

浮区中热和溶质的毛细对流

游仁然 胡文瑞

(中国科学院力学研究所, 北京, 100080)

1990年12月5日收到, 1991年7月29日修改定稿

本文用数值模拟的方法研究了浮区中热毛细对流与溶质浓度毛细对流的耦合, 分析了半导体晶体的浮区生长过程中杂质的影响. 讨论了表面张力随浓度的增加而减少的典型情况. 计算结果表明, 在一定参数范围下, 浓度 Marangoni 数对浮区中的流场和浓度场有明显的影
响, 对温度场的影响相对较小.

PACC: 6150C 8110H, 6810, 4425Q

一、前言

空间材料科学的进展促进了量化地研究材料生长过程中的传热和传质问题^[1]. 数值模拟是研究这些问题的有效方法^[2]. 在浮区的晶体生长过程中, 热毛细对流的特性已进行了广泛的研究^[3]. 由于熔体中的半导体材料往往有意或无意地掺有杂质, 杂质浓度在自由面上的非均匀分布将产生由浓度梯度引起的毛细对流^[4], 它与热毛细对流耦合在一起. 另一方面, 在固/熔界面处杂质的分布和分凝将直接影响半导体晶体生长的材料均匀性^[5]. 因此, 分析掺杂半导体材料熔体中杂质的分布及其影响就是空间材料生长的重要课题.

由于自由面上的温度分布不均匀和浓度分布不均匀会驱动对流, 这种对流称为 Marangoni 对流. 人们曾详细地研究了热毛细对流过程以及浓度毛细对流过程, 而且也进行了两种过程耦合的理论研究^[6]. 微重力科学的发展促进了表面张力驱动对流的研究, 而且浓度影响及其分布越来越受到关注. Chang 和 Wilcox 把溶质作为被动输运的介质进行了研究, 得到了熔体中杂质的分布^[7]. 最近 Murthy 和 Lee 研究了熔区中具有热效应和浓度效应的问题, 考虑了质量扩散和热扩散两种过程对传热和杂质分凝的影响^[8]. 在他们的分析中, 没有分析浓度和热不均匀性对表面张力的影响. 本文将完整地计算热毛细对流和溶质毛细对流的耦合过程, 结果表明, 浓度不均匀性产生的表面张力驱动对流在一定的条件下具有显著影响.

二、数值模拟的模型

采用通常的浮区模型, 如图 1 所示. 在柱坐标系中, $z = 0$ 和 $z = l$ 为固/熔界面, 熔体悬浮在两个界面之间, $r = r_0(z)$ 为浮区液桥的自由面, 在 $z = \frac{l}{2}$ 和 $r > r_0(z)$ 处有

环形加热器,固/熔界面的生长速度和送料速度同为 v_c .

加热器的热效应使自由面的温度不均匀,同时,由于流动,自由面浓度也不均匀.表面张力 σ 与温度 T 和浓度 c 有关:

$$\sigma = \sigma(T, c).$$

因此,自由面上表面张力梯度将驱动对流,在液桥中形成对流胞,并影响温度和浓度在浮区中的分布.

描述定常轴对称问题的输运方程组为

$$\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{u}{r} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0, \quad (1)$$

$$u \frac{\partial u}{\partial r} + w \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{p}{\rho} \right) + \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \frac{u}{r^2} \right), \quad (2)$$

$$u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{p}{\rho} + gz \right) + \nu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial w}{\partial r} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right), \quad (3)$$

$$u \frac{\partial T}{\partial r} + w \frac{\partial T}{\partial z} = \kappa \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right), \quad (4)$$

$$u \frac{\partial c}{\partial r} + w \frac{\partial c}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right), \quad (5)$$

其中 $(u, 0, w)$ 为速度矢量, ρ 和 p 为密度和压力, c 为浓度, T 为温度, ν , κ 和 D 分别为运动学粘性系数、热扩散系数和浓度扩散系数. (1)为质量守恒方程; (2)和(3)为动量守恒方程的径向和轴向关系; (4)为能量输运方程而(5)为溶质输运方程. 当计及重力效应时, (3)式右端应增加与热膨胀和溶质膨胀有关的项. 本文讨论微重力过程, 这些项皆忽略不计, 并且 $g = 0$.

浮区液桥的边界条件可以表示为

$$z = 0 \text{ 时: } w = v_c, u = 0, T = T_m, D \frac{\partial c}{\partial z} = -v_c(c_0 - c), \quad (6)$$

$$z = l \text{ 时: } u = 0, w = v_c, T = T_m, D \frac{\partial c}{\partial z} = v_c(1 - k_0)c, \quad (7)$$

$$r = 0 \text{ 时: } u = 0, \frac{\partial w}{\partial r} = 0, \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \frac{\partial c}{\partial r} = 0, \quad (8)$$

$$r = r_b(z) \text{ 时: } 2\rho\nu \left(\frac{\partial u}{\partial r} - \frac{\partial w}{\partial z} \right) r'_b + \rho\nu \left(\frac{\partial w}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) (1 - r''_b) = N^{\frac{1}{2}} \sigma_T \left(\frac{\partial T}{\partial r} r'_b + \frac{\partial T}{\partial z} \right) + N^{\frac{1}{2}} \sigma_c \left(\frac{\partial c}{\partial r} r'_b + \frac{\partial c}{\partial z} \right), \quad (9a)$$

$$p_1 - p_2 = \frac{\sigma}{N^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{1}{r_b} - \frac{r''_b}{N} \right).$$

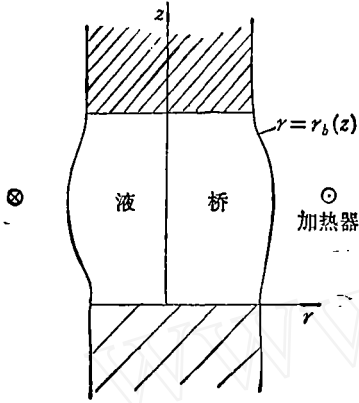


图1 浮区液桥的示意图

$$- \frac{2\rho\nu}{N} \left[\frac{\partial u}{\partial \gamma} + \frac{\partial w}{\partial z} \gamma_b'' - \left(\frac{\partial w}{\partial \gamma} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \gamma_b' \right], \quad (9b)$$

$$k \frac{\partial T}{\partial n} = -\varepsilon c_0 (T^4 - T_c^4), \quad (9c)$$

$$\frac{\partial c}{\partial n} = 0, \quad (9d)$$

其中 ε , c_0 和 k_0 分别为辐射系数, Stefan-Boltzmann 常数和平衡分凝系数, T_m 和 T_c 分别为熔点温度和外界温度, p_1 和 p_2 为紧邻自由面两边的内、外压力, $N = 1 + \gamma_b''$, 上标撇号表示导数。由自由面边条件(9a)可以看出, 温度不均匀引起的表面张力梯度和浓度不均匀引起的表面张力梯度(分别为 σ_T' 和 σ_c') 都考虑在内了。

为了更清楚地描述物理过程的特征, 我们引用以下无量纲量和参数

$$\begin{aligned} R &= \frac{r}{l}, \quad Z = \frac{z}{l}, \quad U = \frac{u}{w_0}, \quad W = \frac{w}{w_0}, \\ P &= \frac{p}{\rho w_0^2}, \quad \Theta = \frac{T - T_m}{T_c - T_m}, \quad S = \frac{c}{c_0}, \quad \lambda = \frac{2\gamma_0}{l}, \\ C_a &= \frac{\kappa^2}{\sigma l}, \quad P_r = \frac{\nu}{\kappa}, \quad L_c = \frac{\kappa}{D}, \quad P_c = \frac{\nu_c l}{D}, \\ M_{\sigma_T} &= -\frac{\sigma_T' \Delta T l}{\rho \nu \kappa}, \quad M_{\sigma_c} = -\frac{\sigma_c' c_0 l}{\rho \nu \kappa}, \quad \Delta T = T_c - T_m, \end{aligned} \quad (10)$$

其中特征速度定义为 $w_0 = \kappa/l$ 。特征参数 C_a , P_r , L_c 分别为热毛细数, Prandtl 数, Lewis 数; P_c , M_{σ_T} , M_{σ_c} 分别为溶质 Peclet 数, 热 Marangoni 数和溶质 Marangoni 数。这些特征参数描述了各种典型物理过程的相对重要性。

引用无量纲的流函数 ψ 和涡度 ω , 即定义

$$W = \frac{1}{R} \frac{\partial(R\psi)}{\partial R}, \quad U = -\frac{\partial\psi}{\partial Z}, \quad (11)$$

$$\omega = \frac{\partial U}{\partial Z} - \frac{\partial W}{\partial R}. \quad (12)$$

由(2)和(3)式消去压力 p , 则控制方程可表示为:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial \psi}{\partial R} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Z^2} - \frac{\psi}{R^2} = -\omega, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{P_r} \left[\frac{1}{R} \frac{\partial R\psi}{\partial R} \frac{\partial \omega}{\partial Z} - \frac{\partial \psi}{\partial Z} \frac{\partial \omega}{\partial R} + \frac{\omega}{R} \frac{\partial \psi}{\partial Z} \right] \\ & - \frac{\partial^2 \omega}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial \omega}{\partial R} - \frac{\omega}{R^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial Z^2}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$-\frac{\partial \psi}{\partial Z} \frac{\partial \Theta}{\partial R} + \frac{1}{R} \frac{\partial R\psi}{\partial R} \frac{\partial \Theta}{\partial Z} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial \Theta}{\partial R} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial Z^2}, \quad (15)$$

$$-\frac{\partial \psi}{\partial Z} \frac{\partial S}{\partial R} + \frac{1}{R} \frac{\partial R\psi}{\partial R} \frac{\partial S}{\partial Z} = \frac{1}{L_c} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial S}{\partial R} + \frac{\partial^2 S}{\partial Z^2} \right). \quad (16)$$

若不考虑自由面变形, 即 $\gamma_b(z) = \gamma_0$, 相应的无量纲边界条件可表示为

$$Z = 0: \quad \psi = \left(\frac{P_c}{L_c} \right) \frac{R}{2}, \quad \omega = -\frac{\partial^2 \psi}{\partial Z^2}, \quad \Theta = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial Z} = -P_c(1 - S), \quad (17)$$

$$Z = 1: \phi = \left(\frac{P_s}{L_s}\right) \frac{R}{2}, \quad \omega = -\frac{\partial^2 \phi}{\partial Z^2}, \quad \Theta = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial Z} = P_s(1 - k_0)S, \quad (18)$$

$$R = 0: \phi = \omega = \frac{\partial \Theta}{\partial R} = \frac{\partial S}{\partial R} = 0, \quad (19)$$

$$R = \frac{\lambda}{2}: \phi = \frac{\lambda}{4} \frac{P_s}{L_s}, \quad \omega = -M_{s,\tau} \frac{\partial \Theta}{\partial Z} - M_{s,c} \frac{\partial S}{\partial Z},$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial R} = -B_i \left[\left(\Theta + \frac{T_m}{\Delta T} \right)' - \left(1 + \frac{T_m}{\Delta T} \right)' \right], \quad (20)$$

$$\frac{\partial S}{\partial R} = 0,$$

其中记无量纲 Biot 数为 $B_i = \varepsilon c_s l \Delta T^3 / k$, 并假设自由面为圆柱面 $R = \frac{\lambda}{2}$ ($C_s \rightarrow 0$). 这样, 所求问题就化为在边界条件(17)–(20)下, 求解方程组(13)–(16). 方程组和边界条件下包含有四个无量纲参数, P_s 描述粘性扩散与热扩散的相对重要性, L_s 表示热输运与溶质输运的相对重要性. 此外, 还有表征温度和浓度梯度引起的毛细对流的热 Marangoni 数 ($M_{s,\tau}$) 和溶质 Marangoni 数 ($M_{s,c}$). 可以看出, 由于考虑了熔体的浓度效应而引进了 L_s 和 $M_{s,c}$. 当 $L_s \rightarrow \infty$ 和 $M_{s,c} \rightarrow 0$ 时, 就得到普通浮区的液桥问题.

三、计算结果

本文采用有限元方法, 数值模拟了某些典型参数下的流场、温度场和浓度场. 在流场变化较剧烈的局部区域, 采用加密网格, 以提高模拟精度. 在计算中采用线性插值函数. 用迭代方法求解问题.

本文将着重讨论质量扩散和浓度梯度所引起的新效应. 因此, 根据半导体材料的典型情况, 我们取无量纲参数

$$P_s = 0.023, \quad L_s = 100, \quad P_c = 0.3.$$

为简单起见, 本文只讨论固定的几何截面, 即取 $\lambda = 1$.

分凝系数 k_0 是一个重要的参数, 如果熔体的固相线和液相线为直线, 则 k_0 为常数. 并且它与温度、溶质的浓度无关, 只取决于溶剂和溶质的性质^[1]. 通常, 由于界面附近存在溶质边界层, 因此, 实际应用中引入了有效分凝系数^[1], 它是平衡分凝系 k_0 , 生长速度 v_s , 边界层厚度及溶质扩散率的函数. 由于边界层厚度是与流动密切相关的量, 因此, 有效分凝系数是个变量. 作为机理研究的第一步, 我们假设 k_0 为常数, 并取值 $k_0 = 0.1$. 这样, 就可以具体地分析不同 Marangoni 数下, 流场、温度场和浓度场的变化规律.

熔化界面的浓度条件一般有两种提法: 一是以供给棒的溶质浓度作为界面熔体的浓度条件; 另一种是本文所用的导数边界条件. 由于对于金属熔体, $P_s \ll 1$, 所以速度边界层厚度通常比温度边界层厚度薄得多; 另外, Schmidt 数, $S_c = L_s \cdot P_s > 1$, 这样, 浓度边界层又比速度边界层薄. 由此可知, 从数值上捕捉浓度边界层内的变化通常是比较困难的. 关于熔化界面两种边界条件的讨论我们将另行作出. 本文的浓度边界条件假设忽略了溶质边界层厚度, 因此, 在一定程度上影响了浓度场的分布和溶质效应. 此外, 关于

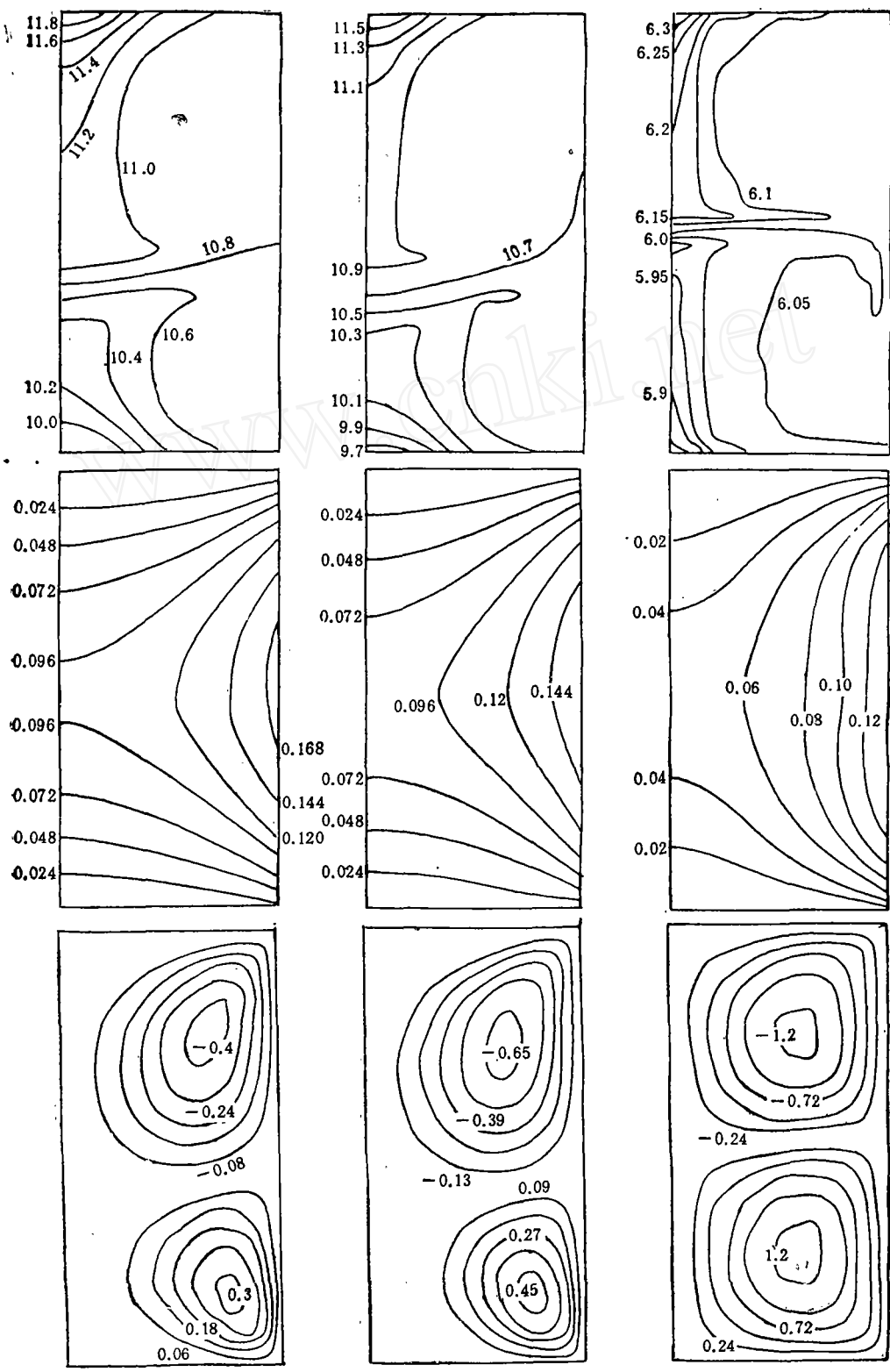


图2 由左到右分别为 Ma_T 数为 500, 1000, 2000, $Ma_c = 0$ 由上到下依次为浓度场、温度场和流场。
 Bit 依次为 $(2.5, 20, 160) \times 10^{-2}$

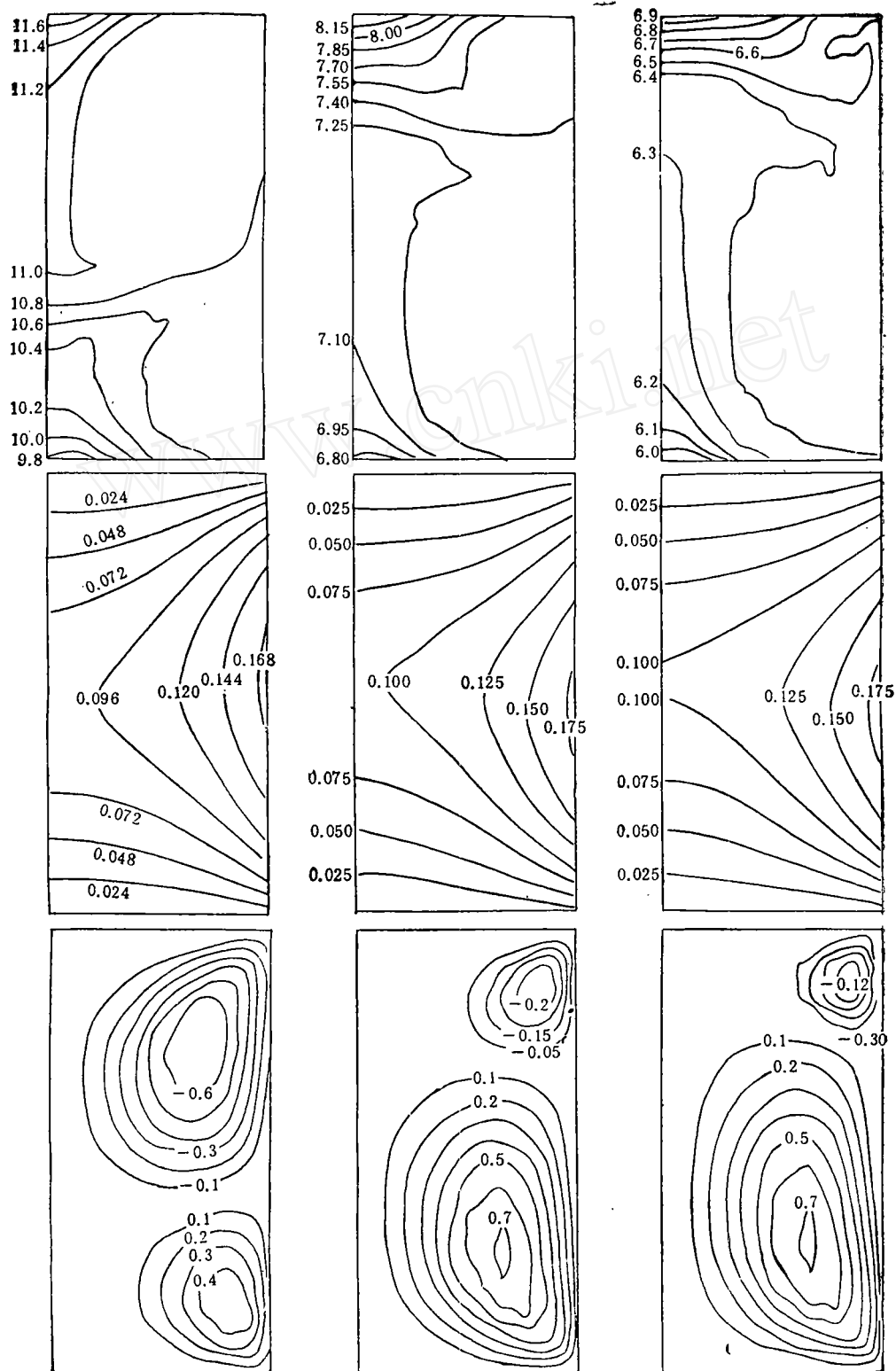


图3 从左到右依次为 $Ma = 10, 500, 1000$, $Ma_T = 1000$ 由上到下依次为浓度场、温度场和流场 $Bit = 20.0 \times 10^{-3}$

分凝系数 k_0 , 也有一些需要进一步讨论的地方。

对于溶质作为被动介质运输的情形 ($M_{s,} = 0$), 图 2 给出了 $M_{s,T} = 500, 1000, 2000$ 时的温度场、浓度场和流场。由此可以看出, 随着热 Marangoni 数的增大, 对流增强, 由于提拉而造成的对流胞的不对称性被削弱; 同时, 高温区域增大, 界面附近的等温线变陡, 这些是热毛细对流的特点。由于上下两个对流涡胞方向相反, 熔化、固化界面的溶质均被推向浮区中心区域, 使得在此区域内浓度梯度增大, 同时此区域内溶质交换最激烈。随着 $M_{s,T}$ 数的增加, 溶质更加迅速地被运输到中心区域进行交换, 因而使得熔化界面溶质更快地运输到固化界面进行分凝, 从而浮区熔体中溶质浓度减小。同时, 对流使高浓度区更靠近浮区中心。

对于具体的晶体生长过程, 尽管浓度对表面张力的影响参数还很难得到, 但根据 Rosenberger^[4] 和冈乃本^[5], 对于某些金属熔体, 微量杂质的存在可使其表面张力降低 25% 之多! 对于这些典型情况, 即 $\frac{\partial \sigma}{\partial c} < 0$ 或 $M_{s,} > 0$ 的情形, 本文进行了初步讨论。

图 3 给出了 $M_{s,T} = 1000$ 时, $M_{s,} = 10, 500, 1000$ 时的温度场、浓度场和流场。由于这种情形对应于表面张力随浓度的增加而减小, 所以, 对于靠近熔化界面的对流胞, $M_{s,}$ 的增加使得对流增强(热效应与浓度效应相互增强); 而对于靠近固化界面的对流胞, 由于热效应与溶质效应相互抵消, 对流胞减小。当溶质 Marangoni 数与热 Marangoni 数相等时, 靠近固化面的对流胞很小, 主要靠熔化界面附近的对流胞来运输。这种效应使得溶质被直接从熔化界面运输到固化界面进行分凝, 因此, 随 $M_{s,}$ 数的增加, 浮区内溶质浓度也下降。同时, 高浓度区域(其梯度也大)沿对称轴被推向固化界面附近。这种现象可能导致的一种结果是在固化界出现组分过冷, 从而导致界面失稳。

比较图 2 和图 3, 我们可以发现, 热 Marangoni 数对温度场的影响要甚于溶质 Marangoni 数对温度场的影响。另外, 热效应与溶质效应相当并耦合作用时, 浮区内溶质分布受到较大影响。这些影响的各种效应应该得到进一步的研究。

四、讨 论

本文对浮区热毛细对流和溶质毛细对流的耦合作了一个数值模拟, 结果表明, 热毛细对流对浮区熔体中溶质的分布有较大影响。由于在浮区中心区域有较大的浓度梯度存在, 在重力作用下, 它将引起浮力对流甚至失稳变为周期振荡对流。此外, 热与溶质毛细对流的耦合将使浮区内溶质浓度分布发生较大变化, 使固化界面附近浓度梯度增大, 这种分布不仅影响长成晶体的掺杂均匀性, 而且可能出现组分过冷, 从而影响界面的稳定性。微重力环境使重力影响相对削弱, 因此, 表面张力驱动对流成为主导对流。但残余重力的影响也是值得注意的一个问题。

众多因素的作用使得考虑溶质效应的浮区对流问题成为一个复杂的问题: 自由表面和固/熔界面的变形、溶质对固/熔界面稳定性的影响(组分过冷)。溶质对凝固点和熔点的影响, 此外, 自由表面的溶质效应还涉及表面吸附作用等因素。这些因素与复杂流动耦合, 无论对微重力科学研究还是材料科学的研究都是一个有待从理论、实验和数值模拟方

面进行研究的领域。本文的结果也表明了进行这种研究的必要性。

参 考 文 献

- [1] Ostrach, S., *Ann. Rev. Fluid Mechanics*, 14, 313(1982).
- [2] Kobayashi, N., *J. of Crystal Growth*, 66, 63(1984).
- [3] Preisser, F., Schwabe, D., Scharmann, A., *J. of Fluid Mechanics*, 126, 545(1983).
- [4] Rosenberger, F., *Fundamentals of Crystal Growth I*, 390, Springer, (1979).
- [5] 闵乃本, 晶体生长的物理基础, 上海科技出版社(1981).
- [6] Levich, V. G., Krylov, V. S., *Ann. Rev. Fluid Mechanics*, 1, 293(1969).
- [7] Chang, C. E., Wilcox, W. R., *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 19, 355(1976).
- [8] Murthy, J. Y., Lee, P., *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 31, 1923(1988).

Analysis of Thermo-Solutal-Capillary Convection in Floating Zone

You Renran and Hu Wenrui

(Institute of Mechanics, Academia Sinica, Beijing, 100080)

Abstract

The axisymmetric model is used to study numerically the coupling processes of the thermocapillary and the solutalcapillary convection in a floating zone. One typical situation that is the surface tension decreases with the concentration are considered. The results show that the solutal Marangoni number has obvious influences on the stream function and the solute distribution but has relatively slight effect on the temperature distribution.

PACC: 6150C, 8110H, 6810, 4425Q