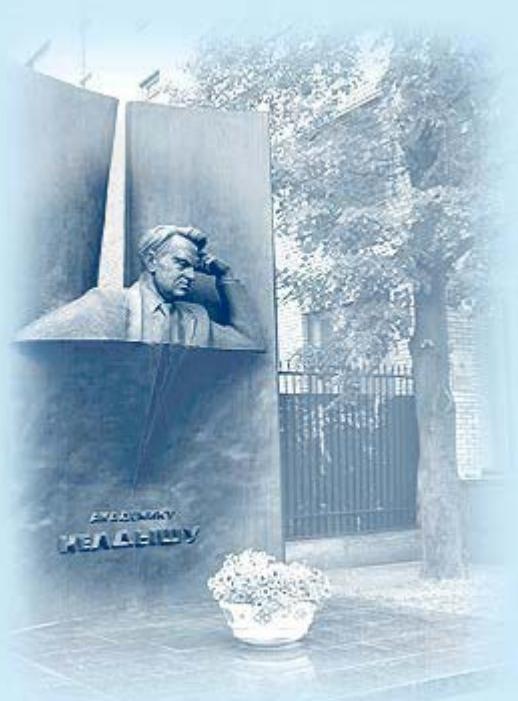




**ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • Электронная библиотека**

**Препринты ИПМ • Препринт № 130 за 2019 г.**



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

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

Параметрическое  
исследование процесса  
кристаллизации чистого  
вещества в присутствии  
примеси

**Рекомендуемая форма библиографической ссылки:** Гусев А.О., Щерица О.В., Мажорова О.С. Параметрическое исследование процесса кристаллизации чистого вещества в присутствии примеси // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2019. № 130. 30 с.  
<http://doi.org/10.20948/prepr-2019-130>  
URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2019-130>

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

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

Параметрическое исследование процесса кристаллизации  
чистого вещества в присутствии примеси

Москва — 2019

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

Параметрическое исследование процесса кристаллизации чистого вещества в присутствии примеси

В работе рассмотрена самосогласованная модель кристаллизации чистого вещества в присутствии примеси в цилиндрической ампуле. Математическая модель учитывает движение границы раздела фаз, конвективный тепломассоперенос в растворе, диффузионный тепломассоперенос в твердой фазе. Проведено численное исследование влияния параметров ростовой камеры и технологического режима на состав и форму выросшего кристалла.

**Ключевые слова:** задача Стефана; фазовый переход; рост кристалла из жидкой фазы; математическое моделирование

**Gusev A.O., Shcheritsa O.V., Mazhorova O.S.**

Parametric study of dilute alloy crystallization process

The self-consistent model of dilute binary alloy crystallization in the cylindrical ampoule is considered. The mathematical model accounts for the crystallization interface movement, convective heat and mass transfer in the solution, diffusion heat and mass transfer in the crystal. The effect of the growth technique parameters on the crystal composition is studied.

**Key words:** Stefan problem; phase transition; solution crystal growth; dilute alloy; mathematical modelling

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-01-00436.

# 1 Введение

Выращивание кристаллов из жидкой фазы является одним из наиболее распространенных способов получения полупроводниковых материалов. Для изменения электрофизических свойств элементарных полупроводников применяют легирование — добавление примеси в кристалл. В ходе легирования происходит замещение части атомов в кристаллической решетке элементарного полупроводника атомами элемента-примеси. Внедрение даже небольшого количества атомов со свойствами (валентность, масса, структура энергетических уровней), отличными от свойств атомов исходного материала, позволяет значительно изменить основные характеристики получаемого полупроводника — тип проводимости, подвижность носителей заряда, ширину запрещенной зоны.

Легирование обычно осуществляется непосредственно в процессе выращивания монокристалла: необходимое количество примеси добавляется в расплав, и в ходе кристаллизации часть легирующего компонента попадает в твердую фазу. Для получения полупроводниковых материалов высокого качества, с равномерным распределением легирующей примеси в объеме, и заданными размерами необходимо проводить детальные исследования режимом выращивания.

В работе рассматривается процесс кристаллизации чистого вещества в присутствии примеси в цилиндрической ампуле. Математическая модель учитывает движение границы раздела фаз, диффузионный и конвективный тепломассоперенос в растворе, а также диффузионный тепломассоперенос в твердой фазе. На границе раствор-кристалл выполнены условия баланса теплоты и массы. Для учета движения границы раздела фаз используется замена переменных типа Ландау, в результате которой в новой системе координат фронт кристаллизации остается неподвижным на протяжении всего процесса. Для численного моделирования процесса кристаллизации используется энергетически нейтральная вычислительная схема, в которой на разностном уровне выполняются соотношения, выражающие балансы массы и теплоты. (Подробное описание вычислительного алгоритма приведено в работе [1]). Данная разностная схема применяется для исследования влияния параметров ростовой камеры и технологического режима на состав и форму выросшего кристалла.

## 2 Постановка задачи

Рассмотрим процесс кристаллизации вещества  $B$  в присутствии примеси  $A$ . Рост кристалла осуществляется в вертикальной цилиндрической ампуле (рис. 1а), находящейся в градиентной печи (рис. 1б). На дно ампулы помещается затравка из чистого вещества  $B$ , над твердой фазой располагается расплав вещества  $B$ , в который добавлена примесь  $A$ . Содержание примеси незначительно,  $x^{\text{лq}} \sim 10^{-5}$  [мольные доли], поэтому расплав  $B$  относительно примеси можно считать разбавленным раствором вещества  $A$  в  $B$ . Ампулу перемещают вниз вдоль вертикальной оси печи с постоянной скоростью, в результате чего раствор охлаждается, и происходит рост кристалла.

Математическое моделирование процесса кристаллизации проводится в рамках следующих предположений. Поля температуры, концентрации и скоростей жидкости предполагаются осесимметричными. Моделирование осуществляется в области  $\Omega$ , расположенной в плоскости  $(\mathbf{r}, z)$ , и состоящей из трех подобластей: жидкой фазы  $\Omega^1$ , затравки и кристалла  $\Omega^{\text{cr}}$ , ампулы  $\Omega^{\text{amp}}$  (см. рис. 1а). Положение подвижной границы раздела фаз описывается функцией  $z_{\text{ph}} = \xi(t, \mathbf{r})$ ,  $0 \leq \mathbf{r} \leq R_{\text{in}}$ . Раствор является вязкой несжимаемой жидкостью. При этом зависимость плотности жидкой фазы от температуры учитывается в рамках приближения Буссинеска–Обербека.

Обозначения для физических параметров модели приведены в таблице 1. Уравнения, описывающие эволюцию системы, записываются в безразмерном виде. В качестве пространственного масштаба используется внутренний радиус ампулы  $R_{\text{in}}$ , временной масштаб  $t_\nu = R_{\text{in}}^2/\nu$ . Безразмерная температура определяется соотношением  $T = (T^{\text{d}} - T_0^{\text{d}})/\Delta T^{\text{d}}$ , где  $T^{\text{d}}$  – размерная температура,  $T_0^{\text{d}}$  – температура плавления чистого вещества  $B$ ,  $\Delta T^{\text{d}}$  – характерный перепад температуры в ампуле. Безразмерная концентрация  $C = C^{\text{d}}/C_{\text{init}}^{\text{d}}$ , где  $C^{\text{d}}$  – концентрация примеси [моль/см<sup>3</sup>],  $C_{\text{init}}^{\text{d}}$  – начальная концентрация примеси в растворе. Техофизические параметры системы нормируются на соответствующие значения свойств жидкой фазы (см. таблица 2). Безразмерные параметры, использующиеся в модели, приведены в таблице 3.

Движение раствора–расплава описывается уравнениями Навье–Стокса, ис-

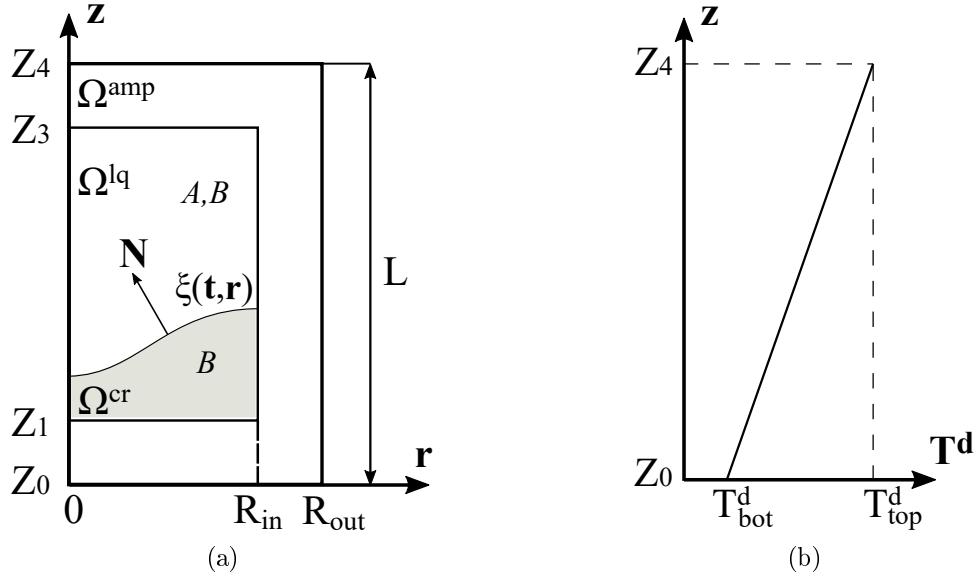


Рис. 1: (а) Цилиндрическая ампула; (б) Распределение температуры на боковой поверхности ампулы.

Таблица 1: Обозначения

Величина	$\Omega^{\text{cr}}$	$\Omega^{\text{lq}}$	$\Omega^{\text{amp}}$
Коэффициент сегрегации	-	$k_{\text{seg}}$	-
Кинематическая вязкость	-	$\nu$	-
Коэффициент температурного расширения	-	$\beta_T$	-
Коэффициент концентрационного расширения	-	$\beta_C$	-
Скрытая теплота плавления	$\lambda$	-	-
Плотность	$\rho^{\text{cr}}$	$\rho^{\text{lq}}$	$\rho^{\text{amp}}$
Удельная теплоемкость	$c_p^{\text{cr}}$	$c_p^{\text{lq}}$	$c_p^{\text{cr}}$
Коэффициент теплопроводности	$k^{\text{cr}}$	$k^{\text{lq}}$	$k^{\text{cr}}$
Коэффициент диффузии	$D^{\text{cr}}$	$D^{\text{lq}}$	-

пользуются переменные «функция тока – завихренность». Компоненты вектора скорости  $\mathbf{V} = (V_r, 0, V_z)$  представлены в виде

$$V_r = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial z}, \quad V_z = - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r},$$

где  $\psi$  – функция тока.

Завихренность определяется следующим образом  $\boldsymbol{\omega} = \text{rot } \mathbf{V} = (0, \omega_\varphi, 0)$ .

Таблица 2: Безразмерные теплофизические характеристики

Величина	Обозначение	$\Omega^{\text{cr}}$	$\Omega^{\text{lq}}$	$\Omega^{\text{amp}}$
Отношение плотностей	$\rho$	$\rho^{\text{cr}}/\rho^{\text{lq}}$	1	$\rho^{\text{amp}}/\rho^{\text{lq}}$
Отношение удельных теплоемкостей	$c_p$	$c_p^{\text{cr}}/c_p^{\text{lq}}$	1	$c_p^{\text{amp}}/c_p^{\text{lq}}$
Отношение коэф. теплопроводности	$k$	$k^{\text{cr}}/k^{\text{lq}}$	1	$k^{\text{amp}}/k^{\text{lq}}$
Отношение коэф. диффузии	$D$	$D^{\text{cr}}/D^{\text{lq}}$	1	-

Таблица 3: Безразмерные параметры

Величина	Определение
Число Прандтля	$\text{Pr} = \nu c_p^{\text{lq}} \rho^{\text{lq}} / k^{\text{lq}}$
Число Шмидта	$\text{Sc} = \nu / D^{\text{lq}}$
Число Стефана	$\text{St} = \lambda \rho^{\text{cr}} / (\rho^{\text{lq}} c_p^{\text{lq}} \Delta T^{\text{d}})$
Тепловое число Грасгофа	$\text{Gr}_T = g \beta_T R_{\text{in}}^3 \Delta T^{\text{d}} / \nu^2$
Концентрационное число Грасгофа	$\text{Gr}_C = g \beta_C R_{\text{in}}^3 C_{\text{init}}^{\text{d}} / \nu^2$

Здесь

$$\omega_{\Phi} = \frac{\partial V_{\mathbf{r}}}{\partial \mathbf{z}} - \frac{\partial V_{\mathbf{z}}}{\partial \mathbf{r}}.$$

Для удобства, в качестве неизвестной в уравнениях движения будем использовать  $\omega = -\omega_{\Phi}/\mathbf{r},.$

Тепломассоперенос в растворе описывается следующей системой уравнений.

- Уравнение переноса завихренности:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \omega}{\partial t} + \frac{1}{\mathbf{r}} \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left( \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{z}} \omega \right) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \left( \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}} \omega \right) \right] = \\ & = \frac{1}{\mathbf{r}} \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left( \frac{1}{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (\mathbf{r}^2 \omega) \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \left( \frac{1}{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} (\mathbf{r}^2 \omega) \right) \right] + \text{Gr}_T \frac{1}{\mathbf{r}} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (1)$$

Содержание примеси в растворе мало ( $x^{\text{lq}} \sim 10^{-5}$ ), поэтому влияние распределения компонента  $A$  в жидкой фазе на интенсивность конвективного переноса не учитывается ( $\text{Gr}_C = 0$ ).

- Уравнение, связывающее завихренность и функцию тока:

$$-\omega = \frac{1}{\mathbf{r}} \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left( \frac{1}{\mathbf{r}} \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}} \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \left( \frac{1}{\mathbf{r}} \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{z}} \right) \right]. \quad (2)$$

- Уравнение конвективного теплопереноса:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{\mathbf{r}} \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (\mathbf{r} V_{\mathbf{r}} T) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} (\mathbf{r} V_{\mathbf{z}} T) \right] = \frac{1}{Pr} \frac{1}{\mathbf{r}} \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left( \mathbf{r} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \left( \mathbf{r} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{z}} \right) \right]. \quad (3)$$

- Уравнение конвективного массопереноса:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{\mathbf{r}} \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (\mathbf{r} V_{\mathbf{r}} C) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} (\mathbf{r} V_{\mathbf{z}} C) \right] = \frac{1}{Sc} \frac{1}{\mathbf{r}} \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left( \mathbf{r} \frac{\partial C}{\partial \mathbf{r}} \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \left( \mathbf{r} \frac{\partial C}{\partial \mathbf{z}} \right) \right]. \quad (4)$$

Перенос теплоты в ампуле и кристалле описывается уравнением

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{Pr} \frac{1}{\mathbf{r}} \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left( k \mathbf{r} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \left( k \mathbf{r} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{z}} \right) \right]. \quad (5)$$

Диффузионный массоперенос примеси в кристалле:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{Sc} \frac{1}{\mathbf{r}} \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left( D \mathbf{r} \frac{\partial C}{\partial \mathbf{r}} \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \left( D \mathbf{r} \frac{\partial C}{\partial \mathbf{z}} \right) \right]. \quad (6)$$

Границные условия для функции тока, температуры и концентрации на оси ампулы вытекают из условий симметрии и имеют вид

$$\psi = \omega_{\varphi} = 0; \quad k \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} = D \frac{\partial C}{\partial \mathbf{r}} = 0. \quad (7)$$

Границные условия для функции тока на стенках ампулы и фронте кристаллизации

$$\psi = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial n} = 0. \quad (8)$$

Здесь  $\frac{\partial}{\partial n}$  — производная по направлению нормали к соответствующей границе.

Внутренние стенки ампулы непроницаемы для вещества.

$$D \frac{\partial C}{\partial n} = 0. \quad (9)$$

Твердая фаза и ампула, а также жидккая фаза и ампула находятся в идеальном тепловом контакте

$$k \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{lq} = k \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{amp}, \quad k \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{cr} = k \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{amp}. \quad (10)$$

Температура на границе ампулы изменяется с течением времени по некоторому закону

$$T|_{z=Z_0} = T_{bot}(\mathbf{t}, \mathbf{r}), \quad T|_{z=Z_4} = T_{top}(\mathbf{t}, \mathbf{r}), \quad T|_{r=R_{out}} = T_{wall}(\mathbf{t}, z). \quad (11)$$

Содержание примеси в растворе мало ( $x^{lq} \sim 10^{-5}$ ), что позволяет пренебречь зависимостью температуры фазового перехода от состава раствора:

$$T^d|_{z=\xi(\mathbf{t}, \mathbf{r})} = T_0^d. \quad (12)$$

Здесь  $T_0^d$  — температура плавления чистого вещества  $B$ .

Уравнение, описывающее связь концентраций примеси на границе раздела в твердой и жидкой фазах, имеет вид

$$x_{ph}^{cr} = k_{seg} x_{ph}^{lq}. \quad (13)$$

Здесь  $x_{ph}^{lq}$  и  $x_{ph}^{cr}$  — концентрации примеси на фронте кристаллизации в твердой и жидкой фазах, [мольная доля].

Балансные соотношения для внутренней энергии и массы на фронте кристаллизации имеют следующий вид.

- Закон сохранения энергии (условие Стефана):

$$\frac{1}{Pr} \llbracket (k \nabla T \cdot \mathbf{N}) \rrbracket = St v_{ph} (\mathbf{e}_z \cdot \mathbf{N}). \quad (14)$$

Здесь  $\llbracket f \rrbracket = f^{\text{cr}} - f^{\text{lq}}$ ,  $v_{\text{ph}}$  — скорость движения границы раздела фаз,  $\mathbf{N}$  — единичная нормаль к фронту кристаллизации, направленная в жидкую фазу,  $\mathbf{e}_z$  — единичный вектор в направлении оси  $z$ .

- Закон сохранения массы для примеси:

$$\frac{1}{Sc} \llbracket (\mathbf{D} \nabla C \cdot \mathbf{N}) \rrbracket = -(C_{\text{ph}}^{\text{cr}} - C_{\text{ph}}^{\text{lq}}) v_{\text{ph}} (\mathbf{e}_z \cdot \mathbf{N}). \quad (15)$$

Здесь  $C_{\text{ph}}^{\text{lq}}$  и  $C_{\text{ph}}^{\text{cr}}$  — концентрации примеси на фронте кристаллизации в твердой и жидкой фазах, [моль/см<sup>3</sup>].

### 3 Замена переменных

Для решения задачи с внутренней подвижной границей, положение которой необходимо определять в ходе решения задачи, применяется метод выпрямления фронта [2, 3]. Для этого выполняется замена независимых переменных  $(t, \mathbf{r}, z)$  таким образом, чтобы в новой системе координат  $(t, r, z)$  положение границы раздела фаз на протяжении всего процесса остается неизменным и совпадает с некоторой координатной линией.

Преобразование системы координат осуществляется следующим образом. Физическая область, изображенная на рисунке 2а, разбивается на четыре подобласти: нижний торец ампулы  $S_0 = (0 \leq \mathbf{r} \leq R_{\text{out}}, Z_0 \leq z \leq Z_1)$ ; затравка и часть боковой стенки ампулы  $S_1 = (0 \leq \mathbf{r} \leq R_{\text{out}}, Z_1 \leq z \leq Z_2(\mathbf{t}, \mathbf{r}))$ , где  $Z_2$  — фронт кристаллизации, доопределенный внутри стенки ампулы следующим образом:  $Z_2(\mathbf{t}, \mathbf{r}) = \xi(\mathbf{t}, \mathbf{r})$  при  $\mathbf{r} < R_{\text{in}}$ ,  $Z_2(\mathbf{t}, \mathbf{r}) = \xi(\mathbf{t}, R_{\text{in}})$  при  $R_{\text{in}} \leq \mathbf{r} < R_{\text{out}}$ ; раствор и соответствующая часть боковой стенки ампулы  $S_2 = (0 \leq \mathbf{r} \leq R_{\text{out}}, Z_2 \leq z \leq Z_3)$ ; верхний торец ампулы  $S_3 = (0 \leq \mathbf{r} \leq R_{\text{out}}, Z_3 \leq z \leq Z_4)$ . Используется замена переменных, такая что области  $S_\gamma$ ,  $\gamma = 0, 1, 2, 3$  в новой системе координат отображаются на прямоугольники (рис. 2б), а границы областей — прямые  $z = Z_0$ ,  $z = Z_1$ ,  $z = Z_2$ ,  $z = Z_3$ ,  $z = Z_4$  — переходят в прямые  $z = 0$ ,  $z = 1$ ,  $z = 2$ ,  $z = 3$ , и  $z = 4$ , соответственно.

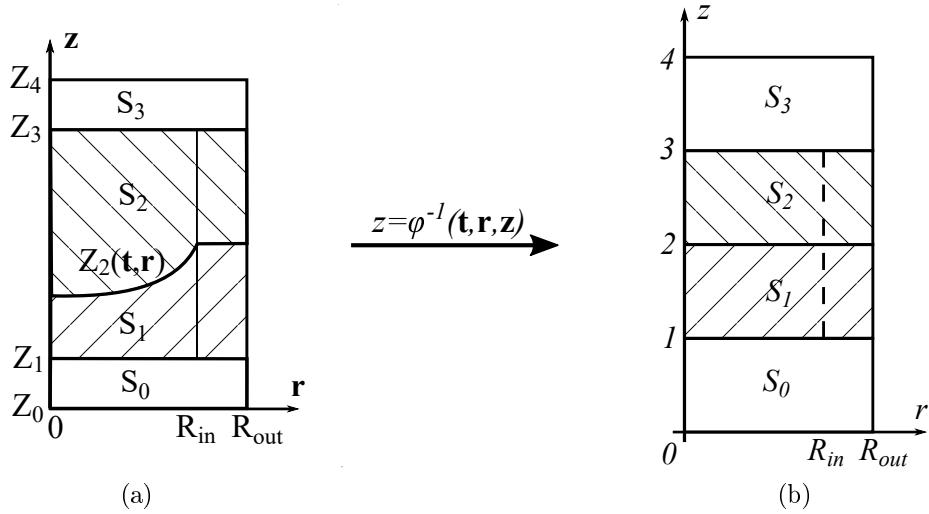


Рис. 2: Замена переменных: (а) физическая область; (б) расчетная область.

Связь между системами координат имеет вид

$$t = \mathbf{t}, \quad r = \mathbf{r}, \quad z = (\mathbf{z} - Z_\gamma)/l^\gamma + \gamma, \quad \gamma = 0, 1, 2, 3, \quad (16)$$

где  $l^\gamma = Z_{\gamma+1} - Z_\gamma$  длина зоны  $S_\gamma$ . Якобиан преобразования  $J_\gamma = \frac{\partial(t, r, z)}{\partial(\mathbf{t}, \mathbf{r}, \mathbf{z})} = \frac{1}{l^\gamma}$ . При этом

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{t}} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \mathbf{t}}, \quad \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial f}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \mathbf{r}}, \quad \frac{\partial f}{\partial \mathbf{z}} = \frac{\partial f}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \mathbf{z}}. \quad (17)$$

Вычисление метрических коэффициентов  $\frac{\partial z}{\partial \mathbf{t}}, \frac{\partial z}{\partial \mathbf{r}}, \frac{\partial z}{\partial \mathbf{z}}$  является стандартной процедурой и приведено в [4–6]. Запись задачи в новой системе координат осуществляется с помощью замены переменных в уравнениях (1)–(15). В новой системе координат в уравнениях, описывающих движение вязкой несжимаемой жидкости, а также тепломассоперенос в ампуле, твердой и жидкой фазах, появляются нелинейные слагаемые, зависящие от неизвестной скорости фронта кристаллизации, в диссипативных членах возникают смешанные производные. Дивергентная форма уравнений (1)–(15) в преобразованной системе координат приведена в работе [1].

## 4 Вычислительный алгоритм

Использование метода выпрямления фронта позволяет стандартным образом ввести в расчетной области прямоугольную сетку, и с помощью метода конечных объемов построить энергетически нейтральную вычислительную схему, в которой на разностном уровне выполняются соотношения, выражющие балансы массы и теплоты. Подробное описание построения вычислительного алгоритма приведено в работе [1].

Метод решения полученной с помощью метода конечных объемов системы нелинейных алгебраических уравнений основан на расщеплении по физическим процессам [7]. Сначала из аппроксимации уравнений Навье-Стокса определяется поле скоростей жидкости. Так как температура на фронте кристаллизации постоянна и не зависит от состава твердой и жидкой фаз, то решение системы сеточных уравнений, описывающей тепломассоперенос в среде, можно разбить на два последовательных этапа: сначала из аппроксимации уравнений (3), (5), (7), (11), (12), (14) определяются распределение температуры в области и скорость движения фронта кристаллизации, затем, с помощью найденного значения скорости границы раздела, из дискретных аналогов уравнений (4), (6), (7), (9), (13), (15) вычисляется содержание примеси в кристалле и растворе.

## 5 Результаты расчетов

Для определения влияния параметров ампулы и теплового режима на состав и форму выросшего кристалла проведена серия вычислительных экспериментов. Физические и геометрические параметры ампулы, фаз и печи заимствованы из работ [8, 9]. В начальный момент времени распределение температуры на боковой поверхности ампулы  $T_{\text{wall}}^d(\mathbf{z})|_{t=0} = 1466 + \Delta T/L \cdot z$  (перепад температуры между верхним и нижним торцами ампулы  $\Delta T = 100$  К, высота ампулы  $L = 9.4$  см), скорость протяжки ампулы  $V_g = 3.9$  мкм/сек. Начальное распределение температуры внутри области  $T(0, \mathbf{r}, z) = T_{\text{wall}}(0, \mathbf{z})$ , температура на фронте кристаллизации  $T^d(0, \mathbf{r}, Z_2) = T_0^d = 1511$  К, начальное положение границы раздела  $Z_2 = 4.2$  см. Содержание примеси в растворе составляет  $x^{lq} = 3 \cdot 10^{-5}$ .

Геометрические параметры ростовой камеры приведены в таблице 4. Значения безразмерных параметров задачи указаны в таблицах 5 и 6. В дальнейшем мы будем называть данные физические и геометрические параметры базовыми.

Таблица 4: Параметры установки

Ампула				Фазы	
Внутренний радиус	Внешний радиус	Толщина торцов	Общая высота	Высота затравки	Высота раствора
1.27 см	1.45 см	0.2 см	9.4 см	4.0 см	5.0 см

Таблица 5: Значения безразмерных термофизических параметров

$\rho^{\text{cr}}$	$\rho^{\text{amp}}$	$c_p^{\text{cr}}$	$c_p^{\text{amp}}$	$k^{\text{cr}}$	$k^{\text{amp}}$	$D$	$k_{\text{seg}}$
0.91	0.33	0.95	4.47	0.4	3.47	$5 \cdot 10^{-6}$	0.1

Таблица 6: Значения безразмерных параметров

Pr	Sc	St	Gr <sub>T</sub>
0.0018	42	15.1	$2.2 \cdot 10^6$

В расчетах используется равномерная в радиальном направлении сетка: число узлов внутри ампулы равно 50, внутри боковой стенки — 10. Сетка в вертикальном направлении равномерна внутри торцов ампулы (10 узлов) и сгущается к фронту кристаллизации внутри ампулы (200 узлов в каждой из фаз). Шаг по времени  $\tau = 0.005t_\nu \approx 2$  сек,  $t_\nu = R_{\text{in}}^2/\nu$ .

Приведем результаты расчета в случае использования базовых параметров ростовой камеры.

На начальном этапе процесса тепловое поле перестраивается, так как ампула, раствор и кристалл имеют различные коэффициенты температуропроводности. В центре ампулы происходит растворение затравки, у боковой стен-

ки — рост кристалла. Фронт кристаллизации искривляется, становится вогнутым. Граница раздела фаз совпадает с изотермой  $T = T_0^d$  (рис. 3а). Перемещение ростовой камеры в печи в область с более низкой температурой приводит к тому, что при  $t \approx 1t_\nu$  начальное растворение в центре ампулы сменяется ростом кристалла (при базовых параметрах максимальная глубина растворения составляет приблизительно 640 мкм). Распределение температуры на развитых этапах процесса приведено на рисунках 3б и 3с. Видно, что конвективное движение, возникающее в растворе, незначительно искривляет изотермы в жидкой фазе вдали от фронта кристаллизации ( $\text{Pr} = 0.0018$ ).

Вблизи фронта кристаллизации у боковой стенки, а также в верхнем углу ампулы образуется радиальный температурный градиент, способствующий возникновению конвективного движения в растворе. На рисунке 4 приведены функция тока, а также состав раствора в различные моменты времени. На начальном этапе процесса ( $t = 2.5t_\nu$ ) раствор поднимается вверх вдоль оси в центре ампулы и опускается у ее стенки (рис. 4а). С уменьшением объема жидкой фазы влияние вихря, расположенного в верхнем углу ампулы, на распределение концентрации примеси в растворе усиливается (см. рис. 4б). На более поздних этапах процесса течение состоит из одного вихря, врачающегося по часовой стрелке (рис. 4с).

Для определения влияния параметров установки на состав и форму выросшего кристалла будем варьировать один из параметров технологического режима, оставляя при этом другие неизменными.

Для количественной оценки степени неоднородности распределения примеси по радиусу кристалла используется коэффициент радиальной сегрегации [9]:

$$\Delta C = (\max C_{\text{eq}}^{\text{cr}} - \min C_{\text{eq}}^{\text{cr}}) / \langle C^{\text{cr}} \rangle,$$

$$\langle C^{\text{cr}} \rangle = \int_0^{R_{\text{in}}} C_{\text{eq}}^{\text{cr}} \sqrt{1 + \eta_r^2} r dr / \int_0^{R_{\text{in}}} \sqrt{1 + \eta_r^2} r dr.$$

Величина  $\Delta H$  используется для количественной оценки искривления фронта кристаллизации:

$$\Delta H(t) = \xi(t, R_{\text{in}}) - \xi(t, 0).$$

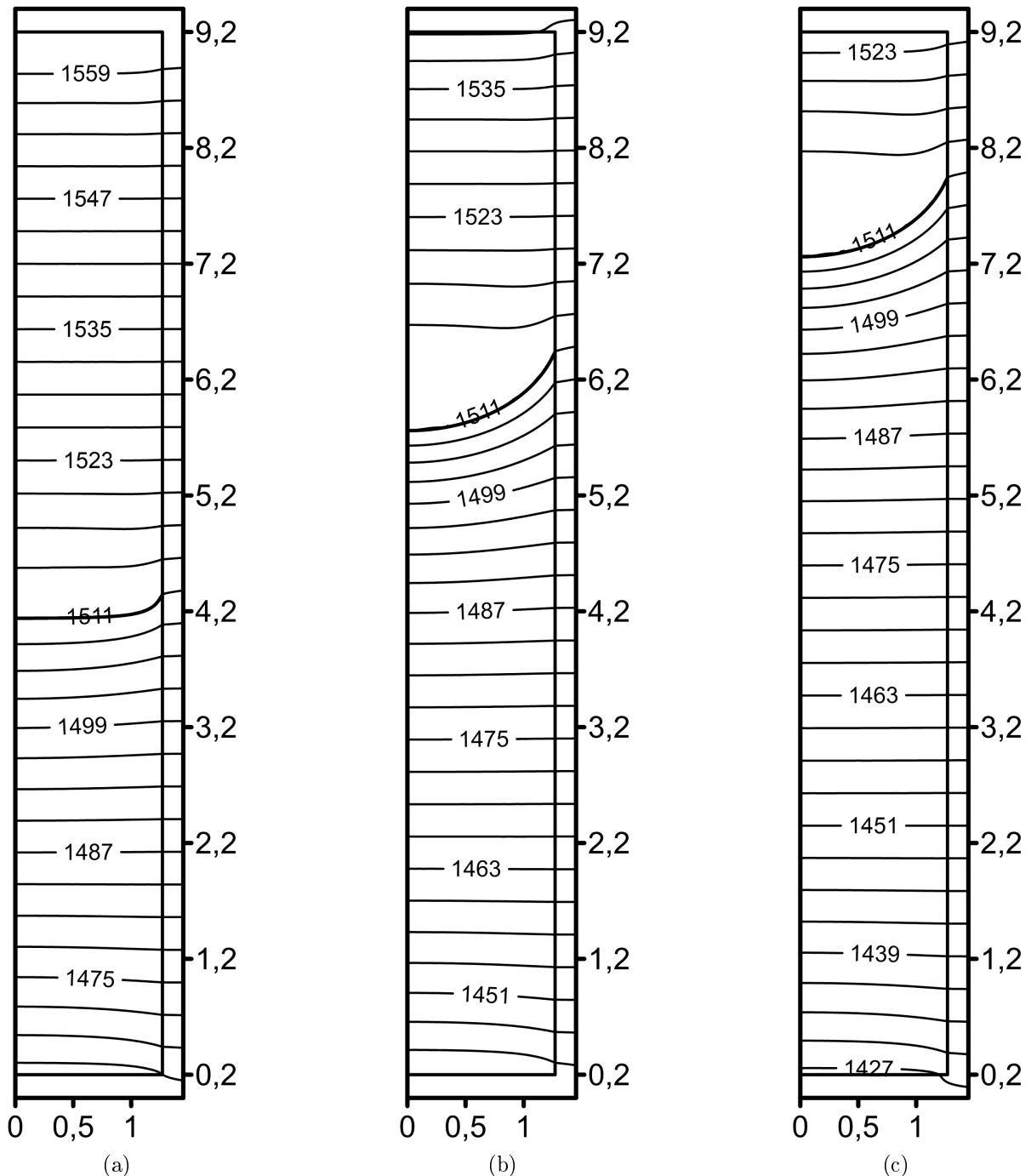


Рис. 3: Распределение температуры в области в различные моменты времени: (a)  $t = 1t_\nu$ ; (b)  $t = 15t_\nu$ ; (c)  $t = 25t_\nu$ .

Для сравнения процессов различной длительности в качестве независимой переменной вместо времени  $t$  будем использовать долю кристаллизовавшегося раствора  $f$ :

$$f = 1 - \mathcal{V}(t)/\mathcal{V}(0),$$

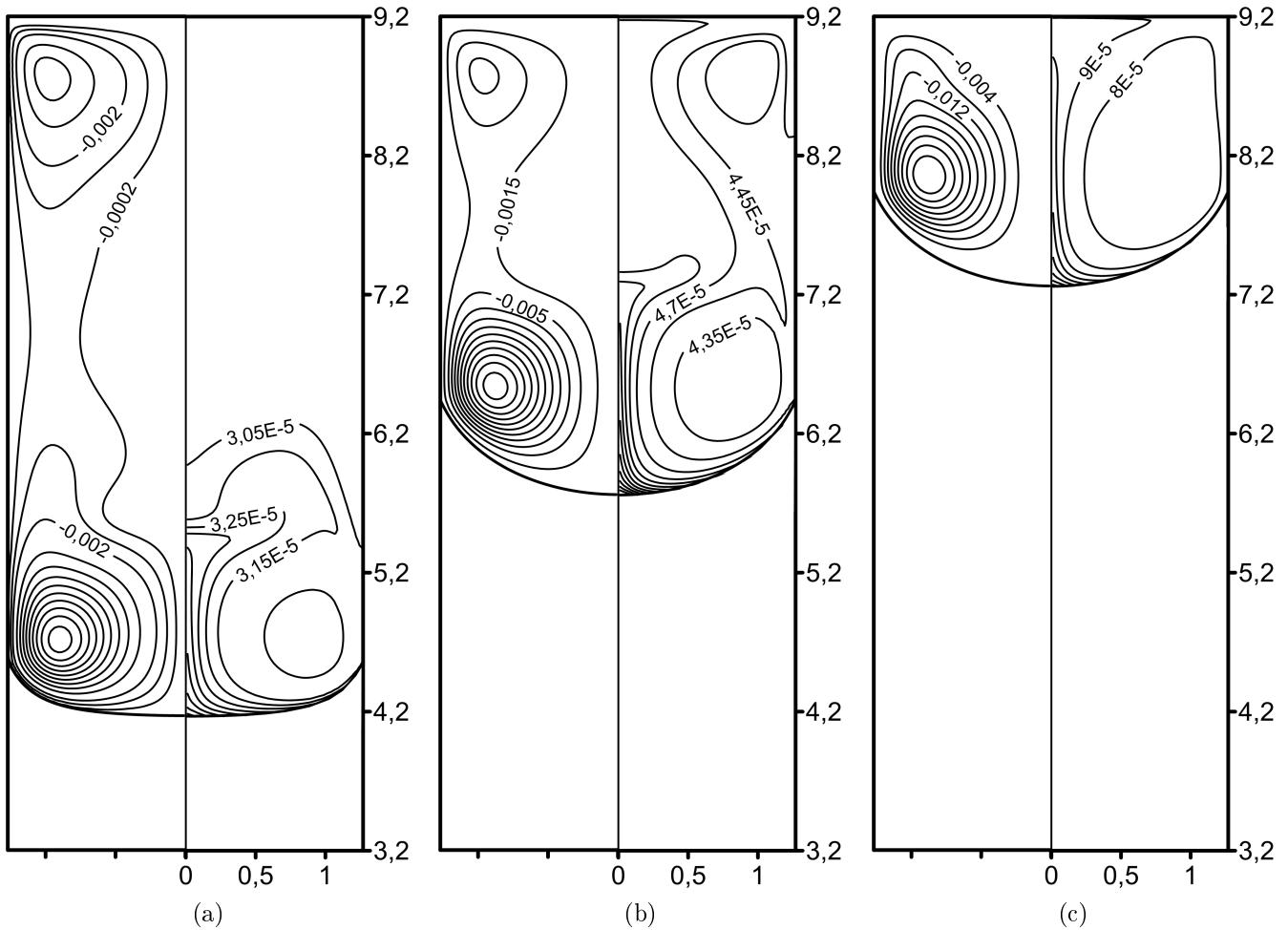


Рис. 4: Функция тока (левая половина) и содержание примеси в растворе (правая половина) в различные моменты времени: (а)  $t = 2.5t_\nu$ ; (б)  $t = 15t_\nu$ ; (с)  $t = 25t_\nu$ .

где  $\mathcal{V}(\mathbf{t})$  — объем жидкой фазы в момент времени  $\mathbf{t}$ . (На ранних этапах процесса, из-за наличия предварительного растворения затравки,  $f$  принимает отрицательные значения и убывает. Для удобства, на всех приведенных ниже графиках  $f = 0$  соответствует окончанию процесса растворения.)

## 5.1 Влияние скорости протяжки ампулы

На рисунке 5 для различных значений скорости протяжки ампулы  $V_g$  приведены зависимости средней скорости движения фронта кристаллизации от  $f$ . Во всех случаях, в соответствии с теоретическими и экспериментальными данными, скорость движения границы раздела стремится к скорости протяжки

ампулы. При этом, увеличение  $V_g$  приводит к тому, что выход  $V_{ph}$  на постоянный уровень происходит при большей доле кристаллизованного раствора  $f$ .

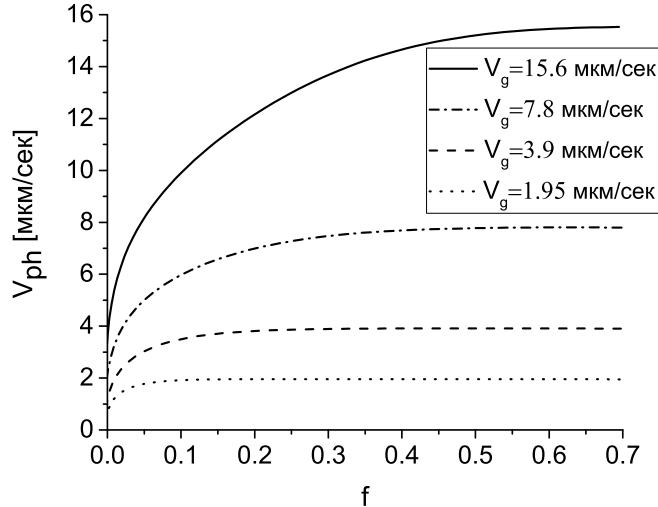


Рис. 5: Зависимость средней скорости движения фронта кристаллизации от  $f$  для различных скоростей протяжки ампулы.

Изменение положения фронта кристаллизации для различных значений  $V_g$  приведено на рисунке 6. Число Стефана у рассматриваемого соединения велико, поэтому при затвердевании раствора на фронте кристаллизации выделяется большое количество теплоты. Отвод теплоты от границы раздела фаз в основном осуществляется не через торцы ампулы, а через ее боковую поверхность ( $k^{cr}$  почти на порядок меньше чем  $k^{amp}$ ). Это приводит к тому, что на начальном этапе процесса скорость фронта у боковой стенки выше, чем в центре ампулы: фронт кристаллизации значительно искривляется и имеет вогнутую форму. При увеличении скорости протяжки, количество теплоты, выделяемое на фронте кристаллизации, также увеличивается, а значит — возрастает кривизна межфазной границы (рис. 6).

Распределение примеси в выросших кристаллах приведено на рисунке 7. На рисунке 8 изображена зависимость  $\Delta C$  от  $f$ . Результаты расчетов показывают, что увеличение скорости протяжки значительно увеличивает степень неоднородности состава кристалла.

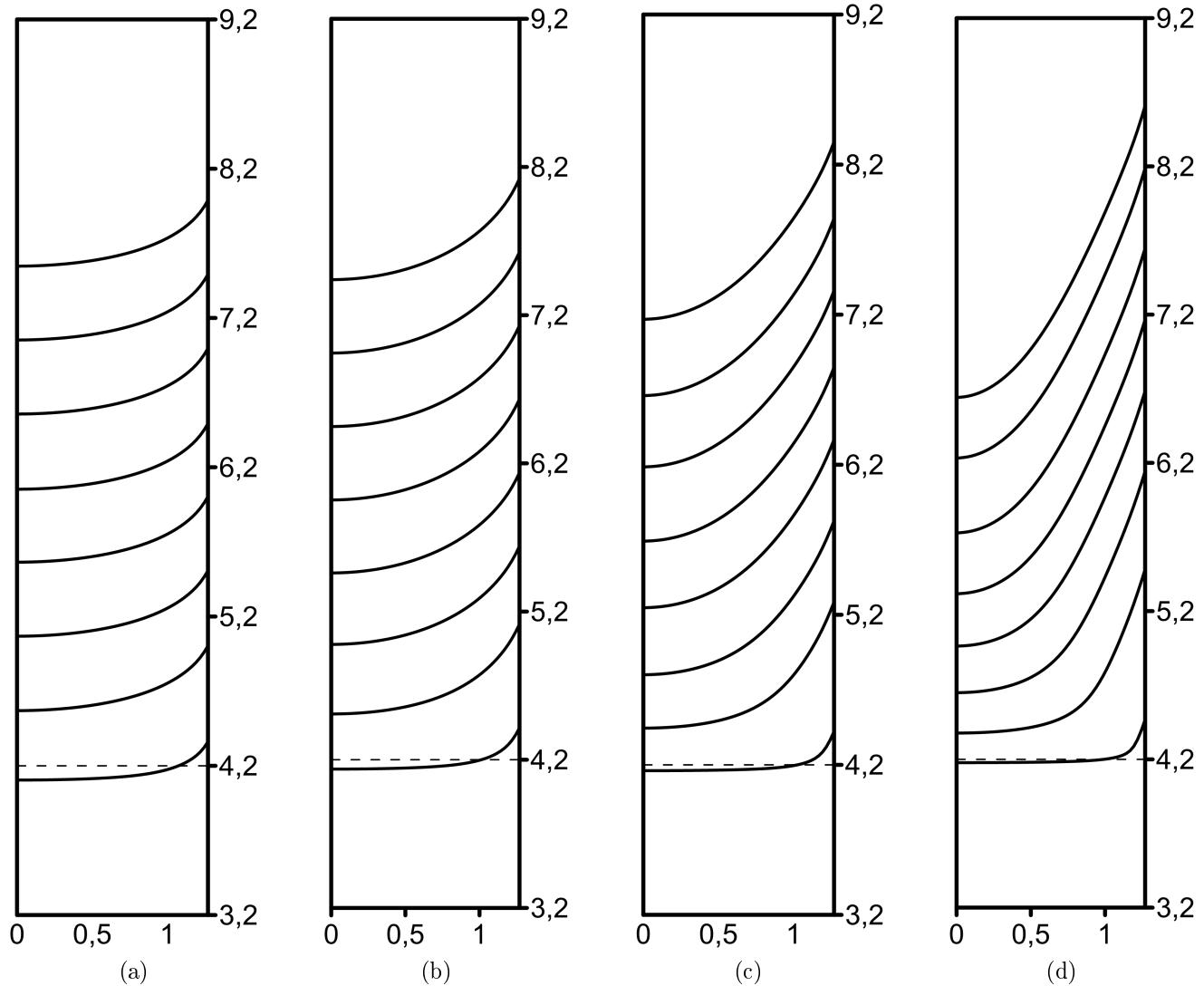


Рис. 6: Изменение положения границы раздела фаз при различных скоростях протяжки ампулы: (а)  $V_g = 1.95 \text{ мкм/сек}$ ; (б)  $V_g = 3.9 \text{ мкм/сек}$ ; (в)  $V_g = 7.8 \text{ мкм/сек}$ ; (г)  $V_g = 15.6 \text{ мкм/сек}$ . Положения приведены для  $0 \leq f \leq 0.7$  с шагом 0.1. Пунктирная линия — начальное положение фронта кристаллизации.

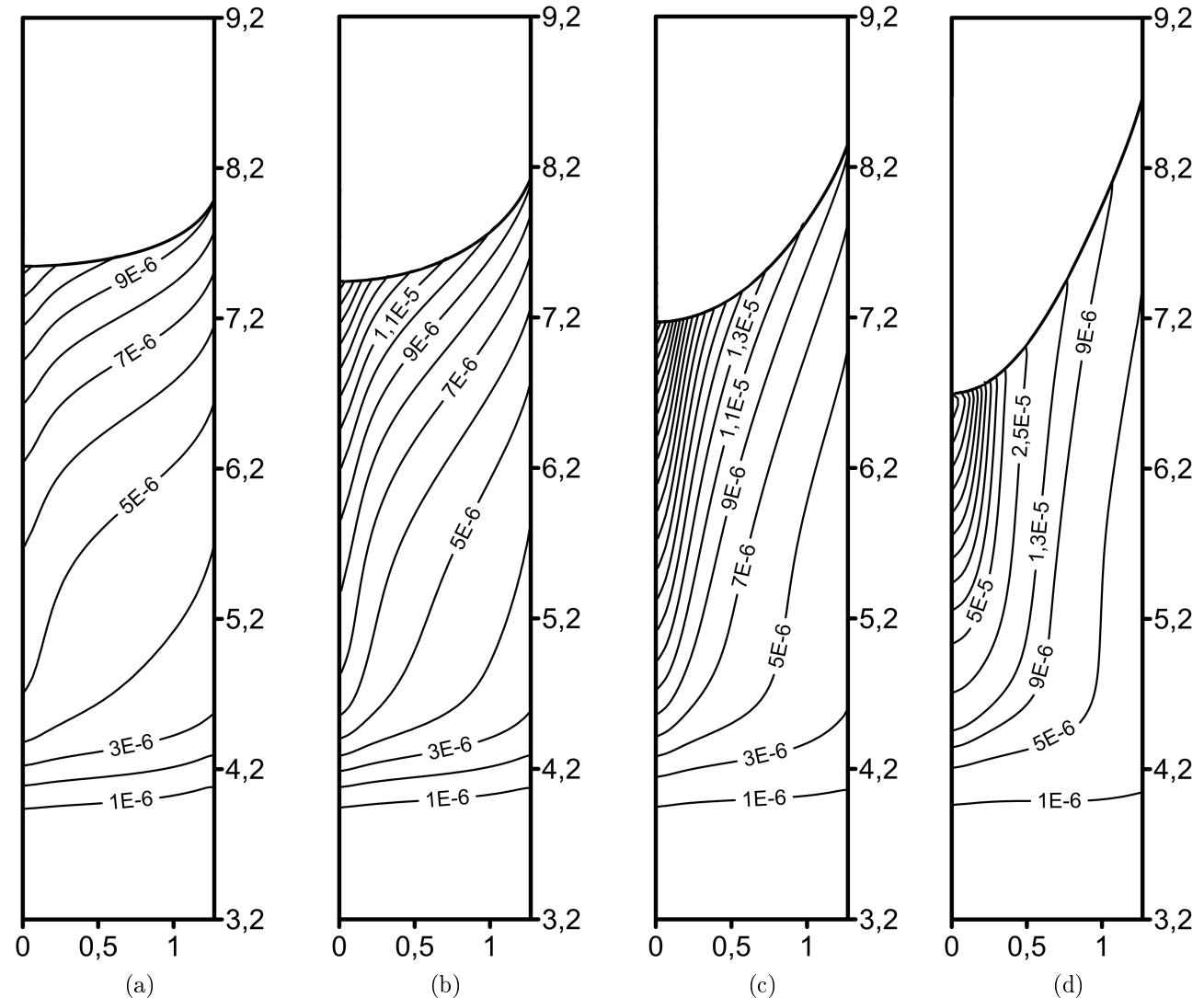


Рис. 7: Содержание примеси в кристалле при  $f = 0.7$  для различных скоростей протяжки ампулы: (а)  $V_g = 1.95$  мкм/сек; (б)  $V_g = 3.9$  мкм/сек; (в)  $V_g = 7.8$  мкм/сек; (г)  $V_g = 15.6$  мкм/сек.

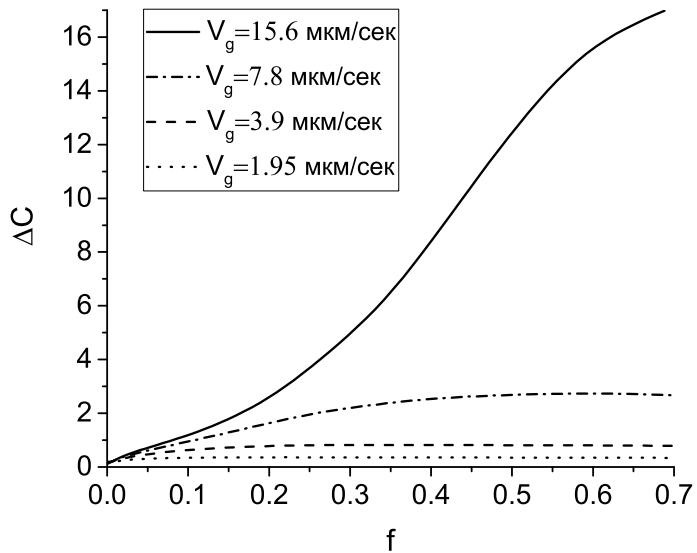


Рис. 8: Зависимость значения коэффициента радиальной сегрегации  $\Delta C$  от  $f$  для различных скоростей протяжки ампулы.

## 5.2 Влияние температурного градиента на боковой стенке ампулы

На рисунке 9 приведены распределения температуры в области для различных значений перепада температуры на боковой стенке ампулы (увеличение градиента происходит таким образом, чтобы в начальный момент времени температура на фронте совпадала с температурой кристаллизации чистого вещества). Результаты моделирования показывают, что при увеличении  $\Delta T$  происходит более интенсивный отвод теплоты, выделившейся при кристаллизации, от границы раздела через торцы ампулы. Данное обстоятельство приводит к тому, что скорость движения фронта быстрее становится равной скорости протяжки, уменьшается кривизна межфазной границы (рис. 10).

Увеличение перепада температуры на боковой стенке ампулы незначительно влияет на интенсивность конвективного переноса в жидкой фазе. Структура течения совпадает с представленной на рисунке 4. Из расчетов видно, что уменьшение  $\Delta T$  приводит к увеличению кривизны фронта кристаллизации и коэффициента радиальной сегрегации (рис. 11).

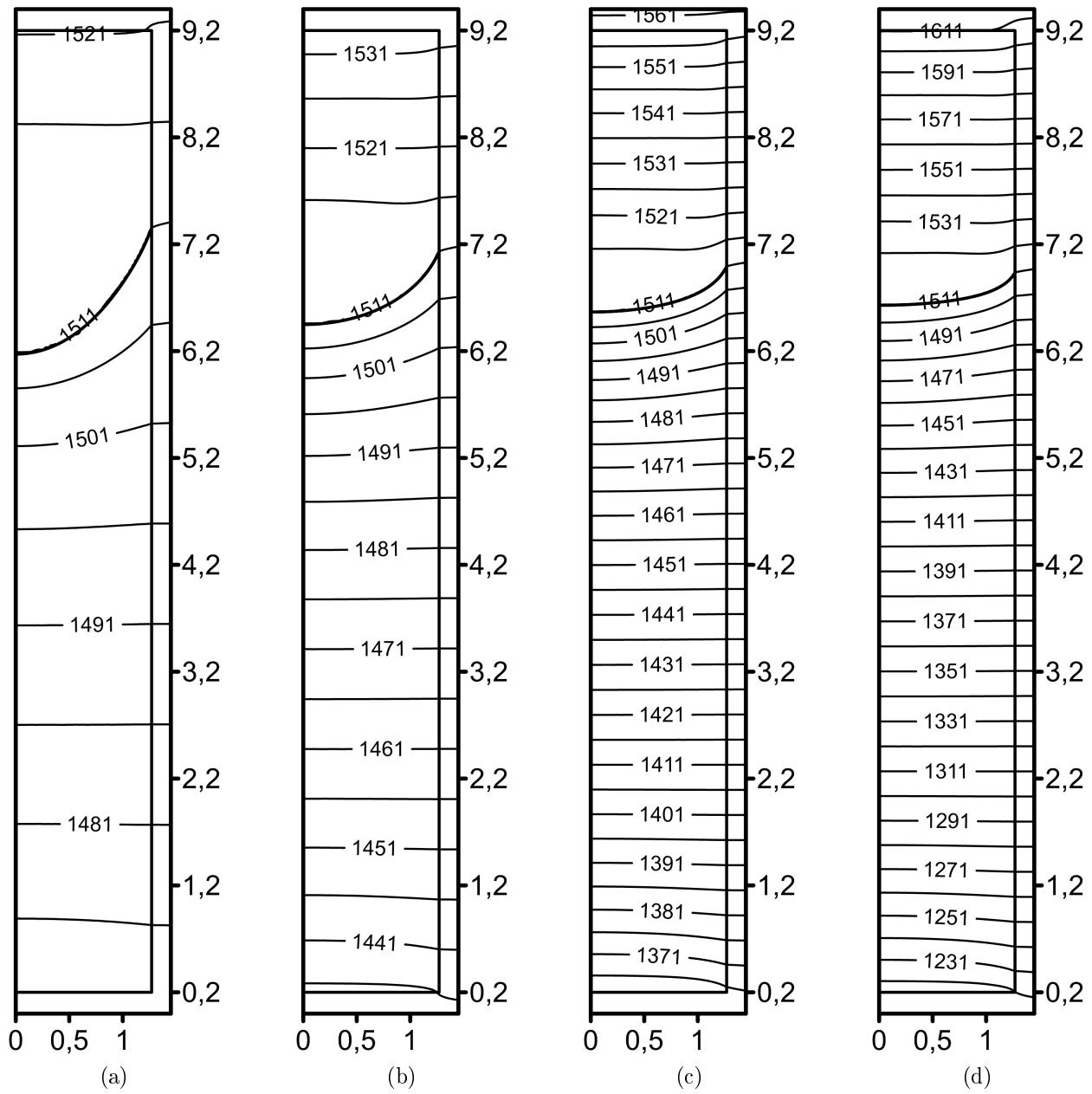


Рис. 9: Распределение температуры при  $f = 0.5$  для различных перепадов температуры на боковой стенке: (a)  $\Delta T = 50$  K; (b)  $\Delta T = 100$  K; (c)  $\Delta T = 200$  K; (d)  $\Delta T = 400$  K.

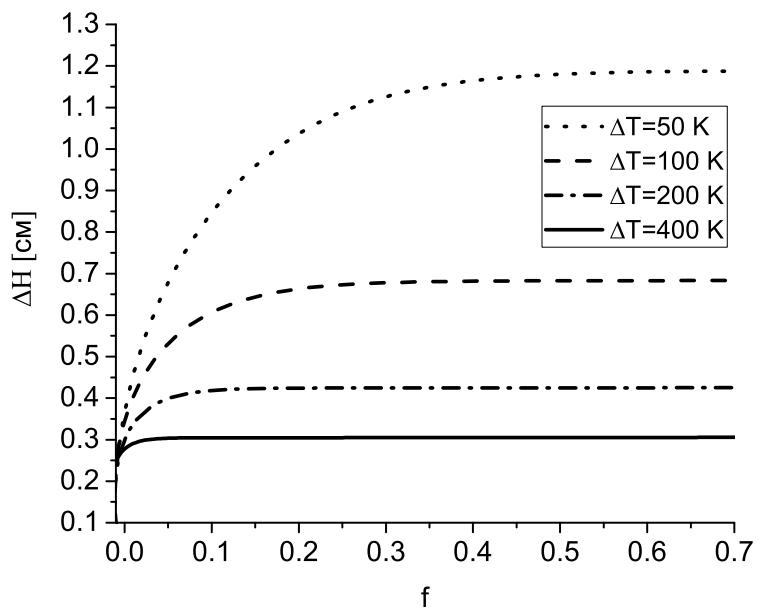


Рис. 10: Зависимость кривизны фронта кристаллизации от  $f$  для различных значений перепада температуры на боковой стенке ампулы.

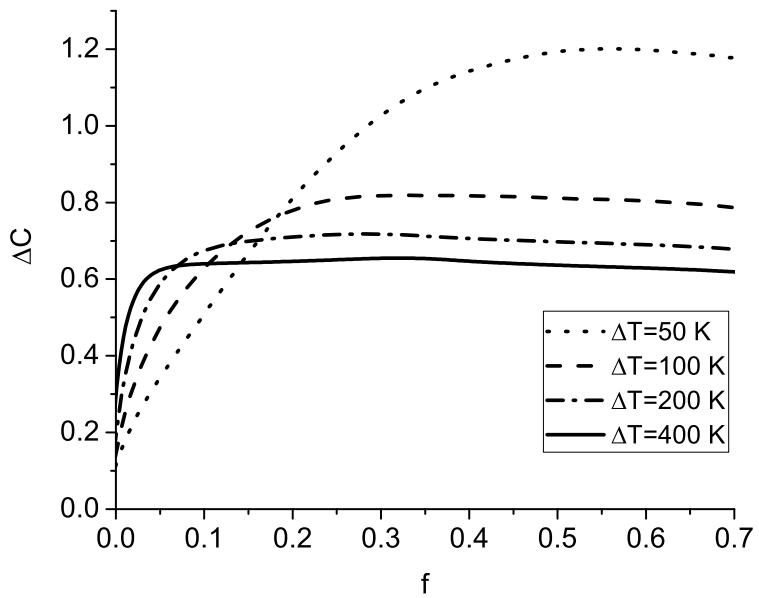


Рис. 11: Зависимость значения коэффициента радиальной сегрегации  $\Delta C$  от  $f$  для различных значений перепада температуры на боковой стенке ампулы.

### 5.3 Влияние внутреннего радиуса ампулы

Результаты расчетов показывают, что при увеличении внутреннего радиуса ампулы структура течения в жидкой фазе не изменяется: раствор поднимается в центре ампулы и опускается у ее боковой стенки. Увеличение  $R_{in}$  приводит к увеличению кривизны фронта (рис. 12a). Зависимость  $\Delta H/R_{in}$  от  $R_{in}$  близка к линейной (рис. 12b). На развитых этапах процесса фронт кристаллизации движется с постоянной скоростью, равной скорости протяжки  $V_g$ .

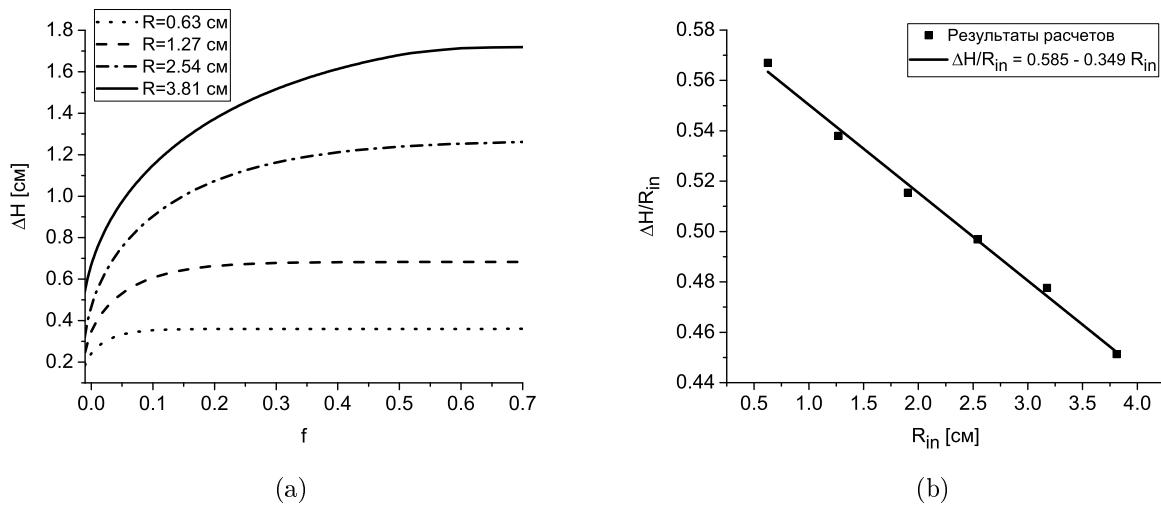


Рис. 12: (a) Зависимость кривизны фронта кристаллизации от  $f$  для различных внутренних радиусов ампулы; (b) Зависимость  $\Delta H/R_{in}$  от  $R_{in}$  при  $f = 0.7$ .

На начальном этапе процесса в центре ампулы наблюдается растворение затравки. Глубина растворения  $z_{diss}$  увеличивается с увеличением внутреннего радиуса ампулы (табл. 7). Направление движения фронта кристаллизации определяется тепловыми потоками через границу раздела фаз. При увеличении  $R_{in}$ , боковое охлаждение слабее влияет на поток тепла в центре ампулы, длительность растворения возрастает.

Таблица 7: Глубина растворения  $z_{diss}$  в центре ампулы в зависимости от  $R_{in}$ .

$R_{in}$	0.635 см	1.27 см	2.54 см	3.81 см
$z_{dis}$	360 мкм	640 мкм	1020 мкм	1300 мкм

Распределение примеси в кристаллах при  $f = 0.5$  приведено на рисунке 13. Зависимость  $\Delta C$  от  $f$  изображена на рисунке 14а.

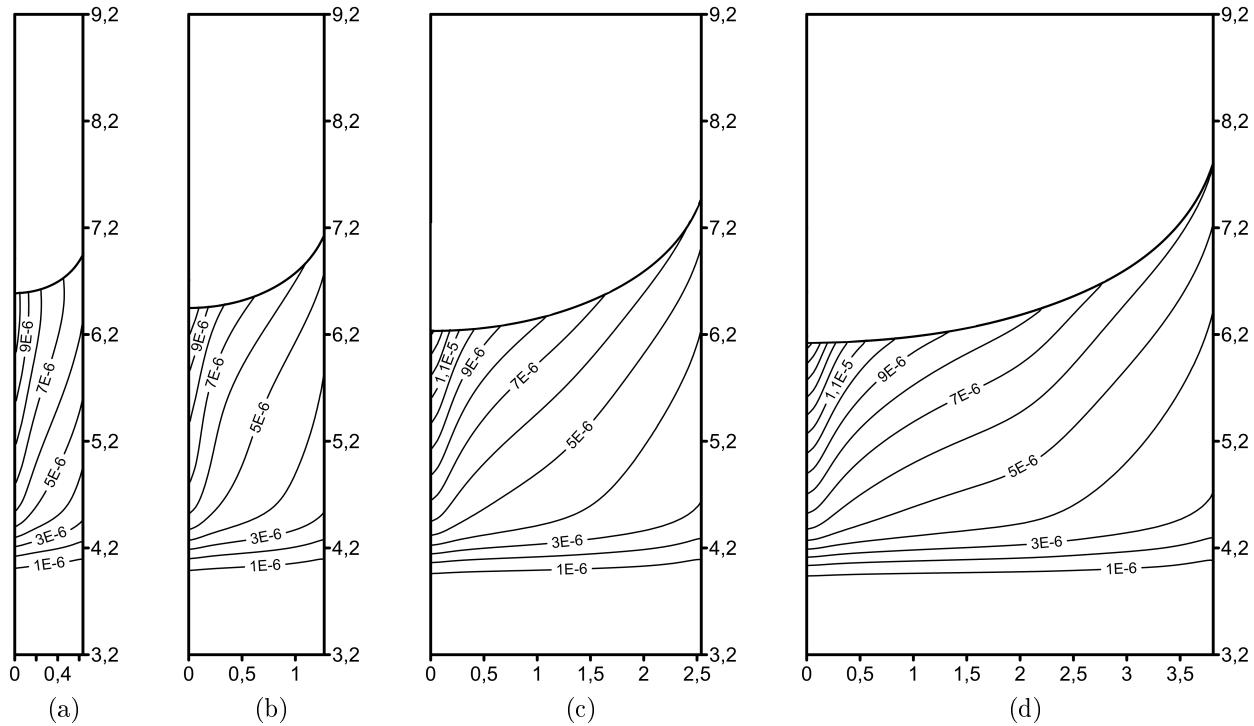


Рис. 13: Содержание примеси в кристалле при  $f = 0.5$  для ампул с различными внутренними радиусами: (а)  $R_{in} = 0.635$  см; (б)  $R_{in} = 1.27$  см; (в)  $R_{in} = 2.54$  см; (г)  $R_{in} = 3.81$  см.

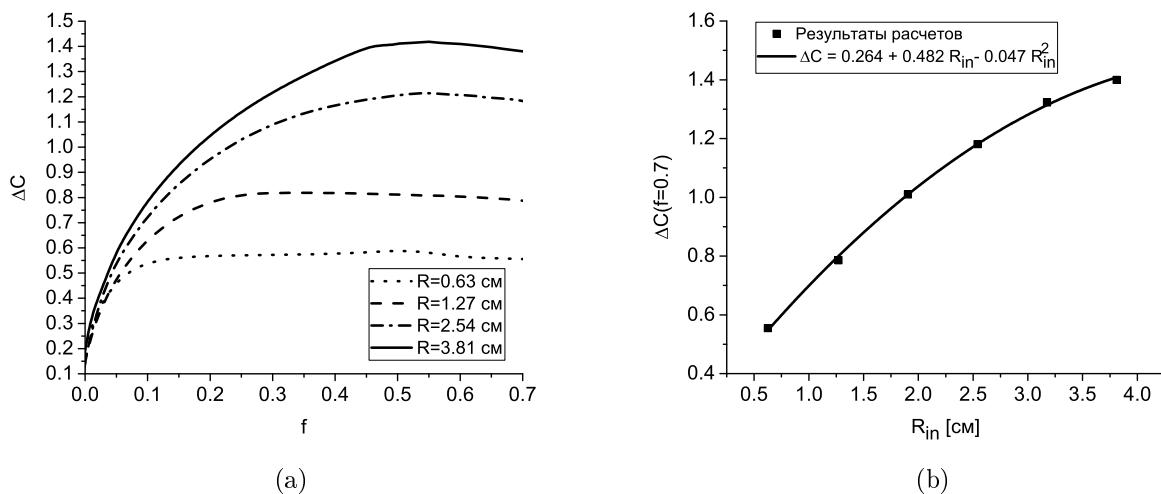


Рис. 14: Зависимость значения коэффициента радиальной сегрегации  $\Delta C$ : (а) от  $f$  для различных внутренних радиусов ампулы; (б) от  $R_{in}$  при  $f = 0.7$ .

## 5.4 Влияние силы тяжести

Зависимость  $|\Psi_{\min}|$  от  $f$  для различных значений силы тяжести приведены на рисунке 15а. Здесь  $g_E$  — ускорение свободного падения на поверхности Земли. Результаты моделирования показывают, что интенсивность конвекции в жидкой фазе незначительно влияет на величину  $\Delta H$ . Во всех рассмотренных случаях скорость фронта кристаллизации  $V_{\text{ph}}$  достигает постоянного значения, равного скорости протяжки ампулы  $V_g$ , за одинаковое время (рис. 15б).

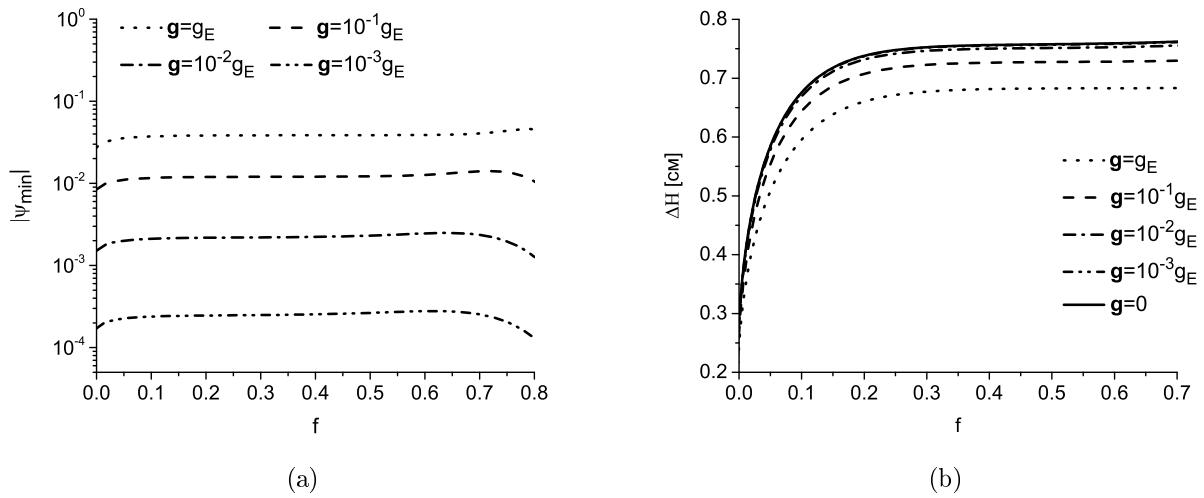


Рис. 15: (а) Зависимость  $|\Psi_{\min}|$  от  $f$  для различных значений силы тяжести.  
(б) Зависимость  $\Delta H$  от  $f$  для различных значений силы тяжести.

Функция тока, а также распределения примеси в растворе для различных значений силы тяжести на развитом этапе процесса кристаллизации приведены на рисунке 16. Зависимость значения коэффициента радиальной сегрегации  $\Delta C$  от  $f$  изображена на рисунке 17. Из-за значительной кривизны фронта кристаллизации наиболее однородным составом обладает кристалл, выращенный при  $\mathbf{g} = g_E$ , а не в диффузионном режиме [8, 9]. При этом с уменьшением силы тяжести степень неоднородности состава кристалла возрастает немонотонно — наибольшие значения  $\Delta C$  наблюдаются при  $\mathbf{g} = 0.001g_E$ . Это объясняется тем, что конвекция умеренной интенсивности лишь искривляет изолинии концентрации и не приводит к образованию хорошо перемешанной зоны постоянного состава в окрестности фронта кристаллизации (рис. 16).

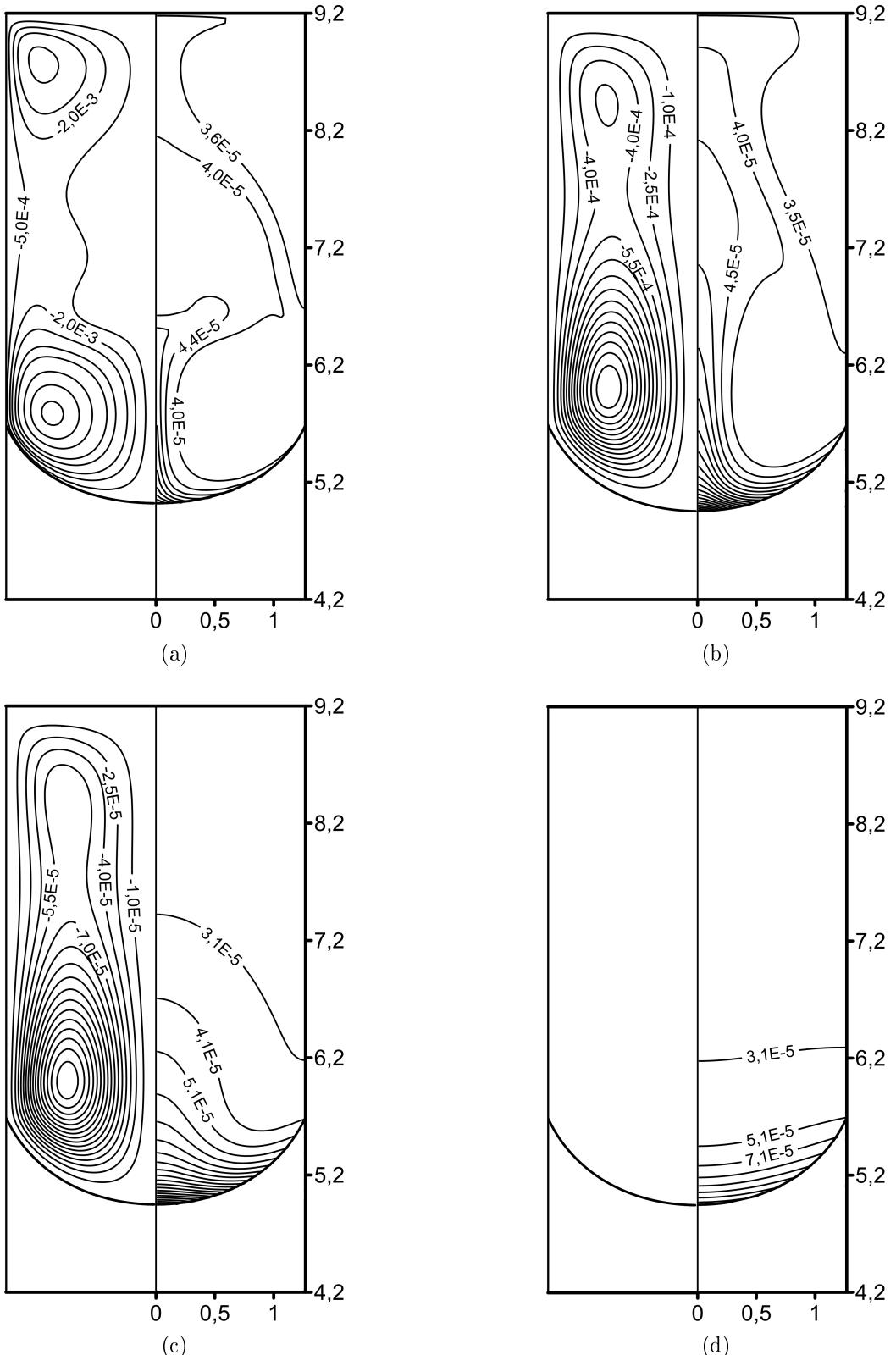


Рис. 16: Функция тока (левая половина) и содержание примеси в растворе (правая половина) для  $f = 0.2$  при различных значениях силы тяжести: (а)  $\mathbf{g} = g_E$ ; (б)  $\mathbf{g} = 10^{-2}g_E$ ; (в)  $\mathbf{g} = 10^{-3}g_E$ ; (г)  $\mathbf{g} = 0$ .

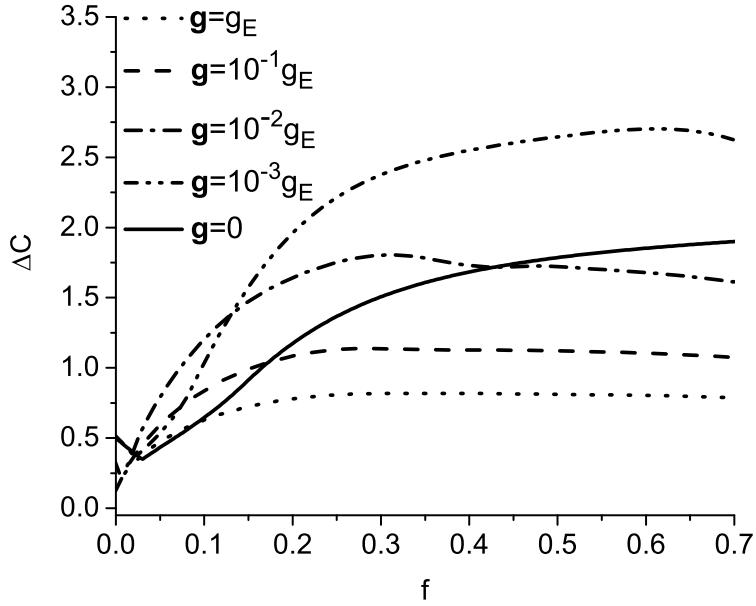


Рис. 17: Зависимость значения коэффициента радиальной сегрегации  $\Delta C$  от  $f$  для различных значений силы тяжести.

## 5.5 Влияние начального положения фронта

Пусть в начальный момент времени температура на фронте кристаллизации не совпадает с температурой плавления чистого вещества  $B$ , т.е.  $T^d(0, \mathbf{r}, Z_2) = T_0^d + \delta T$ . Определим влияние степени переохлаждения ( $\delta T < 0$ ) или перегрева ( $\delta T > 0$ ) на процесс кристаллизации.

Изменение положения фронта кристаллизации на начальном этапе процесса при  $\delta T = 0$  К приведено на рисунке 18а. Видно, что из-за перестройки теплового поля в центре ампулы происходит растворение затравки, а у боковой стенки — рост кристалла. Максимальная глубина растворения составляет 640 мкм.

Течение процесса в случае  $\delta T = -3$  К изображено на рисунке 18б. В начальный момент времени фронт кристаллизации находится в переохлажденной относительно  $T_0^d$  зоне, поэтому у стенки ампулы с достаточной высокой скоростью происходит рост кристалла. Растворение затравки в центре ростовой камеры отсутствует. В случае  $\delta T = 3$  К фронт кристаллизации находится в перегретой относительно  $T_0^d$  зоне. На начальном этапе процесса происходит растворение за-

травки, фронт кристаллизации имеет выпуклую форму (максимальная глубина растворения составляет 2000 мкм). Однако из-за понижения температуры через некоторое время растворение затравки у стенки ампулы сменяется ростом кристалла: граница раздела фаз меняет свою форму, становится вогнутой 18с.

Поступление компонента  $B$  в жидкую фазу в ходе растворения затравки незначительно влияет на состав кристалла, получаемого на развитых этапах процесса.

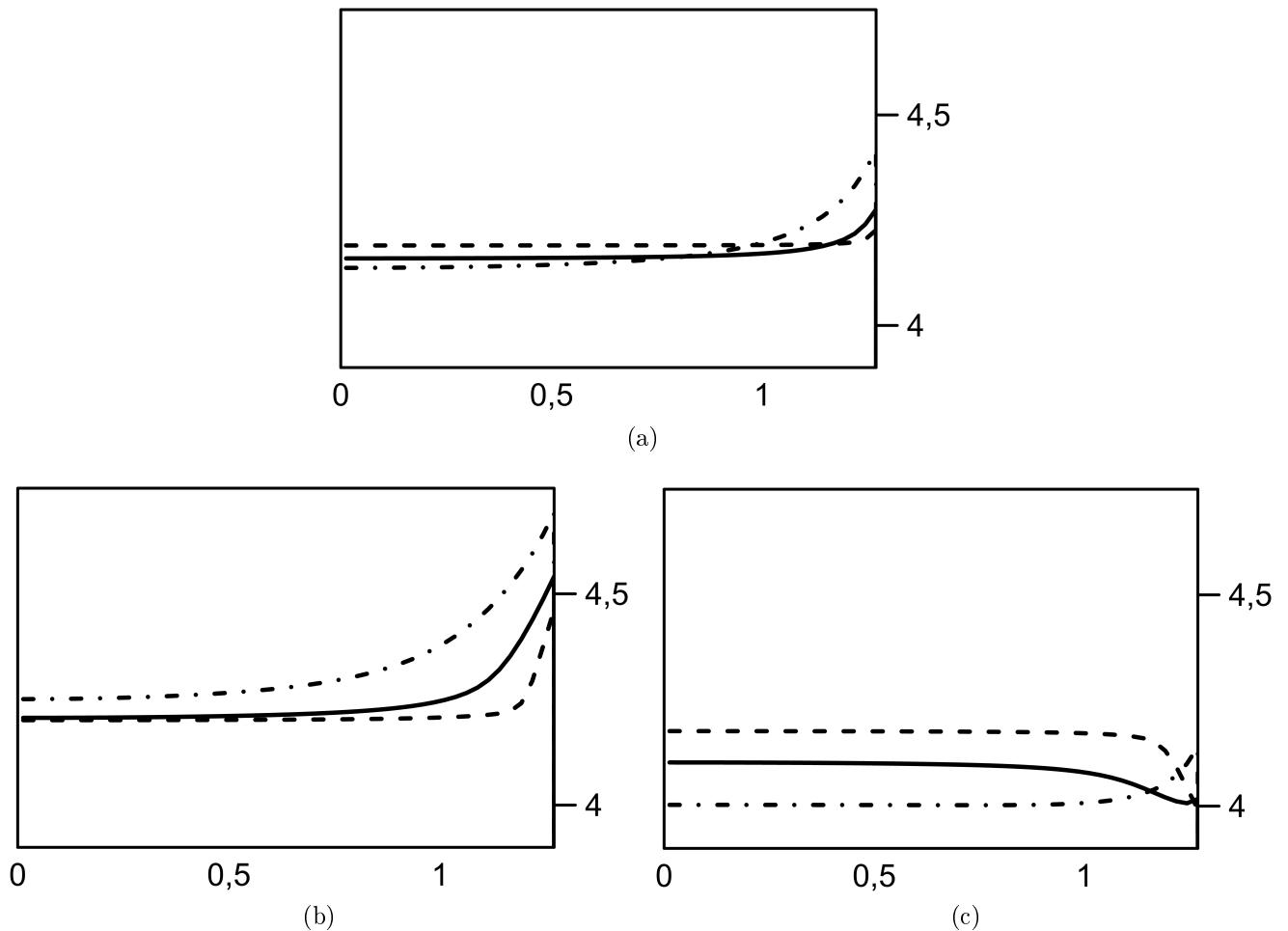


Рис. 18: Положения границы раздела фаз в моменты времени  $t = 0.1t_\nu$  (штриховая линия),  $t = 0.5t_\nu$  (сплошная линия),  $t = 1.5t_\nu$  (штрих-пунктирная линия) (a)  $\delta T = 0$  K; (b)  $\delta T = -3$  K; (c)  $\delta T = 3$  K.

## 6 Выводы

В работе представлены результаты численного параметрического исследования процесса кристаллизации чистого вещества в присутствии примеси в цилиндрической ампуле. Результаты моделирования показывают, что для уменьшения кривизны границы раздела фаз и неоднородности состава выращиваемого кристалла, необходимо увеличивать температурный градиент на боковой стенке ампулы и уменьшать скорость протяжки ампулы. При увеличении внутреннего радиуса ампулы растет неоднородность распределения примеси в кристалле. Показано, что кристаллы, выращенные при наличии в жидкой фазе конвекции умеренной интенсивности ( $\mathbf{g} = 10^{-2}g; 10^{-3}g$ ), обладают наиболее неоднородным составом. Полученные результаты согласуются с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными.

## Список литературы

1. Мажорова О.С. Разработка, исследование и применение вычислительных алгоритмов в задачах полупроводниковых технологий: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. ИПМ им. М.В. Келдыша РАН. Москва. 1999.
2. Landau H.G. Heat conduction in a melting solid // Journal of applied mathematics. 1950. Vol. 8. Pp. 81 – 94.
3. Мажорова О.С., Попов Ю.П., Щерица О.В. Консервативные разностные схемы для термо-диффузионной задачи Стефана. // Дифференциальные уравнения. 2013. Т. 49, № 7. С. 897 – 905.
4. Vinokur M. Conservation equations of gasdynamics in curvilinear coordinate system // Journal of Computational Physics. 1974. Vol. 14. Pp. 105–125.
5. Steger J. Implicit finite-difference simulation of flow about arbitrary two-dimensional geometries // AIAA. 1978. Vol. 16, no. 7. Pp. 679–686.
6. Флетчер К. Вычислительные методы в динамике жидкости. М.: Мир, 1991. т.2. 552 с.
7. Ковеня В.М. Яненко Н.Н. Методы расщепления в задачах газовой динамики. Н.: Наука, 1981.
8. Kim D., Brown R. A. Transient simulations of convection and solute segregation of GaAs growth in gradient freeze furnace // J.Crystal Growth. 1991. Vol. 109. Pp. 66–74.
9. Kim D. Dynamic analysis of transport phenomena in directional solidification of binary alloys. ScD Thesis. Massachusetts Institute of Technology. 1990.

# Содержание

<b>1 Введение</b>	<b>3</b>
<b>2 Постановка задачи</b>	<b>4</b>
<b>3 Замена переменных</b>	<b>9</b>
<b>4 Вычислительный алгоритм</b>	<b>11</b>
<b>5 Результаты расчетов</b>	<b>11</b>
5.1 Влияние скорости протяжки ампулы . . . . .	15
5.2 Влияние температурного градиента на боковой стенке ампулы . .	19
5.3 Влияние внутреннего радиуса ампулы . . . . .	22
5.4 Влияние силы тяжести . . . . .	24
5.5 Влияние начального положения фронта . . . . .	26
<b>6 Выводы</b>	<b>28</b>
<b>Список литературы</b>	<b>29</b>