

文章编号: 1000-582X(2012)12-051-06

细长坩埚内分离结晶过程中熔体流型的转变

彭 岚, 张 伟, 李 震

(重庆大学 a. 动力工程学院; b. 低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

摘 要: 在微重力条件下, 采用有限差分法对细长坩埚(无因次高径比 A 取 2) 内分离结晶生长 CdZnTe 晶体过程中的熔体热毛细对流进行了三维数值模拟。选取狭缝宽度 B 为 0.1、0.075 及 0.05, 考虑熔体顶部为固壁边界条件, 得到了分离结晶过程中熔体热毛细对流的速度和温度分布, 着重分析了熔体内部流型的转变过程。结果表明: 当 Marangoni 数较小时, 在下自由表面的表面张力作用下, 熔体内部会产生顺时针方向的流胞, 熔体的流动为稳态且流动较弱, 但随着 Ma 数的增大, 熔体的流动范围逐渐增大并且强度不断增强, 熔体内部温度的非线性分布逐渐加剧; 当 Marangoni 数超过某一临界值后, 熔体内部的流动将由稳态转变为非稳态。

关键词: 分离结晶; 流型; 细长坩埚; 临界 Marangoni 数; 数值模拟

中图分类号: TK124

文献标志码: A

Conversion of flow pattern in the slender crucible by detached solidification

PENG Lan, ZHANG Wei, LI Zhen

(a. College of Power Engineering; b. Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technologies and Systems of Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: When the top surface is non-slip solid and the ratio between height and radius of crucible equals 2, the finite-difference method is adopted to carry on three-dimensional numerical simulation on the thermocapillary convection in detached solidification under microgravity. The distributions of velocity and temperature in the melt are obtained as the width of gap in crucible is selected as 0.1, 0.075 and 0.05, respectively. The results show that when the Marangoni number is small, there is one steady toroidal roll cell near the lower free surface, and the flow of melt is steady and weak. With the increase of Marangoni number, the flow is expanded toward the inner part of melt gradually and the velocity of flow on the lower free surface increases. When the Marangoni number exceeds the critical value, the flow of melt becomes unstable.

Key words: detached solidification; flow pattern; slender crucible; critical Marangoni number; numerical simulation

CdZnTe 晶体是一种具有特别价值的功能材料, 其优异的材料性能可广泛用于安检、医学诊断、工业测量与控制 and 天体 X 射线望远镜等领域^[1-2]。结合 Bridgman 定向凝固法和传统 Czochralski 法优

点的分离结晶 Bridgman 法, 可以大大地提高生长晶体的质量。1997 年, Tao 等^[3] 在应用垂直 Bridgman 法生长 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 过程中采用补给熔体的方法减弱了 Zn 分离对晶体生长的影响。1998 年, Duffar

收稿日期: 2012-07-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51076173)

作者简介: 彭 岚 (1966-), 女, 重庆大学教授, 博士生导师, 主要从事非平衡热力学与节能技术研究,
(E-mail) penglan@cqu.edu.cn.

等^[4-5]在太空中通过分离结晶的方法获得了 GaSb 与 $Ga_{1-x}In_xSb$ 2 种晶体。1998 年, Wilcox 等^[6]的研究表明, 离心作用能够降低垂直 Bridgman 法生长过程中由于浮力驱动的对流与分离现象。2004 年, Fiederle 等^[7]研究表明在生长晶体的过程中, 分离结晶 Bridgman 法能够比传统 CZ 提拉法与 Bridgman 定向凝固法生长质量更高的晶体。2005 年, Volz 等^[8]研究表明 RMF 会对分离结晶过程中气液界面的形成产生重要影响, 为旋转磁场作用下生长晶体提供大量的理论依据。2007 年, Wang 等^[9]通过优化的垂直 Bridgman 法成功地生长出了具有良好电子性能的 $Hg_{0.89}Mn_{0.11}Te$ 单晶体, 而次年, Xiao 等^[10]采用垂直 Bridgman 方法生长了大尺寸单晶 $CdWO_4$ 。理论和实验研究表明, 分离结晶 Bridgman 法在晶体生长领域中得到了广泛的重视。

近几年, 学者们对晶体的分离生长有了进一步的研究, 2008 年, Babentsov 等^[11]的研究表明 Zn 的含量会影响采用 Bridgman 方法生长出晶体的电阻系数。同年, Stelian 等^[12]采用数值模拟的方法研究得到在 Bridgman 法生长晶体过程中熔体内部纵向的振荡对分离结晶的影响, 认为生长晶体过程中较高的生长速率会加剧熔体内部的振荡。熔体内组分的不同以及内部振荡会对分离结晶产生重要的影响, 为生长更高质量的单晶体提供相应的依据。2010 年, Petrosyan 等^[13]采用垂直 Bridgman 法生长了 LuAG:Ce 单晶体, 并从晶体中的掺杂水平、宏观缺陷等方面研究了 LuAG:Ce 单晶体的性质, 表明分离结晶能够获得高亮度的单晶体。2010 年, Houchens 等^[14]分别采用水平 Bridgman 法以及水平移动加热法 (HTHM) 生长了 $Ga_{1-x}In_xSb$ 晶体, 得出较低的生长速度能够使得晶体内部本身的缺陷减少, 同时水平移动加热法对晶体的生长更加有利。2011 年, Barvinschi 等^[15]则用数值模拟和实验的方法对二苯乙二铜生长过程的固液界面形状和温度分布进行了研究, 结果表明凸形的固液界面更加有利于晶体的分离生长。

综上所述, 关于分离结晶法的研究虽然很多, 但对于晶体生长过程中熔体内部的传热传质过程研究的并不多, 为了更好地了解新型分离结晶 Bridgman 法生长过程中内部温度场和速度场的变化, 文中采用有限差分法对细长坩埚内分离结晶生长晶体过程中熔体内部的热毛细对流进行了三维数值模拟, 着重分析流型的转变, 确定流型转变的临界条件, 探讨流动失稳的物理机制, 为采用分离结晶 Bridgman 法生长大尺寸、高质量的 CdZnTe 晶体提供理论依据。

1 物理模型

文中研究的物理模型如图 1 所示。其中, 熔体顶部为固壁, 晶体的半径为 r_i , 坩埚的内径为 r_o , 坩埚中熔体的高度为 h , 坩埚壁和结晶界面分别维持恒定温度 T_h 和 T_m ($T_h > T_m$), 由于坩埚壁与结晶界面存在着温度梯度, 因此在下部自由表面上的表面张力梯度的作用下, 在熔体内部会引发热毛细对流。为了对模型进行简化, 提出如下假设: 1) 熔体看作不可压缩牛顿流体, 熔体流动速度较低, 流动为层流; 2) 在下部自由表面上考虑热毛细力的作用, 其它固壁则满足无滑移的边界条件; 3) 顶部固壁与下自由表面均为绝热表面, 下自由表面看作平面并且在结晶过程中不变形; 4) 不考虑重力作用的影响; 5) 表面张力为温度的线性函数。

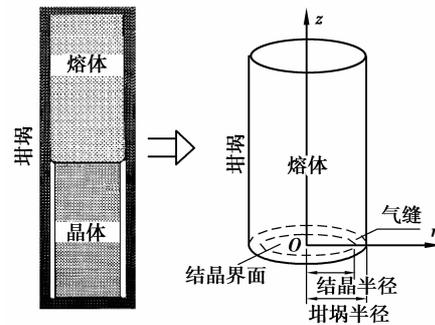


图 1 分离结晶 Bridgman 法的物理模型

2 数学模型

无因次化后的控制方程为

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \tau} + \mathbf{V} \cdot \nabla \mathbf{V} = -\nabla P + \nabla^2 \mathbf{V}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} + \mathbf{V} \cdot \nabla \Theta = \frac{1}{Pr} \nabla^2 \Theta, \quad (3)$$

其中: $\mathbf{V} = \mathbf{V} r_o / v$ 为无因次速度; $\tau = \tau v / r_o^2$ 为无因次时间; $P = Pr_o^2 / (\rho v^2)$ 为无因次压力; v 为流体动量扩散率; ρ 为密度; $\Theta = (T - T_m) / (T_h - T_m)$ 为无因次温度; $Pr = v / a$ 为普朗特数, a 为热扩散率。

无因次边界条件如下:

结晶界面 ($Z=0, 0 < R < R_i, 0 \leq \theta < 2\pi$):

$$V_r = V_z = V_\theta = 0, \Theta = 0, \quad (4)$$

坩埚内壁 ($R=1, 0 < Z < H, 0 \leq \theta < 2\pi$):

$$V_r = V_z = V_\theta = 0, \Theta = 1, \quad (5)$$

顶部固壁 ($Z=H, 0 < R < 1, 0 \leq \theta < 2\pi$):

$$V_r = V_z = V_\theta = 0, \frac{\partial \Theta}{\partial Z} = 0. \quad (6)$$

下自由表面 ($Z=0, R_i \leq R < 1, 0 \leq \theta < 2\pi$):

$$V_z = 0, \frac{\partial V_r}{\partial Z} = \frac{Ma}{B \cdot Pr} \frac{\partial \Theta}{\partial R}, \frac{\partial V_\theta}{\partial Z} = \frac{Ma}{B \cdot Pr} \frac{\partial \Theta}{R \partial \theta},$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial Z} = 0. \quad (7)$$

无因次初始条件 ($\tau=0$):

$$V_r = V_z = V_\theta = 0, \Theta = 0, \quad (8)$$

其中: $(R, Z) = (r, z)/r_0$ 为无因次尺度; $H = h/r_0$ 为无因次高度; $A = H/R$ 为无因次高径比; $B = (r_o - r_i)/r_0$ 为无因次狭缝宽度; $\gamma_T = -\partial\gamma/\partial T$ 为表面张力温度系数; $Ma = \gamma_T (T_h - T_m) (r_o - r_i) / (\mu\alpha)$ 为 Marangoni 数。碲锌碲 (CdZnTe) 熔体的物性参数和分离结晶系统的几何参数如表 1 所示。

表 1 CdZnTe 晶体的物性参数和 Bridgman 系统几何参数

参数	符号/单位	数值
表面张力温度系数	$\gamma_T / (\text{Nm}^{-1}\text{K}^{-1})$	0.14×10^{-3}
密度	$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	5.68×10^3
运动粘度	$\nu / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	4.16×10^{-7}
普朗特数	Pr	0.4
无因次高径比	A	2
无因次狭缝宽度	B	0.05, 0.075, 0.1

利用有限差分法对三维无量纲控制方程进行离散,其中对流项使用 QUICK 格式,扩散项使用中心差分法,压力-速度项修正采用 SIMPLE 方法。为了对网格的收敛性进行验证,在不同的网格数下对 $A=2, B=0.1, Ma=10^2$ 时进行了网格无关性验证,得出了某监视点 ($R=(R_o+R_i)/2, \theta=0, Z=0$) 处 r 方向速度的绝对值如表 2 所示。

表 2 $A=2$ 网格收敛性的检验

网格数	$50^r \times 40^z \times 55^\theta$	$50^r \times 50^z \times 55^\theta$	$50^r \times 60^z \times 55^\theta$
无因次速度	0.6562×10^{-1}	0.6465×10^{-1}	0.6495×10^{-1}
相对误差	1.48%		0.46%

3 数值模拟的结果

3.1 熔体内部热毛细对流流型的转变

图 2 所示为 $A=2, B=0.1$ 时, $Z=0.007H$ 截面和 $Z=0.117H$ 截面上的等温线分布情况,图 3 所示为中心竖直截面右半侧的等温线和等流函数线分

布情况。从图中可以看出,当 Ma 为 10^2 的时候,在下自由表面附近由于表面张力梯度的作用,熔体内部会产生 1 个顺时针的小流胞,热量的传递方式主要以导热为主,此时熔体内部的流动较弱,流胞的最大无因次流函数仅为 2.9673,中心竖直截面的等温线分布比较均匀, $Z=0.007H$ 截面和 $Z=0.117H$ 截面上的温度分布呈现同心圆分布,如图 2(a)、图 3(a)所示;当 Ma 数增大至 10^3 时,由于对流作用的影响加大,熔体内流动逐渐向坩埚内部扩展,流动范围不断扩大,流动的强度逐渐增强,中心竖直截面的等温线开始变形,如图 3(b)所示;当 Ma 数进一步增大,熔体内部流胞的流动范围进一步增大,逐渐扩大至顶部壁面附近,由于坩埚的限制,熔体内部的流胞开始分裂成为上、下 2 个流胞。中心竖直截面上的等温线会产生更严重的非线性变形,如图 3(c)所示。而此时, $Z=0.007H$ 截面和 $Z=0.117H$ 截面上的温度分布不再呈现同心圆分布,如图 2(c)所示;由于熔体内对流的影响进一步增大,当 Ma 数增大至 10^4 的时候,熔体内部的流动型态将变成非稳态流动,中心竖直截面上的等温线变形逐渐加剧,熔体内部的流动为非稳态流动,如图 2(d)、3(d)所示。图 4 给出了当 Ma 数为 10^4 时中心竖直截面上的等温线和等流函数线分布情况,从图中可以清晰的看出,此时,中心竖直截面上的温度分布呈现不规则分布,分布较为紊乱,而流场的分布也呈现不规则性,中心竖直截面左右两侧的最大流函数也不相同,此时熔体内部的流动是非稳态的热毛细对流。而对于不同 A 值与 B 值的情况下,分离结晶过程中熔体内部的流型演变基本相同。

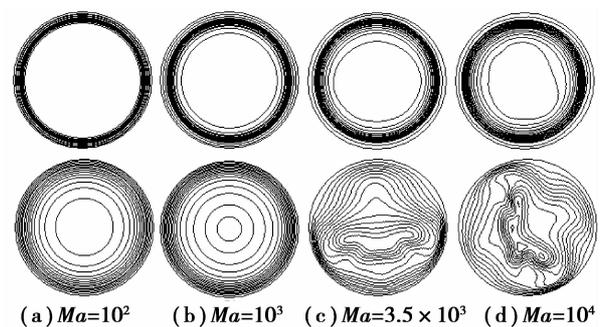


图 2 $A=2, B=0.1$ 时 $Z=0.007H$ 截面(上)和 $Z=0.117H$ 截面(下)的等温线分布

图 5 所示为 $A=2, B=0.1$ 时下自由表面处的速度和温度分布情况。从图中可以明显看出,当 Ma 数逐渐增大时,由于熔体内部对流作用不断加大,熔体内部下自由表面处的流动速度逐渐增加,温度的

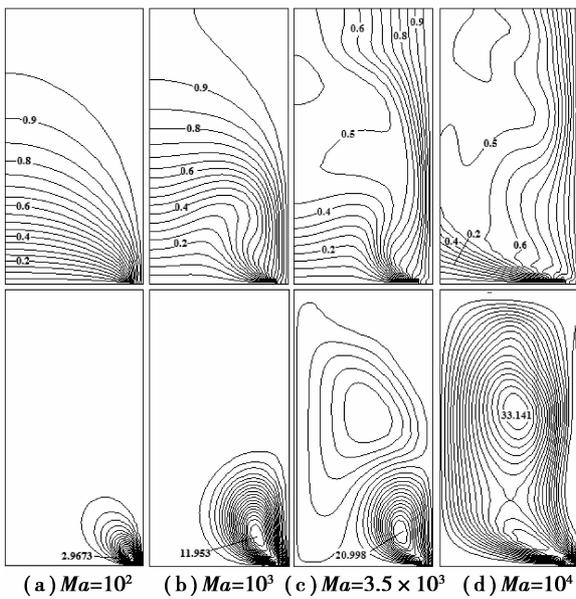


图 3 $A=2, B=0.1$ 时中心竖截面右半侧的等温线(上)和等流函数线(下)分布

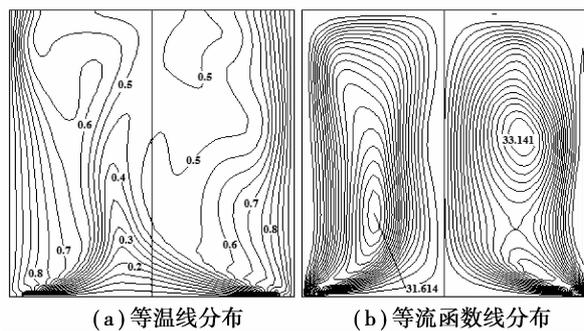


图 4 $A=2, B=0.1, Ma=10^4$ 时中心竖截面的等温线和等流函数线分布

非线性分布逐渐加剧。从温度分布图中可看出,下自由表面处的温度变化在与结晶界面接触的附近较为明显,并且随着 Ma 数的增大,温度梯度在结晶界面附近的变化也会逐渐增大。

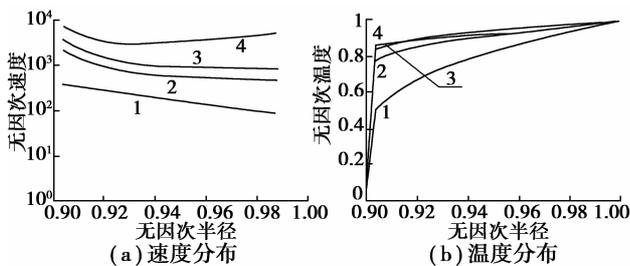


图 5 $A=2, B=0.1$ 时熔体下自由表面处的速度和温度分布情况

为了更直观地研究熔体内部的流动型态,在熔体内 $R=0.5$ 的位置,当 $A=2, B=0.1$ 时,通过数值模拟分析了当 Ma 数变化时熔体内部速度和温度分布的变化规律。当 Ma 数较小时,在 $R=0.5$ 处的速度比较小并且熔体内部流动强度较弱, $R=0.5$ 处的速度基本关于中心对称,熔体内部温度比较接近线性分布,此时熔体内部热量的传递方式主要以导热为主。但是当 Ma 数逐渐增大,由于对流作用的影响逐渐加大,熔体内部 $R=0.5$ 处的速度逐渐增大,速度分布关于中心的不对称性逐渐增强,由于固壁无滑移条件的限制,在结晶界面和熔体顶部固壁上的速度则下降为零。熔体内部中心区域温度变化逐渐增加,温度的非线性分布逐渐增强,如图 6 所示。而对应于不同的狭缝宽度 B ,其变化趋势基本相同。

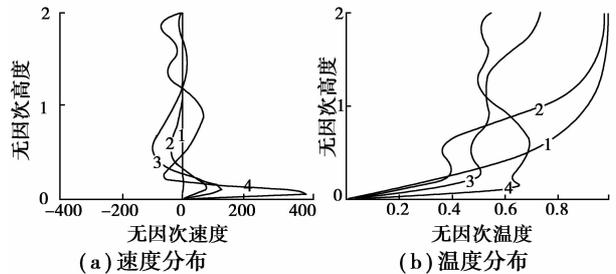


图 6 $A=2, B=0.1$ 时熔体内部 $R=0.5$ 处的速度和温度分布情况

图 7 则给出了不同的狭缝宽度对熔体下自由表面的影响,由图中速度和温度的分布情况可以看出,当 $A=2$ 时,随着狭缝宽度从 0.05 逐渐增加到 0.1 的时候,下部自由表面上的速度是逐渐减小的,而结晶界面与下自由表面处温度梯度的变化也会有所减小。

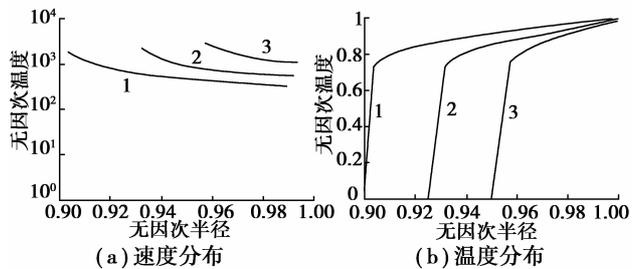


图 7 $A=2, Ma=10^3$ 时不同狭缝宽度熔体下自由表面处的速度和温度分布情况

3.2 熔体内部的非稳态热毛细流动

随着 Ma 数逐渐增大,当其值超过某一临界值时,熔体内部的流动将会失去其稳定性,由稳态流动转变成为非稳态的热毛细振荡对流,图 8 所示为 $A=2, B=0.1, Ma=4.0 \times 10^3$ 时某监视点处速度的振荡过程。图 9 所示为其 1 个周期内的熔体内部流型演变过程。关于流动失稳的物理机制可以这样理解:随着 Ma 数逐渐的增大,熔体内部下自由表面的温度梯度将会增大,下自由表面上的表面张力也会有所增加,使得熔体内部流胞流动范围逐渐增大,熔体内部的流动强度逐渐增强。在流胞流动的过程中,会从熔体内部中较大的流胞中分离出较小的流胞,一旦存在某种扰动并使得熔体内部的流速增大时,流胞会由于边界条件的影响,分离出较小的流胞相向运动并且部分相融合,从而会使得主体流动的流动阻力增加以及流动流程增长。而随着流胞流动逐渐增强又会使得熔体内部流动的粘滞阻力逐渐增大,从而流胞又会相互的收缩并朝着相反的方向进行流动,这时流体流动阻力又将会逐渐减小,由于在流动中存在着惯性作用,因而使得在流动中流速与阻力的变化之间存在着滞后,从而在结晶过程的熔体内形成了周期振荡的热毛细对流。

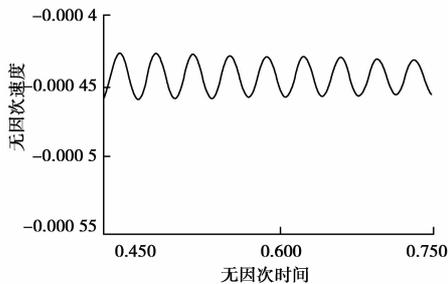


图 8 $A=2, B=0.1, Ma=4.0 \times 10^3$ 时监视点处速度的振荡

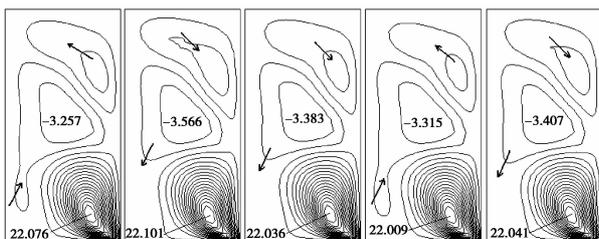


图 9 $A=2, B=0.1, Ma=4.0 \times 10^3$ 时 1 个周期内流型的演变过程

3.3 确定流动转变的临界 Ma 数

当 Ma 数超过某一临界值后,熔体内部的流动将由稳态流动转变成为非稳态振荡流动。由 Ma 数的变化规律可以看出,当 Ma 数逐渐增大的时候,熔体内部的流动逐渐增强,而监视点处速度的振荡幅度也会逐渐的增大。图 10 给出了 $A=2, B=0.1$ 时某监视点处的速度振幅 A_v 随 Ma 数的变化规律,数值模拟结果表明,在 Ma 数临界点附近速度振幅 A_v 与 Ma 数呈线性的变化规律。因此,可以采用线性外推的方法,由不同 Ma 数下监视点处速度振幅的大小,得出不同工况时流动转变的临界条件。表 3 为临界 Ma 数的大小,从中可以看出,针对细长坩埚,临界 Ma 数随着狭缝宽度的增大而逐渐增大。

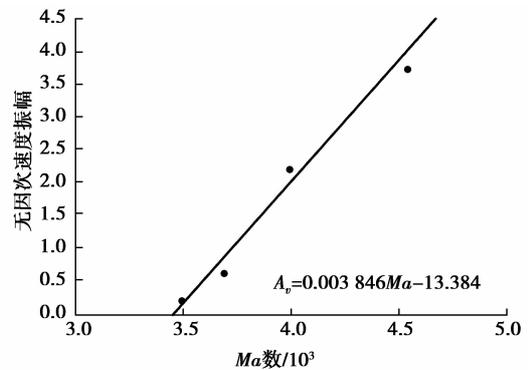


图 10 $A=2, B=0.1$ 时临界 Ma 数的确定

表 3 临界 Ma 数

无因次高径比 (A)	无因次狭缝 宽度(B)	临界 Marangoni 数 (Ma_{cri})
	0.05	2.15×10^3
2	0.075	2.42×10^3
	0.1	3.48×10^3

4 结 论

在微重力条件下,当熔体顶部为固壁,针对细长坩埚(高径比 $A=2$),对分离结晶 Bridgman 法生长晶体过程中熔体内部的热毛细对流进行了三维数值模拟与分析,数值模拟的计算结果表明:1)当 Ma 数较小的时候,在下部自由表面张力梯度的作用下,在熔体内部下自由表面附近将会产生一个顺时针流动方向的流胞,此时熔体内部的流动为稳态流动并且只存在于下部自由表面的附近。当 Ma 数逐渐增大的时候,熔体内部流动范围将会逐渐增大,流胞的流动强度会逐渐增强,熔体内部温度的非线性分布也

会逐渐增加;2)随着 Ma 数的逐渐增加,当其值超过某一临界值以后,流动将转变为非稳态振荡流动;3)针对细长坩埚(高径比 $A=2$),随着狭缝宽度越来越窄,相应的临界 Ma 数也越来越低;4)流动失稳的物理机制总结为流速与阻力的变化之间存在滞后。

参考文献:

- [1] Toney J E, Schlesinger T E, James R B. Optimal bandgap variants of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ for high-resolution X-ray and gamma-ray spectroscopy [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1999, 428(1): 14-24.
- [2] Kestiqian M, Bollong A B, Derby J J, et al. Cadmium zinc telluride substrate growth, characterization, and evaluation [J]. Journal of Electronic Materials, 1999, 28(6): 726-731.
- [3] Tao Y, Kou S. Segregation reduction in vertical bridgman crystal growth of $CdZnTe$ [J]. Journal of Crystal Growth, 1997, 181(3): 301-303.
- [4] Duffar T, Boiton P, Dusserre P, et al. Crucible dewetting during bridgman growth in microgravity. II. smooth crucibles[J]. Journal of Crystal Growth, 1997, 179(3/4): 397-409.
- [5] Duffar T, Serrano M D, Moore C D, et al. Bridgman solidification of $GaSb$ in space[J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 192(1/2): 63-72.
- [6] Wilcox W R, Regel L L, Arnold W A. Convection and segregation during vertical bridgman growth with centrifugation[J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 187(3/4): 543-558.
- [7] Fiederle M, Duffar T, Babentsov V, et al. Dewetted growth of $CdTe$ in microgravity[J]. Crystal Research and Technology, 2004, 39(6): 481-490.
- [8] Volz M P, Walker J S, Schweizer M, et al. Bridgman growth of germanium crystals in a rotating magnetic field[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 282(3/4): 305-312.
- [9] Wang Z W, Jie W Q, Xie Y, et al. Characterization of $HgMnTe$ crystals grown by vertical bridgman method [J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 305 (1): 104-108.
- [10] Xiao H P, Chen H B, Xu F, et al. Bridgman growth of $CdWO_4$ single crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(3):521-524.
- [11] Babentsov V, Franc J, Fauler A, et al. Distribution of zinc, resistivity, and photosensitivity in a vertical bridgman grown $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ingot [J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(15):3482-3487.
- [12] Stelian C. Oscillations of the longitudinal solutal profile in bridgman growth of doped crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(7/8/9):1482-1486.
- [13] Petrosyan A G, Ovanesyan K L, Sargsyan R V, et al. Bridgman growth and site occupation in $LuAG:Ce$ scintillator crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312(21):3136-3142.
- [14] Houchens B C, Becla P, Tritchler S E, et al. Crystal growth of bulk ternary semiconductors; comparison of $GaInSb$ growth by horizontal bridgman and horizontal traveling heater method[J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312(8):1090-1094.
- [15] Barvinschi F, Stanculescu A, Stanculescu F. Heat transfer process during the crystallization of benzil grown by the bridgman-stockbarger method [J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 317(1):23-27.

(编辑 陈移峰)