

本計畫之目的在於建立高效能的相場計算模式與可視化實驗的系統，期待藉由數值模擬與實驗並行的方式，有效地分析固化過程中的型態與偏析的發展，這將對合金固化現象有進一步的了解，並找出控制的對策。對生物冷凍系統，也可提供有用的資訊。

首先我們分兩個部分，來簡述此計畫的背景與目的，第一部分是簡介目前用電腦模擬固化行為所使用的方法，與我們使用相場模式的理由與發展構想。第二部分則是可視化實驗的背景與目的。

### 固化程序模擬

運用電腦數值模擬合金固化過程，遇到最大的挑戰便在於界面的複雜度與界面處須滿足特有的方程關係（假設固、液相熱容相等）：

$$T_i = T_{mA} \left( 1 + \kappa \frac{\sigma}{L} \right) + mc_L - \frac{V_n}{\mu} \quad (\text{Gibbs-Thomson}) \quad (1)$$

$$c_L(1-k)V_n = -D\partial_n c_L \quad (\text{mass conservation}) \quad (2)$$

$$LV_n = c_p(\alpha_s \partial_n T|_s - \alpha_L \partial_n T|_L) \quad (\text{heat conservation}) \quad (3)$$

其中  $T_i$  為界面溫度， $T_{mA}$  為純物質的熔點， $\kappa$  為界面平均曲率， $\sigma$  為界面能， $L$  為固化潛熱， $m$  是相圖上的液相溫度濃度線的斜率， $c_L$  為溶質濃度， $V_n$  為界面移動速度， $C_p$  為熱容、 $\alpha$  為熱擴散係數， $n$  代表界面法線方向。而溶質在固相液相濃度比為一偏析係數  $k$ 。而不同的相分別滿足各自的溫度、濃度、運動方程式。一般而言，利用數值模擬技術處理此種涉及相變化與自由邊界的系統問題時主要有 3 種方法：**界面追蹤法 (Front-Tracking Method)**、**等位函數法 (Level-Set Method)**，最後一個方法，也是本計畫所用的方法是**相場模式法 (Phase-Field Method)**，而本計畫選擇相場模式的原因和其簡介如下

### 相場模式法 (Phase-Field Method)

這是本計畫中我們所選用的方法。最早為了處理界面形狀複雜的凝固問題，Langer、Fix、以及 Collins 與 Levin 在 80 年代中期，受 Halperin 等人在處理臨界現象時所使用的連續模型啟發，而將這種觀念使用在非臨界的固液問題上，而提出了相場模式(phase field model)理論，可有效的以單一區塊來解決雙相複雜界面系統問題。此法引入了一相變數 的概念，將固相及液相分別定義為二不同常數；界於二個常數之間存在著一具厚度的界面則為數值上假設的固液共存區 (diffusive interface region)，在這區間是一連續平滑函數，連接著兩相不同常數的值，不同的相場模式於相變數的定義可不一樣，圖二為一兩相系統中定義相變數的一個例子。Langer 在他的文中即有提到，相場模式法這種單一區塊的處理方式可以避免傳統固化問題追蹤界面(front-tracking)的困擾。起初此法所處理的問題只侷限在溫度和相場之間的關係，這關係可藉著自由能(free energy)或熵(entropy)與能量的關係，再由自由能最低或熵增大即可導出。而後 Beckermann[10]利用體積平均的概念，同樣地導出與非平衡熱力學相同的相場方程式。這個數學模式的優點是可以藉由修改自由能或熵函數來加入異方向性之類的動力學探討。加入了異方向性性質之後，相場模式即可以應用在晶體成長的領域。Kobayashi 是第一個成功模擬晶體在過冷環境下所造成的界面崩潰現象，而有細胞狀晶體或是樹枝狀晶體生成。除了相變數與溫度的交互關係之外，也開始有人討論摻雜溶質所造

成的過冷對界面產生的崩潰效應。Wheeler、Boettinger、及 McFadden(WBM)首先對於摻雜溶質的系統以類似相變數和溫度之間關係，推導出非恆溫的合金相場模式。而 Provatas 等人在 2003 年也成功地引入了異方向性的參數模擬出海藻結構的單向固化。我們也利用了 WBM 模式，配合適應性網格，首次做出廣大邊界的非恆溫的枝晶生長即對流對之晶生長的影響。

儘管 Phase-Field Method 在模擬固化行為上面顯現出驚人的能力與潛力，但仍有許多問題待克服。其一便是計算上面的限制所導致無法將模擬結果量化的問題：真實物理世界相與相之間的界面厚度約為  $10^{-10}$  公尺等級，但是我們所要模擬的系統往往遠遠大於這個尺度，甚至來到  $10^{-3}$  公尺的範圍，如何同時兼顧微觀上的物理現象與巨觀上的整體表現是在近幾年的研究的一個困難的課題。這個界面厚度之限制引伸出許多研究的方向。

舉個長寬各為  $10^{-3}$  公尺的系統為例，如果要模擬真實世界的界面厚度等級（約  $10^{-10}$  公尺），因最小網格需小於界面厚度以獲得計算穩定，則所需計算網格數（uniform mesh）達到  $10^{14}$  之多！即使使用了適應性網格其計算量仍然是相當巨大，所以早期的相場模擬研究皆有只能提供定性的結果。如何用更厚的界面厚度來取代真實物理的界面厚度而又取得正確、量化的結果就變成研究者要克服的問題。Karma 與 Rappel 首先在 1996 年提出了解決方法，但僅限於純物質[19, 20]，而之後 Karma 在 2001 年更針對雙成分稀薄合金溶液提出量化模擬的方法[21]，他們的方法有別於之前的“sharp-interface”分析，被廣泛地稱之為“thin-interface analyses”。因為他們的成果，使得在模擬中所選用的界面厚度可以遠大於毛細長度的等級而達到略小於真實微結構（microstructure）尺度的程度（約  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  公尺），卻一樣可以達到 sharp-interface 的結果。意即藉由 Karma 等人的努力「一個在數值上面大於真實厚度百倍千倍的界面，在模擬上可以逼近真實界面的結果」。同時，他們也考慮到界面厚度對於界面能的影響，提出了一個能夠完全消除動力學因素的相場參數。因為 Karma 等人的努力，再加上適應性網格的使用，使得相場模式法大大的提升了計算的效能與應用的範圍。

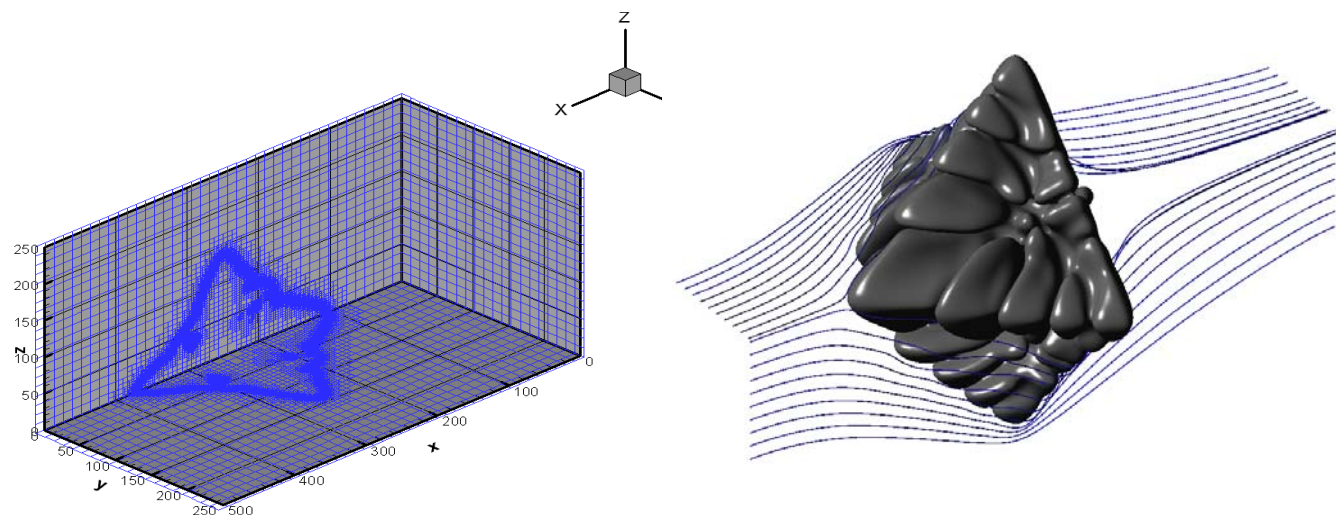
在本計畫中，我們實驗室在模擬固化行為所採用的方法即是相場模式法，其理由如下：

- a. 此法藉由相場變數的引入，技巧性地避免了在數學上面極難處理的界面條件方程式（此方程式即是著名的 Stefan Problem），在相場模式下，這些界面條件方程式皆被自動滿足，而且界面位置可以輕易地被決定。
- b. 此法可以有效地處理真實固化情況中界面在平衡過程中之複雜變化，例如兩固相區癒合的現象（coalescence），這是傳統界面追蹤法所無法模擬的。
- c. 此法具有熱力學理論的基礎性，不管是那一種方式所推導出的相場，其形式皆是一致的。因此不需要像等位函數法，在每一次運算過後仍需要考慮用數學方法修正，來維持距離函數或質量守恆等額外的處理。

### 三維相場模式的開發

現在二維下相場模式的模擬，有相當多人的投入，發展已經漸趨成熟，推展到三維適應網格是一條必然的道路，最近我們在開發三維的相場模式已經有了不錯的進展，三維的模擬是一個非常大的挑戰，原因不外忽是其計算的需求太

大，一個簡單三維的相場模擬，就需要  $10^7 \sim 10^9$  網格，而這裡就可以看出適應性網格的能力，適應性網格可以針對界面部分使用較細的網格，遠離界面處則用較粗的網格，因而大量的減少網格的使用，有效的提高計算效率，下圖就是目前三維下的網格圖，我們可以看出來，在界面附近，我們使用很細的網格來作計算，但在遠離界面區，因為不會影響到界面發展，故可以使用較大的網格。



圖六、三維 AMR(Adaptive Mesh Refinement) 網格及模擬結果

目前我們也有探討流動對於晶體生長的影響，而其模擬出來的結果如下圖，近年來我們也著力於模擬和實驗的比較，在實驗方面，已有人針對於對流的強度和晶型的發展做仔細的研究，其有對於尖端的長速和半徑都有仔細的測量，目前為止我們的模擬也和實驗上有一制性。我們相信在這個三維架構下，將來有更我可以探討應用的研究可以發展。

### 三維定量合金相場模擬

近幾年來本實驗的三維架構已經漸趨成熟，所以可以將我們之前在二維合金相場模擬的經驗，延伸到三維的計算，這對於冶金和晶體材料領域都有相當的幫助，可以讓我們更加了解晶體生長的機制，之後再進一步的我們可以討論流動對於晶體生長的影響，目前對於二維的合金加入流動，本實驗室已經有許多的發表，也在國際有很好的評價，相信將來以為基礎，三維的研究可以有更好的發展，而且流動對於三維晶體生長方面的研究也是非常缺乏的。

### 二維三維的相場模擬比較

二維和三維的相場模擬在模擬純物質的結果，目前已有許多的發表，但是兩方面的比較卻是相當的缺乏，我們可以從流體力學的角度去推測，因為在二維下流動的方向受到限制，所以流動的效應對於晶體生長會有較大的影響，從下面兩個圖的比較可以發現，在二維的流場在晶體的後方，因為流速較快，產生了渦流的現象，而相對的在三維的結果沒有看見這樣的效果，相關的結果我們已經在整理中，相信不久就可以發表在國際期刊裡，相同的這方面的研究也可以衍深至合金的理論中，而這方面更是沒有人研究過的，這將是一個很好的研究題材。

## 促限空間晶體生長

此外，當系統縮小到毛細尺度的情況下，其凝固現象是否依舊遵循傳統理論能解釋的範疇，這也是有趣的研究主題之一。在一般較大尺度之單向凝固過程中，溶質會因偏析而由固體中排出，進而在固液界面前形成濃度邊界層。此邊界層溶質濃度較高，容易發生組成過冷，進而發展成細胞或是樹枝狀的型態。過去有相當多的研究在探討此問題，包括了知名的古典理論如 Mullins-Sekerka 理論 Warren-Langer 理論都提供了關於界面不穩時之細胞狀結構波長的預測。但是當生長空間減小至比細胞波長相當，邊界環境足以影響晶體成長時，其物理現象則較少被探討。最近 Liu 等人發現若將空間侷限於大約四分之一的 M-S 波長時，固化速度會受到抑制(凝固點下降)，即意味著凝固溫度會受生長空間的影響。因此，我們也將開發相場模式對此類系統做進一步探討，並設計可視化實驗，探討合金單向固化時界面在侷限空間下發展的情形。此外，由於近年來細胞冷凍技術是個熱門且重要的課題，而細胞內的冷凍過程便是一個典型的促限空間凝固的問題，而凝固界面與邊界的潤濕條件，會影響到界面的穩定與型態發展。因此，我們應可將毛細管內壁改質後進行實驗，觀察其凝固界面與型態發展。最後更將實驗推展到生物冷凍常用的抗凍溶液，探討其在促限間下的凝固物理。量測接觸角和生長速度、溫度梯度等關係，進而和理論與模擬分析做比較。然而，促限空間的相場模擬多半是三維問題，也涉及對流影響，其模擬需龐大的運算量，需特別的規劃處理。

## 多晶的生長模擬

在多晶生長中，雜質容易聚集在晶界之中，即使晶界的雜質的濃度已經相當高，雜質依然會不斷的往晶界一動，這個現象首先是在1939年由Beck所發現，接下來有許多的學者不管是實驗上或理論上都有更進一步的研究，Cahn首先對此現象有較合理的解釋，當界面再移動的時候，因為晶體中濃度的不對稱，行成一個對雜質的拖曳力，促使雜質容易堆積在晶界中，1990年Cotell等人對鉍在多晶氧化鉻內的分佈有仔細的測量如下圖，但直到目前為止還沒有很完整的理論與模擬的研究，這應該是一個不錯的題目。

再另一方面光電產業中，多晶矽(poly-Si) 被廣泛地使用在製作太陽能電池的材料上，然而，由於多晶物質裡的晶界密度(grain boundary density) 將會影響太陽能電池的能量儲蓄的效率，當密度越高時越不利於能源的儲存。因此過多的晶界是不被期望的，如何藉由減少多晶塊材上的晶界分布來提升電池的效率也就成為了一個重要的課題。一般而言，控制晶體生長的環境藉以改良材料品質是最常使用的方式。根據 Fujiwara 等人所進行的矽晶粒競爭生長實驗，當過冷度很小時，生長出的多晶矽中，(111)晶向的矽晶占了大多數；然而在過冷度較大時，(100)晶向的矽晶則為多數。這其中，晶粒選擇的機制扮演了很重要的角色。根據 Fujiwara 等人的解釋，低過冷時晶粒選擇的機制主要取決於界面能效應；而在高過冷方面，根據 Atwater 等人的解釋，則由動力學效應主導，而這方面的模擬目前尚未有人做過。