

半導体溶液成長におけるゼーベック効果

平田, 学
中国電力株式会社

柿本, 浩一
九州大学機能物質科学研究所

尾添, 紘之
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/7927>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 14 (2), pp.149-155, 2000-12-25. 九州大学機能物質科学研究所

バージョン :

権利関係 :

半導体溶液成長におけるゼーベック効果

平田 学*・柿本 浩一・尾添 紘之

Seebeck Effect on Melt Convection during Semiconductor Crystal Growth by Solution Technique

Manabu HIRATA*, Koichi KAKIMOTO and Hiroyuki OZOE

We studied the Seebeck effect on the convection of a solution during crystal growth by two-dimensional and time-dependent calculation of heat and mass transfer. We clarified that an electric current, which flows in the electrically conducting wall of a crucible, enhanced the radial flow in the solution. The electric current is mainly based on the Seebeck effect, which originates from the temperature gradient in the solution and the crucible. Exact values of the Seebeck coefficient for the solution and the crucible are required to obtain more quantitative results.

1. 緒言

微小重力環境下および1g環境下において残留する半導体溶液の対流を磁場によって抑制することがどの程度可能であるかを検討することは、微小重力環境を利用した結晶成長実験の観点から重要である。

半導体の溶液成長のモデルとして、ここでは電気伝導性のある円筒状容器にガリウムを充填した配置を考える。これに温度分布をあたえ、さらに溶液の対流を制御するために磁場を印加した。液体金属であるガリウムを円柱状の容器内に充填し外部磁場を印加すると、ガリウム融液内に Lorentz 力が作用し流動形態を変化させることが可能である。従来、Lorentz 力は融液の流動を静止する方向にのみ作用すると考えられているが、常に成り立つかは疑問である。

従来、Lorentz 力は電位、流速の影響のみを考慮してきたが、今回は熱電効果の中の Seebeck 効果を考慮することによる流動現象の変化について考察した。Seebeck 効果とは、物質内に温度差が生じることにより温度に対する電子のエントロピーに変化が生じ、電子の密度分布が変化する現象を言う。このために、電位分布が発生し結果として電流が流れることとなる。

今回は、融液の周囲が導電性のある壁により囲まれている配置の場合について報告する。

本研究では、2次元非定常流動解析コードを作成し、これを用いて垂直磁場印加下におけるゼーベック効果の影響について検討を加えることを目的とした。

2. 計算方法

2.1 計算対象

Fig. 2-1 は、本解析で採用したモデルを示す。このモデルの座標系は円筒座標系である。重力が1gの環境の下で、導電性を有する円筒容器内に $Pr=0.023$ の液体金属、すなわちガリウムが封入されているものと仮定する。ここで、導電壁の厚さは宇宙実験装置の配置[1]と同じにするために、上下壁が容器高さの約9.5%、側壁が容器高さの約7%と設定した。このとき温度分布は、容器側壁において Z の2次関数となるように設定し、上下壁を一定温度で冷却することとする。また、外部からの磁場は、空間的に均一に印加するものとする。

2.2 支配方程式

基礎方程式

流れ場、温度場の基礎式

取り扱う流体は、非圧縮性の Newton 流体で、Boussinesq 近似が成り立つものとする。流体の流れは軸対称であり、速度、温度の周方向勾配が無いものと仮定する。したがっ

受理日 2000年11月10日

* 中国電力(株)

て連続の式、運動方程式、エネルギー方程式は以下のようになる。

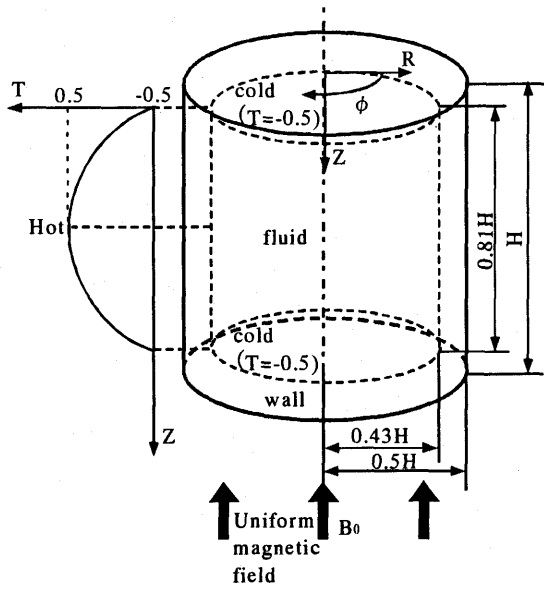


Fig. 2-1 Calculation model.

連続の式

$$\frac{1}{r} \frac{\partial ru}{\partial r} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

(2-1)

運動方程式

[r 方向]

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial ru}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right\} + \frac{1}{\rho} (-j_\phi b_0)$$

(2-2)

[φ 方向]

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{uv}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} = \nu \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial rv}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right\} + \frac{1}{\rho} (j_r b_0)$$

(2-3)

[z 方向]

$$\frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right\} - g\beta(\theta - \theta_0)$$

(2-4)

エネルギー方程式

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + u \frac{\partial \theta}{\partial r} + w \frac{\partial \theta}{\partial z} = \alpha \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right\}$$

(2-5)

電磁場の基礎式

電流密度は電場の項、誘導起電力項、及び流体内のみゼーベック効果による熱起電力項を考慮に入れ、それらの項から構成される Ohm の法則の式を用いて求めた。これを式に示すと以下ようになる。

[流体内]

$$\vec{j}_{fluid} = \sigma(\vec{E} + \vec{V} \times \vec{B} - s_{fluid} \nabla \theta)$$

(2-6)

[導電壁内]

$$\vec{j}_{wall} = \sigma \vec{E}$$

(2-7)

ここで、電場 \vec{E} はスカラーポテンシャル φ を用いて各成分で表わすと次のようになる。

$$\vec{E} = -\nabla \varphi = \begin{bmatrix} -\frac{\partial \varphi}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial \phi} \\ -\frac{\partial \varphi}{\partial z} \end{bmatrix}$$

(2-8)

誘導起電力 $\vec{V} \times \vec{B}$ 、及び熱起電力 $s \nabla \theta$ も同様に各成分で表わすと、次のようになる。

$$\vec{V} \times \vec{B} = \begin{bmatrix} vb_z - wb_\phi \\ wb_r - ub_z \\ ub_\phi - vb_r \end{bmatrix} \quad (2-9)$$

$$s\nabla\theta = s \begin{bmatrix} \frac{\partial\theta}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial\theta}{\partial\phi} \\ \frac{\partial\theta}{\partial z} \end{bmatrix} \quad (2-10)$$

軸対称の仮定により $\frac{\partial}{\partial\phi} = 0$ 、また磁束密度 \vec{B} は軸方向上向きに一樣に印加していることから、

$$\vec{B} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -b_0 \end{bmatrix} \quad (2-11)$$

で表わされるため、Ohmの法則は最終的に以下のようなになる。

[流体内]

$$\vec{j}_{fluid} = \sigma \begin{bmatrix} -\frac{\partial\varphi}{\partial r} - vb_0 - s_{fluid} \frac{\partial\theta}{\partial r} \\ ub_0 \\ -\frac{\partial\varphi}{\partial z} - s_{fluid} \frac{\partial\theta}{\partial z} \end{bmatrix} \quad (2-12)$$

[導電壁内]

$$\vec{j}_{wall} = \sigma \begin{bmatrix} -\frac{\partial\varphi}{\partial r} \\ 0 \\ -\frac{\partial\varphi}{\partial z} \end{bmatrix} \quad (2-13)$$

電流の連続の条件は、電荷保存則により与えられる。軸対称の仮定から次のように表わされる。

電荷保存則

$$\frac{1}{r} \frac{\partial r j_r}{\partial r} + \frac{\partial j_z}{\partial z} = 0 \quad (2-14)$$

ローレンツ力

流体が受けるローレンツ力は、電荷保存則を満たす様に求められた電流密度 \vec{j} を用いて以下のように求められる。

$$\vec{F} = \vec{j} \times \vec{B} = \begin{bmatrix} -j_\phi b_0 \\ j_r b_0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2-15)$$

2.3 基礎方程式の無次元化

前節で得られた基礎方程式の無次元化に際し、以下の無次元数及び基準量を用いた。

$$R = r/r_0, \quad Z = z/r_0, \quad r_0 = Ra^{-1/3}h, \quad (2-16)$$

$$U = u/u_0, \quad V = v/u_0, \quad W = w/u_0,$$

$$u_0 = \alpha/r_0, \quad (2-17)$$

$$\tau = t/t_0, \quad t_0 = r_0^2/\alpha, \quad (2-18)$$

$$P = p/p_0, \quad p_0 = \rho u_0^2 \quad (2-19)$$

$$T = (\theta - \theta_0)/(\theta_h - \theta_c), \quad \theta_0 = (\theta_h + \theta_c)/2, \quad (2-20)$$

$$J_r = j_r/j_0, \quad J_\phi = j_\phi/j_0, \quad J_z = j_z/j_0, \quad (2-21)$$

$$j_0 = \sigma u_0 b_0, \quad (2-21)$$

$$B_z = b_z/b_0 = -1, \quad (2-22)$$

$$\Psi = \psi/\psi_0, \quad \psi_0 = \alpha b_0, \quad (2-23)$$

$$S_{fluid} = s_{fluid}(\theta_h - \theta_c)/\alpha b_0, \quad (2-24)$$

$$Pr = \nu/\alpha, \quad Ra = g\beta(\theta_h - \theta_c)h^3/\alpha\nu, \quad (2-25)$$

$$Ha = \{\sigma/\rho\nu\}^{1/2} b_0 h$$

よって、無次元基礎方程式は、以下のようなになる。

連続の式

$$\frac{1}{R} \frac{\partial R U}{\partial R} + \frac{\partial W}{\partial Z} = 0 \quad (2-26)$$

運動方程式

[r 方向]

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \tau} + U \frac{\partial U}{\partial R} - \frac{V^2}{R} + W \frac{\partial U}{\partial Z} = \\ - \frac{\partial P}{\partial R} + \text{Pr} \left\{ \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{1}{R} \frac{\partial RU}{\partial R} \right) + \frac{\partial^2 U}{\partial Z^2} \right\} \\ + Ha^2 \text{Pr} Ra^{-2/3} (-J_\phi) \end{aligned} \quad (2-27)$$

[ϕ 方向]

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial \tau} + U \frac{\partial V}{\partial R} + \frac{UV}{R} + W \frac{\partial V}{\partial Z} = \\ \text{Pr} \left\{ \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{1}{R} \frac{\partial RV}{\partial R} \right) + \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right\} + Ha^2 \text{Pr} Ra^{-2/3} (J_r) \end{aligned} \quad (2-28)$$

[z 方向]

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial \tau} + U \frac{\partial W}{\partial R} + W \frac{\partial W}{\partial Z} = \\ - \frac{\partial P}{\partial Z} + \text{Pr} \left\{ \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial W}{\partial R} \right) + \frac{\partial^2 W}{\partial Z^2} \right\} - \text{Pr} T \end{aligned} \quad (2-29)$$

エネルギー方程式

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} + U \frac{\partial T}{\partial R} + W \frac{\partial T}{\partial Z} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial T}{\partial R} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} \quad (2-30)$$

Ohmの法則

[流体内]

$$\vec{J}_{fluid} = \begin{bmatrix} -\frac{\partial \Psi}{\partial R} - V - S_{fluid} \frac{\partial T}{\partial R} \\ U \\ -\frac{\partial \Psi}{\partial Z} - S_{fluid} \frac{\partial T}{\partial Z} \end{bmatrix} \quad (2-31)$$

[導電壁内]

$$\vec{J}_{wall} = \begin{bmatrix} -\frac{\partial \Psi}{\partial R} \\ 0 \\ -\frac{\partial \Psi}{\partial Z} \end{bmatrix} \quad (2-32)$$

電荷保存則

$$\frac{1}{R} \frac{\partial RJ_r}{\partial R} + \frac{\partial J_z}{\partial Z} = 0 \quad (2-33)$$

2.4 初期条件

本解析の初期条件として、計算の開始時、流体は静止しているものとし ($U = V = W = 0$)、温度 $T = 0$ とした。また電流密度及びスカラーポテンシャルの初期条件は $J_r = J_\phi = J_z = 0$ 、 $\Psi = 0$ とした。

2.5 境界条件

[速度]

速度の境界条件は、全ての導電壁-流体界面ですべりなし条件とした。

$$U = V = W = 0 \quad \text{at} \quad R = 0.43H \quad (2-34)$$

$$U = V = W = 0 \quad \text{at} \quad Z = 0.095H, 0.905H \quad (2-35)$$

[温度]

温度の境界条件は、導電壁内側上下面を一定温度の冷却面とし、側面を、

$$T = 0.5 \quad \text{at} \quad Z = 0.5H \quad (2-36)$$

$$T = -0.5 \quad \text{at} \quad Z = 0.095H, 0.905H \quad (2-37)$$

となる z の 2 次関数で表わせる温度分布を持つ加熱面とした。よって、

$$T = -\frac{6.09663}{H^2} Z^2 + \frac{6.09663}{H} Z - 1.02419 \quad (2-38)$$

$$\text{at} \quad R = 0.43H \quad (2-38)$$

$$T = -0.5 \quad \text{at} \quad Z = 0.095H, 0.905H \quad (2-39)$$

[電流密度]

電流密度は導電壁外側において電気絶縁されているものとする。

$$J_r = 0 \quad \text{at} \quad R = 0.5H \quad (2-40)$$

$$J_z = 0 \quad \text{at} \quad Z = 0, H \quad (2-41)$$

導電壁-流体界面における境界条件の説明を Fig.2-2 に示す。本解析では流体側のみゼーベック効果を考慮に入れていること、また計算の条件によっては壁近傍の速度が大きな値をとり、無視できないことから、界面での電流密度を Ohm の法則により以下のように近似する。

$$J_{ri} = -\frac{\Psi_{rw} - \Psi_{rf}}{\Delta R} - \frac{0 + V_{rf}}{2} - S_{fluid} \frac{T_{ri} - T_{rf}}{\Delta R/2} \quad \text{at} \\ R = 0.43H \quad (2-42)$$

$$J_{zi} = -\frac{\Psi_{zw} - \Psi_{zf}}{\Delta Z} - S_{fluid} \frac{T_{zi} - T_{zf}}{\Delta Z/2} \\ \text{at} \quad Z = 0.095H, 0.905H \quad (2-43)$$

これらの式を満たす電流密度を界面における電流密度とした。なお、この条件は温度の境界条件が流体と導電壁の界面にあり、さらに流体のゼーベック効果を考慮に入れた場合のみに適用できる条件であり、導電壁のゼーベック効果も考慮に入れた場合は、ゼーベック効果の項を付加する必要がある。

2.6 計算方法及び計算格子

支配方程式の離散化には 2 次精度中心差分を適用し、陽解法で計算を行った。圧力及び電位の解法には HS-MAC 法 [2] を使い、反復計算の収束条件は 1×10^{-3} 、計算時の時間刻みは 5×10^{-2} とした。計算格子は 72×100 の等間隔スタッガードメッシュを用いた。

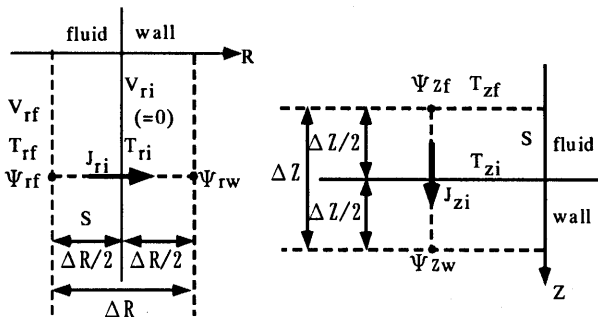


Fig. 2-2 Electric current density at an interface between conducting wall and liquid.

2.7 計算条件

計算は、ゼーベック効果を考慮した場合と無視した場合について、5 種類の強さの磁場を印加して行った。Table 2-1 に計算条件を示す。Pr=0.023 は Ga の物性値を用いたものである。また、Table 2-2 に有次元換算値を示す。

3. 解析結果と考察

3.1 流れ場及び温度場の形態

Fig. 3-1 は、ハルトマン数が 500 における鉛直断面内の速度ベクトル線図を示す。計算は全てのパラメーターにおいて定常解となった。溶液のゼーベック係数を $S_{fluid} = -30$ 、壁のゼーベック係数 $S_{wall} = -27$ と設定した場合 [3] では、ハルトマン数の増加に伴い、半径方向速度と軸方向速度が減少した。この結果は、ゼーベック効果は無視した場合とほとんど同様の傾向であるため、ゼーベック効果の影響は、表れていないと考えられる。

Table 2-1 Calculation conditions.

type	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
S_f	0	-30	0	-30	0	-30	0	-30	0	30
Ha	100		200		300		500		1000	
Ra	2×10^5									
Gr	8.6957×10^6									
Pr	0.023									

Table 2-2 Dimension numbers of calculation conditions.

type	A,B	C,D	E,F	G,H	I,J
磁場強度 [Gauss]	543	1086	1629	2715	5430
容器高さ [m]	0.05				
容器直径 [m]	0.05				
最大温度差 [°C]	5.0				

一方、 $S_{fluid} = -30$ 、 $S_{wall} = -15$ の場合はゼーベッ

ク効果の影響が顕著に現れており、ハルトマン数が増加すると、容器中央付近の流れのみ抑制され、側壁近傍ではロールが形成されることがわかった。

Fig. 3-2 は $S_{fluid}=-30$ 、 $S_{wall}=-15$ の場合の水平断面内における速度ベクトル線図を示す。 $Z=0.5H$ の断面において周方向の流れが存在しており、その速度はハルトマン数が増加するに従い大きくなること numerical 計算結果から明らかとなっている。

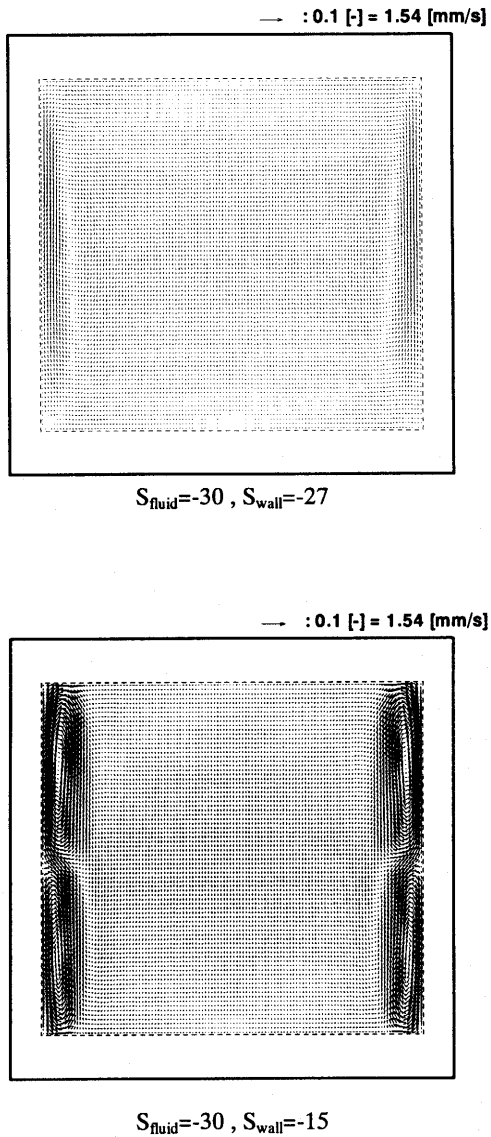


Fig. 3-1 Velocity vectors (Meridional plane, $Ha=500$).

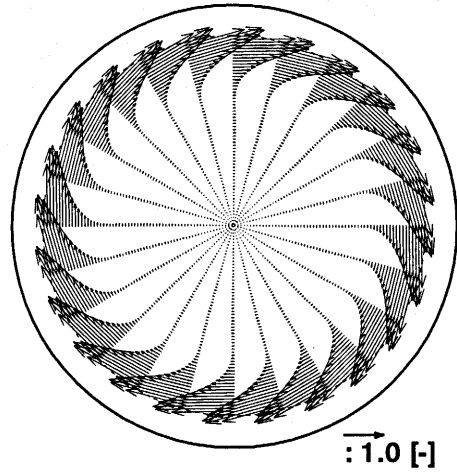


Fig. 3-2 Velocity vectors (Plane view, $Ha=500$, $S_{fluid}=-30$, $S_{wall}=-15$).

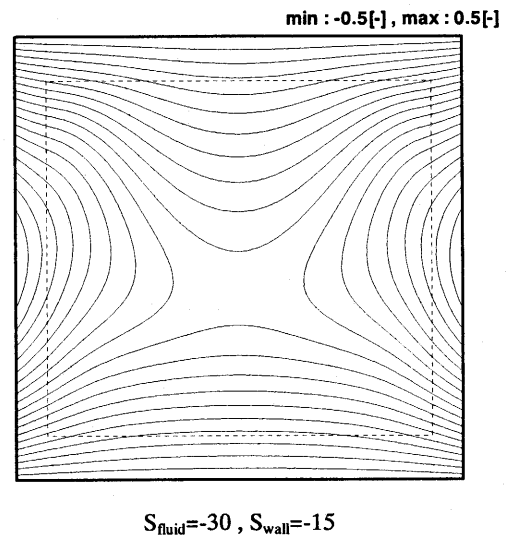


Fig. 3-3 Temperature contours (Meridional plane, $Ha=100$).

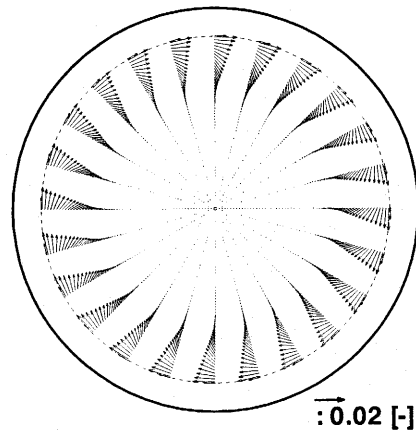


Fig. 3-4 Lorentz force (Plane view, $Ha=500$, $S_{fluid}=-30$, $S_{wall}=-15$).

Fig. 3-3 は、ハルトマン数 100 における $S_{wall}=-15$ の場合の鉛直断面内における等温線図を示す。図には示してはいないが、 $S_{wall}=-27$ の場合は、ハルトマン数が増加するにしたがい対流が抑制されるため、熱伝導状態に近づくことが計算結果からわかっている。一方 $S_{wall}=-15$ の場合は、磁場強度を増加すると、容器側壁近傍では対流が発生しているが、容器中央の大部分において対流が抑制されるため、全体としてほぼ熱伝導状態に近づいていることがわかる。

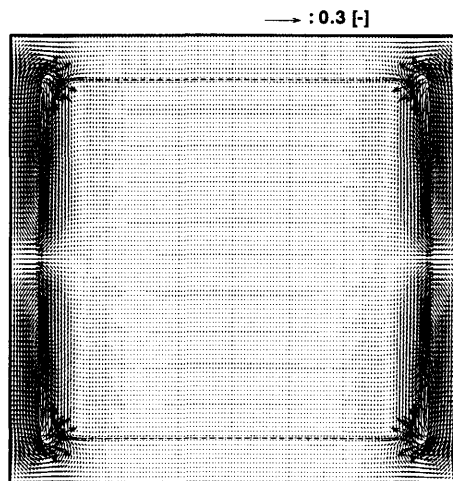
3.2 流れ場の生成のメカニズム

Fig. 3-4 は、 $S_{fluid}=-30$ 、 $S_{wall}=-15$ の場合の $Z=0.5$ の水平断面内におけるローレンツカベクトル線図を示す。ハルトマン数は 500 とした。ここで、周方向に非常に強いローレンツ力が働いていることがわかる。これらの周方向ローレンツ力が周方向の流れの駆動力であるため、Fig. 3-2 に示したような周方向速度が生じる。Fig. 3-1 に示したような円直面内の速度ベクトル分布、すなわち容器側壁近傍の鉛直断面内においてロールが形成された理由としては、Fig.3-2 に示した周方向の流れによるものである。

3.3 鉛直断面における電流密度

Fig. 4 は、ハルトマン数 500 における鉛直断面内の電流密度ベクトル線図を示す。電流は加熱面から導電壁中に入り、導電壁の中を通過して冷却面から流体中へ流出する循環電流となっていることがわかる。このような電流の流動形態は、絶縁壁の場合は生じず坩堝壁が電気伝導性があるために生じる現象である。さらに、半導体溶液と坩堝のゼーベック係数が等しい場合は、たとえ坩堝壁が電気伝導性であっても周方向の流動は生ぜず、半導体溶液と坩堝のゼーベック係数に差があつて初めて生じる現象であることがわかった。

一般に半導体溶液や坩堝のゼーベック係数の正確な値はまだ報告されておらず、結晶成長の分野においては今後の重要な研究テーマのひとつとなるであろう。



$S_{fluid}=-30$, $S_{wall}=-15$

Fig. 4 Electric current density (Meridional plane, $Ha=500$).

4. 結言

重力場において、流体と導電壁のゼーベック効果を考慮した系に軸方向磁場を印加した解析を行い、以下のような結果を得た。

- 1) 流体および導電壁における熱電能の差によって、ゼーベック対流は生じる。
- 2) 熱電能の差が大きいほど強い電流が流れ、結果的に周方向の流動が増加する。

参考文献

- (1) Y. Inatomi, Private communication.
- (2) S. V. Patankar and D. B. Spalding: "A Calculation Procedure for Heat, Mass and Momentum Transfer in Three-Dimensional Parabolic Flows", Int. J. Heat Mass Transfer 15, 1787 (1972).
- (3) J. A. Shercliff: "Thermoelectric magneto-hydrodynamics", J. Fluid Mech., 91 231 (1979).

謝辞 本研究の一部は、日本宇宙フォーラムの援助により行われたものである。また本研究は九州大学機能物質科学研究所実用化プロジェクトの一環として行われたものである。