

# 二元半导体合金垂直 Bridgman 晶体生长的热质对流 II-三段热管炉

陆军, 白博峰, 郭烈锦

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049)

**摘要:**以 GeSi 半导体合金为例, 采用准稳态模型数值研究了垂直 Bridgman 三段热管炉中二元合金单晶生长过程中的热质对流现象。在原型炉计算结果的基础上, 考虑坩埚传热效应对晶体生长过程的影响, 分析了热质耦合、合金热物性和拉晶速度对热质对流和径向溶质分凝的影响规律。计算结果表明, 在垂直 Bridgman 三段热管炉装置中熔体出现两个上、下对称分布的对流结构, 对流驱动力分别是热边界条件不连续性和热物性不匹配引起的径向温度梯度; 对于溶质稳定分布的 GeSi 合金系统, 只有当溶质瑞利数与热瑞利数大小相近时, 溶质分布才会对热质对流产生明显的抑制; 在本文的计算范围内, 拉晶速度对晶体生长过程中的流动没有明显影响, 但对溶质分布影响明显。

**关键词:**垂直 Bridgman 装置; 热质对流; 温度梯度; 浓度梯度; 径向溶质分凝

中图分类号: O78

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2008)03-0592-06

## Thermosolutal Convection during the Vertical Bridgman Directional Solidification of Binary Alloy II-Three-zone Heat Furnace

LU Jun, BAIBo-feng, GUOLie-jin

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 22 October 2007, accepted 14 January 2008)

**Abstract:** The thermosolutal convection during the directional solidification of binary alloy GeSi in vertical Bridgman configuration is numerically studied by using pseudo-steady-state model. On the basis of the results of the prototype furnace, the effect of the ampoule on the heat transfer and the coupling interaction between temperature and solute gradients are taken into account. The effects of the thermophysical properties of the binary alloy and the pulling rate on the thermosolutal convection and radial solute segregation are studied. Firstly, there are two distinct convection cells in the melt and the driving forces for the both cells are the discontinuity of the thermal boundary conditions and the difference of the thermophysical properties between melt and crystal, respectively. Secondly, for the GeSi alloy melt with a stabilizing solute field, the solute profiles will damp the convections caused by the thermal gradient significantly only when the solute Rayleigh Number is about close to the thermal Rayleigh Number. Thirdly, within the range of the calculation parameters in this paper, the pulling rate has no significant effect on the flow, but on the solute profiles.

**Key words:** vertical Bridgman configuration; thermosolutal convection; temperature gradient; solute

收稿日期: 2007-10-22; 修订日期: 2008-01-14

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (No. 50336040); 新世纪优秀人才支持计划 (NCET-04-0923)

作者简介: 陆军 (1977-), 男, 江西省人, 博士生。E-mail: superbfl@163.com

gradient; radial solute segregation

## 1 引 言

文献 [1] 分析了三段热管炉的理想装置, 原型炉中热瑞利数  $Ra_1$  和绝热梯度区长度  $L_g$  对二元合金单晶生长过程的流动、传热和热质规律的影响。由于原型炉的计算忽略了坩埚的传热效应, 所以计算结果只适用于辐射透明的坩埚材质。对于辐射不透明的坩埚材质, 坩埚对传热的影响非常大, 而坩埚中的温度分布是晶体生长的驱动力, 所以必须考虑坩埚传热效应对晶体生长规律的影响<sup>[2]</sup>。

坩埚的传热效应同时体现在轴向和径向两个方向。在轴向方向坩埚表现为传热效应, 而在径向方向坩埚表现为热阻效应, 因此坩埚的存在将使轴向温度梯度和径向温度梯度同时减小。轴向温度梯度的减小使得固-液生长界面有不稳定的趋势, 而径向温度梯度的减小使得 GeSi 熔体的热质对流驱动力减小, 从而影响熔体的热质对流。

本文在原型炉的数值计算结果基础上<sup>[1]</sup>, 针对 5% 摩尔分数的 GeSi 单晶垂直 Bridgman 生长过程进行了数值研究。考虑坩埚的传热效应对晶体生长过程规律的影响, 分析了热质耦合作用、合金热物性和拉晶速度对熔体流场、温度场和溶质场分布的影响。

## 2 模型与数值方法

### 2.1 物理模型

图 1 所示的是三段热管炉的结构示意图。生长炉分成三个区域: 上部高温等温区、下部低温等温区和中间绝热区。高、低等温区对称分布, 晶体在绝热区域内凝固生长成单晶。坩埚与生长炉之间的间隙一般只有几个毫米, 因此两者之间的换热方式主要是导热和辐射两种。

对于 GeSi 合金, 由于平衡分凝系数  $k > 1$ , 在凝固时密度较轻的 Si 元素在固相中的溶解度要大于液相, 所以凝固过程中固-液界面前沿会形成一个稳定的溶质分布。对于熔体在上、晶体在下的垂直 Bridgman 生长系统, 轴向温度梯度也是稳定分布的, 因此径向温度梯度对熔体自然对流的启动至关重要。熔体中的稳定溶质分布对热驱动对流将产生抑制作用。

### 2.2 数学模型

采用准稳态模型 (pseudo-steady-state mode, PSSM) 数值研究三段热管炉中 GeSi 合金单晶生长过程。PSSM 的数学描述见文献<sup>[1]</sup>。

### 2.3 数值方法

由于单晶生长过程非常缓慢, 坩埚内的流动多为轴对称流动, 所以在计算过程中采用二维圆柱坐标系。二维圆柱坐标系的原点在坩埚的顶部轴线处, 轴向正向竖直向下, 径向正向水平向右, 如图 1 示。取坩埚对称轴的右侧区域进行计算。在  $200 \times 20$  网格基础上计算三段热管炉中各场量的分布, 图 2 所示的是网格示意图。

在计算过程中已经验证了  $200 \times 20$  网格条件下的计算结果是独立网格解。采用 SEMPLER 算法求解压

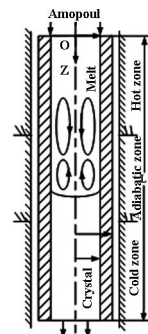


图 1 三段热管炉的结构示意图

Fig 1 Schematic diagram of three-zone heat furnace

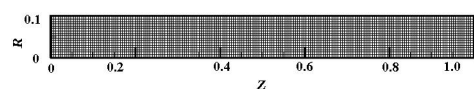


图 2 计算采用网格的示意图

Fig 2 Calculation grid of three-zone heat furnace

力速度耦合问题;采用大系数法求解流固耦合问题;采用阶梯逼近方法确定固液界面位置;采用乘方格式离散对流项、中心差分格式离散扩散项;离散方程采用交替方向迭代方法(AD I)求解。当相邻迭代过程各个变量的相对变化量小于  $10^{-6}$  时,认为计算收敛。

### 3 计算结果与分析

计算过程中采用的坩埚径长比为 0.05,坩埚厚度为 0.05,绝热区长度为 2.5 倍的坩埚外半径。GeSi 合金的热物性参见文献 [3],坩埚材质为镀石墨膜石英坩埚,物性参见文献 [2]。镀石墨膜石英坩埚的辐射穿透率可以忽略,所以可以假设生长炉的传热直接作用在坩埚的外侧壁,同时假设生长炉与坩埚外侧壁之间理想换热。因此,生长炉的热边界条件在计算过程中直接作用于坩埚的外侧壁面。

#### 3.1 径向温度梯度的影响

为了与原型炉的计算结果进行比较,单独考虑  $Ra_t$  变化对流动、传热和传质的影响。

##### 3.1.1 温度分布

如图 3 所示是三段热管炉中的温度分布。图中的黑粗中线是坩埚晶体的壁面。

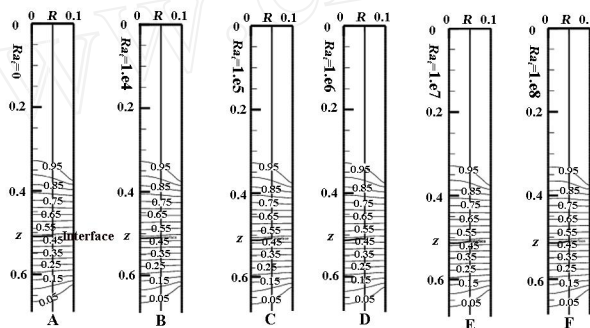


图 3 三段热管炉中温度分布

Fig 3 Temperature profiles in three-zone heat furnace

由图 3 可知,三段热管炉中的温度分布与原型中的温度分布有所不同。由于坩埚的径向热阻作用,所以三段热管炉中的径向温度梯度要比原型炉中的径向温度梯度小。在较小的驱动力下,三段热管炉中的熔体流动强度小于原型炉中的熔体流动强度,所以即使在  $Ra_t = 10^8$  时(图 F),熔体中也没有出现原型炉中因强烈的熔体流动而引起的温度分布反转现象。

##### 3.1.2 流场分布

图 4 所示的是三段热管炉中的流场分布。三段热管炉中的流动结构与原型炉中的流动结构存在显著差异。当  $Ra_t < 10^5$  时(图 A、B),熔体中主要是由拉晶速度引起的强迫对流,当  $Ra_t = 10^5$  时(图 C、D、E 和 F),与原型炉中只存在一个沿壁面向上、坩埚轴线向下的主对流结构不同,在三段热管炉中出现上、下两个反向流动的对流结构。上部对流结构沿壁面向上、坩埚轴线向下;下部对流结构沿壁面向下、坩埚轴线向上。在上、下对流结构之间存在一个流动中间层。由图 4 可知,由于坩埚的存在,相同条件下三段热管炉中的流动强度比原型炉中低 2~3 个量级,这说明坩埚的径向热阻特性极大地降低了坩埚中熔体的流动强度。

虽然在原型炉中存在因流动失稳而引起的二次对流结构,从而在熔体中也形成两个流动特性不同的区域,但与其与三段热管炉中存在上、下两个反向的对流结构不同。三段热管炉中的下部对流结构并不是上部对流结构流动失稳引起的,而是与熔体上部对流结构同时出现、发展的流动结构。原型炉中的二次对流结构流动方向或与主对流相同,或与主对流不相同,而三段热管炉中的下部对流结构始终与上部对流结构的流动方向相反。由原型炉的计算结果可知,三段热管炉中上部对流结构是由热边界条件不连续引起的径向温度梯度,而下部对流结构与上部对流结构反向,所以固液界面前沿的下部对流结构是在一个与热边界条件不连

续引起的径向温度梯度相反的温度梯度驱动下产生的。

### 3.1.3 热物性的影响

由图 4 可知,在三段热管炉中存在两个反向且同时发展的对流结构,这说明在熔体中存在两个反向的对流驱动力。为了确定固-液界面前沿对流的驱动力,计算了不同热物性条件下的流场分布。图 5 所示的是 GeSi 合金固、熔热物性分别取不同值和相同值条件下的流场计算结果,图 A 是相同物性条件下的流场和溶质场,图 B 是不同物性条件下的流场和溶质场。等浓度线数值为  $S + 1$ 。

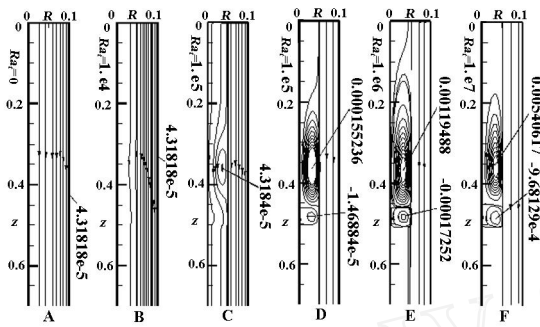


图 4 三段热管炉中的流场分布

Fig 4 Flow profiles in the three-zone heat furnace

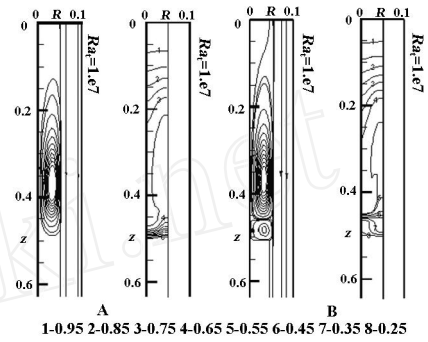


图 5 不同热物性条件下三段热管炉中的流动结构

Fig 5 The effect of the thermophysical properties on flow profiles in the three-zone heat furnace

由图 5 的计算结果可知,三段热管炉中固-液界面前沿的熔体对流驱动力是合金熔、固两相热物性不匹配引起的径向温度梯度。在高温等区内,由于热边界条件不连续而引起的径向温度梯度方向由轴向指向坩埚壁面;在绝热区内,由于合金熔、固两相热物性引起的径向温度梯度方向由坩埚壁面指向轴向处。固-液界面前沿的下部对流胞的强度由熔体、晶体和坩埚的导热物性决定。

### 3.1.4 溶质分布

图 4 所示流场条件下的溶质分布见图 6。等浓度线的数值为  $S + 1$ 。

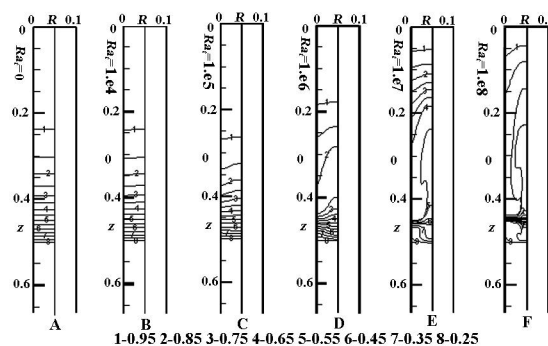


图 6 三段热管炉中的溶质分布

Fig 6 Solute profiles in three-zone heat furnace

由于受到双对流结构的影响,三段热管炉中的溶质分布与原型炉中稳定流动条件下的溶质分布也是截然不同的。当  $Ra_i < 10^5$  时(图 A、B),熔体中的溶质近似呈指数分布形式,此时熔体中的径向溶质分凝较小。当  $Ra_i$  增加至熔体中出现两个反向的对流结构时(图 C、D、E 和 F),在两个对流控制的区域内逐渐形成两个溶质混合均匀区。由于下部对流结构的流动方向与上部对流结构相反,所以下部对流结构引起的溶质分布与上部对流结构引起的溶质分布相反,即在固-液界面前沿溶质  $S$  分布呈现壁面高、轴线附近低的形式。

在溶质混合均匀区域之间存在一个溶质扩散中间层。在中间层内,溶质传输只受扩散控制;在均匀混合区内,溶质分布受熔体对流传输的控制。径向溶质分凝受固液界面前沿的下部对流控制。

### 3.2 热质耦合的影响

在非稀合金系统中,熔体中的热、质梯度之间的耦合作用对流动、传热和传质规律影响很大。由于热质耦合作用下的温度分布与仅考虑温度梯度变化时的温度分布相似,所以这部分内容只给出流场与溶质场的计算结果。

#### 3.2.1 流场分布

图 7 所示的是  $Ra_t = 10^8$  时不同  $Ra_s$  值条件下的流场分布。由于 GeSi 的平衡分凝系数  $k > 1$ ,所以在固-液界面前沿形成密度较高的 Ge 组分富集。富集的 Ge 组分形成的稳定密度区抑制由温度梯度驱动的熔体流动。通过  $Ra_s$  从零开始减小来分析稳定溶质梯度对熔体流动的抑制作用。由图 7 可知,当  $|Ra_s| = 10^6$  时(图 A、B、C 和 D),溶质梯度对热驱动流的抑制作用不明显。特别是对于上对流结构,在整个计算范围内并没有受到稳定溶质场的明显抑制,这是因为 Ge 组分的富集区域出现在固液界面前沿,所以稳定的质场对下部对流结构的抑制作用强于上部对流结构。只有当  $Ra_s$  数下降到与  $Ra_t$  数相近的范围时,即  $|Ra_s| = 10^7$  时(图 E、F),溶质分布对下部对流的抑制作用才十分明显,此时上对流结构的影响仍非常小。

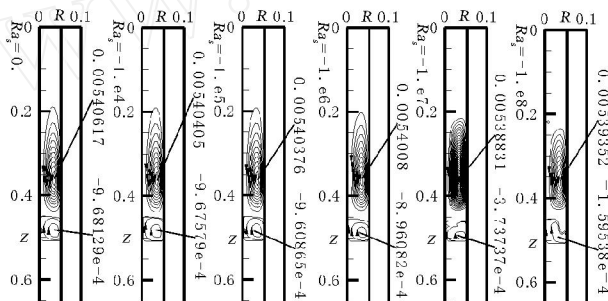


图 7 不同  $Ra_s$  条件下三段热管炉中的流场分布

Fig 7 Flow fields calculated with different solute Rayleigh number in the three-zone heat furnace

#### 3.2.2 溶质分布

图 7 流场分布条件下的溶质场分布如图 8 所示。等浓度线的数值为  $S + 1$ 。

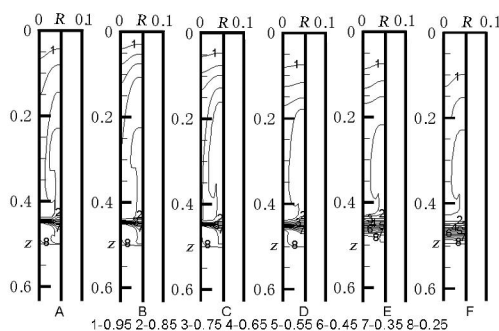


图 8 不同  $Ra_s$  条件下三段热管炉中的溶质分布

Fig 8 Solute profiles calculated with different solute Rayleigh number in the three-zone heat furnace

与流动相似,只有当  $Ra_s$  数下降到与  $Ra_t$  数大小相近时,溶质场的抑制作用对溶质的分布才会产生明显的影响。这是因为对于  $Sc$  数很小的 GeSi 二元合金,溶质的分布主要受熔体流动的控制。当  $|Ra_s|$  增加到与热瑞

利数相近时(图 F),溶质分布对下部对流结构的抑制作用使得固液界面前沿的溶质场趋于指数分布,这一变化趋势对于改善径向溶质分凝是有利的。而溶质场的抑制作用对上部对流区域内的流动影响不大,所以对上部对流区域内的溶质分布影响不明显。同时可以看出在上、下两个溶质分布区域之间存在溶质扩散中间层。

### 3.3 拉晶速度的影响

拉晶速度对单晶生长过程有着重要的影响<sup>[4]</sup>。当拉晶速度过小时,生长过程中的中间稳态阶段消失,长成晶体的组分不能达到理想浓度配比;当拉晶速度过大时,固液凝固界面容易出现成分过冷,从而出现枝晶生长过程。针对不同的拉晶速度进行了计算,分析了拉晶速度对流场、溶质场的影响规律。图 9 所示是时,不同拉晶速度条件下流场、溶质场的计算结果。等浓度线的数值为  $S+1$ 。

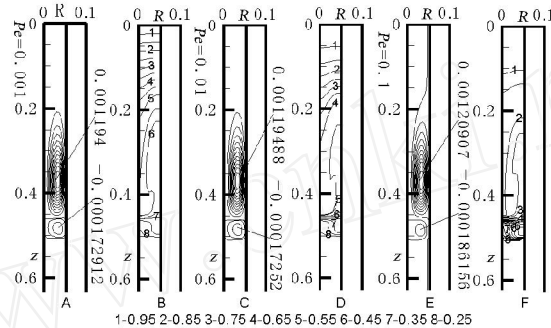


图 9 不同拉晶速度条件下流场和溶质场分布

Fig 9 The effect of pulling rate on flow profiles and solute profiles

由图 9 可知,在  $Pe=0.001 \sim 0.1$  范围内,拉晶速度对流动的强度与结构影响不明显,但由于拉晶速度的不同,界面前沿 Ge 组分的富集速度也不同,所以不同的拉晶速度对于固液界面前沿的溶质分布影响很大。当  $Pe=0.001$  时,固液界面前沿的径向溶质分凝较小,当拉晶速度增加时,径向溶质分凝开始恶化。而当  $Pe=0.1$  时,固液界面前沿的径向溶质分凝非常严重。由计算结果可知,较小的生长速度可以获得组分较均匀的单晶体。但是较小的生长速度生成晶体的中间稳态阶段很短,所以生长速度的选择应该折衷考虑。

## 4 结 论

针对 GeSi 二元合金的垂直 Bridgman 三段热管炉生长过程进行了数值研究,主要结论如下:

(1) 垂直 Bridgman 三段热管炉晶体生长过程中存在上、下两个反向的对流结构,驱动力分别是热边界条件不连续性和合金熔、固相热物性不匹配引起的径向温度梯度;

(2) 对于质稳定的 GeSi 二元合金,溶质场对径向温度梯度驱动的对流有抑制作用。溶质分布对固液界面前沿下部对流结构的抑制作用强于对上部对流结构的抑制,且只有在  $|Ra_s|$  大小与  $Ra_t$  值相近时,溶质分布才表现出明显的抑制作用;

(3) 在三段热管炉中,拉晶速度对晶体生长过程中的流动结构和强度没有明显影响,但对溶质分布影响明显。随拉晶速度  $Pe$  增加,固液界面前沿的径向溶质分凝恶化,所以较小的  $Pe$  可以获得组分较均匀的单晶体。

致谢:感谢西安交通大学长江学者客座教授王国祥博士对本研究工作的帮助与指导。

## 参 考 文 献

- [1] 陆军,白博峰,郭烈锦. 二元合金垂直 Bridgman 晶体过程的热质对流研究 I 原型炉 [J]. 人工晶体学报, 2008, 37(3): 561-568.
- [2] Adomato P M. Thermosolutal Convection in Directional Solidification of Dilute and Non-Dilute Binary Alloys[D]. Ph D. Thesis, M. I T., 1986.
- [3] Rouzaud A., Camel D., Favier J J. A Comparative Study of Thermal and Thermosolutal Convection Effects in Vertical Bridgman Crystal Growth [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1985, (73): 149-166.
- [4] 介万奇.  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  生长中的溶质再分配及其对生长条件的限制 [J]. 功能材料, 1995, 26(6): 505-509.