科学通报
第41卷 第23期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1996年12月

弯曲相变界面对晶体生长径向分凝的影响

胡文瑞
(中国科学院力学研究所,北京 100080)

平田彰
(日本早稻田大学应用化学系,东京 169)

关键词 微重力科学 晶体生长 扩散过程

二元合金半导体晶体生长的径向组分均匀性是一个重要参数. 影响径向分凝的因素很多,如对流[1]、弯曲的凝固界面[2~4]、弯曲的熔化界面[5]等. 为了理解每种作用对径向分凝的影响,往往用简单模型给出分析 $1/2a$[1~4]1). 更完整的问题必须用数值方法研究耦合过程[5,6].

本文研究了微重力环境中纯扩散过程时二元合金的晶体生长过程,具体计算了有效长圆柱形熔体位形弯曲相变界面对凝固过程的影响. 利用有限 Hankel 变换求出了摄动问题的解析解. 结果表明,在一般情况下,熔化界面的弯曲对径向分凝的影响比凝固界面的影响小.

对于半径为 a 和高度为 l 的熔区,将柱坐标系原点取在凝固界面的中心点,z 轴指向熔化界面如图 1 所示. 这时纯扩散过程的方程及边界条件为[2~4]

$$\nabla^2 C + \frac{V}{D}\frac{\partial C}{\partial z} = 0, \tag{1}$$

$$\frac{\partial C(o,z)}{\partial r} = 0, \tag{2}$$

$$\frac{\partial C(a,z)}{\partial r} = 0, \tag{3}$$

$$D\left(\frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\mathrm{d}W_s}{\mathrm{d}r}\frac{\partial C}{\partial r}\right) + V(1-k)C = 0, \quad z = W_s(r), \tag{4}$$

$$C(r,z) = C_l(r), \quad z = W_m(r), \tag{5}$$

其中 C 和 C_l 为熔体和熔化界面处的浓度; V, D 和 K 分别为生长速度、扩散系数和有效分凝系数; $W_s(r)$和 $W_m(r)$分别为凝固界面和熔化界面的函数. 一般情况都分析平面熔化界面 $W_m(r)$=常数和二维平面问题[2~4]. 胡文瑞等曾讨论轴对称圆柱问题及问题(1)~(5)的平面熔化界面情况1).

1996-05-28 收稿

1) Hu W R, Hirata A, Nishizawa S-I. Diffusion dominated process for crystal growth of binary alloy. J Crystal Growth (in the press)

在晶体生长过程中，相变界面的曲率半径远大于圆柱熔体的半径 a，可引用几何小参数：

$$\varepsilon = \frac{\max[\max(|W_s(r) - W_s(0)|), \max(|W_m(r) - W_m(0)|)]}{a} \ll 1. \tag{6}$$

对小参数 ε 作展开，可以记

$$C(r,z) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n C_n(r,z),\ W_s(r) = \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n W_{sn}(r),\ W_m(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n W_{mn}(r). \tag{7}$$

将展开式(7)代入方程和边界条件，就可得到各阶问题的方程和边界条件，它们都是线性的. 这时零阶问题简化为平面边界条件的问题.

如果零阶问题是一维的，就简化为

$$\frac{d^2C_0}{dz^2} + \frac{V}{D}\frac{dC_0}{dz} = 0, \tag{8}$$

$$\frac{dC_0(0)}{dz} + \frac{V}{D}(1-k)C_0(0) = 0, \tag{9}$$

$$C_0(l) = C_l(\text{常数}). \tag{10}$$

不难求出零阶解为

$$\left[\frac{C_0(z)}{C_l}\right]_a = \frac{k + (1-k)e^{-Vz/D}}{k + (1-k)e^{-Vl/D}}. \tag{11}$$

当 $l \to \infty$ 时，就得到经典的一维解关系

$$\left[\frac{C_0(z)}{C_l}\right]_b = 1 + \frac{1-k}{k}e^{-Vz/D}. \tag{12}$$

横向分凝的效应必须讨论一阶解. 对于一维基态，一阶问题的方程和边界条件为

$$\frac{\partial^2 C_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial C_1}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2} + \frac{V}{D}\frac{\partial C_1}{\partial z} = 0, \tag{13}$$

$$\frac{\partial C_1(r,0)}{\partial z} + \frac{\partial^2 C_0(r,0)}{\partial z^2}W_{s1}(r) + \frac{V(1-k)}{D}\left[\frac{\partial C_0(r,0)}{\partial z}W_{s1}(r) + C_1(r,0)\right] = 0, \tag{14}$$

$$\frac{\partial C_1(0,z)}{\partial r} = 0, \tag{15}$$

$$\frac{\partial C_1(a,z)}{\partial r} = 0, \tag{16}$$

$$C_1(r,l) + \frac{\partial C_0(r,l)}{\partial z}W_{m1}(r) = 0. \tag{17}$$

上述线性问题可以用有限 Hankel 变换求解，引用

$$H_i(z) \equiv H(\alpha_i, z) = \int_0^a rC_1(r,z)J_0(\alpha_i r)dr, \tag{18}$$

其中 α_i 是 $J'_0(\alpha_i a) = 0$ 的根，则一阶问题的偏微分方程化为下述常微分方程问题：

$$\frac{d^2H_i}{dz^2} + \frac{V}{D}\frac{dH_i}{dz} - \alpha_i^2 H_i = 0, \tag{19}$$

$$H_i(l) = f_i, \tag{20}$$

$$\frac{dH_i(0)}{dz} + \frac{V}{D}(1-k)H_i(0) = g_i, \tag{21}$$

其中系数

$$f_i = -\frac{\mathrm{d}C_0(l)}{\mathrm{d}z}\int_0^a rW_{\mathrm{m1}}(r)J_0(\alpha_i r)\mathrm{d}r, \tag{22}$$

$$g_i = -\left[\frac{\mathrm{d}^2C_0(0)}{\mathrm{d}z^2} + \frac{V}{D}(1-k)\frac{\mathrm{d}C_0(0)}{\mathrm{d}z}\right]\int_0^a rW_{\mathrm{s1}}(r)J_0(\alpha_i r)\mathrm{d}r. \tag{23}$$

由此求出

$$H_i(z) = \frac{1}{\Delta_i}\left\{\left[g_i e^{\gamma_i l} - f_i\left(\gamma_i + V\frac{1-k}{D}\right)\right]e^{\beta_i z} + \left[f_i\left(\beta_i + V\frac{1-k}{D}\right) - g_i e^{\beta_i l}\right]e^{\gamma_i z}\right\}, \tag{24}$$

其中

$$\beta_i = \frac{1}{2}\left[-\frac{V}{D} - \sqrt{\left(\frac{V}{D}\right)^2 + 4\alpha_i^2}\right], \quad \gamma_i = \frac{1}{2}\left[-\frac{V}{D} + \sqrt{\left(\frac{V}{D}\right)^2 + 4\alpha_i^2}\right], \tag{25}$$

$$\Delta_i = \left[\beta_i + \frac{V}{D}(1-k)\right]e^{\gamma_i l} - \left[\gamma_i + \frac{V}{D}(1-k)\right]e^{\beta_i l}. \tag{26}$$

利用 Hankel 变换的反演，可求出浓度的一阶解：

$$C_1(r,z) = \frac{1}{a^2}\sum_{i=1}^{\infty} H_i(z)\frac{J_0(\alpha_i r)}{[J_0(\alpha_i a)]^2}, \tag{27}$$

给出相变界面的形状，就可计算浓度分布.

浓度分布的横向不均匀性可引用 ζ 表示：

$$\zeta = \frac{C(a,0) - C(0,0)}{C_1}. \tag{28}$$

将解式(11)和(27)代入(28)式，准确到 ε 阶可得到

$$\zeta = \frac{1}{a^2}\sum_{i=1}^{\infty}\left\{\frac{2e^{-Vl/2D}\mathrm{sh}\left[\frac{l}{2}\sqrt{\left(\frac{V}{D}\right)^2 + 4\alpha_i^2}\right]}{\Delta_i}g_i - \frac{\sqrt{\left(\frac{V}{D}\right)^2 + 4\alpha_i^2}}{\Delta_i}f_i\right\}\frac{J_0(\alpha_i a) - 1}{[J_0(\alpha_i a)]^2}, \tag{29}$$

其中右端 f_i 项给出熔化界面弯曲位形对横向分凝的影响，g_i 项给出凝固界面非平面性对横向分凝的影响. 当 $f_i = 0$ 时，就简化为脚注 1)中的结果.

相变界面的形态可以用二次曲线来近似地表达. 考虑到坐标原点取在凝固界面的中心点以及相变界面在对称轴处的光滑性，可取[1)]

$$W_{\mathrm{s1}}(r) = \pm\frac{r^2}{2a}\mathrm{ctg}\alpha, \quad W_{\mathrm{m1}}(r) = l \mp \frac{r^2}{2a}\mathrm{ctg}\alpha', \tag{30}$$

其中 α 和 α' 分别为相变界面的接触角，如图 1 所示. 由于熔化界面和凝固界面的热状态不同，α' 和 α 的值可能不同. 将关系式(30)代入(22)和(23)式，就可以求出系数：

$$f_i = \pm C_1\frac{(1-k)\left(\frac{V}{D}\right)e^{-Vl/D}}{k + (1-k)e^{-Vl/D}}\mathrm{ctg}\alpha'\frac{a}{\alpha_1^2}J_0(\alpha_i a), \tag{31}$$

$$g_i = \mp C_1\frac{a(1-k)}{\alpha_i^2}\left(\frac{V}{D}\right)^2\mathrm{ctg}\alpha J_0(\alpha_i a). \tag{32}$$

1)见 2139 页脚注 1)

将(31)和(32)式代入(29)式,就可以得到

$$\zeta = \mp 2(1-k)\left(\frac{Va}{D}\right)^2 \mathrm{ctg}\alpha \mathrm{e}^{-Vl/D}\sum_{i=1}^{\infty}\frac{1}{a\Delta_i}\mathrm{sh}\left[\frac{l}{2}\sqrt{\left(\frac{V}{D}\right)^2+4\alpha_i^2}\right]\frac{J_0(\alpha_i a)-1}{(a\alpha_i)^2 J_0(\alpha_i a)} \mp$$

$$\frac{(1-k)\left(\frac{Va}{D}\right)\mathrm{e}^{-Vl/D}}{k+(1-k)\mathrm{e}^{-Vl/D}}\mathrm{ctg}\alpha'\sum_{i=1}^{\infty}\frac{1}{a\Delta_i}\sqrt{\left(\frac{Va}{D}\right)^2+4a^2\alpha_i^2}\,\frac{J_0(\alpha_i a)-1}{(a\alpha_i)^2 J_0(\alpha_i a)}. \tag{33}$$

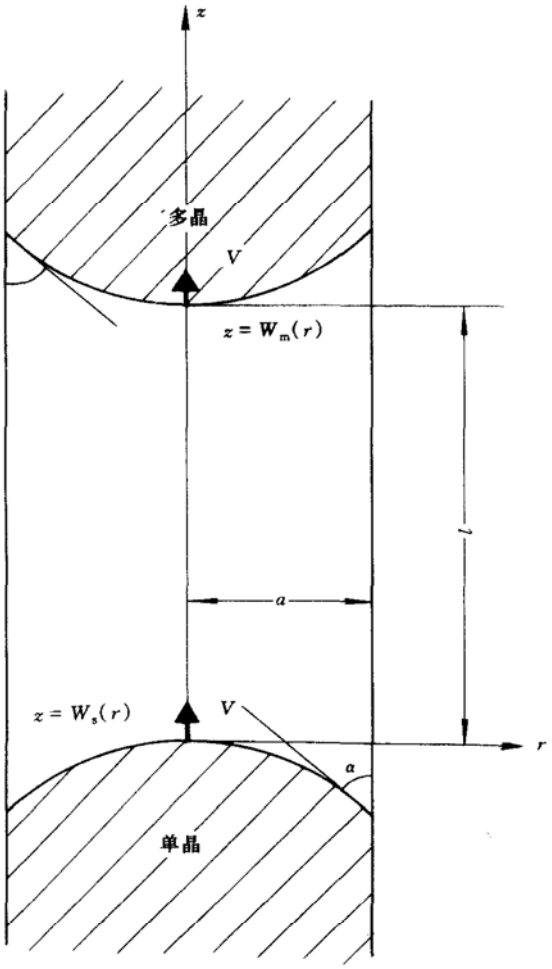


图1 晶体生长过程示意图

由(33)式可以看出,一般而言,熔化界面的非平面性对横向分凝的影响要比凝固界面非平面性的影响小;而且两个相变界面非平面性的影响是叠加的,而不是相互抵消.

扩散过程一般引用 Peclet 数来描述,可以用熔区半径 a 和长度 l 来定义于两个 Peclet 数:

$$Pe = \frac{Va}{D}, \quad P = \frac{Vl}{D}. \tag{34}$$

当 Peclet 数 Pe 很大时,浓度边界层就极薄,这时纯扩散模型会失效. 下面具体讨论 Pe 不很大的情形,即假设

$$Pe \lesssim 1. \tag{35}$$

由于 $\alpha_1 a = 3.8317$, 在条件(35)时 $Pe^2 \ll (2\alpha_i a)^2$,这时

$$\beta_i a \approx -\alpha_i a, \quad \gamma_i a \approx \alpha_i a,$$
$$\Delta_i a \approx -2\alpha_i a \mathrm{ch}(\alpha_i l). \tag{36}$$

将这些条件代入关系式(33),就可以得到

$$\zeta = \pm (1-k)Pe\ \mathrm{e}^{-P}\left[Pe\,\mathrm{ctg}\alpha\, I_1 + \frac{\mathrm{ctg}\alpha'}{k+(1-k)\mathrm{e}^{-P}} I_2\right], \tag{37}$$

其中系数

$$I_1 = \sum_{i=1}^{\infty}\frac{\mathrm{sh}(\alpha_i l)}{\mathrm{ch}(\alpha_i l)}\frac{J_0(\alpha_i a)-1}{(\alpha_i l)^3 J_0(\alpha_i l)} \approx 0.0561, \tag{38}$$

$$I_2 = \sum_{i=1}^{\infty}\frac{1}{2\mathrm{ch}(\alpha_i a)}\frac{J_0(\alpha_i a)-1}{(\alpha_i a)^2 J_0(\alpha_i a)}. \tag{39}$$

如果 $\alpha' = \pi/2$,溶化界面为平面,这时

$$\zeta = \pm (1-k)Pe^2\ \mathrm{e}^{-P}\mathrm{ctg}\alpha I_1, \tag{40}$$

即横向分凝与$(1-k)$, Pe^2, $\mathrm{ctg}\alpha$ 和 e^{-P}成正比. 弯曲熔化界面的影响表现在(37)式右中的

左端第二项. 这时,横向分凝与 $\frac{1-k}{k+(1-k)e^{-P}}$, Pe^2, $\mathrm{ctg}\alpha'$ 和 e^{-P} 成正比,而且比例系数 I_2 与长度和半径比 $1/a$ 有关. 由(37)～(39)式可以看出,对于不太小的 Pe 数和 $1/a$,凝固界面弯曲性的影响比熔化界面弯曲性的影响大;否则,两者可有相同量级的影响. 对于 $l/a=1$, I_2 比 I_1 要小一个数量级;如果 $Pe=0(1)$,则(37)式右端第一项比第二项大一个数量级;如果 $Pe=0(10^{-1})$,则两项有相同的量级. 本文的结果清楚地给出弯曲熔化界面的二元合金晶体生长径向分凝的影响.

参　考　文　献

1 Garardet J P. Convection related radial segregation in a idealized horizontal Bridgeman configuration; quasi diffusion regime limit. J Crystal Growth, 1992, 125:112

2 Coriell S R, Sekerka R F. Lateral solute segregation during unidirectional solidification of a binary alloy with a curved solid liquid interface. J Crystal Growth, 1979, 46:479

3 Coriell S R, Boisvert R F, Rehm R G *et al*. Lateral solute segregation during unidirectional solidification of a binary alloy with a curved solid-liquid interface II. Large departures from planarity. J Crystal Growth, 1981, 54:167

4 Korpela S A, Chait A, Matthiesen D H. Laterial or radial segregation in solidification of binary alloy with a curved liquid-solid interface. J Crystal Growth, 1994, 137:623

5 Xiong B, Hu W R. Crystal growth in floating zone with phase change and thermosolutal convection. J Crystal Growth, 1992, 125:149

6 Xiong B, Hu W R. Influence of low-gravity level on crystal growth in floating zone. J Crystal Growth, 1993, 133:155