

文章编号: 1000-324X(2007)06-1239-04

表面张力对流对 BaB₂O₄ 晶体生长界面边界层的作用

潘秀红, 金蔚青, 艾 飞, 刘 岩, 张 英

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 利用高温光学实时观察方法, 实时地观察了 BaB₂O₄ (BBO) 高温熔体的表面张力对流效应以及 BBO 单晶的旋转生长过程, 计算了固液界面附近的浓度、温度以及动量边界层厚度 δ_C , δ_T 和 δ_V , 并研究了热毛细对流对边界层厚度的影响. 结果发现, 浓度边界层厚度远远小于温度以及动量边界层厚度, 说明晶体生长过程中, 质量扩散在界面输运过程中起着主导性作用, 同时发现, 边界层厚度随体系无量纲 Marangoni 数的增大而线性地减小.

关 键 词: 晶体生长; 表面张力对流; 边界层; BaB₂O₄

中图分类号: O78 **文献标识码:** A

Effect of Surface-Tension Driven Convection on Interfacial Boundary Layer during BaB₂O₄ Single Crystal Growth

PAN Xiu-Hong, JIN Wei-Qing, AI-Fei, LIU Yan, ZHANG Ying

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Surface-tension driven convection in BaB₂O₄ (BBO) melt was visualized by means of a high-temperature *in situ* observation method, and the streamlines of steady thermocapillary convection was marked in the form of an axially symmetric pattern. Based on the observation of crystal rotation, the widths of interfacial concentration, heat and momentum boundary layers were calculated respectively. The influence of thermocapillary convection on boundary layer thickness was also investigated. Results show that the concentration boundary layer is much thinner than heat and momentum boundary layers, which indicates that mass diffusion plays a dominating role for interfacial transport. Additionally, the width of the boundary layer is decreased with the increasing of dimensionless Marangoni number linearly.

Key words: crystal growth; surface-tension driven convection; boundary layer; BaB₂O₄

1 引言

氧化物晶体通常是从高温熔体(溶液)中生长的, 而熔体中的对流运动会造成熔体组分的变化, 对生长的晶体质量有巨大的影响. 为了克服地面环境下重力对流的作用, 一些研究者开展了空间微重力环境下进行晶体生长的尝试. 然而在微重力环境下, 由熔体自由表面引起的表面张力对流(也称热毛细对流, Marangoni 对流)的作用凸现出来^[1,2], 要充分利用微重力环境下生长晶体的优势, 就必须充分了解表面张力对流在晶体生长质量和热量输

运过程中的作用. 而边界层正是研究晶体生长中输运现象的重要元素, 通过对边界层的研究可以了解输运过程对晶体生长的影响.

已经有科学工作者对液体的表面张力驱动对流流动形态进行了研究^[3-5], 但关于高温条件下的表面张力对流以及其与边界层作用的研究还鲜有报道, 本工作利用高温晶体生长实时观察装置^[6], 对氧化物 BaB₂O₄(BBO) 熔体中的表面张力对流现象以及晶体生长过程进行观察研究, 以探讨表面张力对流在晶体生长过程中的作用.

收稿日期: 2006-11-09, 收到修改稿日期: 2006-12-11

基金项目: 国家自然科学基金重点基金 (50331040)

作者简介: 潘秀红 (1976-), 男, 博士, 助理研究员, E-mail: xhpan@mail.sic.ac.cn

2 实验

晶体生长是在一个准二维生长坩埚内进行的, 该坩埚是由铂金丝 ($\phi 0.2\text{mm}$) 制成的一个内圈 $\phi 1.6\text{mm}$ 的炉圈, 如图 1 所示, 坩埚水平放置, 既用来加热, 又起支撑熔体的作用. 在炉圈的一侧接有 $\phi 0.08\text{mm}$ 的铂铑热电偶 (Pt-13%Rh), 用来测炉圈的温度, V 形的电极用于防止高温下加热炉圈变形. 坩埚的温度是由 YJ-69 直流稳压电源和 ZK-50 可控硅电压调整器来控制, 温度控制可达 1100°C , 控温稳定度 $\leq \pm 2^\circ\text{C}$. 炉圈的周向温度分布见图 2, 其中 A 点表示带有热电偶的坩埚一端, ΔT_x 表示炉圈上任意一点 B 的温度与基点 A 的温度之差.

将质量分数为 80% 的 BaB_2O_4 与质量分数为 20% 的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LBO) 混合, 混合物放在炉圈上加热并熔化, 在炉圈上形成厚度约 0.2mm 的熔体层, 适当调整熔体层厚度, 使显微镜光源的光可以透过, 整个熔体区域为透明. 流体的流动以及晶体生长过程通过一个结合了休伦技术的 BH-2 OLYMPUS 微

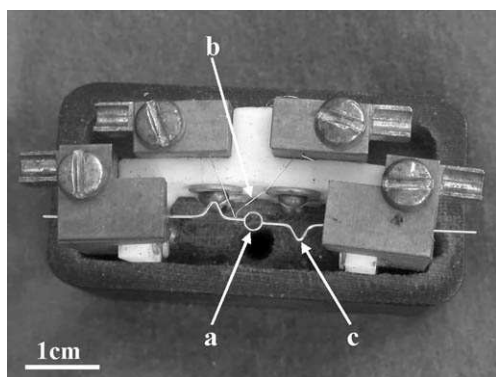


图 1 晶体生长装置图

Fig. 1 Picture of crystal growth cell

a. Loop-shaped Pt wire heater; b. Pt-Rh thermocouple;
c. V-typed electrode

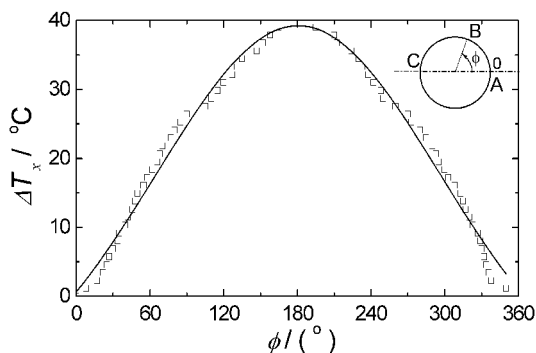


图 2 炉圈上沿周向的温度分布 [7]

Fig. 2 Temperature difference along the azimuthal coordinate of the heater [7]

分干涉显微镜进行实时观察, 并通过一个 CCD 摄像头直接输入到电脑中保存和处理.

3 结果和讨论

3.1 BBO 熔体中表面张力驱动的热毛细对流效应

由图 2 炉圈的周向温度分布可以看出, 由于热电偶的存在引起了环状坩埚上温度的不对称性, 在水平方向上存在明显的温度差, 我们定义坩埚上冷端与热端的温度差为 ΔT , 实验证明 ΔT 值与坩埚测量点的温度值相关联. 图 3 显示的是 $\Delta T = 80^\circ\text{C}$ 时溶液表面的稳态流动图像, 图中对流主要由两个涡环构成, 呈轴对称图形, 环形的对流圈线分布在坩埚一侧, 而在坩埚的另一侧呈现它的镜面对称图形, 图中箭头指示了流动的方向.

在没有其他外加机械力的作用下, 具有自由表面的熔体在重力环境中的对流主要有两种, 一是重力引起的浮力驱动对流, 另一种是表面张力对流, 也称为 Marangoni 对流, 后一种对流是与重力无关的. 两种对流在熔体中所起的作用的大小可以用静力学 Bond 数来表示 [8], Bond 数定义为体积力和表面张力的比值, 即 $B_0 = \rho g H^2 / \sigma$, ρ 为熔体密度, g 为重力加速度, H 为熔体高度, σ 为表面张力系数. $B_0 > 1$, 则浮力驱动对流是主要的输运形式, 反之, 如果 $B_0 < 1$, 则 Marangoni 对流将占主导地位. 利用表 1 中关于 BBO 熔体的物性参数以及实验部分所述的几何参数进行计算得到, $B_0 \approx 0.016$. 因此图 3 中的涡环状对流主要是由水平方向温度梯度造成的表面张力分布不均匀驱动的, 即 Marangoni 对流. 实验中观察到的这种流线图形也非常类似于 Chang 和 Wilcox [10,11] 所模拟计算的热毛细对流形状.

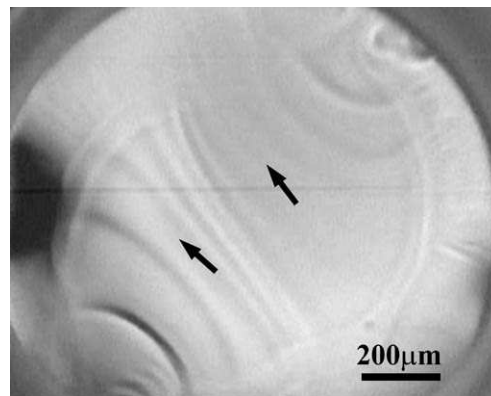


图 3 BBO 熔体中的涡环状热毛细对流

Fig. 3 Thermocapillary convection in the BBO melt

The arrows indicate the flow direction

表 1 BBO 熔体的部分物理性能参数^[9]
Table 1 Some physical properties of BBO melt^[9]

Melting point/K	1368
Density/kg·m ⁻³	3.64×10 ³
Dynamic viscosity at 1380K/Pa·s	0.16
Surface tension coefficient/N·K ⁻¹	0.09
Temperature coefficient of surface tension /N·m ⁻¹ ·K ⁻¹	-6.0×10 ⁻⁵

3.2 BBO 晶体旋转生长及界面边界层的计算

在表面张力对流涡环的中心位置形成一个籽晶, 则在对流的驱动下, 该晶体在二维平面内旋转, 在一定的过饱和度下, 晶体在旋转过程中尺寸会越来越大, 我们称之为晶体的旋转生长. 图 4 显示了 BBO 晶体的旋转生长过程, 箭头代表了晶体的旋转方向, 这个过程中热毛细力成了晶体旋转的强迫驱动力.

图中的晶体旋转速度约为 6rad/s, 根据边界层厚度的计算^[12]有

$$\delta_\nu = 3.6 \left(\frac{\nu}{\omega} \right)^{1/2} \quad (1)$$

δ_ν 是动量边界层厚度, ν 是熔体的运动学粘度: $\nu = \eta/\rho$, ω 是晶体旋转的角速度, 把 $\omega = 6\text{rad/s}$ 代入方程 (1) 得到该条件下 BBO 晶体的动量边界层厚度大小为 $\delta_\nu = 9.2\text{mm}$, 温度边界层以及浓度边界层分别^[13]为:

$$\delta_T = 1.61 \left(\frac{\nu}{\omega} \right)^{1/2} P^{-1/3} = 1.61 \kappa^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (2)$$

$$\delta_C = 1.61 \left(\frac{\nu}{\omega} \right)^{1/2} S^{-1/3} = 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (3)$$

其中, κ 是热扩散系数, D 是质量扩散系数, P 是 Prandtl 数, S 是 Schmidt 数, 对于氧化物熔体我们取 $\kappa = 10^{-2}\text{cm}^2/\text{s}$, 以及 $D = 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ ^[14], 可以得到, $\delta_T = 1.25\text{mm}$, $\delta_C = 0.12\text{mm}$. 由此可以看出, BBO 晶体固液界面附近的浓度边界层厚度比温度边界层以及动量边界层厚度小一个数量级以上. 这就意味着, 对于 BBO 晶体生长而言, 质量扩散在界面输运过程中起着主导性作用, 在研究该晶体生长界面输运时, 讨论温度以及动量边界层的作用将变得毫无意义.

3.3 热毛细对流对边界层的作用

由方程 (1~3) 中的关系式可以看到, 边界层厚度与晶体的转速是成反比的. 本实验中, 因为晶体的旋转是由表面张力梯度引起的热毛细对流驱动的, 所以旋转速度将与对流的强度有关.

通常情况下, 热毛细对流的作用大小可以用无量纲参数 Marangoni 数来表征: $Ma = \sigma_T \Delta T L / \eta \kappa$, 其中, $\sigma_T = d\sigma/dT$ 是表面张力的温度系数, ΔT 是熔体温度差, L 是液体的特征长度, η 是动力学粘度. 液体的特征长度取坩埚的半径, $L = 0.8\text{mm}$, 利用表 1 所示的 BBO 熔体物性参数进行计算, 由此得到的浓度边界层厚度 δ_C 与 Ma 的变化关系示于图 5 中. 由图看出, 随着表面张力对流效应的加强, 浓度边界层将会变得越来越小, 这是由于对流

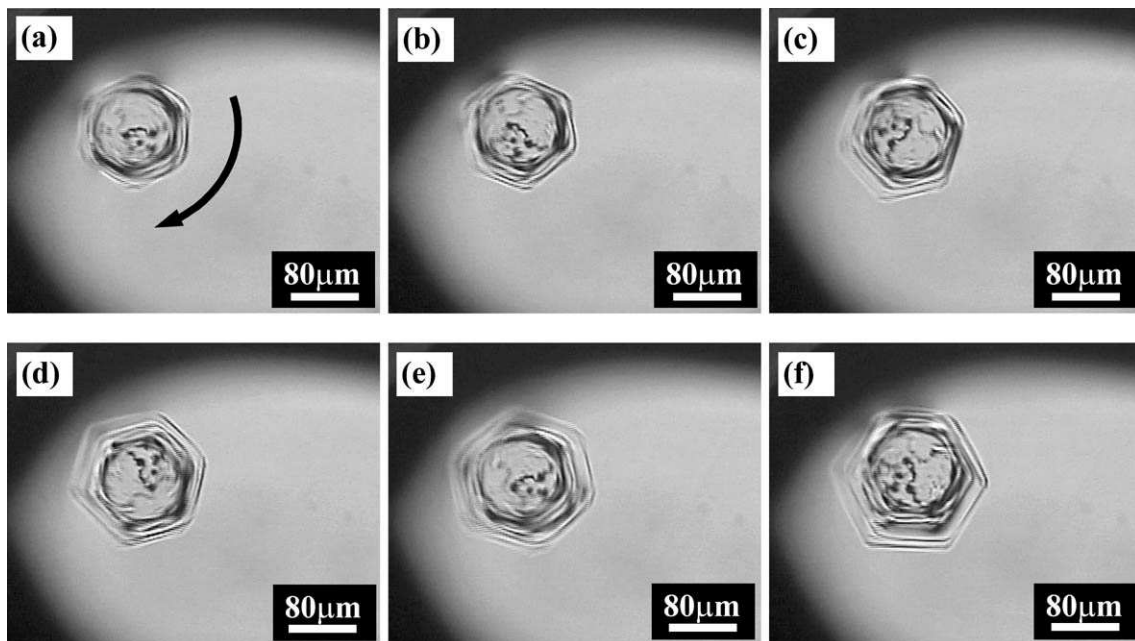


图 4 BBO 单晶生长过程中的旋转现象

Fig. 4 BBO crystal growth with rotation

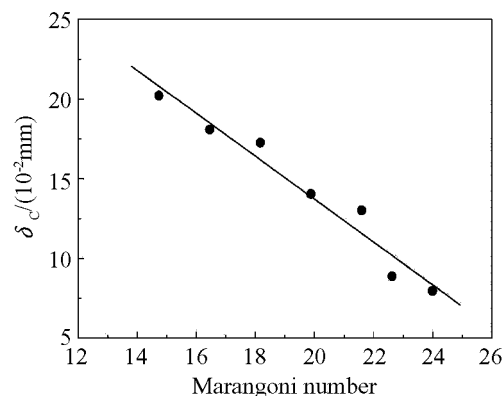


图 5 浓度边界层厚度 δ_c 随 Marangoni 数的变化曲线

Fig. 5 Concentration boundary layer thickness versus Marangoni number

促进了熔体中的质和热的传输,提高了熔体中溶质浓度的均匀性^[15],从而削弱了界面附近的扩散场效应,利于晶体生长界面形态稳定性的保持^[16].此外,界面边界层的减薄往往能够延迟组分过冷度的发生,有益于大尺寸单晶体的获得.从以上结果及讨论可以看出,一定条件下的表面张力对流效应对于晶体生长是有利的.值得强调的是,在大的 ΔT 作用下, Marangoni 对流会发生从稳态向振荡态的转变^[4],由于这种非稳态的对流容易造成晶体中条纹的产生,因而是需要避免的.

由边界层公式可以知道,表面张力驱动对流对温度边界层以及速度边界层的影响具有同浓度边界层相似的特点,总之表面张力对流对界面输运以及熔体物理场的影响,可归结为对流对边界层厚度变化的影响.

4 结论

在 BBO 晶体生长过程中,溶质扩散是界面输运的主要形式;由温度梯度引起的表面张力对流效应,能有效抑制界面附近的扩散场,使浓度边界

层变薄.

参考文献

- [1] Li Y R, Peng L, Wu S Y, *et al.* *International Journal of Thermal Sciences*, 2004, **43** (6): 587–593.
- [2] 金蔚青, 潘志雷, 蔡丽霞, 等 (JIN Wei-Qing, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15** (3): 385–391.
- [3] Kamotani Y, Ostrach S, Vargas M. *Journal of Crystal Growth*, 1984, **66** (1): 83–90.
- [4] 刘照华, 金蔚青, 潘志雷, 等 (LIU Zhao-Hua, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **13** (1): 113–116.
- [5] Bahloul A, Delahaye R, Vasseur P, *et al.* *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003, **46** (10): 1759–1771.
- [6] Jin W Q, Chen J Y, Li W S, *et al.* *Ferroelectrics*, 1993, **142**: 13–18.
- [7] Liang X A, Jin W Q, Pan Z L, *et al.* *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2000, **40** (1–4): 301–307.
- [8] H. U. 瓦尔特, 葛培文, 王景涛等译. 空间流体科学与空间材料科学, 第一版. 北京: 中国科学技术出版社, 1991.
- [9] Hong X G, Lu K Q, *et al.* *Journal of Crystal Growth*, 1998, **139** (4): 610–614.
- [10] Chang C E, Wilcox W R. *Journal of Crystal Growth*, 1975, **28** (1): 8–12.
- [11] Chang C E, Wilcox W R. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1976, **19** (4): 355–366.
- [12] Schlichting H, *Boundary layer theory*. New York: McGraw-Hill, 1968. 695–696.
- [13] Brice J C. *The growth of crystals from liquids*, Amsterdam: North-Holland, 1973. 132–133.
- [14] 金蔚青, 潘志雷, 程 宁, 等 (JIN Wei-Qing, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12** (3): 279–285.
- [15] Alexandr E K, Nadezhda G K, Pavel W M. *J. Crystal Growth*, 2000, **216** (3): 359–362.
- [16] 蔡丽霞, 金蔚青, 潘志雷, 等 (CAI Li-Xia, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (6): 1025–1031.