T' g \quad (2)$$

$$\frac{\partial T'}{\partial t} + V \cdot \nabla T' = \alpha_l \Delta T' \quad (3)$$

ここで、 ρ , μ , β , α_l は、それぞれ融液の密度、粘性率、体膨張率、熱拡散率であり、 g は、重力加速度、 V は流体の速度であ

る。また、 T' , p' は参照温度 T_0 および参照圧力 p_0 を基準とした温度と圧力である ($T'=T-T_0$, $p'=p-p_0$)。下付き添字 j は、 c , l または s であり、それぞれるつば、融液または結晶の値であることを示す。これらの式から明らかなように、数値計算においては流体中の圧力差による密度変化、粘性によるエネルギー散逸を無視している。また、温度差による浮力の影響以外は、物性値の温度依存性を無視した Boussinesq 近似を採用している。

計算は、Fig. 1 に示すような形状でるつば周辺に限定して行った。標準の計算モデルのサイズと境界条件を Table 1 に示す。温度境界条件として、一定温度、 T_{up} , T_{bot} , T_{top} , および T_{ins} をそれぞれるつば上端、るつば底面、結晶上端、およびるつば上部の断熱材表面に与えた。るつば外壁には垂直方向に直線的な温度勾配を与え、るつば底面は一定温度とした。

計算に用いた物性値(基本条件)を Table 2 に示す。BaO-CuO 融液はるつばとの反応性が高く、物性測定が困難なこともあり、詳細な物性値測定はこれまでにほとんど報告されていない。計算に先立ち、回転粘度計を用いて融液粘性測定を行った。融液のその他の物性値は BaO や CuO 等の氧化物融液の値から推定した。

計算の単純化のために、いくつかの仮定を設けている。結晶成長速度が 0.1 mm/h 以下と十分遅いことから、結晶成長に伴う融液液面位置の変化および結晶凝固潜熱の発生を無視した。YBCO 結晶成長は強いフェーセット性を示すことから、結晶成長界面形状は平坦であると仮定した。融液自由表面も平坦であるとし、空気の対流、融液の Marangoni 対流を無視した。界面熱伝達抵抗は 0 とし、輻射熱伝達は融液表面/上部断熱材間の垂直輻射のみを考慮した。

これらの方程式は、Navier-Stokes の方程式の対流項、輻射熱伝達項の影響から強い非線型性を示すため、解析解を得ることは不可能である。系を直交等間隔格子で差分化し、反復計算で定常解を得た。非線型対流項には、Kawamura と Kuwahara による三次精度風上差分法を用い⁽¹⁵⁾、格子に対し平行でない流れの精度向上のため、多方向風上差分化している⁽¹⁶⁾。格子

Fig. 1 Configuration of the numerical calculation for the melt convection of YBCO single crystal growth.

Table 1 Dimensions and boundary conditions of the calculation model for the melt convection of YBCO single crystal growth.

Description(units)	Symbol	Value
Crucible inner diameter(cm)	D_c	4.6
Crucible outer height(cm)	H_c	5.2
Crucible wall thickness(cm)	W_c	0.3
Crystal diameter(cm)	D_s	1.0
Crystal height(cm)	H_s	1.8
Melt depth(cm)	H_l	2.5
Y211 layer thickness(cm)	W_y	0.7
Crystal rotation rate(rad/s)	ω	10.5
Temperature at the upper end of the crucible($^{\circ}\text{C}$)	T_{up}	1008
Temperature at the bottom of the crucible($^{\circ}\text{C}$)	T_{bot}	1026
Temperature at the top of the crystal($^{\circ}\text{C}$)	T_{top}	950
Temperature at the covering insulator($^{\circ}\text{C}$)	T_{ins}	970

Table 2 Material properties adopted in the calculation for the melt convection of YBCO single crystal growth.

Description(units)	Symbol	Value
Thermal conductivity of the melt(W/cm·K)	k_l	2.2×10^{-2}
Thermal conductivity of the crystal(W/cm·K)	k_s	6.6×10^{-2}
Thermal conductivity of the crucible(W/cm·K)	k_c	4.8×10^{-2}
Thermal diffusivity of the melt(cm^2/s)	α_l	6.9×10^{-3}
Thermal diffusivity of the crystal(cm^2/s)	α_s	7.3×10^{-3}
Thermal diffusivity of the crucible(cm^2/s)	α_c	1.3×10^{-2}
Density of the melt(g/cm^3)	ρ	5.5
Viscosity of the melt(mPa·s)	μ	40
Volumetric thermal expansion coefficient(K^{-1})	β	2.6×10^{-4}
Estimated emissivity between the melt and the covering insulator	ε	0.7
Gravitational constant(cm/s^2)	g	980
Stefan-Boltzmann constant($\text{W}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}^4$)	σ	5.67×10^{-4}

サイズは、 $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ で、融液中の格子数は 46×48 であり、時間ステップは 0.5 ms であった。計算は CRAY EL98 で行い、各条件に対し、計算条件変更後、物理時間にして 480 s 、 9.6×10^5 回の反復計算を行って定常解を得た。この状態で、対流速度分布、温度分布ともに十分定常に達していることは確認されている。

III. 結 晶 成 長

SRL-CP 法による YBCO 単結晶作製については、すでに詳細に報告されているので⁽⁶⁾⁽¹⁷⁾、ここでは簡単に述べるにとどめる。 Y_2O_3 焼結するつぼの中に下部に Y211、その上に BaO-CuO 混合物 ($\text{Ba}:\text{Cu}=3:5$) のそれぞれの粉末を充填した。る

つぼを 5 ゾーンヒーターを有する結晶引上げ炉にセットし、加熱、原料融解後、融液表面に種結晶を接触させ、回転させながら引上げるにより、結晶を成長させた。その間、結晶重量は引上げ軸上端に設置されたロードセルでモニターした。種結晶には、あらかじめ引上げ法で作製した YBCO 単結晶を用い、 c 軸方向に結晶を引上げた。結晶成長条件を Table 3 に示す。

IV. 結果および考察

1. 数値計算

Table 2, Table 3 に示した基本条件から、パラメータとして結晶回転速度 ω 、結晶径 D_s 、融液の粘性率 μ 、融液の熱伝導率 k 、融液の体膨張率 β をそれぞれ変化させて数値シミュレーションを行った。実際の結晶成長状態と計算条件のずれが大きくなり過ぎることを避けるため、結晶回転速度以外のパラメータは、基本条件を含む 3~5 倍の範囲内の変化におさめている。計算に用いた各パラメータの数値とその条件における系の Reynolds 数、 Re ($\text{Re}=\omega R_s^2/\nu$)、Prandtl 数、 Pr 、Grashof 数、 Gr ($\text{Gr}=g\beta\Delta T R_c^3/\nu^2$) および結晶径とるつぼ径との比 D_{sc} ($D_{sc}=D_s/D_c$) の各無次元数の値を Table 4 に示す。ここで、 ΔT は融液内代表温度差、 R_c はるつぼ半径、 R_s は結晶半径である。得られた結果の一部を Fig. 2~Fig. 4 に示す。各図で、左側は流線を示し、右側は等温線を示す。等温線の間隔は 2 K である。どの条件においても、結晶の下には結晶回転に起因する強制対流(融液表面近傍で外向き)、るつぼ壁側には浮力による自然対流(融液表面近傍で内向き)が存在している。

Fig. 2 は結晶回転速度 ω を (a) 5.2 rad/s 、(b) 10.5 rad/s 、

Table 3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystal growth conditions.

Description(units)	Value
Crucible inner diameter(cm)	10.0
Melt depth(cm)	4.5
Flux composition	$\text{Ba}:\text{Cu}=3:5$
Seed crystal	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
Seed crystal size(cm^2)	0.85×0.9
Growth direction	c -axis
Melt surface temperature($^{\circ}\text{C}$)	999
Temperature difference between surface and bottom of the melt(K)	14
Crystal pulling rate(mm/h)	0.07
Crystal rotation rate(rad/s)	12.6
Crystal growth period(h)	214
Atmosphere	Air

Table 4 Parameters and dimensionless numbers for the numerical calculations.

Parameters	Symbol Unit Value	ω rad/s 2.1~15.7	D_s cm 0.6~1.4	μ mPa·s 20~100	k W/cm·K 2.2~8.8	β K^{-1} $1.3 \sim 5.2 \times 10^{-4}$
Dimensionless numbers	Reynolds number, $\text{Re}=\omega R_s^2/\nu$	7~54	6.5~35	14~72	36	18
	Prandtl number, $\text{Pr}=\nu/\alpha_l$	11	11	5.3~26	2.6~11	11
	Grashof number, $\text{Gr}=g\beta\Delta T R_c^3/\nu^2$	5900	5900	940~23000	5900	2900~12000
	Diameter ratio, $D_{sc}=D_s/D_c$	0.22	0.13~0.3	0.22	0.22	0.22

Fig. 2 Numerical calculation results for the crystal rotation rate (ω) dependence of the melt convection. (a), (b) and (c) show the results for ω are 5.2, 10.5 and 15.7 rad/s, respectively. The left part of each figure shows the stream line of the melt and the right shows isotherms.

(c) 15.7 rad/s と変化させた結果である。R の増加にしたがって強制対流が強くなり、るつぼ底から結晶へと輸送される熱量が増加し、結晶成長界面温度 T_i が上昇している。

Fig. 3 は、結晶径 D_s を変化させた結果である。Fig. 2(a) の条件 ($D_s = 10$ mm) から、(a) 6 mm, (b) 14 mm と変化させている。 D_s の増加にしたがって強制対流が強くなり、Fig. 2 の結晶回転速度の場合と同様に、るつぼ底から結晶へと輸送される熱量が増加し、 T_i が上昇している。

Fig. 3 Numerical calculation results for the crystal diameter (D_s) dependence of the melt convection. D_s is (a) 6 mm and (b) 14 mm, respectively. Other conditions are the same as Fig. 2(a) ($D_s = 10$ mm).

Fig. 4 は、Fig. 2(a) の条件 ($\beta = 2.6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) から、仮想的に融液の体膨張率 β を $5.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ へと変化させた結果である。 β の増加に従い自然対流強度が増大し、 T_i は若干上昇している。

また、仮想的に融液の粘性係数 μ を変化させた場合は、対流流線パターンはほとんど変化せず、 μ の増加により T_i は減少する。例えば、Fig. 2(b) の条件 ($\mu = 40 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) から、 $\mu = 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ へと増加させた場合は、 T_i は 1004.0°C から 1002.2°C へと低下した。

また、仮想的に融液の熱伝導率 k を変化させた場合もまた、対流流線パターンはほとんど変化せず、 k の増加により T_i は減少する。例えば、Fig. 2(b) の条件 ($k = 2.2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) から、 $k = 4.4 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ へと増加させた場合は、 T_i は 1004.0°C から 1003.2°C へと低下した。

これらの μ, k, β が T_i に与える影響については、後ほど考察する。

なお、強制対流強度が極端に強くなるつぼ底にまで達するような状態では、るつぼ底から結晶へと熱が直接輸送され T_i が大幅に上昇し、また、結晶成長界面での過飽和度も大きく低下す

Fig. 4 Numerical calculation results of the melt convection for the melt volumetric thermal expansion coefficient $\beta = 5.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Other conditions are the same as Fig. 2(a) ($\beta = 2.6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$).

る。このような状態は結晶成長には不適切であるが、また数値計算結果と実験結果との乖離が大きいことも確認されているので⁽¹⁴⁾、今回の考察においては強制対流流線が融液底に達しない状態のみを対象とした。そのため、結晶径依存性と体膨張率依存性に関しては、結晶回転速度として基本条件の 10.5 rad/s ではなく 5.2 rad/s と低い値を採用した。

2. 対流強度比

数値計算結果をもとに、融液対流状態を無次元数で記述して、一般化することを試みた。用いた無次元数は、 Re , Pr , Gr および Dsc である。もし、形状が完全に相似であれば、流体中の流れと温度の状態を記述するためには、 Re , Pr と Gr で十分であるが、今回は結晶径を変えた条件で多くの計算を行っており、また、実際の結晶成長実験の観点からも結晶径とつば径との比は重要な因子になると考えられるので、その影響を Dsc として考慮した。なお、今回の計算では Marangoni 対流を無視しており、また、計算結果に対流の不安定性も見られないので、Marangoni 数、Taylor 数、熱 Rossby 数については考慮していない。

この系の流れの状態は、強制対流と自然対流の強度比でほぼ一義的に表現できると考えられる。融液表面上での強制対流と自然対流の合流点位置の中心軸からの距離 R_{f-n} とつば半径 R_c との比 R_{f-n}/R_c を対流強度比の定量的指標として用いた。

一般に、慣性力と浮力が共存する系において、強制対流と自然対流の強度比は、 Re/Gr 、あるいは、 Re^2/Gr で表現されると報告されているが⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾、今回の計算では Dsc も大きな影響を与えていると考えられる。パラメータを変えて行ったすべての計算結果について、種々の無次元数の組合せと R_{f-n}/R_c の相関関係を検討し、 R_{f-n}/R_c ともっとも高い直線関係を与える無次元数として、 $Re^{1.5} Dsc^{0.7} / Gr$ を得た。その結果を Fig. 5 に示す。したがって、この系においては、結晶回転速度の影響が強く、また、結晶径の影響も比較的大きいと考えられる。

Fig. 5 Relationship between the dimensionless numbers and the position of the meeting point of the forced and the natural convection near the melt surface.

3. 結晶成長界面温度

結晶成長界面温度 T_i が、各パラメータを変化させた時どう変化するかを無次元数で記述することは、 T_i が結晶成長に極めて重要な要素であるからというだけでなく、実際に熱が伝わるつばから結晶へとどのようなプロセスを介して輸送されているのかを把握するという点からも非常に重要であると考えられる。

境界層近傍の熱輸送状態は、 Pr によって表現されるが、よりマクロには、対流による熱輸送と伝導による熱輸送の比は、一般に、 $PrRe = \omega D_s^2 / \alpha$ で与えられる⁽¹⁹⁾。この場合、熱輸送は融液の粘性によらなくなる。一方、計算結果では、前述のように粘性の増加にしたがって T_i は低下しており、対流熱伝達が系全体の熱伝達に強い影響を及ぼしていることが分かる。したがって、系内の熱伝達状態には、 Pr , Re のみでなく、 Gr , Dsc も影響を及ぼしているものと考えられる。

融液中の熱伝達状態を一般化した形で記述するため、無次元化した結晶成長界面温度 Θ と各無次元数の関係を数値計算結果から求めた。ここで、無次元化界面温度は、 $\Theta = (T_i - T_{top}) / (T_{bot} - T_{top})$ で定義した。結果を Fig. 6 に示す。パラメータ ω , k , β はそれぞれ、 Re , Pr , Gr を単独に変化させ他の無次元数とは相関しないので、それらを個々に変化させた時の結果から、 Θ の Re , Pr , Gr 依存性を求めた。それらの結果を Fig. 6 中で、○, ■, □ で示す。また、 Dsc による Θ の変化を●で示す。Fig. 6 から、各無次元数と Θ との相関関係を次元解析した結果、

$$\Theta = C_1 Re^{0.028} \quad (4)$$

$$\Theta = C_2 Pr^{0.041} \quad (5)$$

$$\Theta = C_3 Gr^{0.019} \quad (6)$$

$$\Theta = C_4 Dsc^{0.12} \quad (7)$$

という関係が得られた。ここで、 C_1 , C_2 , C_3 , C_4 は定数である。なお、 Dsc の近似において、 $\ln(Dsc) < -2$ の時の値はずれが大きいのではぶいている。

次に、系全体の熱伝達状態を無次元数 Re , Pr , Gr , Dsc で記

Fig. 6 Relationship between the dimensionless crystal growth interface temperature (Θ) and the dimensionless numbers. $\circ$, $\blacksquare$, $\square$, $\bullet$ and $\triangle$ indicate the relationships between Θ and Reynolds number, Prandtl number, Grashof number, the diameter ratio of the crystal to the crucible and the dimensionless melt viscosity, respectively.

述することを考える。式(7)で与えられた Dsc の Θ に対する効果は、式(8)に示すように、 D_s の変化に伴う Re の変化の効果を表す関数 f_1 と、強制対流を誘起する領域の面積増大効果を表す関数 f_2 の積に分離して表すことができると考えられる。

$$\Theta = C_4 Dsc^{0.12} = f_1(Re) f_2(Dsc) \quad (8)$$

したがって、 D_s の変化の効果を表す式(4)の Re と式(7)の Dsc を通して二重に考慮してしまうことを避けるため、関数 f_2 のみを求める必要がある。式(4)より、

$$f_1(Re) = C_1 Re^{0.028} \quad (9)$$

であり、また、

$$Re = C_5 Dsc^2 \quad (10)$$

であるから、式(8), (9), (10)より、

$$\begin{aligned} \Theta &= C_4 Dsc^{0.12} = C_1 (C_5 Dsc^2)^{0.028} f_2(Dsc) \\ f_2(Dsc) &= (C_4 / C_1 C_5^{0.028}) Dsc^{0.064} \\ f_2(Dsc) &= C_6 Dsc^{0.064} \end{aligned} \quad (11)$$

となる。 C_5, C_6 は定数である。したがって、式(4), (5), (6)および(11)から、

$$\Theta = C Re^{0.028} Pr^{0.041} Gr^{0.019} Dsc^{0.064} \quad (12)$$

という関係で系全体の熱伝達状態を半定量的に記述することができる。 C は定数である。すなわち、この系では、伝導に比べて対流が熱輸送により大きく作用しており、特に結晶径と坩堝径の比が結晶成長界面温度に大きな影響を与えていると考えられる。これはおそらく、結晶回転速度が高く、系全体として強制対流がかなり強い状態にあることと関係しているものと思われる。

以上の結果に基づき、 μ による T_i の変化を考察する。 μ を基本条件での値 μ_0 (40 mPa·s) で規格化した、無次元化粘性係数 μ^* ($\mu^* = \mu / \mu_0$) を定義し、 Θ との関係を図6に示す。 Θ は $\mu^{*0.034}$ に比例して低下している。一方、 μ^* の増大に伴い、 Re は1次、 Gr は2次で減少し、 Pr は1次で増加し、 Dsc は

変化しない。式(12)から、それらの Θ に対する影響の指数のトータルは、

$$-0.028 + 0.041 - 2 \cdot 0.02 = -0.027$$

となり、 $\mu^{*0.027}$ に比例して Θ が低下していくと予想される。両者は少なくとも傾向において一致している。このことから上記の考察は、今回の計算条件に対して高い妥当性を持つと考えられる。

数値計算、およびダミー結晶を用いた結晶成長界面温度測定実験⁽¹³⁾から得られた Θ を、式(12)で与えられた無次元数の関数としてプロットした結果を図7に示す。計算結果、およびダミー結晶サイズ5 mm 角、10 mm 角での実験結果をそれぞれ $\circ$, $\bullet$, $\blacktriangle$ で示す。Fig. 7 および式(12)から、計算結果、実験結果における Θ と無次元数の関係は、それぞれ、

$$\Theta(\text{cal}) = 0.47 Re^{0.028} Pr^{0.041} Gr^{0.019} Dsc^{0.064} + 0.10 \quad (13)$$

$$\Theta(\text{ex}) = 0.50 Re^{0.028} Pr^{0.041} Gr^{0.019} Dsc^{0.064} + 0.11 \quad (14)$$

で表すことができる。Fig. 7 において、実験結果の Θ が数値計算結果の Θ よりやや高くなっているのは、 T_i を無次元化する際の温度境界条件のずれによるものと思われる。また、実験結果では、異なる結晶サイズに対しては、直線性が必ずしもよくないが、これは Dsc の寄与が式(12)の見積もりよりも小さいことによるものと考えられる。その理由としては、まず第一に、Fig. 6 の結果からも明らかなように、 Dsc が小さい時にはその影響が低下すると予想されること、さらに、融液のAspect比 A ($A = H_i / D_c$) が、数値計算では0.54であったのに対し、実験では約0.6と大きかったため、より Dsc が影響を与えにくい条件になっていたことが考えられる。いずれにせよ、若干のずれは見られるものの、計算結果と実験結果は傾向としてはよく一致しており、また、直線性も比較的良好ことから、数値シミュレーションおよびその結果をもとにした次元解析の信頼性はかなり高いと考えられる。

Fig. 7 Relationship between the dimensionless crystal growth interface temperature (Θ) and the dimensionless numbers. $\circ$ indicate the calculated results, and $\bullet$ and $\blacktriangle$ indicate the experimental results for crystal size 5 mm and 10 mm, respectively.

4. 結晶成長

結晶成長を安定化させるためには、結晶成長界面温度 T_i を安定させることが重要である。前節の考察から、そのためには $\text{Re}^{0.028}\text{Pr}^{0.041}\text{Gr}^{0.019}\text{Dsc}^{0.064}$ の変化ができるだけ小さくなるように系の条件を調整すればよいと考えられる。Pr は物性値で一定であり、結晶成長中に Gr を大きく変化させる因子もない。したがって、実際には Re, あるいは Dsc の変化の影響を受けにくい条件設定が必要となる。

第一に考えられる方法は、結晶径の拡大に応じて結晶回転速度を低下させていく方法である。この方法による結晶成長結果については以前報告したが⁽¹²⁾、実際にはいくつかの問題が残されている。まず、YBCO 結晶成長においては、結晶の成長速度、サイズともに小さく、かつ、融液の正確な物性値も明らかでないため、ロードセルで測定している結晶重量信号の変化から成長結晶の形状を精度よくモニターすることは非常に困難である⁽²⁰⁾。そのため、結晶回転速度による T_i の制御にはかなりの不確実性が伴う。また、この場合、結晶回転速度を大幅に低下させることが必要となるが、その低下とともに成長界面近傍での溶質境界層厚さが大きくなり、溶質拡散速度が低下していくと考えられるので⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾、これは結晶成長速度の低下をもたらすと予想される。このような結晶成長速度の低下は、単結晶の大型化には不利な原因となるとともに、結晶成長の観点からは非定常成長となる。

そこで、他のアプローチとして、大型るつぼ使用による単結晶大型化を試みた。るつぼの大型化には、大きく次の3つのメリットが期待される。

まず第一に、Fig. 6 より、Dsc が十分小さい時には T_i に与える影響が小さいと予想され、このことから、より大口径のるつぼを使用することが T_i の安定化に有利であると考えられる。例えば、Fig. 6 で $\ln(Dsc)$ の上限を -1.5 とおけば、 $Dsc < 0.22$ が必要条件となる。結晶成長安定化の条件に対し、Dsc が上限を持つということは、るつぼ径が大きいほどより大きな結晶まで安定して成長することができることを意味する。

また、強制対流が融液底まで達するるとるつぼ底から結晶へと輸送される熱量が急増し、融液内の温度差も小さくなるため、結晶成長にとって不適当な条件となる。これを避けるためには、強制対流強度を一定レベル以下に抑えることが必要となる。Fig. 5 で用いた指標 R_{f-n}/R_c が 0.5 以下を必要条件とすると、Fig. 5 から、 $\text{Re}^{1.5}\text{Dsc}^{0.7}/\text{Gr} < 0.58$ となり、 $Dsc < 0.79\omega^{-0.4}$ が得られる。溶質供給の観点から、結晶回転速度はできるかぎり高いほうが望ましいが、 $\omega = 10.5 \text{ rad/s}$ とすると、 $Dsc < 0.31$ が安定して結晶成長できる上限値となる。

さらに、表面浮遊物発生抑制の観点から、るつぼ壁温度は高いほうが望ましいと考えられるが、そのためにも大型るつぼは有利であると予想される。

Ⅲ. 結晶成長で述べた条件で、内径 100 mm の大型るつぼを用いて YBCO 単結晶作製を行った。その結果、内径 50 mm のるつぼでは約 80 h が限界であった結晶成長継続時間を 200 h 以上にまで延長することが可能となった。これは、 T_i の安定化、表面浮遊物発生抑制によるものであると考えられる。得られた YBCO 単結晶を Fig. 8 に示す。外形 $14.5 \text{ mm} \times 14.5 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ で、X 線背面ラウエ写真測定結果から c 軸方向に成長した単結晶であることが確認された。従来得られていた単結晶は、種結晶から徐々に拡大したピラミッド型のもののみであったが、Fig. 8 に示した結晶は中央部に直胴部を有しており、この領域において結晶引上げ速度と結晶界面温度、融液過飽和度が長時間バランスしていたと考えられる。また、後端部で径が徐々に減少しているが、これは、るつぼの経時変化による融液の漏れ出しで液面が低下し、実効的な引上げ速度が増大したこと、あるいは表面浮遊物増加により単結晶成長界面近傍の融液の過飽和度が低下し結晶成長速度が低下したことによるものと考えられる。

V. 結 言

SRL-CP 法において、より大型の YBCO 単結晶の作製が可能とするため、融液対流状態を差分法を用いた数値シミュレー

Fig. 8 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystal grown along the c-axis by the SRL-CP method.

ションにより考察した。その主な結果は以下の通りである。

(1) 強制対流と自然対流の強度比は、無次元数 $Re^{1.5}Dsc^{0.7}/Gr$ と高い直線関係を有している。したがって、この系においては、結晶回転の影響が強く、また、結晶径の影響も比較的大きいと考えられる。

(2) 無次元化結晶成長界面温度 Θ は、系の無次元数を用いて

$$\Theta = C Re^{0.028} Pr^{0.041} Gr^{0.019} Dsc^{0.064}$$

という関係で半定量的に記述することができる。すなわち、この系では、伝導に比べて対流が熱輸送により大きく作用しており、特に結晶径とろつば径の比が結晶成長界面温度に大きな影響を与えていると考えられる。これはおそらく、結晶回転速度が高く、系全体として強制対流がかなり強い状態にあることと関係しているものと思われる。

(3) 上記の数値解析結果をもとに、内径 100 mm の大型ろつばを用いて結晶成長を行った。その結果、200 h 以上安定して結晶成長を継続することが可能となり、外形 14.5 mm × 14.5 mm × 13 mm で直胴部を有する YBCO 単結晶を c 軸方向に成長することに成功した。

終わりに、本研究の融液対流シミュレーションに関してご協力いただいた宇宙科学研究所の桑原邦朗助教授、流体力学研究所の石井克哉博士に感謝いたします。なお、本研究は産業科学技術研究開発制度の一環として、NEDO から委託を受けて実施したものである。

文 献

- (1) L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, T. Siegrist, R. B. van Dover, L. W. Rupp, B. Batlogg, R. J. Cava and D. W. Murphy: *Nature*, **328**(1987), 601.
- (2) Y. Hidaka, Y. Enomoto, M. Suzuki, M. Oda and T. Murakami: *J. Cryst. Growth*, **85**(1987), 581.
- (3) Th. Wolf, W. Goldacker, B. Obst, G. Roth and R. Flükiger: *J. Cryst. Growth*, **96**(1989), 1010.
- (4) K. Dembinski, M. Gervais, P. Odier and J. P. Coutures: *J. Less-Common Met.*, **164-165**(1990), 177.
- (5) H. Asaoka, H. Takei, Y. Iye, M. Tamura, M. Kinoshita and H. Takeya: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), 1091.
- (6) Y. Yamada and Y. Shiohara: *Physica C*, **217**(1993), 182.
- (7) Ch. Krauns, M. Tagami, M. Sumida, Y. Yamada and Y. Shiohara: *Proc. of the 6th Int. Symp. on Superconductivity*, Springer-Verlag, Tokyo, (1994), 767.
- (8) H. Kopetsch: *J. Cryst. Growth*, **88**(1988), 71.
- (9) V. Nikolov, K. Iliev and P. Peshev: *J. Cryst. Growth*, **89**(1988), 324.
- (10) Y. Okano, T. Fukuda, A. Hirata, N. Takano, T. Tsukada, M. Hozawa and N. Imaishi: *J. Cryst. Growth*, **109**(1991), 94.
- (11) J. J. Derby and Q. Xiao: *J. Cryst. Growth*, **113**(1991), 575.
- (12) K. Kakimoto, P. Nicodème, M. Lecomte, F. Dupret and M. J. Crochet: *J. Cryst. Growth*, **114**(1991), 715.
- (13) Y. Namikawa, M. Egami, Y. Yamada and Y. Shiohara: *J. Mater. Res.*, **10**(1995), 1593.
- (14) Y. Namikawa, M. Egami and Y. Shiohara: *J. Mater. Res.*, in press.
- (15) T. Kawamura and K. Kuwahara: *AIAA Paper*, 84-0340, (1984).
- (16) H. Suito, K. Ishii and K. Kuwahara: *AIAA Paper*, 95-2264, in press.
- (17) 並川靖生, 塩原 融: *日本結晶成長学会誌*, **21**(1994), 130.
- (18) W. A. Tiller: *The Science of Crystallization: Macroscopic Phenomena and Defect Generation*, Cambridge University Press, Cambridge, (1991), 29.
- (19) R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot: *Transport Phenomena*, John Wiley and Sons, New York, (1960), 342.
- (20) T. H. Johansen: *J. Cryst. Growth*, **118**(1992), 353.
- (21) W. G. Cochran: *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **30**(1934), 365.
- (22) J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter: *J. Chem. Phys.*, **21**(1953), 1987.
- (23) Y. Yamada, Ch. Krauns, M. Nakamura, M. Tagami and Y. Shiohara: *J. Mater. Res.*, **10**(1995), 1601.