文章编号:1001-5078(2014)06-0640-05

· 红外材料与器件 ·

# 垂直 Bridgman 法生长氟化钙晶体的数值分析

姚 静<sup>1,2</sup>,周 海<sup>1</sup>, 卢一民<sup>1</sup>, 万汉城<sup>1</sup>, 王晓阳<sup>1,2</sup>, 李 建<sup>1,2</sup> (1. 北京石油化工学院, 北京 102617; 2. 北京化工大学, 北京 100029)

摘 要:利用 Fluent 软件,模拟计算了垂直 Bridgman 法大尺寸氟化钙晶体生长的具体过程,研究了晶体生长过程中的热传递和熔体对流传热,分析了固相、液相和坩埚的热导率的差异对坩埚中心轴的轴向温度分布和轴向温度梯度以及界面处的径向温度分布和径向温度梯度的影响。分析结果表明:熔体对流传热的效果随晶体生长的不断进行逐渐减弱;固相、液相和坩埚的热导率的差异对坩埚中心轴的轴向温度分布和轴向温度梯度以及界面处的径向温度分布和 径向温度梯度有重要影响;晶体的结晶速度和坩埚的下降速度存在不一致性。
 关键词:氟化钙(CaF<sub>2</sub>);Fluent 软件;垂直 Bridgman 法;数值模拟
 中图分类号:TN213 文献标识码:A DOI:10.3969/j. issn. 1001-5078. 2014. 06. 011

# Numerical simulation of calcium fluoride crystals growth by the VB method

YAO Jing<sup>1,2</sup>, ZHOU Hai<sup>1</sup>, LU Yi-min<sup>1</sup>, WAN Han-cheng<sup>1</sup>, WANG Xiao-yang<sup>1,2</sup>, LI Jian<sup>1,2</sup>

(1. Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;

2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract**: With Fluent software, specific growth process of large size calcium fluoride crystals by the vertical Bridgman method was simulated and calculated. The heat transfer and the melt convection of crystal growth process were investigated. The difference of the thermal conductivity of solid phase, liquid phase and crucible has effect on axial temperature profile and axial temperature gradient profile along the centerline of the crucible and radial temperature profile and radial temperature gradient profile at the solid – liquid interface was analyzed. The results show that the effect of the melt convection heat transfer becomes weak with continuous crystal growth; The difference of the thermal conductivity of solid phase, liquid phase and crucible has important effect on axial temperature profile and radial temperature gradient profile along the centerline of the crucible and radial temperature profile and radial temperature gradient profile at the solid – liquid interface; Rate of crystallization are inconsistent with descent velocity of crucible. **Key words**: CaF<sub>2</sub>; Fluent software; the vertical Bridgman method; numerical simulation

1 引 言

目前氟化钙(CaF<sub>2</sub>)晶体的制备已经受到广泛 的关注<sup>[1-5]</sup>,制备氟化钙(CaF<sub>2</sub>)晶体的方法有很 多,但是垂直 Bridgman 法仍是最重要的方法之一。 保持一个平的或微凸的固 – 液界面对晶体质量尤为 重要,影响固 – 液界面形状的因素包括材料的热导 率、生长速率、温度场分布和坩埚的形状等。数值模 拟为研究这些因素对界面形状的影响,提供了一个 既经济又省时的方法,并且数值模拟结果可以为优 化试验工艺参数提供依据。国外 Stelian、Barvinschi 等<sup>[6-9]</sup>数值模拟分析了温度场分布、固 – 液界面形 状、热传递和熔体对流传热等对晶体质量的影响。

本文结合自主改造的垂直 Bridgman 法晶体生 长炉,利用 Fluent 软件模拟计算了垂直 Bridgman 法

作者简介:姚 静(1988 -),男,硕士,主要研究方向为氟化钙晶 体材料。E-mail:cookeyj88@gmail.com 收稿日期:2013-09-25

生长氟化钙(CaF<sub>2</sub>)晶体的具体过程。本文仅把坩 埚和物料作为一个整体模拟计算,考虑生长过程中 的热传递和熔体对流换热。

- 2 物理模型和控制方程
- 2.1 物理模型

本文所研究的垂直 Bridgman 法的晶体生长系 统包括高温区、梯度区和低温区三个温区。在生长 过程中,圆锥型石墨坩埚将依次通过高温区、梯度区 和低温区来完成晶体的生长,氟化钙晶体的结晶过 程在温度梯度区内完成。具体的氟化钙的物性参数 和石墨坩埚的物性参数分别列于表1和表2。

表1 氟化钙(CaF<sub>2</sub>)的物理性质<sup>[8]</sup>

材料	数值	单位
$CaF_2(s)$	3200	
CaF <sub>2</sub> (1)	3200	kg/m <sup>3</sup>
Graphite	1700	
$CaF_2(s)$	2	
CaF <sub>2</sub> (1)	0.4	$W/(m \cdot K)$
Graphite	50	
$CaF_2(s)$	800	
CaF <sub>2</sub> (1)	800	$J/(kg \cdot K)$
Graphite	2050	
CaF <sub>2</sub> (1)	0.012	kg/ms
CaF <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-5}$	K <sup>-1</sup>
CaF <sub>2</sub>	320000	J/kg
CaF <sub>2</sub>	1653	K
	材料 CaF <sub>2</sub> (s) CaF <sub>2</sub> (1) Graphite CaF <sub>2</sub> (s) CaF <sub>2</sub> (1) Graphite CaF <sub>2</sub> (s) CaF <sub>2</sub> (1) Graphite CaF <sub>2</sub> (1) CaF <sub>2</sub> CaF <sub>2</sub> CaF <sub>2</sub>	材料         数值 $CaF_2(s)$ 3200 $CaF_2(1)$ 3200 $Graphite$ 1700 $Graphite$ 1700 $CaF_2(s)$ 2 $CaF_2(1)$ 0.4 $Graphite$ 50 $CaF_2(s)$ 800 $CaF_2(s)$ 800 $Graphite$ 2050 $CaF_2(1)$ 0.012 $CaF_2$ $2 \times 10^{-5}$ $CaF_2$ 320000 $CaF_2$ 1653

Tab. 1 Physical Properties of CaF<sub>2</sub><sup>[8]</sup>

表 2 垂直 Bridgman 生长系统的参数

Tab. 2 Operating parameters for

vertical bridgman system

参数	数值	单位
坩埚内径(R)	100	mm
坩埚厚度(d)	2	mm
坩埚长度(L)	300	mm
上加热体长度(L <sub>h</sub> )	500	mm
下加热体长度(L <sub>c</sub> )	300	mm
温度梯度区长度(Lg)	50	mm
坩埚锥形底部的张角(θ)	90	(°)

氟化钙的物性参数决定垂直 Bridgman 法生长 其晶体的拉伸速度十分缓慢,坩埚的下降速度约为 1 mm/h。对于本系统而言,经计算表明<sup>[10]</sup>,晶体生 长的时间尺度为1.1×10<sup>6</sup> s,热传导的时间尺度为 6.7×10<sup>5</sup> s,而对流传热的时间尺度为7.1 s,因而 热传导的时间尺度快于晶体生长的时间尺度一个数 量级,对流传热的时间尺度快于晶体生长的时间尺 度六个数量级,可采用准稳态分析来模拟计算晶体 生长过程。本文的计算区域只包含石墨坩埚和坩埚 内的物料部分,计算过程中采用的物理模型如图1 所示。



图 1 垂直 Bridgman 晶体生长系统坩埚的 物理模型和某一时刻的温度曲线函数

Fig. 1 Physical description of vertical bridgman system of crystal growth and function of the temperature profile at a time

2.2 控制方程及边界条件

熔体为不可压缩流体,假定流动为层流流动,应 用准稳态模型,其流动满足二维轴对称柱坐标下的 纳维-斯托克斯(Navier-Stokes)方程:

$$u_{r} \frac{\partial u_{r}}{\partial r} + u_{z} \frac{\partial u_{r}}{\partial z}$$

$$= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\mu}{\rho} \Big[ \frac{1}{r} \Big( \frac{\partial}{\partial r} \Big( r \frac{\partial u_{r}}{\partial r} \Big) \Big) - \frac{u_{r}}{r^{2}} + \frac{\partial^{2} u_{r}}{\partial z^{2}} \Big] \qquad (1)$$

$$u_{r} \frac{\partial u_{z}}{\partial r} + u_{z} \frac{\partial u_{z}}{\partial z}$$

$$= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + g\beta(T - T_{0}) + \frac{\mu}{\rho} \Big[ \frac{1}{r} \Big( \frac{\partial}{\partial r} \Big( r \frac{\partial u_{z}}{\partial r} \Big) \Big) + \frac{\partial^{2} u_{z}}{\partial z^{2}} \Big]$$

$$(2)$$

熔体的密度假定为常数,取坩埚的右半部分作 为计算区域,其流体的连续性方程:

$$\frac{u_r}{r} + \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0$$
(3)

熔体中的能量控制方程为:

$$\rho_1 C_{p,1} (\vec{u} \cdot \nabla) T = k_1 \nabla^2 T$$
(4)

晶体中的能量控制方程为:  
$$k_{c} \nabla^{2} T = 0$$
 (5)

 $k_g \nabla^2 T = 0 \tag{6}$ 

上述式中, $u_r$ 和 $u_z$ 为径向和轴向的速度分量; $\rho$ 为流体密度; $\mu$ 为动力学粘度; $\beta$ 为热膨胀系数; $k_1$ 、 $k_s$ 和 $k_g$ 分别为熔体、固体和坩埚的热导率;  $\nabla$ 为梯度算子; $C_{o,l}$ 为熔体的比热容。

固 - 液界面、对称轴(r=0)和熔体流场的坩埚 内壁均采用无滑移边界条件<sup>[11]</sup>,而熔体流场的上表 面采用自由表面边界条件。

温度边界条件<sup>[12]</sup>:坩埚上表面的温度为常量; 坩埚下表面的温度为常量;坩埚的右边界为施加的 温度函数曲线;对称轴(r=0)处为绝热边界条件。

#### 3 数值模拟结果分析

应用准稳态模型模拟计算出坩埚内的温度场和 流场,图2和图3分别为生长过程中三个不同时期 (生长初期、生长中期、生长末期)的等温线和流线。 图 2 中的(a)、(b)、(c)分别代表生长初期、生长中期 和生长末期三个生长阶段的温度场。图2(a)中,等 温线在固相和液相区均凸向液相区,在固 - 液界面处 等温线的曲率出现最大值,这是由于氟化钙熔体、晶 体和石墨坩埚的导热率不同造成的<sup>[13]</sup>。由于固 - 液 界面处存在较大的曲率,导致在界面处有较大的径向 温度梯度,有利于热量从石墨坩埚向外导出。图2 (b)中等温线在液相区仍凸向液相,曲率的最大值仍 出现在固-液界面处。但在固相区的等温线由凸向 液相逐渐变为平坦。图2(c)中,液相区和固相区的 等温线基本是平坦的,只在界面处存在一个较小的曲 率。为了表征固 - 液界面的弯曲程度,定义一个量纲 一的量,凸度 C 定义为坩埚中心与坩埚边界处界面的 纵坐标之差和晶体半径的比值。在生长的三个阶段 中,凸度C呈现逐渐减小的趋势,生长初期、生长中期 和生长末期的凸度 C 分别为 0.950、0.782、0.052。







Fig. 3 Different growth stages of the solid-liquid interface location and Streamline distribution

图 3 中的(a)、(b)、(c)分别代表生长过程中三 个不同时期的流场。图 3(a)中,晶体生长处于初 期,三个轴对称的流胞位于液相区。位于最上部的 流胞呈顺时针流动,产生的原因是坩埚热传递的边 界效应。这个流胞的强度较弱,并不显著地影响熔 体的对流传热。位于中间的流胞呈逆时针流动,是 热量从坩埚壁进去到熔体的主要驱动力。流速的最 大值为 1.12×10<sup>-7</sup> m/s。在靠近界面上方,流胞的 形状变得不规则,呈顺时针流动,并驱动着由凝固释 放的热量通过对流方式进入熔体区。由于晶体的尺 寸较大(直径为 200mm),在中心轴附近出现一个顺 时针流动的流胞。图 3(b)中,在生长中期时,最上 面微弱的流胞消失,界面上方的流胞的形状趋于规 则。图 3(c)中,在生长末期时,仅存在一个微弱的 流胞,此时热传导为主要的传热方式。

影响晶体中心轴的轴向温度分布和轴向温度梯 度的因素很多,随着坩埚在炉子中不断地下降,固 相、液相的长度和热导率等的不同,这些因素都会影 响晶体中心轴的轴向温度分布和轴向温度梯度。坩 埚中心轴的轴向温度分布和轴向温度梯度如图4、 图5所示。生长的三个时期中,温度梯度的突变均 发生在固-液界面处。在界面附近,液相区的温度 梯度均大于固相区的温度梯度,这是由于固相的热 导率远大于液相的热导率所导致的(如表1所示)。 在固-液界面附近,生长中期的温度梯度大于生长 初期的,生长末期的温度梯度又大于生长中期的。 在界面附近的温度梯度越小,固-液界面的凸度 越大。

界面处的径向温度分布和径向温度梯度如图 6、图7所示。图6中,晶体生长的三个时期,坩埚边 缘处的温度均高于中心轴处的温度,这是由于物料 的热导率与坩埚的热导率的差异所导致的。在生长 初期和生长中期,界面处的温度分布均呈近似抛物 线状,但在生长末期,由于边缘效应的影响,在近中 心轴处,温度分布较为平坦。图7中,生长初期和生 长中期的温度梯度均大于零,且随r的增大,界面处 径向的温度梯度呈逐渐增大的趋势。但是生长末期 的径向温度梯度在r的固定值处呈小于零的情况, 并当r增大到一定值时,界面处的径向温度梯度迅 速增大,并保持为正值。在坩埚内壁边界处,生长初 期的径向温度梯度小于生长中期的,生长中期的径 向温度梯度又小于生长末期的。











Fig. 7 Radial temperature gradient profile at the solid-liquid interface

晶体的生长速度和坩埚的下降速度存在不一 致性,造成这一现象的因素很多,固相和液相的热 导率和界面处的温度梯度的差异是重要的因素之 一。如表1中,固相的热导率是液相热导率的5 倍。固相和液相热导率的不同,影响了固 – 液界 面处的温度梯度,最终导致生长速度与坩埚下降 速度的不一致。在不同时期,固 – 液界面与中心 轴的交点和物料凝固比例的关系如图8所示。随 着凝固比例的不断升高,固 – 液界面与中心轴的 交点值也有所增加,验证了结晶速度和坩埚下降 速度的不一致性。



## Fig. 8 Position diagram of solidification interface on the axis

#### 4 结 论

通过数值模拟的方法模拟计算了垂直 Bridgman 法生长氟化钙(CaF2)晶体的具体过程,应用准稳态 模型模拟计算出坩埚内的温度场和流场。模拟计算 结果表明:在生长的三个不同时期,固相和液相的等 温线均凸向液相区,在固 - 液界面处等温线的曲率 出现最大值;凸度 C 呈现逐渐减小的趋势,生长初 期、生长中期和生长末期的凸度 C 分别为 0.950、 0.782、0.052;熔体对流传热的效果随晶体生长的不 断进行逐渐减弱;固相、液相和坩埚的热导率的差异 是坩埚中心轴的轴向温度分布和轴向温度梯度以及 界面处的径向温度分布和径向温度梯度的重要影响 因素;晶体的结晶速度和坩埚的下降速度存在不一 致性。

### 参考文献:

[1] DUAN Anfeng, SHEN Yonghong, LI Jinghe, et al. Spectra of large-size calcium fluoride single crystals [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35 (1):85 – 87. (in Chinese)

段安锋,沈永宏,刘景和,等.大尺寸氟化钙单晶的光 谱特性[J].硅酸盐学报,2007,35(1):85-87.

- [2] SHEN Yonghong, PENG Zenghui, GUAN Shuhai, et al. Calcium fluoride crystal growth with improved temperature gradient technique [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(8):1077 - 1080. (in Chinese) 沈永宏, 彭增辉, 关树海, 等. 采用改进的温梯法生长 氟化钙晶体[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(8): 1077 - 1080.
- [3] SHEN Yonghong, WANG Qi, YAN Dongmei, et al. Diameter 210mm calcium fluoride crystal growth [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2007, 36(3):490 493. (in Chinese) 沈永宏, 王琦, 闫冬梅, 等. 直径 210mm 氟化钙晶体的 生长[J]. 人工晶体学报, 2007, 36(3):490 493.
- [4] N Senguttuvan, M Aoshima, et al. Oriented growth of large size calcium fluoride single crystals for optical lithography
   [J]. Crystal Growth, 2005, 280:462 - 466.
- [5] Jiayue Xu, Minli shi, et al. Bridgman growth and characterization of calcium fluoride crystals [J]. Crystal Growth, 2006,292:391 - 394.
- [6] Daniel Vizman, Irina Nicoara, et al. On the factors affecting the isotherm shape during Bridgman growth of semitransparent crystals [J]. Crystal Growth, 1996, 169: 161-169.

- [7] C Stelian. Oscillations of the longitudinal solutal profile in Bridgman growth of doped crystals [J]. Crystal Growth, 2008,310:1482 - 1486.
- [8] CarmenStelian, Daniela Susan-Resiga, et al. Analysis of transport phenomena during Bridgman growth of calcium fluoride doped crystals [J]. Crystal Growth and Design, 2008,8(2):402-406.
- [9] F Barvinschi, I Nicoara, et al. Pseudo-transient heat transfer in vertical Bridgman crystal growth of semi-transparent materials [J]. Modelling Simul. Mater, 1998, 6: 691-700.
- [10] Krisanne Edwards, Jeffrey J Derby. Understanding horizontal bridgman shelf growth of cadmium telluride and cadmium zinc telluride I. Heat and momentum transfer [J]. Crystal Growth, 1997, 179:120-132.
- [11] LIU Juncheng, GU Zhi, JIE Wanqi. Numerical modeling of CdZnTe-VBM crystal growth[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2003, 17(6):649-658. (in Chinese) 刘俊成,谷智,介万奇. 垂直布里奇曼法 CdZnTe 晶体 生长过程的树脂模拟分析[J]. 材料研究学报, 2003, 17(6):649-658.
- [12] MA Yanbing, LIU Tao, ZOU Pengcheng, et al. Numerical simulation and analysis of CZT crystal growth by the VB method[J]. Journal of Infrared Technology, 2009, 31(4): 240-245. (in Chinese)
  马雁冰, 刘滔, 邹鹏程, 等. 垂直 Bridgman 法生长碲锌 镉晶体的数值模拟分析[J]. 红外技术, 2009, 31(4): 240-245.
- [13] WEI Yanfeng, FANG Weizheng, ZHANG Xiaoping, et al. Numerical simulation of CdTe growth with vertical bridgman method [J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2001,22(7):853-859. (in Chinese)
  魏延锋,方维政,张小平,等. 垂直 Bridgman 生长 CdTe 过程的数值模拟[J]. 半导体学报 2001,22(7): 853-859.