

垂直 Bridgman 法晶体生长中的非等温相变现象初探

刘捷 卢文强*

(中国科学院研究生院物理科学学院, 北京 100049. * 联系人, E-mail: luwq@gucas.ac.cn)

摘要 将加扩展项的轴对称双倒易边界元方法拓展应用于数值模拟垂直 Bridgman 法生长 HgCdTe 及 CdZnTe 晶体过程中非等温相变传热传质问题, 印证了轴向溶质浓度的分区分布并且研究了拉晶速度对分区的影响, 同时分析了晶体生长过程中产生的一维瞬态非等温相变现象, 获得了由初始过渡区经稳定生长区, 最后到末端过渡区全过程的非等温相变数值结果. 进一步, 通过数值模拟捕获了拉晶速度为零时, 稳态情况下的二维轴对称相变界面位置和形状, 并得到了熔体和晶体温度场, 最后着重研究了瞬态拉晶过程中的二维轴对称非等温相变现象, 比较了其与非等温相变的差异, 并揭示了不同拉晶速度对非等温相变现象的影响.

关键词 垂直 Bridgman 法 轴对称双倒易边界元方法 扩展项 非等温相变现象

II-VI族化合物半导体晶体材料是指由化学元素周期表第II副族元素Zn, Cd和Hg等与第VI主族元素S, Se和Te等形成的二元、三元乃至四元化合物, 由于这类材料具有特殊的电学和光学特性, 在发展新型激光及红外等光电子器件中有广阔的应用前景. 目前, 针对这种化合物晶体生长过程的研究开展得比较多[1-4]. 垂直Bridgman法(vertical Bridgman method, VBM)晶体生长技术是1925年由美国人Bridgman发明的一种晶体生长方法, 具有温度场稳定和温度梯度可控的优点, 同时还具有提纯的作用, 并可以适当调整传热传质条件, 利于生长大尺寸的纯单晶材料, 因此已成为HgCdTe, HgZnTe和CdZnTe等II-VI族化合物半导体材料单晶制备的主要方法之一[2-6].

在用Bridgman法生长HgCdTe晶体的过程中, 由于此材料的伪二元系化合物相图中结晶温度间隔大, 说明生长过程中溶质CdTe在相变界面处相对于溶剂HgTe会产生严重的分凝, 所以在此过程中存在多组元非等温相变等复杂的物理过程. 为了得到高质量的晶体, 应尽量使相变界面在生长过程中保持水平[7,8], 所以对界面的分凝现象以及非等温相变的研究显得极其重要. 文献[9]提出了在三段式炉壁温度设计条件下炉壁与晶体之间简化的换热系数公式, 基于此公式及其变化形式, 文献[2,3]采用有限差分法研究了加速坩锅旋转技术对VBM生长晶体的影响. 文献[10-12]研究了拉晶达到稳态后瞬态过程相变界面位置、溶质浓度及相变温度随时间的变化情况, 得到了一维非等温相变现象. 文献[13]根据Bridgman法生长HgCdTe晶体过程中溶质CdTe的分区分布规律, 研

究了缩短初始过渡区长度、增加组分稳定区长度的最佳初速度表达式. 然而, 迄今在研究晶体生长瞬态一维非等温相变现象的文献中, 还没有结合轴向组分分布从初始端到末端全过程数值模拟的报道. Bridgman法生长化合物半导体晶体进入稳定生长阶段后的二维非等温相变现象也还没有见到报道. 此外, 非等温相变现象对生长过程影响的研究也很少.

双倒易边界元方法可以在运动界面上离散节点, 直接得到相变界面位置、速度和相变温度等物理量, 是模拟相变界面运动问题较好的数值方法. 双倒易边界元方法在多重等温相变传热、半透明单晶Bridgman生长过程的等温相变传热等问题中得到成功的应用与进一步发展[14-16]. 本文试图将加扩展项的轴对称双倒易边界元方法进一步拓展应用于一类非等温相变传热与传质问题. 数值模拟II-VI族化合物单晶在垂直Bridgman生长过程中的传热传质问题, 包括三个部分: () 选用文献[12]材料, 用两套节点布置进行数值模拟, 并与文献[12]有限差分法的稳态数值结果进行了比较, 验证数值方法的可靠性及节点无关性; () 为了认识生长全过程中存在的非等温相变现象, 并且结合分凝导致的溶质浓度轴向组分分布及相图中溶质浓度与相变温度的关系, 采用类似于文献[2]的模型, 计算获得了不同拉晶速度对晶体轴向分区分布的影响, 及从底端定速生长至末端全过程中产生的一维瞬态非等温相变现象; () 数值模拟垂直Bridgman法拉晶过程轴对称瞬态非等温相变传热传质现象, 获得了不同时刻相变界面浓度和温度变化的计算结果, 并比较了非等温相变与

等温相变的温度场, 揭示了不同拉晶速度对熔体中溶质扩散、界面溶质浓度和相变温度的影响。

1 计算模型

在某些情况下, 如微重力场中或拉晶速度很慢时, 可以忽略熔体内自然对流 [12]。熔体和晶体中传热过程由导热过程控制, 坩埚的热损失被进一步忽略, 由于晶体区域的溶质浓度扩散系数很小, 可进一步忽略晶体内溶质扩散过程。

图 1 为三段式炉壁温度设计 Bridgman 法生长晶体示意图, 选用一个原点固定在坩埚底端对称轴上的柱坐标系 (r, x) 。简化的控制方程如下:

$$\nabla^2 T_c = \frac{1}{\alpha_c} \frac{\partial T_c}{\partial t}, \quad \nabla^2 T_m = \frac{1}{\alpha_m} \frac{\partial T_m}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\nabla^2 C_m = \frac{1}{D_m} \frac{\partial C_m}{\partial t}, \quad (2)$$

其中 T, C, α 和 D 分别代表温度、溶质浓度、热扩散系数和溶质扩散系数, 下标 c 和 m 分别代表晶体和熔体。

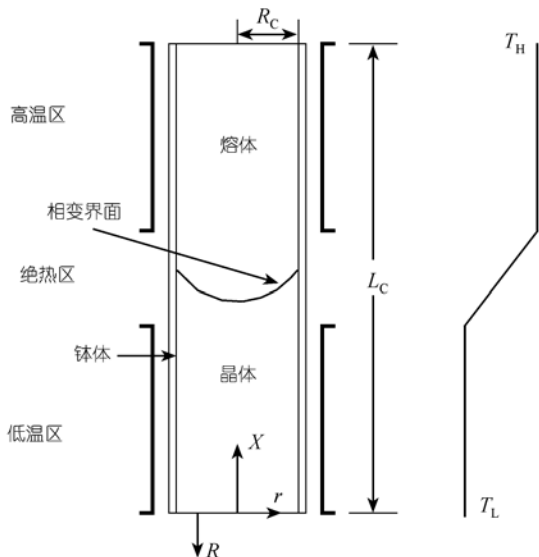


图 1 Bridgman 法生长晶体示意图

边界条件如下:

() 相变界面上,

$$K_c \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_c = K_m \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_m + \rho_c \Delta H V_n, \quad (3)$$

$$-D_m \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_m = (1 - k_0) C_m V_n, \quad (4)$$

式中 ΔH 和 V_n 分别表示潜热和相变界面法向运动速度, K, ρ_c 和 C_m 分别表示热导率, 晶体的密度和界面熔体

端溶质的浓度, k_0 是界面溶质浓度分凝系数。

() 对称轴 $(r=0)$ 上,

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0. \quad (5)$$

() $r=R_c$ 处, 应用文献 [2] 中三段式炉壁温度设计, 其边界条件描述如下:

$$q \Big|_{r=R_c} = \frac{K_{mc}}{L_c} B_i(x-Rt)(T_f(x-Rt) - T_{mc}(x-Rt)), \quad (6)$$

其中 q 是热流值, L_c 是坩埚总长度, $T_f(x-Rt)$ 表示炉温, R 是坩埚拉动速度. $B_i(x-Rt)$ 是无量纲换热系数 (Biot 数), 包含了炉内壁和生长材料之间的热辐射、热传导以及对流, 可表示为 [2]

$$B_i(x-Rt) = C_4 \left\{ 1 + 0.5 \left[C_1 \tanh \left(C_2 \left(\frac{L_c/2 - x + Rt}{L_c} - C_3 \right) \right) + \tanh \left(-C_2 \left(\frac{L_c/2 - x + Rt}{L_c} + C_3 \right) \right) \right] \right\}, \quad (7)$$

其中系数 $\{C_i\}$ 的意义如下: C_1 表示高低温区毕奥数的比, 即 $C_1 = B_{i,H}/B_{i,C}$; C_2 为毕奥数从等温区向绝热区变化时曲线的斜率; C_3 是绝热区长度无量纲值; C_4 决定高温区和低温区中毕奥数的绝对值。

炉温用下列函数表示 [2]:

$$T_f(x-Rt) = T_c + \frac{1}{2}(T_H - T_L) \times \left[1 + \tanh \left(C_2 \left(0.5 - \frac{L_c - x + Rt}{L_c} \right) \right) \right], \quad (8)$$

其中 T_H 和 T_L 分别表示炉体高温区和低温区的温度。

() 晶体底端和熔体顶端的温度与同一轴向位置处炉体温度相等。

() 晶体底端、熔体顶端和 $r=R_c$ 处,

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0, L_c} = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R_c} = 0. \quad (9)$$

2 加扩展项的轴对称双倒易边界元法

2.1 边界元计算区域

边界元计算区域: 圆柱坐标系, 固相区 $0 \leq r \leq R_c, 0 \leq x \leq X$, 液相区 $0 \leq r \leq R_c, X \leq x \leq L_c$ (X 是界面位置)。

2.2 轴对称双倒易边界元法

方程(1)和(2)相同于下述 Poisson 型方程:

$$\nabla^2 u = b(t, x, u), \quad (10)$$

其中 ∇^2 为 Laplace 算子, u 为未知量, 右端项 b 是时

间 t 、空间坐标 x 和未知量 u 的函数。

为了实现对方程(10)的纯边界积分计算,对右端项作如下假设,令

$$b = \sum_{j=1}^{N+M} \alpha_j f_j, \quad (11)$$

其中 N 和 M 分别表示计算区域边界上及区域内部的节点个数, f_j 是选定的函数, α_j 是根据方程(11)给出的一组待定系数. f_j 满足

$$\nabla^2 \hat{u}_j = f_j, \quad (12)$$

当 f_j 已知后, \hat{u}_j 可以被确定. 这里用文献 [16] 中给出的 B-11 型 f 函数:

$$\begin{cases} f = \sqrt{r_i^2 + (x - x_i)^2} \left(1 - \frac{1}{4} \cdot \frac{r_i^2}{r_i^2 + (x - x_i)^2} \right) & r = 0, \\ f = \sqrt{r_i^2 + (x - x_i)^2} \left(1 - \frac{1}{4} \cdot \frac{r_i}{r} \right) & r \neq 0. \end{cases}$$

应用双倒易边界元原理,将方程(10)变为纯边界积分方程,在常单元离散情况下,令 $q = \partial u / \partial n$, $\hat{q} = \partial \hat{u} / \partial n$, $b = F\alpha$, 获得如下的矩阵形式 [16]:

$$Hu - Gq = (H\hat{u} - G\hat{q})F^{-1}b. \quad (13)$$

矩阵 H 和 G 由计算节点的几何位置确定,再结合边界条件及函数 b 的具体形式,(13)式可以被求解。

2.3 加扩展项的轴对称双倒易边界元法

对于如(10)式的方程,右端项可由下式代替 [17]:

$$b = \sum_{j=1}^{N+M} \alpha_j f_j + \sum_{k=1}^{N_p} \beta_k g_k, \quad (14)$$

式中 f_j 为上述一般双倒易边界元法的 f 函数, g_k 称作附加近似函数, g 函数的选择不同于 f 函数,是与计算区域的几何形状相关联的函数。

由(14)式可以看出,对于具有 $N+M$ 个计算节点的区域,其左端项 b 的近似有 $N+M+N_p$ 个函数. 当 g_k 已知后,函数 $\hat{\phi}_k$ 由下式确定:

$$\nabla^2 \hat{\phi}_k = g_k \quad (k=1, 2, \dots, N_p). \quad (15)$$

在常单元轴对称的情况下,并令 $\hat{\psi} = \partial \hat{\phi} / \partial n$, (13)和(14)式可写成如下的矩阵形式:

$$Hu - Gq = (H\hat{u} - G\hat{q})\alpha + (H\hat{\Phi} - G\hat{\Psi})\beta. \quad (16)$$

对于轴对称扩展项, g_k 可取多变量单项式 [17], 如 $N_p = 2, g_1 = 1, g_2 = x - x_0$, 可以解出 $\hat{\phi}_1 = [r^2 - r_0^2 + (x - x_0)^2] / 6$, $\hat{\phi}_2 = (x - x_0)^3 / 6$, 其中 r_0 和 x_0 是取决于计算区域几何条件的常数. 由扩展项的引入可知,加扩展项的双倒

易边界元法更多地考虑了几何形状的影响,对于求解较特殊(较大长径比)几何形状问题会更精确。

3 计算结果

3.1 数值方法的验证

为了验证数值方法的可靠性以及节点无关性,选用文献 [12] 中的参数(如表 1),计算上述模型达到稳态时的轴向温度场,假定界面初始处于某个位置 ($x_0 = 10.0$ cm) 并始终保持水平. 由于生长区域长径比很大 ($L_c / R_c = 72$), 对流换热系数比较小并且炉内温度近似一维缓慢变化,文献 [12] 进行了一维有限差分计算. 本文进行二维柱坐标系轴对称计算,第一套节点布置为:边界节点 410 个,其中底端和顶端边界各布置 6 个节点,对称轴和侧壁各布置 199 个节点,内部节点 796 (4×199) 个,相变界面布置 6 个节点. 另布置第二套网格节点:边界节点 410 个,内部布置 995 (5×199) 个节点,相变界面布置 8 个节点. 两套节点布置在对称轴线上与边界上计算的温度分布差别都不大(最大相对误差分别为 3.7% 和 3.5%), 所以可用轴线上的结果代表一维结果,再将轴线上的计算结果与文献 [12] 数值结果比较(图 2)。

表 1 PbSnTe 生长中的热物理参数和几何参数

参数	符号/单位	数值
熔体热导率	$K_m / W \cdot K^{-1} \cdot cm^{-1}$	7.2×10^{-2}
晶体热导率	$K_c / W \cdot K^{-1} \cdot cm^{-1}$	4.7×10^{-2}
熔体热扩散系数	$a_m / cm^2 \cdot s^{-1}$	0.03
晶体热扩散系数	$a_c / cm^2 \cdot s^{-1}$	0.02
晶体比热	$c_{p,c} / J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$	0.185
潜热	$\Delta H / J \cdot g^{-1}$	148
相变温度	$T_M / ^\circ C$	900.8
坩埚长度	L_c / cm	36.0
晶体半径	R_c / cm	0.50
高温区炉温	$T_H / ^\circ C$	1000
低温区炉温	$T_L / ^\circ C$	750
炉体温度系数 1	C_1	1.0
炉体温度系数 2	C_2	0.3
炉体温度系数 3	C_3	8.0
炉体温度系数 4	C_4	60.50

从图 2 可以看出本文数值解(两套节点配置计算结果)与文献 [12] 中数值解符合得很好,节点无关性得到了验证,也表明本文的加扩展项轴对称双倒易边界元方法是可靠的。

3.2 一维非等温相变现象

() 改变拉晶速度对溶质浓度分布的影响

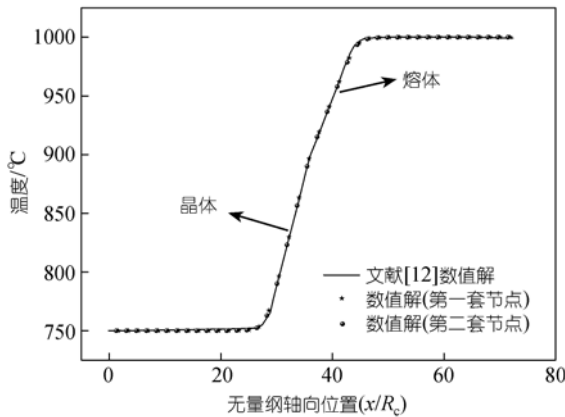


图 2 稳态时轴向温度分布数值解比较

在用VBM生长II-VI族晶体的过程中，由于相变界面上溶质分凝的存在，从底端开始生长后，溶质浓度分布沿轴向会依次出现三个区域 [13]：从高浓度逐渐减小的初始过渡区，浓度基本保持恒定的稳定生长区和迅速减小的末端过渡区。由于拉晶速度在实际生长过程中容易控制，并且直接影响相变界面的溶质浓度(方程(4))，因此它是影响生长质量的重要因素之一，下面研究拉晶速度对溶质浓度分布过程的影响。计算物质为Cd_{1-x}Zn_xTe，选用文献 [3]中的参数：假设开始处于均匀浓度 C₀ = 0.04，界面运动速度等于拉晶速度(V_n = R)，L_c = 7.6 cm，k₀ = 1.35，D_m = 1.0 × 10⁻⁴ cm²/s。计算选用第一套节点配置，结合浓度控制方程(2)和边界条件(4)，(5)和(9)，求解不同拉晶速度(R = 0.8, 1.0, 2.0 μm/s)对溶质浓度分布的影响。

图 3 中首先明显印证了轴向溶质浓度三个区的分布，并且也进一步揭示了不同拉晶速度对浓度分分布的影响：拉晶速度越大，初始过渡区和末端过渡区界面溶质浓度变化越剧烈，长度越短，而稳定生长区长度越长。

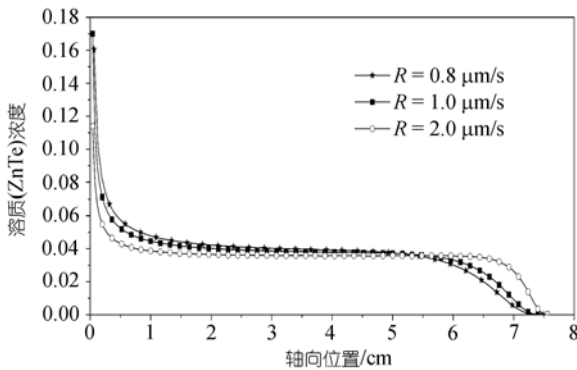


图 3 不同拉晶速度对生长过程的影响

() 一维瞬态非等温相变现象

由上述一维轴向溶质浓度分分布的现象，并结合材料HgTe-CdTe伪二元相图中相变温度(熔点)与溶质(CdTe)浓度关系式 [2] ($T_M(r, t) = a_0 + a_1 C_m + a_2 C_m^2 + a_3 C_m^3$, ($\{a_0, a_1, a_2, a_3\} = \{670.94, 671.46, -375.07, 110.54\}$))可知，溶质浓度变化必然引起相变温度的变化，由此一维轴向溶质分凝必然产生非等温相变现象。假设坩埚开始处于均匀温度T₀，两端分别给定热流： $Q|_{x=L_c} = Q_2$ ， $Q|_{x=0} = Q_1$ ，界面运动速度等于拉晶速度(V_n = R)。计算过程中，先结合浓度控制方程(2)和边界条件(4)，(5)和(9)，得到界面浓度值C_m，代入相变温度与溶质浓度关系式得到相变温度T_M，再结合温度控制方程(1)及边界条件(5)和(6)进行求解。节点配置仍选用第一套，选用文献 [18]中的参数，如表 2 所示。(7)式中的C₄ = 0.0，即侧壁与外界环境保持绝热。

表 2 HgCdTe 生长中的热物理参数和几何参数

参数	符号/单位	数值
熔体热导率	K _m /W·K ⁻¹ ·cm ⁻¹	1.96×10 ⁻²
晶体热导率	K _c /W·K ⁻¹ ·cm ⁻¹	2.91×10 ⁻³
熔体密度	ρ _m /g·cm ⁻³	7.55
晶体密度	ρ _c /g·cm ⁻³	7.63
熔体比热	c _{p,m} /J·K ⁻¹ ·g ⁻¹	0.257
晶体比热	c _{p,c} /J·K ⁻¹ ·g ⁻¹	0.177
潜热	ΔH/J·g ⁻¹	130
溶质扩散系数	D _m /cm ² ·s ⁻¹	5.5×10 ⁻⁵
分凝系数	k ₀	2.7
晶体长度	L _c /cm	5.0
晶体半径	R _c /cm	0.25
初始温度	T ₀ /K	1103.15
初始浓度(CdTe)	C ₀	0.2
末端热流	Q ₁ /W	1.164×10 ⁻²
底端热流	Q ₂ /W	-9.946×10 ⁻²
炉体温度系数 4	C ₄	0.0
拉晶速度	R/μm·s ⁻¹	1.12

假定结晶界面从坩埚底端开始生长(t = 0 时 X = 0)，并且始终保持水平状态。同时计算浓度和温度，结果如下图 4 和 5。

从图 4 可以看出，相变温度随轴向位置的变化也比较明显地分为三个区域，即初始过渡区、稳定区和末端过渡区。这是由于晶体生长开始后，界面处的分凝使得界面浓度发生显著改变，经过一段时间后，界面分凝会进入一个稳定状态，在晶体生长末端，界面

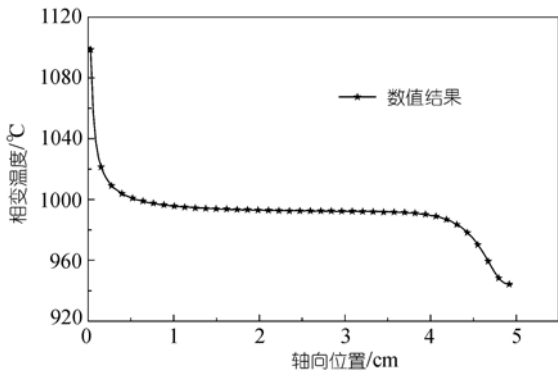


图4 相变温度随位置的变化

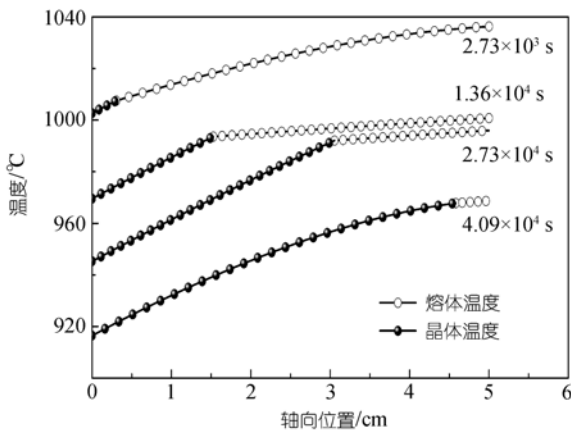


图5 不同时刻的温度场

处浓度又发生显著变化, 相变温度分布与分凝导致的溶质浓度分区分布是相似的. 同时, 相变温度在初始过渡区和末端过渡区会由于界面处溶质浓度的显著变化而发生改变, 而在稳定区几乎是等温的. 从图5不同时刻温度场可以看出, 由于熔体区和晶体区热导率的不同, 相变温度成为温度轴向分布的转折点. 与此同时, 相变温度在初始过渡区(如 $t = 2.73 \times 10^3$ s)和末端过渡区(如 $t = 4.09 \times 10^4$ s)中随时间推进也在发生变化, 显示出一维非等温相变现象的明显特征.

3.3 二维非等温相变现象

计算选用文献 [2] 的参数, 如表 3 所示.

() 稳态计算

当拉晶速度为零时, 熔体、晶体和炉壁之间的热量传递会达到一个平衡状态, 即相变界面会稳定在某个特定位置, 其形状也随之确定. 假定初始水平界面位置 $x_0 = 5.0$ cm, 相变初速 $v = 1.0 \times 10^{-3}$ cm/s, 时间步长 $\Delta t = 83.3$ s, 熔点 $T_M = 1064.2$ K, 温度场取分段线性:

表3 HgCdTe 生长中的热物理参数和几何参数

参数	符号/单位	数值
熔体热导率	$K_m / W \cdot K^{-1} \cdot cm^{-1}$	1.96×10^{-2}
晶体热导率	$K_c / W \cdot K^{-1} \cdot cm^{-1}$	2.91×10^{-3}
熔体密度	$\rho_m / g \cdot cm^{-3}$	7.55
晶体密度	$\rho_c / g \cdot cm^{-3}$	7.63
熔体比热	$c_{p,m} / J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$	0.257
晶体比热	$c_{p,c} / J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$	0.177
潜热	$\Delta H / J \cdot g^{-1}$	130
溶质扩散系数	$D_m / cm^2 \cdot s^{-1}$	5.5×10^{-5}
分凝系数	k_0	2.7
晶体长度	L_c / cm	14.6
晶体半径	R_c / cm	0.60
初始浓度 (CdTe)	C_0	0.2
高温区炉温	$T_H / ^\circ C$	950
低温区炉温	$T_L / ^\circ C$	600
炉体温度系数 1	C_1	1.0
炉体温度系数 2	C_2	24.0
炉体温度系数 3	C_3	0.125
炉体温度系数 4	C_4	10.26

$$\begin{cases} T_c(x, 0) = \frac{T_M - T_L}{x_0} \cdot x + T_L & 0 \leq x \leq x_0, \\ T_m(x, 0) = \frac{T_H - T_M}{L_c - x_0} \cdot (x - x_0) + T_M & x_0 \leq x \leq L_c, \end{cases}$$

结合方程(1), (3)和(6)进行界面速度和位置的迭代计算.

计算得到的稳态时界面位置和形状如图 6 所示. 可以看出, 达到稳定状态时相变界面在 6.3 cm 附近, 界面形状呈凹陷状, 比较光滑. 由于熔体的热导率大于晶体的热导率(即 $K_m > K_c$), 及在界面与侧壁复杂的传热过程, 使得相变界面凹向固相区. 图 7 是达到稳态时晶体和熔体温度场, 从图中可以看到晶体区在冷却的条件下, 相变界面温度($T_M = 1064.27$ K)高

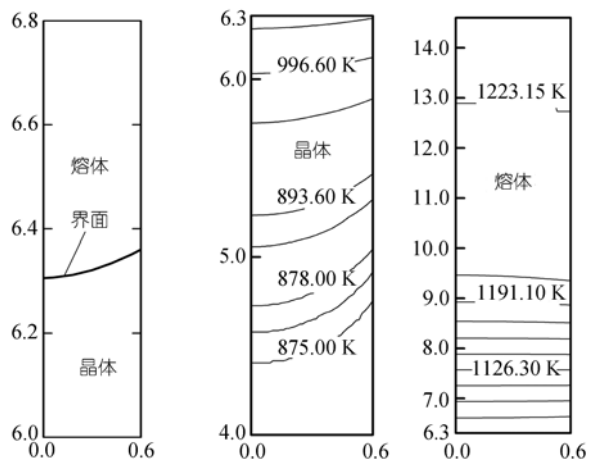


图6 稳态时界面位置和形状

图7 稳态时晶体和熔体温度场

于同一轴向位置处的环境温度(约为 886.66 K). 受凹陷的界面形状及壁面冷却条件影响, 晶体内部等温线呈凹陷状; 与之相反, 壁面处于加热条件下的液相区中部分等温线成凸起状, 这反映了晶体与熔体区内部及其与外界环境间不同的热交换过程的影响.

() 瞬态计算

在上述稳态计算的基础上, 结合方程(2), (4), (5)和(9), 即加入浓度场计算, 取 $C_m(x, r, t = 0) = C_0$, 时间步长 $\Delta t = 400 \text{ s}$, 结合相变温度与界面液相端溶质浓度关系式, 并假定坩埚拉动速度等于界面法向运动速度 ($V_n = R = 1.0 \mu\text{m/s}$), 获得的二维轴对称计算结果如图 8, 9 和 10 所示.

从图 8 可以看到, 轴向温度梯度较大的区域局限在界面附近, 这对应图 1 中的炉体绝热区, 而梯度较小的区域对应图 1 中的相应恒定炉温. 随着拉晶进行, 相变界面逐渐向坩埚顶端运动并且外界环境温度不

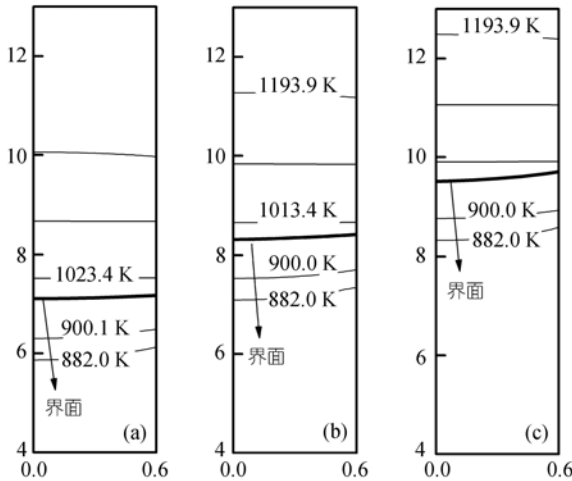


图 8 三个时刻计算区域温度场
(a) $t = 8000 \text{ s}$; (b) $t = 20000 \text{ s}$; (c) $t = 32000 \text{ s}$

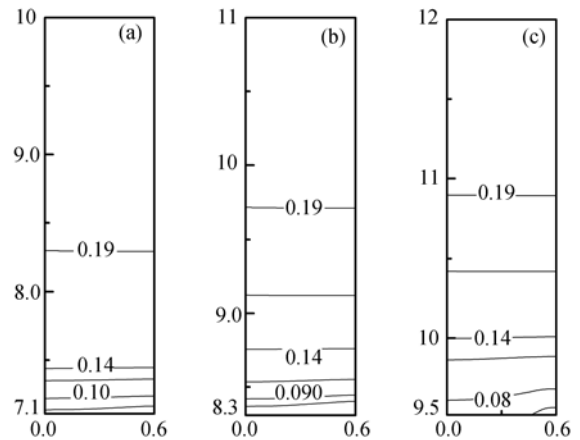


图 9 三个时刻熔体中溶质浓度场
(a) $t = 8000 \text{ s}$; (b) $t = 20000 \text{ s}$; (c) $t = 32000 \text{ s}$

断变化, 晶体区的长度不断增大, 熔体区长度逐渐减小, 坩埚中温度梯度较大的区域也向顶端运动. 越靠近侧壁界面弯曲程度越大, 界面运动速度沿半径方向分量也越大, 界面形状的凹陷程度逐步加大(如图 8). 从图 9 可看出, 当晶体生长开始后, 随着时间推进, 熔体中溶质浓度扩散区域逐渐变大, 越接近界面处溶质浓度越低, 这是因为在溶质界面分凝系数大于 1 的情况下 ($k = 2.7$), 析出溶剂, 降低了浓度. 受凹陷的界面形状影响, 熔体中溶质扩散区域的等浓度线在界面附近是弯曲的, 而远离界面的等浓度线近似是水平的. 由于界面凹陷程度不断增大及溶剂朝熔体区析出不断增多, 界面附近的等浓度线随时间推进弯曲程度逐渐增大.

图 10 表明了相变界面上溶质浓度和温度随时间的变化. 由于相变界面上不同径向位置处的溶质浓度不相同, 从而导致对称轴到垂直壁面之间不同界面位置的相变温度不同, 呈现出二维非等温相变的

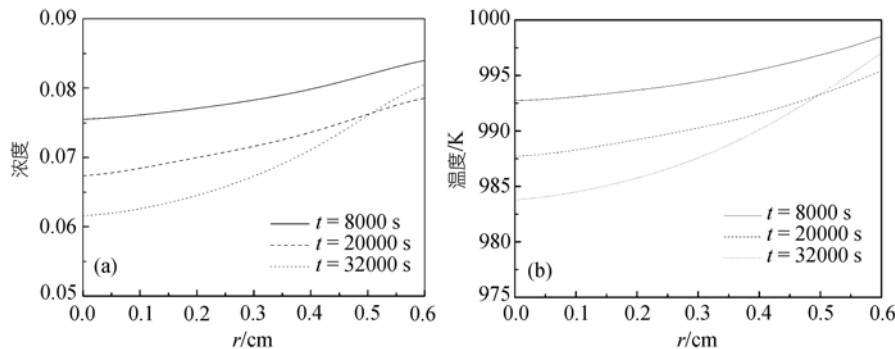


图 10 相变界面计算结果
(a) 浓度变化; (b) 温度变化

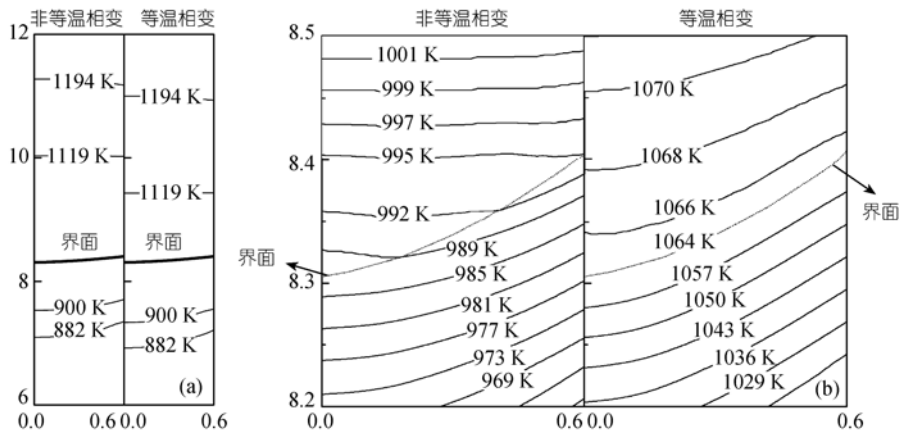


图 11 20000 s 时非等温相变与等温相变温度场的比较

(a) 整体温度场; (b) 界面附近温度场

明显特征. 同时图 10(a)表明, 随着时间推进, 界面上左右端点的浓度差变大, 这是由于界面形状的凹陷, 使得界面处扩散方向向中心轴倾斜, 析出的溶剂(HgTe)向中心轴堆积. 虽然坩埚本身不断向下方的低温区运动, 但坩埚侧壁与炉内换热系数较小, 所以外界环境对界面温度变化影响有限, 中心轴附近较多的溶剂使熔点降低, 故在图 10(b)中出现界面左右端点的温差也随着时间推进逐渐增大的现象.

() 非等温相变与等温相变温度场的比较

在上述稳态计算的基础上, 结合浓度方程(2), (4), (5)和(9), 取定界面相变温度为 $T_M = 1064.27$ K, 时间步长及界面法向速度取相应值, 进行等温相变计算. 当界面达到相同轴向位置时, 非等温相变与等温相变温度场的比较如图 11 所示.

图 11(a)表明, 非等温相变中温度梯度较大区域的轴向位置(约为 7~11 cm)较等温相变升高了, 并且增大了界面附近熔体与晶体之间温度梯度差异, 加重了与稳态的偏离. 图 11(b)示出非等温相变与等温相变温度场在界面附近的主要差异: 非等温相变中有等温线穿过相变界面, 而等温相变中等温线与相变界面重合; 二者在熔体区的等温线差别十分明显, 非等温相变中等温线比较平坦, 等温相变中等温线呈现左低右高凸向晶体. 这是由于非等温相变中对称轴附近相变温度较壁面低, 穿过相变界面的等温线在对称轴附近已经释放较多的相变潜热, 而壁面附近还没有发生相变, 造成熔体区中对称轴附近温度升高, 等温线趋于平坦.

() 拉晶速度的影响

改变拉晶速度, 计算其对熔体区浓度场及界面

上浓度与温度分布的影响. 图 12 和 13 描绘了三种拉晶速度($R = 0.8, 1.0, 1.2 \mu\text{m/s}$)当界面达到相同轴向位置($X \approx 8.75$ cm)时的计算结果.

从图 12 可以看出, 随着拉晶速度逐渐增大, 熔体扩散区域逐渐缩小, 这主要是因为界面的运动速度增大, 导致达到相同相变界面位置所需的时间减小, 溶质扩散时间缩短. 图 13 示出不同拉晶速度对相变界面处浓度和温度的影响, 拉晶速度越大, 相同径向位置的界面溶质浓度(图 13(a))和界面相变温度越小(图 13(b)), 并且界面左右两端($r = 0, R_c$)浓度差和温度差越大. 由此可知, 为了减弱溶质浓度分凝造成的界面非等温相变现象, 应该保持较低的拉晶速度, 来减缓相变界面溶质浓度和相变温度的变化. 但在实际晶体生长过程中较小的拉晶速度意味着较长的生长时间, 所以应考虑选择合适的拉晶速度.

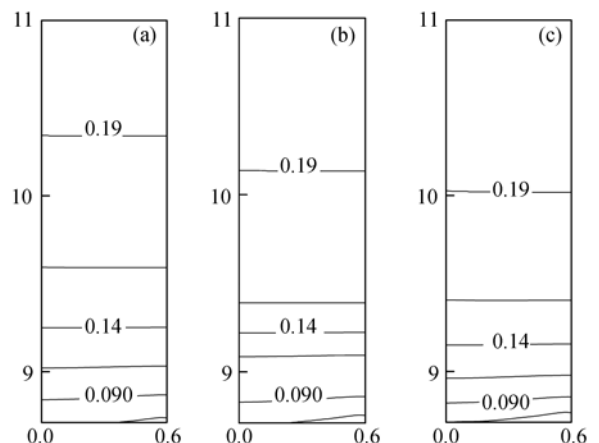


图 12 相同轴向界面位置不同拉晶速度熔体浓度场的比较

(a) $R = 0.8 \mu\text{m/s}$; (b) $R = 1.0 \mu\text{m/s}$; (c) $R = 1.2 \mu\text{m/s}$

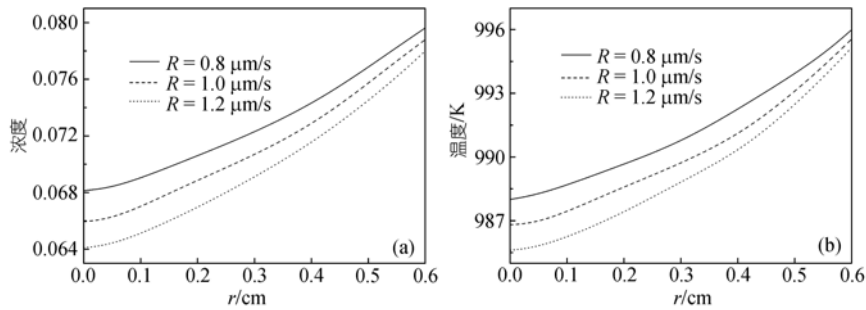


图 13 不同拉晶速度相变界面计算结果

(a) 浓度变化; (b) 温度变化

4 结论

本文采用加扩展项的轴对称双倒易边界元方法对垂直 Bridgman 法晶体生长过程的相变问题进行了数值模拟。得到以下结论:

() 数值模拟了生长全过程的一维非等温相变现象, 揭示了不同拉晶速度对生长过程的影响: 拉晶速度越大, 初始过渡区和末端过渡区长度越短, 界面溶质浓度变化越剧烈, 而稳定生长区长度越长。

() 对于二维轴对称非等温相变问题, 假定界面法向速度与拉晶速度相等, 捕获到温度场中轴向温度梯度较大的区域局限在界面附近较小范围内, 这一区域随时间推进逐渐向熔体顶端运动。熔体中等浓度线在界面附近是弯曲的, 而远离界面的等浓度线是近似水平的。随着时间推进, 界面附近的等浓度线弯曲程度逐渐增大, 界面上左右端点的浓度差与温度差也逐渐变大。

() 非等温相变整体上升高了温度梯度较大区域, 扩大了熔体和晶体区中温度梯度的差异。非等温相变界面上有等温线穿过, 熔体中非等温相变等温线由等温相变的凹向晶体变为较平坦。对于不同拉晶速度, 当相变界面达到相同轴向位置, 拉晶速度越大时, 同一径向位置处的界面溶质浓度和相变温度越小, 界面左右两端浓度差和温度差越大。由此可知, 为了减弱溶质浓度分凝造成的界面非等温相变现象, 应该保持较低的拉晶速度, 来减小界面两端溶质浓度和温度的差别。

致谢 本工作受国家自然科学基金(批准号: 50336040)资助。

参 考 文 献

- 1 Watring D A, Lehoczyk S L. Magneto-hydrodynamic damping of convection during VBM growth of HgCdTe. *J Cryst Growth*, 1996, 167(3-4): 478—487[DOI]
- 2 Liu X H, Jie W Q, Zhou Y H. Numerical analysis on $Hg_{1-x}Cd_xTe$

- growth by ACRT-VBM. *J Cryst Growth*, 2000, 209(4): 751—762[DOI]
- 3 Liu X H, Jie W Q, Zhou Y H. Numerical analysis on $Cd_{1-x}Zn_xTe$ growth by ACRT-VBM. *J Cryst Growth*, 2000, 219(1-2): 22—31[DOI]
- 4 Ouyang H, Shyy W. Numerical simulation of CdTe vertical Bridgman growth. *J Crystal Growth*, 1997, 173(3-4): 352—366 [DOI]
- 5 Margulies M, Witomoski P, Duffar T. Optimization of the Bridgman crystal growth process. *J Cryst Growth*, 2004, 266(1-3): 175—181[DOI]
- 6 Jie W Q. The shift of the growth interface during the Bridgman process due to the solute redistribution. *J Cryst Growth*, 2000, 219(4): 379—384[DOI]
- 7 Daniel V, Irina N, Dumitru N. On the factors affecting the isothermal shape during Bridgman growth of semi-transparent crystals. *J Crystal Growth*, 1996, 169(1): 161—169[DOI]
- 8 Celal B, Arvind S, Walter M B, et al. On-line control of solid-liquid interface by state feedback. *J Cryst Growth*, 1999, 205(3): 395—409[DOI]
- 9 Wang C A, Witt A F, Carruthers J R. Analysis of crystal growth characteristics in a conventional vertical Bridgman configuration. *J Cryst Growth*, 1984, 66(2): 299—308[DOI]
- 10 Bourret E D, Derby J J, Brown R A. Dynamics of Bridgman-Stockbarger growth of non-dilute binary alloys. *J Cryst Growth*, 1985, 71(3): 587—596[DOI]
- 11 Derby J J, Brown R A. A fully implicit method for simulation of the one-dimensional solidification of the one-dimensional solidification of a binary alloy. *J Cryst Growth*, 1986, 41(1): 37—46
- 12 Bourret E D, Derby J J, Brown R A, et al. Segregation effects during growth of pseudo-binary systems with large liquidus-solidus separation. *Acta Astron*, 1984, 11(3-4): 163—171[DOI]
- 13 王跃, 李全保, 韩庆林, 等. Bridgman 法生长 HgCdTe 晶体的初始速度选择. *红外技术*, 2000, 22(1): 25—28
- 14 Lu W Q, Guo W, Ma C F. Simulation of two dimensional multiple phase change moving boundary problems by the dual reciprocity boundary element method. *Numer Heat Trans B*, 2003, 43(1): 63—85
- 15 Lu W Q. Boundary element analysis of the heat transfer in Bridgman growth process of semi-transparent crystals. *Mater Sci Eng A*, 2000, 292(2): 219—223[DOI]
- 16 Bai F W, Lu W Q. The selection and assemblage of approximation functions and disposal of its singularity in axisymmetric DRBEM for heat transfer problems. *Eng Anal with Bound Elem*, 2004, 28(8): 955—965[DOI]
- 17 Cheng A H, Young D L, Tsai C C. Solution of Poisson's equation by iterative DRBEM using compactly supported, positive definite radial basis function. *Eng Anal Bound Elem*, 2000, 24(7-8): 549—557[DOI]
- 18 Kim D H, Brown R A. Modeling of the dynamics of HgCdTe growth by the vertical Bridgman method. *J Cryst Growth*, 1991, 114(3): 411—434[DOI]

(2006-04-18 收稿, 2006-09-11 接受)