

용융액-결정 경계면의 형태학적 안정성에 대한 수치해석

제 1부: 회분식 방향적 응고 공정

오현정 · 배진찬 · 강인석[†]

포항공과대학 화학공학과/산업과학기술연구소
(1994년 2월 14일 접수, 1994년 6월 2일 채택)

Numerical Analysis for the Stability of Melt-Crystal Interface

Part 1: Batch Type Directional Solidification Process

Hyun Jung Oh, Jin Chan Bae and In Seok Kang[†]

Dept. of Chem. Eng., POSTECH, P.O. Box 125, Pohang 790-600, Korea/
Science & Eng. Division, RIST, Pohang, Korea
(Received 14 February 1994; accepted 2 June 1994)

요 약

방향적 응고 공정 중의 하나인 vertical Bridgman-Stockarger 방법의 회분식 공정에 있어서 여러 가지 조업 변수들과 응고계면의 형태 사이의 연관성을 조사하였다. 연구에 이용한 방향적 응고모델은 연속체에서의 열 및 물질전달에 대한 확산 방정식에 기초를 두었으며, 용융액 내에서 밀도차에 의한 자연대류와 결정 내에서의 용질의 확산은 무시하였다. 응고계면에 대한 동적 선형안정성 해석을 수행하였으며 경계적분법을 이용하여 수치해석을 행함으로써 응고계면의 거동을 관찰하였다. 순수한 용융액의 경우와 용질이 포함된 용융액의 경우 모두에 대해, 선형안정성 해석결과는 응고계면에 주어진 어떠한 미소외란도 시간이 지남에 따라 그 크기가 지수적으로 감소하여 소멸하는 것으로 나타났으며, 경계적분법을 이용한 수치해석 결과로부터 응고계면의 안정성은 어느 정도 큰 크기의 외란에 대해서까지도 확장되는 것을 알 수 있었다.

Abstract—A connection between the process conditions and the morphology of the melt-crystal interface has been sought by studying a simple batch type directional solidification model. Our model is based on the continuum diffusion equations for the heat and mass transport with both the buoyancy force effect and the solute diffusion effect in solid phase being neglected. The dynamical behavior of the interface has been investigated by the linear stability analysis and the boundary integral equation method. The results from the linear stability analysis show that the interface is stable to the infinitesimal disturbances superposed on the flat interface in both cases of pure melt and melt with solute. It is also found from the numerical results that the stability of the interface is extended even to the finite size disturbances.

1. 서 론

응고공정은 자연계와 인위적인 산업현장에서 일어나는 물리화학적 공정들 중에서 가장 중요한 것들 중의

하나로서 거의 모든 고체상의 물체들의 제조과정에 있어서 언젠가 한번은 반드시 겪어야 할 과정이다. 응고 제품의 품질은 대부분 응고과정 중에 결정되어지는데 이는 응고제품의 미세구조가 주로 응고과정 중의 열 및

용질의 전달현상에 의해서 좌우되기 때문이며 재료의 물리적, 기계적, 광학적, 그리고 전자기적 성질들은 이와 같은 미세구조에 크게 영향을 받는다.

기술적으로 고려하였을 때 용고공정이 가장 중요시 되는 분야의 하나는 바로 단결정의 성장기술이다. 정 보산업의 핵심으로서 반도체는 이미 지난 수십년간 발전을 거듭해 왔고 그 재료도 초기의 실리콘 단결정에서부터 광전기적 성질을 지니는 갈륨-비소 단결정 등으로 발전해 왔다. 이러한 발전과정은 다음의 선결과제를 지향하여 왔는데 그것은 반도체 생산공정의 불량률 감소와 생산성 향상을 위한 대직경 단결정 생산과 단결정의 고순도화, 무결합화, 첨가불순물의 균일화 등을 위한 고품위 단결정의 생산으로 대별할 수 있다.

그러나 고품위이고 대직경인 단결정을 생산하는 방법은 생산공정의 복잡성과 그에 따른 공정변수들의 연관관계, 열 및 물질전달의 상호작용, 이러한 용액내에서의 자연대류 등으로 인하여 매우 어려운 공정으로 여겨져 왔다. 고품위 대직경의 단결정을 성장시키는 공정에서 주목할 점으로 단결정의 품질이 열 및 물질전달에 의해 나아가서는 용융액의 유동과 결정성장의 안정성에 의해 크게 좌우된다는 사실이다. 그러므로 미세결합이 없는 고품위 대직경의 단결정 성장을 위해서는 실험적 연구와 더불어 화학공학의 핵심분야인 전달현상에 기초한 단결정 성장공정의 전산모사를 통하여 최적의 조업조건을 설정하는 것이 절실히 요구되어지고 있다.

용융액으로부터 결정을 성장시키는 계는 크게 confined crystal growth와 meniscus-defined crystal growth로 나눌 수 있는데, vertical Bridgman-Stockbarger 방법으로 대표되는 confined crystal growth는 일종의 방향적 응고(directional solidification)방법의 변형으로서 실리콘 결정을 밀폐된 ampoule에 충전시킨 후 이를 서서히 이동시키면서 가열지역에서 용융액/결정 경계면을 형성시키고 냉각지역에서 서서히 냉각시켜 결정을 성장시키는 방법이다.

방향적 응고 공정을 모델링하는데에는 주목하는 관점과 같이 척도(length scale)에 따라 여러 가지의 수준이 있을 수 있다. 크게는 전체 결정성장치를 열적으로 해석할 수도 있고, 작게는 경계면의 형상에 대한 미시적인 관점에서의 해석도 가능하다. 본 연구에서는 주요 관심사가 공정조건들과 경계면의 형상 사이의 관계를 해석하는데 있으므로 중간 및 미시적 길이척도의 문제들에 적합한 수직형 Bridgman-Stockbarger 방법에서 특별히 로의 adiabatic zone을 선택하여 모델링하기로 한다.

먼저 용융액/결정 경계면이 항상 국부적인 평형상태

(local equilibrium)에 있고 용융액내에서의 대류는 결정성장장에 따라 움직이는 성분만이 존재한다고 가정한다. 또 용융액과 결정의 밀도는 서로 같고 결정내에서의 용질의 확산은 무시할 수 있다고 가정한다. 이제 이성분계 용융액의 용고공정이 일정한 성장속도 v 로 움직이는 평평한 용융액/결정 경계면에 위치하는 이동좌표계로 기술되는 상황을 생각한다. 이 때 x 와 z 를 이동좌표계의 변수라 하면, 경계면의 모양은 arclength, s 에 대해서 함수관계를 가지는 $x(s)$, $z(s)$ 에 의해 결정된다. 이차원 문제에서 각 상에서의 비정상상태 확산방정식은 고정좌표계(x' , z')에 대해 다음과 같이 나타난다.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\nabla^2 u = D\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z'^2}\right) \quad (1)$$

위의 (1)식에서 u 는 온도 또는 농도를 나타내고 D 는 열 또는 물질확산계수이다. Ampoule이 v 의 속도로 아래방향으로 이동하는 경우 지배방정식과 경계조건을 이동좌표계(x , z)에 대해서 세우는 것이 편리하게 된다. $z' = z + vt$ 이므로 chain rule에 의해 이동좌표계에 대한 다음식으로 변환된다.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right) + v\frac{\partial u}{\partial z} \quad (2)$$

또한, 이동좌표계 하의 경계면 형태 변화에 대한 특성 시간척도가 열과 물질에의 확산에 대한 특성 시간척도보다 훨씬 클 때 우리는 이 공정을 준정상상태(quasi steady state)라 가정하여 지배방정식을 다음식으로 간략화시킬 수 있다.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \frac{v}{D}\frac{\partial u}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

식 (3)을 무차원화하면 다음과 같은 지배방정식을 얻을 수 있다.

$$\nabla^2 u + \left(\frac{vl_c}{D}\right)\frac{\partial u}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

위의 (4)식은 ampoule이 v 의 속도로 아래방향으로 이동하는 연속식 공정의 경우에, 적용할 수 있는 지배방정식이다. 그러나 복잡한 형태의 이동경계면 문제에 (4)와 같은 지배방정식의 수치해를 구하는 것은 매우 난해하므로 제 2부에서 다루기로 하고, 본 논문에서는 ampoule의 이동이 없는 회분식 공정에 있어서 선형안정성 해석과 경계적분법에 의한 수치해석을 수행하기로 한다. 이 경우 (4)식은 다음의 Laplace 방정식으로 바뀌어서 비교적 쉽게 풀 수가 있다.

$$\nabla^2 u = 0 \quad (5)$$

그러나 위의 Laplace 방정식을 지배방정식으로 택하는 경우는 반드시 회분식 공정의 해석에만 국한되는 것은 아니다. 앞의 (4)식에서 볼 수 있는 것처럼 ampoule의 이동이 있는 경우에도 특성 길이 l_c 가 0으로 접근하게 되면 성립하게 된다. 예로서, 초기에 평평한 경계면이 변형되어 나타나는 미세구조의 형태학적 안정성 해석을 생각해 보자. 이 경우 문제 해석 영역을 미세구조의 대표길이 몇배에 해당되게 설정한다면 $l_c \rightarrow 0$ 의 가정을 만족하게 된다. 따라서 미세구조 주위의 온도 및 농도분포 상황이 본 연구에서 회분식 공정에 대해 설정한 상황과 비슷하다면 회분식 공정에 대한 해석결과는 연속식 공정에서의 미세구조에도 적용될 것이다. 단 여러 가지 무차원수가 두 경우에 있어 다를 수 있다는 것은 반드시 고려해야 할 상황이다.

유사한 문제에 대한 선형 안정성 해석은 오래전에 Mullins와 Sekerka에 의해 행해졌다[1]. Mullins와 Sekerka는 방향적 응고 공정에서의 용융액/결정 경계면의 안정성 해석을 위해 $z = \pm \infty$ 에서의 온도 및 농도구배 조건을 사용하였는데 본 연구에서는 일정한 길이의 adiabatic zone이 관심대상이므로 경계조건이 약간 상이하다. 또한 본 연구에서는 선형 안정성 해석이 수치 해석 결과와의 비교를 목적으로 하기 때문에 독자적인 선형 안정성 해석을 수행하기로 한다. 한편 응고 공정 해석에 경계적분법은 많이 사용되는 방법이다. 그러나 대부분의 해석은 과냉각 정도가 큰 용융액에서의 결정 성장을 다루는 것으로 불안정성에 의해 결정형태가 수지상(dendritic type)으로 자라는 것이 관심의 대상이다 [2, 3]. 그와 같은 문제에서는 결정의 성장속도가 매우 크므로 (1)식과 같은 비정상상태 확산 방정식을 사용하였으나 본 문제에서는 준정상상태에서 과냉각되지 않은 용융액으로부터 결정을 성장시키는 공정이기 때문에 지배방정식이 (5)와 같이 Laplace 방정식으로 주어지므로 해석이 훨씬 용이하다. 이와 같은 점을 이용하여 방향적 응고 공정의 adiabatic zone에 대한 수치 해석을 상세히 수행하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 방향적 응고 공정에 대한 지배방정식 및 경계조건

2-1. 순수한 용융액에서의 응고 공정

용질이 함유된 용융액의 응고 공정은 열전달 문제와 물질전달 문제가 용융액/결정의 경계면에서 경계조건으로 서로 연결되어 있으므로 해석이 용이하지 않다. 그러나 순수한 용융액의 경우에는 열전달만 존재하므로

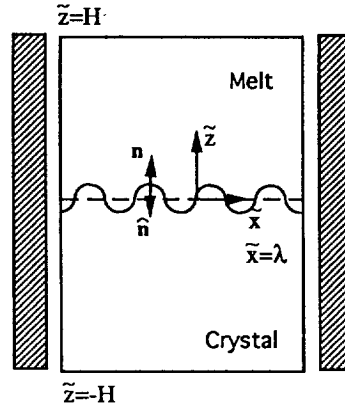


Fig. 1. The model for the adiabatic zone of the Bridgman-Stockbarger crystal growth method.

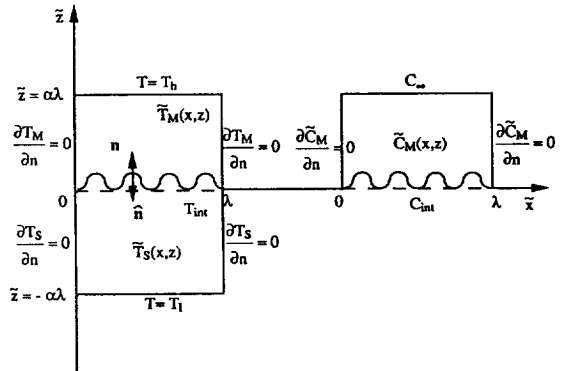


Fig. 2. Dimensional variables and the system boundaries in the plane of coordinate variables.

우선 이 문제를 다루고자 한다. Fig. 1에서 보인 응고 공정을 열전달 문제와 물질전달 문제로 나누어 개략적으로 표시한 것이 Fig. 2이다. 여기서 λ 를 특성길이 척도라 하고 전체 영역의 종횡비(aspect ratio)를 $2\alpha = 2H/\lambda$ 라 한다.

이 때 용융액 영역에서의 2차원 문제에 대한 지배방정식과 경계조건은 다음과 같다.

$$D_{TM} \left(\frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial \tilde{z}^2} \right) = 0$$

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{n}} = 0 \quad \text{at } \tilde{x} = 0, \tilde{x} = \lambda$$

$$\tilde{T} = T_h \quad \text{at } \tilde{z} = H$$

$$\tilde{T} = T_m - \Gamma \tilde{\kappa} \quad \text{at interface}$$

여기서 “~”은 차원이 있는 변수를 나타내며, Γ 는 Gibbs-Thomson계수로서 $\Gamma = \gamma_{sl} T_m / \Delta H_f$ 와 같이 정의되는

데 γ_{SL} 은 계면장력이고 ΔH 는 단위부피당 용융열이다. 또한 $\bar{\kappa}$ 는 계면의 곡률이다. 특성 온도 척도를 T_m 이라 잡으면 무차원 지배방정식과 경계조건은 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} &= 0 \\ \frac{\partial T}{\partial n} &= 0 \quad \text{at } x=0, x=1 \\ T &= \frac{T_h}{T_m} \beta \quad \text{at } z=\alpha \\ T &= 1 - \left(\frac{\Gamma}{\lambda T_m} \right) \kappa \quad \text{at interface} \end{aligned}$$

결정영역에서의 열전달에 대한 무차원 지배방정식과 경계조건은 용융액 영역에서와 같은 방법에 의해 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} &= 0 \\ \frac{\partial T}{\partial n} &= 0 \quad \text{at } x=0, x=1 \\ T &= \frac{T_l}{T_m} = \gamma \quad \text{at } z=-\alpha \\ T &= 1 - \left(\frac{\Gamma}{\lambda T_m} \right) \kappa \quad \text{at interface} \end{aligned}$$

또한 용융액/결정 계면의 성장속도는 계면에서의 열수지로부터 구할 수 있다.

$$L(\bar{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{n}) = (D_{TS} C_{PS} \bar{\nabla} T_S|_{int} - D_{TM} C_{PM} \bar{\nabla} T_M|_{int}) \cdot \mathbf{n}$$

여기서 L 은 잠열이고 C_{PS} 와 C_{PM} 은 고체상과 액체상의 열용량이다. 위의 식을 특성 속도 척도 $v_c = D_{TM}/\lambda$ 를 이용하여 무차원화하고 $\hat{\mathbf{n}} = -\mathbf{n}$ 의 관계를 이용하면

$$v_n = \frac{R}{St} \frac{\partial T_S}{\partial n} + \frac{1}{St} \frac{\partial T_M}{\partial n} \quad (6)$$

와 같이 나타나고 이 때 무차원수는

$$St = \frac{L}{C_{PM} T_m}, \quad R = \frac{K_S}{K_M}$$

로 정의되며 St (Stefan number)는 용융점에서 잠열과 현열의 비이고 K 는 열전도도이다.

2-2. 용질이 함유된 용융액에서의 응고 공정

용질이 함유된 용융액에서의 응고 공정에서는 열전달 문제와 물질전달 문제는 계면에서의 경계조건에 의해 서로 연결되어 있다. 따라서 열전달에 대한 지배방정

식은 순수한 용융액에서의 응고 공정 경우와 같지만 구성적 과냉각(constitutional supercooling)에 의해 온도에 대한 경계조건에는 농도항이 들어 있다. 계면에서의 무차원 온도는(참고: 참고문헌[4])

$$T = 1 + \left(\frac{m C_\infty}{T_m} \right) C - \left(\frac{\Gamma}{\lambda T_m} \right) \kappa \quad (7)$$

와 같이 나타난다. 위에서 특성 농도 척도는 C_∞ ($\bar{z}=H$ 에서의 농도)를 이용한 것이며 m 은 상평형도에서 liquidus slope($m < 0$)이다. 용질의 농도에 대한 무차원 지배방정식과 경계조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} &= 0 \\ \frac{\partial C}{\partial n} &= 0 \quad \text{at } x=0, x=1 \\ C &= 1 \quad \text{at } z=\alpha \\ (1-k)v_n C &= - \left(\frac{D_{CM}}{D_{TM}} \right) \frac{\partial C}{\partial n} \quad \text{at interface} \end{aligned}$$

이 때 κ 는 용융액/결정 계면에서의 농도 분배계수 즉, $(\bar{C}_S|_{int} = k \bar{C}_M|_{int})$ 와 같이 정의되는 값이다. 위에서 농도에 대한 용융액/결정 계면에서의 경계조건은 다음의 용질수지식으로부터 유도된 것이다.

$$(1-k)\bar{C}_M(\bar{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{n}) = (D_{CS} \bar{\nabla} \bar{C}_S - D_{CM} \bar{\nabla} \bar{C}_M) \cdot \mathbf{n}$$

위 식을 결정내부에서는 용질의 농도가 균일하다 가정하고($\bar{\nabla} \bar{C}_S = 0$), 특성 농도 척도를 C_∞ 로 하여 $C = \bar{C}_M/C_\infty$ 와 같이 정의한 다음, 특성 속도 척도 $v_c = D_{TM}/\lambda$ 를 이용하여 무차원화하면 위에 주어진 경계조건을 얻게 된다.

3. 선형 안정성 해석

용융액/결정계면의 성장 형태는 조업조건들의 영향을 받는다. 즉 여러 가지 변수들, 예를 들면 Gibbs-Thomson coefficient, ampoule의 종횡비, 온도구배, 결정의 성장 속도, thermal-diffusivity의 비, 분배계수, 용질의 벌크 농도, 상평형도에서의 liquidus slope 등의 영향을 받는다. 본 연구에서는 이와 같은 변수들이 액체/고체의 계면의 형태에 미치는 영향을 알아보기 위해 경계적 분법을 사용하여 수치해를 구했는데 이에 앞서 형태학적 안정성에 결정적인 역할을 하는 변수를 찾기 위해 선형 안정성 해석(linear stability analysis)를 수행하였다.

선형 안정성 해석은 계면의 형태를 조절하는데 있어서 중요한 정보를 주며 더욱이 수치해의 지침이 된다는 점에서 큰 의의를 가진다. 그러므로 순수한 용융

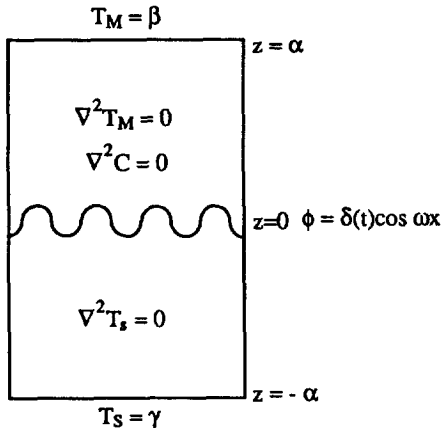


Fig. 3. Schematic plot of the melt and solid phases.

액인 경우와 용질이 함유된 용융액의 경우로 나누어 영역 섭동법(domain perturbation method)에 의한 선형 안정성 해석을 수행하기로 한다.

2-1. 순수한 용액에서의 응고

초기에 평평한 경계면에 섭동이 Fig. 3과 같이 cosine파의 형태로 주어질 때 섭동의 시간변화에 따른 추이를 조사함으로써 경계면의 안정성을 판정한다. 즉 계면이

$$z = v_0 t + \delta(t) \cos \omega x \quad (0 \leq \delta \ll 1) \quad (8)$$

의 형태로 주어진다고 가정한다. 위에서 우변의 첫항은 평평한 형태로 계면이 자라는 것을 반영한 것으로 해석의 편의상 ($v_0 t$)항이 전체해석에 미치는 영향은 무시하고 해석한다(즉 $t=0$ 주위에서 해석을 수행한다). 이 때 변수들은 다음과 같이 $O(\delta)$ 의 정확도까지 전개할 수 있는데

$$T_M(x, z, t) = T_{M0}(x, z) + \delta(t) T_{M1}(x, z) \quad (9)$$

$$T_S(x, z, t) = T_{S0}(x, z) + \delta(t) T_{S1}(x, z) \quad (10)$$

T_{M0} , T_{M1} , T_{S0} , T_{S1} 각각은 Laplace 방정식의 해로써 구할 수 있다. 영역 섭동법은 계면 $[z = \delta(t) \cos \omega x]$ 에서의 경계조건을 등가의 $z=0$ 에 대한 경계조건으로 변환하는 방법으로서 예를 들면

$$\begin{aligned} T|_{z=0} &= T_0|_{z=0} + [\delta(t) \cos \omega x] \left. \frac{\partial T_0}{\partial z} \right|_{z=0} + \delta(t) T_1|_{z=0} \\ &= T_0|_{z=0} + \delta(t) \left(T_1|_{z=0} + \cos \omega x \left. \frac{\partial T_0}{\partial z} \right|_{z=0} \right) \\ &\quad + O(\delta^2) \end{aligned} \quad (11)$$

와 같이 변환한다. 한편 계면의 형태방정식(shape function)을 F 라 하면

$$F(x, z, t) = z - v_0 t - \delta(t) \cos \omega x = 0 \quad (12)$$

로 주어지고 이 때 법선 벡터(n)와 곡률반경(curvature)는

$$n = \frac{\nabla F}{|\nabla F|} = e_z + \delta \omega \sin \omega x e_x + O(\delta^2)$$

$$\kappa = \delta \omega^2 \cos \omega x + O(\delta^2)$$

로 주어진다. 또한 $\frac{DF}{Dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + v \cdot \nabla F = 0$ 으로부터

$$v_n = v \cdot n = v_0 + \delta \omega \cos \omega x + O(\delta^2)$$

임을 보일 수 있다. 위의 관계들을 이용하여 $O(1)$ 해와 $O(\delta)$ 해를 구할 수 있다.

3-1-1. $O(1)$ 문제

$O(1)$ 문제에 대한 지배방정식은

$$\nabla^2 T_{M0} = 0; \nabla^2 T_{S0} = 0 \quad (13)$$

로 주어지고 경계조건들로는

$$\left. \frac{\partial T_{M0}}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \left. \frac{\partial T_{S0}}{\partial x} \right|_{x=1} = 0 \quad \text{at } x=0, 1$$

$$T_{M0} = \beta \quad \text{at } z = \alpha$$

$$T_{S0} = \gamma \quad \text{at } z = -\alpha$$

$$T_{M0} = 1, T_{S0} = 1 \quad \text{at } z=0$$

위 문제의 해는

$$T_{M0} = \frac{\beta - 1}{\alpha} z + 1$$

$$T_{S0} = \frac{1 - \gamma}{\alpha} z + 1$$

로 주어지고 $O(1)$ 결정성장속도는

$$\begin{aligned} v_0 &= \frac{R}{St} \left. \frac{\partial T_{S0}}{\partial z} \right|_{z=0} - \frac{1}{St} \left. \frac{\partial T_{M0}}{\partial z} \right|_{z=0} \\ &= \frac{R}{St} \left(\frac{1 - \gamma}{\alpha} \right) - \frac{1}{St} \left(\frac{\beta - 1}{\alpha} \right) \end{aligned}$$

와 같이 구해진다.

3-1-2. $O(\delta)$ 문제

$O(\delta)$ 문제에 대한 지배방정식은

$$\nabla^2 T_{M1} = 0; \nabla^2 T_{S1} = 0 \quad (14)$$

로 주어지고 경계조건들로는

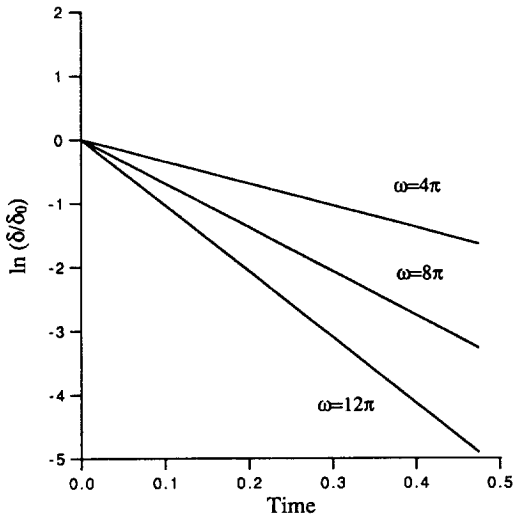


Fig. 4. The plot of $\ln(\delta/\delta_0)$ versus t for several wave numbers.

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_{M1}}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial T_{S1}}{\partial x} = 0 & \quad \text{at } x=0, x=1 \\ T_{M1} = 0 & \quad \text{at } z = \alpha \\ T_{S1} = 0 & \quad \text{at } z = -\alpha \\ \frac{\Gamma}{\lambda T_m} \omega^2 \cos \omega x = T_{M1} + \frac{\partial T_{M0}}{\partial z} \cos \omega x & \quad \text{at } z = 0 \\ \frac{\Gamma}{\lambda T_m} \omega^2 \cos \omega x = T_{S1} + \frac{\partial T_{S0}}{\partial z} \cos \omega x & \quad \text{at } z = 0 \end{aligned}$$

이고, 위 문제의 해는

$$\begin{aligned} T_{M1} &= \left(\frac{\Gamma}{\lambda T_m} \omega^2 - \frac{\beta-1}{\alpha} \right) \left(\frac{e^{\omega(\alpha-z)} - e^{-\omega(\alpha-z)}}{e^{\omega\alpha} - e^{-\omega\alpha}} \right) \cos \omega x \\ T_{S1} &= \left(\frac{\Gamma}{\lambda T_m} \omega^2 - \frac{1-\gamma}{\alpha} \right) \left(\frac{e^{\omega(\alpha+z)} - e^{-\omega(\alpha+z)}}{e^{\omega\alpha} - e^{-\omega\alpha}} \right) \cos \omega x \end{aligned}$$

로 주어지고 $O(\delta)$ 결정성장속도로부터

$$\begin{aligned} \frac{\dot{\delta}}{\delta} &= \frac{-1}{St} \frac{\omega}{\tanh(\omega\alpha)} \left[R \left(\frac{\Gamma}{\lambda T_m} \omega^2 + \frac{1-\gamma}{\alpha} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\Gamma}{\lambda T_m} \omega^2 + \frac{\beta-1}{\alpha} \right) \right] \end{aligned} \quad (15)$$

임을 보일 수 있다. 위의 식으로부터 모든 주기(ω)에 대해 $\dot{\delta}/\delta$ 는 음수임을 알 수 있다. 왜냐하면 $\gamma \equiv T_l/T_m < 1$ 이고 $\beta \equiv T_h/T_m > 1$ 이기 때문이다. 따라서 회분식 방향적 응고 공정에서는 용융액인 경우 평평한 용융액/결정 계면은 미세한 어떤 외란에 대해서도 안정하다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 뒤의 수치해석 결과에 의해서도

Table 1. Thermophysical data(prepared based on the Pb-Sb data in the reference[5])

Property	Symbol	Value
Segregation coefficient	k	0.5
Bulk conc. of Sb[wt%]	C	0.5
Slope of liquidus line[K/wt%]	m	-5.0
Solute diffusivity of melt	D_{CM}	2.0E-5
Thermal diffusivity of solid	D_{TM}	0.11
Thermal diffusivity of solid	D_{TM}	0.20
Thermal conductivity of melt	κ_M	0.0147
Thermal conductivity of solid	κ_S	0.0275
Specific heat of melt	C_{PL}	0.1336
Specific heat of solid	C_{PS}	0.1375
Latent heat of fusion	L	280
Reference melting temp.	T_m	600
Gibbs-Thomson coeff.	Γ	4.92F-6

확인할 수 있다. Fig. 4는 (15)식의 결과를 $T_h=800, T_l=400, St=3.493, R=1.87, \Gamma=4.92e-6, \beta=4/3, \gamma=2/3$ 의 경우에 대해 $-\ln(\delta/\delta_0)$ 를 몇 가지 ω 값에 대해 시간의 함수를 나타낸 것이다. 위의 값들과 문헌[5]에 나타난 열역학적 data들을 참조하여 정한 값들을 본 연구에서는 사용하였는데 그에 대한 data들이 Table 1에 정리되어 있다.

3-2. 용질이 함유된 용융액에서의 응고

용질이 함유된 용융액의 경우는 Fig. 2와 같이 초기에 평평한 계면에 섭동이 주어졌을 때 순물질에서와 같은 방법으로 문제를 풀게 되는데 단지 농도조건이 더 들어가게 된다. 즉 T_M, T_S 및 C 를 다음의 형태로 가정하면

$$\begin{aligned} T_M(x, z, t) &= T_{M0}(x, z) + \delta(t)T_{M1}(x, z) \\ T_S(x, z, t) &= T_{S0}(x, z) + \delta(t)T_{S1}(x, z) \\ C(x, z, t) &= C_0(x, z) + \delta(t)C_1(x, z) \end{aligned}$$

지배방정식과 경계조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \nabla^2 T_{M0} + \delta \nabla^2 T_{M1} &= 0 \\ \nabla^2 T_{S0} + \delta \nabla^2 T_{S1} &= 0 \\ \nabla^2 C_0 + \delta \nabla^2 C_1 &= 0 \\ \text{at } z = \alpha, T_L = \beta &\rightarrow T_{M0} = \beta, T_{M1} = 0 \\ \text{at } z = -\alpha, T_L = \gamma &\rightarrow T_{S0} = \gamma, T_{S1} = 0 \\ \text{at } z = h, C = 1 &\rightarrow C_0 = 1, C_1 = 0 \end{aligned}$$

용융액/결정 계면에서의 경계조건은 2절에서 언급했듯이 구성적 과냉각효과와 용질수지가 만족되어야 한다. $z = \delta(t) \cos \omega x$ 에서는

$$v_n = \frac{R}{St} \frac{\partial T_S}{\partial n} - \frac{1}{St} \frac{\partial T_M}{\partial n} \quad (16a)$$

$$T_\phi = 1 + \left(\frac{mC_\infty}{T_m}\right) C_\phi - \left(\frac{\Phi}{\lambda T_m}\right) \kappa \quad (16b)$$

$$(1-\kappa)v_n C = -\left(\frac{D_{CM}}{D_{TM}}\right) \frac{\partial C}{\partial n} \quad (16c)$$

으로 주어진다. 앞서와 같이 (16)의 $z = \delta(t) \cos \omega x$ 에서의 경계조건을 등가의 $z=0$ 에서의 경계조건으로 전환한 다음 정리하면 $O(1)$ 문제와 $O(\delta)$ 문제에 대한 $z=0$ 에서의 경계조건을 얻을 수 있다.

3-2-1. $O(1)$ 문제

위 문제의 $O(1)$ 문제에 대한 지배방정식은

$$\nabla^2 C_0 = 0 \quad (17a)$$

$$\nabla^2 T_{M0} = 0 \quad (17b)$$

$$\nabla^2 T_{S0} = 0 \quad (17c)$$

로 주어지고 $z=0$ 에서의 경계조건은 다음과 같다.

$$v_0 = \frac{R}{St} \frac{\partial T_{S0}}{\partial z} - \frac{1}{St} \frac{\partial T_{M0}}{\partial z} \quad (18a)$$

$$(1-\kappa)v_0 C_0 = -\left(\frac{D_{CM}}{D_{TM}}\right) \frac{\partial C_0}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (18b)$$

$$T_{M0} = 1 + \left(\frac{mC_\infty}{T_m}\right) C_0 \Big|_{z=0} \quad (18c)$$

$$T_{S0} = 1 + \left(\frac{mC_\infty}{T_m}\right) C_0 \Big|_{z=0} \quad (18d)$$

이제 T_{M0} , T_{S0} , C_0 를 $z = \alpha$, $z = -\alpha$ 에서의 경계조건을 감안하여 각각 다음과 같이 가정하고

$$T_{M0} = A_1(z - \alpha) + \beta$$

$$T_{S0} = A_2(z + \alpha) + \gamma$$

$$C_0 = A_3(z - \alpha) + 1$$

이것을 $z=0$ 에서의 경계조건(18b)-(18d)에 대입하여 정리하고 2차방정식을 풀면 A_1 , A_2 , A_3 를 각각 구할 수가 있어서 T_{M0} , T_{S0} , C_0 를 구하게 된다. 결과는 다음과 같다.

$$A_3 = \frac{\left(a_0^* + a_1^* - \frac{D_{CM}}{D_{TM}}\right) - \sqrt{\left(a_0^* + a_1^* - \frac{D_{CM}}{D_{TM}}\right)^2 - 4a_1^* a_0^*}}{2a_1^*}$$

$$A_1 = \frac{1}{\alpha} \left(\beta - 1 - \frac{mC_\infty}{T_m}\right) + \frac{mC_\infty}{T_m} A_3$$

$$A_2 = \frac{1}{\alpha} \left(1 - \gamma + \frac{mC_\infty}{T_m}\right) - \frac{mC_\infty}{T_m} A_3$$

여기서 $a_1^* = \frac{1-k}{St} \frac{mC_\infty}{T_m} (R+1)$, $a_0^* = \frac{1-k}{\alpha St} \left[R \left(1 - \gamma + \frac{mC_\infty}{T_m}\right) - \left(\beta - 1 - \frac{mC_\infty}{T_m}\right) \right]$ 이다. 한편 위의 결과를 (18a)에 대입하여 평균 경계면에 자라는 속도 v_0 를 구한다.

3-2-2. $O(\delta)$ 문제

$O(\delta)$ 문제에서는 지배방정식은 Laplace 방정식들이고 $z=0$ 에서의 경계조건은 영역 섭동법에 의해 다음과 같이 주어진다. 식 (16a)에서

$$\frac{\dot{\delta}}{\delta} \cos \omega x = \frac{R}{St} \left(\frac{\partial T_{S1}}{\partial z}\right) - \frac{1}{St} \left(\frac{\partial T_{M1}}{\partial z}\right) \quad (19a)$$

를 얻으며, (16c)에서

$$(1-k)v_0 \left(\cos \omega x \frac{\partial C_0}{\partial z} \Big|_0 + C_1 \Big|_0 \right) + (1-k) \frac{\dot{\delta}}{\delta} \cos \omega x C_0 = -\left(\frac{D_{CM}}{D_{TM}}\right) \left(\frac{\partial C_1}{\partial z}\right) \quad (19b)$$

를 얻으며 (16b)를 용융액상과 결정상에 적용하여

$$\cos \omega x \frac{\partial T_{M0}}{\partial z} + T_{M1} = \frac{mC_\infty}{T_m} \left(\cos \omega x \frac{\partial C_0}{\partial z} \Big|_0 + C_1 \right) - \frac{\Gamma}{\lambda T_m} \omega^2 \cos \omega x \quad (19c)$$

$$\cos \omega x \frac{\partial T_{S0}}{\partial z} + T_{S1} = \frac{mC_\infty}{T_m} \left(\cos \omega x \frac{\partial C_0}{\partial z} \Big|_0 + C_1 \right) - \frac{\Gamma}{\lambda T_m} \omega^2 \cos \omega x \quad (19d)$$

를 얻는다. T_{M1} , T_{S1} , C_1 을 각각 다음과 같이 가정하고

$$T_{M1} = B_1(z) \cos \omega x$$

$$T_{S1} = B_2(z) \cos \omega x$$

$$C_1 = B_3(z) \cos \omega x$$

$O(\delta)$ 문제의 지배방정식을 풀어서 이것을 경계조건 (19a)-(19d)에 대입함으로써 다음의 결과를 얻을 수 있다.

$$\frac{\dot{\delta}}{\delta} = \alpha^* + \beta^* \frac{\gamma^* - \alpha^*}{\beta^* - \theta^*} \quad (20)$$

여기서

$$\alpha^* = \frac{R}{St} \omega \frac{(1 + e^{-2\omega\alpha})}{(1 - e^{-2\omega\alpha})} \left(\frac{mC_\infty}{T_m} A_3 - A_2 - \frac{\Phi}{\lambda T_m} \omega^2 \right)$$

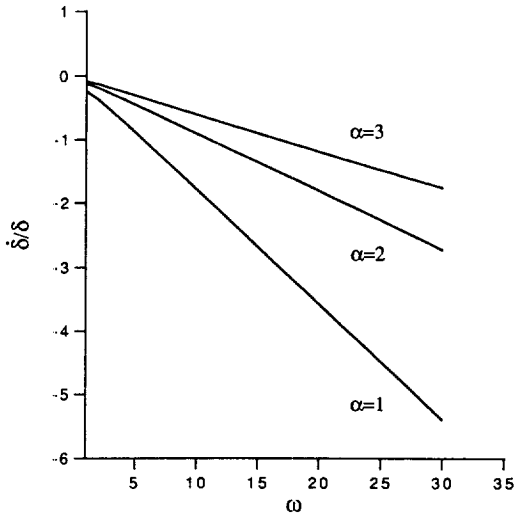


Fig. 5. The effect of aspect ratio of adiabatic zone on the decaying rate of disturbance, $\dot{\delta}/\delta$, in the case of growth from melt with solute.

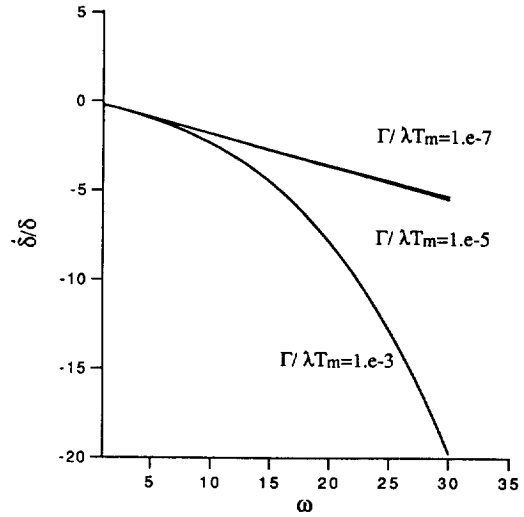


Fig. 6. The effect of the Gibbs-Thomson coefficient on the decaying rate of disturbance, $\dot{\delta}/\delta$, in the case of growth from melt with solute.

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{St} \omega \frac{(1+e^{2\alpha})}{(1-e^{2\alpha})} \left(\frac{mC_\infty}{T_m} A_3 - A_1 - \frac{\Phi}{\lambda T_m} \omega^2 \right) \\
 \beta^* = & \frac{R}{St} \omega (1+e^{-2\alpha}) \frac{\frac{mC_\infty}{T_m} (1-e^{2\alpha})}{1-e^{-2\alpha}} \\
 & - \frac{1}{St} \omega (1+e^{2\alpha}) \frac{mC_\infty}{T_m} \\
 \gamma^* = & \frac{\left(\frac{R}{St} A_2 - \frac{1}{St} A_1 \right) A_3}{\alpha A_3 - 1} \\
 \theta^* = & \frac{\left(\frac{R}{St} A_2 - \frac{1}{St} A_1 \right) (1-e^{2\alpha})}{\alpha A_3 - 1} \\
 & + \frac{\omega(1+e^{2\alpha})}{(1-k)(\alpha A_3 - 1)} \left(\frac{D_{CM}}{D_{TM}} \right)
 \end{aligned}$$

이고 A1, A2, A3는 O(1) 문제에서 구한 값으로 각각

$$A_1 = \frac{\partial T_{M0}}{\partial z}, \quad A_2 = \frac{\partial T_{S0}}{\partial z}, \quad A_3 = \frac{\partial T_{C0}}{\partial z}$$

을 $z=0$ 에서 구한 값이다. Fig. 5는 위의 식에서 구한 $\dot{\delta}/\delta$ 를 α 와 ω 의 함수로 나타낸 것이다. Adiabatic zone의 길이가 너비에 비해 길어지면 온도구배가 감소하므로 안정화하려는 driving force가 작아지므로 그림에서 볼 수 있는 것처럼 α 값이 클수록, 즉 종횡비가 커질수록 초기의 외란이 안정화되기는 어렵지만 결과적으로 모두

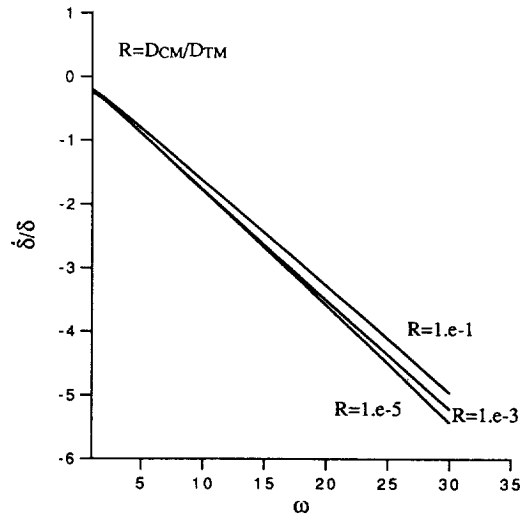


Fig. 7. The effect of the D_{CM}/D_{TM} on the decaying rate of disturbance, $\dot{\delta}/\delta$, in the case of growth from melt with solute.

안정화된다는 것을 볼 수 있다. 또한 일반적인 안정된 계에서의 거동과 같이 높은 파수의 외란이 먼저 안정화될을 알 수 있다. Fig. 6은 $\Gamma/\lambda T_m$ 값에 따른 변화를 알아보았다. Γ 는 Gibbs-Thomson계수로 표면장력을 내포하고 있으므로 $\Gamma/\lambda T_m$ 값이 크면 표면장력이 크다는 것을 의미하기 때문에 $\Gamma/\lambda T_m$ 값이 커질수록 더 빨리 안정화되는 것을 알 수 있다. Fig. 7은 D_{CM}/D_{TM} 값이 1.e-

5, 1.e-3, 1.e1일 때 δ/δ 를 그래프로 나타낸 것으로 D_{CM}/D_{TM} 값에는 거의 상관없이 어떤 주파수에서도 시간이 지남에 따라 응고 초기에 주어진 외란이 안정화된다는 것을 알 수 있다.

앞서 서론에서 언급한 것처럼 본 연구의 결과는 연속식 방향적 응고 공정에서의 평평한 경계면이 변형되어 나타나는 미세구조의 안정성에도 작용할 수 있다. 이 결론은 Mullins와 Sekerka[1]의 선형 안정성 해석 결과와도 일치한다. Mullins와 Sekerka에 의하면 파수가 매우 큰 경우($\omega \rightarrow \infty$) 평평한 경계면은 선형적으로 안정함을 보였는데, 섭동의 몇 개 주기에 해당하는 길이를 특성 길이 척도로 잡으면 $l_c \rightarrow 0$ 의 경우에 해당하기 때문이다.

4. 경계적분법에 의한 해석

앞의 2절에서 보았던 것처럼 이 문제의 지배방정식은 Laplace 방정식이다. 따라서 Laplace 방정식을 적분방정식으로 변환하여 해를 구하고자 한다. 미분방정식을 적분방정식으로 전환시키는 Green 정리의 제 2형태는 다음과 같다.

$$\int_{\Omega} (u \nabla^2 v - v \nabla^2 u) dV = \int_{\partial \Omega} \left(u \frac{\partial v}{\partial n} - v \frac{\partial u}{\partial n} \right) dS$$

위 식에서 u 를 우리가 구하고자 하는 변수로 v 를 Green 함수로 대체하여 경계적분방정식의 형태로 만들면

$$\beta u(x) = \int_{\partial \Omega} \left(G \frac{\partial u}{\partial n} - u \frac{\partial G}{\partial n} \right) dS_{\xi} \tag{21}$$

$$G = -\ln|x-\xi| = -\ln r(x, \xi) \quad \text{for 2D}$$

$$\beta = \text{angle} \quad \text{for 2D}$$

(21)을 2-D 문제에 대해서 정리하면 다음과 같다.

$$\beta u(x) = \int_{\partial \Omega} \left(G \frac{\partial u}{\partial n} - u \frac{\partial G}{\partial n} \right) dS_{\xi}$$

$$= - \int_{\partial \Omega} \left(\frac{\partial u}{\partial n} \right) \ln r dS_{\xi} + p \int_{\partial \Omega} u d\theta$$

위 식에서 $\theta(x, \xi)$ 는 Fig. 8a에서 보인 것같이 x 에서의 cut와 벡터 $(\xi-x)$ 사이의 각도이고 p 는 principal value를 뜻한다. 위의 식은

$$p \int_{\partial \Omega} u d\theta = \beta u(x) - p \int_{\partial \Omega} \theta du$$

위의 관계에 의하여 다음과 같이 정리될 수 있다.

$$p \int_{\partial \Omega} \theta du + \int_{\partial \Omega} \left(\frac{\partial u}{\partial n} \right) \ln r dS = 0$$

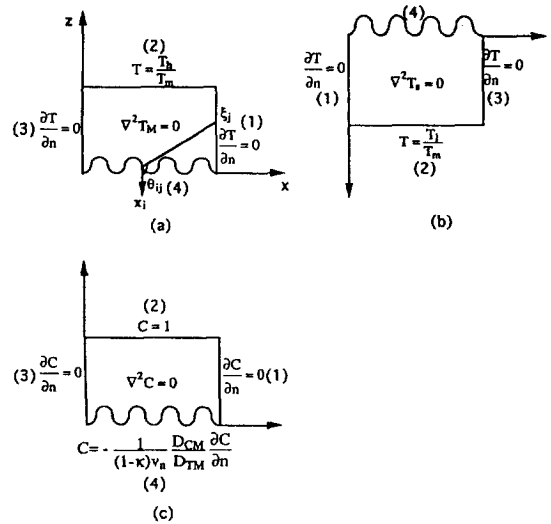


Fig. 8. Schematic diagrams for the boundary integral method.

위 식을 좀더 자세히 써보면 (22)와 같다.

$$p \int_{\partial \Omega} \theta(x, \xi) du(\xi) + \int_{\partial \Omega} \left[\frac{\partial u}{\partial n}(\xi) \right] [\ln r(x, \xi)] dS_{\xi} = 0 \tag{22}$$

본 문제에서는 두 개의 영역을 동시에 다루어야 하기 때문에 (22)식의 $\partial u/\partial n$ 의 의미에 대해서 분명히 하여야 혼동을 피할 수 있다. $\partial u/\partial n$ 항은 우리가 관심을 갖는 영역의 경계면에서 밖으로 향하는 법선방향으로의 미분을 뜻함에 유의해야 한다. 이제 $w \equiv \partial u/\partial n$ 으로 정의하고 주어진 적분방정식의 수치해를 구하기 위해서 차분화하면 다음과 같은 형태의 선형방정식계를 얻을 수 있다.

$$Bu + Aw = 0 \tag{23}$$

2차원 영역에서의 Laplace 방정식에 대한 경계적분 수치해법은 잘 정립되어 있으며 문헌에 잘 나타나 있으므로 여기서는 생략하기로 한다[6, 7].

4-1. 순수한 용융액에서의 응고 공정

순수한 용융액에서의 응고 공정에 대한 해석은 일단 계면의 모양이 정해져 있다고 가정하여 용융액 계면에서의 각 상에 대한 열속을 구한 다음 앞의 (6)식에 의해 계면의 이동속도를 구해 새로운 계면위치를 정하는 방법으로 해결한다.

먼저 앞절에서 유도한 식을 용융액 영역에 적용하면 다음과 같은 형태의 matrix equation을 구할 수 있다.

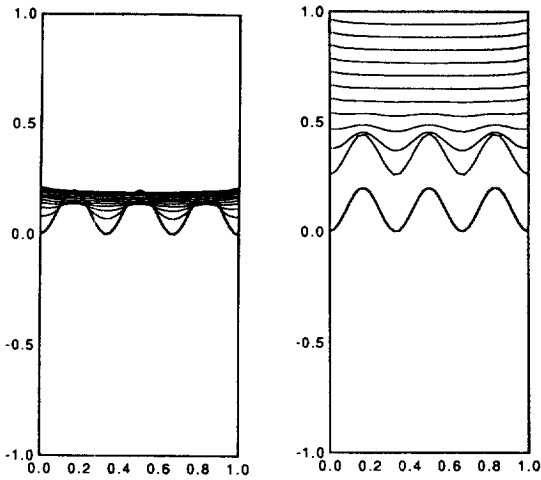


Fig. 9. Time evolution of the interface in the case of solidification from pure melt($\omega=6\pi$).

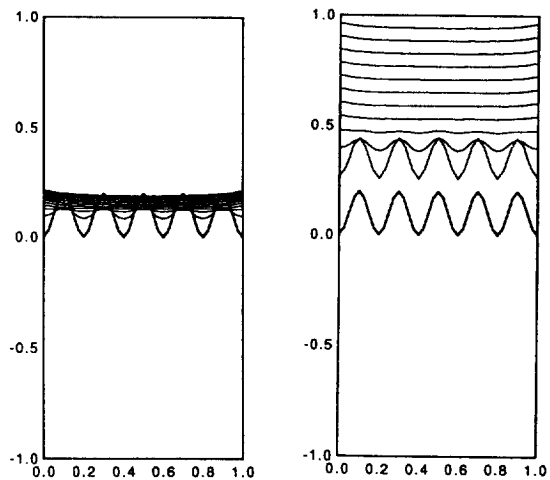


Fig. 10. Time evolution of the interface in the case of solidification from pure melt ($\omega=10\pi$).

$$BT+AS=0 \left(T_j = T_{Mj}, S = \frac{\partial T_M}{\partial \bar{n}} \Big|_{x_j} = - \frac{\partial T_M}{\partial n} \Big|_{x_j} \right)$$

용융액 경계선을 n개의 미소구간으로 나눈 경우를 생각하면 B와 A는 $n \times n$ matrix들이고, T와 S는 n개의 성분을 가진 vector들이다. T와 S vector들을 Fig. 8a 보인 것과 같은 경계의 4부분에 대해 나누어 생각하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$[B_1|B_2|B_3|B_4] \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2^* \\ T_3 \\ T_4^* \end{bmatrix} = - [A_1|A_2|A_3|A_4] \begin{bmatrix} S_1^* \\ S_2 \\ S_3^* \\ S_4^* \end{bmatrix} \quad (24)$$

$T_2^*, T_4^*, S_1^*, S_3^*$ 는 경계조건에 의해 알려진 값들의 vector들이고 T_1, T_3, S_2, S_4 는 미지수에 대한 vector들이다. 식 (24)를 정리하면

$$[B_1|A_2|B_3|A_4] \begin{bmatrix} T_1 \\ S_2 \\ T_3 \\ S_4 \end{bmatrix} = - [A_1|B_2|A_3|B_4] \begin{bmatrix} S_1^* \\ T_2^* \\ S_3^* \\ T_4^* \end{bmatrix} \quad (25)$$

(25)과 같이 $Cx=d$ 의 형태로 고칠 수가 있고 x는 Gaussian elimination에 의해 쉽게 구할 수가 있으므로, T_1, T_3, S_2, S_4 값을 알게 된다. 여기서 가장 중요한 변수 vector는 S_4 vector로서 용융액/결정 경계면에서의 $\partial T_M / \partial \bar{n} = -\partial T_M / \partial n$ 값들을 주게 된다. 또한 Fig. 8b의 결정영역에 대해서도 용융액 영역과 같은 방법에 의해 용융액/결정 계면에서의 $\partial T_S / \partial n$ 값들을 얻게 된다. 이제 2절에서 다루었던듯이 경계면이 자라는 속도는

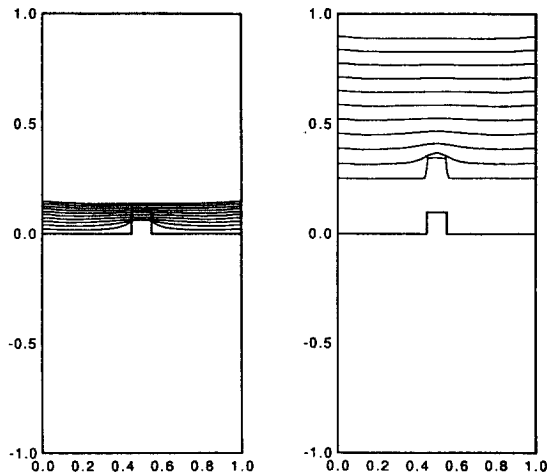


Fig. 11. Time evolution of the interface in the case of solidification from pure melt with initial step-like perturbation.

$$v_n = \frac{R}{St} \frac{\partial T_S}{\partial n} + \frac{1}{St} \frac{\partial T_M}{\partial \bar{n}}$$

에 의해 계산할 수 있으므로 시간 간격 Δt 후의 새로운 계면의 위치를 정할 수 있다. Fig. 9a는 초기의 경계면 형태가 $0.1(1 - \cos 6\pi x)$ 와 같이 주어졌을 때 얻은 수치해석의 결과이다. 앞의 선형 안정성 해석에서 예상했듯이 점점 안정된 형태로 자라서 평평해지는 것을 볼 수가 있다. Fig. 9b는 a의 모양을 좀더 확실히 보기 위해 간격을 두고 결과를 그린 것으로 실제 계면의 위치를 나타내는 것은 아니다. Fig. 10a와 Fig. 10b 초기형태가

0.1(1-cos 10πx)로 주어진 경우의 시간에 따른 경계면의 형태변화를 보인 것이다. Fig. 11a, Fig. 11b는 경계면에 계단모양의 외란이 있는 경우이고 Fig. 12a, Fig. 12b는 버섯모양의 외란이 주어진 경우인데 2경우 모두 안정해짐을 볼 수 있다. 위의 결과들로부터 초기외란이 어느 정도 큰 경우에도 순수한 용융액으로부터의 회분식 방향적 응고 공정은 안정함을 알 수 있다.

4-2. 용질이 함유된 용융액에서의 응고 공정

앞의 순수한 용융액 경우에는 용융액 영역과 결정 영역의 온도에 대해서 각각 경계적분을 하고 경계면에서의 성장속도를 구했는데 용질이 포함된 용융액에서 응고가 일어나는 경우 온도에 대해서 뿐만 아니라 농도에 대해서도 경계적분을 수행해야 하며 온도와 농도가 서로 경계조건을 통해 서로 연결되어 있으므로 다른 algorithm이 필요하게 된다. 우선 물질전달식에 대한 경계적분법을 생각하자. Fig. 8c의 용융액 영역에 계면의 형태와 이동속도가 알려져 있다는 가정하에서는 2절에서 고찰한 물질전달의 지배방정식과 경계조건을 적용하면 다음과 같은 global matrix 방정식을 구성하게 된다.

$$BC+AD=0 \left(D_j = \frac{\partial C}{\partial \hat{n}} \Big|_{x_j} = - \frac{\partial C}{\partial n} \Big|_{x_j} \right)$$

$$[B_1|B_2|B_3|B_4] \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2^* \\ C_3 \\ C_4^* \end{bmatrix} = - [A_1|A_2|A_3|A_4] \begin{bmatrix} D_1^* \\ D_2 \\ D_3^* \\ \frac{1}{(1-k)v_n} D_4 \end{bmatrix} \quad (26)$$

한편 용융액/결정 계면[(4) 부분]에서는

$$(1-k)v_n C = - \left(\frac{D_{CM}}{D_{TM}} \right) \frac{\partial C}{\partial n}$$

이고 $D = \frac{\partial C}{\partial \hat{n}}$ 이므로

$$(1-k)v_n C_4 = \left(\frac{D_{CM}}{D_{TM}} \right) D_4 \quad (27)$$

이다. 따라서 (27)을 D_4 를 소거하여 정리하면

$$[B_1|A_2|B_3|B_4 + \left(\frac{D_{TM}}{D_{CM}} \right) (1-k)v_n A_4] \begin{bmatrix} C_1 \\ D_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix} = - [A_1|B_2|A_3] \begin{bmatrix} D_1^* \\ C_2^* \\ D_3^* \end{bmatrix}$$

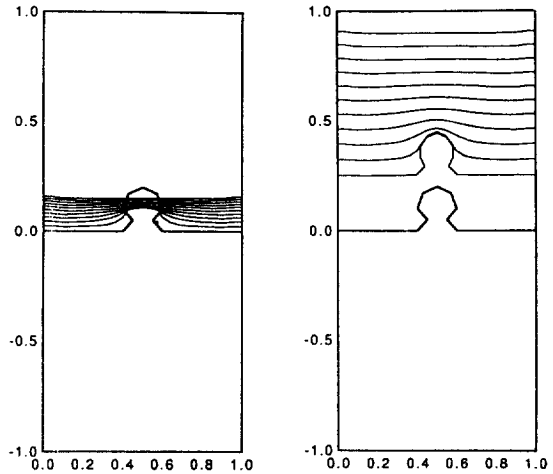


Fig. 12. Time evolution of the interface in the case of solidification from pure melt with initial mushroom-like perturbation.

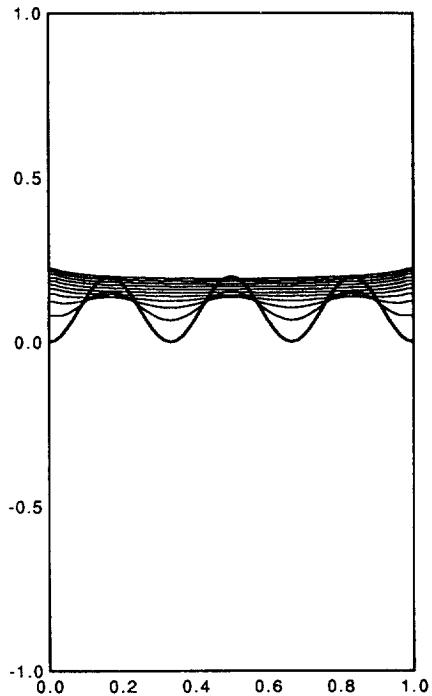


Fig. 13. Time evolution of the interface in the case of solidification from melt with solute(ω=6π).

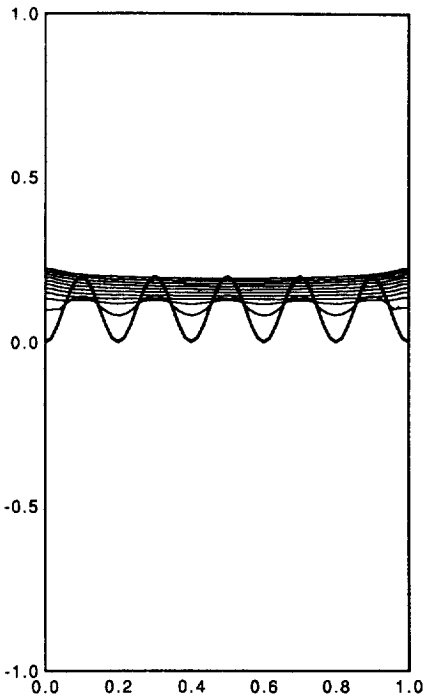


Fig. 14. Time evolution of the interface in the case of solidification from melt with solute($\omega=10\pi$).

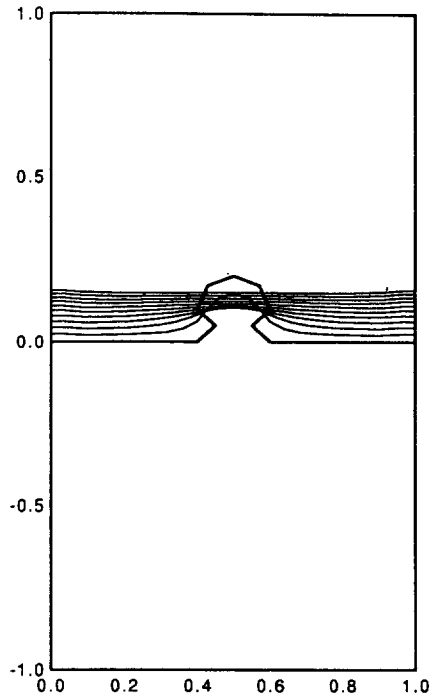


Fig. 16. Time evolution of the interface in the case of solidification from melt with solute when there is an initial mushroom-like perturbation.

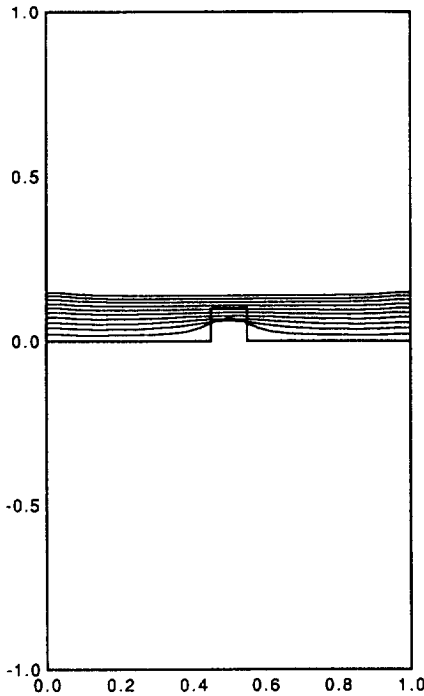


Fig. 15. Time evolution of the interface in the case of solidification from melt with solute when there is an initial step-like perturbation.

이고 이 식을 풀어서 C_4 를 구한 후 (27)에 의해 $D_4 = (\partial C / \partial \hat{n})_4$ 를 구한다. 전체적인 algorithm을 살펴보면, 우선 $t=0$ 에서 용융액/결정 경계면에서의 농도 C_0 를 가정하고 (16b)에 의해 T_0 를 구한 후 경계적분법에 의해 $\partial T_s / \partial n$, $\partial T_m / \partial n$ 을 구한다. 이를 (16a)에 적용하여 v_n 을 계산하여 경계면을 법선방향으로 이동하고 (16c)의 경계조건을 이동하여 농도에 대한 경계적분법을 수행하면 $t + \Delta t$ 에서의 용융액/결정 경계면의 C_0 , $\partial C / \partial n|_0$ 를 구할 수 있고 이를 수렴시켜 나가는 방법을 취하였다.

이러한 방법으로 수치해석해를 구한 결과 Fig. 13은 경계면이 $0.1(1 - \cos 6\pi x)$ 로 주어진 경우, 즉 경계면에 외란이 $0.1(1 - \cos 6\pi x)$ 로 주어진 경우로 앞의 선형 안정성 해석에서 예측했던 것처럼 안정해지는 모습을 볼 수 있다. Fig. 14는 경계면이 $0.1(1 - \cos 10\pi x)$ 의 형태인데 이 경우도 안정화되는 것을 알 수 있고, Fig. 15는 경계면에 계단모양의 외란이 Fig. 16은 버섯모양의 외란이 주어진 경우인데 모두 같은 결과를 보여주고 있다. 다시말해서 불순물이 포함된 경우에도 파수에 관계없이 응고시 안정화되는 것을 알 수 있다.

5. 토 의

본 연구에서는 비교적 해석이 용이한 방향적 응고 공정 중의 하나인 vertical Bridgman-Stockbarger 방법의 회분식 공정에 대해 응고계면의 형태학적 안정성을 해석해 보았다.

문제의 해석을 위해서 영역 섭동법을 이용하여 선형 안정성 해석을 하였으며, 경계적분법을 사용하여 수치 해석해를 구하였다. 먼저 선형 안정성 결과는 순수한 용융액의 경우와 용질이 포함된 용융액의 경우 모두에 대해 평평한 응고계면에 주어진 어떠한 미소외란도 시간이 지남에 따라 지수적으로 그 크기가 감소하여 소멸하는 것으로 나타났으며, 경계적분법을 이용한 수치 해석 결과는 이 결론이 초기외란의 크기가 상당히 큰 경우까지도 확장되는 것으로 나타났다.

그리고 응고 공정 중의 또 다른 대표적인 공정인 Czochralski 공정에서의 용융액/결정 경계면 형태에 관한 연구는 많이 이루어져 왔는데 대부분이 거시적인 경계면 형태 결정에 주안점들이 주어졌다. Czochralski 공정의 거시적인 경계면 형태 결정 문제는 본 연구에서 다른 문제와 경계조건들이 상이하므로 본 연구의 결과와 큰 관계는 없으나 미세구조를 일으키는 매우 작은 외란의 경우(외란의 길이 척도가 crystal 반경에 비해 무척 작을 때)는 국부적으로 보았을 때 본 문제에서 다른 조건과 크게 다를 것이 없다. 왜냐하면 용융액 부분의 온도가 높고 결정 부분의 온도가 낮으며 결정의 회전 때문에 용융액의 유동도 대체로 경계면과 평행인 방향으로 일어나고 경계면주위에서 농도구배는 경계면과 직각에 가까울 것이므로 $u \cdot \nabla C$ 의 영향을 크게 받지 않기 때문

이다. 따라서 미소외란에 대해 경계면은 안정할 것으로 기대되나 이에 대해서는 보다 철저한 해석결과가 있어야 정확한 결론을 내릴 수 있을 것이다.

감 사

본 논문은 산업과학기술연구소에서 지원한 연구비로 수행된 연구의 결과를 바탕으로 작성한 것입니다. 연구비를 지원해 주신 산업과학기술연구소에 깊은 감사로 드립니다.

참고문헌

1. Mullins, W. W. and Sekerka, R. F.: *J. Appl. Phys.*, **35**, 444(1964).
2. Muller-Krumbhaar, H.: "Morphology of Crystals", Sunagawa, I. Ed., Terra Sci. Pub., Tokyo, 613(1989).
3. Strain, J.: *J. Comput. Phys.*, **85**, 342(1989).
4. Woodruff, D. P.: "The Solid-Liquid Interface", Cambridge University Press(1973).
5. Ungar, L. H. and Brown, R. A.: *Phys. Review B*, **29**, 1367(1984).
6. Oh, H. J., Rhee, S. W. and Kang, I. S.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1714(1992).
7. Kang, I. S. and Leal, L. G.: *J. Comput. Phys.*, **102**, 78(1992).