



ISSN 2071-2898 (Print)  
ISSN 2071-2901 (Online)

Гусев А.О., [Щерица О.В.](#),  
[Мажорова О.С.](#)

Численное исследование  
процесса кристаллизации  
чистого вещества из  
раствора в присутствии  
примеси

**Рекомендуемая форма библиографической ссылки:** Гусев А.О., Щерица О.В., Мажорова О.С. Численное исследование процесса кристаллизации чистого вещества из раствора в присутствии примеси // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2017. № 24. 22 с. doi:[10.20948/prepr-2017-24](https://doi.org/10.20948/prepr-2017-24)  
URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2017-24>

**Ордена Ленина  
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ  
им. М.В. Келдыша  
Российской академии наук**

**А.О. Гусев, О.В. Щерица, О.С. Мажорова**

**Численное исследование процесса кристаллизации  
чистого вещества из раствора в присутствии примеси**

Москва — 2017

**Гусев А.О., Щерица О.В., Мажорова О.С.**

Численное исследование процесса кристаллизации чистого вещества из раствора в присутствии примеси

Построена самосогласованная модель кристаллизации чистого вещества из раствора в присутствии примеси в тонкой цилиндрической ампуле. Модель учитывает диффузионный теплоперенос, движение фронта кристаллизации и теплообмен с окружающей средой. Проведено численное исследование роста кристалла кремния **Si** из раствора кремния в алюминии **Si—Al** в присутствии примеси бора **B** или фосфора **P**.

**Ключевые слова:** Задача Стефана; фазовый переход; примесь; математическое моделирование.

**Andrey Olegovich Gusev, Olga Vladimirovna Shcheritsa,  
Olga Semenovna Mazhorova**

Numerical study of the crystallization of a multicomponent solution with impurity

The self-consistent model of crystallization of alloy with impurity in the cylindrical ampule was considered. The mathematical model accounts for the diffusion heat and matter transport in both solid and liquid phases, the movement of the crystallization front and heat exchange with the environment. The proposed model was used for numerical simulation for **Si** crystals growth from **Si—Al** melts with impurities boron **B** or phosphorus **P**.

**Key words:** Stefan problem; phase transition; impurity; mathematical modeling.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-01-03741 и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН I.5П.

# 1. Введение

Современное приборостроение предъявляет высокие требования к качеству используемых полупроводниковых структур и материалов. Натурные эксперименты в этой области сложны и трудоемки, требуют больших энергетических затрат, в них используются дорогостоящие, порой ядовитые вещества, при этом длительность одного эксперимента может достигать нескольких недель. Поэтому использование математического моделирования в исследовании технологических режимов и установок для анализа результатов физических экспериментов является неотъемлемой частью работы на пути создания новых материалов.

Данная работа посвящена построению математической модели процесса кристаллизации чистого вещества из раствора в присутствии примеси. Рассмотрен процесс кристаллизации раствора в тонкой цилиндрической ампуле. Математическая модель учитывает диффузионный тепломассоперенос в твердой и жидкой фазах, движение фронта кристаллизации и теплообмен с окружающей средой. Соответствующая система уравнений решалась с помощью метода, описанного в работе [1]. Учет движения границы раздела фаз осуществляется с помощью замены переменных типа Ландау. Разностная схема построена интегроинтерполяционным методом. Система уравнений решалась совместно относительно вектора неизвестных, компонентами которого являются концентрации всех веществ в твердой и жидкой фазах, температура и скорость движения фронта кристаллизации.

Проведено численное исследование роста кристалла кремния  $\text{Si}$  из раствора кремния в алюминии  $\text{Si—Al}$  в присутствии примеси бора  $\text{B}$  или фосфора  $\text{P}$ . Получены температурные режимы, в которых фронт кристаллизации движется с постоянной скоростью. В расчетах использовалась реальная фазовая диаграмма и физические параметры.

## 2. Постановка задачи

Рассмотрим задачу о кристаллизации чистого вещества  $A$  из раствора вещества  $A$  в расплаве  $C$  в присутствии примеси  $B$ . Раствор при-

водится в контакт с затравкой, расположенной на дне тонкой цилиндрической ампулы (рис. 1). Затем температура системы понижается, жидкая фаза становится пересыщенной, и начинается процесс кристаллизации. Математическое моделирование проводится в рамках следующих предположений. Компонент  $C$  из раствора не кристаллизуется. На фронте кристаллизации состав жидкой и твердой фазы находится в квазиравновесии. Кинетические процессы на поверхности протекают достаточно быстро и не нарушают квазиравновесия. Фронт кристаллизации является плоским. Конвекция в жидкой фазе незначительна, тепло-массоперенос в системе осуществляется механизмом диффузии.

Жидкая фаза занимает подобласть  $\Omega_l = (\xi, L] \times (0, R]$ , где  $L$  — длина ампулы,  $\xi = \xi(t)$  — положение фронта кристаллизации,  $R$  — радиус ампулы (рис. 1), и представляет собой раствор компонентов  $A$  и  $B$  в расплаве  $C$ . Состав жидкой фазы определяется концентрациями элементов  $A$  и  $B$ , а концентрация  $C$  вычисляется из условия

$$x^{l(A)} + x^{l(B)} + x^{l(C)} = 1,$$

где  $x^{l(j)}$ , ( $j = A, B, C$ ) — мольная доля соответствующего элемента в жидкой фазе. Твердая фаза занимает область  $\Omega_s = [0, \xi) \times (0, R]$ . Распределение температуры и состава в системе описывается уравнениями

$$C^{s(A)} = \frac{\rho^s}{a_A}, \quad (z, r) \in \Omega_s, \quad (1)$$

$$\frac{\partial C^{s(B)}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D^{s(B)} \frac{\partial C^{s(B)}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D^{s(B)} \frac{\partial C^{s(B)}}{\partial z} \right), \quad (z, r) \in \Omega_s, \quad (2)$$

$$\frac{\partial C^{l(j)}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D^{l(j)} \frac{\partial C^{l(j)}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D^{l(j)} \frac{\partial C^{l(j)}}{\partial z} \right), \quad (z, r) \in \Omega_l, \quad (3)$$

$$j = A, B,$$

$$c_p^s \rho^s \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r k^s \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k^s \frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad (z, r) \in \Omega_s, \quad (4)$$

$$c_p^l \rho^l \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r k^l \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k^l \frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad (z, r) \in \Omega_l, \quad (5)$$

здесь  $r, z$  — радиальная и вертикальная координаты цилиндрической системы координат,  $t$  — время,  $C^{\gamma(j)}$  — объемная концентрация  $j$ -го

компонента в твердой и жидкой фазе,  $D^{\gamma(j)}$  — коэффициент диффузии  $j$ -го компонента в твердой и жидкой фазе  $j = \mathcal{A}, \mathcal{B}, T$  — температура,  $c_p^{\gamma}$  — удельная теплоемкость,  $k^{\gamma}$  — коэффициент теплопроводности,  $\rho^{\gamma}$  — плотность,  $\gamma$  принимает значения  $s$  при  $z < \xi$  (твердая фаза) и  $l$  при  $z > \xi$  (жидкая фаза),  $a_{\mathcal{A}}$  — атомный вес элемента  $\mathcal{A}$ .

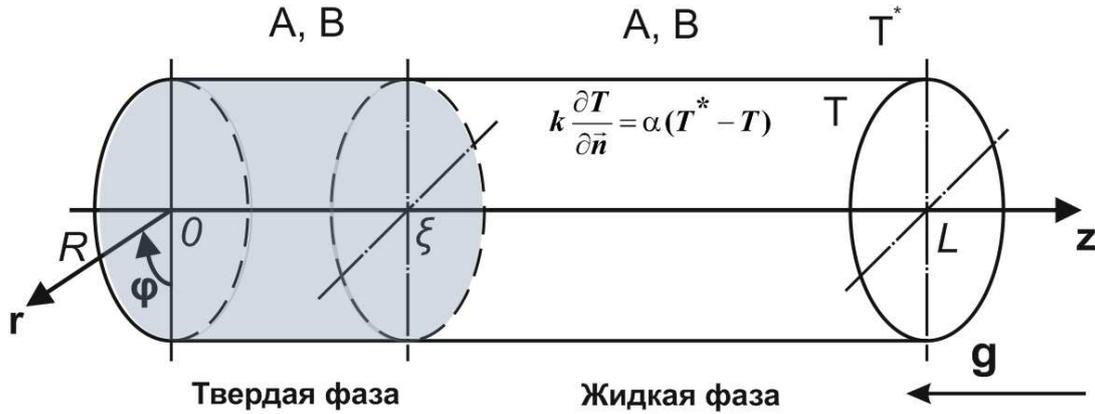


Рис. 1. Цилиндрическая ампула. Раствор компонентов  $\mathcal{A}$  и  $\mathcal{B}$  в  $\mathcal{C}$ , приведен в контакт с заправкой  $\mathcal{A}, \mathcal{B}$ .

На границе раздела фаз ( $z = \xi(t)$ ) выполнены следующие условия

1. Условие фазового равновесия: уравнения описывающие связь концентраций компонентов  $\mathcal{A}$  и  $\mathcal{B}$  в твердой и жидкой фазах;

$$F_1(C^{s(\mathcal{A})}, C^{l(\mathcal{A})}, T) = 0, \quad (6)$$

$$F_2(C^{s(\mathcal{A})}, C^{l(\mathcal{A})}, T) = 0, \quad (7)$$

$$F_3(C^{s(\mathcal{B})}, C^{l(\mathcal{B})}, T) = 0. \quad (8)$$

Конкретный вид уравнений фазовой диаграммы определяется свойствами соединения  $\mathcal{A} - \mathcal{B} - \mathcal{C}$ .

2. Закон сохранения энергии (условие Стефана):

$$k^s \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=\xi(t)-} - k^l \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=\xi(t)+} = \lambda \rho^s \xi_t. \quad (9)$$

Здесь  $\lambda$  — скрытая теплота плавления,  $\xi_t$  — скорость движения фронта кристаллизации.

### 3. Закон сохранения массы:

$$D^{s(j)} \frac{\partial C^{s(j)}}{\partial z} \Big|_{z=\xi(t)-} - D^{l(j)} \frac{\partial C^{l(j)}}{\partial z} \Big|_{z=\xi(t)+} = -(C^{s(j)} - C^{l(j)}) \xi_t, \quad j = \mathcal{A}, \mathcal{B}. \quad (10)$$

Стенки ампулы непроницаемы, поэтому граничные условия для концентрации имеют вид

$$D^{\gamma(j)} \frac{\partial C^{\gamma(j)}}{\partial n} \Big|_{\partial\Omega} = 0, \quad j = \mathcal{A}, \mathcal{B}, \quad \gamma = s, l, \quad (11)$$

где  $\partial\Omega$  — граница области  $\Omega = \Omega_s \cup \Omega_l$ .

На боковой поверхности ампулы происходит теплообмен по закону Ньютона

$$k^\gamma \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = \tilde{\alpha}(T^* - T|_{r=R}). \quad (12)$$

Здесь  $\tilde{\alpha}$  — коэффициент контактного теплообмена,  $T^*$  — температура окружающей среды. На торцах ампулы задана температура, изменяющаяся с течением времени

$$T|_{z=0} = T_{bot}(t), \quad T|_{z=L} = T_{top}(t). \quad (13)$$

Состояние системы можно описать функциями  $\tilde{T}(z, t)$  и  $\tilde{C}^{\gamma(j)}(z, t)$ ,  $j = \mathcal{A}, \mathcal{B}$ ,  $\gamma = s, l$  где:

1)  $\tilde{T}(z, t)$  — средняя температура в сечении  $z$  в момент времени  $t$

$$\tilde{T}(z, t) = \frac{2}{R^2} \int_0^R T(r, z, t) r dr. \quad (14)$$

2)  $\tilde{C}^{\gamma(j)}(z, t)$  — средняя концентрация компонента  $j$  в сечении  $z$  в момент времени  $t$  ( $j = \mathcal{A}, \mathcal{B}$ ,  $\gamma = s, l$ )

$$\tilde{C}^{\gamma(j)}(z, t) = \frac{2}{R^2} \int_0^R C^{\gamma(j)}(r, z, t) r dr. \quad (15)$$

Учитывая условия на боковой поверхности ампулы (11), (12), а также (14), (15), задачу (1) – (5) можно переписать в виде:

$$c_p^\gamma \rho^\gamma \frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( k^\gamma \frac{\partial \tilde{T}}{\partial z} \right) + \frac{2\tilde{\alpha}}{R} (T^* - \tilde{T}), \quad \gamma = s, l. \quad (16)$$

$$\frac{\partial \tilde{C}^{\gamma(j)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D^\gamma \frac{\partial \tilde{C}^{\gamma(j)}}{\partial z} \right), \quad \gamma = s, l, \quad j = \mathcal{A}, \mathcal{B}. \quad (17)$$

Граничные условия (13) на торцах ампулы:

$$\tilde{T} \Big|_{z=0} = T_{bot}(t), \quad \tilde{T} \Big|_{z=L} = T_{top}(t). \quad (18)$$

Граничные условия (11) примут вид:

$$D^\gamma \frac{\partial \tilde{C}^{\gamma(j)}}{\partial z} \Big|_{z=0, L} = 0, \quad \gamma = s, l, \quad j = \mathcal{A}, \mathcal{B}. \quad (19)$$

На границе раздела фаз  $z = \xi(t)$  выполнены условия Стефана:

$$k^s \frac{\partial \tilde{T}}{\partial z} \Big|_{z=\xi(t)-} - k^l \frac{\partial \tilde{T}}{\partial z} \Big|_{z=\xi(t)+} = \lambda \rho^s \xi_t, \quad (20)$$

$$D^{s(j)} \frac{\partial \tilde{C}^{s(j)}}{\partial z} \Big|_{z=\xi(t)-} - D^{l(j)} \frac{\partial \tilde{C}^{l(j)}}{\partial z} \Big|_{z=\xi(t)+} = -(\tilde{C}^{s(j)} - \tilde{C}^{l(j)}) \xi_t, \quad j = \mathcal{A}, \mathcal{B}. \quad (21)$$

В результате осесимметричная задача (1)—(12) сведена к одномерной задаче (16)—(21). Контактный теплообмен на боковой поверхности ампулы теперь учитывается в уравнении температуропроводности в виде источника тепла, зависящего от температуры.

Для решения задачи (16)—(21) использовался чистонейвный совместный алгоритм, описанный в работе [1]. Учет движения фронта кристаллизации осуществляется с помощью замены переменных типа Ландау [2]. Разностная схема построена интегро–интерполяционным методом. Скорость движения фронта, распределение температуры и состава в твердой и жидкой фазах определяется совместно, что гарантирует устойчивость и надежность алгоритма.

### 3. Результаты расчетов

В рамках поставленной задачи было проведено численное исследование процесса получения кремния **Si** из раствора кремния в алюминии **Si—Al** в присутствии примеси либо бора **B**, либо фосфора **P**.

#### 3.1. Фазовая диаграмма

Условия фазового равновесия при кристаллизации **Si** из раствора **Si** в **Al** в присутствии примеси **B** или **P** имеют вид:

$$C^{s(Si)} = \rho^s / a_{Si} \quad (22)$$

$$x^{l(Si)} = f(T). \quad (23)$$

При этом количество примеси, проникающей в твердую фазу, определяется для бора **B** следующим соотношением

$$x^{s(B)} = k^{(B)}(T) x^{l(B)}, \quad (24)$$

и аналогично для фосфора **P**

$$x^{s(P)} = k^{(P)}(T) x^{l(P)}, \quad (25)$$

Значения коэффициентов фазовой диаграммы (22)–(25) приведены в приложении 1 (стр. 21).

На рисунке 2 изображена фазовая диаграмма системы **Si—Al** [3]. Линия ликвидуса достаточно точно аппроксимируется линейной функцией температуры

$$f(T) = \alpha^{SiAl} + \beta^{SiAl} T, \quad T \in [1100 \text{ К}, 1600 \text{ К}].$$

В работах [4–6] показано, что зависимость коэффициентов сегрегации  $k(T)$  компонентов **B**, **P** от температуры в системе **Si—Al** с высокой точностью можно считать линейной:

$$k^B(T) = \alpha^B + \beta^B T, \quad T \in [1100 \text{ К}, 1600 \text{ К}], \quad (26)$$

$$k^P(T) = \alpha^P + \beta^P T, \quad T \in [1100 \text{ К}, 1600 \text{ К}]. \quad (27)$$

На рисунке 3 приведены зависимости коэффициентов сегрегации примесей бора и фосфора от температуры.

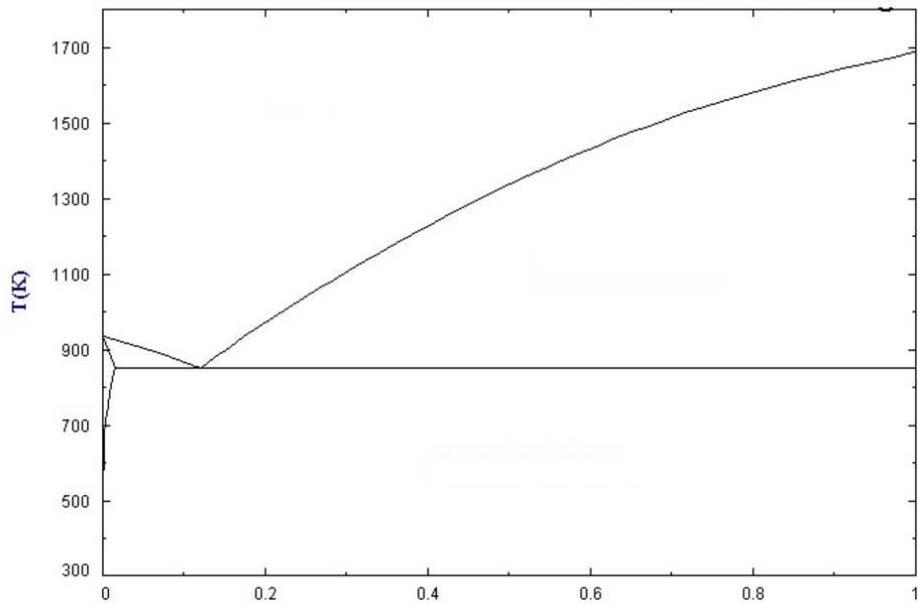


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы **Si–Al**.

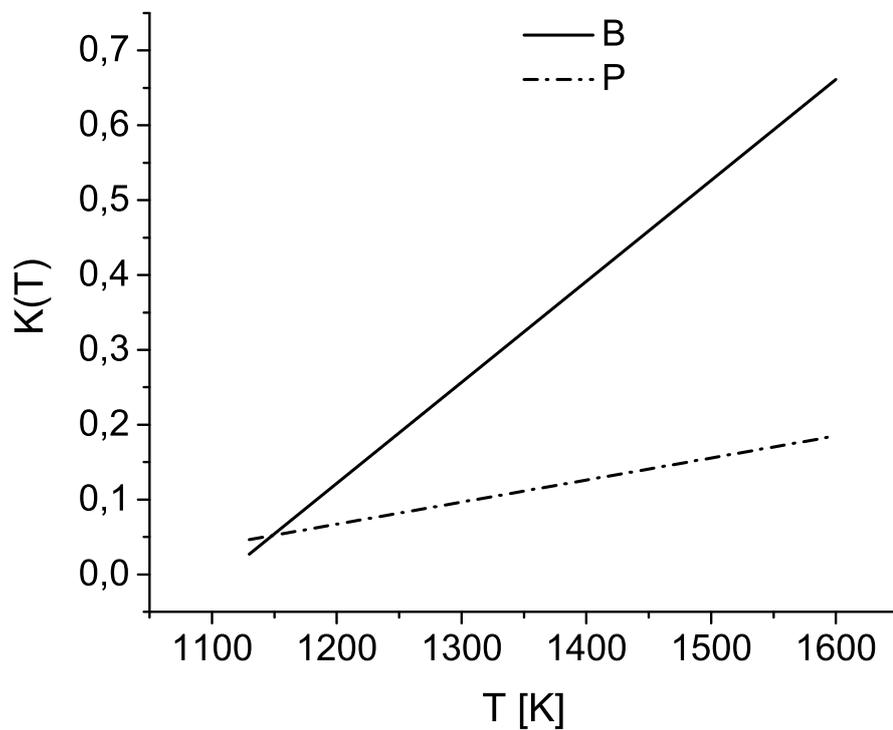


Рис. 3. Зависимость коэффициентов сегрегации от температуры.

### 3.2. Рост в условиях принудительного охлаждения

Рассмотрим процесс роста кристалла в условиях принудительного охлаждения. В начальный момент времени затравка, состоящая из чистого вещества **Si**, приводится в контакт с раствором **Si – B – Al** (или **Si – P – Al**). Температура на торцах ампулы изменяется по закону:  $T(t) = T_0 - \mu t$ , где  $T_0$  — начальная температура соединения,  $\mu$  — скорость охлаждения,  $t$  — время. На боковой поверхности ампулы происходит теплообмен с окружающей средой ( $\tilde{\alpha} = 10^{-5}$  Вт/(К см<sup>2</sup>)), температура которой также изменяется по закону:  $T^*(t) = T_0 - \mu t$ . Из-за понижения температуры раствор становится пересыщенным, начинается процесс кристаллизации.

Рассматривалась кремниевая затравка длиной  $l^s = 30$  мкм и радиусом  $R = 0.5$  см. При температуре  $T_0 = 1273$  К затравка приводится в контакт с раствором, состав которого  $x^{l(Si)} = f(T_0)$ ,  $x^{l(B)} = 0.001$ , и охлаждается со скоростью  $\mu = 0.25$  К/мин. Расчеты проводились на сетке с числом узлов в твердой фазе  $i^* = 1000$ , в жидкой  $N - i^* = 1000$  и шагом по времени  $\tau = 0.5$ . Остальные параметры приведены в приложении 1, таблица 3.

Результаты расчетов, приведены на рисунке 4. С понижением температуры системы, в соответствии с уравнением линии ликвидуса (23), в жидкой фазе выстраивается концентрационный градиент, способствующий росту кристалла. В ходе процесса кристаллизации примесь из раствора проникает в твердую фазу. С понижением температуры величина коэффициента сегрегации бора убывает (26), и количество примеси в твердой фазе уменьшается. Содержание примеси в кристалле изначально мало, поэтому уменьшение концентрации бора в твердой фазе вблизи фронта кристаллизации (рис. 4) практически незаметно. Следовательно, можно считать, что содержание примеси в твердой фазе постоянно и определяется температурой на фронте кристаллизации. Коэффициент диффузии в твердой фазе мал, поэтому граница между затравкой и выросшим кристаллом ярко выражена и лишь немного размывается с течением времени (рис. 4). Графики распределения температуры в системе не приводятся, так как рассматриваемые вещества обладают высокой теплопроводностью, и температуру можно считать по-

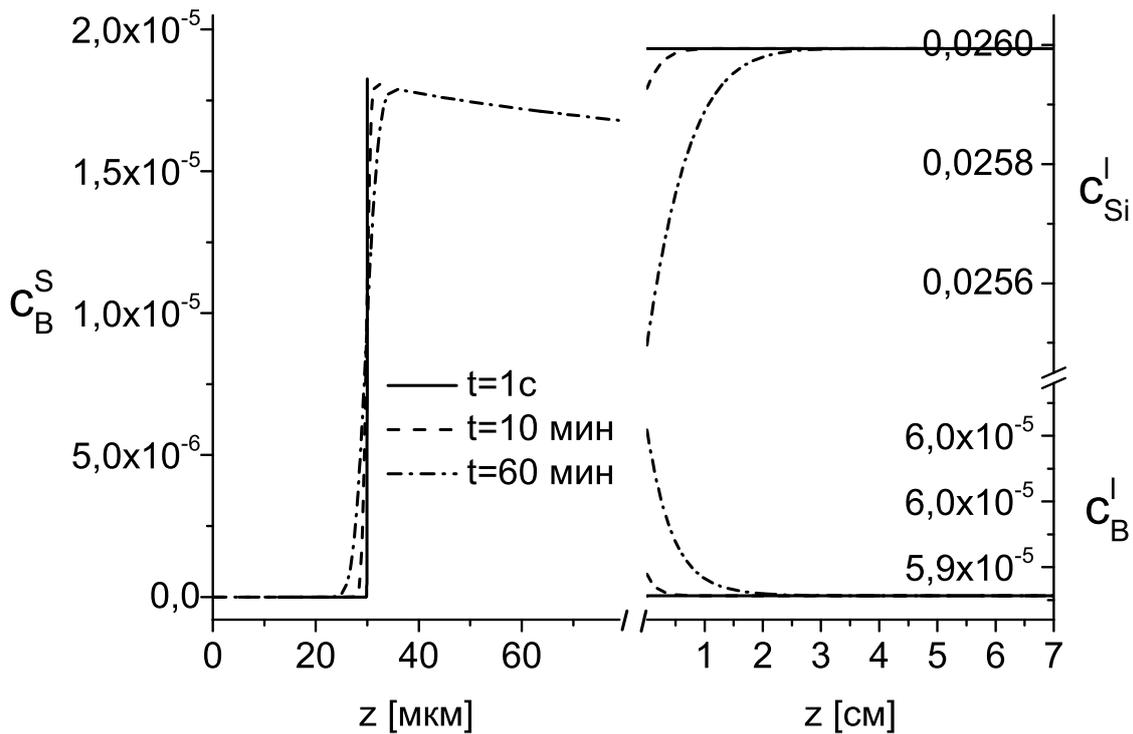


Рис. 4. Рост Si из раствора Si в Al в присутствии B в условиях принудительного охлаждения. Распределение состава твердой и жидкой фазы.

стоянной по пространству и изменяющейся во времени в соответствии с режимом охлаждения торцов.

Проводилось исследование влияния примесей, B и P, на состав кристалла. На рисунке 5 приведено распределение примесей в твердой фазе на момент времени  $t = 60$  мин. Видно, что количество бора B в кристалле убывает при понижении температуры быстрее, чем доля фосфора P, однако количество примеси, проникающей в кристалл из раствора при фиксированном значении температуры в случае компонента P меньше. Результаты расчетов показывают, что из-за разницы в величинах коэффициентов диффузии, глубина проникновения компонента B в затравку больше, чем у компонента P. Скорость движения фронта кристаллизации в каждом из экспериментов определяется концентрационным градиентом компонента Si в жидкой фазе, поэтому длины выросших кристаллов, отличаются незначительно.

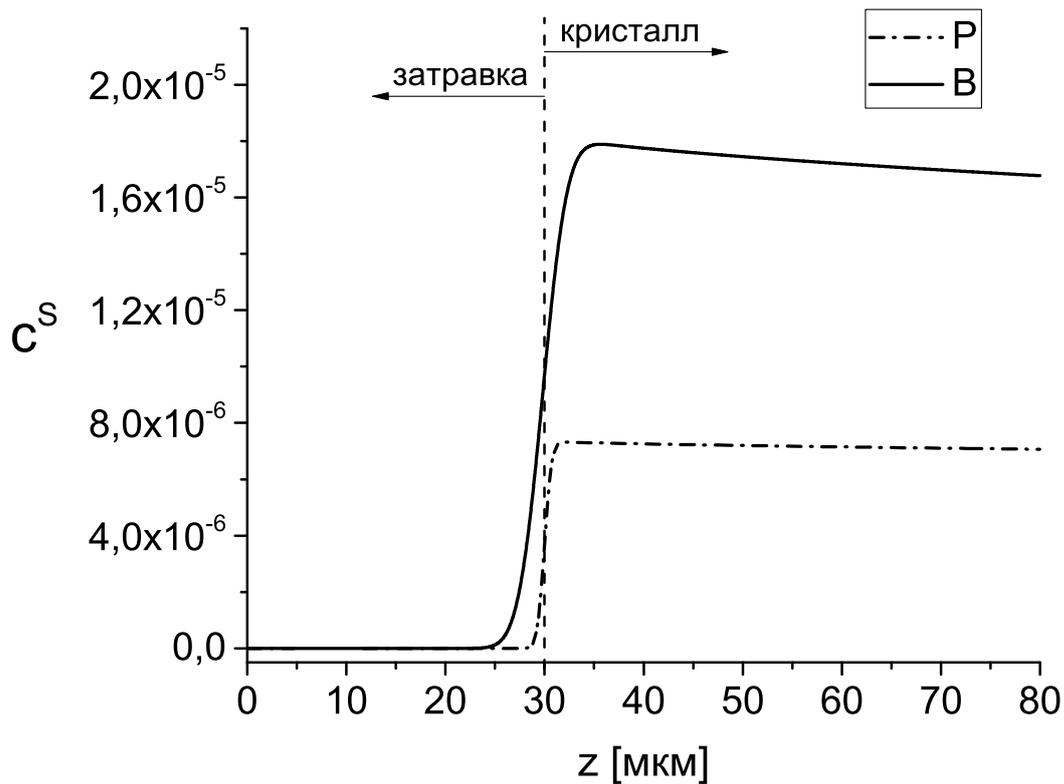


Рис. 5. Распределение примесей в твердой фазе ( $t = 60$  мин,  $\mu = 0.25$  К/мин).

Результаты исследования влияния скорости охлаждения ампулы  $\mu$  на процесс роста кристаллов приведены на рисунке 6. Видно, что с увеличением скорости охлаждения  $\mu$  скорость движения фронта кристаллизации  $\xi_t$  также увеличивается. Данный результат обусловлен тем, что увеличение скорости охлаждения, в соответствии с фазовой диаграммой системы, приводит к увеличению концентрационного градиента компонента **Si** в растворе, а значит и скорости движения границы раздела фаз. На рисунке 7 приведено содержание компонента **B** в твердой фазе при различных скоростях охлаждения  $\mu$  через три часа после начала процесса. С увеличением  $\mu$  содержание бора падает, что соответствует фазовой диаграмме системы. Толщина выросшего кристалла увеличивается: так при  $\mu = 0.1$  К/мин за три часа выросло 138 мкм, при  $\mu = 0.25$  К/мин — 345 мкм, а при  $\mu = 0.5$  К/мин — 710 мкм.

Физические свойства рассматриваемых веществ таковы, что количество примеси на поверхности кристалла с хорошей точностью можно определить по формуле (24). Общая доля примеси в выросшем кристалле пропорциональна начальному количеству примеси в растворе (Таблица 1).

Таблица 1. Содержания **B** в твердой фазе,  $\mu = 0.5$  К/мин

Начальная концентрация <b>B</b> в растворе	Содержание <b>B</b> в кристалле
$5.928 \cdot 10^{-5}$	$8.32 \cdot 10^{-7}$
$1.481 \cdot 10^{-4}$	$2.08 \cdot 10^{-6}$
$2.960 \cdot 10^{-4}$	$4.16 \cdot 10^{-6}$

### 3.3. Задача о растворении кремниевой подложки

Рассмотрим следующий температурный режим. В начальный момент времени затравка, состоящая из кремния **Si**, приводится в контакт с раствором **Si – B – Al**. Температура на торцах ампулы изменяется по закону:  $T(t) = T_0 + \mu t$ , где  $T_0$  — начальная температура соединения,  $\mu$  — скорость нагрева,  $t$  — время. На боковой поверхности ампулы происходит теплообмен с окружающей средой ( $\tilde{\alpha} = 10^{-5}$  Вт/(К см<sup>2</sup>)), температура которой также изменяется по закону:  $T^*(t) = T_0 + \mu t$ . Из-за повышения температуры раствор становится недосыщенным, что приводит к растворению подложки.

Толщина подложки составила  $l^s = 2$  см, длина ампулы  $l^l = 2.5$  см,  $i^* = 200000$ ,  $N - i^* = 2000$ ,  $\mu = 0.2$  К/мин. Из расчетов видно, что в жидкой фазе выстраивается концентрационный градиент, способствующий растворению затравки (см. рис. 8). График распределения примеси в жидкой фазе не приводится, так как величина концентрационного градиента **B** в жидкой фазе незначительна и не влияет на про-

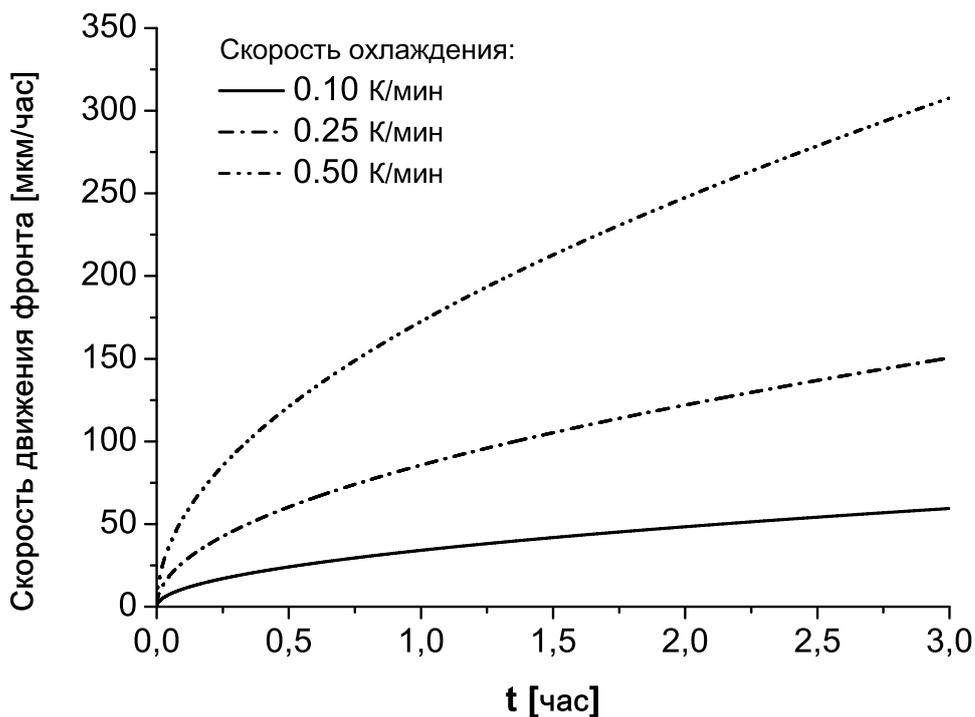


Рис. 6. Скорость движения фронта кристаллизации при различных  $\mu$ .

цесс растворения. В силу вида уравнения (24) небольшое количество примеси попадает в твердую фазу даже при ее растворении. Но из-за того, что скорость движения фронта кристаллизации превосходит скорость диффузионного массопереноса, примесь не успевает проникнуть вглубь кристалла и присутствует только на границе твердой фазы. На рисунке 9 видно, что при повышении температуры, увеличивается содержание примеси на фронте кристаллизации, что согласуется с уравнением (24).

### 3.4. Температурные режимы, при которых фронт кристаллизации движется с постоянной скоростью

В технологии производства монокристаллов важное место занимают процессы, в которых фронт кристаллизации движется с постоянной

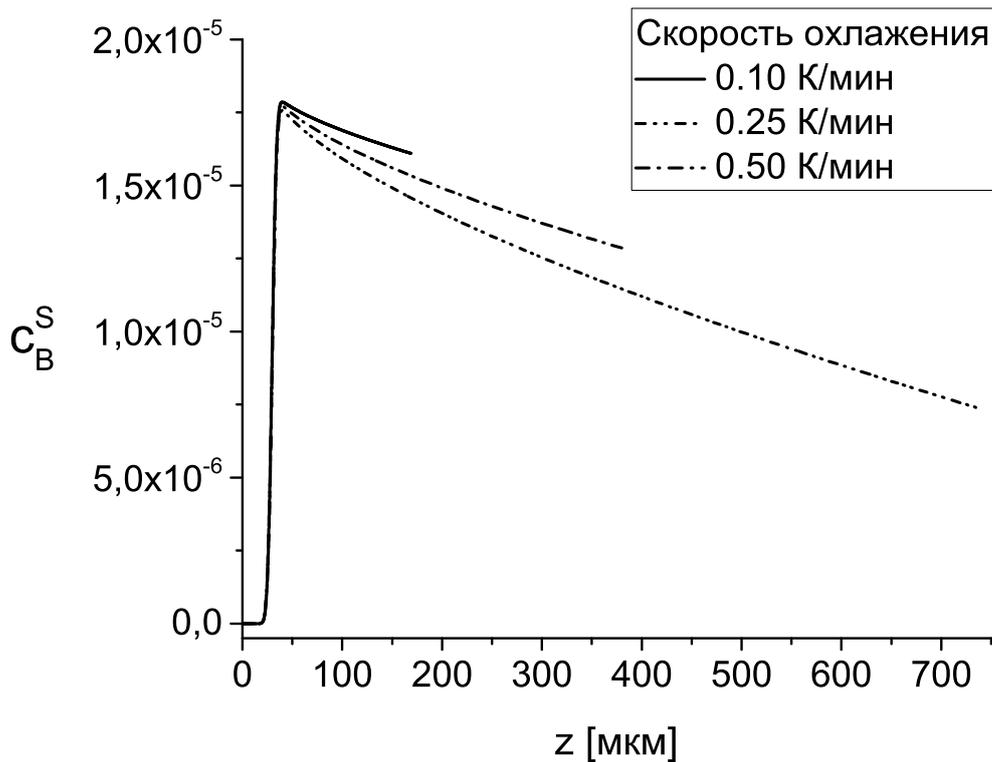


Рис. 7. Содержание **B** в твердой фазе при различных  $\mu$ ,  $t = 3$  часа.

скоростью. Необходимо определить значения параметров системы, которые обеспечивают такой режим роста и растворения. В силу того, что содержание примеси **P** мало, далее ограничимся рассмотрением раствора **Si – B – Al**.

### Рост с постоянной скоростью в условиях принудительного охлаждения

Для системы **Si – B – Al** была проведена серия численных экспериментов, в ходе которой выяснилось, что в режиме роста в условиях принудительного охлаждения фронт спустя некоторое время  $t_{st}$  начинает двигаться с постоянной скоростью  $v^{st}$ . Величина постоянной скорости зависит от начальной температуры и длины жидкой фазы. Скорость  $v^{st}$  можно оценить следующим образом:

$$v^{st} = \alpha(T_0)\mu l^l + \beta(T_0). \quad (28)$$

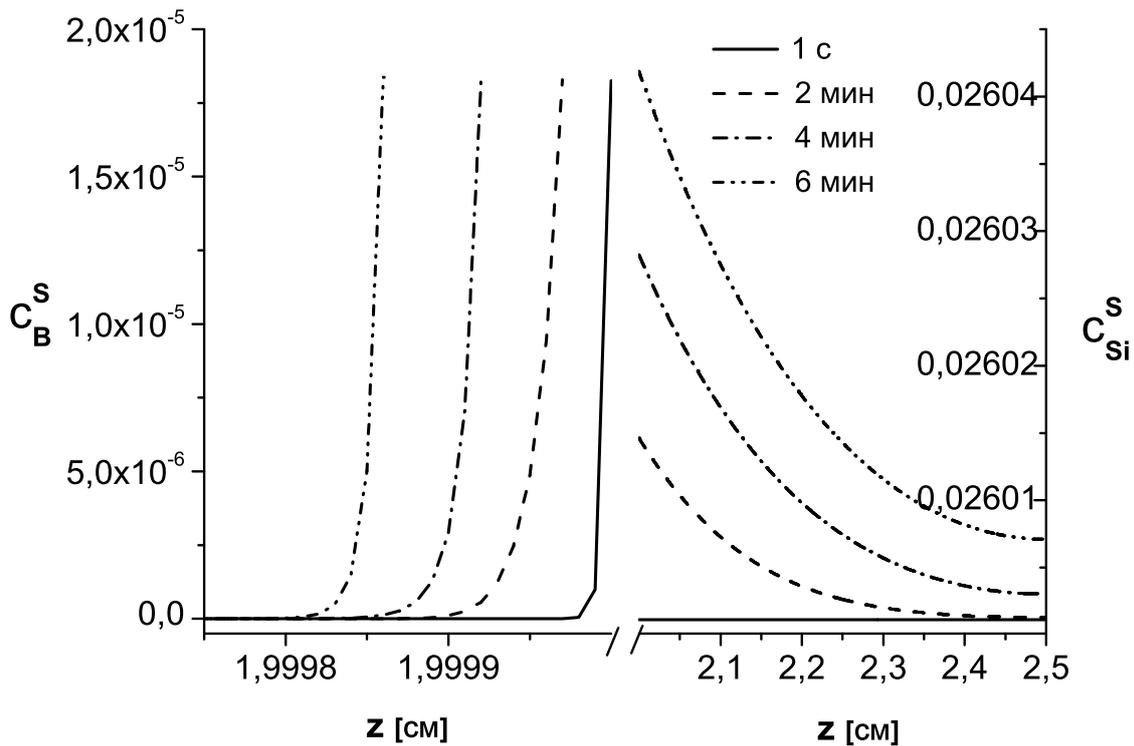


Рис. 8. Состав твердой и жидкой фазы соединения ( $\mu = 0.2$  К/мин).

При этом время  $t_{st}$  пропорционально квадрату длины жидкой фазы, что согласуется с имеющимися теоретическими результатами [7].

Для примеси **В** была проведена серия расчетов при различных длинах жидкой фазы и скоростях охлаждения торцов ампулы  $\mu$  (Таблица 2), а также начальных температурах  $T_0 = 1273; 1373; 1473$  К.

На рисунке 10 приведены зависимости  $v^{st}$  от  $\mu l^l$  при различных  $T_0$ . Результаты расчетов показывают, что с увеличением начальной температуры  $T_0$  скорость  $v^{st}$  — уменьшается.

### Рост с постоянной скоростью из пересыщенного раствора в условиях принудительного охлаждения

Для растворов большой длины время  $t_{st}$  — велико. Например, при  $l^l = 5$  см,  $\mu = 0.02$  К/мин —  $t_{st} = 72$  часа. Дальнейшие исследования показали, что выращивание в условиях принудительного охлаждения из пересыщенного раствора приводит к уменьшению  $t_{st}$ . Суть данного

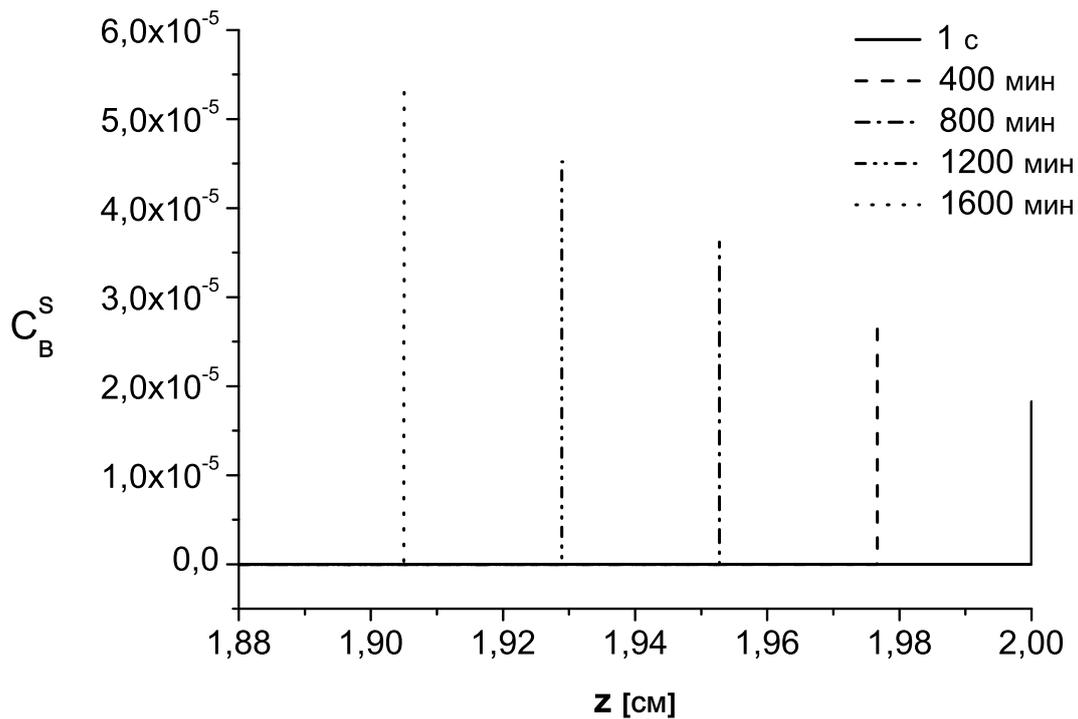


Рис. 9. Содержание **B** в твердой фазе соединения ( $\mu = 0.2$  К/мин).

Таблица 2. Параметры расчета

Длина жидкой фазы [см]	Скорость охлаждения $\mu$ [К/мин]
0.25	0.1; 0.2; 0.3; 0.4;
0.5	0.05; 0.1; 0.15; 0.2;
1.0	0.025; 0.05; 0.075; 0.1;
5	0.02

процесса заключается в том что при начальной температуре  $T_0$ , затравка приводится в контакт с раствором, имеющим состав  $x_0^{l(Si)} = f(T_0 + \Delta T)$ , а затем торцы ампулы охлаждаются по закону  $T(t) = T_0 - \mu t$ .

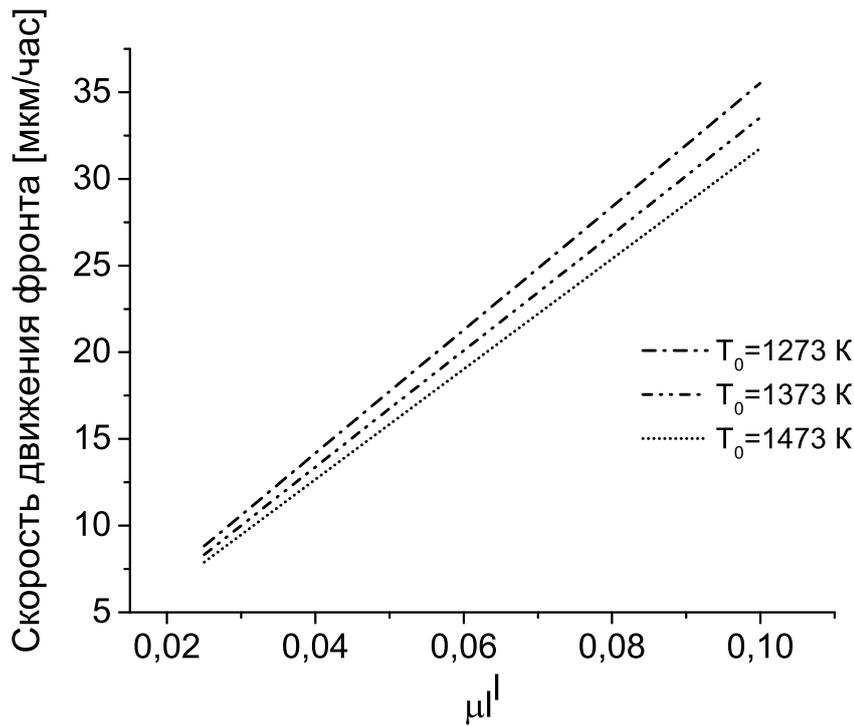


Рис. 10. Зависимость  $v_{st}$  от  $\mu l^l$ .

На рисунке 11 приведены результаты численного моделирования для  $l^s = 2$  см,  $l^l = 5$  см,  $\mu = 0.02$  и различных степеней пересыщения раствора  $\Delta T$ . Видно, что с увеличением степени пересыщения  $\Delta T$  время  $t_{st}$  — уменьшается.

## Растворение с постоянной скоростью

Для системы **Si – В – Al** была проведена серия численных экспериментов в ходе которой выяснилось, что как и при росте кристалла, в случае растворения спустя некоторое время  $\tilde{t}_{st}$  фронт кристаллизации начинает двигаться с постоянной скоростью  $\tilde{v}^{st}$ . Скорость  $\tilde{v}^{st}$  можно оценить следующим образом:

$$\tilde{v}^{st} = \tilde{\alpha}(T_0)\mu l^l + \tilde{\beta}(T_0). \quad (29)$$

При этом  $\tilde{\alpha}(T_0) \approx -\alpha(T_0)$ ,  $\tilde{\beta}(T_0) \approx -\beta(T_0)$ . На рисунке 12 приведены результаты расчетов для  $\mu l^l = 0.1$ . Видно, что с увеличением  $l^l$ ,  $t_{st}$  — увеличивается.

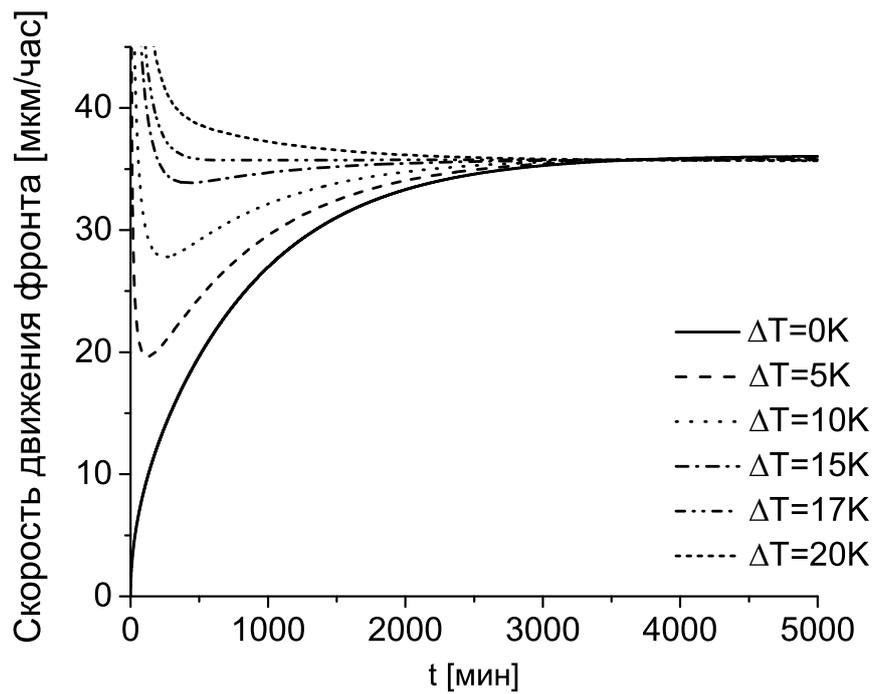


Рис. 11. Скорость движения фронта кристаллизации при различных  $\Delta T$ .

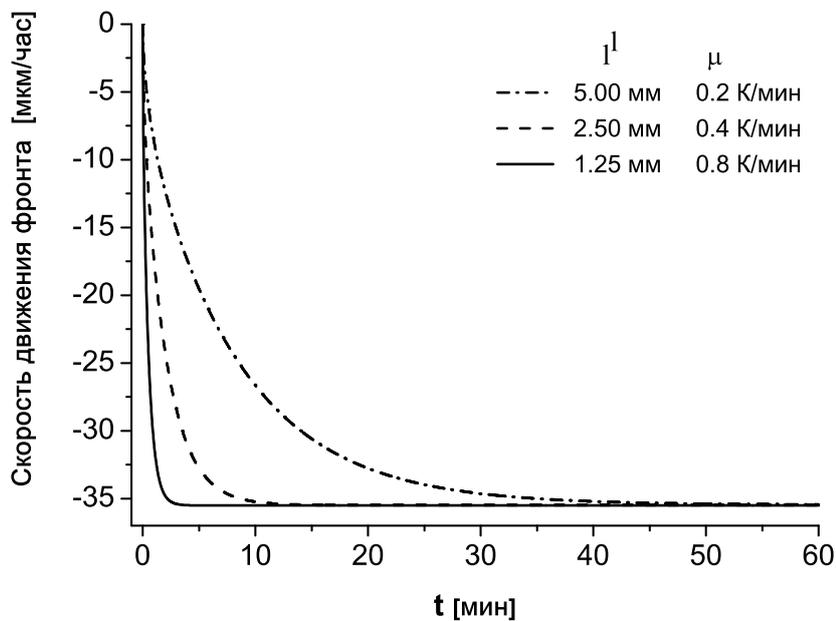


Рис. 12. Скорость движения фронта кристаллизации при различных  $\mu$  и  $l^1$ .

## 4. Заключение

Рассмотрена самосогласованная модель кристаллизации чистого вещества из двухкомпонентного раствора с примесью в цилиндрической ампуле. Модель учитывает движение фронта, диффузионный тепло-массообмен в твердой и жидкой фазах. Проведено численное исследование процесса кристаллизации **Si** из раствора **Si** в **Al** в присутствии примеси бора **B** (или фосфора **P**). В расчетах использовались реальные термодинамические параметры и фазовые диаграммы. Найдены температурные режимы, в которых фронт кристаллизации движется с постоянной скоростью, при этом есть возможность задать эту скорость.

Авторы выражают благодарность за обсуждения задачи Гонику М.А.

## 5. Приложение 1

Таблица 3. Значение физических параметров

Параметр	Твердая фаза	Жидкая фаза
$k$ [8]	1.04 Вт/(см К)	0.9 Вт/(см К)
$c_p$ [8]	1.08 Дж/(г К)	0.96 Дж/(г К)
$\rho$ [8]	2.69 г/см <sup>3</sup>	2.38 г/см <sup>3</sup>
$D^B$ [4]	$5 \cdot 10^{-12}$ см <sup>2</sup> /с	$5 \cdot 10^{-5}$ см <sup>2</sup> /с
$D^P$ [5]	$5 \cdot 10^{-15}$ см <sup>2</sup> /с	$5 \cdot 10^{-5}$ см <sup>2</sup> /с
$D^{Si}$ [9]	$5 \cdot 10^{-12}$ см <sup>2</sup> /с	$2 \cdot 10^{-4}$ см <sup>2</sup> /с
$\lambda$ [8]	393 Дж/г	
$\alpha^{SiAl}$ [3]	-0.61646	
$\beta^{SiAl}$ [3]	$8.287 \cdot 10^{-4}$ К <sup>-1</sup>	
$\alpha^B$ [4]	-1.49855	
$\beta^B$ [4]	$1.35 \cdot 10^{-3}$ К <sup>-1</sup>	
$\alpha^P$ [5]	-0.28687	
$\beta^P$ [5]	$2.95 \cdot 10^{-4}$ К <sup>-1</sup>	

## Список литературы

1. Щерица О.В., Гусев А.О., Мажорова О.С. Численное исследование процесса кристаллизации трехкомпонентного раствора в цилиндрической ампуле // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2016. № 125. 31 с.
2. Landau H.G. Heat conduction in a melting solid // Journal of applied mathematics. 1950. Vol. 8. Pp. 81 – 94.
3. [http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/SGTE/SGTE\\_Figs.html](http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/SGTE/SGTE_Figs.html).
4. Yoshikawa T., Morita K. Removal of B from Si by solidification refining with Si–Al melts // Metallurgical and materials transactions B. 2005. Vol. 36, no. 6. Pp. 731–736.
5. Yoshikawa T., Morita K. Removal of phosphorus by the solidification refining with Si–Al melts // Science and technology of advanced materials. 2003. Vol. 4. Pp. 531–537.
6. Yoshikawa T., Morita K. Refining of silicon during its solidification from a Si–Al melt // Journal of Crystal Growth. 2009. Vol. 311. Pp. 776–779.
7. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. Москва: Наука, 2004. 7-е издание, 799 стр.
8. Rihan Y., Abd El–Bary B. Numerical study in the effect of solidification parameters during the continous casting of Al–Si alloys // International journal of heat and technology. 2010. Vol. 28, no. 2.
9. Yoshikawa T., Morita K. Refining of Si by the solidification of Si–Al melt with electromagnetic force // ISIJ international. 2003. Vol. 45, no. 7. Pp. 967–971.

# Содержание

<b>1. Введение</b>	<b>3</b>
<b>2. Постановка задачи</b>	<b>3</b>
<b>3. Результаты расчетов</b>	<b>8</b>
3.1. Фазовая диаграмма . . . . .	8
3.2. Рост в условиях принудительного охлаждения . . . . .	10
3.3. Задача о растворении кремниевой подложки . . . . .	13
3.4. Температурные режимы, при которых фронт кристаллизации движется с постоянной скоростью . . . .	14
<b>4. Заключение</b>	<b>20</b>
<b>5. Приложение 1</b>	<b>21</b>
<b>Список литературы</b>	<b>22</b>