

報告番号 甲第 2841号

学位論文

無対流ガス中蒸発法による

超微粒子の生成

1993年

土肥 稔



①

無対流ガス中蒸発法による
超微粒子の生成

土肥 稔

1992年12月15日

目次

1	序論	
1.1	超微粒子物理とガス中蒸発	3
1.2	無重量中でのガス中蒸発	5
1.2.1	落下塔による実験	6
1.2.2	飛行機実験	7
1.2.3	無重量ガス中蒸発における超微粒子の生成機構	7
1.3	本論文の目的および構成	9
2	上端加熱ガス中蒸発法による微粒子生成	
2.1	緒言	16
2.2	実験	17
2.2.1	試料および雰囲気ガス	17
2.2.2	実験装置	17
2.2.3	実験方法	18
2.3	結果	18
2.4	考察	20
2.4.1	微粒子の粒径分布	20
2.4.2	微粒子の形状と凝集過程	22
2.5	結言	23
3	ガス中蒸発における分子過程	
3.1	緒言	47
3.2	自発蒸発流を含む拡散方程式	47
3.3	拡散方程式の解	48
3.3.1	一次元的モデルの解	48
3.3.2	三次元モデルの解	50
3.4	μ の決定	51

目次

1 序言 1

2 研究の背景と意義 2

3 研究の目的と方法 3

4 研究の結果 4

5 考察 5

6 結論 6

7 参考文献 7

8 謝辞 8

9 索引 9

10 補遺 10

3.5 結果 52

3.5.1 一次元的モデルの結果 52

3.5.2 三次元モデルの結果 53

3.6 考察 54

3.7 結言 58

4 総括 73

第1章

序論

1.1 超微粒子物理とガス中蒸発

従来の固体物理で取り扱う塊状物質 (bulk) は無限個の原子の集合体で、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の大きさのものである。超微粒子物理で対象となるのは、有限個の原子の集合体で $1\mu\text{m}$ 以下 (submicron) の微粒子 (Ultra Fine Particle, UFP) である。このような小さな原子の集合体はbulkの固体とは異なった様々な物理的特性が生ずることが理論的に期待される¹⁻³⁾。この超微粒子物理の実験的研究に必要とされる試料に対して要求される特性は、①高純度、②完全結晶、③清浄表面である⁴⁾。その理由は、①有限原子数であるから、数個の不純物原子の存在も粒子1個の純度には大きな影響がある。②①と同様、1個の格子欠陥でも粒子全体には大きな影響がある。③粒径が小さくなると、比表面積が大きくなる。超微粒子では、表面原子が全体に対して占めている割合は、内部原子を凌駕している。従って、表面は極めて清浄でなければならない。

これらの条件を完全に満足することは極めて困難であるが、現在、最も近い条件の超微粒子生成法がガス中蒸発である。この方法は、He、Ar、Xe等の不活性の気体中で、目的とする物質を加熱蒸発することにより、その物質の超微粒子が煙状に発生する現象を利用するもので、ほとんどの金属、合金、化合物の超微粒子の生成に利用し得るものである。ガス中蒸発微粒子の形態学的 (morphological) な研究は古く1962年頃から上田、紀本等により始められ、電子顕微鏡による様々な物質の外形、構造に関する詳細な研究がなされた⁵⁻¹⁰⁾。高純度な不活性ガスを用い、注意深くガス中蒸発を行うことにより、正四面体、立方体、八面体、十二面体、二十面体、三角板、六角板、台形、六角柱等様々な美しい晶癖を持った微粒子結晶が得られた。また、五角形という、結晶学的にはありえない外形を持った複合粒子等、結晶のsize効果を示す粒子形態も発見されている^{11, 12)}。これらは、粒径が小さくなることにより、表面エネルギーの占める割合が大きくなり、これを小さくするように外形が決められることを示している¹³⁻¹⁵⁾。

しかし、一度の蒸発で得られる粒子は単一形態でなく、様々な粒子が混在し

ているため、個々の微粒子の生成条件は特定しにくい。これは、蒸発中に発生する対流のために、その流れの状況が微粒子の生成条件に空間分布を作っているためである。蒸発実験中の煙の最も一般的な構造は、Fig.1-1のようなもので^{8, 9)}、最もよく輝いている部分を intermediate zone、その外側を outer zone、内側を inner zone、そして、蒸発源の黒い部分を vapor zoneと呼んでいる。outer zoneとintermediate zoneからは大きな結晶粒子が捕集されるが、それぞれ形態は異なっている。vapor zoneからは極めて小さな球状微粒子が得られ、そこにおいた基板には真空蒸着の際に見られるような薄膜が生成される。各zoneとも、上方へ行くほど大きな結晶粒子が捕集される。しかし、煙の構造はガスの圧力や加熱温度等によっても、装置によっても様々に変化するので、必ずしもいつも同様の粒子分布が得られるとは限らない。

Comsa^{16, 17)}やGranqvist¹⁸⁻²⁰⁾等は、ガス中蒸発で得られる微粒子の粒度を統計分布処理することにより、微粒子の生成過程が蒸気からの直接成長 (absorption growth) か、または、小さな粒子の融合 (coalescence) によるものかを特定することを試みている。そして、ガス中蒸発で得られる微粒子の粒径分布は、coalescence (lognormal) とabsorption growth (gaussian) との中間型になるという結果を出している。恐らく、対流による様々な凝結過程が入り混じっているものと思われる。この詳細は、第二章で述べる。

ガス中蒸発過程の理論的取り扱いは数少なく、Brayant²¹⁾や川村²²⁻²⁴⁾等によって試みられている。いずれも、気体中での物質の蒸発を物質蒸気の気体中への拡散現象として取り扱っており、拡散の境界条件として、蒸発源表面にその温度における飽和蒸気密度の層を仮定している。この考え方は古く、Langmuir^{25, 26)}とFonda^{27, 28)}等によってガス入電球のタングステンフィラメントの蒸発の半理論解析に始まっており、以後、気体中での蒸発の問題にはこの方法が一般に適用されている。この方法の特徴は、対流があっても蒸発源の表面付近に対流の流れの影響を受けない拡散層 (Langmuir sheath) を考え、蒸発速度はこの拡散層の中の拡散速度によって決まるものとしていることである。拡散層の厚さは蒸発速度の実測値から合うように実験式のパラメータとして推定している。シリンダー状の気相中におかれた半径 a のタングステンフィラメントに関する実験式は、

$$maP \ln \frac{b}{a} = C_a - C_b = \text{const.} \quad (1.1)$$

で表される。ここで、 m は実測による拡散速度、 P は気体の圧力、 C_a は蒸発源蒸気圧、 C_b は拡散層の端の蒸気圧、そして、 b は拡散層の半径である。通常、 C_a は蒸発源の飽和蒸気圧、 C_b は対流の流れとの境界の蒸気圧で、蒸気は

ここで常に対流により運び去られると考え、 $C_s = 0$ と置いている。しかし、この考えは、蒸発速度を単に拡散層の厚さ b に変換したに等しく、蒸発速度そのものを予測することはできない。流体力学的に、拡散層の厚さを推定することも考えられるが、対流の状態解析は極めて困難である。

1.2 無重量中でのガス中蒸発

気体中での物質の蒸発現象はガス中蒸発のみならず、雪、霧の発生等の気象現象、宇宙における物質生成初期における grain formation、蒸留、分留、或いは、気相化学反応 (CVD)、プラズマ化学反応 (PCVD) 等、工業的応用分野に広く存在するが、これまでに理論的な説明はほとんどされていない²⁹⁻³⁰⁾。ガス中蒸発の理論的説明はこれら諸現象の説明の基礎となる重要な意義がある。説明を困難にしてきた第一の原因は、これら蒸発現象は常に対流という不明確な流れを伴っていることにある。従って、これを取除くか、または、影響を少なくすることが、これらの現象の説明には欠くことのできない条件である。

重力場が存在するところで気体の一部を加熱すると、その部分の気体が膨張して密度が減り、周囲より軽くなり浮上する。そして、上方の密度の高い気体が下降して、浮上した後の部分へ侵入して加熱される。これが繰り返されて対流が生ずる。これを、重力加速度 g の空間で Δh 上昇することによって温度が ΔT 変化したときの、定圧比熱 C_p の気体の内部エネルギーの変化 $C_p \Delta T$ と、位置エネルギーの変化 $g \Delta h$ によって表現すると、対流は次の場合に生ずる。

$$C_p \Delta T + g \Delta h < 0 \quad (1.2)$$

$$\therefore \frac{\Delta T}{\Delta h} < -\frac{g}{C_p} \quad (1.3)$$

この関係は、 $g \rightarrow 0$ でも成立するから、重力を小さくしても、 $\Delta T / \Delta h$ が正にならない限り、対流が発生することになる。対流を抑制する力は気体の内部摩擦力、即ち、粘性である。 g が小さくなくても式 1.3 の条件を満たせば浮力は存在するから対流は発生し得るが、浮力そのものは小さいから粘性により流れは抑制される。対流の特徴は、浮力と粘性力の比である Grashof 数、

$$G = \frac{\beta g \rho^2 \Delta T L^3}{\eta^2} \quad (1.4)$$

によって、対流の相似率として表される。ここで、 β 、 η 、 ρ は気体の熱膨張係数、粘性係数、密度であり、 ΔT 、 L は熱源と容器の壁との温度差、容器の大きさである。 $G > 1$ の場合は、有意の対流が発生するが、 $G < 1$ では、粘性

力が浮力を上回るので、対流はほとんど発生しない。気体の場合 η は ρ にかかわらずほぼ一定であるから、 G を決めるのは ρ 、 ΔT 、 L 、そして、 g である。この場合、任意の実験条件を選ぼうとすると、 g を出来るだけ小さくすることが重要になる。また、容器が大きいほど、温度差が大きいほど、そして、気体の密度が大きいほど、より小さな g の値が必要となる。大きさ L は 3 乗で G に影響するので、特に注意しなければならない。

低重量は、重力に逆らわないで運動することにより得られる。たとえば、真空中で自由落下する箱の中では重力が存在しない。この場合、実際には重力はあるが、箱の中では重力を感じないということから、これを無重量 (weightlessness) と呼んでいる。自由落下だけでなく、箱を下から上に放り投げた場合にも、上昇速度が重力により減少しているので、無重量状態となる。これを自由上昇と呼ぶことがある³¹⁾。弾道軌道上を飛ぶ飛行機やロケット、地球の周りを周回する人工衛星やスペースシャトルの中も、同じ理由から無重量になる。宇宙が無重量というのは、重力に逆らっていないということに他ならない。しかし、地上では、自由落下するとやがて地面に激突するので極く短時間しか得られない無重量状態も、広大な宇宙空間では限りなく続く。

1.2.1 落下塔による実験

直接宇宙に出かけて実験を行うには大変な費用がかかるが、地上で、落下塔や落下チューブを用いると、比較的安直に実験を行うとことが出来る。この実験の歴史は古く、1937年に M. Steenbeck 等による 3m の落下装置を用いた放電実験の報告に始まる³²⁾。日本では1945年頃、熊谷等によって飛行機エンジンの無重量中での燃料爆発実験が行われている。この研究は、NASA のロケット開発初期のエンジンテストに継承され、現在も 100m の落下塔が 2 基作動している。その後、20~30m 程度の小型のものが、NASA をはじめ、航空機、宇宙産業の各社に建てられ、いずれも材料研究や機械要素試験に利用されている。最近では、1990年にドイツのブレーメン大学に、100m の落下塔が建設され、種々の材料、ライフサイエンスに関する無重量実験が行われている。我が国では1992年に、北海道砂川炭坑の坑道を利用して、世界最大、800m の落下シャフトが建設され、10秒間の無重量実験が開始されている。近く 100m の真空型落下実験シャフトが岐阜県土岐市にも建設される予定である。名古屋大学の当研究室では、1982年に無重量ガス中蒸発実験のための 14m の落下塔が作成され、以後、実験が続けられてきた³³⁻³⁵⁾。現在、本学以外に、研究用実験設備をもつ大学及び研究所としては、東京大学、北海道大学、宇宙科学研究所があり、同様の小型設備が

増加しつつある。欧米では、ブレーメン大学を始め、ミラノ大学、アラバマ大学など、多数の大学、研究所に存在し、フランスでは500mの落下塔が計画中である。

落下塔で自由落下を行う時の障害となる空気抵抗 (air drag) を取り除くには、これを真空中で行えばよい。しかし、真空の長い筒を作ることは、大掛かりとなるので、その数は少ない。現在、真空を用いているのは、ブレーメン大学とNASAのグリーンランドの研究所にある施設、及び、土岐市に計画中のものだけである。大学の研究室で利用できる簡易型は、空気中に行わざるを得ない。空気中では落下中に受ける空気抵抗を避ける必要があり、そのため、二重構造をもつ落下カプセルを使用している。このようにすると、外側のカプセルが空気抵抗を受けても、その中で更に落下する内側のカプセルは抵抗を受けないので、精度のよい低重量が得られる。北海道の800mにも及ぶ長時間落下においては、空気抵抗も大きくなり、内カプセルの落下距離が長くなる。そこで、外カプセルに空気ジェット噴出装置を付属して、下方に加速することで空気抵抗を打消し、内カプセルの落下距離を短くする方法がとられている。

無重量ガス中蒸発実験は、球形のピアレックスフラスコの中心に、蒸発源試料を付着させたヘアピン型のタングステンフィラメントを支持棒で保持した実験球を用いて行われる。実験中の煙の様子は、CCDビデオカメラによって、録画される。

1.2.2 飛行機実験

飛行機を用いた実験は、落下実験に比べると、それほど手軽ではないが長時間の低重量状態が得られ、定常的な実験が可能である。1986年、三菱航空機製のジェット旅客機 MU300を用いて、無重量ガス中蒸発実験が行われた³⁶⁻³⁸⁾。飛行機の弾道飛行を利用すると、10秒から20秒の長時間の低重量が得られる。条件にもよるが、フィラメント温度が一定になるまでに約2秒、発生した煙が実験球の内壁に到達するまでに更に数秒かかる。従って、10秒程度の低重力があれば、ある程度定常的な状態で微粒子が生成していると言える。

1.2.3 無重量ガス中蒸発における超微粒子の生成機構

落下塔および飛行機による無重量ガス中蒸発実験から、Fig. 1-2、1-3のような、銀微粒子の煙の様子が観察されている。実験から、次のような結果が得られている。

①無重量でも煙が発生する。

蒸発源温度、ガスの種類が一定の場合、

②適当なガス圧では、球状の煙が発生する。

③更に、高いガス圧になると爆発的に煙が発生する。

④ガス圧が低いと煙の発生は見られず、真空の場合と同様に、実験球の内壁が徐々に黒くなって、微粒子が付着していくのが観察される。

以上の現象は不活性ガス全般の特性であるが、各現象を生ずる圧力限界は、蒸発温度を一定にした場合、原子量の大きいガスほど低い値を示す傾向にある。

ガスの圧力を一定 ($\text{He } 2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$) にし、蒸発源温度を変えた場合、

⑤蒸発源温度が 1200°C のときには、球状の煙が発生する。

⑥蒸発源温度が 1300°C のときには、爆発的に煙が発生する。

また、爆発的に煙が発生する場合には、

⑦実験球の内壁に度々、樹枝状 (dendrite) に微粒子が付着するのが観察される。³⁸⁾ この付着物は、Fig. 1-4のような大きさ数 μm の球状粒子の集合体である。

ガス中蒸発による微粒子の核生成機構を解明することは、無重量ガス中蒸発実験の大きな目的の一つであるが、これまでほとんど手が付けられていない。核生成の機構には、通常、(a)均一核生成 (homogeneous nucleation) と、(b)不均一核生成 (heterogeneous nucleation) との2つの場合が考えられている。均一核生成の場合には、蒸気の極めて高い過飽和度が要求される。不均一核生成の場合には、核生成に必要な過飽和度を低減する不純物やイオン、或いは、電荷等の存在が必要となる。ガス中蒸発において上記のいずれかの場合に微粒子の核生成を当てはめて考えると、(a)の場合は、必要とされる大きな過飽和蒸気の状態を確認せねばならない。(b)の場合は、必要とされる不純物原子やイオンの存在を確認する必要がある。実際に煙ができる原因として、加熱用フィラメントの蒸発またはイオン化の可能性の他に、対流による流れの乱れが考えられてきた。しかし、①で、無重量でも煙が発生することが確かめられ、少なくとも対流が核生成の重要な要素ではないことが判明した。

②、③で、不活性ガスの圧力によって、球状の煙が出来たり、爆発的に煙が発生したりすることは、気体中での物質の蒸発の素過程が単なる拡散では説明出来ないことを示している。また、④で、ガス圧の低い場合に真空蒸発に類似した放射状の蒸発が観察されたことは、蒸発には蒸発原子の運動量が関係していることを暗示している。

また、⑥の爆発現象の生じた蒸発源温度 1300°C での銀の飽和蒸気圧は約 100 Pa である。Langmuirの理論で蒸発を考える場合、この温度での銀蒸気が 2×10^4

Paのガスを押退けて爆発することはない。しかし、現実には⑥によって蒸発源近傍に高密度の蒸気が発生していることを示す。⑦からも、爆発的に発生した煙が極めて高密度な蒸気流から成り立っていることが推定される。

上で述べた事実は、対流のない気体中で蒸発した蒸気は、気体の圧力が高い場合には、蒸発してくる蒸気の量に比べて拡散する速度が小さく、空間のどこかに蒸気分子が滞留して高密度の雲を作っているものと考えられる。この気体中での蒸発モデルは以下のような拡散方程式で表現される^{3, 34)}。

$$D\nabla^2\rho - \nabla J = \frac{d\rho}{dt} \quad (1.5)$$

ここで、 ρ は蒸気密度、 D は拡散係数、 J は蒸発原子流である。この式は、通常の拡散方程式に、蒸発流による原子の供給源 $-\nabla J$ を加えたものである。

1.3 本論文の目的および構成

これらの無重量ガス中蒸発実験は容器の中心に蒸発源があり、蒸発は三次元的な広がりを持って行われているが、最も基本的な一次元の無対流ガス中蒸発実験は上端に蒸発源を持った垂直の容器を用いて、地上で行うことが出来る。本論文は、新たに開発した上端加熱蒸発装置により一次元ガス中蒸発実験を行い、それぞれの場所で捕集した微粒子の morphological な解析によって、蒸気密度分布を推定し、気体中での物質の蒸発に関する新しいモデルによって計算した、一次元、三次元の蒸気密度分布と比較することにより、これまでに得られたガス中蒸発における諸現象を説明することを目的としている。

第二章では、上端加熱装置とそれによる実験結果、第三章では、新しいモデルによる拡散方程式を一次元、三次元について解いた結果、及び、実験事実との比較をそれぞれ記載してある。

References

- 1) N.Wada: Proc. Special Symp. Advanced Materials, Tokyo, (1988)1.
(The Joint Committee for Advanced Materials Research).
- 2) W.P.Halperin: Rev. Mod. Phys. 58(1986)533.
- 3) 林主税、上田良二、田崎明: 超微粒子 (三田出版会、東京、1988) .
- 4) 和田伸彦: 表面科学 8、第5号(1987)305 (日本表面科学会、東京、1987) .
- 5) J.W.Christian, P.Haasen, T.B.Massalski: Progress in Materials Science Vol.35(1991) (Advertising Offices, Oxford,1991).
- 6) N.Wada: Jpn. J. Appl. Phys. 6(1967)553.
- 7) R.Uyeda: Crystallography of Metal Smoke Particles (TERRAPUB, Tokyo, 1987).
- 8) S.Kasukabe, S.Yatsuya and R.Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys. 13(1974)1714.
- 9) T.Ohno, S.Yatsuya and R.Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys. 15(1976)1213.
- 10) T.Hayashi, T.Ohno, S.Yatsuya and R.Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977)705.
- 11) S.Ino: J. Phys. Soc. Japan, 21(1966)346.
- 12) K.Kimoto and I.Nishida: J. Phys. Soc. Japan, 22(1967)940.
- 13) J.W.Gibbs: The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Vol. I, Thermodynamics (longmans, Greens & Co. 1906) pp.315~326.
- 14) G.Wulff: Z. Krist. 34(1901)449.
- 15) C.Herring: Structure and properties of solid surfaces, eds. R.Gomer and C.S.Smith (University of Chicago Press, 1953) p.28.
- 16) G.H.Comsa: J. Physique Colloq. 38(1977)C2-185.
- 17) G.H.Comsa, D.Heitkamp and H.S.Rade: Solid State Communications 20 (1976)877.
- 18) C.G.Granqvist and R.A.Buhrman: J. Appl. Phys. 47(1976)2200.
- 19) C.G.Granqvist and Q.A.Buhrman: Solid State Communications 18(1976) 123.
- 20) C.G.Granqvist: J. Physique Colloq. 38(1977)C2-147.
- 21) W.A.Brayant: J. Vac. Sci. & Technol. 8(1971)561.
- 22) K.Kawamura: Jpn. J. Appl. Phys. 12(1973)1685.
- 23) A.Langsdorf: Rev. Sci. Instrum. 10(1939)91.
- 24) S.Yatsuya, R.Uyeda and Y.Fukano: Jpn. J. Appl. Phys. 11(1972)408.

- 25) I. Langmuir: Phys. Rev. 34(1912)401.
- 26) I. Langmuir: J. Am. Chem. Soc. 37(1915)417.
- 27) G. R. Fonda: phys. Rev. 31(1928)260.
- 28) O. Knacke and I. N. Stranski: The Mechanism of Evaporation, in Progress in Metal Physics Vol. 6, edited by B. Chalmers and R. King, Chap. 5, pp. 181~235 (Pergamon, 1956).
- 29) 日本化学会編: 超微粒子-科学と応用(学会出版センター、東京、1985)。
- 30) 日本粉体工業技術協会編: 超微粒子応用技術(日刊工業新聞社、東京1986)。
- 31) 熊谷清一郎: 火(岩波書店、東京、1979)。
- 32) M. Steenbeck: Zeits. F. Teck. Physik. 18(1937)593.
- 33) N. Wada: Proc. 13th Int. Symp. Space Technology and Science, Tokyo, 1982 (AGNE Publishing, Tokyo, 1982) p. 1661.
- 34) N. Wada: Proc. 14th Int. Symp. Space Technology and Science, Tokyo, 1984 (AGNE Publishing, Tokyo, 1984) p. 1599.
- 35) 澤井真也: 名古屋大学大学院理学研究科、修士論文(1989)。
- 36) N. Wada, M. Kato, M. Dohi, T. Sato and T. Gotoh: Proc. 16th Int. Symp. Space Technology and Science, Tokyo, 1986 (AGNE Publishing, Tokyo, 1986) p. 2173.
- 37) 土肥稔: 名古屋大学大学院理学研究科、修士論文(1987)。
- 38) N. Wada, M. Kato, M. Dohi, S. Sawai, M. Tani, T. Gotoh: Proc. 18th Int. Symp. Space Technology and Science, Tokyo, 1990 (AGNE Publishing, Tokyo, 1990) p. 2143.

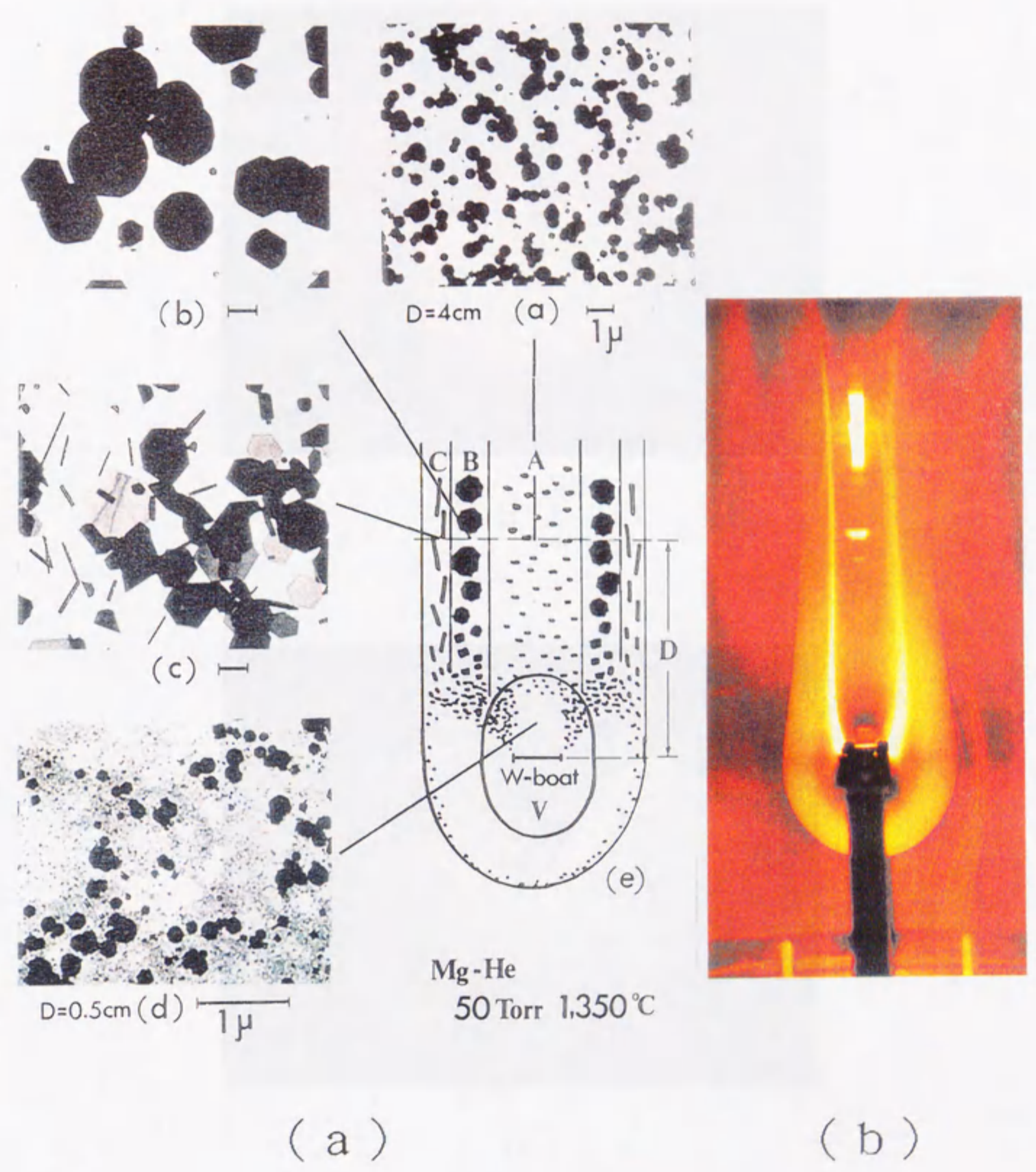
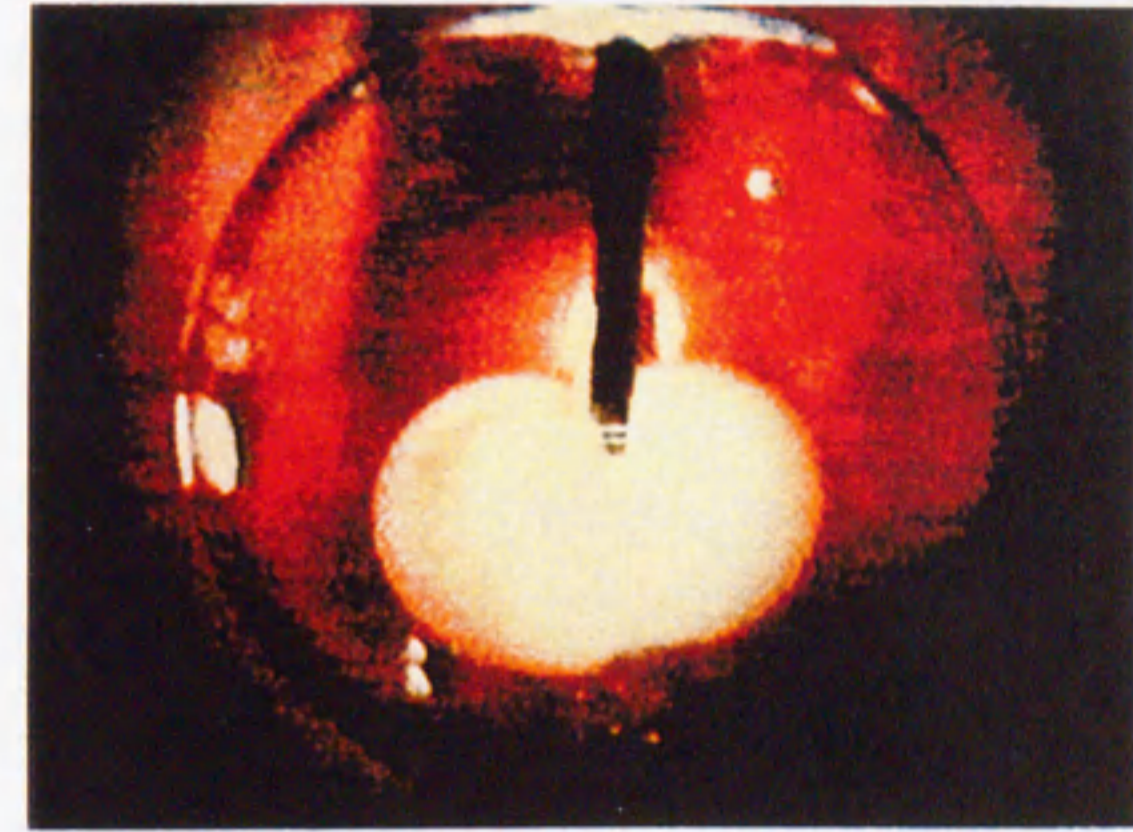


Fig. 1-1: (a) Typical Structure of smoke.⁸⁾ (b) Typical smoke (Fe).⁷⁾



(a)

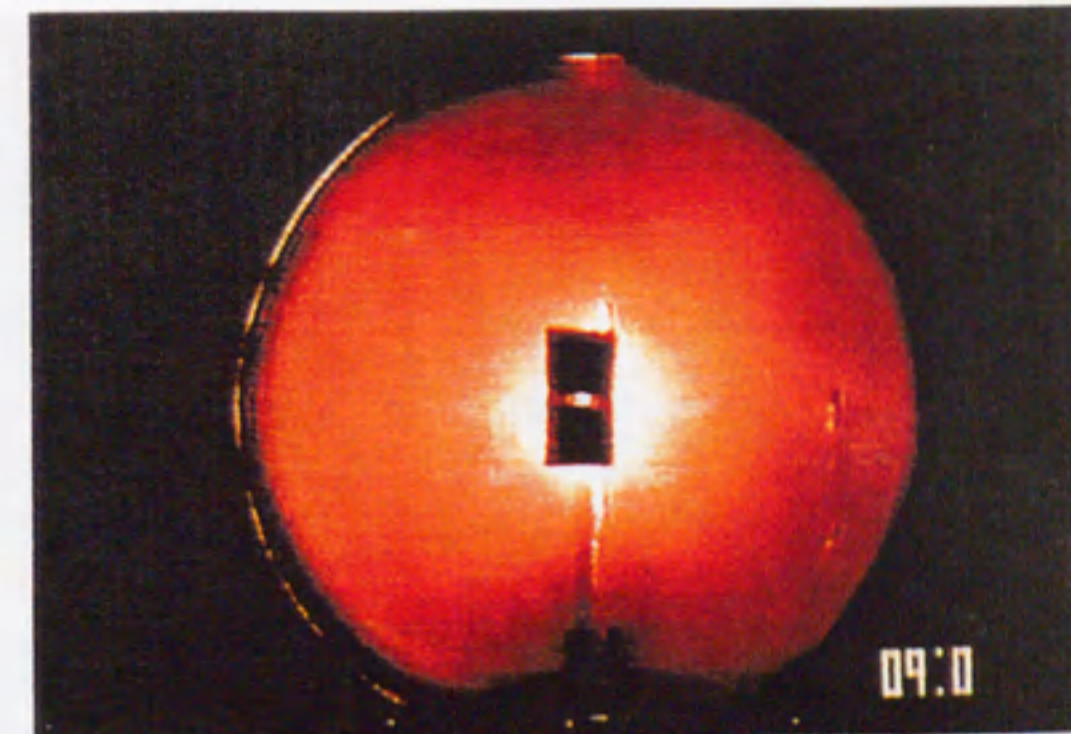


(b)

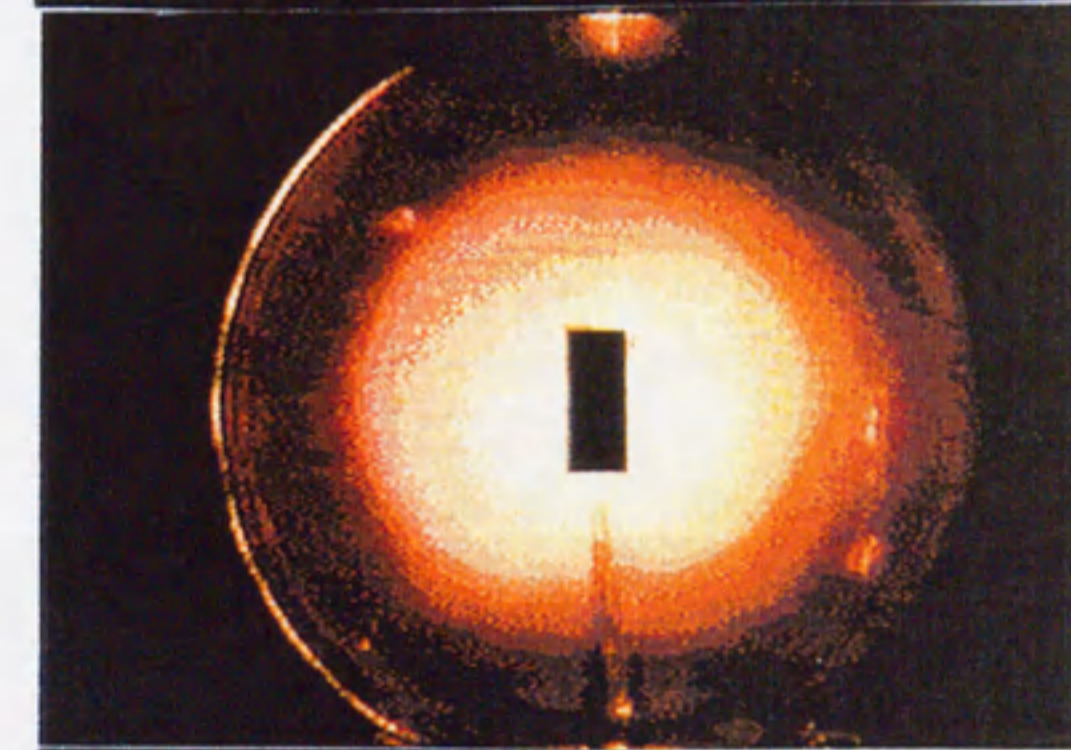
Fig. 1-2: Photographs of Ag smoke at (a) 1200° C and (b) 1300° C.



(a)



(b)



(c)

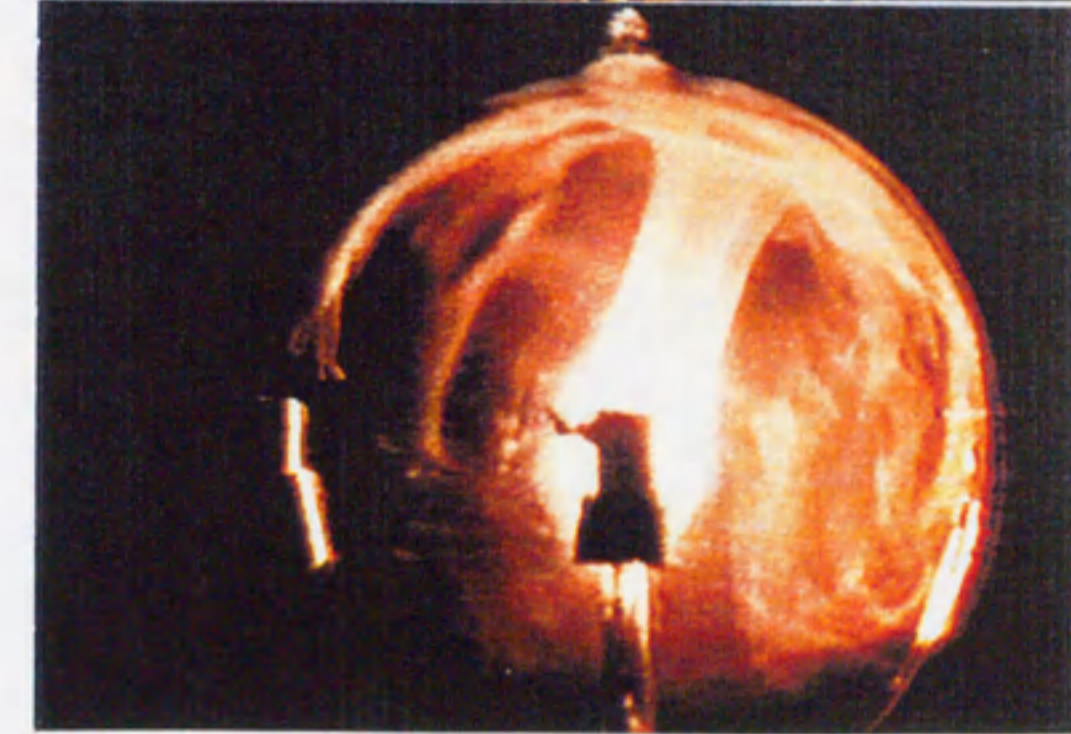


Fig. 1-3: Photographs of Ag smoke in (a) Xe 6.7×10^2 Pa, (b) Xe 4.0×10^3 Pa and (c) Xe 4.0×10^4 Pa.

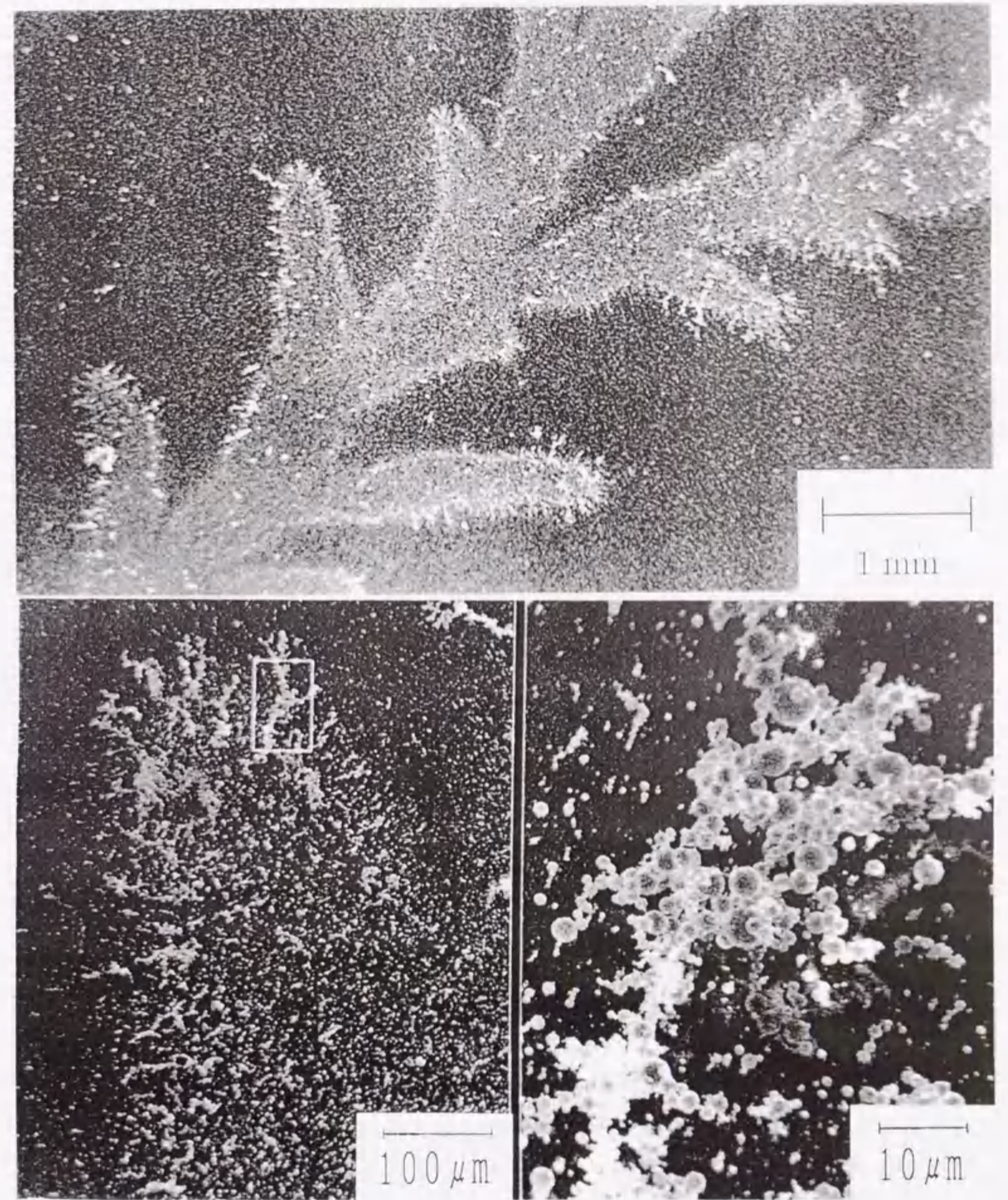


Fig. 1-4: Scanning electron micrographs of dendritic deposition of particles.

第2章

上端加熱ガス中蒸発法による

微粒子生成

2.1 緒言

上端加熱ガス中蒸発装置は、地上の研究室において通常の実験と同様、いつでも自由に一次元の無対流ガス中蒸発実験が行える装置である。式1.3は、対流が発生するときの温度勾配と重力の関係で、不等号を反対にすると、それは対流の発生しない条件を表す。

$$\frac{\Delta T}{\Delta h} > -\frac{g}{C_p} \quad (2.1)$$

即ち、温度が上に高く下に低い状態がそれである。上端加熱ガス中蒸発装置は、垂直においた円筒容器の上底に面状の蒸発源をおき、不活性ガスを封入したものである。この方法によれば、重力による沈降効果は避けることは出来ないが、対流の影響を除くという点では、長時間の宇宙における一次元の無重量実験に匹敵する。これに似た上端加熱炉はホィスカー等の結晶成長研究のために作られたことがあるが¹⁾、ガス中蒸発実験装置として作られたことはこれまでにない。

本実験の目的は、蒸発源を上端におくことにより、蒸発源からの蒸気が拡散のみによって円筒容器の上方から下方へ一次元的に広がっていく場合に、各場所で生成する微粒子の形態、粒径分布を観察し、蒸気密度分布、凝縮機構等を推論することにある。

気相中での物質の蒸発機構は、地上では対流が伴うためによくわかっていないが、この方法により拡散のみによる蒸発が可能であり、定常的な一定の蒸気圧分布を円筒容器内に作る事が出来るものと考えられる。その中での核生成が、homogeneousなものか、heterogeneousなものかは、蒸気圧分布と生成される微粒子とから判別される。

結果的に、上端加熱では空間での煙は観察されず、円筒軸上のコルツガラス

捕集棒上にのみ微粒子が析出したが、これは、一次元ガス中蒸発では亜鉛蒸気の過飽和度がいずれの場所でも気相中での核生成を生ずるには充分で無く、捕集棒上での表面欠陥を核とした不均一核生成のみが生じたものと考えられる。本章では、捕集棒上に析出した微粒子の形態と大きさの電子顕微鏡による観察から、無対流ガス中蒸発における微粒子の生成過程について解析を行った結果について述べる。

2.2 実験

2.2.1 試料および雰囲気ガス

本実験ではコルツガラス製の炉を使用するために、あまり高温での実験はできない。そこで、蒸発源試料としては、低融点金属である亜鉛（融点は 420°C ）を選んだ。亜鉛は比較的低い温度でも飽和蒸気圧が高く、 500°C で約 1.3×10^2 Paになる。実験には、直径 6cm、厚さ 1mm、純度 99.99 %の亜鉛板を使用した。加熱中は、蒸発源温度が融点以上になるので、蒸発源の落下および変形防止のために亜鉛板はメッシュ（10メッシュ）で覆ってある。メッシュの材質としては、亜鉛がよくなじむ（濡れる）ステンレスを選んだ。

雰囲気ガスとしては、不活性ガスのなかでも、試料が蒸発、拡散しやすい、Heを用いた。雰囲気ガスの圧力は、 1.3×10^4 、 2.7×10^4 および 5.4×10^4 Paとした。

2.2.2 実験装置

実験装置の概略をFig. 2-1に示す。真空チャンバー中央に、上端が閉じた石英ガラスの円筒容器（内径 6cm、高さ 20cm）が置いてあり（Fig. 2-2）、内部の温度が上方においてゆっくりと高くなるように、容器の上端および側面にはカンタル線ヒーター（直径 1mm）が取り付けられている。側面のヒーターは、取り外すことができ、また、巻き方によって、容器内の温度分布を変えることも可能である。通常は、上部の温度勾配が一定になるようにしてある。側面のヒーターと容器の間には、温度のむらを無くするためのステンレス板と絶縁のためのグラスウールが巻き付けてある。また、この円筒容器全体は三重の熱反射板で覆われており、熱の損失を少しでも防ぐようにしてある。

円筒容器内部には、上端に蒸発源試料が取り付けられており、容器の中心線にそって、インコネルのシースが付いたアルメル、クロメル熱電対（シース径 0.5 mm）が試料蒸発面から 4cm間隔で 6箇所に取り付けてある。また、熱電対にそ

って、試料の凝縮基板として試料捕集棒が挿入されている。この材質は、実験初期の頃には金属製を用いていたが、その後、表面温度がすぐに周りのガスの温度と同じになるように、熱の伝導性の悪いコルツガラス製（直径 1mm、長さ 25mm）を使用している。この捕集棒は支持棒で固定され、その下端には鉄片が取り付けられている。これは、実験終了後、外部から磁石によって、捕集棒を真空チャンバー下部のシースに収納するためのもので、これによって、捕集棒上で凝縮した試料を、純度のよい不活性ガス中で急速に冷却できるようになっている。

2.2.3 実験方法

実験の手順は以下のようにする。まず、蒸発源試料となる亜鉛板とアルコールでよく洗浄した試料捕集棒とを容器内にセットする。そして、チャンバー内を拡散ポンプで 10^{-3} Paまで排気した後、雰囲気ガスHeを目的の圧力よりやや少なめに封入し、炉を通電加熱する。炉からの発熱によって、雰囲気ガスは目的の圧力に到達する。蒸発源の温度が予め定められた値に達し、安定してから5分間、試料捕集棒上で微粒子を成長させる。実験終了と同時に、捕集棒をチャンバー下部に収納し、冷却する。

室温まで冷却した捕集棒を取り出し、表面に金を数nmから十数nm蒸着してから、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察する。金を蒸着するのは、試料捕集棒がコルツガラス製であるため、帯電を防止する必要があるからである。以下に、温度分布や雰囲気ガスの圧力を変えて、捕集棒上で生成した微粒子を観察した結果について述べる。

2.3 結果

上端加熱ガス中蒸発での第一の特徴は、どのような温度分布を作っても、空間での煙の発生は観察されなかったことである。この結果は、他のガス中蒸発と大きく異なっている。

Fig. 2-3は、蒸発源の温度を400°C、雰囲気ガスを He 1.3×10^{-4} Paとし、側面のヒーターが取り付けしていない状態で生成した亜鉛微粒子のSEM写真である。試料は捕集棒上を蒸発源から1cm間隔で順に捕集したもので、上端での粒子は極めて大きく、後は次第に小さくなっており、6cm以下には何も観察されなかった。容器内の温度分布は、Fig. 2-4のようになっており、蒸発源温度が融点以下であるので、粒子は全て昇華によって生成したものと考えられ、六角形

を基本とする晶癖をもつ板状粒子が多数見られる。また、この実験では、側面のヒーターが取り付けられていないために、円筒容器の内壁に、上端の部分から試料が凝結しているのが観察された。

Fig. 2-5は、蒸発源温度を500°Cとし、側面にヒーターを取り付け、温度勾配を緩やかにした状態で生成した微粒子の様子を各圧力ごとにまとめたものである。温度分布は、蒸発源から遠くなるに従い直線的に減少するようにした。蒸発源から12cmの所までの温度勾配は12°C/cmであり、温度は、そこからやや急に下がり、16cmの位置では300°Cであった (Fig. 2-6)。側面にヒーターを付けた場合、温度分布は雰囲気ガスの圧力に依存せずほぼ同じで、円筒容器側面には蒸気の凝縮はほとんど見られなかった。

それぞれの温度領域での代表的なSEM写真をFig. 2-7に示す。図の(a)は融点以上の所、(b)、(c)は融点付近、(d)、(e)、(f)融点から数cm下がった所の写真で、観察された微粒子は、球状、六角樽状、角が切取られた六角柱状、ブッシュ (ウール状に集ったもの、Fig. 2-7(d))、ホィスカーおよび板状 (六角、三角、平行四辺形等) で、大きさは、0.1~100 μm 程度であった。ブッシュ²⁾は、 $5.4 \times 10^4 \text{Pa}$ の場合でのみ観察され、他の形状のものは、すべての圧力で観測された。また、420°C (亜鉛の融点、蒸発源からの距離は 6.5cm) の所に境界線が存在し、球状粒子はそれ以上の温度領域で、他の粒子はそれ以下の温度領域で観察された。特殊な例として、ときどきFig. 2-8のような巨大な十二角薄板が融点以下の所で観察される場合があった。どのような条件のときに、このような薄板が生成するのかは、まだよく分かっていない。これは、通常のガス中蒸発でも、無重量ガス中蒸発でも見つかっておらず、上端加熱特有のものである。Fig. 2-8(d)から分かるように結晶は、C軸に垂直な平板単結晶である。

この十二角薄板を除き、一般に、粒子は蒸発源に近いほど、即ち、高い温度領域ほど、その粒径は大きくなっている。球状粒子では、この傾向は特に顕著で、高温領域では粒径もよくそろっている。しかし、融点付近では、おおきさは、ばらついているように見える。また、きれいな晶癖を持つ板状粒子は 10 μm 以下のものに多く、多くは低温領域 (350~300°C) で観察された。

各圧力の球状粒子に対し、500°C、460°C、420°C の温度領域で捕集した粒子の粒径分布を、Fig. 2-9に示す。図の横軸は粒子の直径、縦軸は、500°Cと460°Cでは、1.5 mm^2 あたりの、420°Cでは、0.75 mm^2 あたりの粒子数を示す。グラフ形状は、500°Cと460°Cは正規分布型に、420°Cは粒径の大きい方に裾を引くラムダ型になっている。これらの平均粒径と標準偏差が、Table 2-1にまとめてある。また、 $2.7 \times 10^4 \text{Pa}$ の場合について、粒径の累積度数分布を正規確率紙、対数正規確率紙にプロットしたものをそれぞれFig. 2-10、2-11に示す。こ

ここで、正規確率紙とは、横軸の変数 x (この場合粒径) に対し、縦軸に累積相対度数をプロットしたものであるが、その目盛を工夫し、

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^x e^{-(x-m)^2/2\sigma^2} dx \quad (2.2)$$

としたものである。このようにすれば、正規分布の累積分布曲線は直線になる。対数正規確率紙は正規確率紙の横軸を対数に取ったものである。

球状粒子の粒径分布についての結果を以下にまとめる。

- a) 雰囲気ガスの圧力が一定のとき、粒径の平均値、及び、標準偏差は蒸発源近傍 (高温領域) では大きく、蒸発源から離れるにつれて小さくなり、粒子数は蒸発源近傍では少なく、離れるにつれて多くなった。
- b) 温度が一定の領域では、粒径の平均値、及び、標準偏差は雰囲気ガスの圧力が高い程小さくなった。これは、特に高温領域で顕著であった。
- c) 粒径は、通常的气体中蒸発で生成したものと比較して、全体的に、約100倍程度大きかった。

上端付近で側面のヒーターをもっと密に巻くと、高温領域を広げることができる。このときの温度分布は、蒸発源近傍での温度勾配はほとんど0で、12cm、16cmの温度はそれぞれ 420°C、340°Cとなった (Fig. 2-12)。この場合も、温度分布は雰囲気ガスの圧力に依存せず、同じであった。雰囲気ガスの圧力は、 1.3×10^4 、 2.7×10^4 Paとした。試料棒の観察から以下の結果を得た。

- a) 蒸発源近傍で、粒子が生成しない領域が観察された。
- b) この領域は、雰囲気ガスの圧力が高いほど広がった。言い換えれば、雰囲気ガスの圧力が高い場合には、粒子は低い温度領域でしか生成しなかった。

2.4 考察

2.4.1 微粒子の粒径分布

本実験で得られた結果は、通常的气体中蒸発で得られる結果と異なるところが多い。これは、通常的气体中蒸発では、微粒子が対流によって複雑な条件を経て成長するのに対して、本実験では、基板上の一定の条件下で成長するためである。本実験は、基板上で成長するという点から、ガス中蒸発よりもむしろ真空蒸発に思えるが、粒子の成長が雰囲気ガスの圧力に依存していることから、蒸気の移動は拡散によって支配されていると考えられ、真空蒸発とは異なる。従って、微粒子は、ガス中蒸発と同様、蒸気の蒸発、拡散、凝結の過程を経て成長している。

生成粒子の大きさは、その場所での蒸気密度に依存する。一般に、雰囲気ガスが無い場合の結晶の成長速度 R は、入射する蒸気量と蒸発量の差で表され、

$$R = \frac{1}{4}(\rho_F - \rho_C)v \quad (2.3)$$

となる。ここで、 ρ_F は成長面での蒸気の数密度、 ρ_C は飽和蒸気密度、 v は蒸気の平均の速さである。粒子の融合による成長を考えなければ、式2.3から、生成粒子の半径 r は、

$$r = \frac{1}{4}(\rho_F - \rho_C)v \cdot v_c t \quad (2.4)$$

となる。ここで、 v_c は原子1個が占める体積、 t は成長時間である。これらの式は、雰囲気ガスがある場合にも、ある程度の目安となる。

Fig. 2-4の温度分布で表されるような側面にヒーターが取り付けられていない実験で捕集された粒子は、上端では極端に大きく、後は徐々に小さくなっている。これは、容器内部の蒸気分布が、蒸発源近傍で急激に下がり、温度曲線と同じ指数関数的な分布をしていることを示している。この実験では、円筒容器内部の側面に、上端から多くの試料が付着しており、蒸気はそこで吸収され減少し、下方にまで行き届いていないものと考えられる。

Fig. 2-6の温度分布で表される実験では、He 1.3×10^4 Paの場合を除いて、上端から下端に向かって、粒子の大きさはゆっくりと小さくなっている。式2.4から、蒸発源の近傍を除けば ρ_C は ρ_F に比べて無視でき、粒径は蒸気密度にほぼ比例するはずである。従って、円筒容器内の蒸気分布も、粒径と同様、ゆっくりと減少していることが分る。この実験では、容器内壁への蒸気の吸着量が無視できそうであるから、仮に、拡散係数がこの温度領域ではほぼ一定であるとすれば、円筒容器内の蒸気分布は、蒸発源からの距離に対して直線的に減少していることになる。

この蒸気分布の推定から、低温での粒子数の増加を示すことが出来る。粒子数の増加は蒸気密度ではなく、そこでの過飽和度に依存している。先程少し述べたように ρ_C は温度の減少に対して極端に（指数関数的に）減少するので、低温部に行くほど、蒸気密度の減少よりも飽和蒸気密度の減少のほうが速く、その結果、過飽和度が高く、核生成頻度が増加する。蒸発源から遠いほど粒子数が増えるのは、このためである。

粒径分布については、粒子の成長機構が影響している。これは、Comsa や Granqvist によって、通常ガス中蒸発について調べられている³⁻⁷⁾。彼等の議論には、中心極限定理が用いられている。即ち、 n 個の互いに独立な確率変数の和の確率分布が、一定の条件のもとで、 $n \rightarrow \infty$ のとき正規分布に収束する

というものである。粒子が直接成長している場合、粒子の体積増加量が一定の確率分布に従うと考えられ、最終的な粒径はその和で表されるため粒径分布は正規分布になる^{8,9)}。また、粒子が融合成長している場合には、粒子の体積増加率が一定の確率分布に従うと考えられ、最終的な粒径はその積で表されるため、粒径の対数を取ったものが正規分布になる。

蒸発源近傍では、核生成頻度が低いため粒子間の距離が長くなり、粒子はそれぞれ、周りの蒸気相から直接原子を取込むことによって成長している。また、ここでの粒子は凝縮、再蒸発を繰り返しながら成長しており、融合してもその影響が最終的には残らない。これらの理由から粒径分布は正規分布になると考えられる。しかし、蒸発源から遠いところでは、粒子間の距離が短く、成長する過程において融合が起こり、また、温度が低いために再蒸発はほとんどないのでこの影響が最終的に残る。このため、粒径分布は正規分布と対数正規分布の中間型になると考えられる。融点付近の粒径分布がラムダ型になり、粒度がばらついて見えるのはこのためであると考えられる。

雰囲気ガスの圧力が高いほど、粒径が小さくなるのは、拡散係数が小さくなり、全体の蒸気の流れが抑制されるためと考えられる。この結果は、通常的气体中蒸発や無重量中でのガス中蒸発での結果と反対である。これは、通常的气体中蒸発との大きな違いである。この違いは、第三章で述べるように、主として気体中の蒸気圧分布の違いによるものと考えられる。

また、通常的气体中蒸発と比較して全体に粒径が大きくなるのは、成長時間が長いためである。通常的气体中蒸発では、対流によって粒子は蒸発源から遠ざかり、蒸気の供給は止るが、本実験では、常に蒸気が供給されるため、粒子は成長し続ける。

2.4.2 微粒子の形状と凝集過程

Fig. 2-13は亜鉛の蒸気圧と温度の相図(P-T diagram)の概略である。これを用いて上端加熱ガス中蒸発での蒸気の凝集過程を考える。図の矢印で示されるように、蒸気は過飽和の状態から蒸発源から低温部に向って拡散し、気相-液相、または、気相-固相の平衡線上で凝集する。図のラインA、Bはそれぞれ、温度分布がFig. 2-6、2-12である場合の凝集過程に対応している。

凝集の様子は、液相を通る場合(V.L.S.)と、液相を通らない場合(V.S.)とに大きく分けられ、さらに、液相を通る場合については、 T_i 付近で凝集する場合(V.L.S.1)と T_i 以上で凝集する場合(V.L.S.2)とに分けられる。(V.L.S.1)では、蒸気は液相を通過して固体になるが、(V.L.S.2)では、チャンパー内では液

滴のままであり、実験終了後、冷却されることによって固体になる。微粒子の形状は、前者では六角樽状になり、後者では球状になる。

T_1 以下の温度領域では、蒸気は昇華によって凝集する(V.S.)。本実験で観察された、ブッシュ²⁾、ホィスカ¹⁾および板状粒子^{10,11)}は、この過程で成長したものである。また、ブッシュは、通常的气体中蒸発では見られず、本実験でも雰囲気ガスの圧力が高い場合のみで観察されていることから、蒸気の供給量が限られた状態でのみ生成するものと思われる。

通常的气体中蒸発における亜鉛微粒子の形状については、岡崎等¹²⁾によって報告されており、球と六角柱を両極端とする一連の形状(Fig. 2-14)が観察されている。Fig. 2-14の(a)と(b)は、本実験では、融点以上の温度領域でよく観察され、(c)は、融点以下の融点に近いところでよく見られた。また、(d)は、本実験では観察されていない。しかし、この結果からすぐに、(a)と(b)は、

V.L.S.で成長し、(c)は、V.S.で成長していると結論づけることは、慎重にしたい。これは、本実験と違って、通常的气体中蒸発では、微粒子は対流によってゆっくりと冷却されているからである。従って、上記の結論を明確にするためには、冷却速度を変えた実験をする必要がある。

温度分布がFig. 2-12の実験では、蒸発源近傍での温度勾配が緩やかなため、同じ温度領域でも蒸気密度が低くなっている(Fig. 2-13 ラインB)。このため、特に高温領域で過飽和度が低くなり、核生成ができない領域が現れる。この領域は、通常的气体中蒸発において蒸発源近傍にできる蒸気層(vapor zone)に相当すると考えられる。通常的气体中蒸発では、雰囲気ガスの圧力が低いほど、蒸気層領域が広がる。しかし、本実験では、ガス圧が高いほど、この蒸気層領域が、むしろ広がっている。また、本実験の温度分布は、外部ヒーターで制御されているから、雰囲気ガスの圧力には依存しない。従って、これらのことは、核生成の臨界点は、過飽和度だけではなく、蒸気の供給量(流れ)も考慮せねばならないことを意味している。

2.5 結言

上端加熱法によって一次元ガス中蒸発実験を行い、対流の無い一定の条件下で微粒子を捕集棒上に生成し、電子顕微鏡で観察した。そして、生成条件(温度、雰囲気ガスの圧力)による微粒子の大きさ、粒径分布および形状の違いについて調べ、以下のような結果を得た。

- (1) 融点以上では球状の微粒子のみが観察され、融点以下ではブッシュ、ホイ
スカー、板状の微粒子が観察された。温度と相図からの推定により、融点以
上では V.L.S.、それ以下では V.S. で、粒子が生成されているものと思われ
る。球状粒子は、一度液滴となり固化するので、外形は平衡形、板状粒子は、
気→固なので、成長形であると推定される。
- (2) 球状粒子は蒸発源から遠くなるほど小さくなり、粒子数が増加し、粒径が
ばらついていた。蒸発源に近いところでは、蒸気密度や温度が高いので、成
長が速く大きな粒子ができる。温度が低いところでは、蒸気密度は低いが、
過飽和度が高くなっており核が多く発生する。即ち、小さな粒子がたくさん
できる。
- (3) 雰囲気ガスの圧力が高いほど粒径は小さくなった。これは、雰囲気ガスが
高圧になると蒸発量が抑えられるためであると考えられる。この結果は、通
常のガス中蒸発や無重量実験の球対称の場合との大きな違いである。

References

- 1) P. B. Price: *Philos. Mag.* 5(1960)473.
- 2) R. V. Coleman and G. W. Sears: *Acta Metall.* 5(1957)131.
- 3) G. H. Comsa: *J. Physique Colloq.* 38(1977)C2-185.
- 4) G. H. Comsa, D. Heitkamp and H. S. Rade: *Solid State Communications* 20 (1976)877.
- 5) C. G. Granqvist and R. A. Buhrman: *J. Appl. Phys.* 47(1976)2200.
- 6) C. G. Granqvist and Q. A. Buhrman: *Solid State Communications* 18(1976) 123.
- 7) C. G. Granqvist: *J. Physique Colloq.* 38(1977)C2-147.
- 8) B. K. Chakraverty: *J. Phys. Chem. Solids* 28(1967)2401.
- 9) B. K. Chakraverty: *J. Phys. Chem. Solids* 28(1967)2413.
- 10) K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama and R. Uyeda: *Jpn. J. Appl. Phys.* 2(1963) 702.
- 11) K. Kimoto and I. Nishida: *Jpn. J. Appl. Phys.* 6(1967)1047.
- 12) 岡崎次郎, 安藤義則, 上田良二: *日本結晶成長学会誌* 8(1981)173.

Table 2-1. Mean size and standard deviation of spherical particles collected at various temperatures and pressures.

	He Pressure (Pa)	Mean size (μm)	Standard deviation (μm)
500° C	1.3×10^4	94.3	27.3
	2.7×10^4	27.9	8.7
	5.3×10^4	28.4	6.9
460° C	1.3×10^4	40.6	9.5
	2.7×10^4	28.7	5.2
	5.3×10^4	18.5	3.4
420° C	1.3×10^4	7.8	9.0
	2.7×10^4	7.4	5.1
	5.3×10^4	7.4	3.1

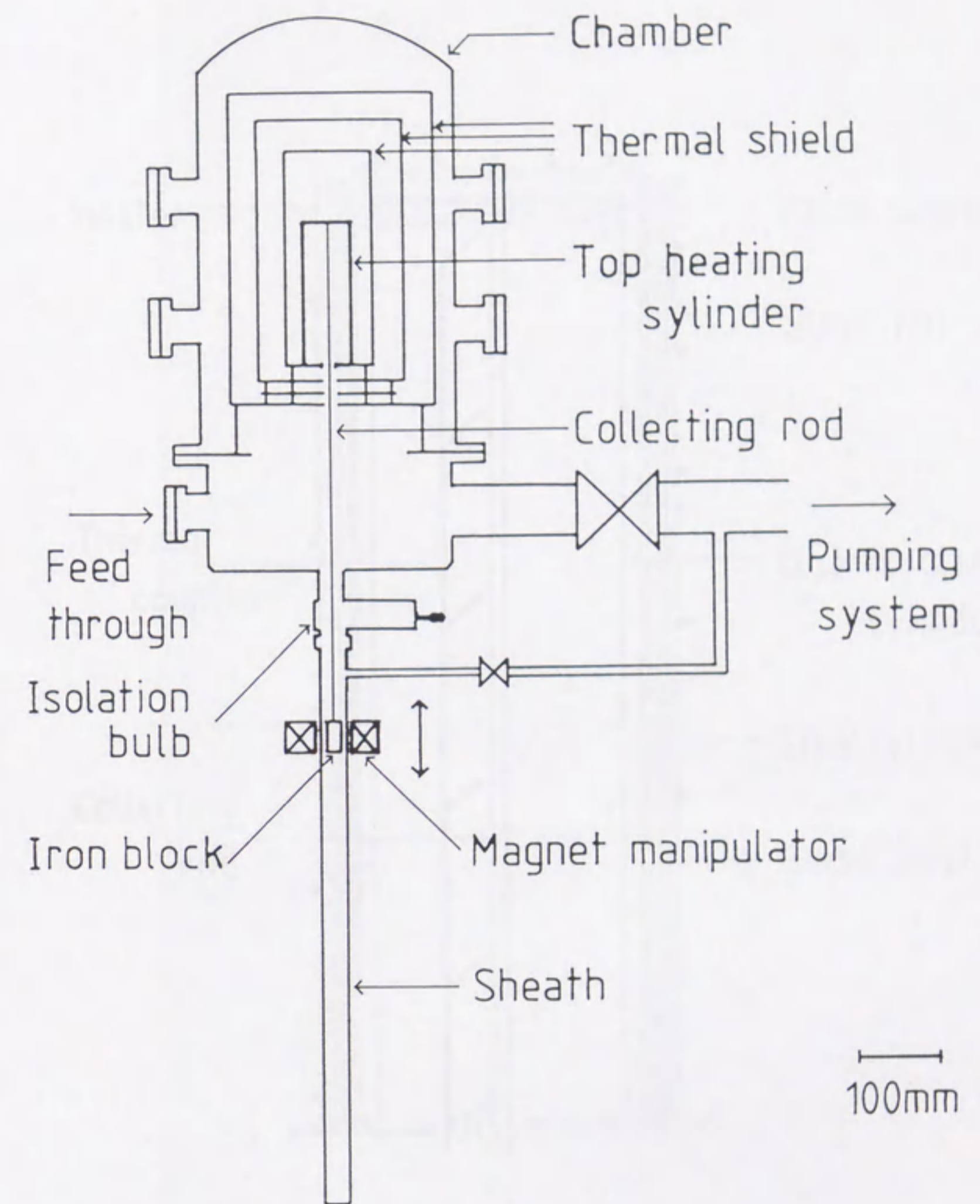


Fig. 2-1: Schematic diagram of top-heating vertical furnace.

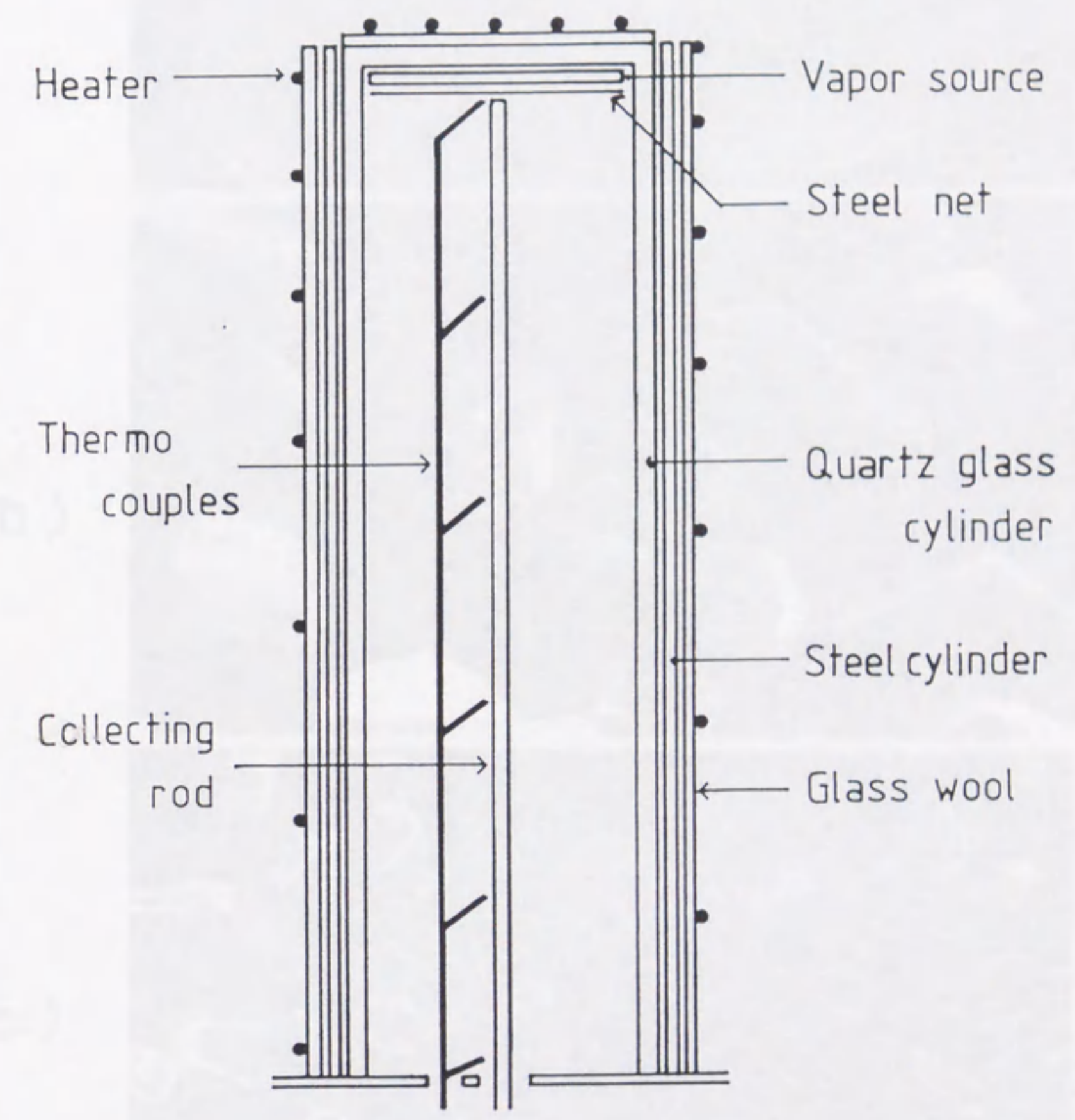
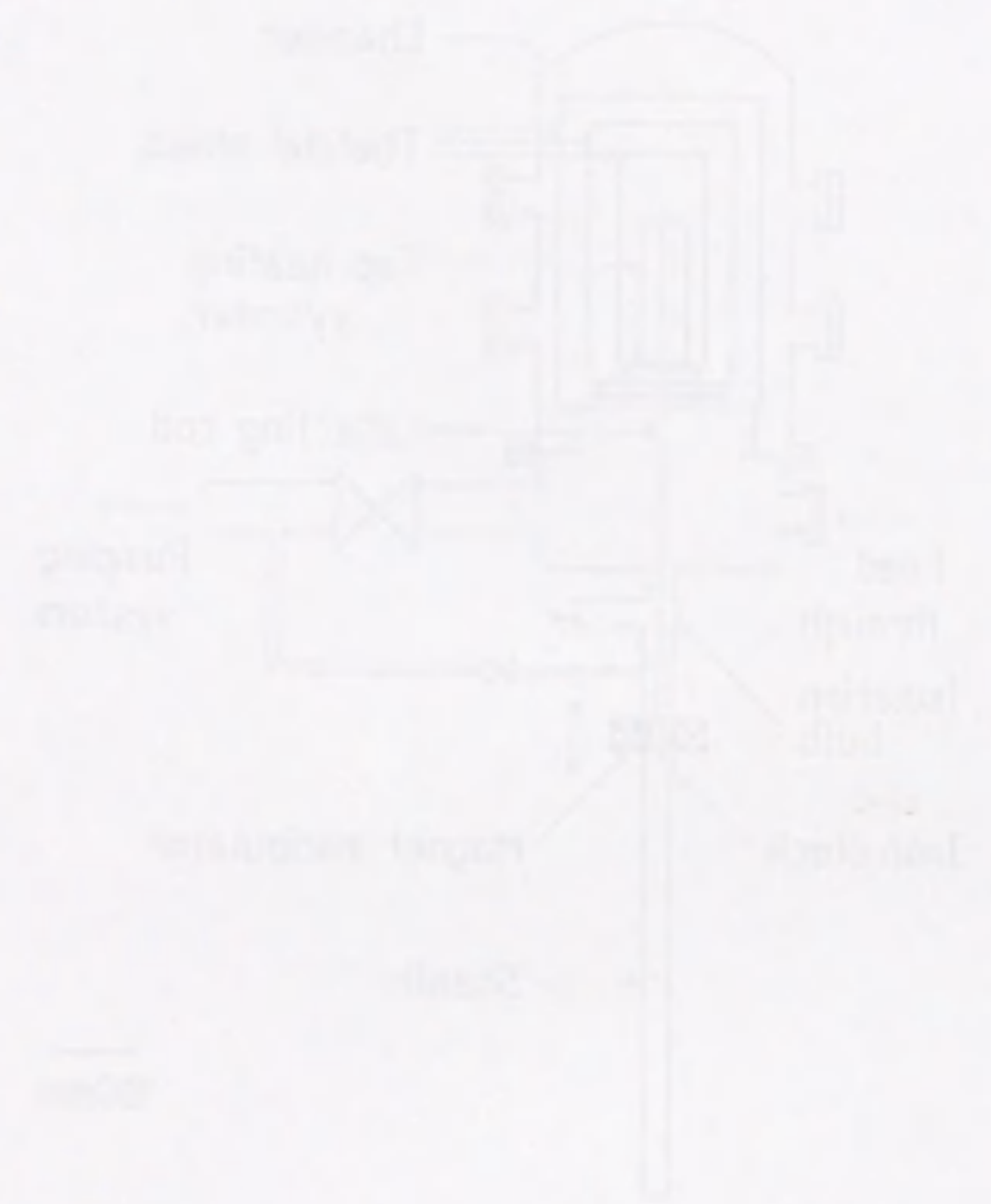
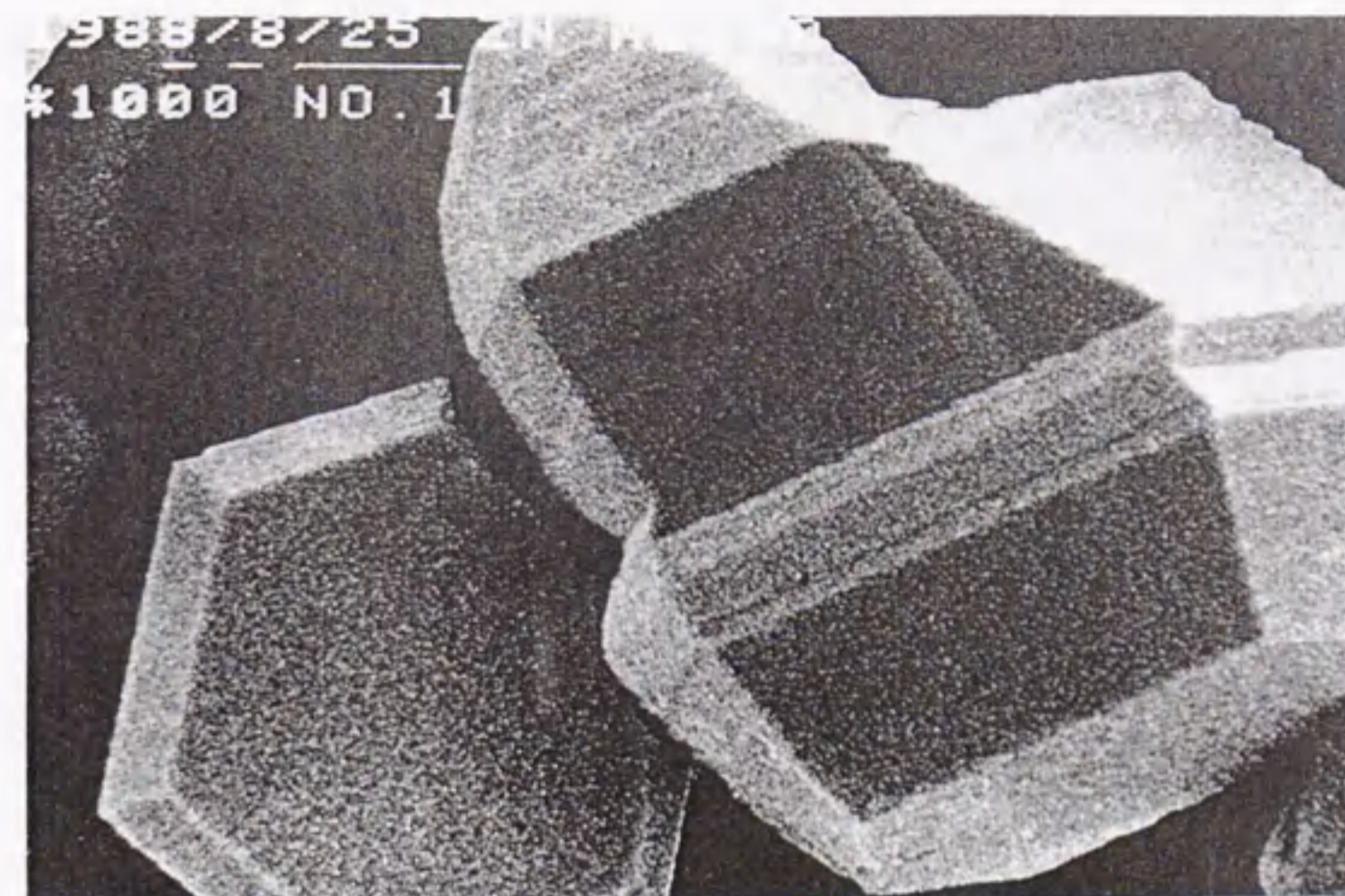
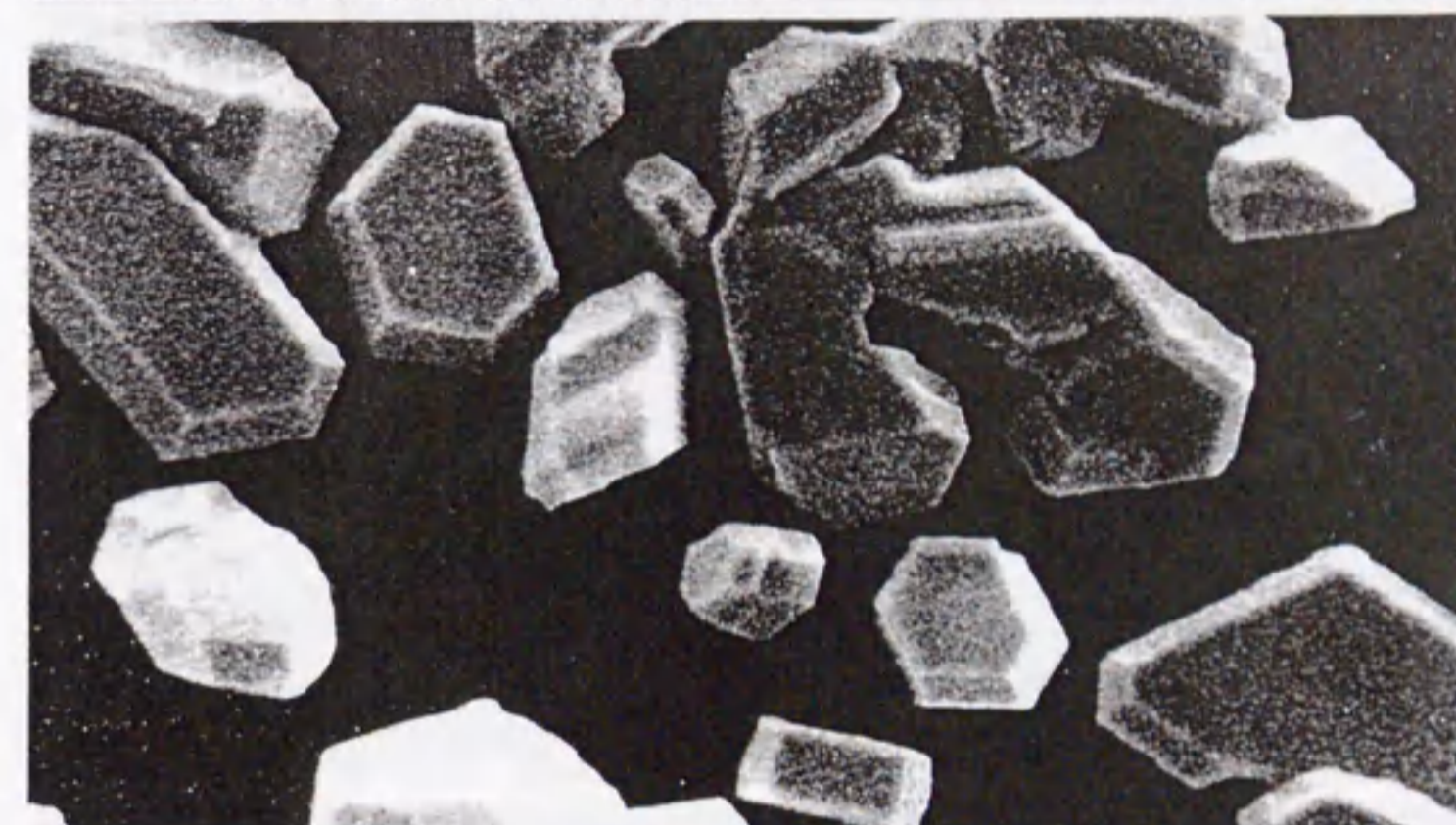


Fig. 2-2: Schematic diagram of top-heating cylinder.

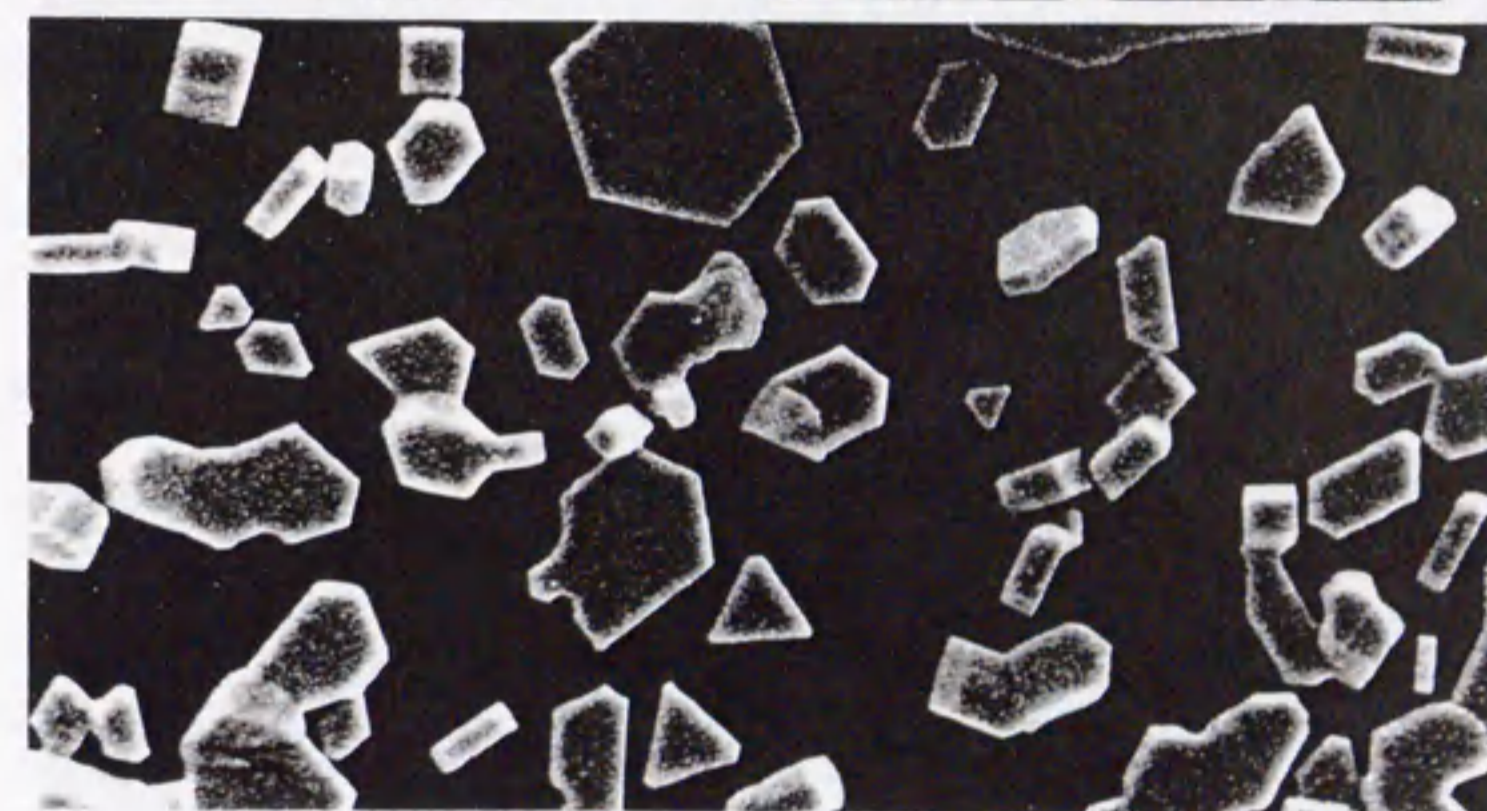
(a)



(b)



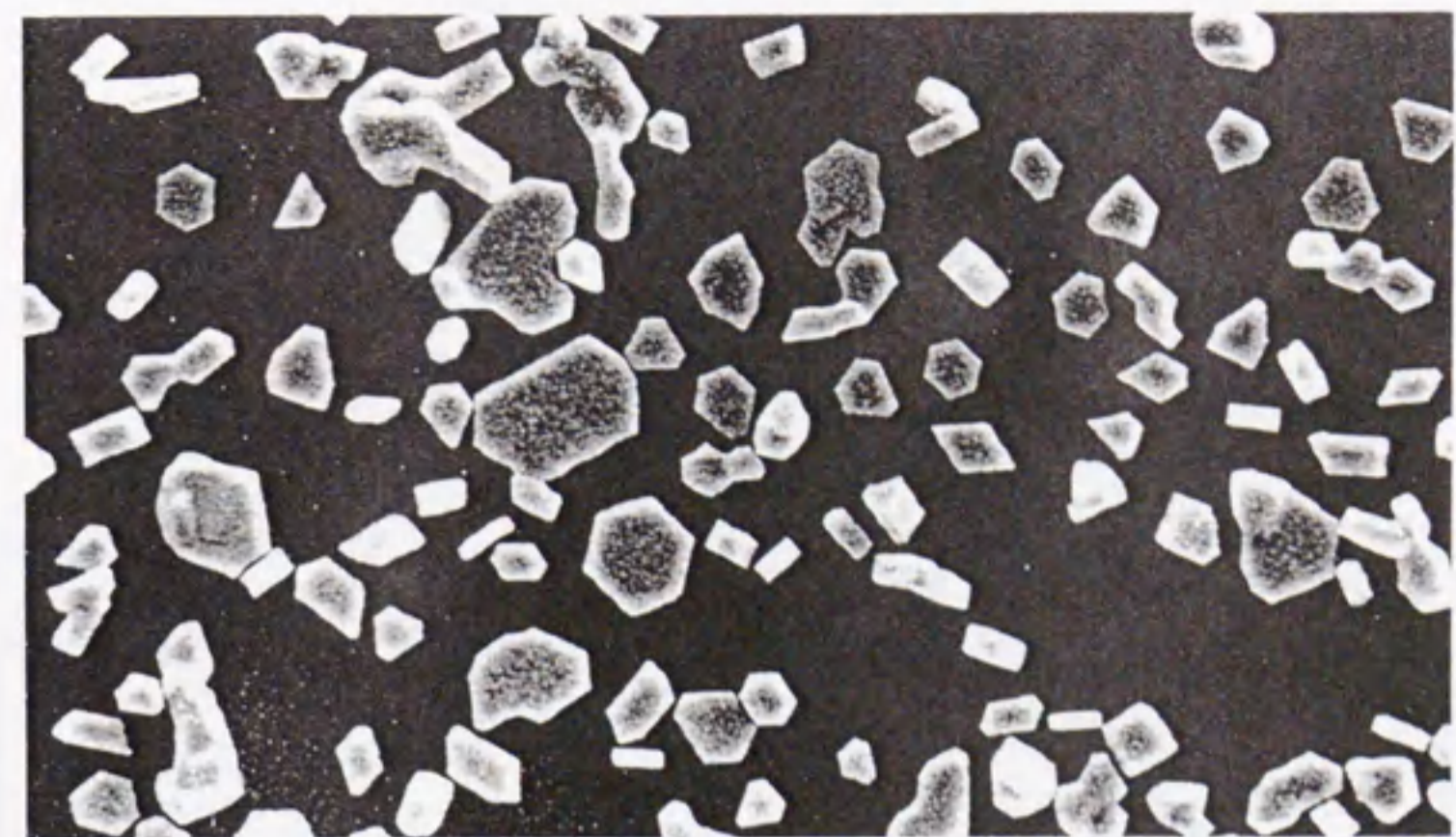
(c)



10 μm

Fig. 2-3: Scanning electron micrographs of the zinc crystals on the collecting rod at (a) 0cm, (b) 1cm, (c) 2cm, (d) 3cm, (e) 4cm and (f) 5cm from the evaporation source.

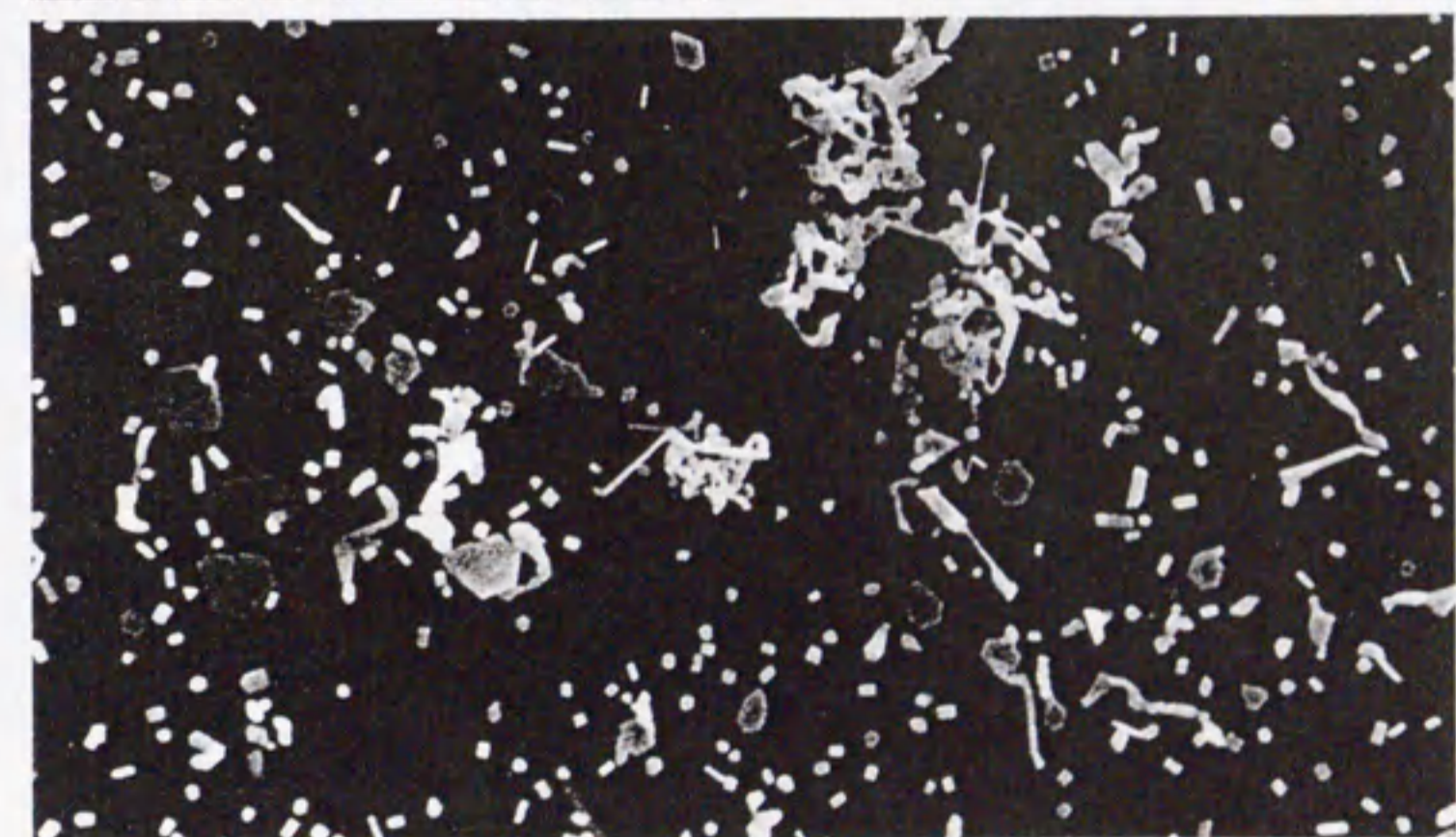
(d)



(e)



(f)



10 μ m

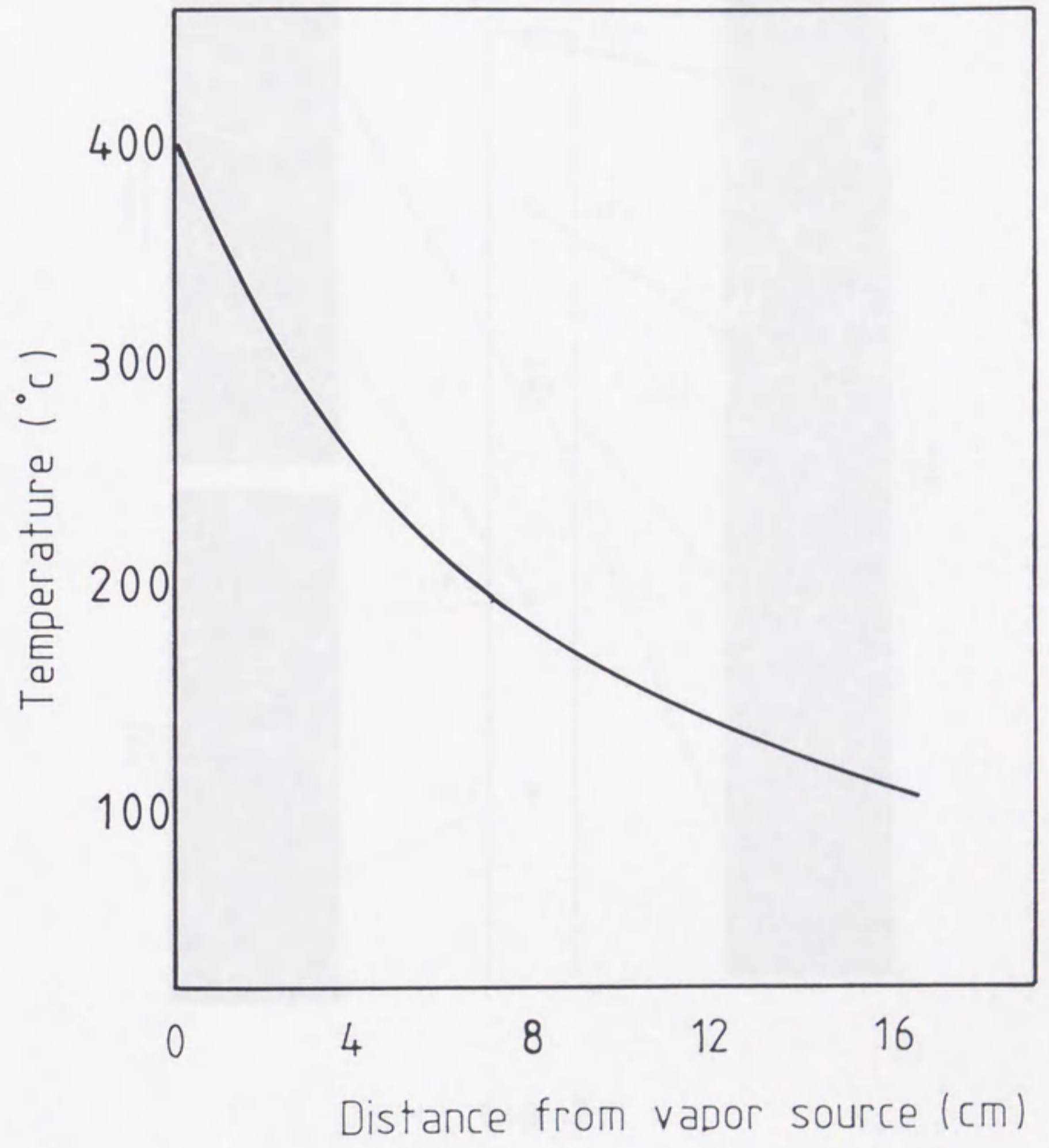
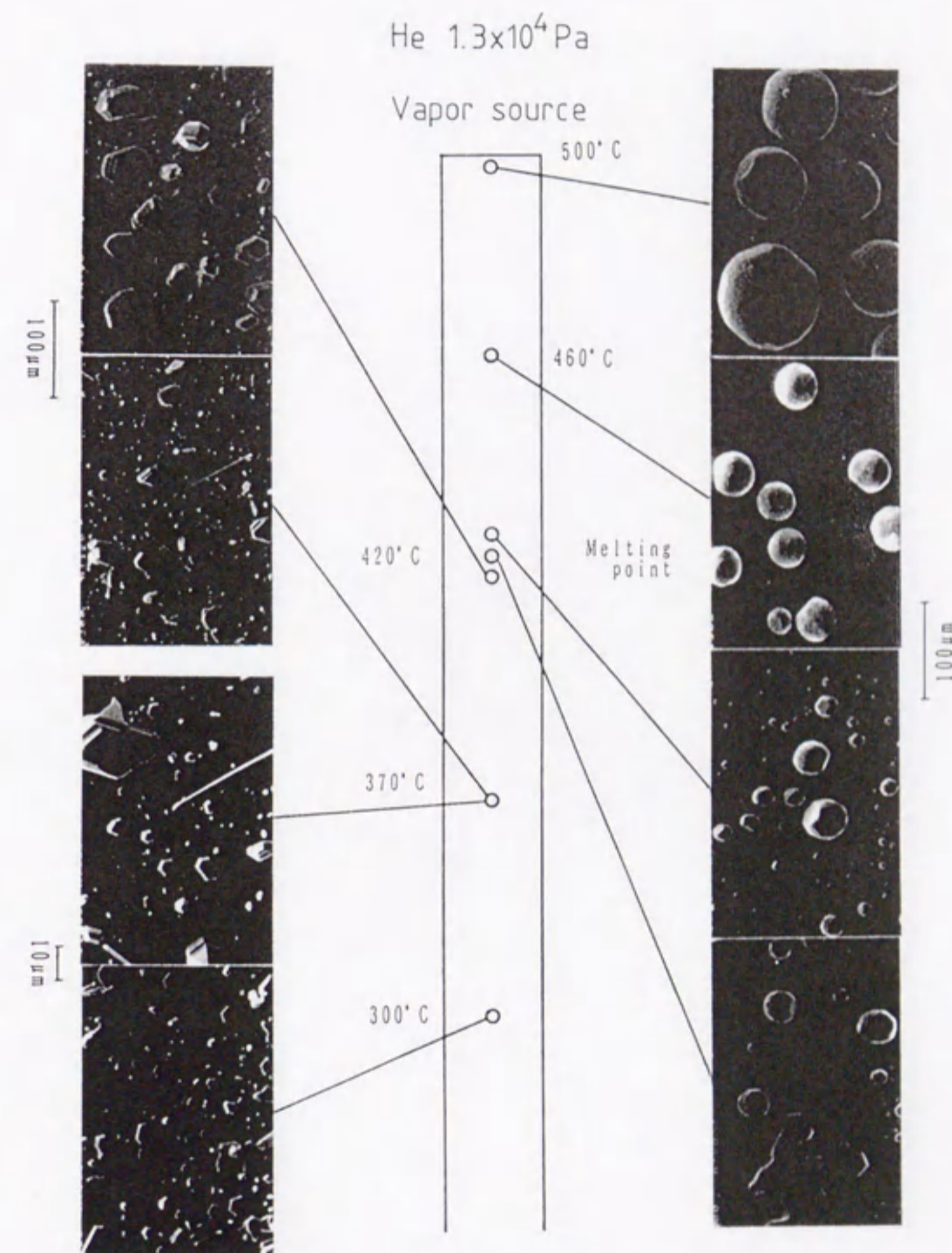
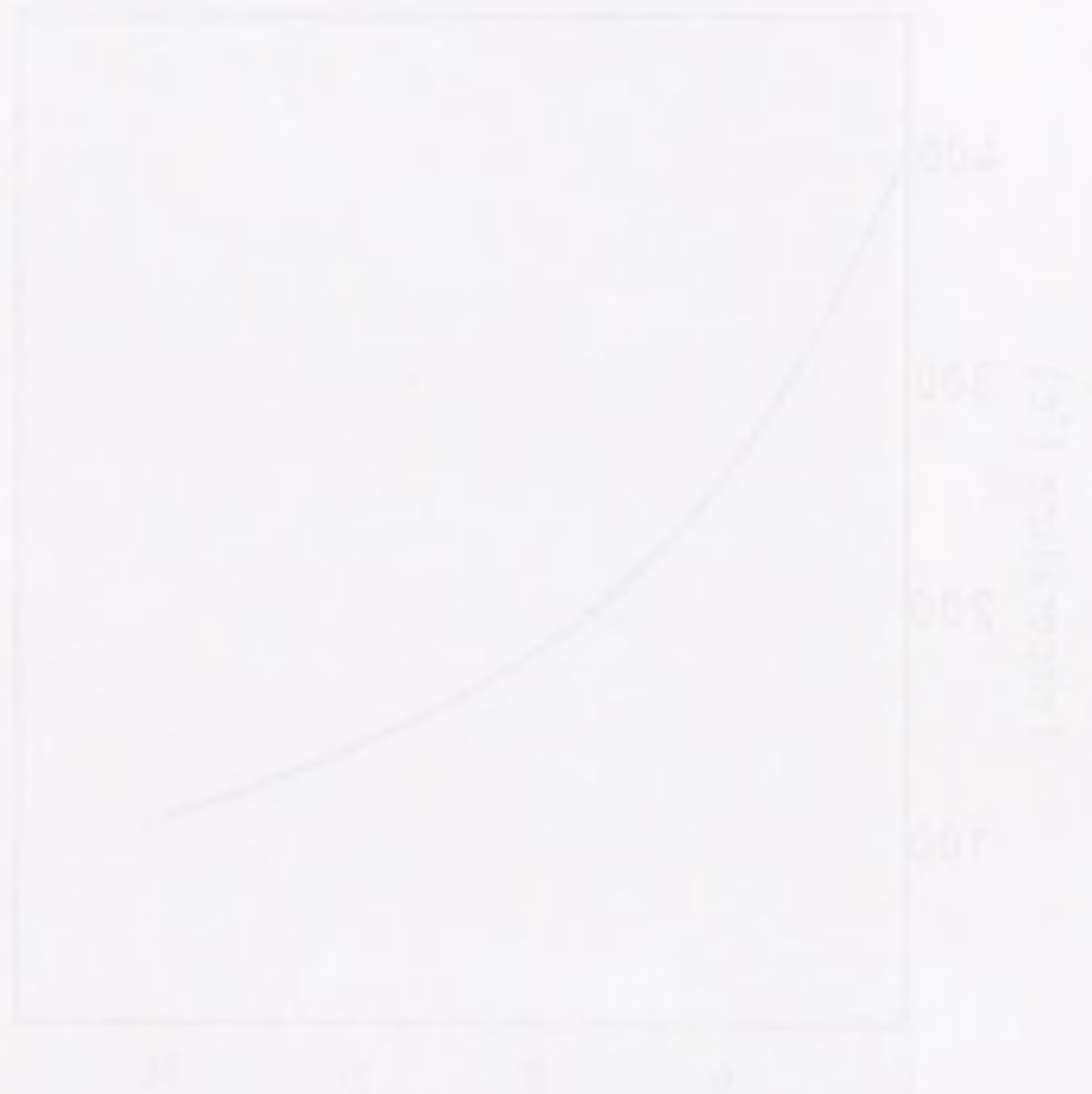
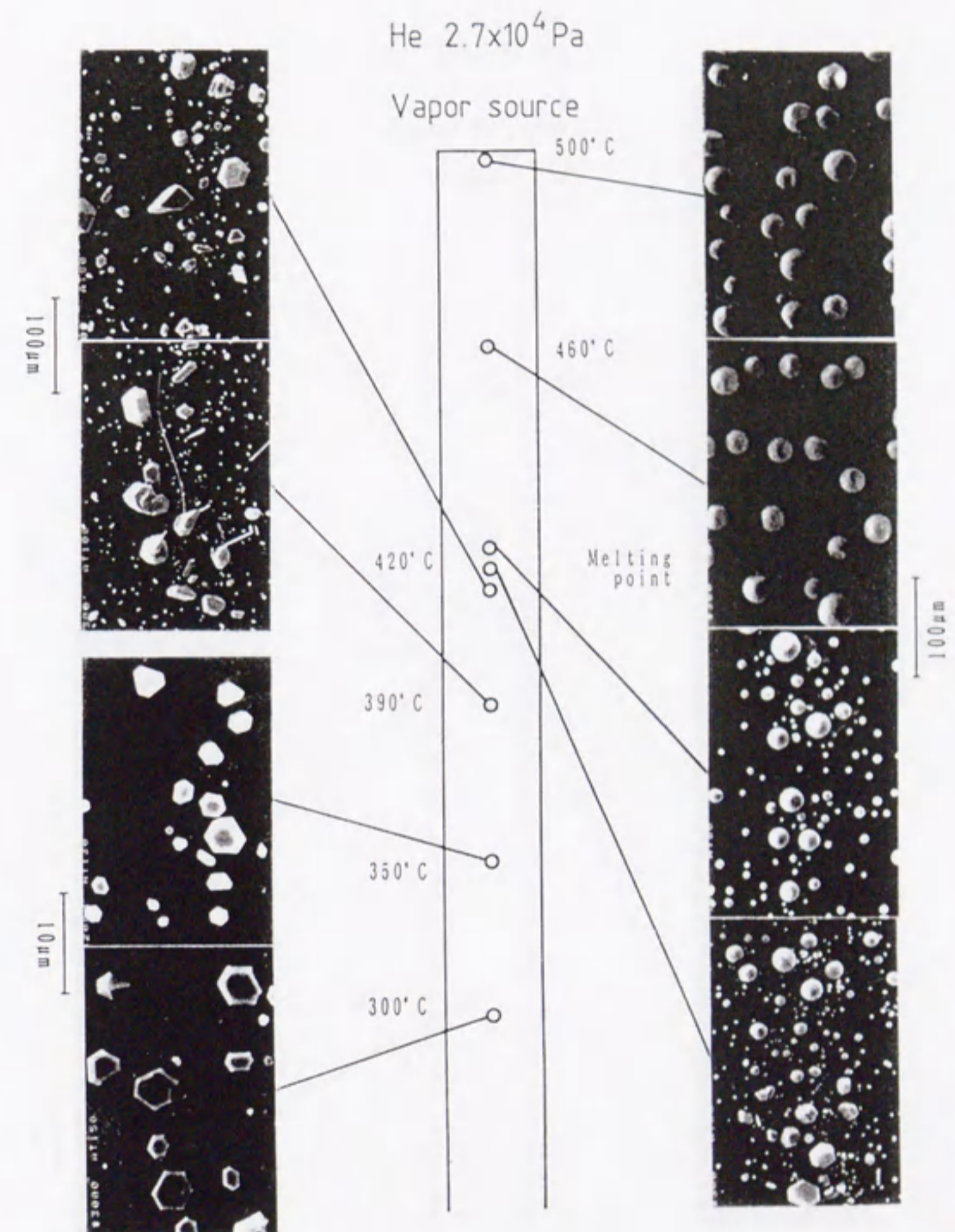


Fig. 2-4: Temperature distribution in the cylinder.

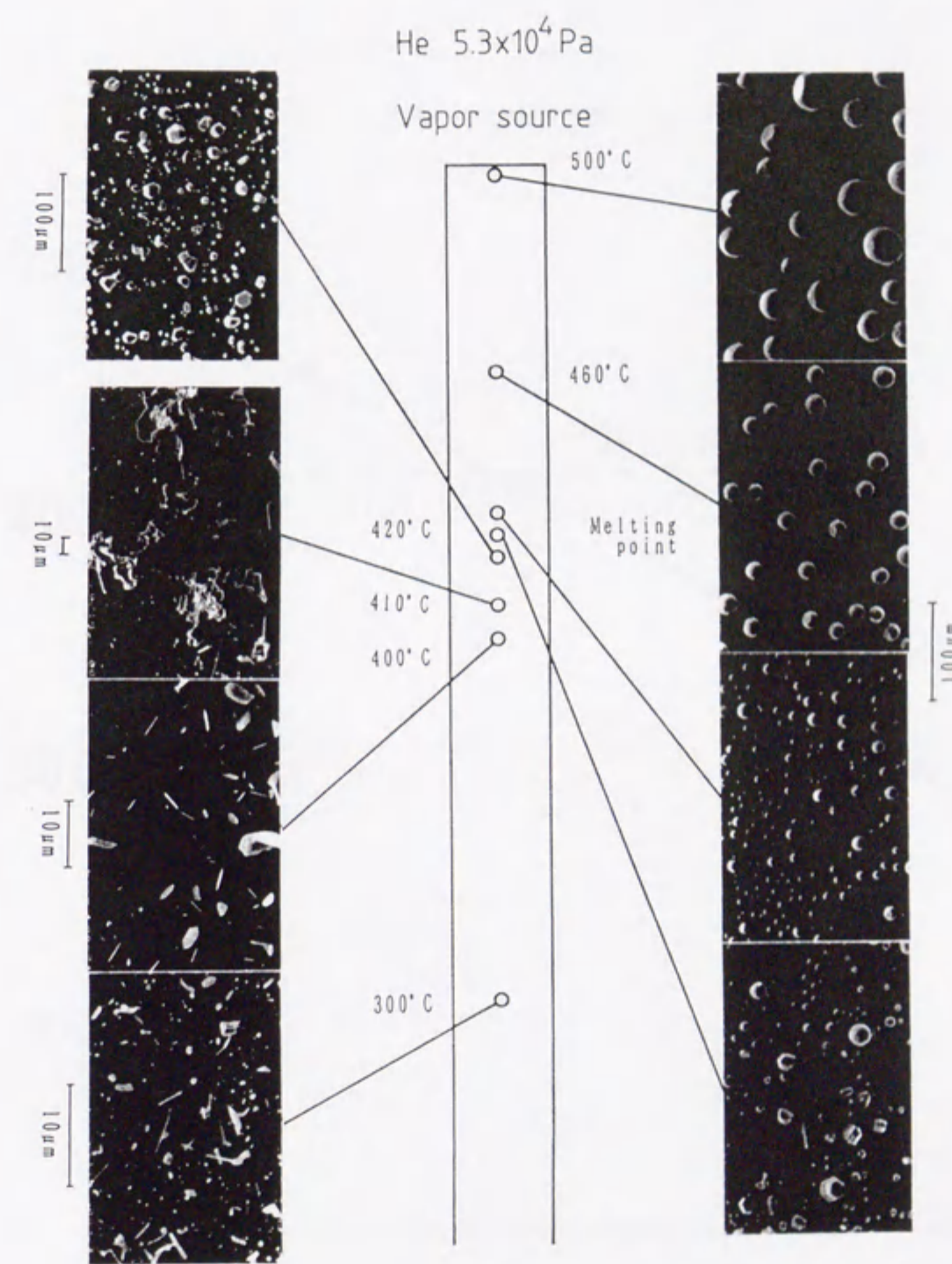


(a)

Fig. 2-5: Scanning electron micrographs of the zinc crystals grown on the collecting rods at (a) 1.3×10^4 Pa, (b) 2.7×10^4 Pa and (c) 5.3×10^4 Pa.



(b)



(c)

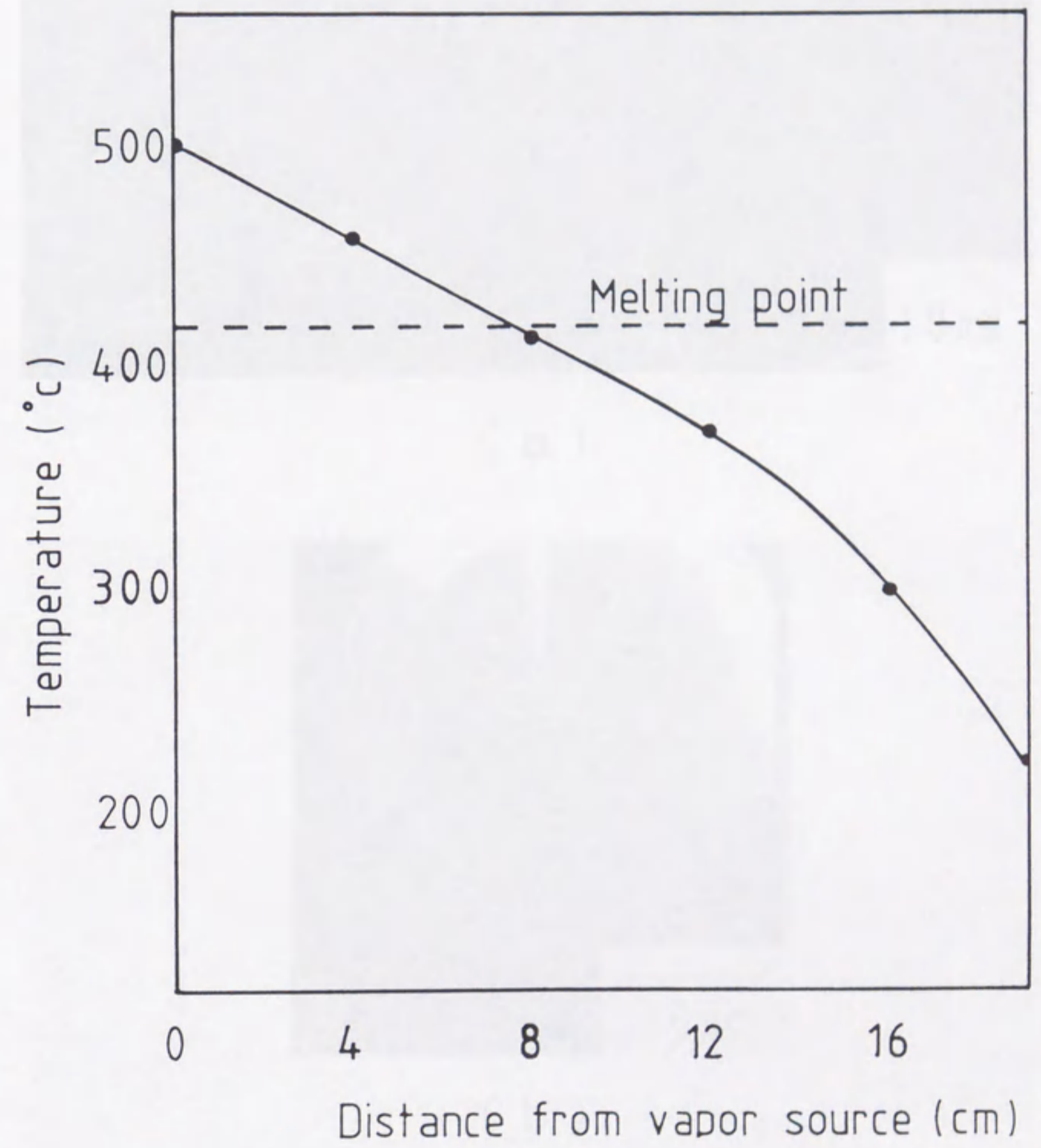
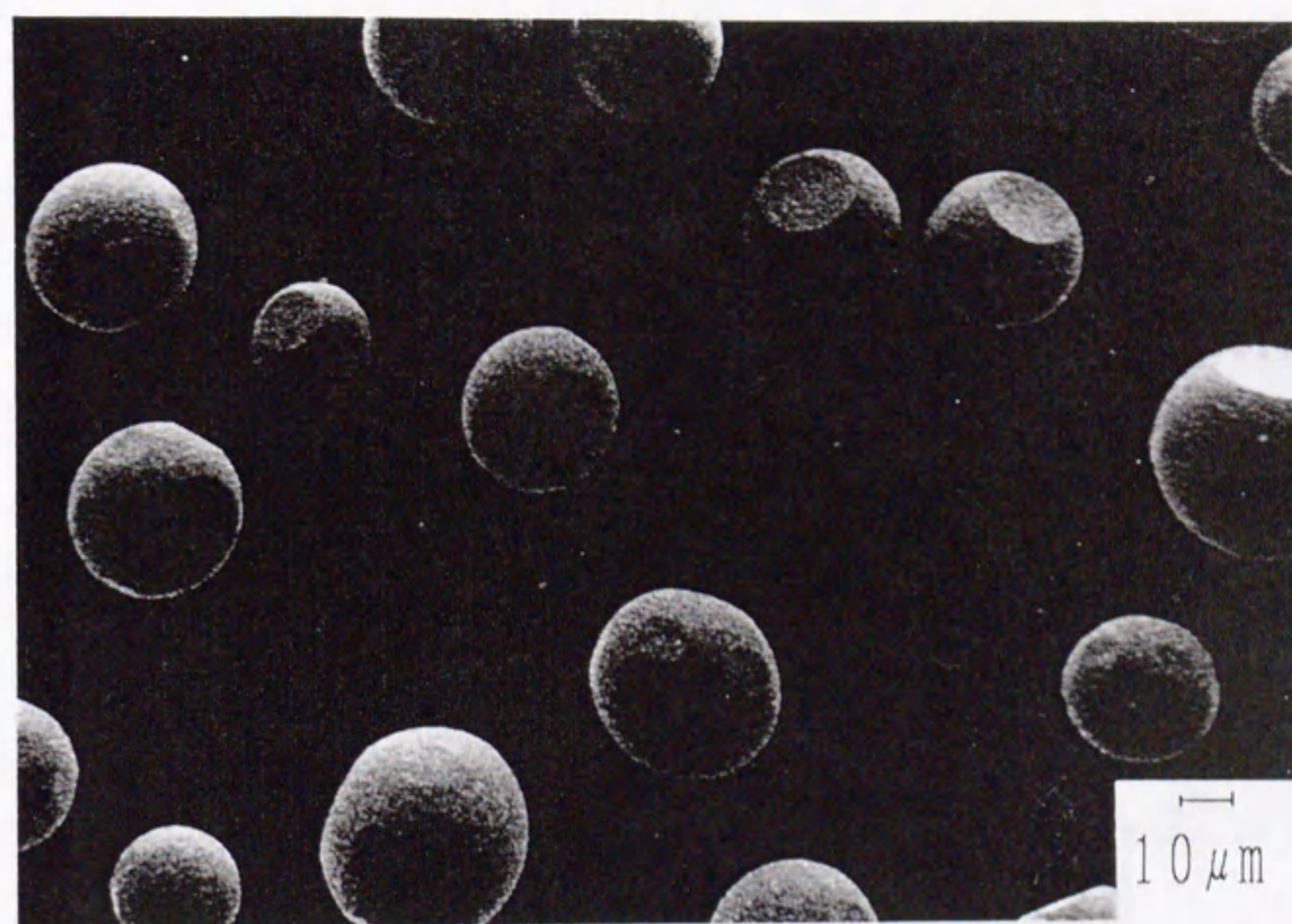
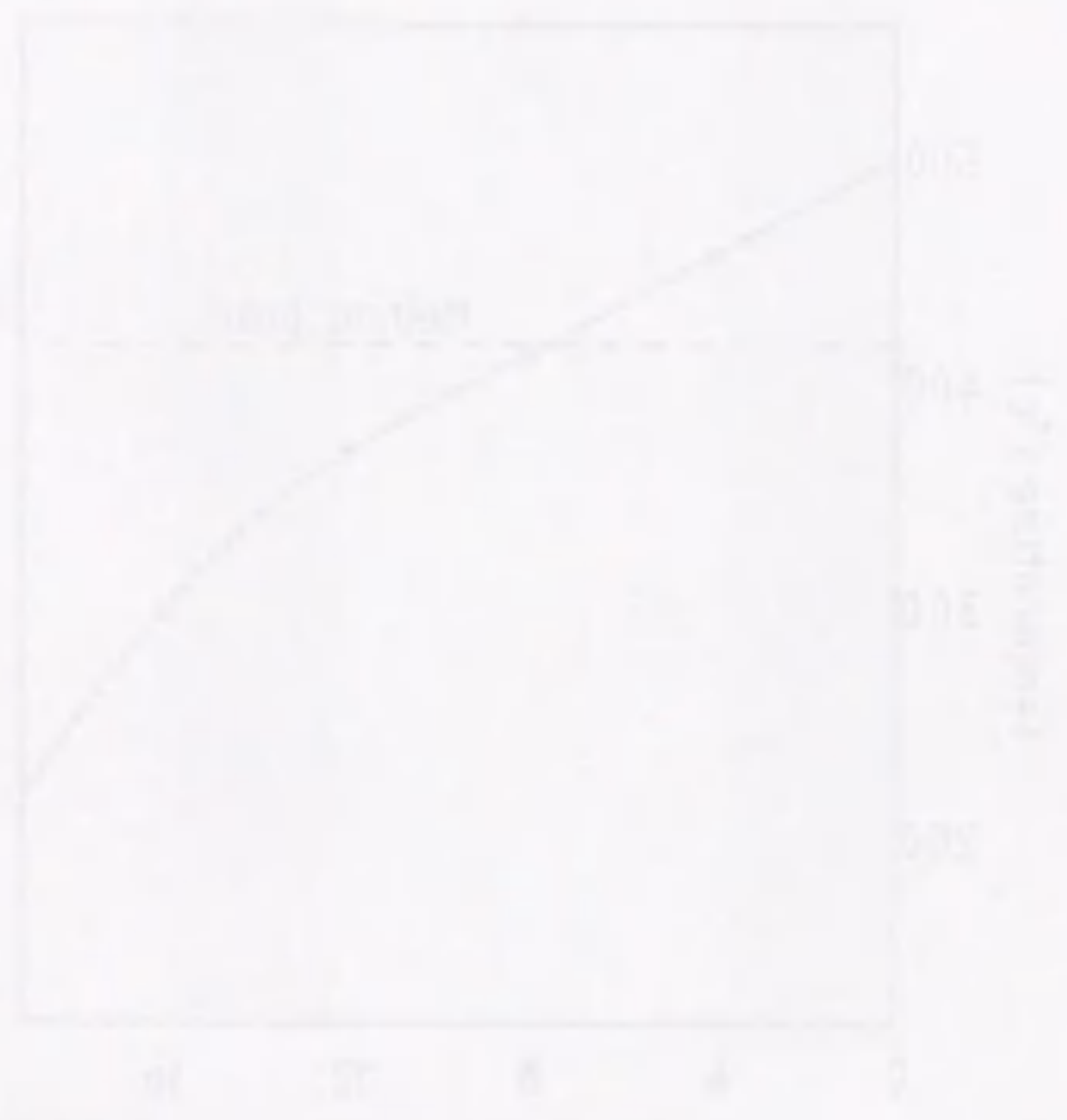
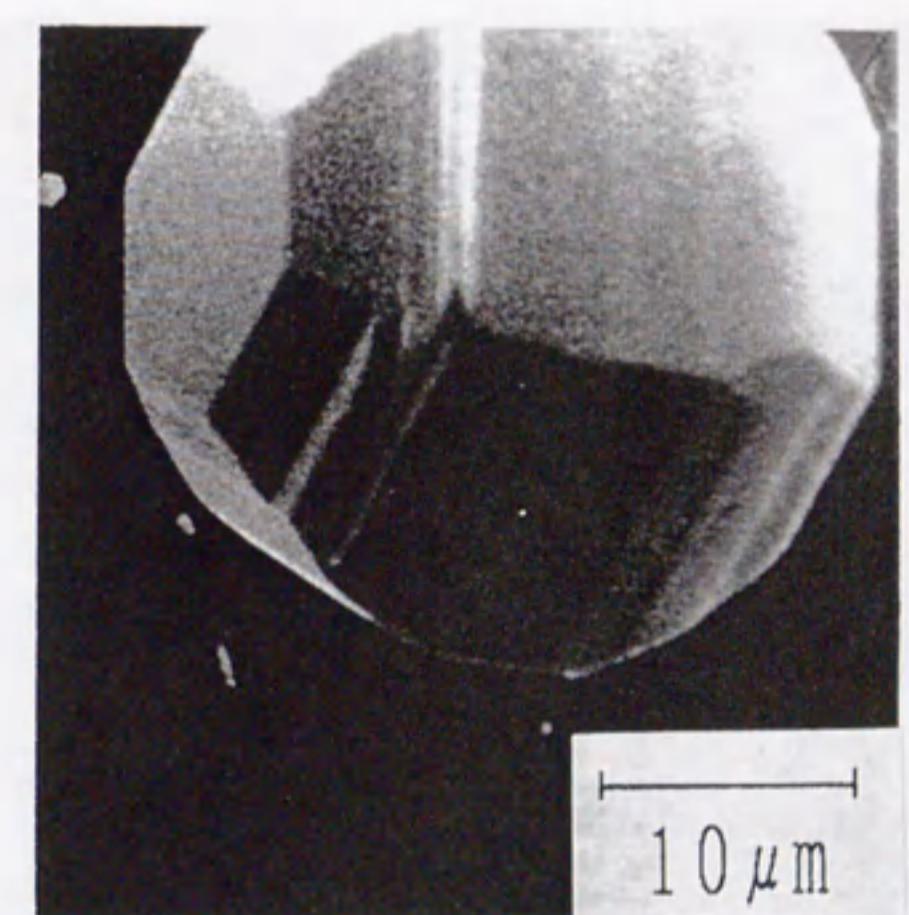


Fig. 2-6: Temperature distribution in the cylinder.

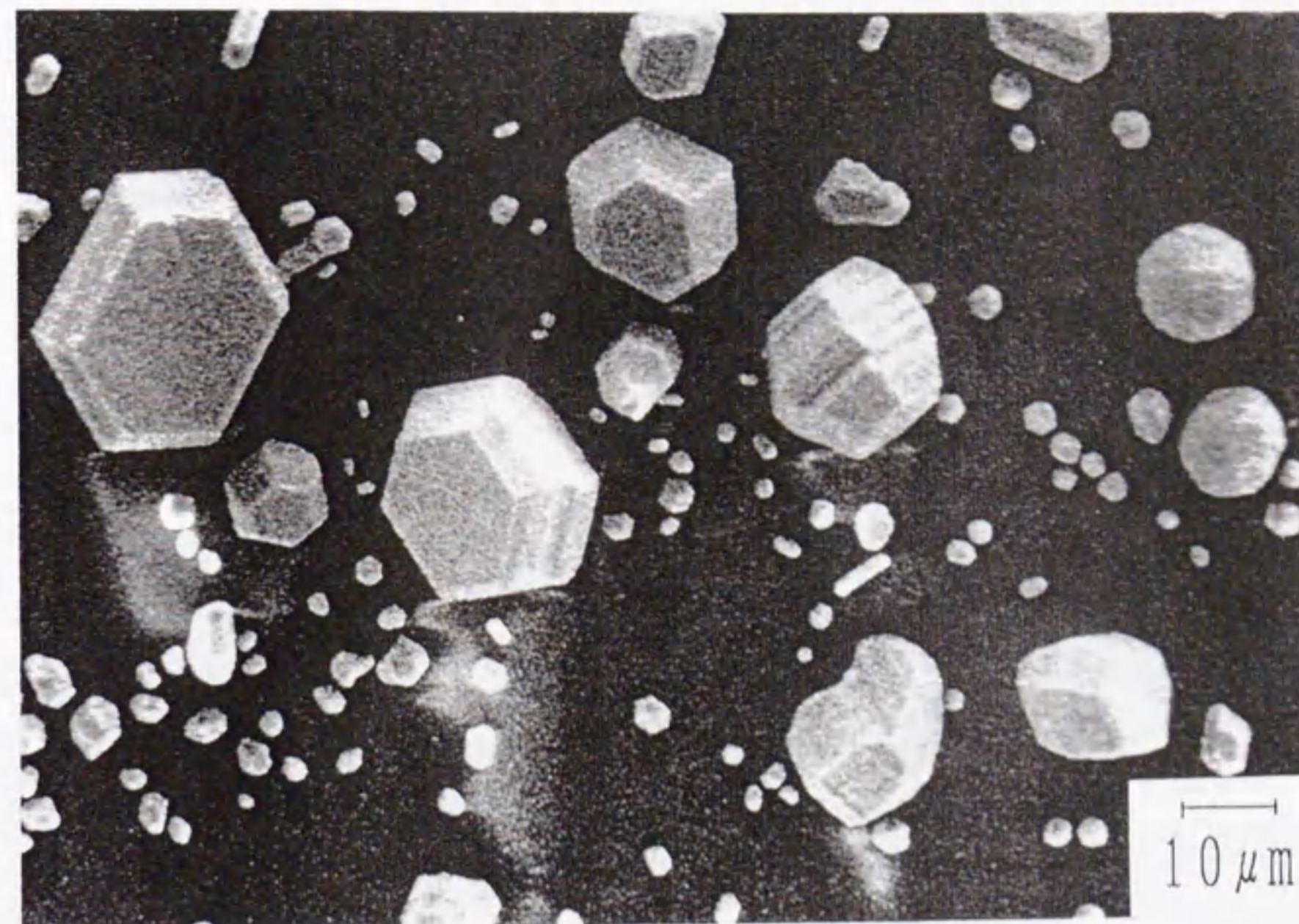


(a)

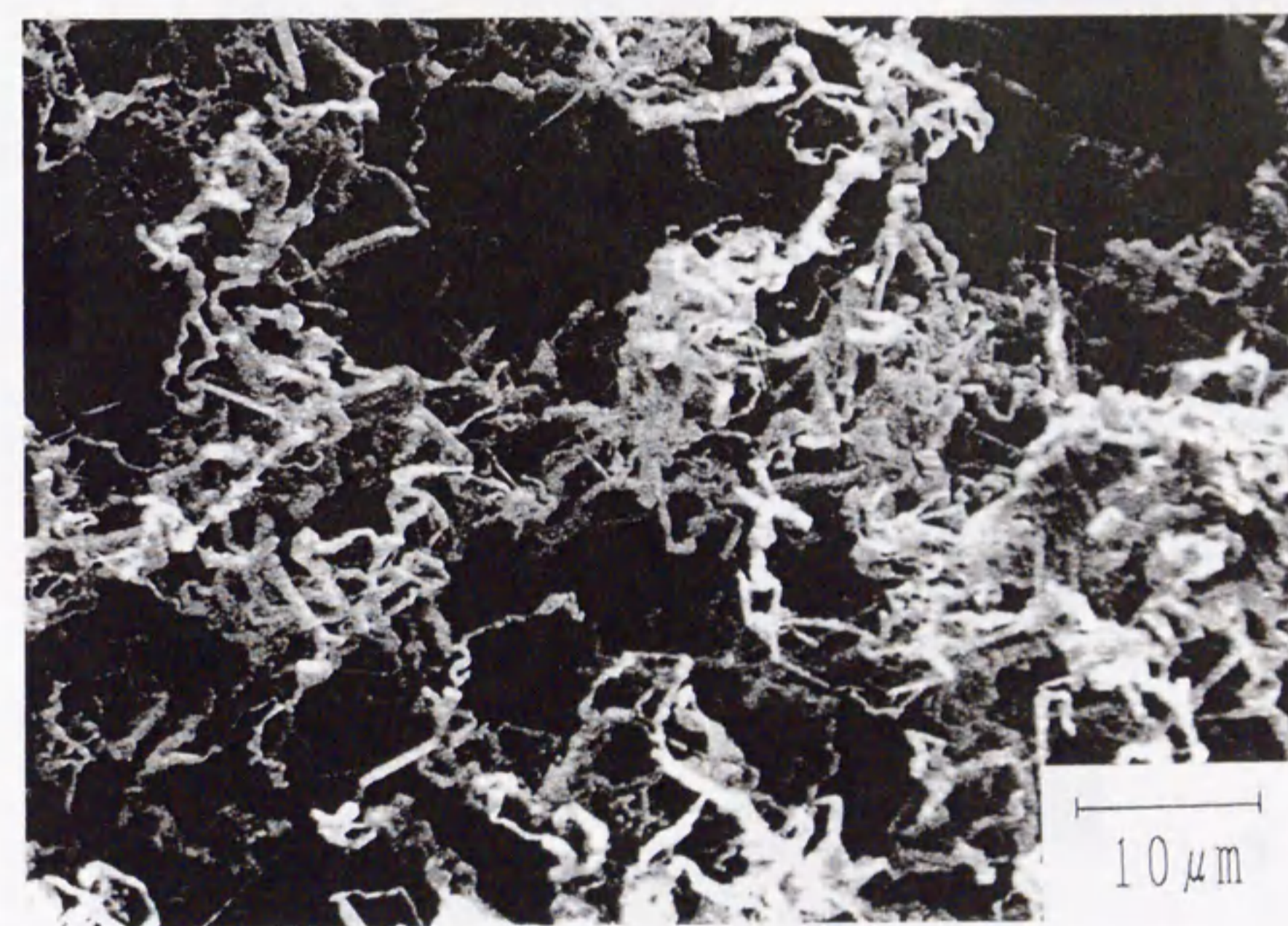


(b)

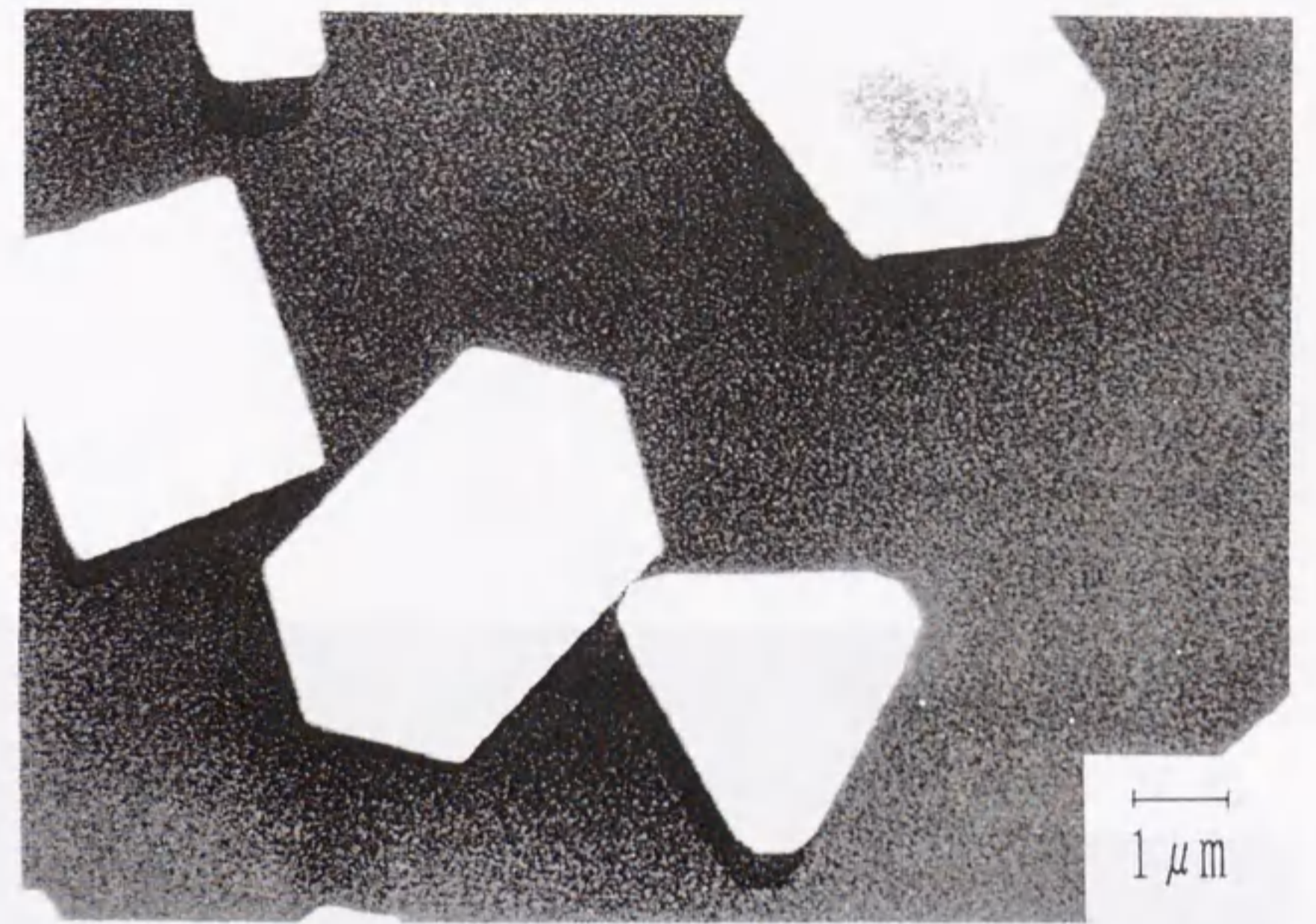
Fig. 2-7: Scanning electron micrographs of typical zinc crystals.
 (a) Sphere. (b) Hexagonal cask. (c) Truncated hexagonal prism.
 (d) Bushes. (e),(f) Plates.



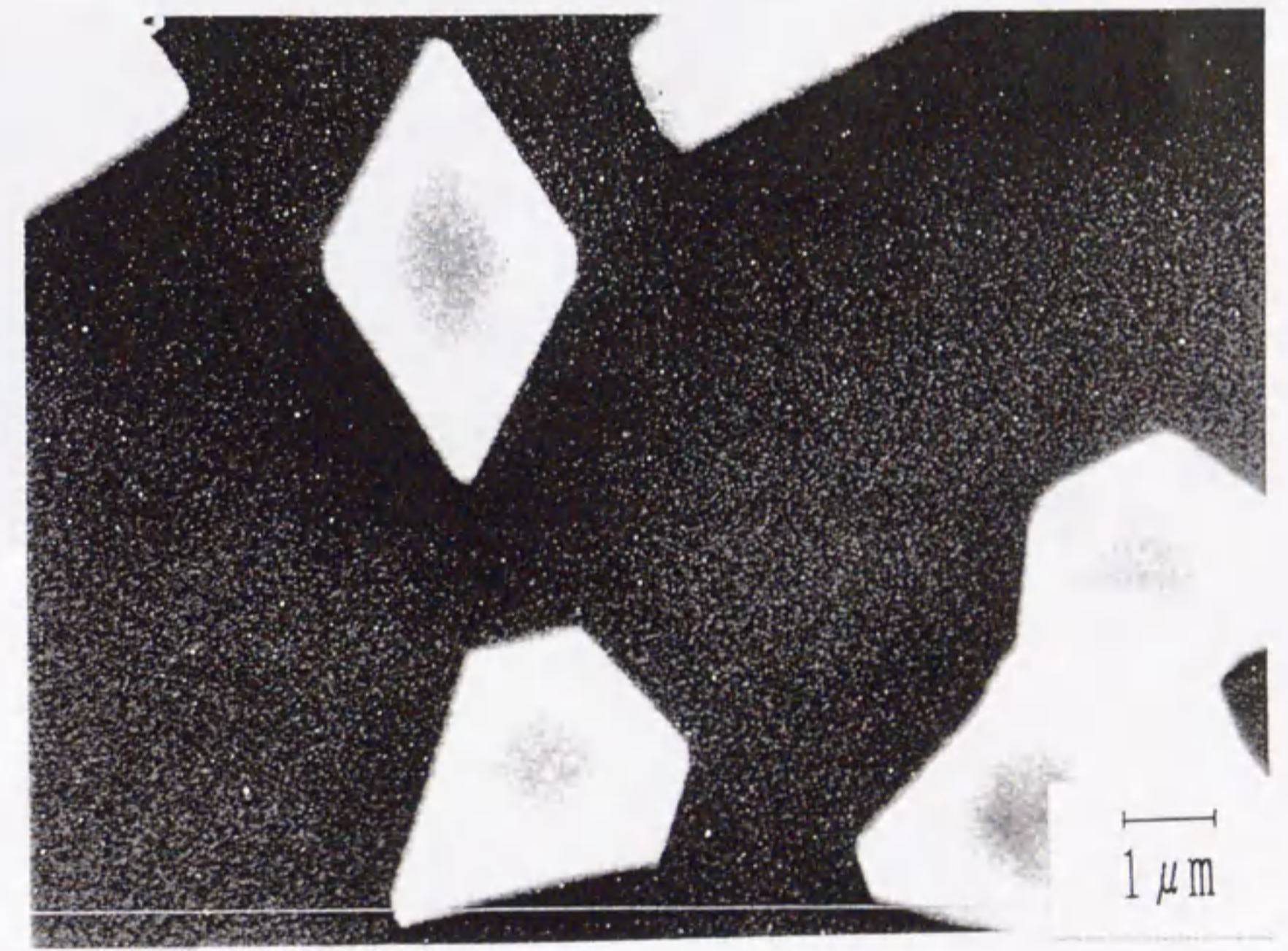
(c)



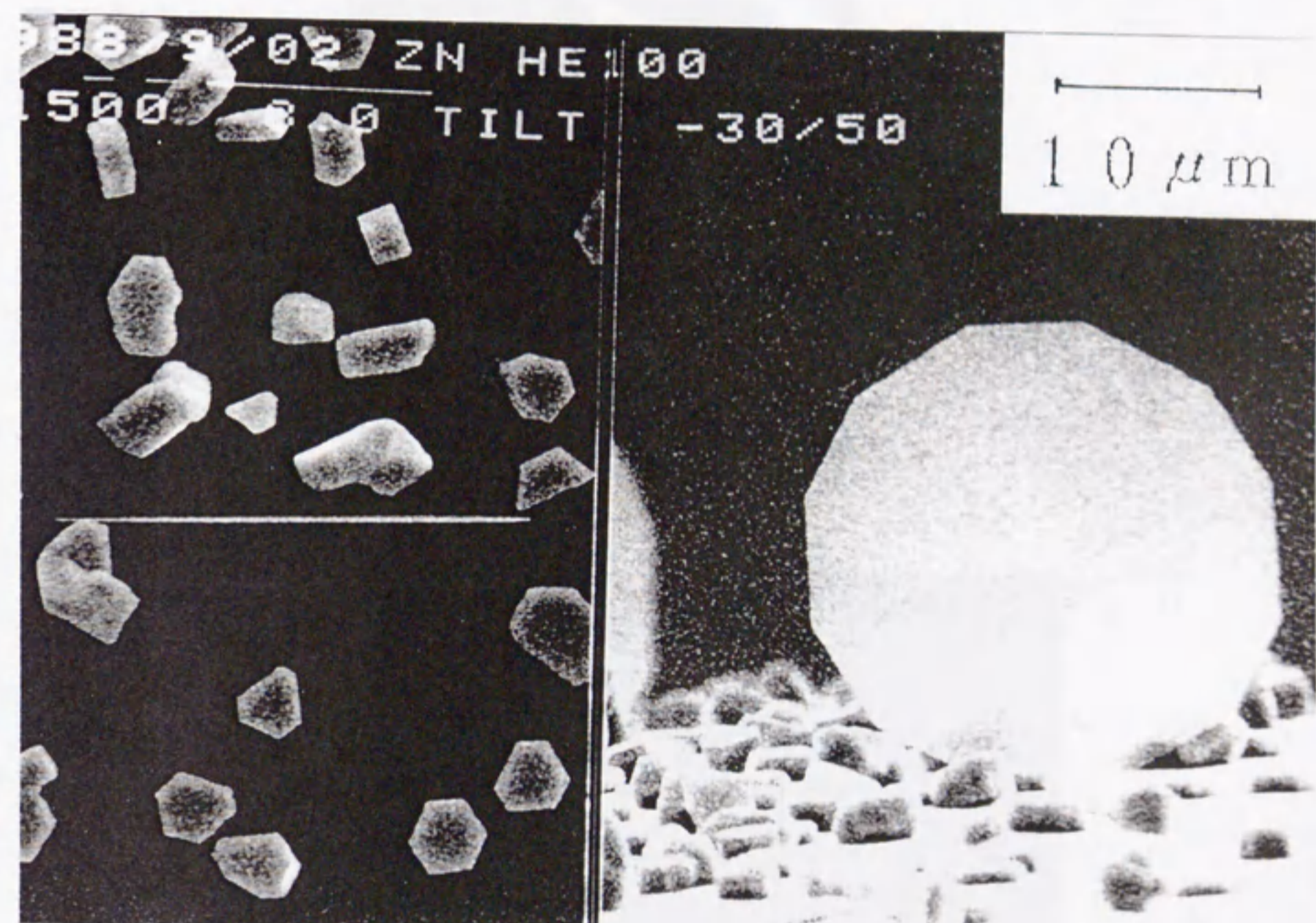
(d)



(e)



(f)



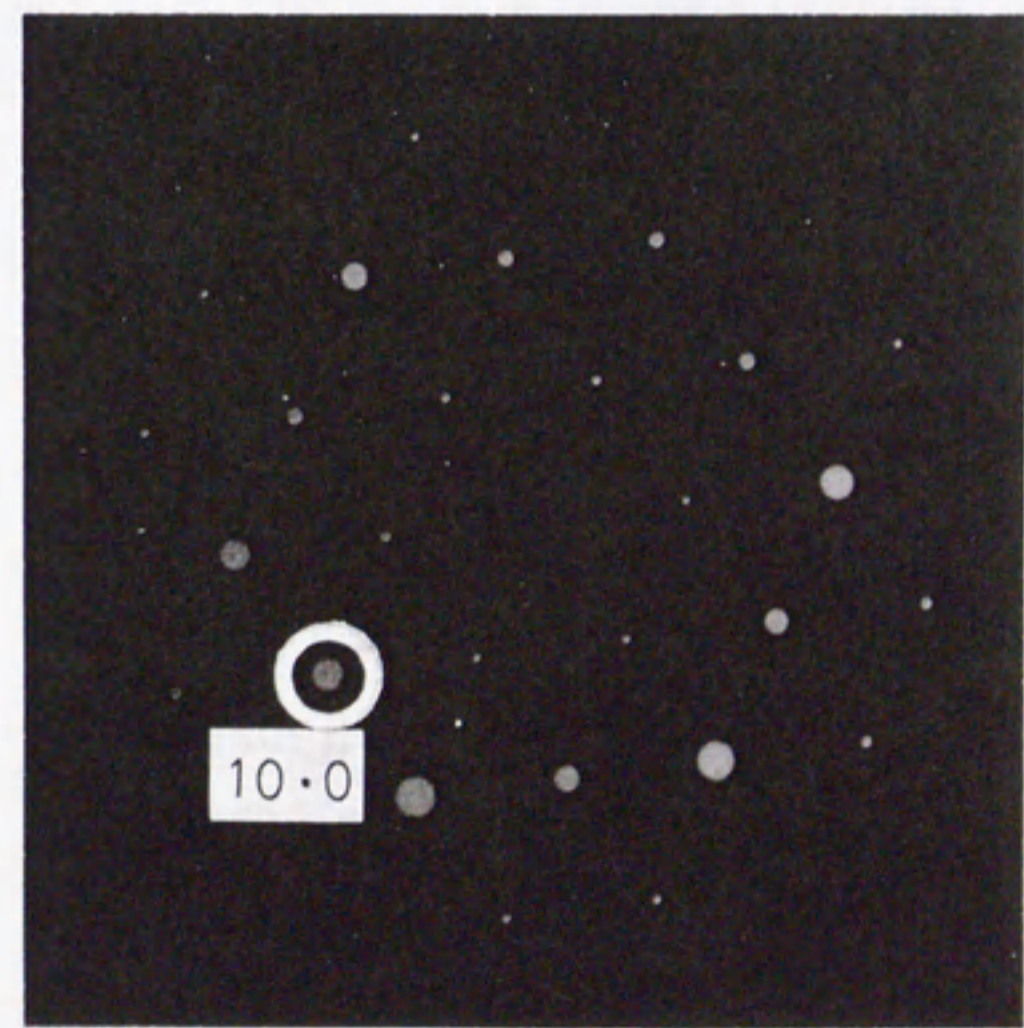
(a)

(b)

Fig. 2-8: Photographs of dodecagonal thin plates. (a) Top view. (b) Side view. (c) TEM photograph. (d) Diffraction pattern.



(c)



(d)

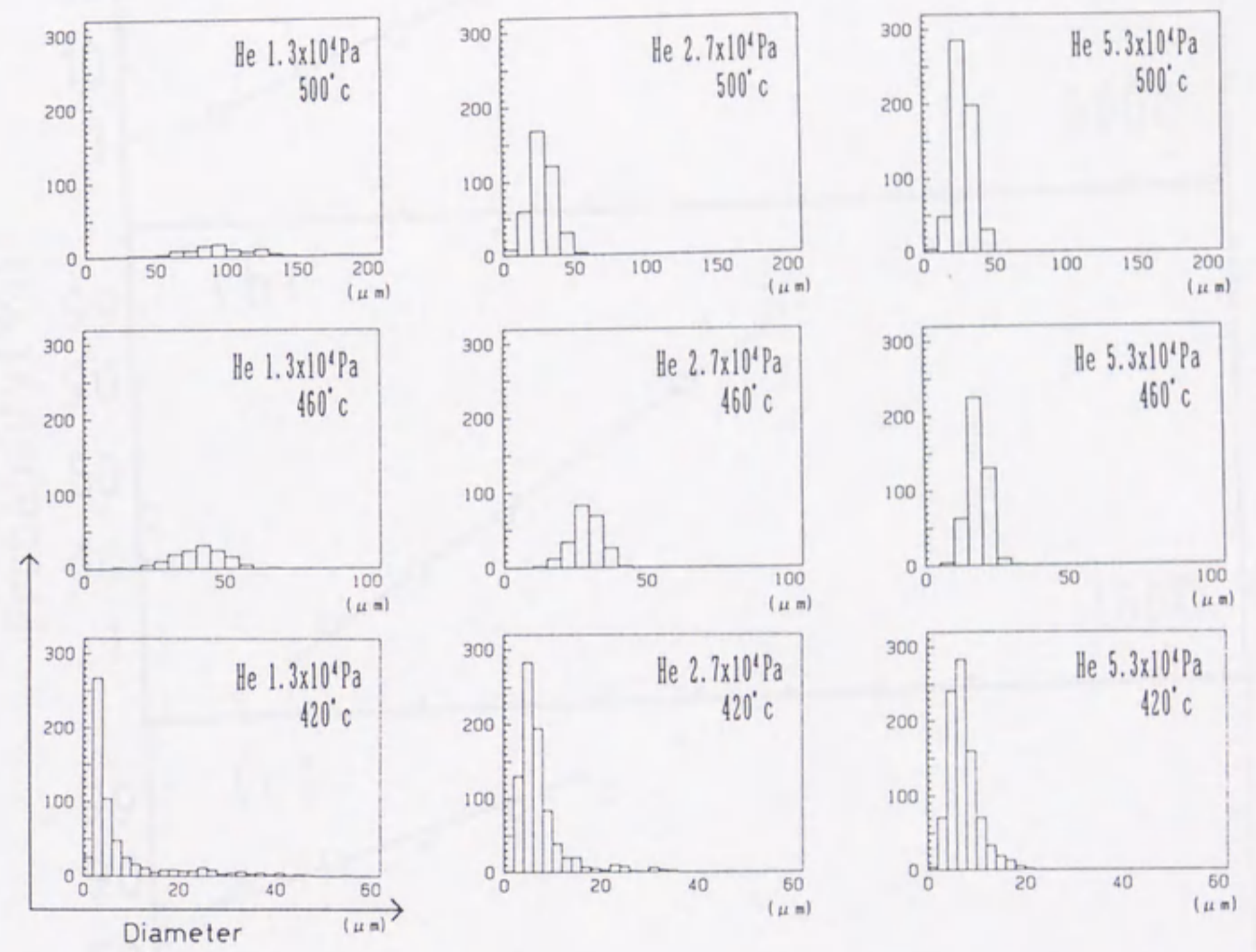


Fig. 2-9: Size distributions of sphere particles collected per 1.5mm^2 in the case of 500°C and 460°C and per 0.75mm^2 in the case of 420°C at various pressures.

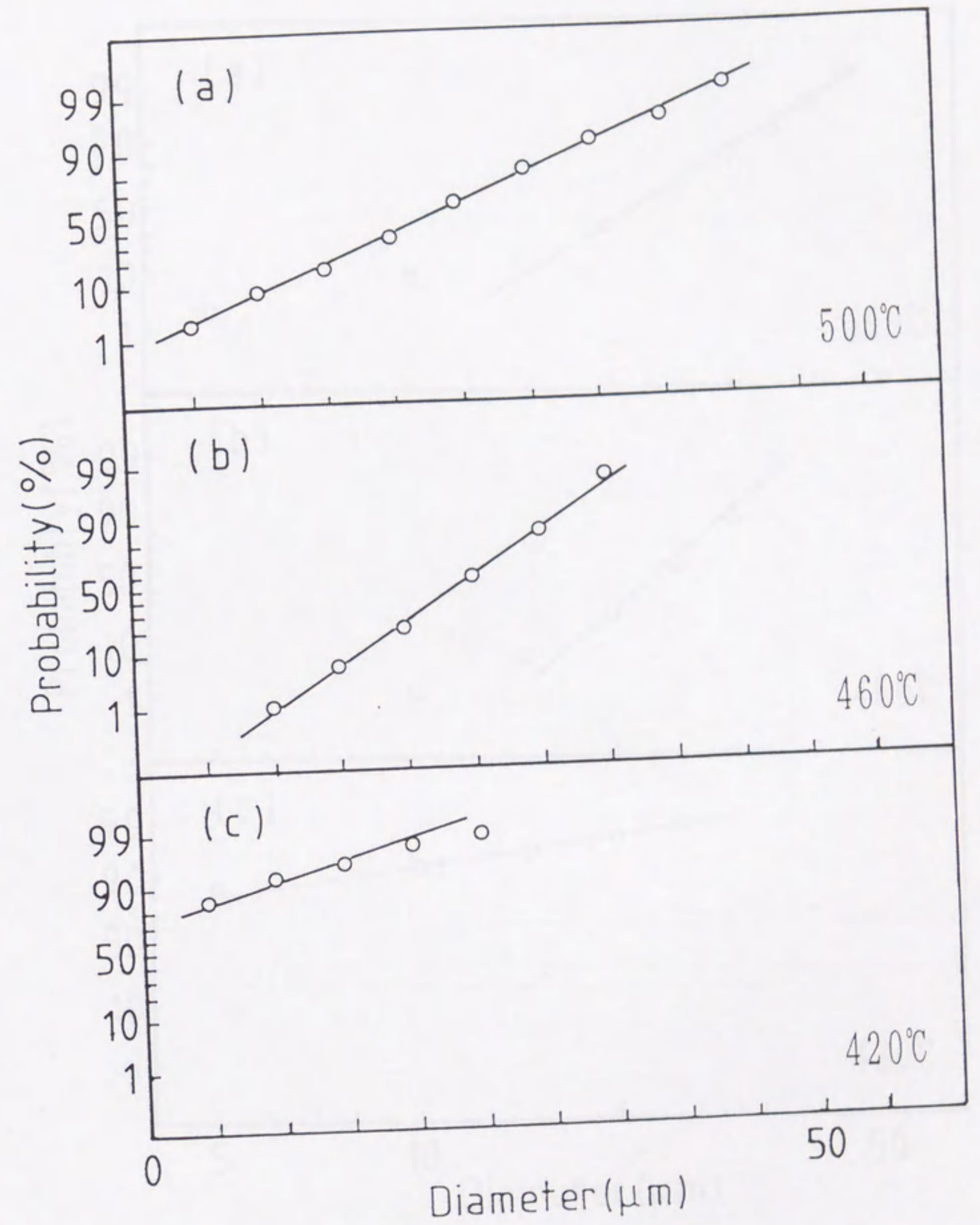


Fig. 2-10: Linear probability plot in the case of (a) 500° C, (b) 460° C and (c) 420° C at 2.7×10^4 Pa.

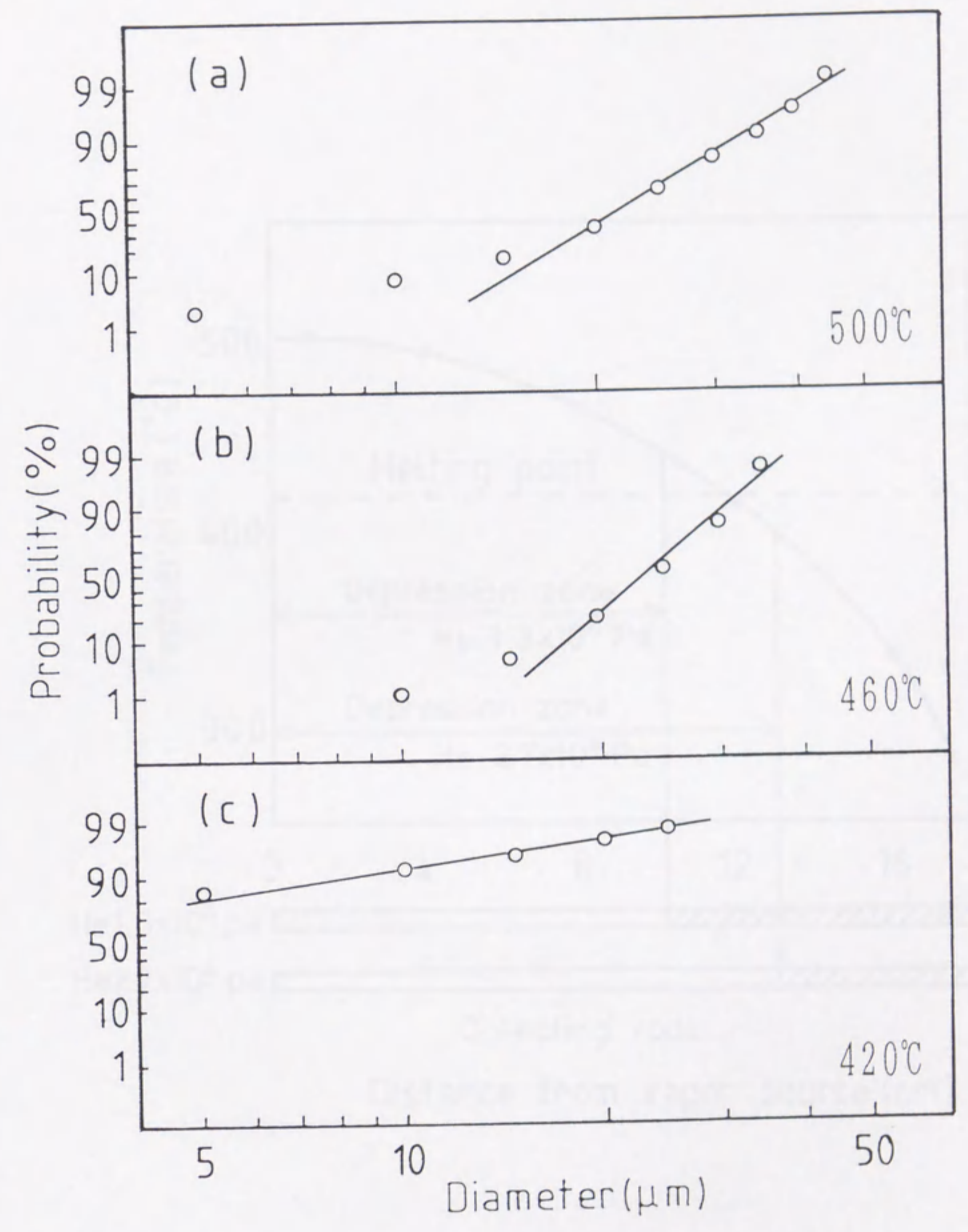
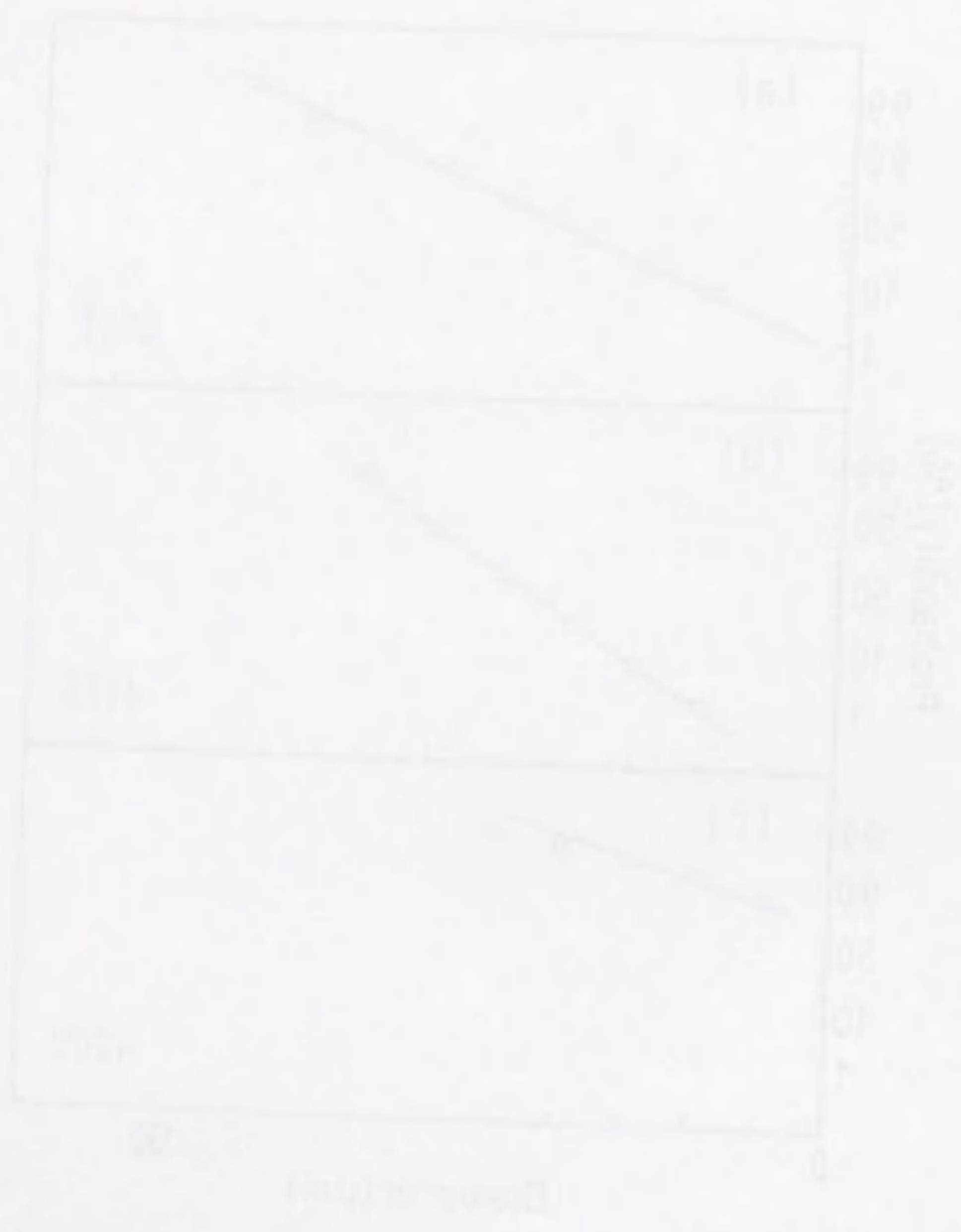


Fig. 2-11: Logarithmic probability plot in the case of (a) 500° C, (b) 460° C and (c) 420° C at 2.7×10^4 Pa.

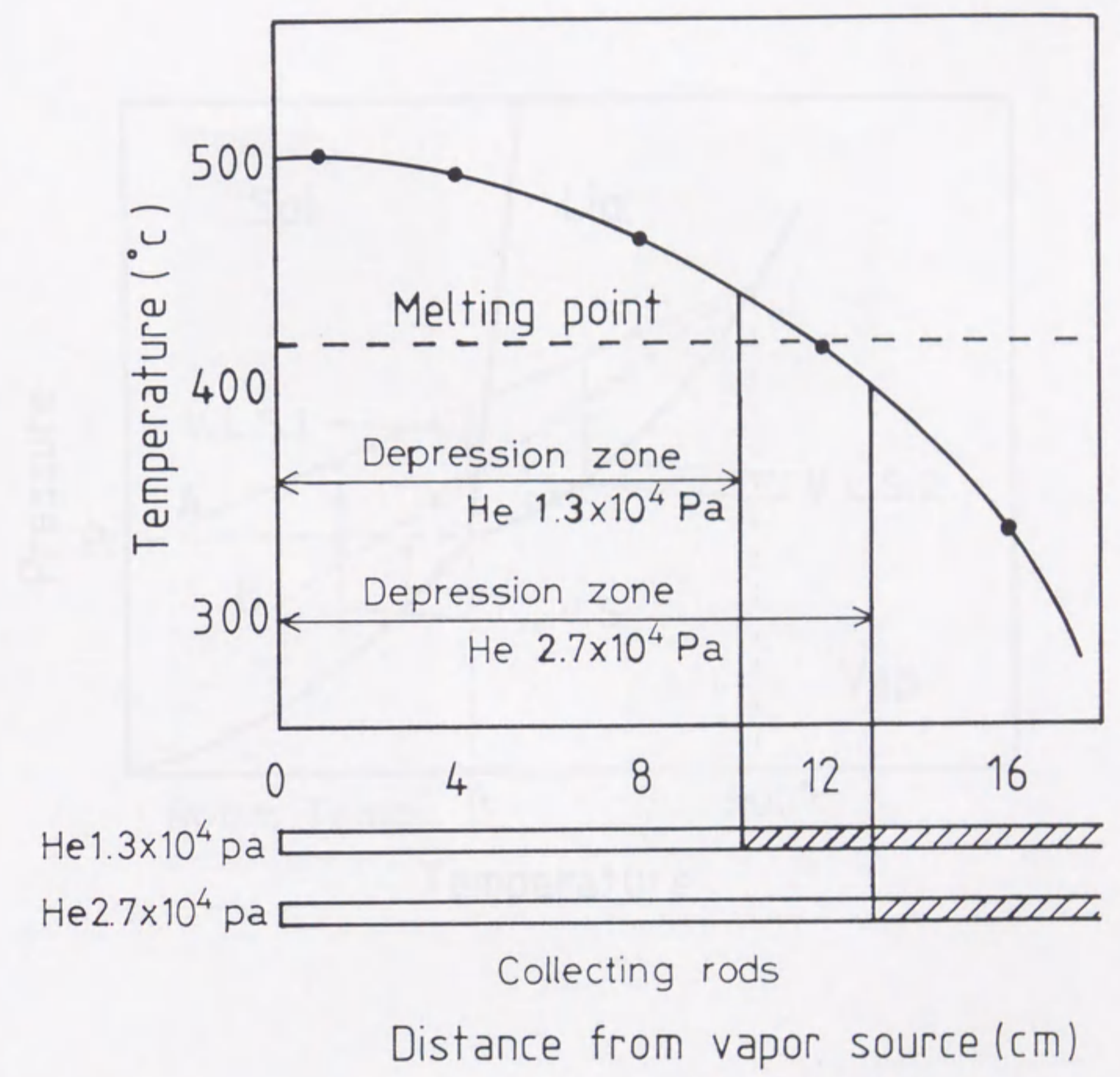


Fig. 2-12: Temperature gradient when a depression zone of crystals was observed near the evaporation source.

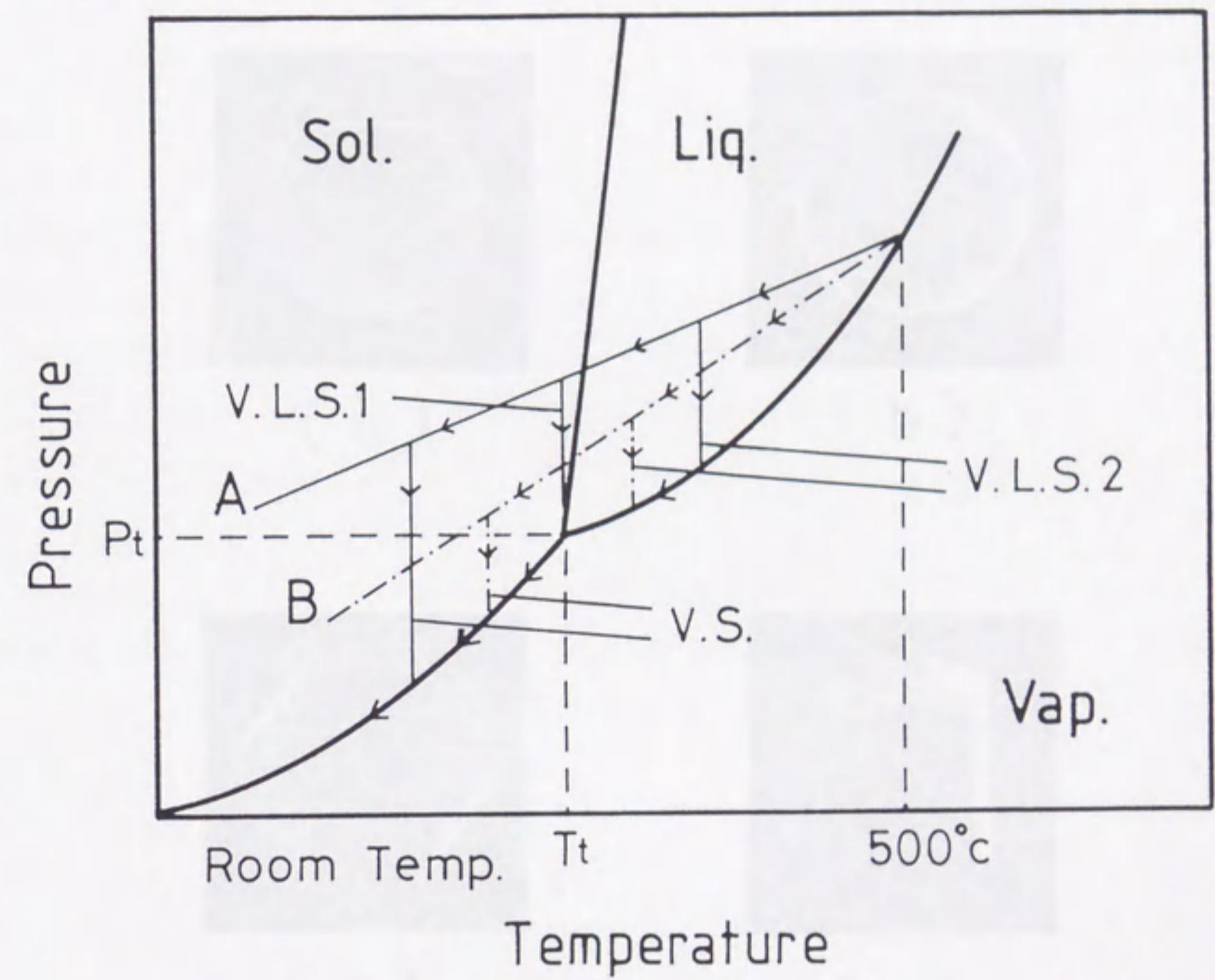
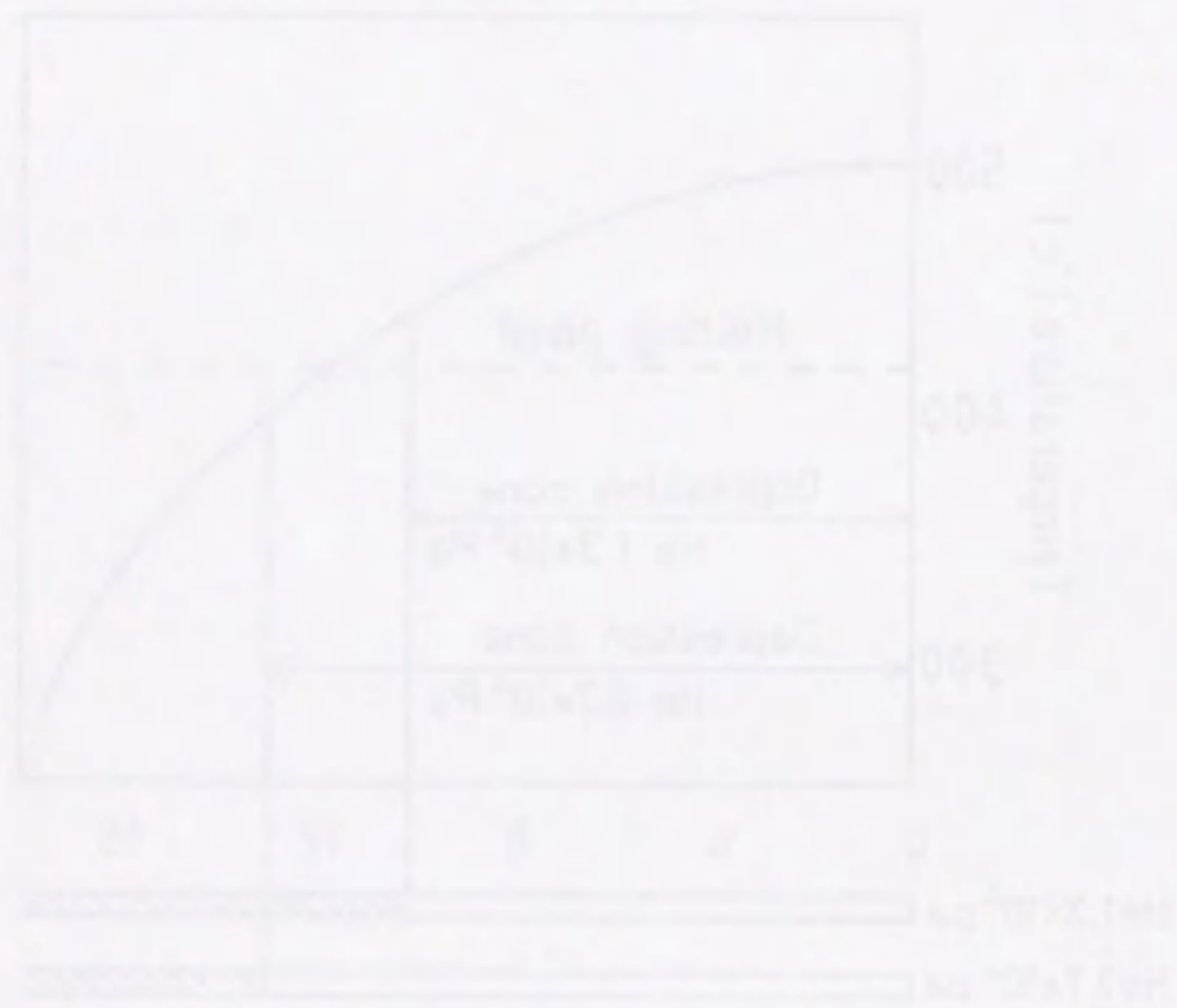
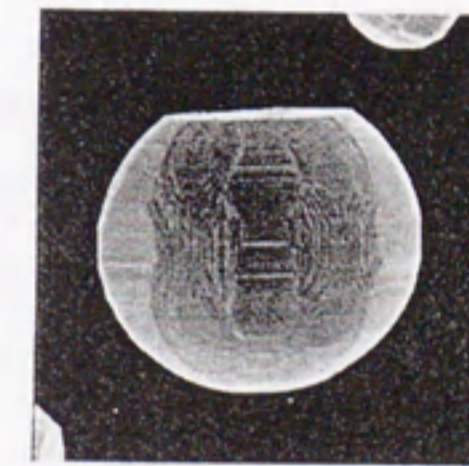
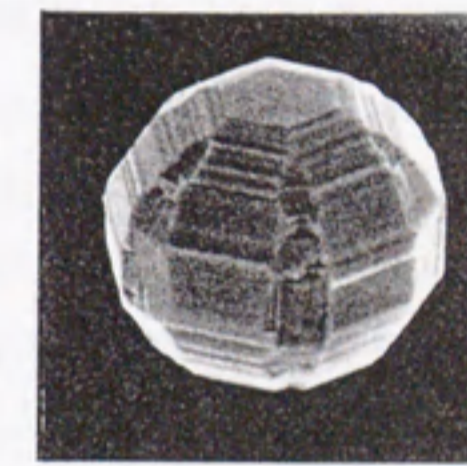


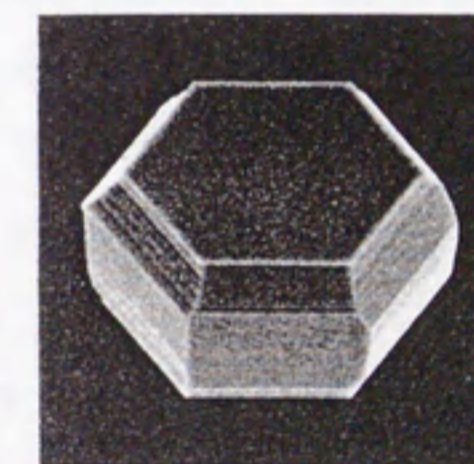
Fig. 2-13: The schematic phase diagram of vapor pressure and temperature (p-T diagram) for zinc. Thin line A corresponds to the case for the temperature distribution Fig. 2-6 and chain line B for Fig. 2-12.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2-14: SEM photographs of typical zinc crystals produced in gravity.¹²⁾ (a) Rough sphere. (b) Hexagonal cask. (c) Truncated hexagonal prism. (d) Hexagonal prism.

第3章

ガス中蒸発における分子過程

3.1 緒言

真空中での蒸発に比べて、ガス中での蒸発機構は、ほとんどよくわかっていない。現在、一般に用いられているガス中蒸発理論¹⁻³⁾は、そのほとんどがLangmuirの理論^{4, 5)}に端を発している。それらは、蒸発源近傍に飽和蒸気圧の層があると仮定し、蒸気はそこからPickの法則に従って拡散すると考えている。しかし、ここで用いられている飽和蒸気圧の層は、拡散方程式を解くために境界条件として経験的に仮定されたものであり、その理論的根拠は無い。また、この仮定は、雰囲気ガスの圧力が高い場合には成立つかもしいないが、ガス圧が低く、真空蒸発に近いような場合には適当ではない。更に、第1章での無重量実験において、高密度蒸気層の存在や爆発的な煙の発生等、Langmuirの理論では説明できない結果が得られている。

以下に、蒸発源からの自発蒸発流を考えた新しい蒸発モデルを作り、無対流実験から得られた結果について説明する⁶⁻⁹⁾。このモデルは、真空蒸発モデルに、雰囲気ガスによる散乱、拡散を加えることによって、ガス中蒸発モデルに推移させたものである。

3.2 自発蒸発流を含む拡散方程式

固体あるいは液体の表面から物質が蒸発する場合、その蒸発物質全体は表面に垂直な方向に運動量を持つ。真空蒸発の場合には、蒸気はこの運動量を保存したまま基板やチャンパー内壁等の凝集面に到達する。以下では、この蒸気の流れを自発蒸発流とよび、ガス中での蒸発過程の中に考慮することによって、Langmuirの仮定を用いない蒸発モデルを考える。差し当たりは、条件を簡単にするため、①系全体の温度は一律であるとし、②重力、その他による対流や、沈降効果は無いものとする。

ガス中で物質を蒸発させた場合、蒸発源を出た自発蒸発流 $J(r)$ は、周りの雰囲気ガス分子に衝突し、散乱される。そして、持っていた運動量を失った蒸

気は、そこで雰囲気ガスと混ざり、ガス中に蓄積する。以下では、このような蒸気を滞留蒸気と呼ぶ。滞留蒸気は、全体としては運動量を持たないが、Fickの法則に従って拡散により系全体に広がる。位置 r における蒸気全体の流れ $I(r)$ は、この拡散流に自発蒸発流を加えたもので表され、

$$I(r) = -D\nabla\rho(r,t) + J(r) \quad (3.1)$$

となる。ここで、 $\rho(r)$ 、 D は、滞留蒸気の数密度（以下では単に密度と書くが、特に断らない限り数密度を意味する。）、および拡散係数である。式3.1を連続の方程式に当てはめると、

$$D\nabla^2\rho - \nabla J = \frac{d\rho}{dt} \quad (3.2)$$

が成立つ。これは、左辺第2項に「分布した蒸発源」をもつ拡散方程式であり、この項を除けば普通の拡散方程式になる。以下に、この拡散方程式を2つの場合について解く。

3.3 拡散方程式の解

3.3.1 一次元的モデルの解

はじめに、蒸発源と凝集面の2枚の無限平面に挟まれた空間を考える。これらの平面に垂直に x 軸をとり、蒸発源を $x = 0$ 、凝集面を $x = x^*$ とする。ここに雰囲気ガスを封入し、蒸発を開始すると、蒸発源を出た自発蒸発流は雰囲気ガスに散乱されて減少する。自発蒸発流は、その量に比例して散乱されるので、

$$\frac{\partial J(x)}{\partial x} = -\mu J(x) \quad (3.3)$$

あるいは、

$$J(x) = J_0 e^{-\mu x} \quad (3.4)$$

と仮定することができる。ここで、 μ は減少定数、 J_0 は蒸発源表面を単位面積、単位時間あたりに通過する蒸発原子の数であり、真空での蒸発速度に等しく、

$$J_0 = \rho_e \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (3.5)$$

で表される。ここで、 ρ_e 、 m 、 k 、 T は、それぞれ、飽和蒸気密度、蒸発原子1

個の質量、ボルツマン定数、および、蒸発源の温度である。

一方、散乱された自発蒸発流原子は滞留蒸気となり2平面間に蓄積し、拡散する。蒸発源および凝集面では、拡散によって到達する滞留蒸気は固体または液体となり完全に凝集し、また、 $x = x^*$ では、直接到達する自発蒸発流も完全に凝集すると仮定する。この仮定から、境界条件は、

$$\rho(0, t) = \rho(x^*, t) = 0 \quad (3.6)$$

となる。これは、境界では、滞留蒸気は存在せず、自発蒸気流として流れている蒸気のみが存在することを意味している。

まず、式3.2の右辺を0とし、時間的に変化しない解を求める。これは、定常解であり、

$$\rho_1(x) = \frac{J_0}{D\mu} \left\{ (1 - e^{-\mu x}) - \frac{1 - e^{-\mu x^*}}{\mu x^*} x \right\} \quad (3.7)$$

となる。この解は、蒸発源からの距離 x_{max} のところで、最大蒸気密度 ρ_{max} を持ち (Fig. 3-1)、それぞれ、

$$x_{max} = -\frac{1}{\mu} \ln \frac{1 - e^{-\mu x^*}}{\mu x^*} \quad (3.8)$$

$$\rho_{max} = \frac{J_0}{D\mu} \left\{ 1 - \frac{1 - e^{-\mu x^*}}{\mu x^*} \left(1 - \ln \frac{1 - e^{-\mu x^*}}{\mu x^*} \right) \right\} \quad (3.9)$$

となる。

次に、式3.7を式3.1に代入して、定常状態における蒸気全体の流れを求めると、

$$I = J_0 \frac{1 - e^{-\mu x^*}}{\mu x^*} \quad (3.10)$$

となる。これは x の値に依存しないので、 $x = x^*$ での蒸気の凝集速度に等しくなる。また、拡散により蒸発源に戻ってくる蒸気の流れ I_r は

$$I_r = J_0 \left(1 - \frac{1 - e^{-\mu x^*}}{\mu x^*} \right) \quad (3.11)$$

となり、 I は J_0 と I_r との差になっている。つまり、定常状態では、拡散流となった蒸気は、その一部は凝集面で析出し、残りは再び蒸発源に戻る。そして、蒸発源に戻る拡散流と蒸発源での自発蒸発流との差が、ガス中での正味の蒸発速度になる。

更に、定常解を特殊解として、式3.2から滞留蒸気密度の一般解を求めることができる。初期条件として、

$$\rho(x, 0) = 0 \quad (3.12)$$

を用いると、時間を含む解は

$$\rho(x, t) = \rho_1(x) - \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{x^*} \rho_1(x') \left\{ e^{-\frac{(x-x')^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+x')^2}{4Dt}} \right\} dx' \quad (3.13)$$

となる。

3.3.2 三次元モデルの解

ここでは、中心に半径 r_0 の小さな球状の蒸発源を持つ、球対称なモデルを考える。このモデルは、無重量でのガス中蒸発実験に対応している。自発蒸発流 $J(r)$ は、蒸発源から球対称に放出されるので、蒸発源からの距離 r だけの関数となり、式3.4は、

$$J(r) = J_0 \frac{r_0^2}{r^2} e^{-\mu(r-r_0)} \quad (3.14)$$

と書き直される。これを式3.2に当てはめると、

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \rho}{\partial r} + \frac{A\mu}{D} e^{-\mu r} = \frac{1}{D} \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (3.15)$$

となる。ここで、

$$A = J_0 r_0^2 e^{\mu r_0} \quad (3.16)$$

である。式3.15の定常解 $\rho_1(r)$ 、一般解 $\rho(r, t)$ を、境界条件

$$\rho(r_0, t) = \rho(\infty, t) = 0 \quad (3.17)$$

および、初期条件

$$\rho(r, 0) = 0 \quad (3.18)$$

を用いて求めると、

$$\rho_1(r) = \frac{A\mu}{D} \left\{ -Ei(-\mu r) + \frac{r_0}{r} Ei(-\mu r_0) - \frac{e^{-\mu r} - e^{-\mu r_0}}{\mu r} \right\} \quad (3.19)$$

および、

$$\rho(r, t) = \rho_1 - \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{r_0}^{\infty} \frac{x}{r} \rho_1(x) \left\{ e^{-\frac{(r-x)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(r+x-2r_0)^2}{4Dt}} \right\} dx \quad (3.20)$$

となる。ここで、

$$Ei(-x) = -\int_x^{\infty} \frac{e^t}{t} dt \quad (3.21)$$

である。一次元的モデルと同様、滞留蒸気は、蒸発源から少し離れたところに極大値を持つ。定常解では、滞留蒸気密度は中心からの距離 r_{max} のところで極大になっており、

$$r_{max} = -\frac{1}{\mu} \ln\{\mu r_0 Ei(-\mu r_0) + e^{-\mu r_0}\} \quad (3.22)$$

と計算できる。また、蒸気全体の流れは、

$$I(r) = J_0 \frac{r_0^2}{r^2} \{\mu r_0 e^{\mu r_0} Ei(-\mu r_0) + 1\} \quad (3.23)$$

で表される。

4.4 μ の決定

蒸発原子（原子質量 m_1 、直径 d_1 ）が雰囲気ガス分子（分子質量 m_2 、直径 d_2 ）より重い場合について μ の値を決定する。自発蒸発流 J は、蒸気の数密度 σ と速度 v から

$$J = \sigma v \quad (3.24)$$

と表され、その空間変化は、

$$\frac{\partial J}{\partial x} = \sigma \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial \sigma}{\partial x} \quad (3.25)$$

となる。蒸発原子が十分重く、雰囲気ガスとの衝突によって自発蒸発流原子の進行方向は変化せず、その速さだけが減少していくとすれば、式3.25は、

$$\frac{dJ}{dx} = \sigma \frac{\partial v}{\partial x} \quad (3.26)$$

となる。ここで、1回の衝突による進行方向の速さの変化量は、衝突因子 l を用いて

$$\Delta v = -\frac{2m_2}{m_1 + m_2} \left\{ 1 - \frac{4l^2}{(d_1 + d_2)^2} \right\} v \quad (3.27)$$

と表される (Fig. 3-2)。これをすべての l について考慮すると、1回の衝突により蒸発原子の速度は $m_1 / (m_1 + m_2)$ 倍になることがわかる。これは、自発蒸発流が、蒸発原子の平均自由行程 λ 進むごとに、 $m_1 / (m_1 + m_2)$ 倍になることを意味する。雰囲気ガスの密度を N とし、蒸発原子の平均自由行程を

$$\lambda = \frac{4}{\pi(d_1 + d_2)^2 N} \quad (3.28)$$

とすれば、 $J(x)$ は

$$J(x) = J_0 \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^{\frac{x}{\lambda}} \quad (3.29)$$

となる。これを式3.4と比較することによって

$$\mu = \frac{\pi(d_1 + d_2)^2 N}{4} \ln \frac{m_1 + m_2}{m_1} \quad (3.30)$$

が得られる。

3.5 結果

3.3節で得られた解は蒸発源近傍に滞留蒸気密度の最大値を持ち、それは適当な条件の下では蒸発源温度の飽和蒸気密度を超える。以下に、亜鉛および銀蒸気がヘリウム雰囲気中に蒸発する場合について、計算した結果を示す。ここで、2原子系の拡散係数として、

$$D = \frac{3}{2(d_1 + d_2)^2 N} \sqrt{\frac{kT(m_1 + m_2)}{2\pi m_1 m_2}} \quad (3.31)$$

を用いた。滞留蒸気密度を表す解は、 D と μ で表されているが、これらは雰囲気ガスの密度、すなわち、雰囲気ガスの圧力の関数であり、次のように書き換えられる。

$$D = \frac{3kT}{2(d_1 + d_2)^2 P} \sqrt{\frac{kT(m_1 + m_2)}{2\pi m_1 m_2}} \quad (3.32)$$

$$\mu = \frac{\pi(d_1 + d_2)^2 P}{4kT} \ln \frac{m_1 + m_2}{m_1} \quad (3.33)$$

ここで、 P は雰囲気ガスの圧力である。圧力、温度を変化させたときの幾つかの D 、 μ の値をTable 3-1に示す。

3.5.1 一次元的モデルの結果

一次元的モデルにおいて、400°Cの亜鉛蒸気が400°Cのヘリウム雰囲気中に蒸発するとして計算した結果を以下に示す。ここで、 x^* は10cmとした。

Fig. 3-3は、定常状態での滞留蒸気密度の最大値(式3.9)を、雰囲気ガスの圧力の関数としてグラフに表したものである。縦軸は、滞留蒸気密度を飽和蒸気密度で割ったもので示した。図より、1 Pa以下の雰囲気中では滞留蒸気は

ほとんど存在せず、蒸発源を出た蒸気はほとんど散乱されずに自発蒸発流として凝集点まで進む。これは、すなわち、真空蒸発である。また、 1 Pa から 10^3 Pa までは、雰囲気ガスの圧力を上げると滞留蒸気密度も増加し、最後には、ほぼ一定の値となる。ここで、数 Pa 以上にすると滞留蒸気密度は蒸発源温度の飽和蒸気密度を超えることがわかる。

Fig. 3-4 は、蒸発源からの距離に対する滞留蒸気密度を示したものである。いずれの圧力に対しても蒸気密度はそれぞれの位置 ($x_{m,x}$) で最大値をもつ。 $x_{m,x}$ より遠い所では、蒸気は負の密度勾配をもち、凝集点に向かって拡散で広がる。拡散流は、この勾配の大きさに比例するから、Langmuirの場合に比べて数倍多くなっている。一方、 $x_{m,x}$ より近い所では、蒸気は正の勾配のため拡散によって蒸発源に戻る。この勾配は雰囲気ガスの圧力が高いほど急になり、そのため、蒸発源に戻る蒸気の割合が増加し、正味の蒸発量が減少する (Fig. 3-5)。

Fig. 3-6 は、雰囲気ガスの圧力が 10^4 Pa のときの滞留蒸気密度の時間変化を示したものである。図より、蒸発源からの蒸気の広がり方がわかる。蒸発源近傍では、蒸発開始直後から過飽和状態になっており、時間の経過とともに全体に広がり、数秒で定常状態に到達する。定常状態に到達する時間は、雰囲気ガスの圧力が高いほど遅い。

3.5.2 三次元モデルの結果

三次元モデルにおいて、 400°C の亜鉛蒸気が 400°C のヘリウム雰囲気中に蒸発する場合の計算結果について示す。ここで、 r_0 は 0.1 cm として計算した。

Fig. 3-7 は、雰囲気ガスの圧力に対する、定常状態での最大蒸気密度を示したもので、一次元の場合と同様、雰囲気ガスの圧力を上げていくと最大蒸気密度も増加する。もう少し細かくみると、 10^4 Pa 以下では一次元的モデルの場合と同程度の滞留蒸気密度を得るためには100倍程度のガス圧が必要であるが、 10^4 Pa を超えると滞留蒸気密度は急激に増加し、一定の値になった時には飽和蒸気密度の80倍程度に達している。即ち、三次元モデルでは、雰囲気ガスの圧力が低い時には滞留蒸気は溜まりにくい、圧力を十分大きくすれば、一次元的モデルに比べて20倍以上の濃い滞留蒸気が生じることが分る。

Fig. 3-8 は、雰囲気ガスが 10^3 Pa から 10^4 Pa までの、蒸発源の中心からの距離に対する滞留蒸気密度を示したものである。図より、滞留蒸気は、 10^3 Pa では全体に均等に分布しているが、圧力が高くなると蒸発源近傍に局在してくることがわかる。また、Fig. 3-9から、一次元的モデルに比べて、単位面積あた

りの正味の蒸発量が多くなっていることが分る。これは、蒸発源が小さいので、拡散で戻る滞留蒸気の量が減ったためであると考えられる。

Fig. 3-10は、雰囲気ガスの圧力が 10^4 Paのときの滞留蒸気密度の時間変化を示したものである。定常状態になるまでの時間は数秒であり、これは一次元的モデルに比べると1桁小さく、三次元モデルでは短時間で定常状態になることがわかる。

さて、このモデルでは蒸発源から放出される蒸気流と雰囲気ガス中の拡散流とを切り離して考えている。従って、蒸発源と雰囲気ガスの温度が違う場合にも適用することができる。即ち、自発蒸発流は蒸発源温度で計算し、散乱、拡散を雰囲気ガスの温度で計算するわけである。実際の実験、特に落下実験では蒸発時間が短く、雰囲気ガスの温度を蒸発源温度で仮定するよりは、むしろ室温で仮定したほうが妥当であるように思われる。以下に、1200、1300、1400°Cの銀蒸気が室温(27°C)のHe雰囲気中に蒸発する場合について計算した結果を示す。

Fig. 3-11は、定常状態での滞留蒸気密度の最大値を、雰囲気ガスの圧力の関数としてグラフに表したものである。縦軸は、滞留蒸気密度を各蒸発源温度での銀の飽和蒸気密度で割ったもの、および、雰囲気ガス中での圧力で表した。また、図中の点線は雰囲気ガスの圧力を示している。図から、最大蒸気密度は、亜鉛の場合と同様に雰囲気ガスの圧力を上げていくと増加し、特に、 10^4 Paを超えると滞留蒸気密度は急激に増加して、一定の値になった時には飽和蒸気密度の200倍以上に達することが分る。そして、蒸発源温度が1300°C以上の場合には、銀の滞留蒸気圧が雰囲気ガスの圧力を超える領域が存在していることも分る。

3.6 考察

この新しいモデルは、蒸発源近傍に飽和蒸気圧より高い密度の蒸気領域が存在していることを主張している。これは一見、矛盾しているように見えるが、この高密度の滞留蒸気領域と蒸発源との間には雰囲気ガスが存在し、直接接しているわけではないので、以下のように考えれば問題は生じない。

滞留蒸気は、蒸発源から自発的に放射された蒸気が雰囲気ガスで散乱されることによって、供給され、保持されている。雰囲気ガスの圧力がある程度以上あれば、蒸発が開始されると同時にこの供給が始まり、滞留蒸気が生じる。そして、滞留蒸気が増加とともに、蒸発源や凝集面へ流れ込む蒸気量も増加し、供給量と釣り合うところで一定の状態になる(Fig. 3-6、3-10)。雰囲気ガス

の圧力が高く、拡散係数が小さい場合、拡散によって蒸発源および凝集面に流れ込む速度が遅くなり、自発蒸発流と釣り合うためには、滞留蒸気密度が高くなり、濃度勾配が急になる必要がある (Fig. 3-4、3-8)。こうして、雰囲気ガスの増加とともに、滞留蒸気密度は増加する (Fig. 3-3、3-7)。

また、雰囲気ガスの圧力が十分低いと、自発蒸発流は散乱されず、そのまま凝集面に到達し、滞留蒸気は生じない。これは、真空蒸発である。このとき、考えている系内は、自発蒸発流として流れる蒸発原子だけが存在している。仮に、いま考えている凝集面の代わりに、蒸発源と同じものを仮定し、そこからの自発蒸発流を考えれば、系内は、平衡状態と同じ状態になる。

これらの計算結果を使って、無対流ガス中蒸発実験でのいくつかの現象を説明する。一次元的モデルの計算は、上端加熱法による蒸発に相当している。上端加熱実験では、雰囲気ガスの圧力が高いほど、生成する微粒子は全体的に小さくなった。(Table 2-1)。第2章では、これを拡散係数の違いにより説明したが、ここでの計算によっても同様な説明が可能である。Fig. 3-3から、上端加熱で用いた雰囲気ガスの圧力 (10^4 Pa以上) では、ガス圧の違いによる蒸気密度分布の確たる差は見られない。一方、蒸発源からの蒸気の流れは、式3.10から、ほぼ μ の値に反比例しており、これは、式3.33から雰囲気ガスの圧力に反比例することを意味する。Dに比例するのと、 μ に反比例するのとでは、意味的には多少異なる。それは、Dが蒸気の移動のしやすさを示すパラメータであるのに対して、 $1/\mu$ は自発蒸発流の流れやすさを示すパラメータだからである。しかし、結果的には、どちらも雰囲気ガスの圧力に反比例することになる。

次に、三次元モデルの計算と、無重量実験からの結果とを比較する。Table 3-2に、飛行機実験と重力中での比較実験から得られた微粒子の平均粒径を示しておく。以下に、雰囲気ガスの圧力が、煙の様子や微粒子の大きさに及ぼす影響を、計算による蒸気密度の大きさから比較検討する。

第1章で述べたように、無重量中で発生した煙の様子は雰囲気ガスの圧力の違いによって3つのパターンに分類することができる。第一に、雰囲気ガスHeの圧力が十分低い場合、実験では放射状に噴出した銀蒸気が実験球内壁に向けて速やかに流れてゆくのが観測された。このとき実験球内部には滞留蒸気は溜まりにくく、その密度は低くなっている (Fig. 1-3(a))。また、この場合に生成微粒子が小さくなるのも、滞留蒸気密度が低い結果である。これは、Fig. 3-11でHeの圧力が 10^4 Pa以下の場合に相当する。

次に、Heの圧力をおよそ高くした場合、実験では、球状の煙が観測された (Fig. 1-3(b))。この圧力範囲では、蒸発した原子は滞留蒸気として蒸発源近

傍にとじ込められ、高い密度の領域が現れる。この滞留蒸気が凝集して、超微粒子となるわけであるが、Heの圧力が高いほど、滞留蒸気密度が高くなり、大きな微粒子が生成する。これは、Fig. 3-11のHeの圧力が 10^4 Pa以上の場合に相当する。また、計算から、微粒子の大きさがある程度の圧力で飽和することも予想される。

三つ目は爆発現象である。飛行機実験において、雰囲気ガスがArやXeの場合、ガス圧をある程度以上高くしたときに、煙の爆発が観測された (Fig. 1-3(c))。また、He 2.0×10^4 Paで蒸発源温度を変えた場合、 1100°C 、 1200°C では生じなかった煙の爆発が、 1300°C のときには観察されている (Fig. 1-2)。ところが、蒸発源温度が 1300°C のときの銀の飽和蒸気圧は、約 100 Paであり、この銀蒸気が 2.0×10^4 Paの雰囲気ガスを押退けて爆発するという結果は、従来の理論では説明できない。しかし、ここで用いたモデルによれば、Fig. 3-11から分るように、蒸発源温度が 1200°C のときには滞留蒸気の圧力が雰囲気ガスの圧力を超えることはないが、 1300°C や 1400°C のときには、蒸気圧が雰囲気ガスの圧力を超える場合がある。蒸発源温度 1300°C 、Heの圧力 2.0×10^4 Paという条件はちょうどこの場合に相当したており、煙の爆発が起きたわけである。こうして、自発蒸気流を考慮したモデルを導入することによって、 1300°C という低い温度での爆発現象を説明することができる。

最後に、この計算における問題点について述べる。まず、ここでの計算には、「雰囲気ガスの温度は一様に室温である。」という仮定が含まれている。しかし、実際の実験では時間の経過とともに蒸発源付近の温度は高くなり、温度分布ができていくはずである。そして、「雰囲気ガスの圧力がどこでも一様である。」とすれば、蒸発源近傍での雰囲気ガスの密度は低くなる。自発蒸気流は雰囲気ガスの密度に比例して散乱されるので、自発蒸気流の散乱位置、即ち、滞留蒸気の発生源の位置は、温度が一様に分布していると考えた場合に比べて蒸発源から遠くなる。三次元モデルでは、蒸気は蒸発源から離れるほど再び戻る確率は減少するので、結果として、この効果は滞留蒸気を増加させ、蒸発を促進させる働きをされると考えられる。ここで、本来、「全体の圧力が一様である。」とすべきところを「雰囲気ガスの圧力が一様である。」としたのは、この計算には滞留蒸気による雰囲気ガスの分圧の減少は考慮されていないからである。しかし、この効果も蒸発源近傍の雰囲気ガスの密度を下げることになるので、上記の場合と同様に滞留蒸気密度を増加させる方向に働く。

次に、この計算には雰囲気ガス中での蒸気の凝集が含まれていない。ここで考えている蒸気は、滞留蒸気として雰囲気中に存在するか、拡散で蒸発源に戻るか、凝集面で凝集するかのいずれかである。しかし、実際の実験では蒸気は

雰囲気ガス中でクラスターや微粒子になっており、これは、明らかに滞留蒸気密度を減少させる方向に働く。実際に、どのくらいの蒸気が、どの位置で凝集しているかは明らかではないが、通常ガス中蒸発では蒸発源の極く近傍で既に凝集が始まっていると言われている¹⁾。仮に、蒸発源から放出された蒸気が、運動量を失う前に凝集を始めたとしたらどうなるであろうか。これについて、一次元的モデルを使って、蒸発物質の大きさや質量が滞留蒸気密度にどのような影響を与えるのかを簡単に考えてみる。雰囲気ガスの圧力がある程度高い時、 ρ_{max} は式3.9から

$$\rho_{max} = \frac{J_0}{D\mu} \quad (3.34)$$

となる。このうち、 J_0 は式3.5から $\sqrt{m_1}$ に反比例していることがわかるが、これは蒸気が蒸発源から飛び出す時の速さから来ているものなので、ここでの影響には含まないでおく。 $D\mu$ は式3.32、3.33から

$$D\mu = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi kT(m_1 + m_2)}{2m_1 m_2}} \cdot \ln \frac{m_1 + m_2}{m_1} \quad (3.35)$$

となり、蒸発物質の大きさには無関係になる。 $m_1 \gg m_2$ のとき、これは m_1 にほぼ反比例し、結局、 ρ_{max} は m_1 に比例する。

ここで、蒸発源から放出された全ての原子が、その運動量を全く失わないうちに n 個ずつ集って微粒子を形成し、これが雰囲気中に広がる場合について考える。上記の理由から、 n 倍の質量をもつ粒子が蒸発源から飛び出せば、滞留する粒子の数密度は n 倍になる。しかし、始めに形成した微粒子の数は、蒸気の数に比べると $1/n$ になっているので、結局、滞留微粒子の数密度は、蒸気のままの場合と等しくなる。これは、滞留している蒸発物質の質量は n 倍になることを意味する。

三次元モデルでは更に複雑になるので、もっと感覚的に考えれば、「蒸発源から飛び出した重い粒子は運動量を失いにくく、蒸発源から離れたところで滞留粒子となるため蒸発源に戻りにくくなり、その結果、滞留粒子密度は増加する。」となる。

以上の簡単な議論から、蒸気が凝集する場合、必ずしも滞留する蒸発物質の密度が大きく減少するとは言えないことが分る。しかし、蒸気密度を正確に知るためには、凝集機構について、今後、更に詳しく調べる必要がある。

4.7 結言

無重量ガス中蒸発実験から得られたいくつかの結果は、Langmuirの仮定に基づいた従来の蒸発モデルでは説明できない。特に、無重量特有の爆発現象は、蒸発源近傍に蒸発源温度の飽和蒸気圧を超えるような高い蒸気密度の領域の存在を意味している。自発蒸発流を考慮した新しい蒸発モデルによれば、蒸気の高密度領域の存在が予想可能で、それに伴って、無重量ガス中蒸発での爆発現象や、巨大な微粒子の発生等を説明できることが、筆者の計算によって確かめられた。

また、蒸発が球対称におこる三次元の場合と、平面の蒸発源からの一次元の場合とで、蒸気密度分布が異なっており、球対称の方がより高い過飽和度が実現されることも、この計算によって判明した。これにより、無重量実験に見られた煙が上端加熱実験では見られないということが説明できる。

References

- 1) W. A. Brayant: J. Vac. Sci. & Technol. 8(1971)561.
- 2) K. Kawamura: Jpn. J. Appl. Phys. 12(1973)1685.
- 3) G. R. Fonda: phys. Rev. 31(1928)260.
- 4) I. Langmuir: Phys. Rev. 34(1912)401.
- 5) I. Langmuir: J. Am. Chem. Soc. 37(1915)417.
- 6) N. Wada: Proc. 14th Int. Symp. Space Technology and Science, Tokyo, 1984 (AGNE Publishing, Tokyo, 1984) p.1599.
- 7) N. Wada, M. Kato, M. Dohi, T. Sato and T. Gotoh: Proc. 16th Int. Symp. Space Technology and Science, Tokyo, 1986 (AGNE Publishing, Tokyo, 1986) p. 2173.
- 8) N. Wada, M. Kato, M. Dohi, S. Sawai, M. Tani, T. Gotoh: Proc. 18th Int. Symp. Space Technology and Science, Tokyo, 1990 (AGNE Publishing, Tokyo, 1990) p. 2143.
- 9) M. Dohi, S. Sawai, M. Kato and N. Wada: Jpn. J. Appl. Phys. 12(1992)3957.

Table 3-1. The values of μ and D for certain atmospheric gas pressures and temperatures.

P(Pa)	T(K)	μ (cm ⁻¹)	D(cm ² /s)	μ D(cm/s)
10 ²	673	1.78	1.91x10 ³	3.40x10 ³
10 ³	673	17.8	1.91x10 ²	3.40x10 ³
10 ⁴	673	178	19.1	3.40x10 ³
10 ⁴	573	209	15.0	3.14x10 ³
10 ⁴	773	155	23.5	3.64x10 ³

Table 3-2. Comparison of mean particle size produced in low gravity and in gravity. Filament temperature is 1100°C.

Atmosphere gas	Mean size (nm)	
	10 ⁻² G	1G
He 2.0x10 ⁴ Pa	45	36
He 4.0x10 ⁴ Pa	63	39
Xe 6.7x10 ² Pa	67	—
Xe 1.3x10 ⁴ pa	94	—

Table 3-1: Density distribution of vapor cloud in the chamber.

Distance from evaporation source (cm)	Density (ρ)	Relative Density (ρ/ρ_c)
0	0	0
0.5	0.8	0.8
1.0	1.0	1.0
10	0	0

Table 3-2: Density distribution of vapor cloud in the chamber.

Distance from evaporation source (cm)	Density (ρ)	Relative Density (ρ/ρ_c)
0	0	0
0.5	0.8	0.8
1.0	1.0	1.0
10	0	0

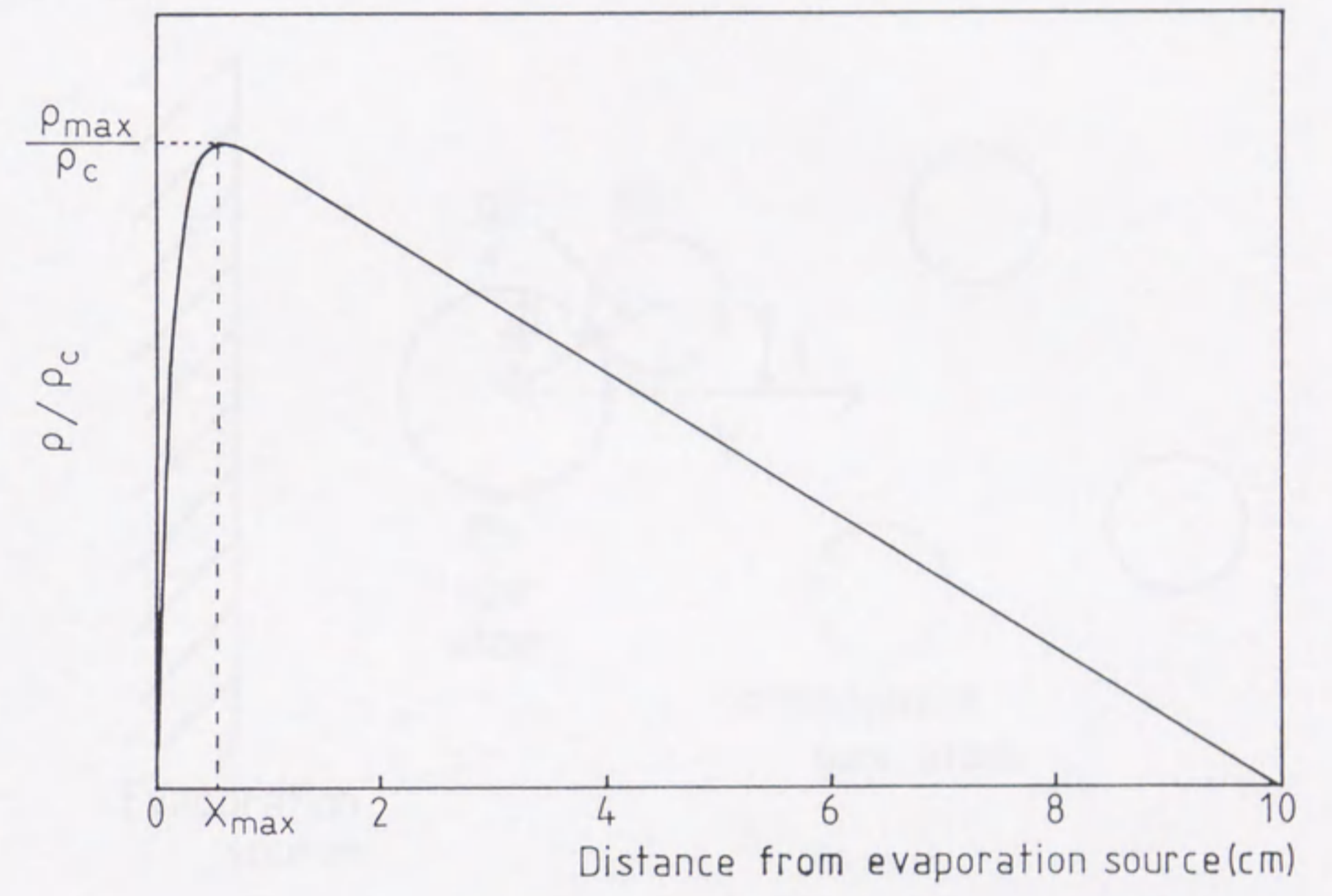


Fig. 3-1: Density distribution of vapor cloud in the chamber.

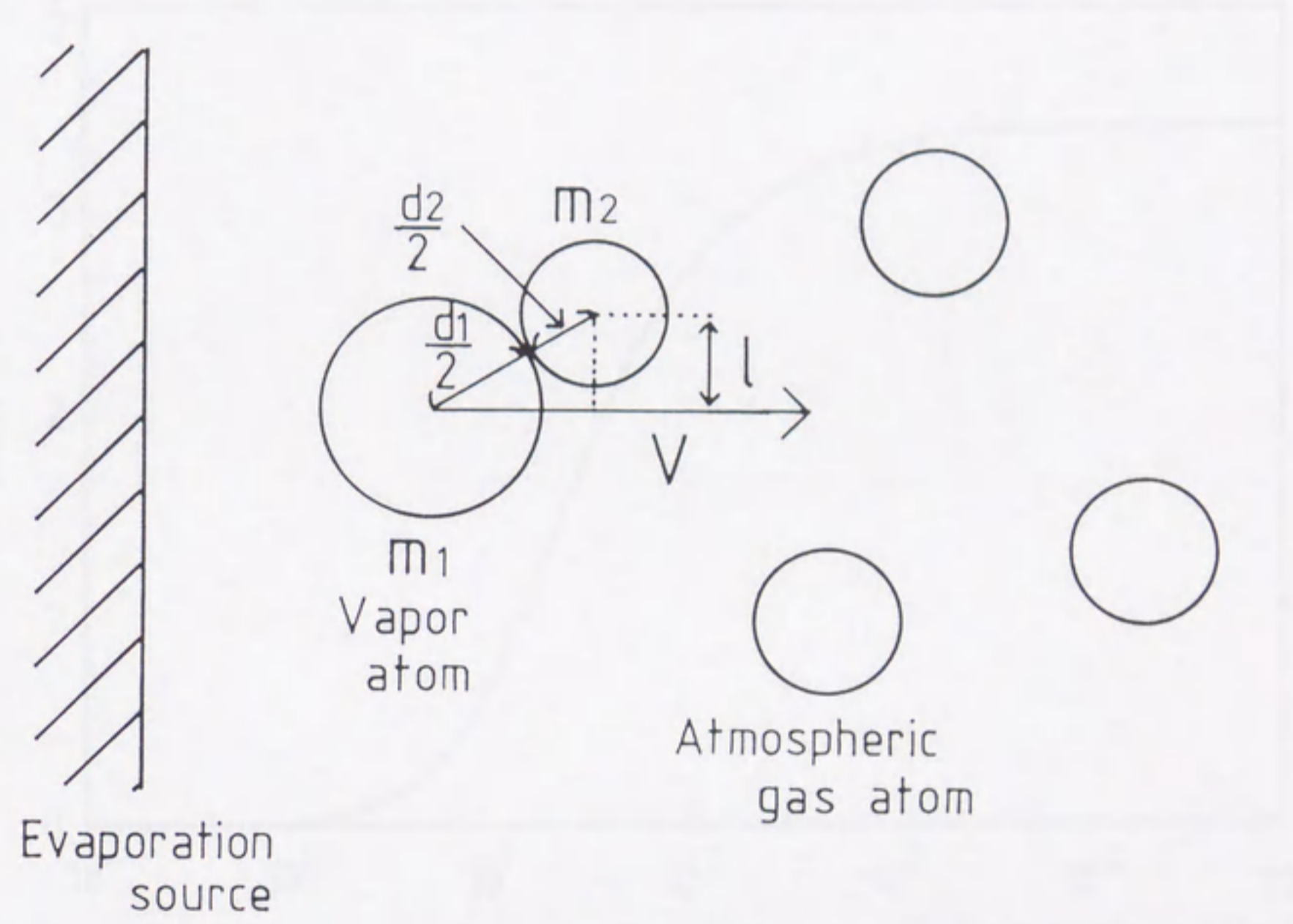


Fig. 3-2: Schematic diagram of collision of a vapor atom with an atmospheric gas atom.

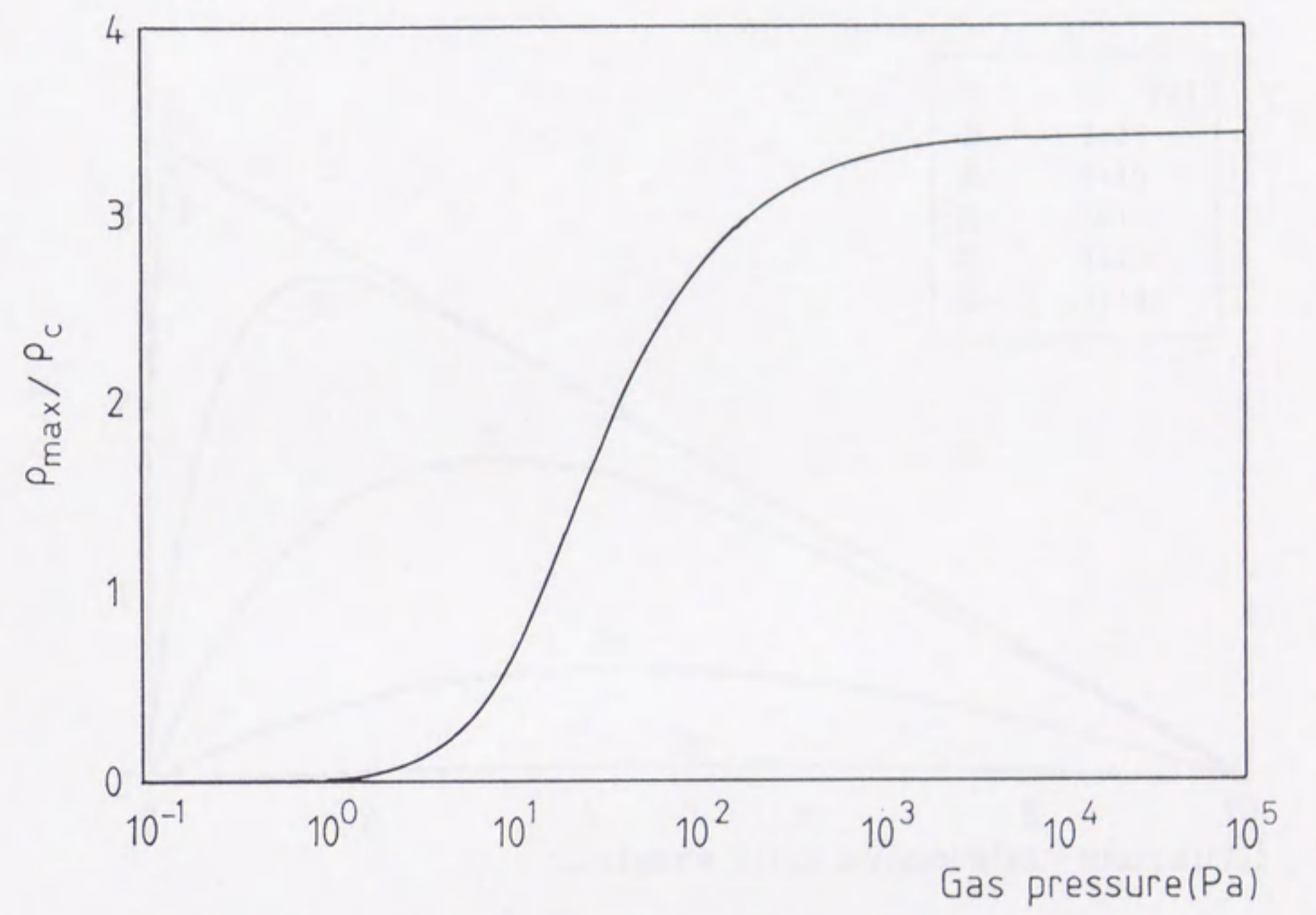


Fig. 3-3: Variation of maximum vapor density for atmospheric gas pressure in the case of unidirectional diffusion.

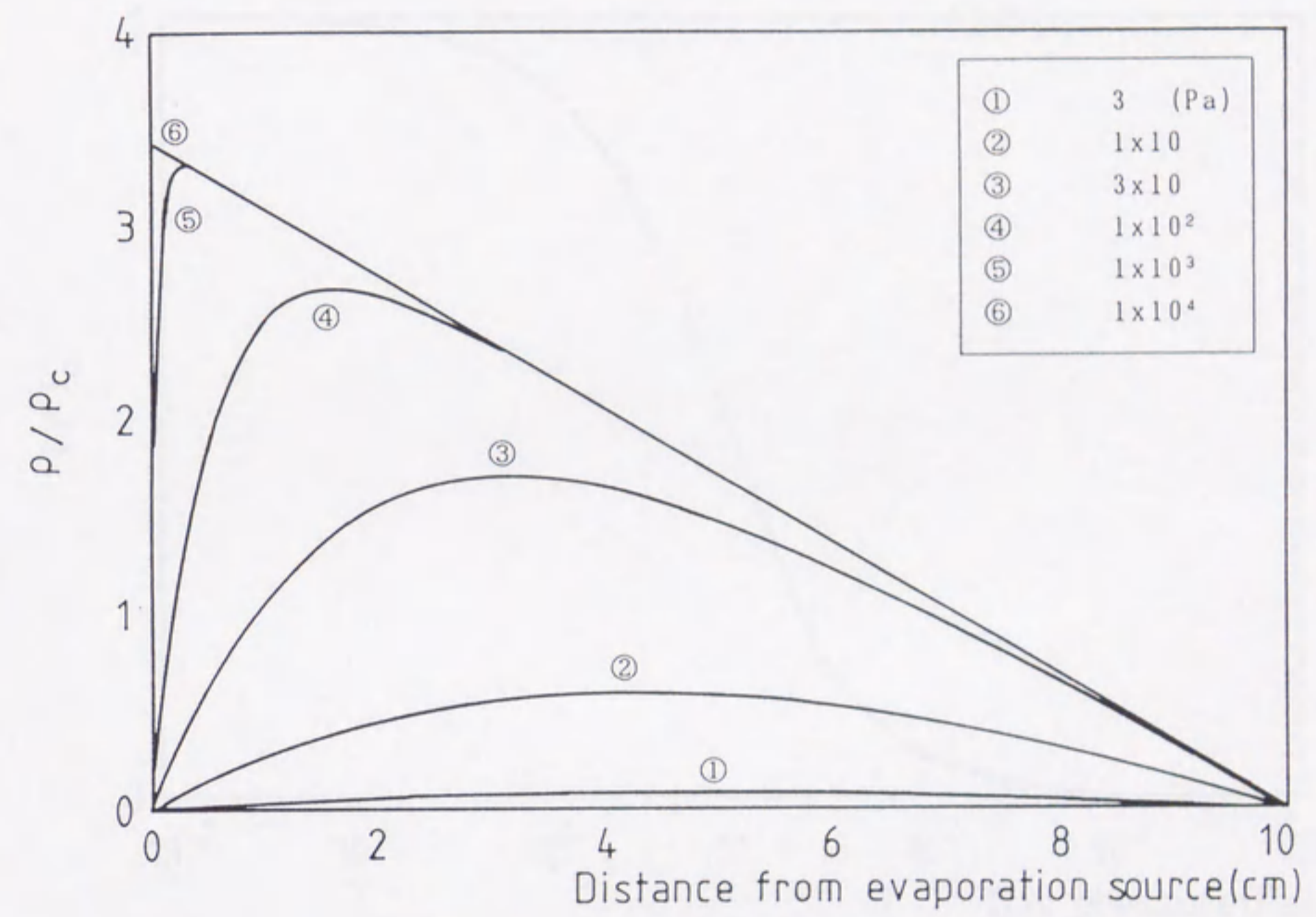


Fig. 3-4: Vapor density distribution for various atmospheric pressures.

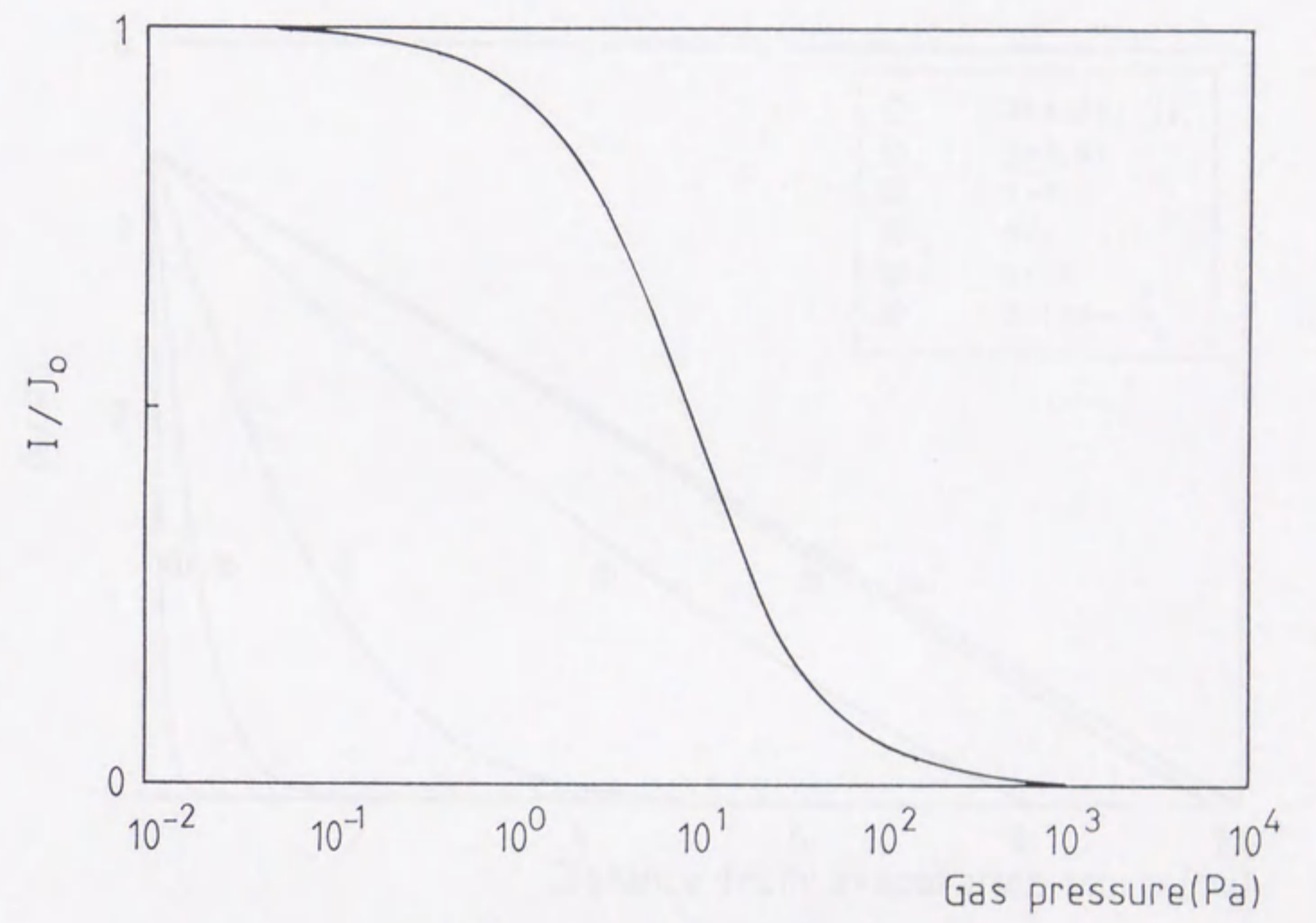


Fig. 3-5: Ratio of effective evaporation rate and emitted vapor flow.

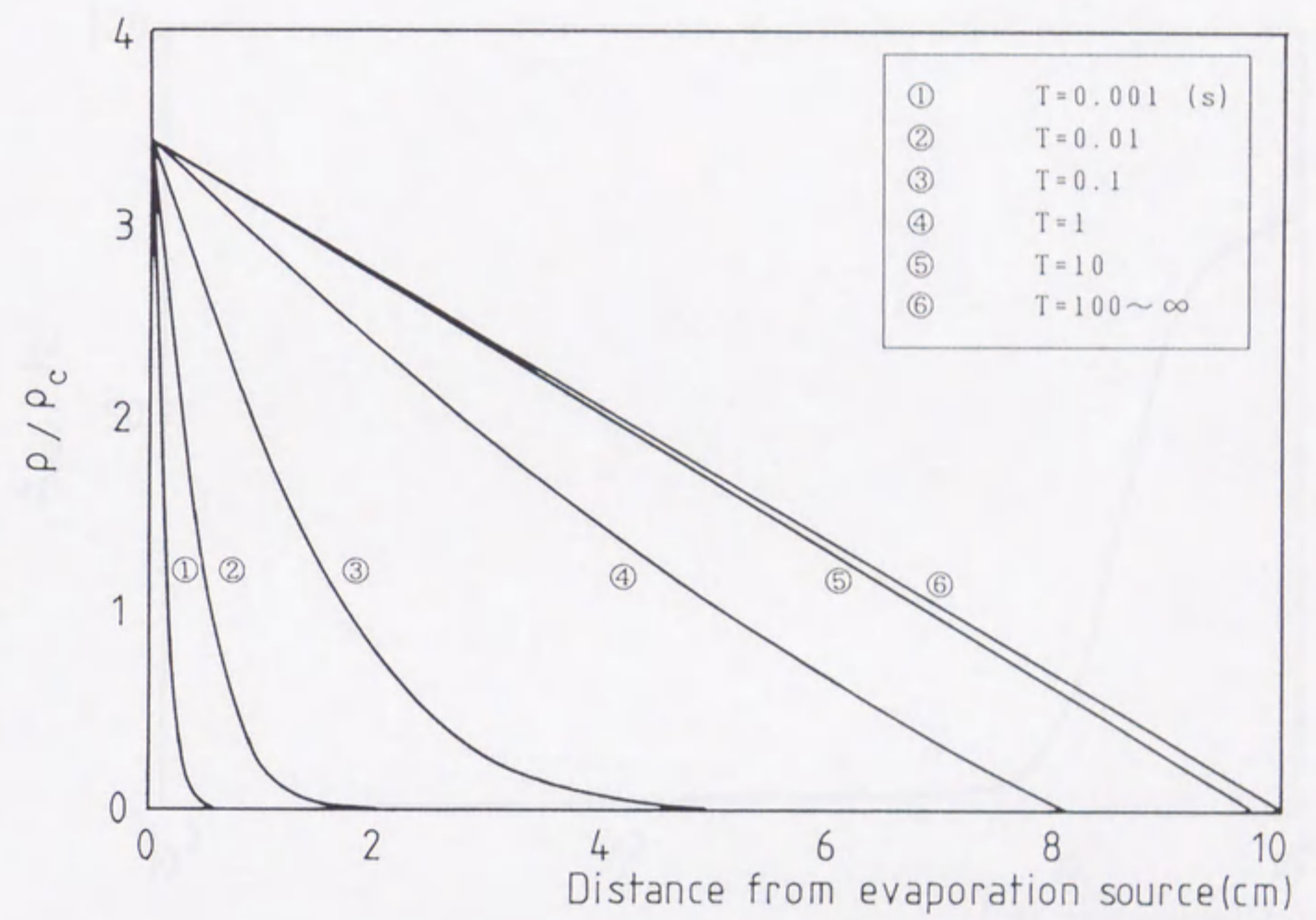


Fig. 3-6: Time dependence of vapor cloud density for gas atmosphere of 10^4 Pa.

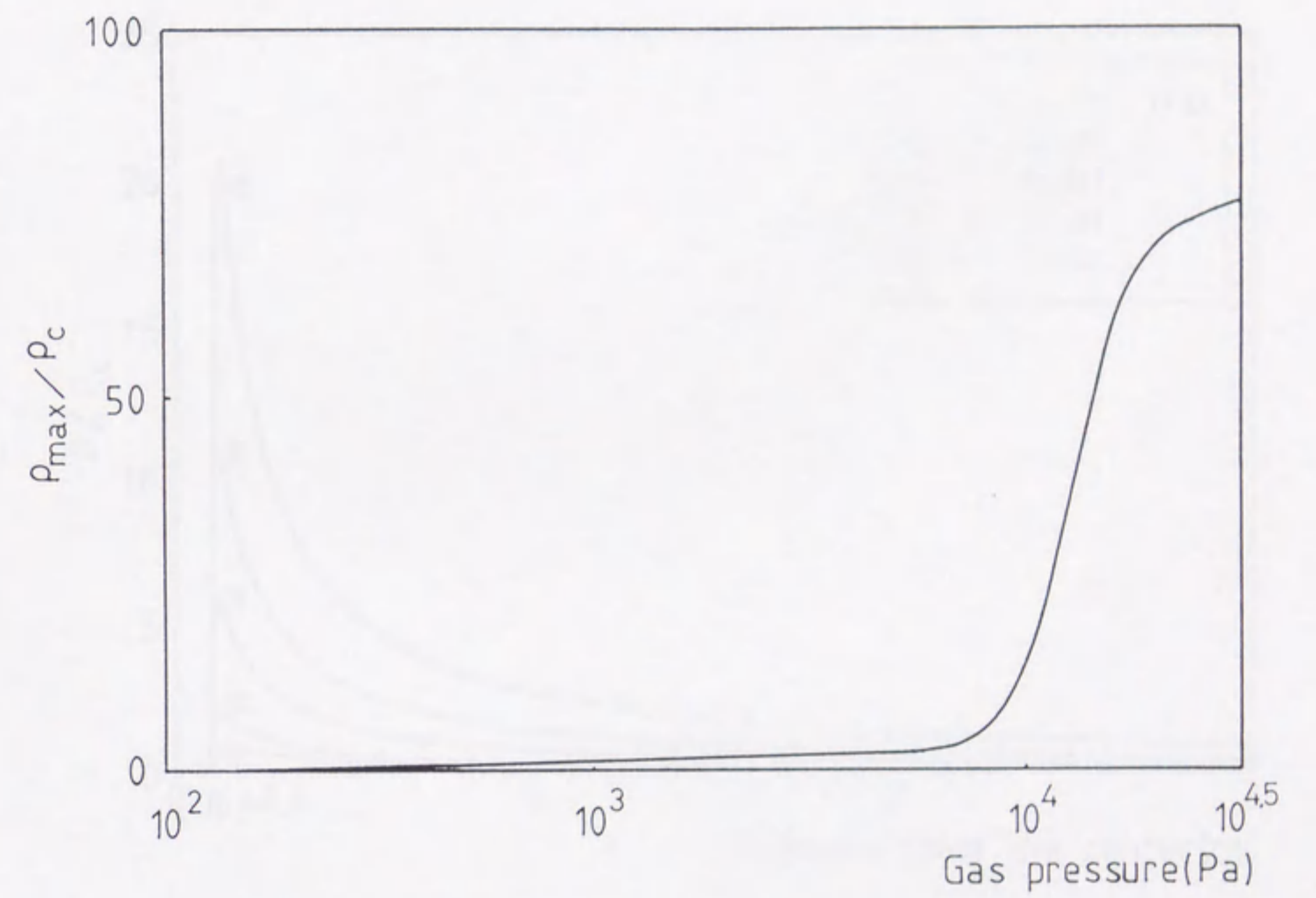


Fig. 3-7: Variation of the maximum vapor density for atmospheric gas pressure in the case of radiative diffusion.

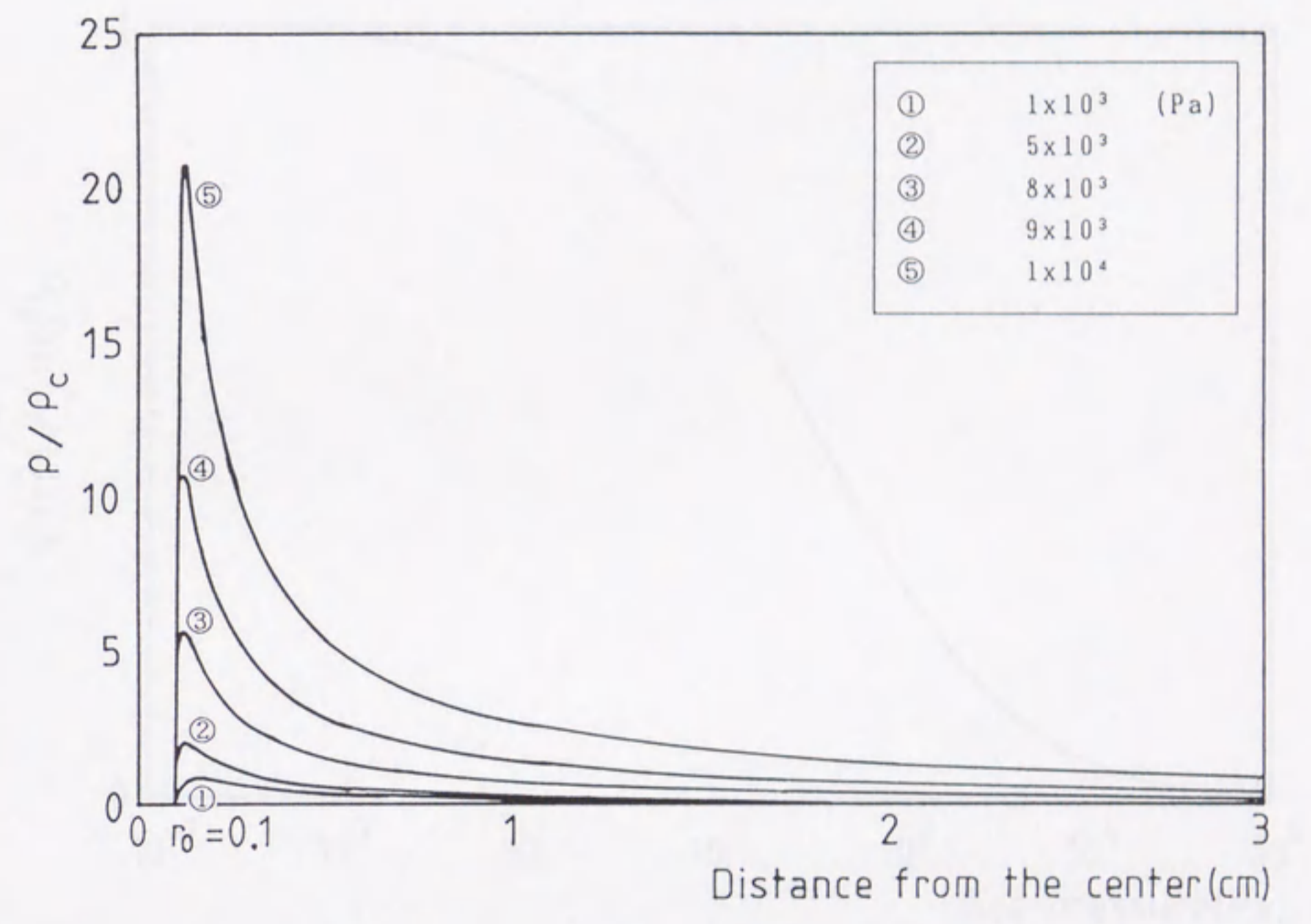


Fig. 3-8: Vapor density distribution for various atmospheric pressures.

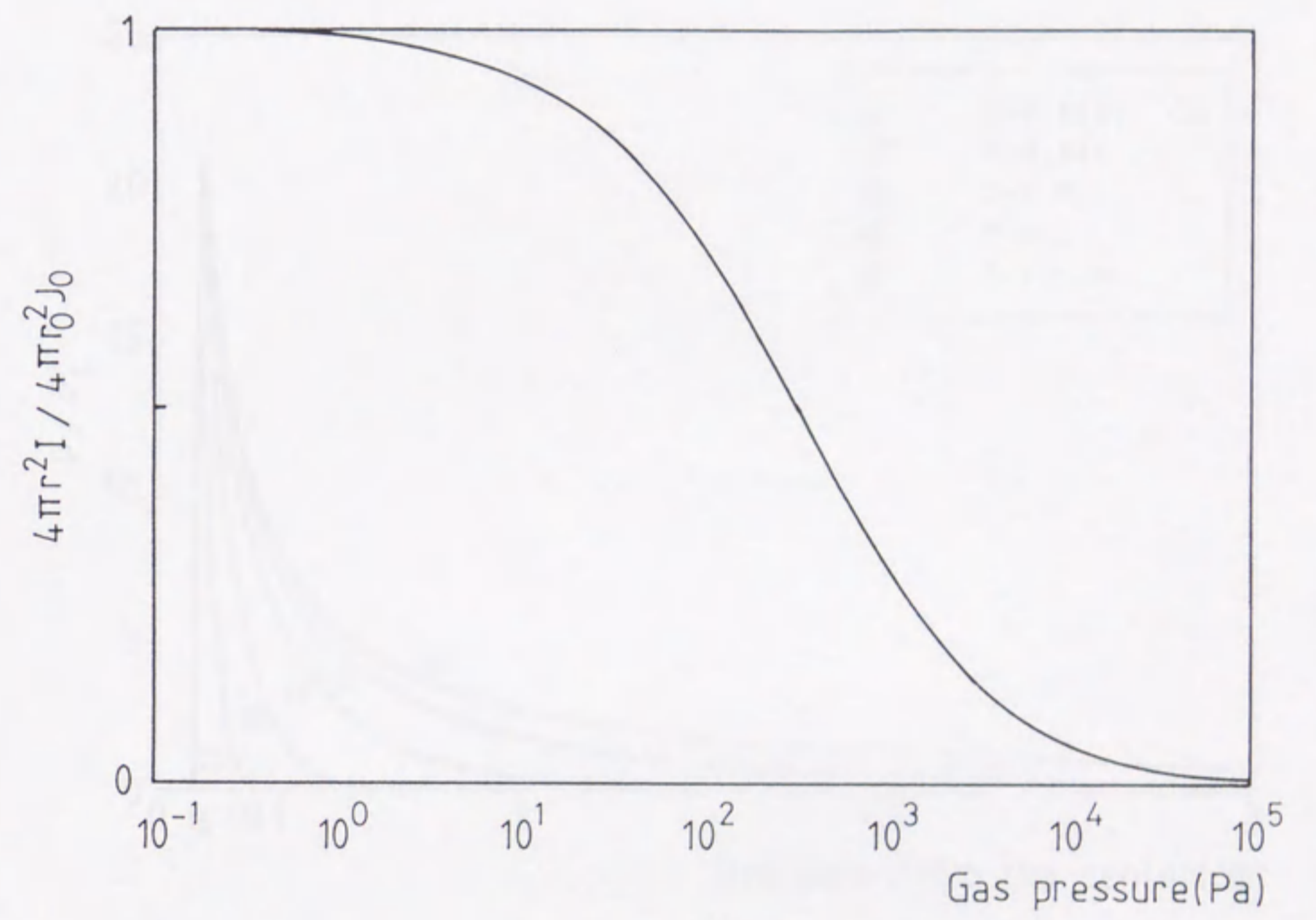
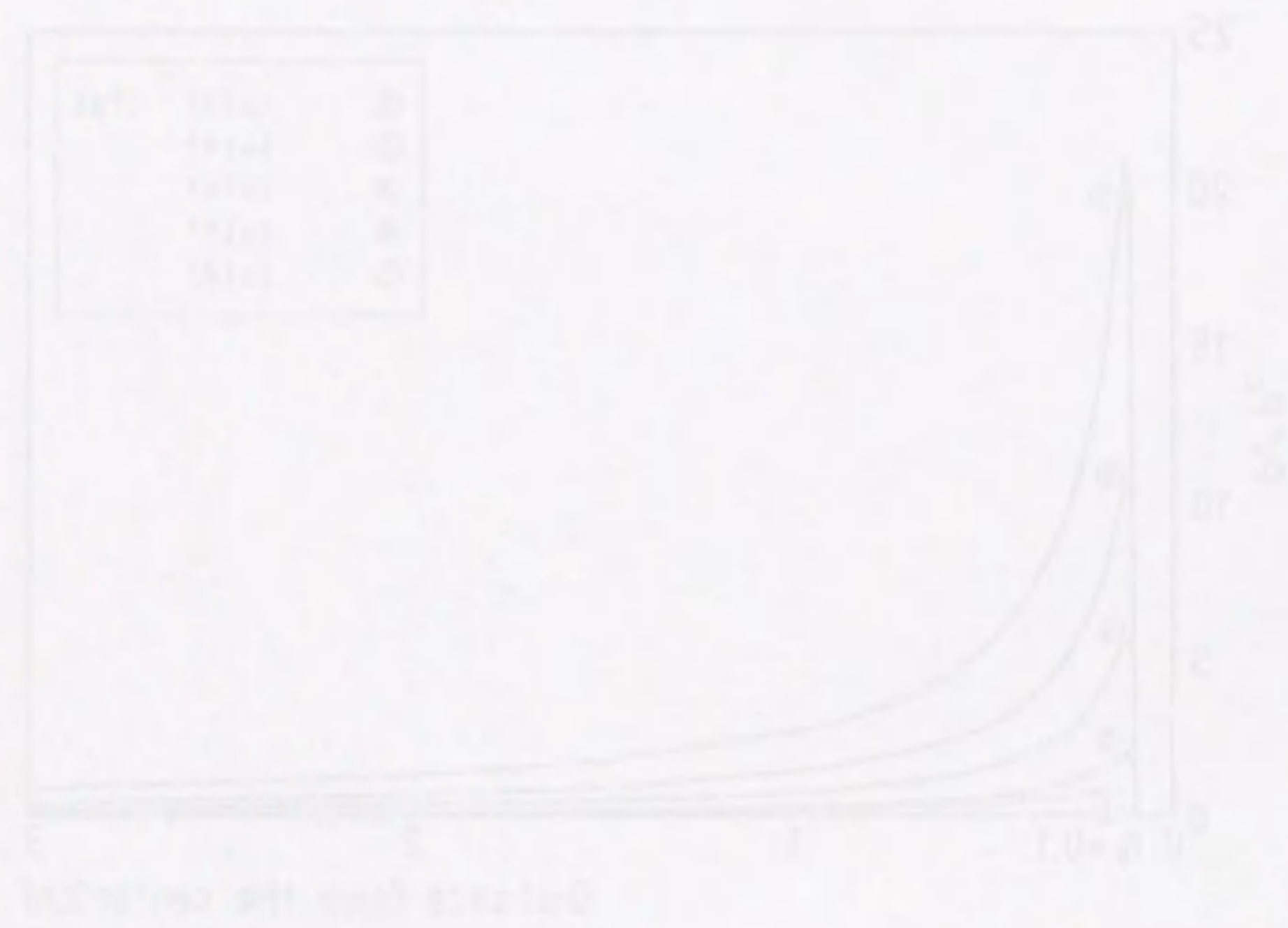


Fig. 3-9: Ratio of effective evaporation rate and emitted vapor flow.

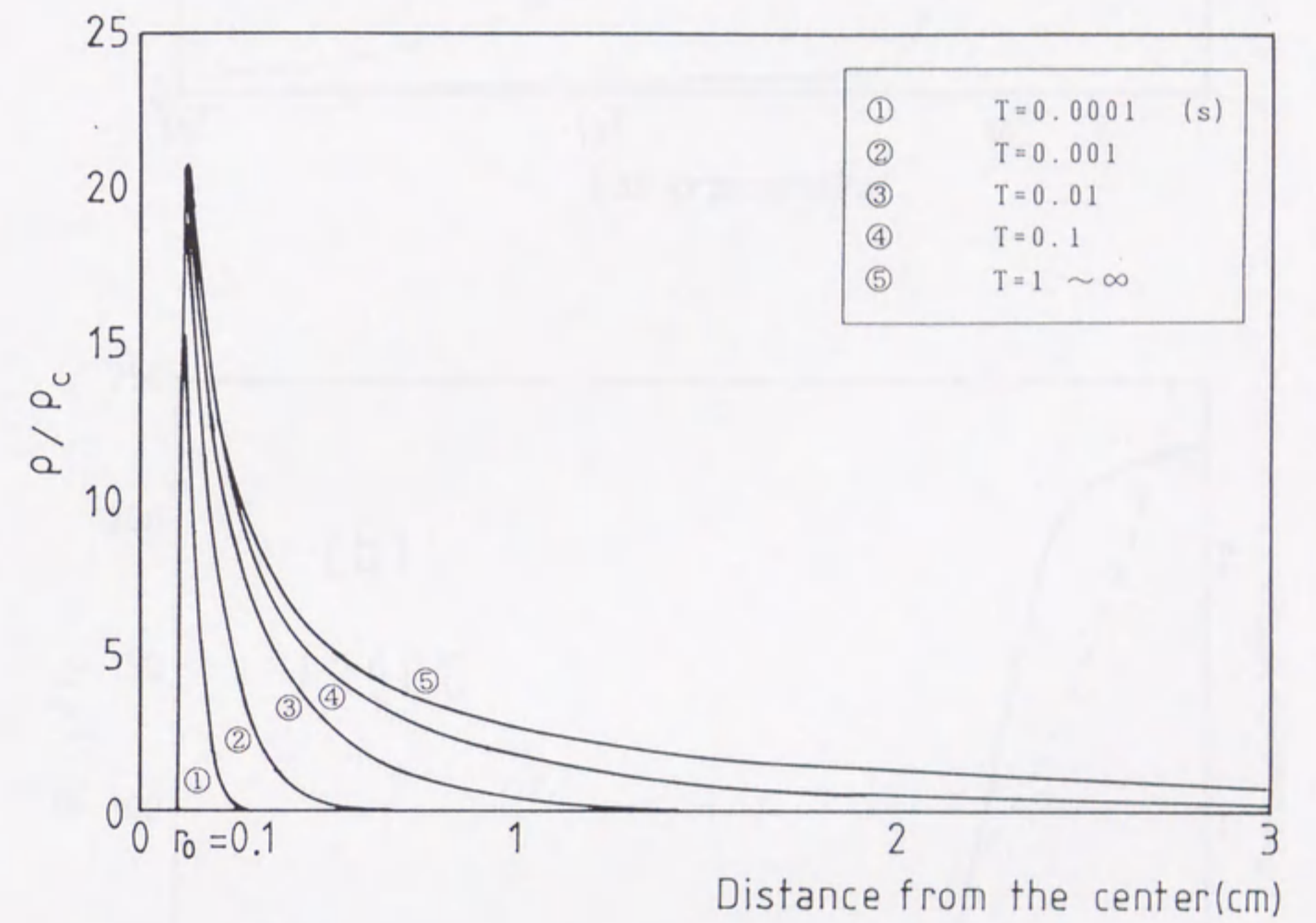


Fig. 3-10: Time dependence of vapor cloud density for gas atmosphere of 10^4 Pa.

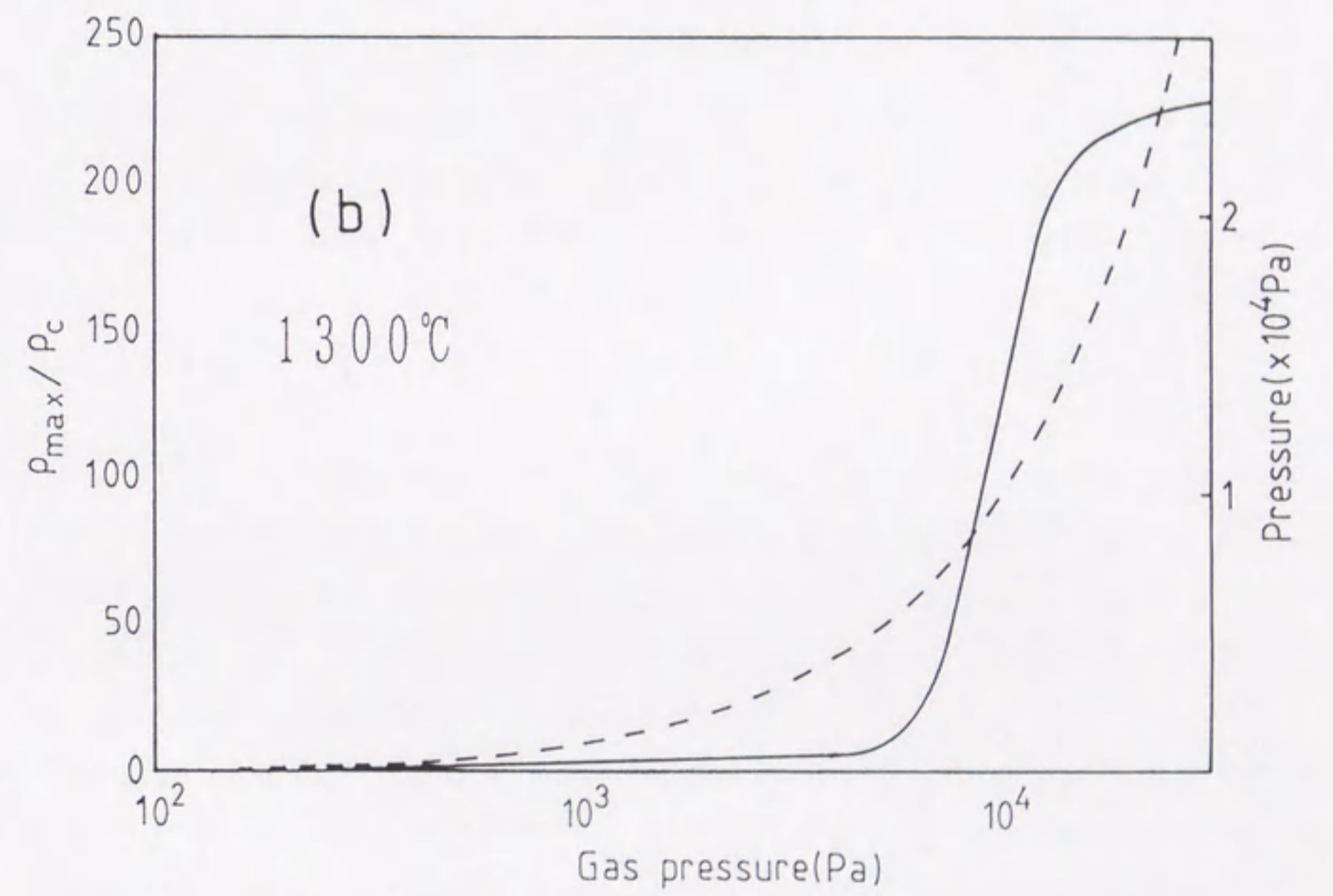
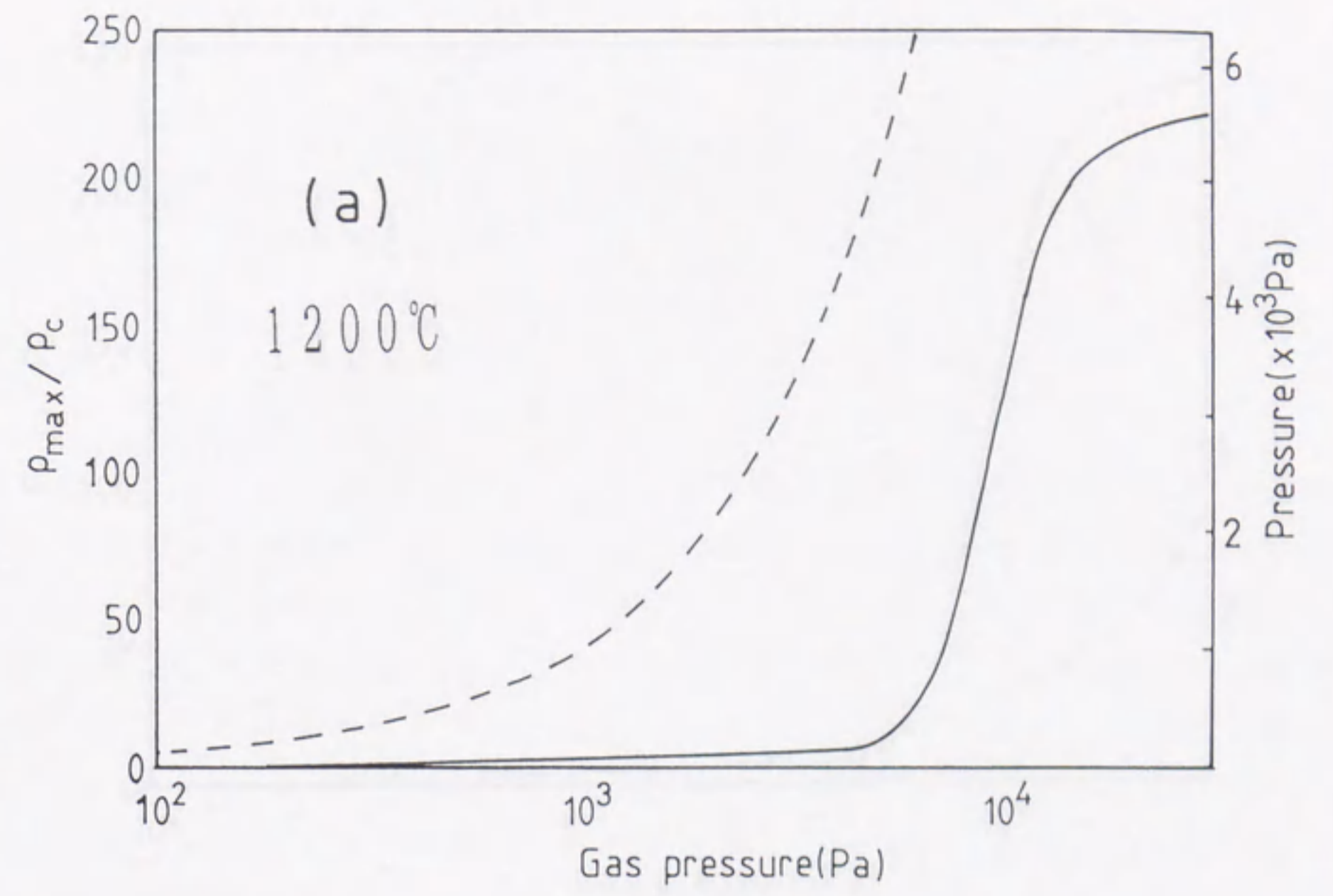
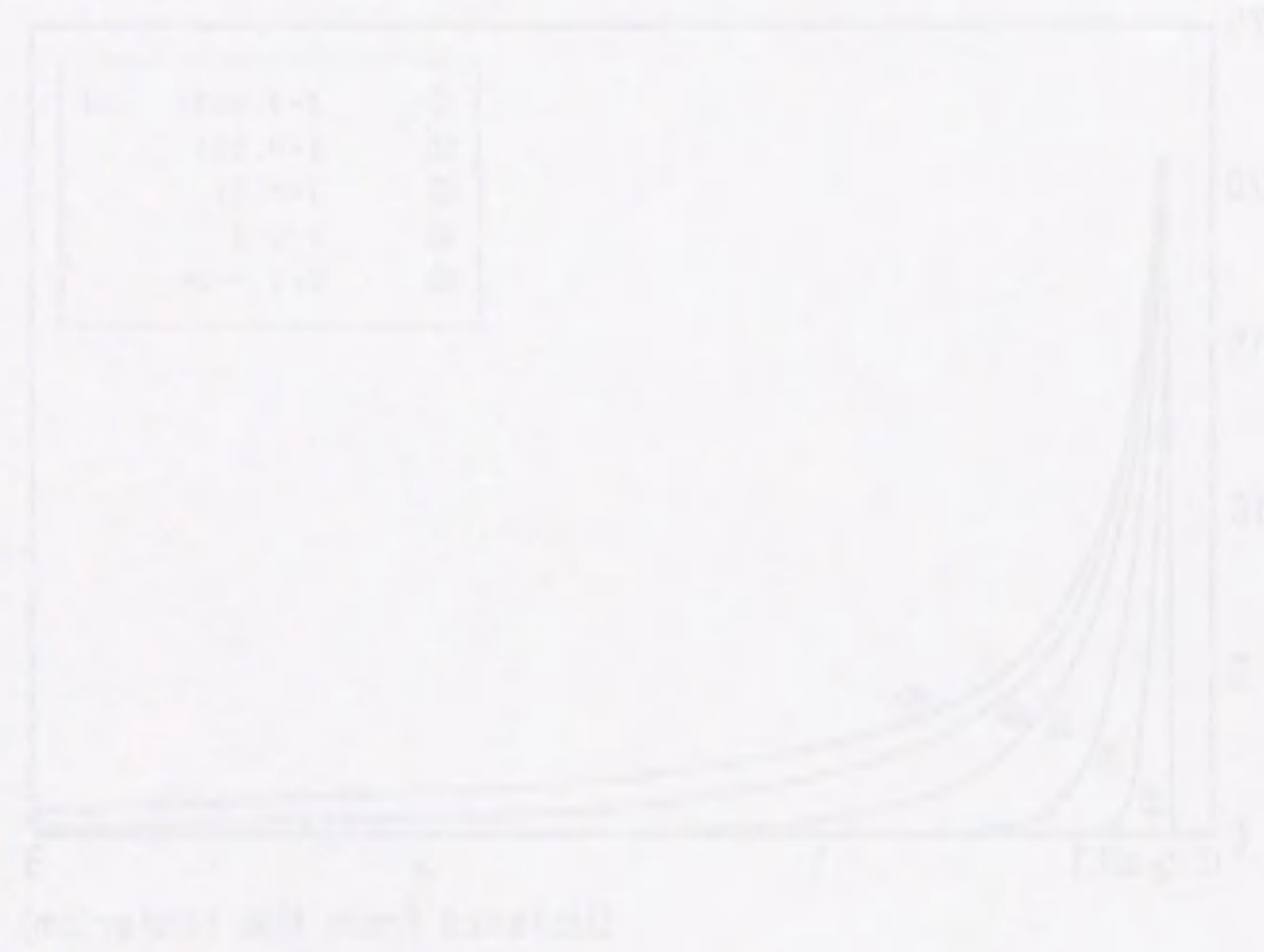
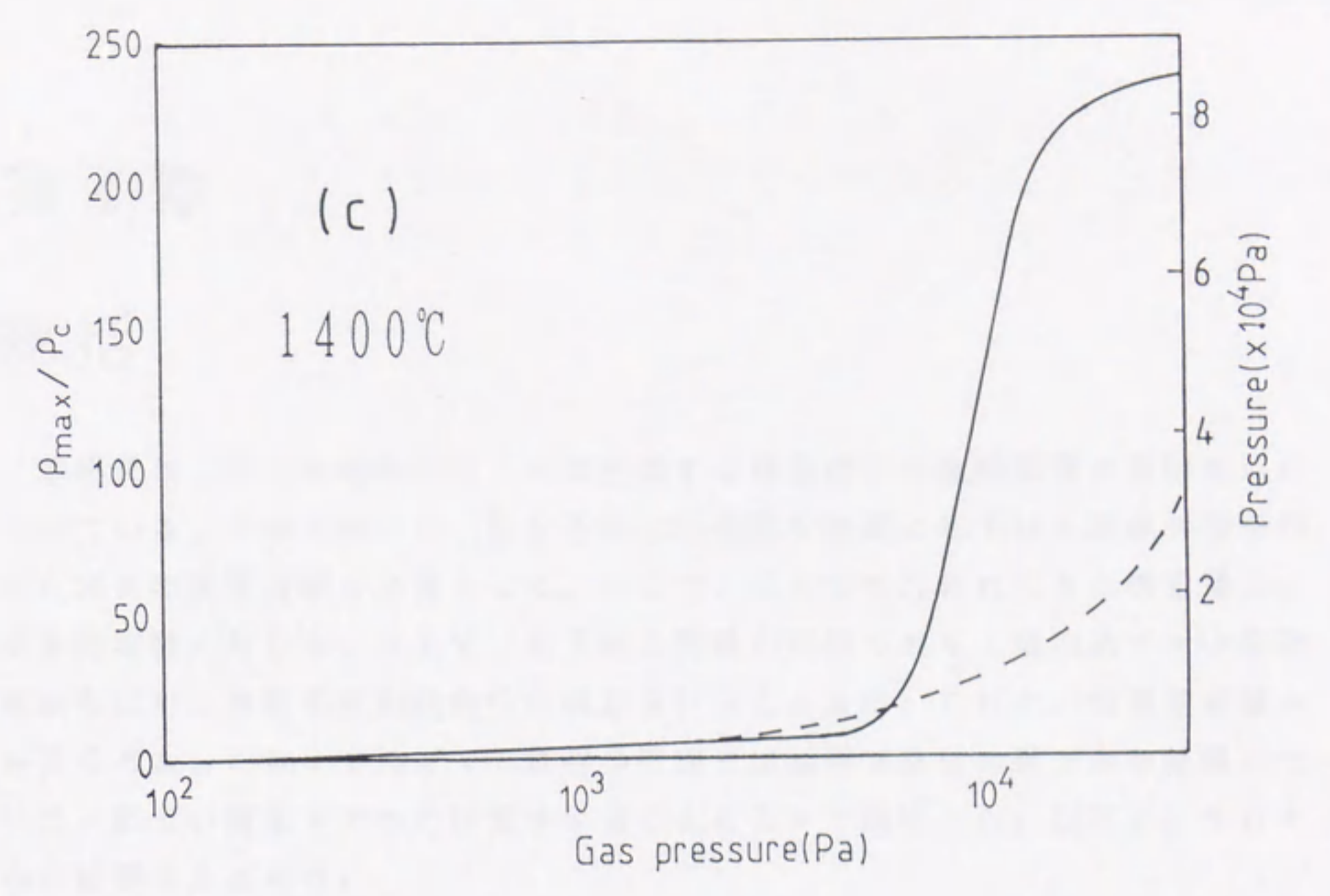


Fig. 3-11: Vapor density distribution of Ag for various atmospheric pressures at (a) 1200°C, (b) 1300°C and (c) 1400°C.





第4章

総括

本研究は、ガス中蒸発法によって生成する超微粒子の生成機構の解明を目的としている。そのためには、微粒子の生成過程を複雑にしている自然対流を抑えたガス中蒸発実験が必要となる。そこで、これまで行われてきた無重量ガス中蒸発実験に対して、地上で、定常的な実験が可能である上端加熱ガス中蒸発実験を行い、微粒子の生成条件の特定を行った。また、これと、無重量実験から得られた、これまでのガス中蒸発の理論では説明できない幾つかの結果について、新しい蒸発モデルの計算をすることによって説明した。以下に、それぞれの結果をまとめた。

1) 上端加熱ガス中蒸発実験

上端加熱ガス中蒸発法では、容器内上方で温度が高くなる状態を作ることにより対流を取り除き、一定の条件下で微粒子を生成した。この方法では、微粒子は基板上で生成するため、終始、条件の変化が無い。生成微粒子を電子顕微鏡で観察し、生成条件（温度、雰囲気ガスの圧力）による微粒子の大きさ、粒径分布および形状の違いについて調べ、以下のような結果を得た。

- (1) 融点以上では球状の微粒子のみが観察され、融点以下ではブッシュ、ホイスキー、板状の微粒子が観察された。温度と相図からの推定により、融点以上では V.L.S.、それ以下では V.S. で、粒子が生成されているものと思われる。球状粒子は、一度液的となり固化するので、外形は平衡形、板状粒子は、気→固なので、成長形であると推定される。
- (2) 球状粒子は蒸発源から遠くなるほど小さくなり、粒子数が増加し、粒径がばらついていた。蒸発源に近いところでは、蒸気密度や温度が高いので、成長が速く大きな粒子ができる。温度が低いところでは、蒸気密度は低い、過飽和度が高くなっており核が多く発生する。即ち、小さな粒子がたくさんできる。

(3) 雰囲気ガスの圧力が高いほど粒径は小さくなった。これは、雰囲気ガスが高圧になると蒸発量が抑えられるためであると考えられる。この結果は、通常のガス中蒸発や無重量実験の球対称の場合と異なっている。

2) ガス中蒸発における分子過程

煙の爆発現象をはじめ、大きな微粒子の発生、飽和蒸気圧を超える領域の存在等、無対流実験から、Langmuirの理論では説明できない結果が得られている。真空蒸発モデルに雰囲気ガスによる散乱、拡散を加えた新しいガス中蒸発のモデルにより、これらの実験結果の説明を試みた。

蒸発源を出た自発蒸発流は、周りの雰囲気ガス分子に散乱されて減少する。散乱された蒸気は、そこで雰囲気ガスと混ざり、滞留蒸気として蓄積し、拡散によって広がる。このモデルは、拡散流、自発蒸発流および連続の式から導かれる拡散方程式によって表され、これを解くことにより、雰囲気ガス中での滞留蒸気密度分布が得られる。

この方程式を一次元および三次元のモデルについて計算することにより、次のような結果を得た。

- ① 雰囲気ガスの圧力が高くなるほど、滞留蒸気密度は高くなる。
- ② 高いガス圧では、蒸発源温度の飽和蒸気密度より高い滞留蒸気密度が蒸発源付近に出来る。
- ③ この高い蒸気密度は一次元と三次元では数十倍異なり、三次元の場合は雰囲気ガスの圧力を超える場合がある。

これらの結果は、Langmuirの理論では説明できない無重量実験の結果を説明できる。ガス中蒸発微粒子は、上端加熱を除き、一般にガス圧を上げると大きくなるが、①の結果は、これらの粒子の成長速度が蒸気密度支配によることを示している。②の結果は、対流が無い場合には蒸気密度が高くなり、全体に大きな微粒子が生成することを説明できる。③の結果は、無重量実験で煙が爆発することと、上端加熱実験で煙が発生しないこととの2つの理由を説明できる。

3) 要約

従来、ほとんど解析出来なかったガス中蒸発における微粒子の生成過程が、対流を除いた実験により、解明可能であることがわかった。また、この実験により、これまで Langmuir の仮説にのみ依存してきた気体中での蒸発過程を、新しい分子論的モデルにより説明できることが示唆された。

謝辞

本研究を遂行するに当たり終始懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました名古屋大学理学部和田伸彦先生に心から感謝の意を表し、お礼申し上げます。

本研究の過程で、有益なご助言、ご協力をいただきました名古屋大学理学部加藤学先生にお礼申し上げます。

本研究を遂行するに当たり、実験装置の作成に尽力していただきました、名古屋大学理学部鈴木和司氏、佐藤利和氏にお礼申し上げます。

本研究を遂行するに当たり、電子顕微鏡の使用に便宜を図っていただきました、名古屋大学理学部五藤俊明氏にお礼申し上げます。

本研究の過程で、ご協力いただきました名古屋大学理学部C pグループ澤井真也氏、仙石昌也氏に感謝致します。

副論文

1. Gas Evaporation of Zn by Means of the Top-Heating vertical Furnace.
M. Dohi, S. Sawai, M. Kato and N. Wada
Jpn. J. Appl. Phys. 11 (1990) 2445.
(上端加熱法による亜鉛のガス蒸発)
2. Molecular Process of Evaporation in Gas Atmosphere without Convection.
M. Dohi, S. Sawai, M. Kato and N. Wada
Jpn. J. Appl. Phys. 12 (1992) .
(無対流ガス蒸発の分子過程)