

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ  
МАТЕМАТИКИ имени М.В.КЕЛДЫША

О.С.Мажорова, Ю.П.Попов, О.В.Щерица

Диффузионные модели кристаллизации многокомпонентных  
растворов.

Москва 2003

## **Аннотация**

В работе построена самосогласованная диффузионная модель процесса равновесной кристаллизации многокомпонентного раствора. Предложен практически безусловно устойчивый метод её численного решения. Алгоритм гарантирует получение надежных результатов в широком диапазоне параметров. На основе сравнения результатов расчетов, полученных в различных физических приближениях, определена область применимости используемых в настоящее время математических моделей процесса жидкофазовой эпитаксии.

## **Abstract**

A solid-liquid diffusion model for equilibrium multi-component alloy solidification is developed. Practically unconditionally stable numerical procedure is proposed for its solution. Algorithm provides reliable results in wide range of parameters. To specify the condition of use for different liquid phase epitaxy mathematical models comparison of calculations performed in frame of disparate physical approaches is done.

## Содержание

<b>1</b>	<b>Введение</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Постановка дифференциальной задачи</b>	<b>5</b>
2.1	Условия на фронте кристаллизации . . . . .	7
2.2	Начальные данные . . . . .	9
2.3	Полная постановка дифференциальной задачи . . . . .	10
2.4	Преобразование систем координат . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Разностная задача</b>	<b>14</b>
3.1	Аппроксимация дифференциальной задачи . . . . .	14
3.2	Метод решения сеточных уравнений . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Результаты расчетов</b>	<b>21</b>
4.1	Рост в условиях принудительного охлаждения . . . . .	23
4.2	Изотермический рост . . . . .	23
4.3	Рост в условиях принудительного охлаждения с предвари- тельным подрастворением подложки . . . . .	24
<b>5</b>	<b>Выводы</b>	<b>26</b>

## 1 Введение

Метод жидкофазовой эпитаксии (ЖФЭ) представляет собой кристаллизацию из раствора-расплава на подложке определенной кристаллографической ориентации. В простейшем случае насыщенный при начальной температуре раствор кристаллизующихся компонентов приводится в контакт с подложкой, и вся система охлаждается по заданному закону. С понижением температуры жидкая фаза становится пересыщенной, и растворенные в ней вещества осаждаются на границе *расплав - подложка* в виде монокристаллического слоя.[1]

Этот процесс давно и широко используется в промышленности для получения полупроводниковых соединений. Однако, удовлетворить высоким требованиям, предъявляемым современным приборостроением к свойствам и качеству материалов, можно лишь на основе детального теоретического и экспериментального исследования процесса, особенно в случае получения многокомпонентных структур. Натурные эксперименты в этой области сложны, требуют больших затрат энергии, их результаты нуждаются в специальной дорогостоящей обработке. Поэтому вычислительный эксперимент является необходимым этапом в изучении физических процессов, протекающих при жидкофазовой эпитаксии.[2]–[11]

В данной работе изучается жидкофазовая эпитаксия твердых растворов  $A_xB_yC_{1-x-y}D$ , где **A**, **B**, **C** элементы второй, **D** - шестой группы таблицы Д.И.Менделеева. Рост осуществляется из раствора-расплава на основе элемента **D**. Задача рассматривается в одномерном диффузионном приближении, учитывающем диффузию в жидкой и твердой фазах и движение фронта кристаллизации. Учёт диффузии в твердой фазе позволяет построить самосогласованную модель процесса, которая дает возможность исследовать как процесс роста монокристаллического слоя, так и его растворение, что существенно для изучения важных с практи-

ческой точки зрения вариантов ЖФЭ.

Для численного решения указанной задачи предложен надежный конечно-разностный алгоритм. Он основан на совместном решении системы уравнений относительно вектора неизвестных, компонентами которого являются все искомые концентрации в жидкой и твердой фазах. В работах [12, 13], для трёхкомпонентных соединений было показано, что при последовательном решении уравнений, связанных на границе жидкое – твердое диаграммой состояния и балансными соотношениями, возникают существенные трудности, связанные с численной реализацией условий на границе раздела фаз, в то время как при совместном решении удастся построить практически безусловно устойчивую вычислительную процедуру. В задаче, рассматриваемой в данной работе, ситуация осложняется не только увеличением числа компонентов в системе, но и учетом в математической модели новых факторов: движения фронта кристаллизации и диффузии в твердой фазе.

Предложенный алгоритм используется для анализа влияния диффузии в твердой фазе на условия роста ЭС и их состав. Результаты сравниваются с данными исследования процесса в рамках более простых моделей, не учитывающих либо диффузию в твердой фазе, либо движение фронта. Модели такого типа применяются в одномерном и двумерном приближении при изучении условий выращивания эпитаксиальных структур [2]–[11]. Целью сравнения является определение области применимости различных классов моделей, построение их иерархии, что с одной стороны обеспечивает адекватное описание физических процессов, а с другой – не приводит к чрезмерному усложнению задачи.

## **2 Постановка дифференциальной задачи**

Математическое моделирование процесса ЖФЭ проводится на основе численного решения одномерной нестационарной задачи о кристаллиза-

ции и растворении многокомпонентной системы.

Жидкая фаза представляет собой раствор компонентов **A**, **B**, **C** в расплаве **D**, монокристаллический эпитаксиальный слой является твердым раствором  $\mathbf{A}_x\mathbf{B}_y\mathbf{C}_{1-x-y}\mathbf{D}$  [1]. Состояние системы определяется положением фронта кристаллизации, составом жидкой фазы, который задается концентрацией элементов **A**, **B**, **C**, и составом твердой фазы. Для его определения достаточно задать концентрацию двух независимых компонентов. Содержание третьего находится из условия<sup>1</sup>:

$$c^{s(\mathbf{AD})}[\text{мол.доли}] + c^{s(\mathbf{BD})}[\text{мол.доли}] + c^{s(\mathbf{CD})}[\text{мол.доли}] = 1, \quad (2.1)$$

или эквивалентного ему, записанного для атомных долей. В данной работе состав твердой фазы задается концентрацией элементов **A** и **B**.

Пусть область  $\tilde{D}_1 = \{\tilde{x}_1 \leq \tilde{x} \leq \tilde{x}_2(t)\}$  – соответствует твердой фазе, то есть подложке и эпитаксиальному слою. Область  $\tilde{D}_2 = \{\tilde{x}_2(t) \leq \tilde{x} \leq \tilde{x}_3\}$  – жидкая фаза, где  $\tilde{x}_2(t)$  - координата фронта кристаллизации, зависящая от времени. Задача рассматривается в области  $\tilde{D} = \tilde{D}_1 \cup \tilde{D}_2$  (рис.1).



рис.1

Распределение состава в твердой и жидкой фазе описывается уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^{s(j)}}{\partial \tilde{t}} &= D^{s(j)} \frac{\partial^2 c^{s(j)}}{\partial \tilde{x}^2}, & \tilde{x}_1 < \tilde{x} < \tilde{x}_2(t), & & j = \mathbf{A}, \mathbf{B} \\ \frac{\partial c^{l(j)}}{\partial \tilde{t}} &= D^{l(j)} \frac{\partial^2 c^{l(j)}}{\partial \tilde{x}^2}, & \tilde{x}_2(t) < \tilde{x} < \tilde{x}_3, & & j = \mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Здесь  $\tilde{x}$  - декартова координата,  $\tilde{t}$  - время,  $D^{s(j)}$  и  $D^{l(j)}$  – коэффициент диффузии  $j$ -ого компонента в твердой и жидкой фазе,  $c^{s(j)}$  и  $c^{l(j)}$  - объемная концентрация [атм./см<sup>3</sup>]  $j$ -ого компонента в твердой и жидкой фазе.

<sup>1</sup>Далее все координаты, концентрации и другие параметры системы, обозначенные индексом "s" относятся к твердой фазе, а индекс "l" соответствует жидкой фазе. Иногда индекс "l" может опускаться.

Для вычисления содержания элемента **C** в твердой фазе условие (2.1) также записывается в объемных единицах атм./см<sup>3</sup>:

$$(a_1 + a_4)c^{s(\mathbf{A})} + (a_2 + a_4)c^{s(\mathbf{B})} + (a_3 + a_4)c^{s(\mathbf{C})} = \rho^s, \quad (2.3)$$

где  $a_j$ ,  $j = \mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \mathbf{D}$  - атомный вес соответствующего элемента,  $\rho^s$  - плотность твердой фазы.

В точках  $\tilde{x}_1$  и  $\tilde{x}_3$  ставится условия непроницаемости стенок ячейки:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^{s(j)}}{\partial \tilde{x}} = 0, & \quad \text{при } \tilde{x} = \tilde{x}_1 \quad j = \mathbf{A}, \mathbf{B} \\ \frac{\partial c^{l(j)}}{\partial \tilde{x}} = 0, & \quad \text{при } \tilde{x} = \tilde{x}_3 \quad j = \mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C} \end{aligned} \quad (2.4)$$

## 2.1 Условия на фронте кристаллизации

На границе раздела фаз выполняется закон сохранения числа частиц, который является следствием закона сохранения массы, и условия фазового равновесия системы [8, 14].

1. Баланс массы на границе *жидкое-твердое* запишем в виде

$$\begin{aligned} D^{s(j)} \frac{\partial c^{s(j)}}{\partial \tilde{x}} \Big|_{\tilde{x}_2(t)-} - D^{l(j)} \frac{\partial c^{l(j)}}{\partial \tilde{x}} \Big|_{\tilde{x}_2(t)+} = -v_{ph}(c^{s(j)} - c^{l(j)}), \\ j = \mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C} \quad \text{при } \tilde{x} = \tilde{x}_2(t), \end{aligned} \quad (2.5)$$

где  $v_{ph} = \dot{\tilde{x}}_2(t)$  - это скорость движения фазовой границы.

2. Из предположения о квазиравновесном характере процесса кристаллизации вытекает, что состав жидкой фазы на границе *расплава-кристалл* удовлетворяет уравнению ликвидуса.

Пусть фазовая диаграмма системы задана уравнениями [1].

$$\begin{aligned}
 \mathbf{Y}^{s(\mathbf{AD})} &= f(Y^{(\mathbf{A})}) = Y^{(\mathbf{A})} \cdot \exp\left\{\frac{\Delta H_{\mathbf{AD}}^{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\mathbf{AD}}^{\text{пл}}}\right)\right\} \\
 \mathbf{Y}^{s(\mathbf{BD})} &= f(Y^{(\mathbf{B})}) = Y^{(\mathbf{B})} \cdot \exp\left\{\frac{\Delta H_{\mathbf{BD}}^{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\mathbf{BD}}^{\text{пл}}}\right)\right\} \\
 \mathbf{Y}^{s(\mathbf{CD})} &= f(Y^{(\mathbf{C})}) = Y^{(\mathbf{C})} \cdot \exp\left\{\frac{\Delta H_{\mathbf{CD}}^{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\mathbf{CD}}^{\text{пл}}}\right)\right\}
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

Где  $Y$ – молярная концентрация компонентов в жидкой фазе,  $\mathbf{Y}$ – молярная концентрация компонентов в твердой фазе,  $T$  – температура системы,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\Delta H^{\text{пл}}$  - удельная теплота плавления,  $T^{\text{пл}}$  – температура плавления соответствующих компонентов.

Подставляя (2.6) в (2.1) получим уравнение ликвидуса системы, которому удовлетворяет равновесный состав жидкой фазы при температуре  $T$ :

$$\mathcal{F}(Y^{(\mathbf{A})}, Y^{(\mathbf{B})}, Y^{(\mathbf{C})}, T) = \sum_{j=\mathbf{A}}^{\mathbf{C}} Y^{(j)} \cdot \exp\left\{\frac{\Delta H_j^{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_j^{\text{пл}}}\right)\right\} - 1 = 0 \tag{2.7}$$

Не представляет труда записать уравнения (2.6), (2.7) в атм./см<sup>3</sup>. Например первое из уравнений (2.7) превратится в

$$\begin{aligned}
 &\frac{2 \cdot a_4 \cdot c^{s(\mathbf{A})}}{\rho^s + (a_4 - a_1)c^{s(\mathbf{A})} + (a_4 - a_2)c^{s(\mathbf{B})} + (a_4 - a_3)c^{s(\mathbf{C})}} = \\
 &= \frac{a_4 \cdot c^{(\mathbf{A})}}{\rho^l - a_1 \cdot c^{(\mathbf{A})} - a_2 \cdot c^{(\mathbf{B})} - a_3 \cdot c^{(\mathbf{C})}} \exp\left\{\frac{\Delta H_{\mathbf{AD}}^{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\mathbf{AD}}^{\text{пл}}}\right)\right\}
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Для дальнейшего изложения конкретный вид полученных уравнений несущественен, отметим лишь, что переход от мольных долей к атм./см<sup>3</sup> является нелинейным. Условия фазового равновесия за-



пишем следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(c^{(\mathbf{A})}, c^{(\mathbf{B})}, c^{(\mathbf{C})}) &= 0, \\ c^{s(j)} &= f(c^{(l)}) \quad j = \mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C} \quad \text{при } \tilde{x} = \tilde{x}_2(t) \end{aligned} \quad (2.9)$$

## 2.2 Начальные данные

В работе рассматриваются три случая задания начальных данных[1, 15]:

1. *Рост в условиях принудительного охлаждения.* Пусть подложка приводится в контакт с равновесным ей раствором-расплавом. Тогда состав жидкой фазы определяется из фазовой диаграммы системы (2.9) по заданной начальной температуре и составу твердой фазы. Пересыщение в расплаве создается за счет охлаждения системы по закону:  $T = T_0 - \alpha(t)t$ , где  $T_0$  - начальная температура,  $\alpha(t)$  - скорость охлаждения,  $t$  - время.
2. *Изотермический рост.* Процесс эпитаксиального выращивания происходит при постоянной температуре  $T_0$  из пересыщенного в начальный момент времени раствора-расплава. Состав жидкой фазы является равновесным некоторой твердой фазе  $c_0^{s(\mathbf{A})}$ ,  $c_0^{s(\mathbf{B})}$ ,  $c_0^{s(\mathbf{C})}$  при температуре  $T_1 > T_0$ .
3. *Рост в условиях принудительного охлаждения с предварительным подрастворением подложки.* В этом случае подложка состава  $c_0^{s(\mathbf{A})}$ ,  $c_0^{s(\mathbf{B})}$ ,  $c_0^{s(\mathbf{C})}$  при температуре  $T_0$  приводится в контакт с недосыщенным раствором. Его состав является равновесным некоторой твердой фазе при температуре  $T_1 < T_0$ . Насыщение раствора происходит за счет растворения подложки и понижения температуры системы. Продолжающееся охлаждение вызывает процесс кристаллизации на подложку.

### 2.3 Полная постановка дифференциальной задачи

Для удобства перейдем к векторной форме записи. Введем следующие обозначения:  $\mathbf{c} = (c^{(\mathbf{A})}, c^{(\mathbf{B})}, c^{(\mathbf{C})})^T$ ,  $\mathbf{c}^s = (c^{s(\mathbf{A})}, c^{s(\mathbf{B})}, c^{s(\mathbf{C})})^T$

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D^{(\mathbf{A})} & 0 & 0 \\ 0 & D^{(\mathbf{B})} & 0 \\ 0 & 0 & D^{(\mathbf{C})} \end{pmatrix} \quad \mathbf{D}^s = \begin{pmatrix} D^{s(\mathbf{A})} & 0 & 0 \\ 0 & D^{s(\mathbf{B})} & 0 \\ 0 & 0 & D^{s(\mathbf{C})} \end{pmatrix}$$

Таким образом, дифференциальная постановка задачи выглядит следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial c^{s(j)}}{\partial t} = D^{s(j)} \frac{\partial^2 c^{s(j)}}{\partial \tilde{x}^2}, \quad \text{при } \tilde{x}_1 \leq \tilde{x} < \tilde{x}_2(t), \quad j = \mathbf{A}, \mathbf{B} \\ (a_1 + a_4)c^{s(\mathbf{A})} + (a_2 + a_4)c^{s(\mathbf{B})} + (a_3 + a_4)c^{s(\mathbf{C})} = \rho^s, \quad \text{при } \tilde{x}_1 \leq \tilde{x} \leq \tilde{x}_2(t), \\ \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = \mathbf{D} \frac{\partial^2 \mathbf{c}}{\partial \tilde{x}^2}, \quad \text{при } \tilde{x}_2(t) < \tilde{x} \leq \tilde{x}_3, \\ \frac{\partial \mathbf{c}^s}{\partial \tilde{x}} = 0, \quad \text{при } \tilde{x} = \tilde{x}_1, \\ \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \tilde{x}} = 0, \quad \text{при } \tilde{x} = \tilde{x}_3, \\ \mathbf{D}^s \frac{\partial \mathbf{c}^s}{\partial \tilde{x}} \Big|_{\tilde{x}_2(t)-} - \mathbf{D} \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \tilde{x}} \Big|_{\tilde{x}_2(t)+} = -v_{ph}(\mathbf{c}^s - \mathbf{c}), \quad \text{при } \tilde{x} = \tilde{x}_2(t), \\ \mathcal{F}(\mathbf{c}, T) = 0, \quad \mathbf{c}^s = f(\mathbf{c}) \quad \text{при } \tilde{x} = \tilde{x}_2(t) \end{array} \right. \quad (2.10)$$

Из полученной системы видно, что внутри каждой подобласти  $\tilde{\mathbf{D}}_1$  и  $\tilde{\mathbf{D}}_2$  уравнения содержат три искомые функции  $c^{s(\mathbf{A})}$ ,  $c^{s(\mathbf{B})}$ ,  $c^{s(\mathbf{C})}$  и  $c^{l(\mathbf{A})}$ ,  $c^{l(\mathbf{B})}$ ,  $c^{l(\mathbf{C})}$  соответственно. На границе раздела фаз система связывает 7 неизвестных  $c^{s(\mathbf{A})}$ ,  $c^{s(\mathbf{B})}$ ,  $c^{s(\mathbf{C})}$ ,  $c^{l(\mathbf{A})}$ ,  $c^{l(\mathbf{B})}$ ,  $c^{l(\mathbf{C})}$  и  $v_{ph}$ . Число неизвестных можно сократить, исключив из уравнений  $v_{ph}$ . Для этого достаточно приравнять выражения для скорости движения фазовой границы, получен-

ные из условия баланса массы для различных компонентов, например:

$$\begin{aligned} & \left( D^{s(\mathbf{A})} \frac{\partial c^{s(\mathbf{A})}}{\partial \tilde{x}} \Big|_{\tilde{x}_2(t)-} - D^{l(\mathbf{A})} \frac{\partial c^{l(\mathbf{A})}}{\partial \tilde{x}} \Big|_{\tilde{x}_2(t)+} \right) (c^{s(\mathbf{B})} - c^{l(\mathbf{B})}) = \\ & = \left( D^{s(\mathbf{B})} \frac{\partial c^{s(\mathbf{B})}}{\partial \tilde{x}} \Big|_{\tilde{x}_2(t)-} - D^{l(\mathbf{B})} \frac{\partial c^{l(\mathbf{B})}}{\partial \tilde{x}} \Big|_{\tilde{x}_2(t)+} \right) (c^{s(\mathbf{A})} - c^{l(\mathbf{A})}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Зная распределение концентраций в жидкой и твердой фазах, скорость движения фронта может быть найдена из (2.5).

## 2.4 Преобразование систем координат

Задача (2.10) относится к классу задач с "подвижной границей". Распределение концентраций необходимо находить в области, граница которой, совпадающая с границей фазового перехода, перемещается. Положение границы раздела фаз определяется из совместного решения всей системы уравнений с учетом фазовой диаграммы (2.9) и балансных соотношений (2.5).

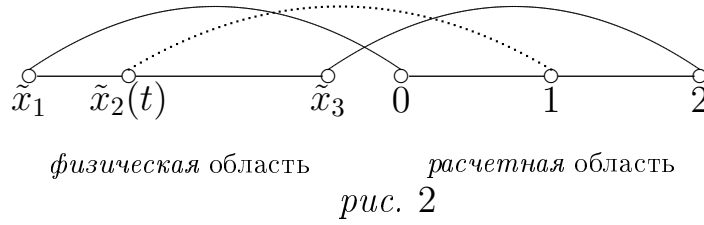
В данной работе метод численного решения задачи (2.10) строится на основе использования замены переменных специального вида. Она выбирается таким образом, чтобы в новых координатах в течение всего процесса граница раздела фаз, а вместе с ней длина жидкой и твердой зоны, оставались фиксированными. Система уравнений (2.10) записывается в новой системе координат и после этого проводится дискретизация задачи на неподвижной сетке.

Отображение исходного физического пространства  $(\tilde{t}, \tilde{x})$  в пространство расчетных переменных  $(t, x)$  зададим формулами

$$\begin{aligned} t &= \tilde{t} \\ x &= \begin{cases} \frac{\tilde{x} - \tilde{x}_1}{l^s}, & \tilde{x}_1 \leq \tilde{x} \leq \tilde{x}_2(t) \\ 1 + \frac{\tilde{x} - \tilde{x}_2}{l^l}, & \tilde{x}_2(t) \leq \tilde{x} \leq \tilde{x}_3 \end{cases} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Здесь  $l^s$  – длина подобласти  $\tilde{D}_1$ ,  $l^l = \tilde{x}_2 - \tilde{x}_1$ ,  $l^l = \tilde{x}_3 - \tilde{x}_2$  длина подобласти  $\tilde{D}_2$ .

Нетрудно проверить, что при переходе от *физической* системы координат к *расчетной* происходит отображение области твердой фазы  $\tilde{D}_1 = [\tilde{x}_1, \tilde{x}_2(t)]$  в отрезок  $D_1 = [0, 1]$  в *расчетной* области, а подобласть  $\tilde{D}_2 = [\tilde{x}_2(t), \tilde{x}_3]$  переходит в отрезок  $D_2 = [1, 2]$  (см. рис.2). В новой системе координат фронт кристаллизации неподвижен и находится в точке  $x = 1$ .



Перепишем теперь систему уравнений (2.10) в новой системе координат. Преобразование начнем с вычисления матрицы Якоби.

$$J = \begin{pmatrix} \partial t / \partial \tilde{t} & \partial t / \partial \tilde{x} \\ \partial x / \partial \tilde{t} & \partial x / \partial \tilde{x} \end{pmatrix}$$

Определитель  $|J| = \frac{1}{l}$ , где  $l = l^s$  в подобласти  $\tilde{D}_1$  и  $l = l^l$  в  $\tilde{D}_2$ . Это нетрудно проверить, используя стандартные формулы замены переменных, однако для дальнейших преобразований удобно использовать

элементы обратной матрицы  $J^{-1} = \frac{\partial(\tilde{t}, \tilde{x})}{\partial(t, x)}$  [16].

Запишем выражение старых координат через новые:

твердая фаза  $\tilde{D}_1$

$$\tilde{x}^s = \varphi(x, t) = \tilde{x}_2(t)(x - 0) + \tilde{x}_1(1 - x) = \tilde{x}_1 + x(\tilde{x}_2(t) - \tilde{x}_1)$$

жидкая фаза  $\tilde{D}_2$

$$\tilde{x}^l = \varphi(x, t) = \tilde{x}_3(x - 1) + \tilde{x}_2(t)(2 - x) = \tilde{x}_2(t) + (\tilde{x}_3 - \tilde{x}_2(t))(x - 1)$$

Тогда:

$$\begin{aligned}\varphi_t^s &= x \cdot \dot{\tilde{x}}_2(t) = \dot{\tilde{x}}_2(t) \frac{\tilde{x} - \tilde{x}_1}{\tilde{x}_2(t) - \tilde{x}_1} = \dot{\tilde{x}}_2(t) \frac{\tilde{x} - \tilde{x}_1}{l^s} \\ \varphi_t^l &= \dot{\tilde{x}}_2(t) \cdot (2 - x) = \dot{\tilde{x}}_2(t) \cdot \left( 2 - 1 - \frac{\tilde{x} - \tilde{x}_2(t)}{\tilde{x}_3 - \tilde{x}_2(t)} \right) = \dot{\tilde{x}}_2(t) \frac{\tilde{x}_3 - \tilde{x}}{l^l}\end{aligned}\quad (2.13)$$

$$\varphi_x^s = l^s$$

$$\varphi_x^l = l^l$$

Используя (2.13) элементы матрицы  $J$  можно выписать в форме:

$$\begin{aligned}D_1 \quad \frac{\partial x}{\partial \tilde{t}} &= -\frac{\tilde{x} - \tilde{x}_1}{(\tilde{x}_2(t) - \tilde{x}_1)^2} \cdot \dot{\tilde{x}}_2(t) = \frac{\varphi_t}{l^s} \\ D_2 \quad \frac{\partial x}{\partial \tilde{t}} &= -\frac{\tilde{x}_3 - \tilde{x}}{(\tilde{x}_3 - \tilde{x}_2(t))^2} \cdot \dot{\tilde{x}}_2(t) = \frac{\varphi_t}{l^l} \\ \frac{\partial x}{\partial \tilde{x}} &= \frac{1}{l}\end{aligned}\quad (2.14)$$

Перепишем систему уравнений (2.10) в новых переменных. Преобра-

зование начнем с вычисления частных производных  $\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \tilde{t}}$ ,  $\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \tilde{x}}$  и  $\frac{\partial^2 \mathbf{c}}{\partial \tilde{x}^2}$ :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \tilde{t}} &= \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} - \frac{\varphi_t}{l} \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial x}, \\ \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \tilde{x}} &= \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \tilde{x}} = \frac{1}{l} \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial x}, \\ \frac{\partial^2 \mathbf{c}}{\partial \tilde{x}^2} &= \frac{1}{l} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{l} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial x} \right)\end{aligned}\quad (2.15)$$

После подстановки (2.15) в (2.2) и умножения обеих частей равенства на  $|J|^{-1}$  получим дивергентную форму записи уравнения диффузии в новых переменных:

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{t}} \left( l \mathbf{c} \right) - \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left( \varphi_t \mathbf{c} \right) = \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left( \frac{\mathbf{D}}{l} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \tilde{x}} \right)\quad (2.16)$$

Здесь использовано соотношение  $l_t \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c} \varphi_{tx}$ .

Условия на фронте кристаллизации (2.5) в координатах  $(t, x)$  запишутся в виде:

$$\frac{\mathbf{D}^s \partial \mathbf{c}^s}{l^s \partial x} \Big|_{x=1-0} - \frac{\mathbf{D}^l \partial \mathbf{c}^l}{l^l \partial x} \Big|_{x=1+0} = -v_{ph}(\mathbf{c}^s - \mathbf{c}^l), \quad \text{при } x = 1 \quad (2.17)$$

Таким образом, после замены переменных система (2.10) выглядит следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} \left( l c^{s(j)} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi_t c^{s(j)} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{D^{s(j)}}{l} \cdot \frac{\partial c^{s(j)}}{\partial x} \right), \quad 0 \leq x < 1, \quad j = \mathbf{A}, \mathbf{B} \\ (a_1 + a_4) c^{s(\mathbf{A})} + (a_2 + a_4) c^{s(\mathbf{B})} + (a_3 + a_4) c^{s(\mathbf{C})} = \rho^s, \quad \text{при } 0 \leq x \leq 1, \\ \frac{\partial}{\partial t} \left( l \mathbf{c} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi_t \mathbf{c} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mathbf{D}}{l} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial x} \right), \quad \text{при } 1 < x \leq 2, \\ \frac{\partial \mathbf{c}^s}{\partial x} = 0, \quad \text{при } x = 0, \\ \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial x} = 0, \quad \text{при } x = 2, \\ \frac{\mathbf{D}^s \partial \mathbf{c}^s}{l^s \partial x} \Big|_{x=1-0} - \frac{\mathbf{D}^l \partial \mathbf{c}^l}{l^l \partial x} \Big|_{x=1+0} = -v_{ph}(\mathbf{c}^s - \mathbf{c}^l), \quad \text{при } x = 1, \\ \mathcal{F}(\mathbf{c}, T) = 0, \quad \mathbf{c}^s = f(\mathbf{c}), \quad \text{при } x = 1 \end{array} \right. \quad (2.18)$$

### 3 Разностная задача

#### 3.1 Аппроксимация дифференциальной задачи

В расчетной области  $D = D_1 \cup D_2$  введем сетку  $\bar{\omega}_h = \left\{ x_i, -N_1 \leq i \leq N_2 \right\}$ .

Узлы  $x_i$  выбираются таким образом, чтобы граница раздела фаз, находящаяся в результате замены переменных в точке  $x = 1$ , совпадала с точкой  $x_0$ . Сетка по времени –  $\bar{\omega}_\tau = \{t_k = k \cdot \tau, \quad k = 0, 1, \dots\}$ ,  $\bar{\omega} = \bar{\omega}_h \times \bar{\omega}_\tau$ .

Шаги разностной сетки по пространству обозначим:  $h_{i+1/2} = x_{i+1} -$

$$x_i, \quad \bar{h}_i = \frac{h_{i+1/2} + h_{i-1/2}}{2}, \quad \bar{h}_{-N_1} = \frac{h_0}{2} \quad \text{и} \quad \bar{h}_{N_2} = \frac{h_{N_2-1}}{2}.$$

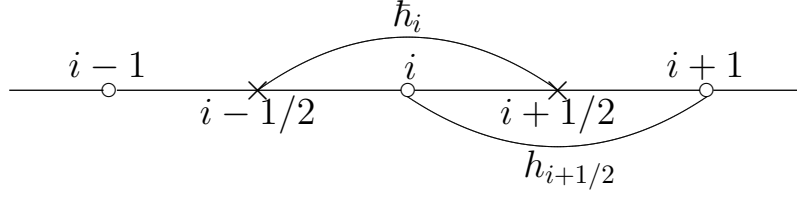


рис.3

Также введем сеточные функции длины твердой и жидкой фаз и коэффициентов диффузии в твердой и жидкой фазах:

$$l_{i+1/2} = \begin{cases} l^s, & -N_1 < i + 1/2 < 0 \\ l^l, & 0 < i + 1/2 < N_2 \end{cases} \quad (3.1)$$

$$\mathbf{D}_{i+1/2} = \begin{cases} \mathbf{D}^s, & -N_1 < i + 1/2 < 0 \\ \mathbf{D}^l, & 0 < i + 1/2 < N_2 \end{cases}$$

Разностную аппроксимацию задачи (2.18) на сетке  $\bar{\omega}$  построим с помощью интегро-интерполяционного метода [17].

Выпишем баланс массы на отрезке  $[x_{i-1/2}, x_{i+1/2}]$  за время  $\tau$ . Для этого проинтегрируем уравнение диффузии по  $x$  и по  $t$ :

$$\begin{aligned} & \int_t^{t+\tau} \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \left( \frac{\partial}{\partial t} (l\mathbf{c}) - \frac{\partial}{\partial x} (\varphi_t \mathbf{c}) \right) dx dt = \\ & = \int_t^{t+\tau} \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \left( l \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} - \varphi_t \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial x} \right) dx dt = \int_t^{t+\tau} \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mathbf{D}}{l} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial x} \right) dx dt \end{aligned} \quad (3.2)$$

Рассмотрим сначала случай, когда отрезок интегрирования содержит границу раздела фаз ( $i = 0$ ), и преобразуем каждое слагаемое, стоящее в левой части уравнения отдельно:

$$\begin{aligned} & \int_t^{t+\tau} \int_{x_{-1/2}}^{x_{1/2}} l \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} dx dt = \int_{x_{-1/2}}^{x_{1/2}} l(\hat{\mathbf{c}} - \mathbf{c}) dx = \int_{x_{-1/2}}^{x_0} l(\hat{\mathbf{c}} - \mathbf{c}) dx + \\ & + \int_{x_0}^{x_{1/2}} l(\hat{\mathbf{c}} - \mathbf{c}) dx = l_{-1/2} \frac{h_{-1/2}}{2} (\hat{\mathbf{c}}_0^s - \mathbf{c}^s_0) + l_{1/2} \frac{h_{1/2}}{2} (\hat{\mathbf{c}}_0^l - \mathbf{c}^l_0) \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned}
& - \int_t^{t+\tau} \int_{x_{-1/2}}^{x_{1/2}} \varphi_t \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial x} dx dt = -\tau \int_{x_{-1/2}}^{x_{1/2}} \varphi_t \frac{\partial \hat{\mathbf{c}}}{\partial x} dx = \\
& = -\tau \int_{x_{-1/2}}^{x_0} \varphi_t \frac{\partial \hat{\mathbf{c}}}{\partial x} dx - \tau \int_{x_0}^{x_{1/2}} \varphi_t \frac{\partial \hat{\mathbf{c}}}{\partial x} dx = \\
& = -\tau \left[ \frac{(\varphi_t - |\varphi_t|)}{2} (\hat{\mathbf{c}}_0^s - \hat{\mathbf{c}}_{-1}^s) + \frac{(\varphi_t + |\varphi_t|)}{2} (\hat{\mathbf{c}}_1^1 - \hat{\mathbf{c}}_0^1) \right]
\end{aligned} \tag{3.4}$$

Здесь предполагается, что функции  $l$  и  $\varphi_t$ , связанные с заменой переменных, берутся с нижнего временного слоя, а значения искомым функций в пространственных производных выносятся на верхний слой.

Интеграл в правой части равенства (3.2):

$$\begin{aligned}
& \int_t^{t+\tau} \int_{x_{-1/2}}^{x_{1/2}} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mathbf{D}}{l} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial x} \right) dx dt = \tau \int_{x_{-1/2}}^{x_{1/2}} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mathbf{D}}{l} \cdot \frac{\partial \hat{\mathbf{c}}}{\partial x} \right) dx = \\
& = \tau \left[ \frac{\mathbf{D}}{l} \cdot \frac{\partial \hat{\mathbf{c}}}{\partial x} \Big|_{-1/2}^{-0} + \frac{\mathbf{D}}{l} \cdot \frac{\partial \hat{\mathbf{c}}}{\partial x} \Big|_{+0}^{+1/2} \right] = \\
& = \left[ \frac{\mathbf{D}}{l} \cdot \frac{\partial \hat{\mathbf{c}}}{\partial x} \Big|_{-0} - \frac{\mathbf{D}}{l} \cdot \frac{\partial \hat{\mathbf{c}}}{\partial x} \Big|_{x_{-1/2}} + \frac{\mathbf{D}}{l} \cdot \frac{\partial \hat{\mathbf{c}}}{\partial x} \Big|_{x_{1/2}} - \frac{\mathbf{D}}{l} \cdot \frac{\partial \hat{\mathbf{c}}}{\partial x} \Big|_{+0} \right]
\end{aligned}$$

В силу условия баланса массы (2.17) на фронте кристаллизации ( $i = 0$ ):

$$\begin{aligned}
& \int_t^{t+\tau} \int_{x_{-1/2}}^{x_{1/2}} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mathbf{D}}{l} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial x} \right) dx dt = \\
& = \tau \left[ -(\mathbf{c}_0^s - \mathbf{c}_0^1) v_{ph} + \frac{\mathbf{D}_{1/2} \hat{\mathbf{c}}_1^1 - \hat{\mathbf{c}}_0^1}{l_{1/2} h_{1/2}} - \frac{\mathbf{D}_{-1/2} \hat{\mathbf{c}}_0^s - \hat{\mathbf{c}}_{-1}^s}{l_{-1/2} h_{-1/2}} \right]
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Если же  $i \neq 0$ , то уравнение аналогичное (3.5) имеет вид:

$$\int_t^{t+\tau} \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mathbf{D}}{l} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial x} \right) dx dt = \tau \left[ \frac{\mathbf{D}_{i+1/2} \hat{\mathbf{c}}_{i+1}^1 - \hat{\mathbf{c}}_i^1}{l_{i+1/2} h_{i+1/2}} - \frac{\mathbf{D}_{i-1/2} \hat{\mathbf{c}}_i^s - \hat{\mathbf{c}}_{i-1}^s}{l_{i-1/2} h_{i-1/2}} \right]$$

В результате разностную аппроксимацию (2.18) можно записать сле-



дующим образом:

$$\begin{aligned}
 & l_{i-1/2} \frac{h_{i-1/2}}{2} (\hat{\mathbf{c}}_i^s - \mathbf{c}^s_i) + l_{i+1/2} \frac{h_{i+1/2}}{2} (\hat{\mathbf{c}}_i^s - \mathbf{c}^s_i) - \\
 & -\tau \left[ \frac{(\varphi_t - |\varphi_t|)}{2} (\hat{\mathbf{c}}_i^s - \hat{\mathbf{c}}_{i-1}^s) + \frac{(\varphi_t + |\varphi_t|)}{2} (\hat{\mathbf{c}}_{i+1}^s - \hat{\mathbf{c}}_i^s) \right] = \quad (3.6) \\
 & = \tau \left[ \frac{\mathbf{D}_{i+1/2} \hat{\mathbf{c}}_{i+1}^s - \hat{\mathbf{c}}_i^s}{l_{i+1/2} h_{i+1/2}} - \frac{\mathbf{D}_{i-1/2} \hat{\mathbf{c}}_i^s - \hat{\mathbf{c}}_{i-1}^s}{l_{i-1/2} h_{i-1/2}} \right] \text{ при } -N_1 \leq i < 0
 \end{aligned}$$

$$(a_1 + a_4) \hat{c}_i^{s(\mathbf{A})} + (a_2 + a_4) \hat{c}_i^{s(\mathbf{B})} + (a_3 + a_4) \hat{c}_i^{s(\mathbf{C})} = \rho^s \text{ при } -N_1 \leq i < 0 \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned}
 & l_{-1/2} \frac{h_{-1/2}}{2} (\hat{\mathbf{c}}_0^s - \mathbf{c}^s_0) + l_{1/2} \frac{h_{1/2}}{2} (\hat{\mathbf{c}}_0^1 - \mathbf{c}^1_0) - \\
 & -\tau \left[ \frac{(\varphi_t - |\varphi_t|)}{2} (\hat{\mathbf{c}}_0^s - \hat{\mathbf{c}}_{-1}^s) + \frac{(\varphi_t + |\varphi_t|)}{2} (\hat{\mathbf{c}}_1^1 - \hat{\mathbf{c}}_0^1) \right] = \quad (3.8) \\
 & = \tau \left[ -(\mathbf{c}^s_0 - \mathbf{c}^1_0) v_{ph} + \frac{\mathbf{D}_{1/2} \hat{\mathbf{c}}_1^1 - \hat{\mathbf{c}}_0^1}{l_{1/2} h_{1/2}} - \frac{\mathbf{D}_{-1/2} \hat{\mathbf{c}}_0^s - \hat{\mathbf{c}}_{-1}^s}{l_{-1/2} h_{-1/2}} \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & l_{i-1/2} \frac{h_{i-1/2}}{2} (\hat{\mathbf{c}}_i^1 - \mathbf{c}^1_i) + l_{i+1/2} \frac{h_{i+1/2}}{2} (\hat{\mathbf{c}}_i^1 - \mathbf{c}^1_i) - \\
 & -\tau \left[ \frac{(\varphi_t - |\varphi_t|)}{2} (\hat{\mathbf{c}}_i^1 - \hat{\mathbf{c}}_{i-1}^1) + \frac{(\varphi_t + |\varphi_t|)}{2} (\hat{\mathbf{c}}_{i+1}^1 - \hat{\mathbf{c}}_i^1) \right] = \quad (3.9) \\
 & = \tau \left[ \frac{\mathbf{D}_{i+1/2} \hat{\mathbf{c}}_{i+1}^1 - \hat{\mathbf{c}}_i^1}{l_{i+1/2} h_{i+1/2}} - \frac{\mathbf{D}_{i-1/2} \hat{\mathbf{c}}_i^1 - \hat{\mathbf{c}}_{i-1}^1}{l_{i-1/2} h_{i-1/2}} \right] \text{ при } 0 < i \leq N_2
 \end{aligned}$$

$$\mathcal{F}(\mathbf{c}_0, T) = 0, \quad \mathbf{c}_0^s = f(\mathbf{c}_0) \quad (3.10)$$

Аналогично тому, как это было сделано в дифференциальном случае (2.11), исключим  $v_{ph}$  из уравнений (3.8). Не выписывая громоздкие формулы, получающиеся в результате этого преобразования, балансные соотношения на границе представим в виде:

$$\begin{aligned}
 G^1(\hat{c}_{-1}^{s(\mathbf{A})}, \hat{c}_{-1}^{s(\mathbf{B})}, \hat{c}_0^{s(\mathbf{A})}, \hat{c}_0^{s(\mathbf{B})}, \hat{c}_0^{l(\mathbf{A})}, \hat{c}_0^{l(\mathbf{B})}, \hat{c}_1^{l(\mathbf{A})}, \hat{c}_1^{l(\mathbf{B})}) &= 0 \\
 G^2(\hat{c}_{-1}^{s(\mathbf{B})}, \hat{c}_{-1}^{s(\mathbf{C})}, \hat{c}_0^{s(\mathbf{B})}, \hat{c}_0^{s(\mathbf{C})}, \hat{c}_0^{l(\mathbf{B})}, \hat{c}_0^{l(\mathbf{C})}, \hat{c}_1^{l(\mathbf{B})}, \hat{c}_1^{l(\mathbf{C})}) &= 0
 \end{aligned} \quad (3.11)$$

### 3.2 Метод решения сеточных уравнений

Система разностных уравнений (3.6), (3.7), (3.9), (3.10), (3.11) решается следующим образом: пусть искомые функции удовлетворяют соотношениям

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{c}}_i^s &= \alpha_{i+1}\hat{\mathbf{c}}_{i+1}^s + \beta_{i+1} & -N_1 \leq i \leq -1 \\ \hat{\mathbf{c}}_i^l &= \gamma_{i-1}\hat{\mathbf{c}}_{i-1}^l + \sigma_{i-1} & 1 \leq i \leq N_2,\end{aligned}\quad (3.12)$$

где  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ , и  $\gamma_i$ ,  $\sigma_i$  – коэффициенты правой и левой прогонки соответственно.

С помощью коэффициентов (3.12) исключим из (3.11) неизвестные  $\hat{\mathbf{c}}_{-1}^s$ ,  $\hat{\mathbf{c}}_1^l$ . В результате функции  $G^1$  и  $G^2$  станут функциями 6 неизвестных:  $\hat{\mathbf{c}}_0^{s(j)}$ ,  $\hat{\mathbf{c}}_0^{(j)}$ ,  $j = \mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ .

$$\tilde{G}_1(\hat{\mathbf{c}}_0^s, \hat{\mathbf{c}}_0) = 0 \quad \tilde{G}_2(\hat{\mathbf{c}}_0^s, \hat{\mathbf{c}}_0) = 0 \quad (3.13)$$

Таким образом, для определения состава жидкой и твердой фаз на границе *расплав - кристалл* нужно решить систему из шести нелинейных уравнений (3.10), (3.13). Воспользуемся для этого методом Ньютона [17, 18]. Однако предварительно проведем несложные преобразования, позволяющие уменьшить заполняемость матрицы Якоби в итерациях по Ньютону. Заметим, что если каждое из уравнений  $\mathbf{c}_0^s = f(\mathbf{c}_0)$ , описывающих в объемных единицах фазовую диаграмму системы, зависит от всех шести неизвестных (2.8), то отношения  $\frac{c_0^{s(\mathbf{A})}}{c_0^{s(\mathbf{B})}}$ ,  $\frac{c_0^{s(\mathbf{B})}}{c_0^{s(\mathbf{C})}}$  являются функциями четырех неизвестных:

$$\begin{aligned}\frac{c_0^{s(\mathbf{A})}}{c_0^{s(\mathbf{B})}} &= c_0^{(\mathbf{A})} \exp\left(\frac{\Delta H_{\mathbf{AD}}^{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\mathbf{AD}}^{\text{пл}}}\right)\right) / c_0^{(\mathbf{B})} \exp\left(\frac{\Delta H_{\mathbf{BD}}^{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\mathbf{BD}}^{\text{пл}}}\right)\right) \\ \frac{c_0^{s(\mathbf{B})}}{c_0^{s(\mathbf{C})}} &= c_0^{(\mathbf{B})} \exp\left(\frac{\Delta H_{\mathbf{B}}^{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\mathbf{BD}}^{\text{пл}}}\right)\right) / c_0^{(\mathbf{C})} \exp\left(\frac{\Delta H_{\mathbf{CD}}^{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\mathbf{CD}}^{\text{пл}}}\right)\right)\end{aligned}$$

Или

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_1(c_0^{s(\mathbf{A})}, c_0^{s(\mathbf{B})}, c_0^{(\mathbf{A})}, c_0^{(\mathbf{B})}) &= c_0^{s(\mathbf{A})} \cdot c_0^{(\mathbf{B})} \exp\left(\frac{\Delta H_{\mathbf{BD}}^{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\mathbf{BD}}^{\text{пл}}}\right)\right) - \\ &\quad - c_0^{s(\mathbf{B})} \cdot c_0^{(\mathbf{A})} \exp\left(\frac{\Delta H_{\mathbf{AD}}^{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\mathbf{AD}}^{\text{пл}}}\right)\right) = 0 \\ \mathcal{F}_2(c_0^{s(\mathbf{B})}, c_0^{s(\mathbf{C})}, c_0^{(\mathbf{B})}, c_0^{(\mathbf{C})}) &= c_0^{s(\mathbf{B})} \cdot c_0^{(\mathbf{C})} \exp\left(\frac{\Delta H_{\mathbf{CD}}^{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\mathbf{CD}}^{\text{пл}}}\right)\right) - \\ &\quad - c_0^{s(\mathbf{C})} \cdot c_0^{(\mathbf{B})} \exp\left(\frac{\Delta H_{\mathbf{BD}}^{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\mathbf{BD}}^{\text{пл}}}\right)\right) = 0 \end{aligned}$$

Эти соотношения будем использовать в итерационном процессе.

В результате на фронте кристаллизации получаем систему нелинейных уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{G}_1(\hat{\mathbf{c}}_0^s, \hat{\mathbf{c}}_0) = 0 \\ \tilde{G}_2(\hat{\mathbf{c}}_0^s, \hat{\mathbf{c}}_0) = 0 \\ \mathcal{F}(\hat{\mathbf{c}}_0, T) = 0 \\ \mathcal{F}_1(\hat{c}_0^{s(\mathbf{A})}, \hat{c}_0^{s(\mathbf{B})}, \hat{c}_0^{(\mathbf{A})}, \hat{c}_0^{(\mathbf{B})}) = 0 \\ \mathcal{F}_2(\hat{c}_0^{s(\mathbf{B})}, \hat{c}_0^{s(\mathbf{C})}, \hat{c}_0^{(\mathbf{B})}, \hat{c}_0^{(\mathbf{C})}) = 0 \\ \mathcal{F}_3(\hat{c}_0^{s(\mathbf{A})}, \hat{c}_0^{s(\mathbf{B})}, \hat{c}_0^{s(\mathbf{C})}) = 0 \end{array} \right. \quad (3.14)$$

Здесь через  $\mathcal{F}_3$  обозначено уравнение (2.3) при  $i = 0$ .

Запишем систему уравнений (3.14) в операторном виде

$$\mathbf{F}(\mathbf{c}) = 0, \quad (3.15)$$

где  $\mathbf{c} = (\hat{c}_0^{(\mathbf{A})}, \hat{c}_0^{(\mathbf{B})}, \hat{c}_0^{(\mathbf{C})}, \hat{c}_0^{s(\mathbf{A})}, \hat{c}_0^{s(\mathbf{B})}, \hat{c}_0^{s(\mathbf{C})})^T$ . Тогда, итерационный процесс для (3.15) определяется системой уравнений

$$\mathbf{F}'(\mathbf{c}^{(k)}) \cdot \delta \mathbf{c} + \mathbf{F}(\mathbf{c}^{(k)}) = 0,$$

где  $\mathbf{F}'$  – матрица Якоби,  $\delta \mathbf{c} = \mathbf{c}^{(k+1)} - \mathbf{c}^{(k)}$ ,  $k$  – номер итерации по Ньютону; в качестве начального приближения выбираются значения искомого функций  $\mathbf{c}$  предыдущего слоя по времени.

Для нахождения  $\delta c$  надо решить систему уравнений:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \tilde{G}_1}{\partial \hat{c}_0^{(A)}} & \frac{\partial \tilde{G}_1}{\partial \hat{c}_0^{(B)}} & \frac{\partial \tilde{G}_1}{\partial \hat{c}_0^{(C)}} & \frac{\partial \tilde{G}_1}{\partial \hat{c}_0^{s(A)}} & \frac{\partial \tilde{G}_1}{\partial \hat{c}_0^{s(B)}} & \frac{\partial \tilde{G}_1}{\partial \hat{c}_0^{s(C)}} \\ \frac{\partial \tilde{G}_2}{\partial \hat{c}_0^{(A)}} & \frac{\partial \tilde{G}_2}{\partial \hat{c}_0^{(B)}} & \frac{\partial \tilde{G}_2}{\partial \hat{c}_0^{(C)}} & \frac{\partial \tilde{G}_2}{\partial \hat{c}_0^{s(A)}} & \frac{\partial \tilde{G}_2}{\partial \hat{c}_0^{s(B)}} & \frac{\partial \tilde{G}_2}{\partial \hat{c}_0^{s(C)}} \\ \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \hat{c}_0^{(A)}} & \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \hat{c}_0^{(B)}} & \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \hat{c}_0^{(C)}} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial \hat{c}_0^{(A)}} & \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial \hat{c}_0^{(B)}} & 0 & \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial \hat{c}_0^{s(A)}} & \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial \hat{c}_0^{s(B)}} & 0 \\ 0 & \frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial \hat{c}_0^{(B)}} & \frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial \hat{c}_0^{(C)}} & 0 & \frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial \hat{c}_0^{s(B)}} & \frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial \hat{c}_0^{s(C)}} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\partial \mathcal{F}_3}{\partial \hat{c}_0^{s(A)}} & \frac{\partial \mathcal{F}_3}{\partial \hat{c}_0^{s(B)}} & \frac{\partial \mathcal{F}_3}{\partial \hat{c}_0^{s(C)}} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \delta c^{(1)} \\ \delta c^{(2)} \\ \delta c^{(3)} \\ \delta c^{(4)} \\ \delta c^{(5)} \\ \delta c^{(6)} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \tilde{G}_1 \\ \tilde{G}_2 \\ \mathcal{F} \\ \mathcal{F}_1 \\ \mathcal{F}_2 \\ \mathcal{F}_3 \end{pmatrix}$$

Условием прекращения итераций является выполнение неравенства  $\|\delta c\| \leq \varepsilon_1 \cdot \|c\| + \varepsilon_2$ , где  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  определяют точность сходимости итераций.

Из системы уравнений (3.14) определяется состав жидкой и твердой фазы на границе раздела  $\hat{c}_0^s$ . Зная его, с помощью прогоночных соотношений (3.12), вычисляются значения  $\hat{c}_i^s, -N_1 \leq i < 0, \hat{c}_i^l, 0 < i \leq N_2$ . По известному распределению концентрации находится скорость движения фронта  $v_{ph}$ , его новое положение, длина жидкой и твердой зоны, то есть параметры, определяющие замену переменных (2.12). Что дает возможность перейти к следующему временному слою.

Проведенные с помощью построенного алгоритма тестовые расчеты для модельных четверных соединений продемонстрировали его высокую точность и устойчивость, которая, как и в работах [12, 13], обусловлена совместным решением системы уравнений на границе раздела фаз. В широком диапазоне изменения термодинамических параметров материала при различных фазовых диаграммах и начальных условиях метод гарантирует получение надежных результатов.

## 4 Результаты расчетов

В данной работе в качестве примера использования предложенного численного метода приведем результаты исследования процесса эпитаксиального выращивания тройных соединений. Основное внимание здесь уделяется сравнительному анализу различных математических моделей процесса. В дальнейшем описанную выше модель, учитывающую диффузию в твердой фазе и движение фронта кристаллизации, описанную выше, назовем *Основной моделью*. В *Модели А*, в отличие от *Основной*, не учитывается диффузия в твердой фазе, а в *Модели В*, напротив, учитывается диффузия в твердой фазе и не учитывается движение фронта кристаллизации.

В рамках этих трех моделей был рассмотрим процесс эпитаксиального выращивания соединения  $Cd_xHg_{1-x}Te$  из раствора-расплава на основе  $Te$ . Фазовая диаграмма системы задается уравнениями [8]:

$$1 - c_{CdTe}^s = 4\gamma_{Hg} n_{Hg} n_{Te} \exp\left(-\frac{\Delta H_{Hg}^{пл}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Hg}^{пл}}\right)\right),$$

$$c_{CdTe}^s = 4\gamma_{Cd} n_{Cd} n_{Te} \exp\left(-\frac{\Delta H_{Cd}^{пл}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Cd}^{пл}}\right)\right),$$

где  $c_{CdTe}^s$  - молярная доля  $CdTe$  в твердой фазе,  $n_i$ , ( $i = Cd, Hg, Te$ ) атомная доля соответствующего компонента в жидкой фазе,  $\gamma_i$  ( $i = Cd, Hg$ ) являются функциями температуры и состава [8].

Коэффициент диффузии  $Cd$  и  $Hg$  в твердой фазе  $D^s = 5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{c}$ , в жидкой -  $D^l = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{c}$ , плотность твердой фазы  $\rho^s = 7.9 \text{ g/cm}^3$ , плотность жидкой фазы  $\rho^l = 6.567 \text{ g/cm}^3$ .

Особенностью рассматриваемого класса задач, определяющей требования к вычислительному алгоритму, является не только наличие специального вида условий на подвижной границе, но и разномасштабность параметров, характеризующих твердую и жидкую фазу. Так, например, толщина твердой фазы  $l^s \ll l^l$ ,  $l^s = 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ ,  $l^l = 0.2 \text{ cm}$  и ко-

эффиценты диффузии в твердой фазе  $D^s \sim 10^{-13} \text{cm}^2/\text{с}$ , а в жидкой  $D^l \sim 10^{-5} \text{cm}^2/\text{с}$ .

В результате замены переменных в уравнениях диффузии, описывающих распределение концентраций в жидкой и твердой зонах, появляются дополнительные члены переноса, связанные с движением границы раздела фаз (2.16). Для его аппроксимации в (3.6)-(3.10) используется схема с направленными разностями.

Хорошо известно, что схемы такого типа обладают сильными диссипативными свойствами, обусловленными наличием у них дополнительной диффузии чисто разностного происхождения. Величину этой диффузии в нашем случае можно оценить следующим образом  $D_{\text{sch}} \sim v_{ph}h/2$ , где  $h$  шаг по пространству [19, 20]. Для получения точных результатов должно выполняться условие  $D_{\text{sch}} \ll D^{s/(l)}$ , которое и используется при выборе разностной сетки в жидкой и твердой фазах. Отметим, что применение в данном случае хорошо зарекомендовавших себя при решении задач с преобладающим влиянием конвекции схем с искусственной дисперсией [20, 21] или других классов схем на расширенных шаблонах [22] привело бы к значительному усложнению процедуры решения сеточных уравнений на границе раздела фаз.

Расчеты проводились на сетке в твердой фазе число точек  $N_1 = 1000$  при  $l^s = 3 \cdot 10^{-3} \text{cm}$ , а в жидкой –  $N_2 = 50$ ,  $l^l = 0.2 \text{cm}$ . Величина шага по времени  $\tau = 0.1$  сек. Во всех ниже приведенных расчетах использовался состав жидкой фазы равновесный составу твердой фазы при  $x = 0,0207$  мольные доли и  $T_0 = 783^\circ\text{K}$ .

Самосогласованная математическая модель (2.10) и предложенный вычислительный алгоритм позволяют моделировать процесс эпитаксиального роста из раствора-расплава произвольного состава на любую подложку, не заботясь о *предварительном* согласовании составов у гетерограницы. При этом во всех рассмотренных случаях итерационный процесс по Ньютону хорошо сходится, не требуя сколь либо значитель-

ного измельчения шага по времени. Например, если в начальный момент времени составы раствора и подложки неравновесны, то итерационный процесс на первых шагах по времени сходился за 5 — 9 итераций, а на всех последующих за 2 — 4 итерации.

#### 4.1 Рост в условиях принудительного охлаждения

Пусть в начальный момент времени подложка<sup>2</sup>  $Cd_xHg_{1-x}Te$  приводится в контакт с равновесным ей раствором  $Cd-Hg-Te$ . Температура системы изменяется во времени по закону:  $T = T_0 - \alpha(t)t$ , где  $T_0$  - начальная температура,  $\alpha(t)$  - скорость охлаждения,  $t$  - время.

На рисунке 4 для различных значений скорости охлаждения приведено распределение состава выросшего слоя по толщине. С увеличением скорости охлаждения концентрация  $CdTe$  в выросшем слое уменьшается. Расчеты проводились в рамках *Основной модели*. Такая же зависимость была получена в рамках *Модели А* и *Модели В*. Все три модели дают практически совпадающие значения толщины выросшего эпитаксиального слоя, например, при охлаждении раствора на  $33^\circ$  со скоростью  $\alpha = 0,25 \div 1,5$  К/мин толщина выросшего эпитаксиального слоя, полученная без учета движения фронта кристаллизации, отличается от результатов *Основной модели* менее чем на 1%.

#### 4.2 Изотермический рост

При изотермическом росте насыщенный при температуре  $T_1$  раствор  $Cd-Hg-Te$  приводится в контакт с  $Cd_xHg_{1-x}Te$  подложкой при температуре  $T_0 = T_1 - \Delta T$ . Процесс проводится при постоянной температуре  $T_0$ . Характерной особенностью данного температурного режима является формирование эпитаксиального слоя, имеющего, за исключением небольшого участка вблизи гетерограницы, постоянный состав [4]. Он

<sup>2</sup>Во всех расчетах состав  $Cd_xHg_{1-x}Te$  подложки  $x = 0.207$  мольные доли.

отличается от состава подложки (см. рис.5, 6).

Зависимость состава слоя от степени первоначального переохлаждения изображена на рисунке 7. Содержание  $CdTe$  в слое линейно убывает с ростом величины  $\Delta T$ , при этом падение мольной доли  $CdTe$  на один градус переохлаждения составляет 0,0018.

Толщина выросшего эпитаксиального слоя и зависимость состава слоя от величины  $\Delta T$  для всех трех моделей практически совпадает. Однако, *Модели А* и *В* не позволяют изучить процессы протекающие вблизи границы *подложка - эпитаксиальный слой*. Вместе с тем, ширина переходной зоны, ее эволюция во времени и зависимость от первоначального охлаждения представляет большой практический интерес. На рисунке 8 приведена зависимость ширины переходной зоны вблизи границы *подложка - выросший эпитаксиальный слой* от величины переохлаждения  $\Delta T$ .

### 4.3 Рост в условиях принудительного охлаждения с предварительным подрастворением подложки

Раствор  $Cd - Hg - Te$ , состав которого равновесен составу подложки при температуре  $T_1 = T_0 - \Delta T$ , приводится в контакт с подложкой при  $T_0 = 783^{\circ}K$ . затем температура системы понижается на  $10^{\circ}$  по закону  $T = T_0 - \alpha \cdot t$  и выдерживается при постоянной температуре до полной остановки роста.

При таких условиях на ранних стадиях процесса происходит подрастворение подложки. Насыщение раствора происходит под влиянием двух факторов: растворение подложки и понижение температуры. На рисунке 9 изображено изменение толщины твердой фазы в ходе процесса. Области убывания толщины твердой фазы соответствует этапу растворения, а возрастающий участок – росту эпитаксиального слоя. Глубина растворения и толщина выросшего слоя приведены в таблице 1.



Таблица 1: *Основная модель*

Скорость охлаждения	Глубина растворения [мк]	Толщина выросшего слоя [мк]
0,5 К/мин	15,148	14,92642
1,0 К/мин	12,28025	12,17101
1,5 К/мин	10,48954	10,42872

На рисунке 10 изображены распределения состава твердой фазы для разных значений скорости охлаждения. Результаты расчетов показывают, что на ранних стадиях роста в состав эпитаксиального слоя из раствора попадает большое количество  $CdTe$ , таким образом, распределение  $CdTe$  по толщине твердой фазы становится существенно неоднородным. При этом величина этого пика в распределении  $CdTe$  увеличивается с уменьшением скорости охлаждения.

Самосогласованная постановка задачи о растворении подложки в многокомпонентном растворе невозможна без учета диффузии в твердой фазе [23], поэтому применение в данном случае *Модели А* некорректно.

Результаты, полученные в рамках *Модели В*, приведены на рисунках 11 и в таблице 2. Сравнение данных приведенных в таблицах 1 и 2 показывает, что глубина растворения и толщина выросшего слоя, полученные в рамках *Основной модели* и *Модели В*, совпадают с хорошей точностью, однако картина распределения состава твердой фазы, полученная без учета движения фронта, существенно искажена (рис. 12).

Таблица 2: *Модель В*

Скорость охлаждения	Глубина растворения [мк]	Толщина выросшего слоя [мк]
0,5 К/мин	14,32892	14,8459
1,0 К/мин	11,65342	12,11918

1, 5 К/мин	9, 96877	10, 39035
------------	----------	-----------

На рисунке 13 приведены результаты исследования влияния толщины расплава на распределение  $CdTe$  в твердой фазе. Расчет проводились в рамках *Основная модели*. При увеличении толщины жидкой фазы увеличивается время и глубина растворения подложки (см. таб.1 и таб.3). В результате увеличения времени насыщения раствора диффузия в жидкой фазе успевает понизить концентрацию  $Cd$  вблизи подложки, тем самым, уменьшая высоту пика в распределении  $CdTe$  в твердой фазе.

Таблица 3: *Основная модель*. Толщина расплава 0.2см

Скорость охлаждения	Глубина растворения [мк]	Толщина выросшего слоя [мк]
0, 5 К/мин	17, 0646	16, 65848
1, 0 К/мин	13, 00462	12, 63749
1, 5 К/мин	10, 7732	10, 45799

## 5 Выводы

В работе построена самосогласованная диффузионная модель процесса равновесной кристаллизации многокомпонентного раствора. Предложен практически безусловно устойчивый метод численного решения задачи с условиями специального вида на движущейся границе фазового перехода. Алгоритм основан на совместном решении уравнений, описывающих фазовый переход в многокомпонентной системе, и гарантирует получение надежных результатов в широком диапазоне параметров.

На основе сравнения результатов расчетов, полученных в различных физических приближениях, определена область применимости используемых в настоящее время математических моделей процесса жидкофазовой эпитаксии.

## Список литературы

- [1] Уфимцев В.Б.б Ачкурин Р.Х. Физико-химические основы жидкофазовой эпитаксии. М. "Металлургия 1983, 221с.
- [2] Crossley I., Small M.B. Computer simulation of liquid phase epitaxy of  $GaAs$  in  $Ga$  solution. // *J. Crystal Growth* 11 (1971), p. 157 – 165.
- [3] Crossley I., Small M.B. The application of numerical methods to simulate the liquid phase epitaxial growth of  $Ga_{1-x}Al_xAs$  from solution. // *J. Crystal Growth* 15 (1972), p. 268 – 274.
- [4] Shaw W. Numerical simulation of  $Hg_{1-y}Cd_yTe$  liquid epitaxy // *J. Crystal Growth* 62 (1983), p.247 – 253.
- [5] Дмитриева Л.А., Мажорова О.С., Попов Ю.П., Твиорова Э.А., Шленский А.А. О численном исследовании процесса конвективного массопереноса при получении структур полупроводниковых материалов методом жидкофазовой эпитаксии. – В сб. Математическое моделирование. Получение монокристаллов и полупроводниковых структур. Под ред. А.А.Самарского, Ю.П.Попова, О.С.Мажоровой. М.: Наука 1986, с. 84 – 100.
- [6] Карпов С.Ю., Мажорова О.С., Никишин С.А., Попов Ю.П., Похилко В.И., Синявский Д.В. Диффузионная модель эпитаксиального роста в  $Al_xGa_{1-x}As$  из ограниченного расплава. // *Ж. технич. физ.*, 1988, т.58, 2, с. 355 – 362.
- [7] Sanz - Maudes J., Sangador J., Rodriguez T., Pernichi A., Gonzalez C. Numerical simulation of the growth of  $HgCdTe$  layers by liquid phase epitaxy from  $Te$ -rich solutions: the effect of liquid dimensions and mercury loss. // *J. Crystal Growth* 106 (1990), 303 – 317.
- [8] Денисов И.А., Лакеенков В.М., Мажорова О.С., Попов Ю.П. Математическое моделирование эпитаксиального выращивания твёрдых

- растворов  $Cd_YHg_{1-Y}Te$  из жидкой фазы. // *Препр. инст. Прикладной матем. им. М.В.Келдыша РАН*, – М., 1992, №65, 42 с.
- [9] Kimura M., Qin Z., Dost S. A solid-liquid diffusion model for growth and dissolution of ternary alloys by liquid phase epitaxy. // *Journal of Crystal growth* 158 (1996), p.231-240
- [10] Olchowik J.M., Sadowski W., Szymczuk D. Study of generation of  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$  transition layers obtained by liquid phase epitaxy. // *Journal of Crystal growth* 158 (1996), p.241-247
- [11] Denisov I.A., Lakeenkov V.M., Mazhorova O.S., Popov Yu.P. Numerical study for liquid phase epitaxy of  $Cd_XHg_{1-X}Te$  solid solution. // *J. Crystal Growth* 245 (2002), p. 21 – 30.
- [12] Мажорова О.С., Попов Ю.П., Сахарчук А.С. Об одной краевой задаче для системы параболических уравнений. // *Препр. инст. Прикладной матем. им. М.В.Келдыша РАН*, – М., 1996, №107, 36 с.
- [13] Мажорова О.С., Попов Ю.П., Сахарчук А.С. Устойчивость разностной задачи для системы параболических уравнений с нетрадиционными граничными условиями. // *Дифференц. уравн.*, 1997, т.33, №7, с.946 – 954.
- [14] Андреев В.М., Долгинов Л.М., Третьяков Д.К. Жидкофазовая эпитаксии в технологии полупроводниковых приборов. – М.: *Сов. радио*, 1975. 328 с.
- [15] Crossley I., Small M.B. The physical processes occurring during liquid epitaxial growth. // *J. Crystal Growth* 27 (1974), p. 35 – 48.
- [16] Флетчер К. Вычислительные методы в динамике жидкости. – М.: *Мир*. 1991, т.1. 62 с., т.2. 552 с.
- [17] Самарский А.А. Введение в теорию разностных схем. – М.: *Наука*, 1971.

- [18] Самарский А.А., Попов Ю.П. Разностные методы решения задач газовой динамики. – М.: Наука, 1992, 423 с.
- [19] Роуч П. Вычислительная гидродинамика. – М.: Мир, 1980
- [20] Ермаков С.В., Мажорова О.С., Попов Ю.П. Построение разностных схем для параболических уравнений с малым параметром при старшей производной. // *Препр. инст. Прикладной матем. им.М.В.Келдыша РАН*, – М., 1990, №89, 28 с.
- [21] Ермаков С.В., Мажорова О.С., Попов Ю.П. Математическое моделирование задач электрического разделения биосмесей. // *Ч.1 Дифференциальные уравнения 1992, т.28, №10, с.1810-1821*
- [22] Гончаров А.Л., Фрязинов И.В. О построении монотонных разностных схем для уравнений Навье – Стокса на девятиточечных шаблонах. // *Препр. инст. Прикладной матем. им. М.В.Келдыша РАН*, – М., 1986, № 93, 14 с.
- [23] H.E.Sell, G.Muller Numerical modeling of the growth and composition of  $Ga_xIn_{1-x}As$  bulk mixed crystals by the traveling heater method.// *Journal of Crystal growth. 97 (1989) p.194-200*

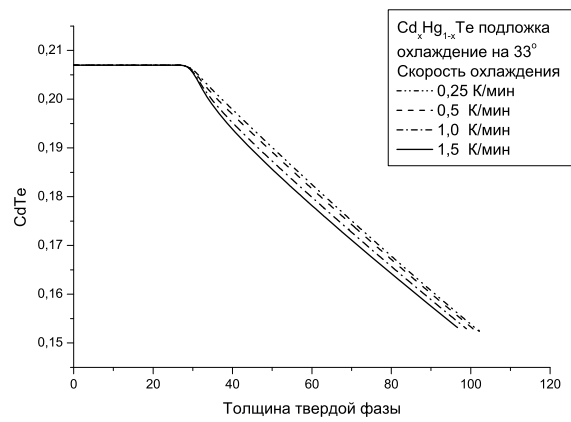


Рис. 4: Рост в условиях принудительного охлаждения. Зависимость состава твердой фазы от скорости охлаждения.

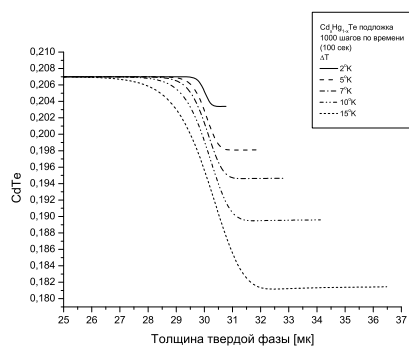


Рис. 5: Изотермический рост. Граница *подложка - эпитаксиальный слой*.

Время роста 100 сек.

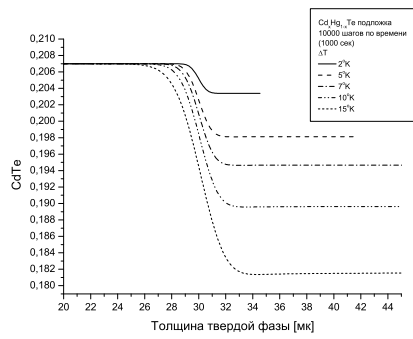


Рис. 6: Изотермический рост. Граница *подложка - эпитаксиальный слой*.

Время роста 1000 сек.



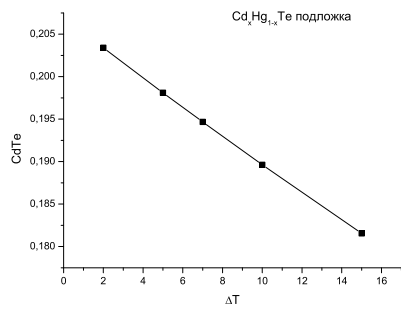


Рис. 7: Изотермический рост.

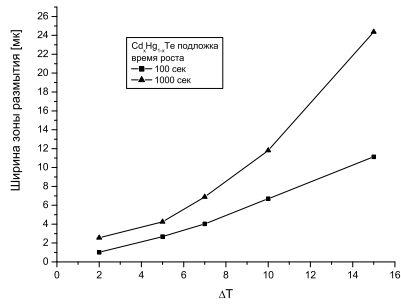


Рис. 8: Изотермический рост. Зависимость ширины зоны размыва от перегрева  $\Delta T$ .

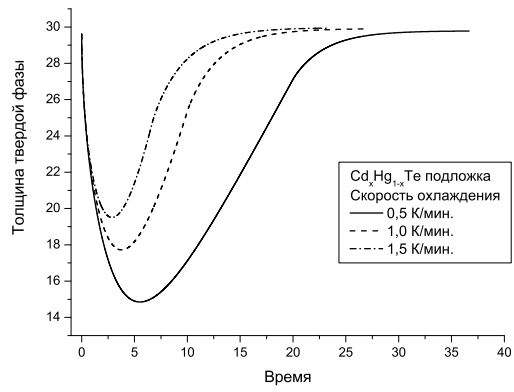
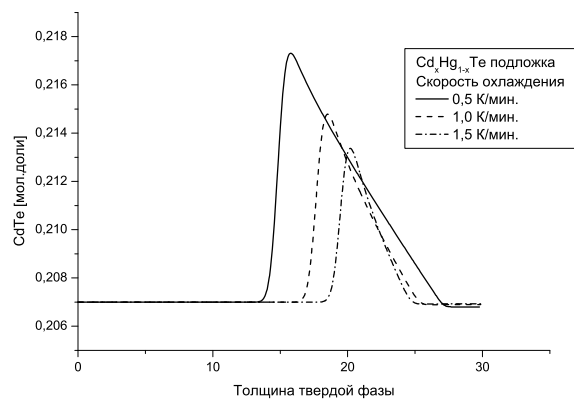


Рис. 9: Рост из недосыщенного раствора. Изменение толщины твердой фазы.



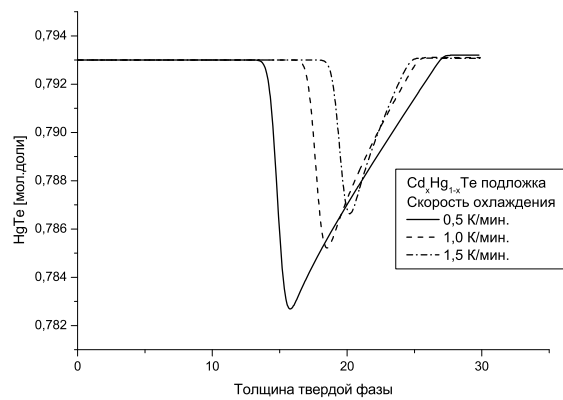


Рис. 10: Рост из недосыщенного раствора. Зависимость состава от скорости охлаждения.

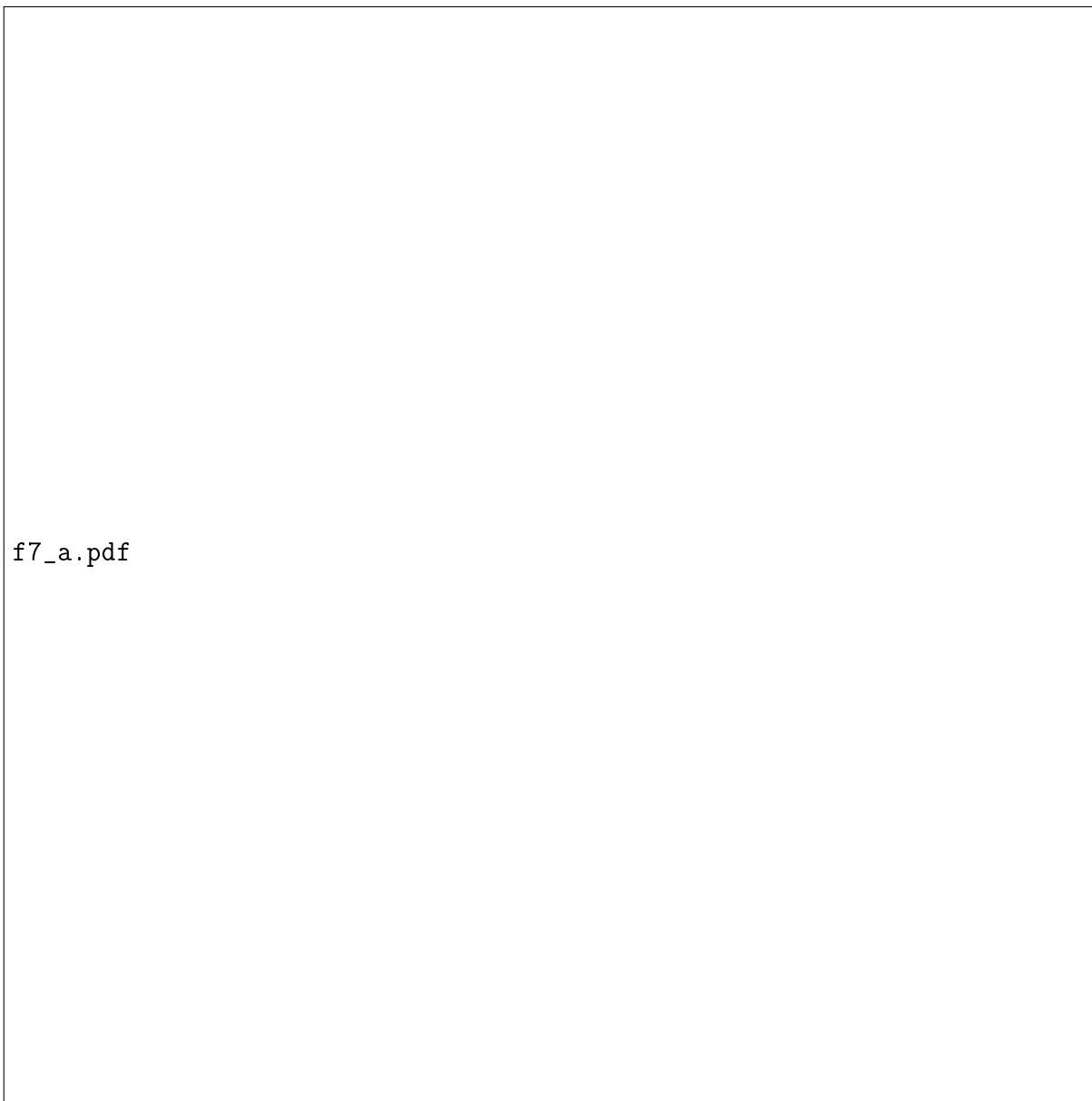


Рис. 11: Рост из недосыщенного раствора. *Модель В.* Изменение толщины твердой фазы.

f7\_b1.pdf

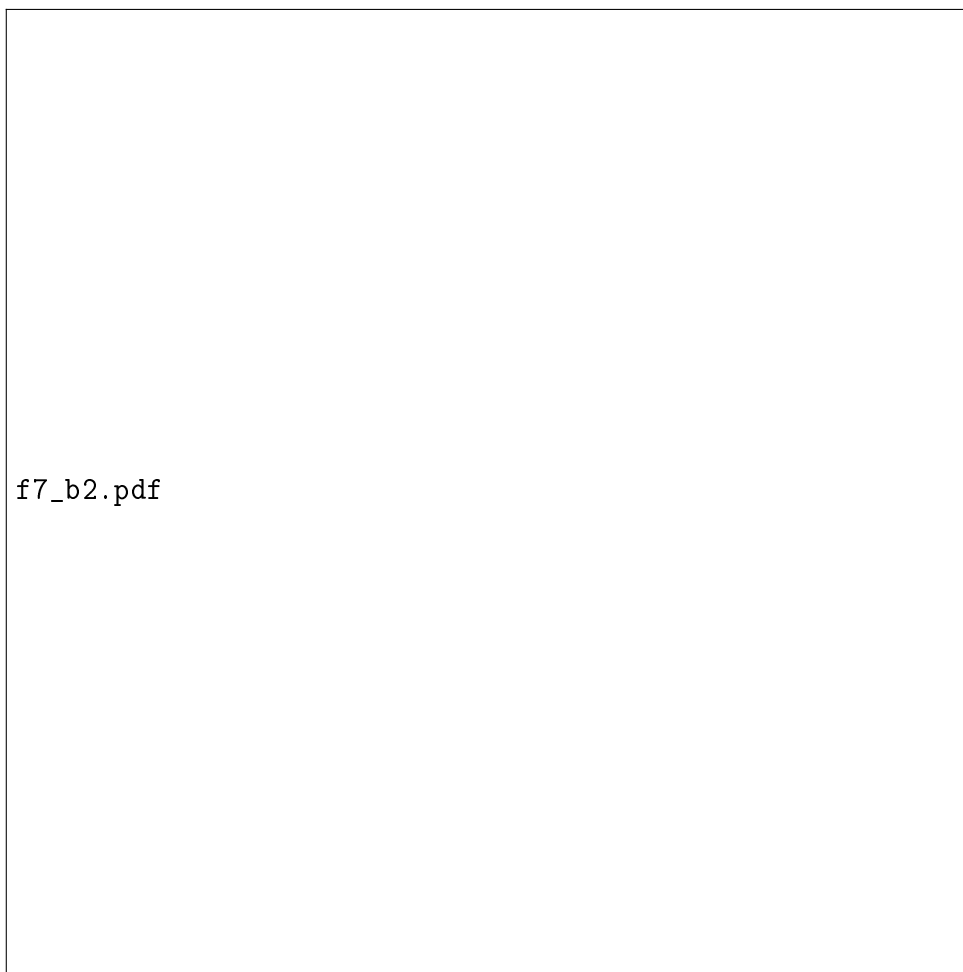
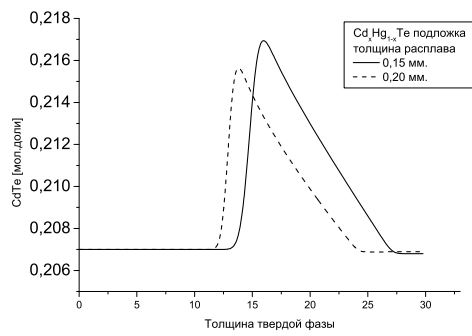


Рис. 12: Рост из недосыщенного раствора. *Модель В.* Зависимость состава от скорости охлаждения.





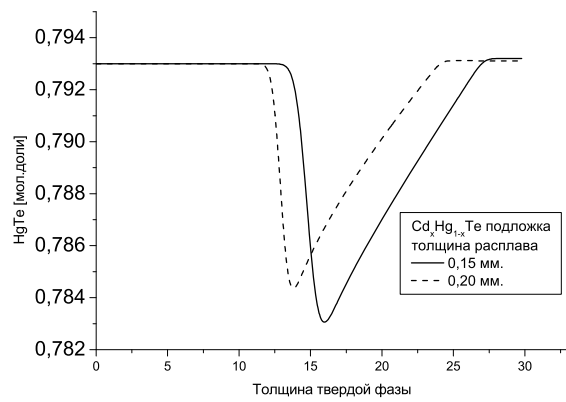


Рис. 13: Рост из недосыщенного раствора. Зависимость состава от толщины раствора.