

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

※

※ 坩堝旋轉對單晶生長製程之熱質流影響及控制(1/2) ※

※

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 89-2214-E-002-040

執行期間：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

計畫主持人：藍崇文

共同主持人：

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立台灣大學

中華民國 90 年 10 月 31 日

計劃編號：NSC 89-2214-E-002-040

執行期限：89/08/01~90/07/31

主持人：藍崇文 臺灣大學化工系 教授

一、中文摘要：(關鍵字：區熔；界面；旋轉；對流；stefan 效應)

水平式區熔法系統在有機物的純化方面應用已相當廣泛，且 Pfann 等人提出利用低速旋轉的方式將可對熔區形狀進行有效的控制。本計劃透過三維的數值模擬，並與流場可視化實驗的結果對系統作完善的分析，除了計算結果符合外，我們發現在連續熔化與凝固的過程中，熔化熱效應扮演了關鍵性的角色。

Abstract:(Keyword : Zone-melting; Interface; Rotation; Convection; Stefan problem)

Using slow rotation to control the interface in horizontal zone-melting (HZM) is a widely adopted method for organic materials, i.e., the Pfann-Miller technique. Three-dimension numerical simulation was further performed to illustrate the key mechanisms for determining the zone shape. Beside the good agreement between the simulation and the experiments, we found that heat of fusion released or absorbed during the rotational regrowth and remelting played a crucial role.

二、計劃緣由與目的

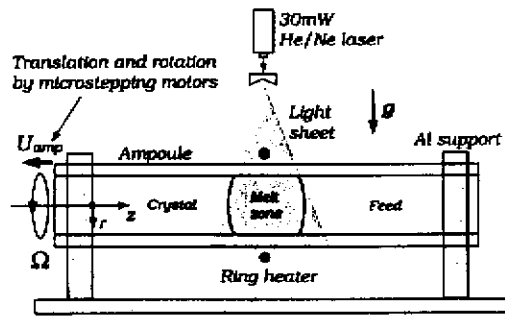
關於水平式區熔法，是 Pfann 於 1952 年所提出的，主要應用在材料的純化，之後已廣泛的運用在材料製程上。不論是晶體生長或純化應用，控制熔區界面型態，一直是此製程最關鍵的工作。在區熔法的生長過程中，有效的控制平整的生長界面，是晶體品質控制最重要的關鍵。

由 Pfann 等人所做的實驗可以看到，在 HZM 系統中，由於自然對流的影響，熔區中間部分受熱溫度較高，密度較小而往上流動，而在界面處的流體則向下移動。由於熔區熱流的影響，熔區上方有回熔的現象，而形成熔區上長下短的情形。而 Pfann 等人也發現，當對於坩堝施加低轉速旋轉(數個 RPM)時，熔區形狀幾乎為軸對稱，也可以將熔區長度控制在一個非常短的情況。近似平面的生長界面控制也可以容易的達到。在此我們也將對 Pfann 的實驗結果機制作一詳盡的分析。

三、研究方法與成果

本研究是以有機物 SCN 作為區熔材料進行水平區熔實驗並以模擬結果為輔，觀察旋轉效應對界面形狀的影響，並且進行流場觀測。探討此坩堝長度為 15 cm 的系統其界面的變化機制究竟是由坩堝旋轉所造成的流動或是

潛熱(Stefan 效應)所主導的。下方為水平式區熔法系統的示意圖，如圖一所示。



圖一 水平式區熔法示意圖

四、結果與討論

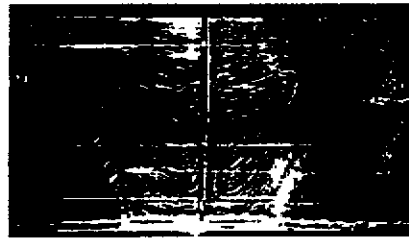
在實驗過程中，我們採用物性詳盡的 SCN 有機物，經由一再的純化，已達到 99% 以上的純度，熔點則趨近於 58 °C，和標準值十分的接近。如此高純度、高透明度的單晶，可完全適用在高長速的生長情形下(每小時數公分)。實驗時，我們將利用雷射光照射熔區並且以照相的方式觀察熔區內的流動。坩堝的材質則是採用耐熱玻璃製成。模擬則分為固定界面和移動界面兩種模式。

1. 固定界面模式

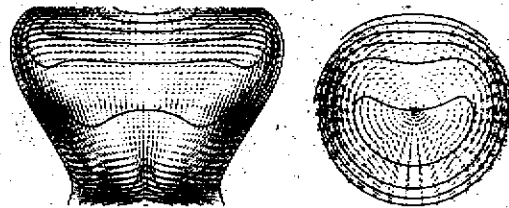
我們以固定界面模式以得知概略的熱流現象並和套裝軟體 Fluent 做比較。在坩堝固定不施加旋轉的情況下，熔區內的流動現象為在中央部分的溶液為往上流動，在熔區上方的流體則是往兩邊界面的方向流。熔區的過熱溫度為 31.92 °C，等溫線會因為流動的影響有嚴重的扭曲。由於對流的緣故，等溫線在界面上方分布較密，即代表有較大的溫度梯度存在。若增加加熱的熱量使熔區變長，則流動結構和熔區型態並無多大的改變。而當對坩堝施以 1 RPM 旋轉時，所觀察到的流動方式仍和之前類似，而熔區形狀變得近似軸對稱的情形，熔區長度的分布也更均勻，此時的熔區過熱溫度為 31.89 °C。得到的結果和 Fluent

2. 移動界面模式

在此我們考慮界面會因為相變化而有變形的情形發生，以和實驗結果比較。在坩堝固定不旋轉的情形下，熔區內的過熱溫度為 14.21 °C，所顯示的流場現象與界面形狀，皆和實驗結果完全一致，如圖二及圖三所示。由於浮力的效應，在底部受熱的溶液由於密度較低往上流，在熔區上方的流體往兩邊界面流動而造成了回流的現象，在熔區上方溶液流體往兩邊界面流而造成了回流的現象。

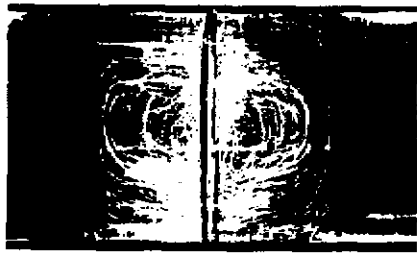


圖二 坩堝固定的情況下，流場觀測照相的結果

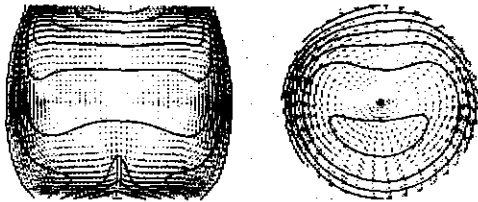


圖三 坩堝固定的情況下，模擬所得切面溫場及流場的結果
(左：y=0 cm；右：x=7.5 cm)

在施加 1 RPM 旋轉之後，一些較為不透明的的界面便可觀察的到。熔區的過熱溫度為 14.28 °C，與沒有旋轉坩堝的差異不大。並可觀察到熔區形狀有近似軸對稱的情形，和實驗結果相當一致，結果如圖四及圖五。溫度線的分布則和固定界面模式所得結果相似，而流動型態和沒有旋轉的型態相似。



圖四 坩堝以 1 RPM 旋轉的情況下，流場觀測照相的結果



圖五 坩堝以 1 RPM 旋轉的情況下，模擬所得切面溫度及流場的結果
(左： $y=0$ cm；右： $x=7.5$ cm)

3. Stefan 效應

在凝固過程釋放出熔化熱至熔液中並且也隨著旋轉方向改變了界面形狀。同樣的在熔化的過程中隨著旋轉的方向，溶液放熱至固相界面，如此所得到結果，在經過旋轉後，熔區長度變得較均勻。這個機制(Stefan 效應)主導了界面形狀的改變。為了正確的說明 Stefan 效應，我們在此作一對照組的數值模擬，將熔化熱 ΔH_f 設為 0，所得結果發現界面形狀改變並無顯著的情況。所以我們知道熔化熱效应在 Pfann-Miller 技術中為一個相當重要的因素，當旋轉轉速太低或熔化熱太小，則 Stefan 效應會不顯著，也造成了熔區形狀並未改變太多的情形。對於高普朗特數(Pr)物質，Stefan 效应在低轉速的情況便很明顯，因為此種物質的熱傳導較差，所以熔化熱吸收或釋放的移除較不易。相較之下，對於較低普朗特數的物質，則 Stefan 效應仍是有影響，但需要在較高轉速的情況下。在這些情況下，轉動方向的熱對流為一個十分重要的因素。

4. 坩堝旋轉的影響

Pfann-Miller 技術在水平式區熔法中，已被認為是一種有效的方法，然而確有另一種副效應是從未被提及過的。就如同 Stefan 效應一般，旋轉方向的組成過冷效應是相當顯著的。為了探討此種現象，於是在水平式區熔法實驗中加入一些不純物作為摻雜物，並且設定生長速率為 2cm/h。在沒有旋轉的情況下，經由生長得到的晶體是透明澄清的晶體。然而，當在在施加 1RPM 旋轉之後，一些較為不透明的界面便可觀察得到，如圖六左方所示。然而，當轉速增加成為 3RPM 之後，便有氣泡包覆的出現，最後在形成一種不透明的中心部分。在低轉速的情況下，所能觀察到的內含物的情況可能是由於在生長界面之處的週期性回熔有關。

由於先前 Pfann 等人所得到的實驗結果，顯示了旋轉坩堝對於界面形狀有明顯影響，但 Pfann 等人卻未對此現象做出正確的解釋。在本次的研究中，利用移動界面的模式進行了不同情況的電腦模擬。說明了在連續熔化與凝固中，潛熱所造成的 Stefan 效應是影響界面形狀改變的主要機制。



圖五 在不同坩堝轉速下，SCN 水平式區熔法的晶體生長實驗情形

五、參考文獻

1. W.G.Pfann, ZoneMelting, 2nd edition, Wiley, New York, 1966, p.97.
2. W.G.Pfann, C.E.Miller, J.D.Hunt,

- Rev. Sci. Instrum. 37 (5) (1996) 649.
3. W.R. Wilcox, R. Friedenberg, N. Back, Chem. Rev. 64 (1964) 187.
 4. Fluent UNS 5.0 Usual Manual, Fluent Inc., 1999.
 5. M. Yao, H. de Groh III, Numer. Heat Transfer, Paper A24 (1993) 393.
 6. E. Rubinstein, M.E. Glickman, B.W. Mangum, Q.T. Fang, N.B. Singh, J. Crystal Growth 89 (1988) 101.
 7. C.W. Lan, M.C. Liang, J. Crystal Growth 208 (2000) 327.
 8. M.C. Liang, C.W. Lan, J. Comput. Phys. 127 (1996) 330.
 9. C.W. Lan, M.C. Liang, J. Comput. Phys. 152 (1999) 55.
 10. H.J. Scheel, J. Crystal Growth 13/14 (1971) 560
 11. C.W. Lan, M.C. Liang, J.H. Chian, J. Crystal Growth 212 (2000) 340.
 12. R.B. Fredich, W.R. Wilcox, Sep. Sci. Technol. 13 (1) (1980) 31.
 13. J.E. Coon, W.R. Wilcox, Sep. Sci. Technol. 15 (7) (1980) 1401.

出席第 12 屆美國晶體生長研討會報告

第 12 屆美國晶體生長及磊晶會議於 2000 年 8 月 13~18 在科羅拉多的vail 舉行。歷時一星期，共有三百餘人參加，論文發表 300 餘篇。今年的開幕演講者由麻省理工學院教務長 R.A.Brown 教授談單晶的生長之缺陷工程，十分精采。由於是在 BMDs (Bulk Micro Defects)的控制及 Voronkov 理論的進展、應用，有十分深入的介紹。

而本次應邀擔任模擬議題（共有三個 sessions）的主持人，也在議題中談了兩項我們正進行的報告。主要有單相凝固問題，因溶質累積造成的凹洞生成，界面失穩及水平式區熔，坩堝旋轉對界面控制的機制探討，有不錯的迴響。在本人主持的報告上，主要有明尼蘇達大學報告在微重力下，磁場及旋轉對單晶生長的影響，而以色列 Brandon 教授談高溫氧化物生長內輻射問題之解析，都是不錯的報告。而在柴式矽晶生長方面，德國的 Markov 教授對流模式的數值解析，也十分有意思。

由於美國晶體生長會議由 1999 年起，由三年一次改成每年舉行，因此，參與的人數較往年少了不少。不過，它卻是僅次於國際每三年一次的 ICCG。此外，在晶體生長方面，最大型的會議之一。因此，仍是主流學術研究心得不可或缺的一場國際型會議。