

# 双扩散对流与晶体生长\*

马文驹 郑云

中国科学院力学研究所, 北京(邮政编码100080)

**提要** 本文概述了双扩散对流效应及其对晶体生长的影响。双扩散对流是能在静力稳定的流体系统中发生的一种特殊的对流效应。某些晶体生长过程中具备发生双扩散对流的条件, 忽视双扩散对流效应的晶体生长理论会引起与实际过程的明显偏离。文中还评述了现有双扩散对流与结晶过程耦合的计算结果及有待进一步研究的问题。

**关键词** 双扩散对流; 晶体生长; 晶体缺陷; 稳定性理论

## 1 引言

绝大部分晶体是在熔体或溶液中生长的。不言而喻, 晶体生长与流体的流动现象有着密切的联系。在晶体生长中伴随的流动现象往往很复杂, 有强迫对流, 温度或溶质浓度梯度引起的自然对流, 表面张力梯度引起的流动等。通常这些对流同时发生在整个晶体生长过程中。对流对加速传热和传质有利, 但在很多情况下, 非定常的对流引起的温度脉动会造成晶体的不均匀性, 产生晶体缺陷。另外, 流动与生长中晶体的界面互相作用, 对流不稳定性与晶体界面形态不稳定性的互相耦合使结晶过程变得很复杂。因此, 合理控制晶体生长过程中的流动, 对提高晶体生长的质量和产量有重要意义。要做到这一点, 首先需要对晶体生长中的流体力学问题有深入的了解。在这方面, 近10年来, 人们已做了大量的研究, 取得了不少成果。但晶体生长中的流动现象还有不少需继续深入研究<sup>[1-4]</sup>, 其中晶体生长中的双扩散对流问题还是个较新的课题。

## 2 双扩散对流

设溶液中含有两种扩散率不同的组分(不包括溶剂), 而这两种组分的分布对溶液密度分布的影响又大致相当(比如, 溶液是上层热而多盐, 下层冷而少盐的盐水)。尽管初始时此溶液可以是上层密度小、下层密度大, 处于静力稳定状态, 但由于组分扩散率的差异及重力作用的结果, 此溶液会产生动力不稳定性而形成对流。这种对流称为“双扩散对流”。

现在比较具体地分析一下上述流体系统的情况。图1(a)为初始状态。假定在上下层流

\* 国家自然科学基金资助课题。

体的界面处有一微小扰动（图 1 (b)）。由于热的扩散率比盐分的扩散率大得多，A 部位的热散失很快，而盐分散失很慢，这部分的流体密度增大而下沉；而 B 部位的流体很快得到大量的热，盐分却增加很慢，这部分的流体密度减小而上浮，于是这种波状扰动会进一步发展下去（图 1 (c)），最后成为指状的交错结构。通常称这种结构为“盐指” (salt finger)，而这一对流现象称为“盐指型双扩散对流”。在这种对流中，含盐多的水沿着盐指下降，含盐少的水则沿着相间的盐指上升。

另一种相反的情况是上层为冷而少盐的水，下层为热而多盐的水。根据类似于上述盐指型情况的分析，不难看出，这时的交界面将是非常稳定的。上下层之间没有宏观的流动，热量和盐分的交换只能通过纯粹的分子扩散效应来进行。这种状态称为“扩散型双扩散对流”。其特点是整个系统稳定分层，而在上下各层内部却有强烈的对流和混合发生（如图 2）。结果，上下层的密度差越来越大，交界面存在很大的组分梯度。

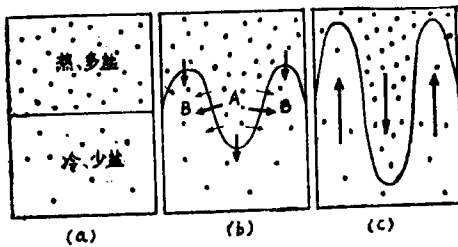


图 1 盐指形成过程示意图  
(b) 中的粗、细箭头分别表示热和盐的扩散强度

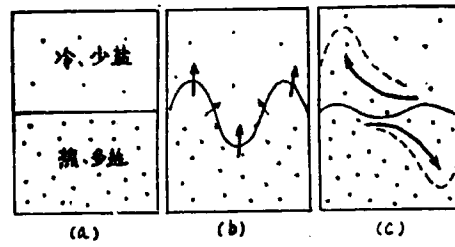


图 2 扩散型双扩散对流层的形成  
(c) 中的箭头表示在上下层内部对流的发生

图 3 和图 4 分别为盐指型和扩散型双扩散对流流场的阴影照片。从图上可以看到这两种对流的不同流场结构。但是，不论哪一种对流，由于扩散和对流耦合在一起，上下流体层之间的通量交换都要比通常的单一组分系统的情况大得多。

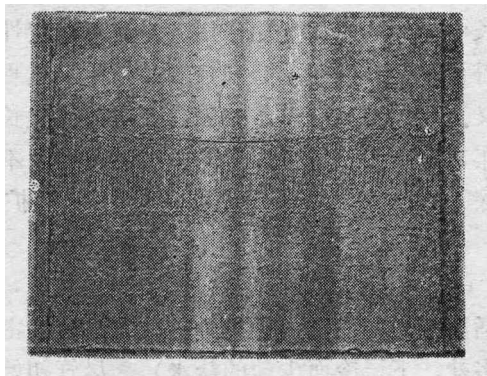


图 3 盐指型双扩散对流流场的阴影照片<sup>[5]</sup>。中间条带是上下层的交界面，其中充满了已生成的铅直细长的盐指

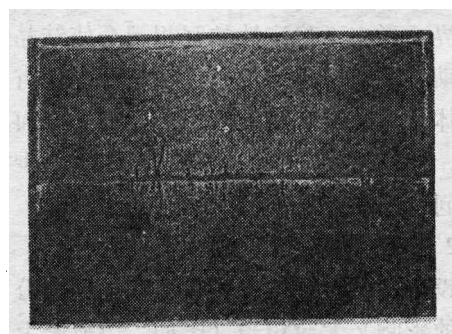


图 4 扩散型双扩散对流流场的阴影照片。中间水平线是上下层交界面<sup>[6]</sup>

上述讨论的结果对于组分分布为连续变化的情况也成立。例如，对一具有铅直方向上稳定盐分梯度的盐水，从底部加热（图 5），盐水并不是象均匀盐水情况下那样在整个容器内

形成整体对流，而是形成很多水平方向的扩散型双扩散对流层<sup>[7]</sup>。而且，甚至水平方向加热，也同样形成这种层状结构<sup>[8]</sup>。

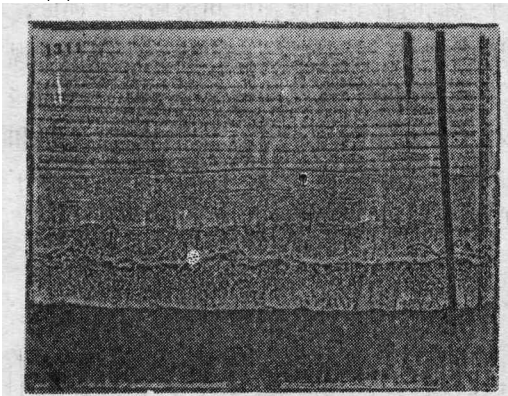


图5 从底部加热铅直方向上有稳定盐分梯度的盐水所形成的层状结构流场的阴影照片<sup>[7]</sup>

用流体力学的稳定性理论分析双扩散对流已有不少研究<sup>[9-11]</sup>，下面简单介绍线性稳定性理论分析的结果。

考虑一个含有热和盐的双组分水溶液系统。由线性化的 N-S 方程，传热传质方程，连续性方程，并引入 Boussinesq 近似和表示密度与温度、溶质浓度关系的状态方程，以及相应的边界条件（通常考虑系统的上下为自由面或刚性壁面），可以得到一组二维的定解方程。用简正模对方程组求解，可以得到关于小扰动的复频率  $p$  需满足的特征方程

$$p^3 + (Pr + \tau + 1)k^2 p^2 + [(Pr + \tau Pr + \tau)k^4 - (Ra - R_s)Pr \pi^2 a^2 / k^2] p + \tau Pr k^6 + (R_s - \tau Ra)Pr \pi^2 a^2 = 0 \quad (1)$$

式中含有四个参数：热瑞利数  $Ra = g\alpha\Delta T d^3 / K\nu$ ，盐瑞利数  $R_s = g\Delta s d^3 / K\nu$ ，普朗特数  $Pr = \nu / K$  和扩散率比  $\tau = D / K$ 。其中  $g$  为重力加速度， $\alpha, \beta$  分别为热和盐引起的溶液密度变化系数， $\Delta T$  和  $\Delta s$  分别为上下相距特征距离  $d$  间的温度差和盐度差， $\nu, K$  和  $D$  分别为动量、热和盐分的扩散系数。特征方程中的  $a$  为扰动的水平波数， $k = \pi^2(1 + a^2)$ 。系统的状态由  $Ra, R_s, Pr$  和  $\tau$  这 4 个参数决定。对于一给定的流体（从而也就确定了  $Pr$  和  $\tau$ ），特征方程的解就给出了与  $Ra, R_s$  相关的流体不稳定性判据和运动状态的分区，如图 6 所示。图中右下的阴影部分是稳定的区域，其边界由直线  $XZ$  和  $XW$  组成，它们的方程为

$$XZ: \quad Ra = R_s / \tau + 27\pi^4 / 4 \quad (2)$$

$$XW: \quad Ra = [(Pr + \tau) / (Pr + 1)] R_s + (1 + \tau)[1 + (\tau / Pr)](27\pi^4 / 4) \quad (3)$$

直线  $PQ$  的斜率为 1，相当于系统静力稳定的分界线。可以看到，这直线并非流体是否产生对流的分界线。在这直线的左边有一小部分阴影区，这是由于粘性克服不稳定的组分分布而产生的稳定区；而在直线右边打点的区域则是双扩散对流区，左下是盐指型，右上是双扩散型。在直线  $XU$  的左边是扰动振幅单调地随时间呈指数增长的直接不稳定模式的区域，而直线  $XV$  和  $XW$  之间是扰动振幅以振荡模式随时间增长的区域，而在直线  $XU$  和  $XV$  之间两种模式都有可能发生。

应该指出，在静力稳定的流体中发生双扩散对流是以释放流体中不稳定分布的组分的势能为代价的，而组分扩散率的不同促成了这种释放的可能。

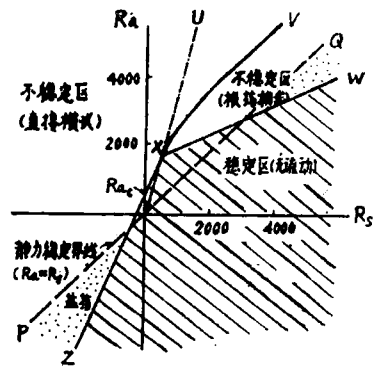


图6 流动状态随  $Ra, R_s$  的变化。正的  $Ra$  和  $R_s$  分别对应于起不稳定作用的温度梯度和起稳定作用的盐梯度<sup>[9]</sup>

### 3 结晶过程中的双扩散对流效应

在由熔体或溶液生长晶体的过程中，流体里几乎总同时存在温度梯度和溶质浓度梯度，从而会引起由浮力驱动流动。处于晶液界面附近的流体中，其温度分布和溶质浓度分布视具体的生长方法不同而可能有多种形式。图7画出了几种能够引起流动的可能形式。在这些不同形式中，温度梯度和浓度梯度的联合作用对流动产生的影响是不同的。在图7(1)和(4)中，浓度梯度的存在加强了由温度梯度引起的自然对流。图7(2)和(3)则是减弱了自然对流。图7(5)和(6)则分别是形成盐指型和扩散型双扩散对流的条件。

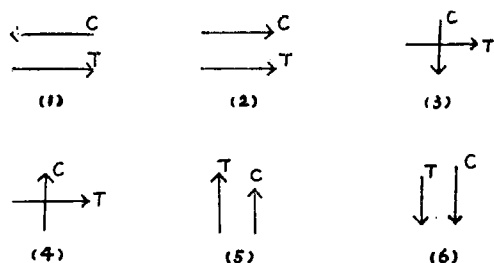


图7 几种引起流动的温度和浓度分布的可能形式。  
T为温度，C为重溶质浓度，箭头方向为增加方向。(5)和(6)中箭头的长度表示对密度影响的相对大小

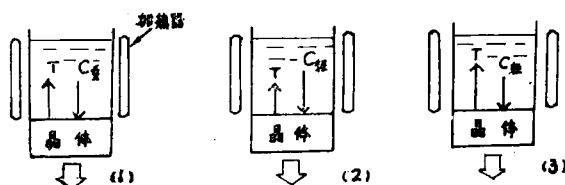


图8 坩埚下降法晶体生长示意图

在铅直生长晶体技术（如坩埚下降法和液相外延法）中，晶液界面之前的熔体或溶液中，有一温度和溶质浓度变化造成的铅直密度变化。通常温度梯度对密度分布是起稳定作用的（上热下冷），而溶质浓度分布可能起稳定作用，也可能起不稳定作用，取决于组分分凝的结果。图8是坩埚下降法生长晶体的示意图。假定分凝系数 $k < 1$ ，这时越接近界面处溶质越密集。若溶质比重大于溶剂的，如图8(1)，则温度梯度和浓度梯度二者都起稳定作用，无自然对流发生，晶液界面的形态不稳定性只可能由“组分过冷”效应引起；若溶质比重小于溶剂的，而浓度梯度对密度分布的影响又是大于温度梯度的影响，如图8(2)，则在有效瑞利数超过临界瑞利数时，就发生浓度梯度引起的自然对流；如果浓度梯度对密度分布的影响小于温度梯度的影响，如图8(3)，那就会发生盐指型双扩散对流。

人们发现，在某些自下而上凝固的合金中，会发生雀斑纹 (freckling) 现象。这是由一些狭长的凝析区形成的，从水平横截面上看为一些斑点。Copley 等<sup>[12]</sup>证明了它们的出现是由于轻的溶质析出，在固液界面附近造成了不稳定的浓度梯度，具备了盐指型双扩散对流的条件。另一方面，如图5所示的层状结构的扩散型双扩散对流条件在某些晶体生长中也会存在，这可能是晶体产生横向条纹的一个原因<sup>[3]</sup>。

由于结晶中晶液界面是移动的，形状也在改变，而溶质浓度分布随着离界面距离的增加呈指数衰减形式，固液界面附近的流动与界面形态不稳定性耦合在一起，因此，结晶过程变成一个复杂的问题<sup>[13]</sup>。对流体力学工作者来说，这是个边界条件与结晶过程相联系的双扩散对流问题，而对晶体生长工作者来说，则是个具有特殊对流效应的形态稳定性问题。Coriell 等<sup>[14]</sup>用线性化理论分析了这个问题，在这个复杂的问题中，稳定性取决于12个参数，其中4个就是前面提到的双扩散对流参数，其余8个是与结晶过程有关的参数，他们以

含锡的铅合金为例，用数值方法计算了自下而上定向凝固时的稳定性判据。图9画出了出现

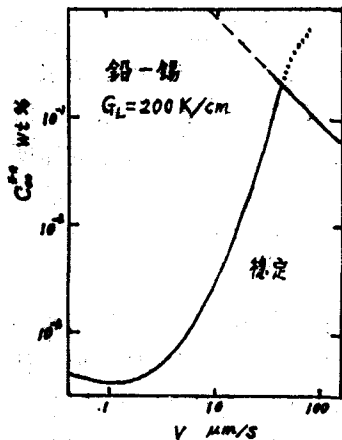


图9 临界锡浓度与生长速度的关系。  
 $G_L$  为液体的温度梯度<sup>[14]</sup>

不稳定性时铅合金熔体中含锡的临界浓度  $C^*$  与凝固速率  $V$  间的关系。曲线的下方为稳定的区域。曲线由两部分组成，左边部分相应于对流不稳定性模式，右边部分对应于形态不稳定性模式。即当生长速率在1—40微米/秒范围内，发生对流不稳定性，其临界锡浓度随生长速率的增大而增大；而在生长速率大于40微米/秒时，发生形态不稳定性，其临界锡浓度值随生长速率的增大而减小，且大致等于根据以往纯粹的形态稳定性理论<sup>[15]</sup>（即不考虑熔体的密度变化和对流）所计算得的价值。而在这两条曲线的相接处，则是两种不稳定性模式有强烈耦合的区域。在对应于这区域的生长速度条件下，临界锡浓度与扰动波数  $\omega$  的关系如图10所示。形态不稳定性的曲线都处于图的右边，即对于大波数（小波长）的扰动不稳定。而对流不稳定性的曲线处于图的左边，即对于小波数（大波长）的扰动不稳定。图中的实线都是不稳定的直接模式，虚线是对流不稳定性的振荡模式。由于虚线不处在最下方的位置，所以在本例中一般不发生振荡模式的不稳定性。（注意，图10中的曲线的最低点对应的临界浓度值  $C^*$  值就是图9中相应生长速度对应的  $C^{**}$  值。由图10不难看到，在图9的两条曲线连接处，发生不稳定性的波数值是不连续的。）

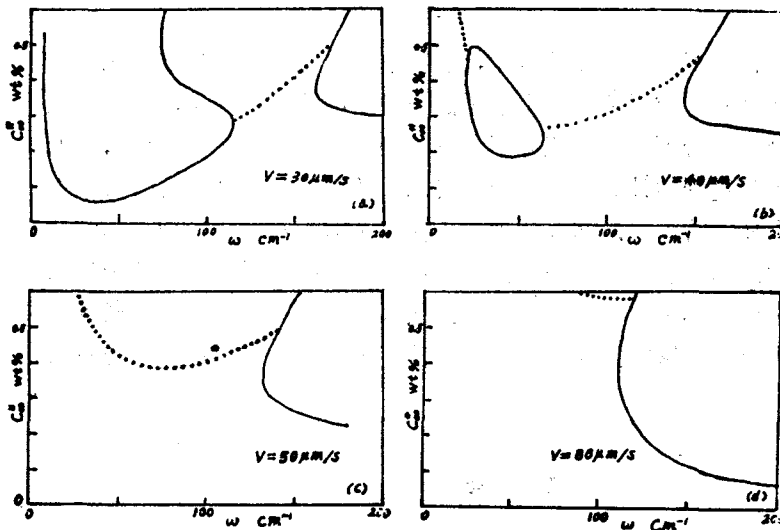


图10 不同生长速度下，出现不稳定性时的临界浓度与扰动波数的关系<sup>[14]</sup>

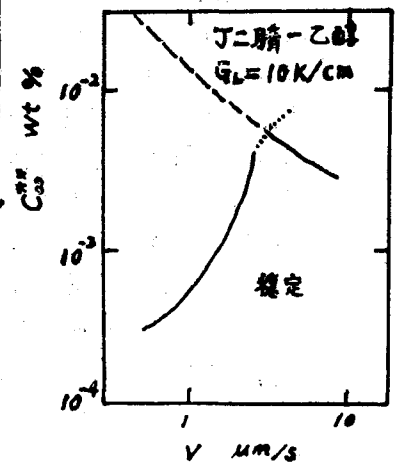


图11 临界乙醇浓度与生长速度的关系<sup>[16]</sup>

Schaefer 等<sup>[16]</sup> 对丁二腈-乙醇系统作了类似的计算，图11是根据计算结果画出的发生对流或形态不稳定性时丁二腈中乙醇的临界浓度曲线。与图9比较，趋势是相同的。但在生长速率为3微米/秒附近，会发生振荡模式的对流不稳定性。鉴于丁二腈是透明的，他们还用

实验方法观察并测量了流场和晶液界面的形状。

McFadden 等<sup>[17]</sup> 对上定向结晶过程中的双扩散对流问题进行了非线性的数值计算。结果表明,当结晶速率很低时,温度场对流动稳定性起重要作用,当溶质浓度接近临界浓度时,流动仅发生在晶液界面附近,而且与线性分析结果类似,流动的水平波长随溶质浓度的增大而迅速减小。当结晶速度较高时,温度场对稳定性影响不大,流动也不再局限于晶液界面附近。计算得到的对流速度是很小的,约为结晶速度的10倍,然而,即使这样小的速度都足以产生横向的溶质浓度分布有50%的差异。另外,在一很小的溶质浓度和水平波长的范围内,流动是振荡型的,这也影响生长晶体的纵向均匀性。计算是对普朗特数  $Pr$  为  $10^{-2}$  及斯密特数  $Sc$  为10的半导体材料特性进行的。

“扩散型”双扩散对流在结晶过程中起作用的一个有趣例子是与地质学上长期未解的谜有关。火山下面都有岩浆房,当火山爆发时,熔岩从岩浆房喷出,然后由更深处地方补充岩浆到岩浆房。这些新补充上来的岩浆一般温度更高(约  $1400^{\circ}\text{C}$ ),而且含有大量氧化镁(约占18%)。然而,奇怪的是喷出的岩浆,其温度总只是在  $1200^{\circ}\text{C}$  左右,而且含的氧化镁要少得多。这现象现在有人用双扩散对流效应来解释<sup>[18]</sup>:新补充进来的温度较高密度较大的岩浆先处于岩浆房的底部,与上部温度较低含氧化镁较少的岩浆之间有一层由“扩散型”双扩散效应形成的稳定的分界面,由于热扩散到上层要比氧化镁快得多,因此底层的温度很容易降到使底层达到过饱和的程度,于是不断有硅酸镁晶体析出,底层的岩浆密度和氧化镁含量也随之减小,最后与上层旧的岩浆相混合,使从火山口喷出的熔岩温度较低、含氧化镁量也明显减少。Huppert 等<sup>[19]</sup> 用硝酸钾和硝酸钠溶液作了模拟实验,结果与预想的符合得很好。

#### 4 结束语

双扩散对流效应存在于许多自然现象中,在晶体生长过程中伴随发生的双扩散对流使晶液界面附近的流动变得复杂。尤其双扩散对流可在本来是静力稳定的流体中发生,因此,根据流体密度是否随高度减小来判断是否不发生对流并不十分正确。考虑到双扩散对流与界面形态不稳定性相耦合时的晶体生长过程的计算结果,与忽略双扩散效应时的结果有时有很大的差别。目前在这领域内的研究还有待深入。迄今的理论工作只是对少数简化模型作二维计算,模拟的参数范围受计算量的限制也有很大的局限性(譬如,对于相应于金属的斯密特数条件,非线性数值计算的计算量将是非常之大)。此外,虽然某些实际晶体生长和金属凝固结果,在某种程度上证明了双扩散对流影响的存在<sup>[20-22]</sup>,但与理论分析作定量比较的专门实验甚少,还有待人们去进行。

#### 参 考 文 献

- 1 冈乃本,晶体生长的物理基础,上海科技出版社(1981)
- 2 Ostrach S. J. *Fluids Eng.*, **105** (1983): 5-20
- 3 Polezhaev V I, in *Crystal Growth and Defect Structures*, ed. Freyhardt, Springer-Verlag (1984): 87-147
- 4 Langlois W E, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **17** (1985): 191-215
- 5 Shirtcliffe T G L, Turner J S. *J. Fluid Mech.*, **41** (1970): 707-719
- 6 Turner J S, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **17** (1985): 11-44
- 7 Huppert H E, Turner J S. *J. Fluid Mech.*, **106** (1981): 299-329

- 8 Thorpe S A, Hutt P K, Soulsby R, *ibid*, **38** (1969) : 375—400
- 9 Turner J S, *Buoyancy Effects in Fluids*, Cambridge Univ. Press (1973) : Ch. 8
- 10 Huppert H E, Moore D R, *J. Fluid Mech.*, **78** (1976) : 821—854
- 11 Tocomre J, Gough D O, Spiegel E A, *ibid*, **125** (1982) : 99—122
- 12 Copley S M, Giamei A F, Johnson S M, Hornbecker M F, *Metall. Trans.*, **1** (1970) : 2193—2204
- 13 Glicksman M E, Coriell S R, McFadden G B, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **18** (1986) : 307—335
- 14 Coriell S R, Cordes M R, Boellinger W J, *J. Crystal Growth*, **49** (1980) : 13—28
- 15 Mullins W W, Sekerka R F, *J. Appl. Phys.*, **35** (1964) : 444—451
- 16 Schaefer R J, Coriell S R, *Metall. Trans.*, **A 15** (1984) : 2109—2115
- 17 McFadden G B, Rehm R G, Coriell S R, Chuck W, Morrish K A, *ibid*, **A 15** (1984) : 2125—2137
- 18 Huppert H E, *J. Crystal Growth*, **79** (1986) : 12—18
- 19 —, Turner J S, *Earth Planet. Sci. Letters*, **54** (1981) : 144
- 20 Verhoeven J D, Kingery K K, Hofer R, *Metall. Trans.*, **B 6** (1975) : 647
- 21 Boettinger W J, Coriell S R, Biancaniello F S, Cordes M K, in: *Properties of Electronic Materials*, (ed. Manning J. R.) (NBSIR79-1767, National Bureau of Standards, Washington, DC) p.25
- 22 Shibata K, Sato T, Ohira G, *J. Crystal Growth*, **44** (1978) : 435

## DOUBLE-DIFFUSIVE CONVECTION AND CRYSTAL GROWTH

Ma Wen-ju      Zheng Yun

Institute of Mechanics, Academia Sinica

**Abstract** The concept of double-diffusive convection and its effect on crystal growth are introduced. Double-diffusive convection is a special kind of convection which may occur in a statically stable system of fluid. In some cases of crystal growth, there exist conditions for developing double-diffusive convection. Theories of crystal growth which ignore the effect of double-diffusive convection may lead to obvious deviation from reality. The existing numerical results of crystal growth process coupling with double diffusive convection are also reviewed in this paper.

**Keywords** *double-diffusive convection, crystal growth, crystal defects, theory of stability*