静磁場重畳(ガスジェット＋電磁浮遊)法による高温活性融体の熱物性測定
Thermophysical Property Measurement of Reactive High-Temperature Melts Using Electromagnetic Levitation with Gas-jet in Static Magnetic Field)

東北大・多元研　福山　博之，小畠　秀和，
大阪府大・工(現，東北大・工)　塚田隆夫，東北大・金研　淡路　智
H. Fukuyama[1], H. Kobatake[1], K. Takahashi[1], T. Tsukada[2] and S. Awaji[3]
[1] Institute for Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University
[2] Department of Material Science and Engineering, Osaka Prefecture University
[3] Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

シリコン融体の熱容量や熱伝導率は，Cz 法による単結晶育成プロセスの効率化・高精度化のための数値シミュレーションにとって重要な入力パラメータである．従来の方法では容器壁面からの汚染や対流が存在するため，これらの熱物性値を測定することは困難である．著者らが開発した静磁場中での非接触レーザー周期加熱カロリメトリー[1, 2]によって，高温融体の熱容量，熱伝導率および半球全放射率の同時測定が可能となった．しかし，非接触温度計測の難しさから，不確かさを標準偏差の 2 倍で評価すると，熱容量および熱伝導率には約 20%の不確かさが生じていた．

今年度の研究では，非接触温度測定において (1) 加熱レーザーと異なる測定波長の単色放射温度計を用いた温度測定および Planck の式に従った温度補正，(2) 測定温度範囲の最適化による放射温度計の温度分解能の向上，(3)周波数特性分析器による温度振幅と位相差をその場測定，などの改良を行った．この温度測定法の改良の結果，測定精度を飛躍的に向上させる事が出来たので，その詳細について報告する．

2. 測定原理および測定装置

2.1. 熱伝導率測定原理

本研究で行ったレーザー周期加熱カロリメトリー法の概略図とヒートフローモデルを Fig. 1 に示す．表面酸化防止，過冷却保持のために Ar-H_2 ガス中で試料を浮遊溶融させた．試料の上面を角各周波数 ω [rad s^{-1}]で出力を変調したレーザー，$P_o(1+\cos\omega t)$ [W m^{-2}]，照射で周期加熱を行い，その時の試料下面の温度応答を放射温度計で測定する．

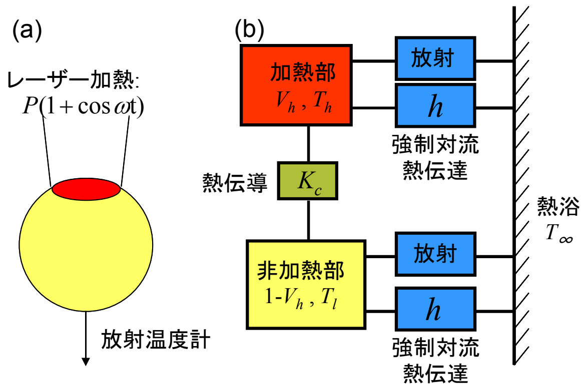

Fig. 1 (a) Schematic illustration of modulated laser calorimetry and (b) heat flow model

外部への熱の散逸のコンダクタンス(K_r)が試料内部での熱伝導のコンダクタンス(K_c)よりも十分小さい時，レーザー非加熱部の温度振幅 ΔT_{AC} と位相差 ϕ はそれぞれ次式で与えられる[1].

$$\Delta T_{AC} = \frac{\alpha P_o}{\omega C_p}\left\{1+\frac{1}{\omega^2\tau_r{}^2}+\omega^2\tau_c^2\right\}^{-1/2} = \frac{\varepsilon_s P_o}{\omega C_p} f \tag{1}$$

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

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(ε_s = 0.225 [3])を用いた．また，C_p は試料の熱容量 [J K^{-1}]，f は補正項である．τ_r [s]は試料外部への幅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．

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

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

ここで ε は半球全放射率，σ [W m^{-2} K^{-4}]は Stefan-Boltzmann 定数，h [W m^{-2} K^{-1}]はガスによる強制対流伝熱の熱伝達係数である．

通常，式(1)における補正関数 f は，$\omega^2\tau_r^2 >> 1 >> \omega^2\tau_c^2$ を満たす適切な加熱周波数の選択により，最大値 $f \cong 1$ をとる．しかし本研究の場合，雰囲気ガスへの熱伝達が存在するため，外部熱緩和時間が短くなる．その結果，本測定では補正関数の最大値は 1 よりも小さくなると考えられる．そこで測定毎に実験で得られた位相差の周波数依存性に式(2)をフィッティングする事で補正関数 f の最大値を決定し，熱容量を求めた．

2.2 熱伝導率測定原理

(1) 初期温度 T_0 に比べ，平均温度上昇 ΔT_{DC} 及び温度振幅 ΔT_{AC} が十分小さく，(2) 温度場が交流定常状態にある時，液滴の中心を原点とした軸対称非定常熱伝導方程式は以下の式で与えられる[4].

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

ここで，ρ [kg m^{-3}]は密度(ρ = -2 × 10^{-1} × (T - 1685) + 2578.5 kg m^{-3} [5]), $c_{p,mass}$ [J kg^{-1} K^{-1}]は定圧質量熱容量, κ [W m^{-1} K^{-1}]は熱伝導率，Q (r, θ) [W 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．上式を解くための境界条件を以下に示す．
レーザー加熱部：

$$-\kappa \frac{\partial(\Delta T_{AC})}{\partial n} = (4\sigma\varepsilon T_o^3 + h_g)\Delta T_{AC} - \frac{2\alpha P_o}{\pi r_{laser}^2}\exp\left[-\frac{2R^2\sin^2\theta}{r_{laser}^2}\right](-\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{e}_{laser}) \qquad (6)$$

レーザー非加熱部：

$$-\kappa \frac{\partial(\Delta T_{AC})}{\partial n} = (4\sigma\varepsilon T_o^3 + h)\Delta T_{AC} \qquad (7)$$

ここで，R [m]は液滴半径，r_{laser} [m]はレーザービーム半径，$\boldsymbol{n}$ は液滴表面の法線方向単位ベクトル，$\boldsymbol{e}_{laser}$ はレーザーの入射方向を示す単位ベクトルである．
式(5)を境界条件(6)-(7)の下で解くと位相差 ϕ は次式で表される．

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{\Delta T_{AC}^{out}}{\Delta T_{AC}^{in}}\right) \qquad (8)$$

ここで ΔT_{AC}^{in} 及び ΔT_{AC}^{out} は ΔT_{AC} の in-phase 及び out-of-phase 成分である．この数値解析により得られた ϕ を，実験で得られた 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．

3. 実験方法

高周波コイル(15 kW, 200 kHz)中に高純度シリコン(約 0.8 g)をセットし，チャンバー内を 10^{-3} - 10^{-2} Pa オーダーまで減圧した後，酸化防止および融体の過冷却域での保持のために Ar-5%H_2 混合ガスで充填させた．融体内の対流を抑制するために静磁場(1.5, 2.0, 4.0, 5.0 T)を印加し，試料を電磁浮遊・溶融させた．浮遊試料上面を半導体レーザー(0.807 μm)照射による正弦波加熱を行い，その時の試料下部の温度応答を加熱レーザーと干渉しない測定波長を有する単色放射温度計(1.35 μm)を用いて測定した．加熱周波数を 0.04 – 0.40 Hz まで変化させながら温度振幅および位相差を周波数特性分析器で測定し，熱容量および熱伝導率を求めた．

4. 測定結果

4.1 レーザー周期加熱カロリメトリー時の温度応答

0.4 Hz でのレーザー周期加熱により交流定常状態に達した時のシリコン液滴の温度応答一例を Fig. 2 に示す．赤線はレーザーの出力，青線は試料の温度応答を表す．温度測定改良前(a)には，温度応答に非常に強いノイズが現れているが，温度測定法の改良後(b)は大きく減少した．これは，単色放射温度計への切り替えと，温度測定範囲の最適化による温度分解能の向上に拠る．このような実験を周期加熱の周波数を順次変えて一連の周波数（0.04 - 0.4 Hz）における温度振幅 ΔT_{AC} および ϕ を計測した．

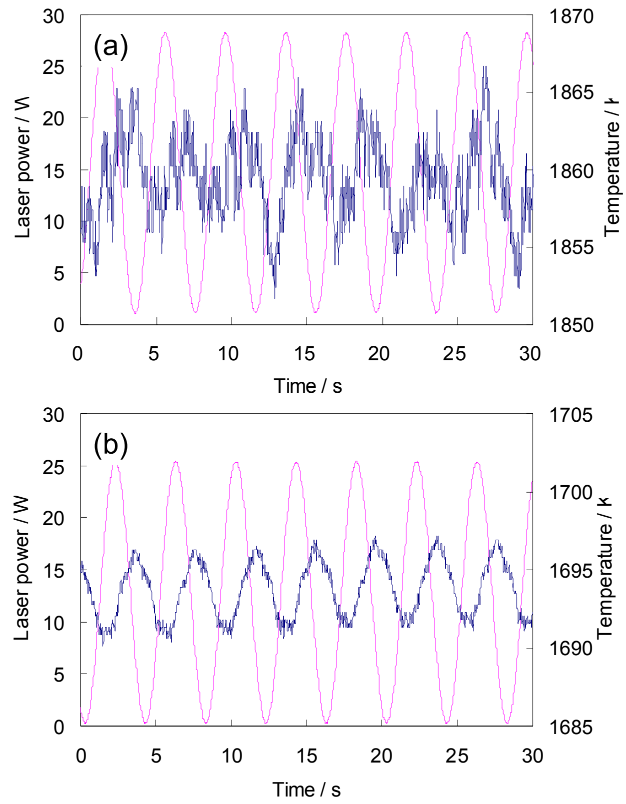

Fig. 2 Temperature response in an AC steady state before (a) and after (b) improving temperature measurement.

4-2. $\omega\Delta T_{AC}$ と位相差 ϕ の周波数依存性

$\omega\Delta T_{AC}$ および ϕ の周波数依存性の一例を Fig. 3 に示す．ΔT_{AC} の値は，$\phi = -\pi/2$ を与える周波数近傍で最大値を持つ．低周波数側及び高周波数側での ΔT_{AC} の減少は，それぞれ試料外部への熱損失（輻射+ガスの強制対流伝熱）及び試料内部の熱伝導によって，準断熱状態を維持できないためである．

本研究では実験によって得られた ϕ (黒色，ひし形)に式(2)をフィッティング(白抜き，四角)させ，τ_r, τ_c を求め，補正項 f を決定した．式(1)および，$\omega\Delta T_{AC}$, f, 値から熱容量を得た．さらに実験で得られた ϕ に対して，数値計算結果のよって得られた ω-ϕ 関数: 式(8)を，全周波数域にわたって実験結果を再現するようにフィッティングし，熱伝導率を決定した．

4.3 熱容量測定結果

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および落下型カロリメトリーによって測定された熱容量[6-9]，シリコン結晶の熱容量[9]を Fig. 4 に示す．本研究では過冷却を含む広い温度範囲で定圧モル熱容量を測定することに成功した．

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 / J mol^{-1} K^{-1} = 24.1 ± 1.4 [1550-1960 K] を得た．この値は Olette [8]によって測定された値と良い一致を示す．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 倍の値を採用している．

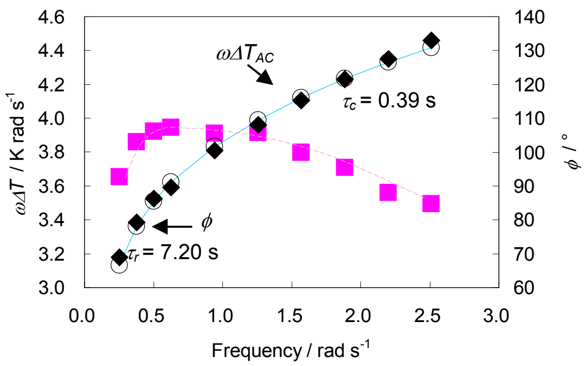

Fig. 3 $\omega \Delta T_{AC}$ and ϕ depending on the modulation angular frequency. Square: $\omega \Delta T_{AC}$, diamond: experimental ϕ, open circle: Eq. (2) fit.

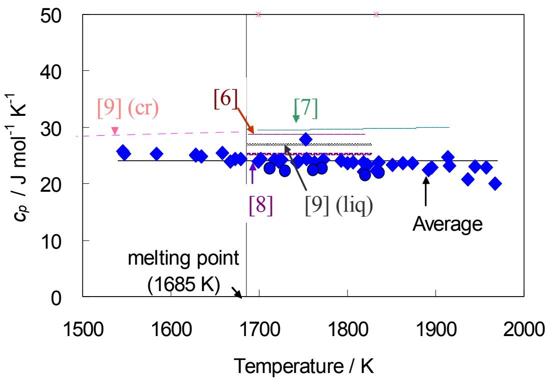

Fig. 4 Isobaric molar heat capacity of liquid silicon.

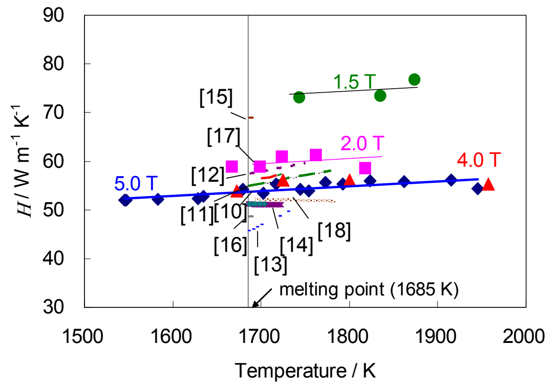

Fig. 5 Thermal conductivity of liquid silicon. Circle: 1.5 T, square: 2.0 T, triangle: 4.0 T and diamond: 5.0

4.4. 熱伝導率測定結果

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を Fig. 5 に示す．レーザーフラッシュ法[10-12]，Hot-disk 法[13]，非定常熱線法[14]での測定値および，電気伝導度から Wiedemann-Franz 則を用いて計算した値[15-18]も合わせて示す．

1.5 T から 4.0 T へと静磁場強度の増大に伴い，見かけの熱伝導率が小さくなった．これは，静磁場による対流抑制効果により，シリコン融体中の対流が抑制されたためと考えられる．4.0T と 5.0 T では，それぞれの磁場で測定した熱伝導率に違いが見られなくなった．この事は，4.0 T 以上の磁場を印加することによって，熱伝導率を測定するのに十分対流が抑制されたことを示す．5.0 T の静磁場印加時に測定した熱伝導率の値を真の値として，回帰線 κ / W m^{-1} K^{-1} = 1.1 × 10^{-2} × (T - 1740) + 56.5 を得た．またこの回帰線の拡張不確かさは $2u_c$ = ± 2×{4.1×10^{-6}×(T - 1740)^2 + 4.9 × 10^{-2}}$^{0.5}$ である．今回得られた熱伝導率は, Wiedemann-Franz 則に基づいて電気伝導度[17, 18]から計算された値とも良い一致を示しており，シリコン融体中の熱輸送過程は主に自由電子が支配しているものと考えられる．

5. 考察

5.1. 熱容量における不確かさ

熱容量測定における不確かさについて，Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM) [19]に基づいた評価を行った．個々の熱容量における不確かさを評価するために作成したバジェット表を Table 1 に示す. 熱容量の不確かさ要因(component)は，レーザーの吸収係数(α)，レーザー振幅(P)，角振動数(ω)，温度振幅(ΔT_{Ac})，質量(m)である．一般に不確かさ伝播の式により，測定値: y の合成標準不確かさ(combined standard uncertainty)は，不確かさ要因: x_i の標準不確かさ: $u(x_i)$ と感度係数(sensitivity coefficient) : $\partial y / \partial x_i$ の積: 寄与(contribution):の二乗和によって以下のように表される．

$$u^2(y) = \sum_i \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot u(x_i) \right)^2 \tag{9}$$

式(1), (9)より，本研究で測定した熱容量の合成標準不確かさは以下の式で表される．

$$u^2(c_p) = \left(\frac{\partial c_p}{\partial \alpha} u(\alpha) \right)^2 + \left(\frac{\partial c_p}{\partial P} u(P) \right)^2 + \left(\frac{\partial c_p}{\partial \omega} u(\omega) \right)^2 + \left(\frac{\partial c_p}{\partial \Delta T_{ac}} u(\Delta T_{ac}) \right)^2 + \left(\frac{\partial c_p}{\partial m} u(m) \right)^2 \tag{10}$$

式(10)によって得られた合成標準不確かさを基に，個々の熱容量における拡張不確かさ(k = 2)を求めたところ，2.7 J mol^{-1} K^{-1} であった．

5.2. 熱伝導率における不確かさ

熱伝導率についても同様に，GUM [19]に基づいた不確かさ評価を行った．個々の熱伝導率における不確かさを評価するために作成したバジェット表を Table 2 に示す．熱伝導率における不確かさ要因は熱容量(c_p)，密度(ρ)，位相差(ϕ)である．不確かさ伝播

Table 1 Uncertainty in heat capacity

Component	Standard uncertainty	Sensitivity coefficient	Contribution / J mol^{-1} K^{-1}
α	0.225±0.01	112.5 / J mol^{-1} K^{-1}	1.12
P	12.45±0.60 / W	2.03 / s mol^{-1} K^{-1}	0.61
ω	0.50±0.00 / rad s^{-1}	-50.35 / s J mol^{-1} K^{-1} rad^{-1}	5.30×10^{-4}
ΔT_{Ac}	7.66±0.15 / K	-3.31 / J mol^{-1} K^{-2}	0.50
m	0.800±0.002 / g	-31.57 / J g^{-1} mol^{-1} K^{-1}	0.06
Combined standard uncertainty			1.4
Expanded uncertainty (k=2)			2.7

T = 1702 K, c_p = 25.3 J mol^{-1} K^{-1}

Table 2 Uncertainty in thermal conductivity

Component	Standard uncertainty	Sensitivity coefficient	Contribution / W m^{-1} K^{-1}
c_p	24.1 ± 0.63 / J mol^{-1} K^{-1}	2.21 / mol s m^{-1} K^{-2}	1.40
ρ	2574 ± 77 / kg m^{-3}	0.02 / W m^2 g^{-1} K^{-1}	1.67
ϕ (at 0.4 Hz)	137±1 / °	0.76 / W m^{-1} Km^{-1} °$^{-1}$	0.76
Combined standard uncertainty			2.3
Expanded uncertainty (k=2)			4.6

T = 1702 K, κ = 55.6 J mol^{-1} K^{-1}

式を用いて合成標準不確かさは，以下の式で表される．

$$u^2(\kappa)=\left(\frac{\partial\kappa}{\partial\rho}u(\rho)\right)^2+\left(\frac{\partial\kappa}{\partial c_p}u(c_p)\right)^2+\left(\frac{\partial\kappa}{\partial\phi}u(\phi)\right)^2 \quad (11)$$

式(11)によって得られた合成標準不確かさを基に，個々の熱伝導率の拡張不確かさ(k =2)を求めたところ，4.6 W m^{-1} K^{-1} であった．

6. まとめ

温度測定法の改善により，熱容量および熱伝導率の個々の測定値における拡張不確かさ(k=2)をそれぞれ 2.7 J mol^{-1} K^{-1}，4.6 W m^{-1} K^{-1} まで抑える事に成功した．熱容量は測定温度範囲(1550 – 1960 K)における平均をとり，24.1 ± 2.7 J mol^{-1} K^{-1} と得た．一方，熱伝導率は κ = 1.1 × 10^{-2}× (T - 1740) + 56.5 ± 4.6 W m^{-1} K^{-1} であった．今回の温度計測法の改良の結果，測定精度が大幅に向上する事が分かった．

参考文献

[1] Fukuyama H. et al. *Meas. Sci. Technol.* 18 (2007), 2059-2066.
[2] Kobatake H. et al. *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007), 94102-1-3.
[3] Kawamura H. et al. *Meas. Sci. Technol.* 16 (2005), 386-393.
[4] Tsukada T. et al. *Int. J. Heat Mass Transfer* 50 (2007), 3054-3061.
[5] Higuchi K. et al. *Meas. Sci. Technol.* 16, (2005) 381-385.
[6] Yamaguchi K. and Itagaki K. *J. Therm. Anal. Cal.* 69: (2002), 1059-1066.
[7] Kantor P. B. et al. *Ukr. Fiz. Zh.* 5 (1960), 358-362.
[8] Olette M. *Compt. Rend*. 244 (1957), 1033-1036.
[9] Chase M. W. Jr ed, in *NIST-JANAF Thermochemical tables* 4th edition (1998).
[10] Yamamoto K. et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991), 2423-2426.
[11] Takasuka E. et al. Proc. the 4th *Asian Therms. Prop Conf.* B1d3 (1995), 89-92.
[12] Nishi T. et al. *Mater. Trans.* 44 (2003), 2369-2374.
[13] Nagai H. et al. *Jpn. J. Appl. Phys*. 39 (2000), 1405-1408.
[14] Yamasue E. et al. *J Cryst Growth* 234 (2002), 121-131.
[15] Cusack N. E. The Electronic Properties of liquid metal. *Rep. Prog. Phys* 26 (1963), 361-365.
[16] Glazov V. M. et al. *Sov. Phys. Semicond.* 20 (1986), 1351-1353.
[17] Sasaki H. et al. *Jpn. J Appl. Phys*. 34 (1995), 3426-3431.
[18] Schnyders H. S. and Van Zytveld J. B. *J. Phys. Condens. Matter* 8 (1996), 10875-10883.
[19] Kirkup L. and Frenkel R. B. in *An introduction to Uncertainty in Measurement using the GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement), Cambridge University Press,* (2006).