

<u>ИПМ им.М.В.Келдыша РАН</u> • <u>Электронная библиотека</u> <u>Препринты ИПМ</u> • <u>Препринт № 53 за 2022 г.</u>



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

А.О. Гусев

Сравнение трех математических моделей процесса направленной кристаллизации многокомпонентного раствора

Статья доступна по лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International



Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Гусев А.О. Сравнение трех математических моделей процесса направленной кристаллизации многокомпонентного раствора // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2022. № 53. 32 с. <u>https://doi.org/10.20948/prepr-2022-53</u> <u>https://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2022-53</u>

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

А.О. Гусев

Сравнение трех математических моделей процесса направленной кристаллизации многокомпонентного раствора

Москва — 2022

Гусев А.О.

Сравнение трех математических моделей процесса направленной кристаллизации многокомпонентного раствора

В работе проведено сравнение трех математических моделей процесса направленной кристаллизации чистого вещества в присутствии примеси. Рассмотрены две одномерные модели, полученные в диффузионном приближении и в предположении о полном перемешивании раствора. Также рассмотрена двумерная математическая модель роста кристалла в цилиндрической ампуле, учитывающая движение границы раздела, конвективный и диффузионный перенос в растворе, процессы теплопроводности и диффузии в кристалле. Указаны диапазоны параметров (скорость протяжки, радиус ампулы, сила тяжести), при которых аналитические решения одномерных задач о росте кристалла в диффузионном режиме и условиях полного перемешивания применимы для изучения реальных технологических процессов.

Ключевые слова: задача Стефана; фазовый переход; метод вертикальной направленной кристаллизация; математическое моделирование

Gusev A.O.

Comparison of three mathematical models of directional crystallization

The paper provides the comparison of three mathematical models of directional crystallization. The one-dimensional models of crystal growth assuming complete mixing in the melt and no mixing in the melt are examined. The mathematical model of crystallization process in cylindrical ampoule, which accounts for crystallization interface movement, convective heat and mass transfer in the solution, diffusion heat and mass transfer in the crystal, is considered. The ranges of growth regime parameters, for which the simplified models are valid, are determined numerically.

 ${\it Key\ words:}~$ Stefan problem; phase transition; Bridgman method; mathematical modeling

1 Введение

Одним из наиболее распространенных способов получения полупроводниковых материалов является их выращивание из жидкой фазы методом вертикальной направленной кристаллизации [1,2]. В рамках данного метода ростовую камеру, содержащую затравочный кристалл и шихту определенного состава, помещают в печь. На начальном этапе процесса, за счет повышения температуры в печи, шихта и часть затравочного кристалла расплавляются. Систему некоторое время выдерживают при постоянной температуре, в результате чего формируется насыщенный раствор/расплав определенного состава. На следующей стадии температуру в печи понижают, жидкая фаза вблизи границы раздела становится пересыщенной, раствор начинает кристаллизоваться на затравку. В ходе охлаждения в жидкой фазе образуется горизонтальный температурный градиент, наличие которого способствует возникновению конвективного движения в растворе. Конвекция существенным образом влияет на характер процессов переноса в системе и в значительной степени определяет состав и свойства твердой фазы [1,2].

Одной из важных задач в области роста кристаллов является определение внешних температурных режимов, обеспечивающих возникновение в растворе течений заданной структуры. Однако экспериментальный подбор оптимальных параметров является крайне дорогостоящим и трудозатратным. Длительность эксперимента может достигать нескольких недель, при этом отсутствует возможность следить за ходом процесса, так как рост кристалла протекает в непрозрачном тигле, температура в котором составляет несколько тысяч градусов. Поэтому на протяжении более полувека математическое моделирование является важным инструментом получения знаний о физико-химических процессах, протекающих в ростовой камере [3–14].

В классической работе [4] рассмотрена одномерная модель роста кристалла в диффузионном режиме, там же получено аналитическое решение соответствующей задачи на полубесконечной прямой. Точное решение задачи о росте кристалла в условиях полного перемешивания раствора в одномерном приближении представлено в работах [3, 5]. Широкое распространение получила мо-

3

дель роста кристалла, учитывающая конвективный и диффузионный перенос в растворе (см., например [10]). Соответствующая задача рассматривается в области конечных размеров в цилиндрической системе координат, для ее решения необходимо использовать численный метод. В данной работе описанные модели применяются для изучения процесс направленной кристаллизации вещества В в присутствии примеси А. Для различных режимов выращивания проводится сопоставление результатов расчетов с точными решениями одномерных задач.

2 Постановка задачи

Рассмотрим процесс кристаллизации вещества В в присутствии примеси A из разбавленного раствора вещества A в B. Ампулу, содержащую твердую и жидкую фазы, перемещают с постоянной скоростью $V_{\rm g}$ в области с неравномерным распределением температуры по высоте. В результате этого в окрестности твердой фазы раствор становится пересыщенным и происходит рост кристалла

Распределение примеси A в твердой фазе определяется процессами переноса в растворе, законом сохранения массы для компонента A на фронте кристаллизации и фазовой диаграммой системы. Содержание примеси в жидкой фазе мало, что позволяет пренебречь зависимостью температуры фазового перехода от состава раствора. Условие фазового равновесия на границе раздела имеет вид:

$$C_{\rm ph}^{\rm cr} = k_{\rm seg} C_{\rm ph}^{\rm lq}.$$
 (1)

Здесь $C_{\rm ph}^{\rm cr}$, $C_{\rm ph}^{\rm lq}$ — концентрации примеси на фронте в твердой и жидкой фазах соответственно, $k_{\rm seg}$ — коэффициент сегрегации.

Рассмотрим модели процесса вертикальной направленной кристаллизации, учитывающие различные механизмы переноса примеси в растворе.

2.1 Математическая модель роста кристалла в диффузионном режиме

В рамках данной модели предполагается, что диффузия примеси в кристалле пренебрежимо мала и не влияет на распределение компонента A в кристалле, конвекция в растворе отсутствует, массоперенос осуществляется механизмом диффузии, фронт кристаллизации является плоским и движется с постоянной скоростью $V_{\rm g}$, равной скорости протяжки ампулы. Соответствующая задача рассматривается в работе [4] в одномерном приближении на полупрямой $[0, +\infty)$. Используется система координат $O\tilde{x}$, в которой фронт кристаллизации неподвижен и закреплен в точке $\tilde{x} = 0$. В начальный момент времени содержание примеси в растворе $C^{\rm lq}$ однородно по пространству:

$$C^{lq}(0,\tilde{x}) = C_0^{lq}, \quad \tilde{x} > 0.$$
 (2)

В системе координат, согласованной с положением границы раздела, перенос примеси в жидкой фазе определяется уравнением

$$\frac{\partial C^{\mathrm{lq}}}{\partial t} - V_{\mathrm{g}} \frac{\partial C^{\mathrm{lq}}}{\partial \tilde{x}} = D^{\mathrm{lq}} \frac{\partial^2 C^{\mathrm{lq}}}{\partial \tilde{x}^2}, \quad \tilde{x} \in (0, +\infty).$$
(3)

Здесь D^{lq} — коэффициент диффузии. Концентрация на фронте кристаллизации определяется законом сохранения массы для примеси

$$D^{\mathrm{lq}} \frac{\partial C^{\mathrm{lq}}}{\partial \tilde{x}} \Big|_{\tilde{x}=0} = V_{\mathrm{g}}(k_{\mathrm{seg}}-1) C^{\mathrm{lq}} \Big|_{\tilde{x}=0}.$$

$$\tag{4}$$

На бесконечности концентрация постоянна и равна начальной концентрации компонента A в растворе

$$C^{\mathrm{lq}}(t,\tilde{x}) = C_0^{\mathrm{lq}}, \quad \tilde{x} \to +\infty.$$
(5)

Решение задачи (2)–(5) получено в работе [4]. Показано, что распределение примеси в кристалле задается формулой

$$C^{\rm cr}(x) = k_{\rm seg} C^{\rm lq}(t,0) = \frac{C_0^{\rm lq}}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{(V_{\rm g}/D^{\rm lq})x}}{2}\right) + (2k_{\rm seg} - 1) \exp\left[-k_{\rm seg}(1 - k_{\rm seg})(V_{\rm g}/D^{\rm lq})x\right] \operatorname{erfc}\left(\frac{2k_{\rm seg} - 1}{2}\sqrt{(V_{\rm g}/D^{\rm lq})x}\right) \right], \quad (6)$$

где $x = V_{\rm g}t$ — толщина кристаллического слоя, ${\rm erf}(x)$ — функция ошибок, ${\rm erfc}(x) = 1 - {\rm erf}(x)$. Для малых значений параметра $k_{\rm seg}$ соотношение (6) преобразуется к виду

$$C^{\rm cr}(x) = C_0^{\rm lq} \left[k_{\rm seg} + (1 - k_{\rm seg})(1 - \exp[-k_{\rm seg}(V_{\rm g}/D^{\rm lq})x]) \right].$$
(7)

Распределения концентрации компонента A в твердой фазе, вычисленные по формуле (6) для различных значений коэффициенты сегрегации, приведены на рисунке 1. Во всех рассмотренных случаях содержание примеси в кристалле с течением времени стремится к стационарному значению, равному начальному содержанию компонента A в растворе. При этом с уменьшением k_{seg} время выхода на стационар увеличивается.

2.2 Математическая модель роста кристалла в условиях полного перемешивания раствора

В работах [3,5] рассматриваются режимы выращивания, в которых конвективный перенос имеет высокую интенсивность и обеспечивает полное перемешивание раствора. В этом случае жидкая фаза имеет однородный по пространству состав, изменяющийся с течением времени: $C^{lq}(t,x) = C^{lq}(t)$. Предполагается, что диффузия в твердой фазе пренебрежимо мала, фронт кристаллизации является плоским, в начальный момент времени раствор имеет толщину L и состав C_0^{lq} . Для рассматриваемого процесса из закона сохранения массы следует, что

$$d[(1-f)C^{lq}] = -C^{cr}df,$$
(8)



Рис. 1: Составы кристаллов, диффузионная модель.

где f = x/L — доля кристаллизовавшегося раствора (здесь x — толщина выросшего кристалла). С учетом условия фазового равновесия (1), уравнение (8) преобразуется к виду

$$\frac{dC^{\rm lq}}{df} = \frac{(1 - k_{\rm seg})C^{\rm lq}}{1 - f}.$$
(9)

Откуда распределение примеси в кристалле задается выражением

$$C^{\rm cr}(f) = k_{\rm seg} C_0^{\rm lq} (1-f)^{k_{\rm seg}-1}.$$
 (10)

На рисунке 2 приведены распределения концентрации компонента A в твердой фазе для различных значений коэффициента сегрегации. Из рисунка видно, что в случае $k_{\rm seg} > 1$ основная часть примеси кристаллизуется на начальном этапе процесса, а в случае $k_{\rm seg} < 1$ — на финальной стадии роста.

Для количественной характеризации степени перемешивания раствора ис-



Рис. 2: Составы кристаллов, выращенных в условиях полного перемешивания раствора.

пользуют специальный параметр — эффективный коэффициент сегрегации:

$$k_{\rm eff} = \frac{\langle C^{\rm cr} \rangle}{\langle \langle C^{\rm lq} \rangle \rangle},\tag{11}$$

здесь $< C^{\rm cr} > -$ средняя концентрация компонента **A** в твердой фазе на фронте, $<< C^{\rm lq} >> -$ средняя концентрация по объему жидкой фазы [15]. В случае полного перемешивания раствора концентрация на фронте и внутри жидкой фазы совпадают, поэтому в силу условия фазового равновесия $< C^{\rm cr} >= k_{\rm seg} < C^{\rm lq} >$ получаем, что $k_{\rm eff} = k_{\rm seg}$. Из соотношений (7), (11) следует, что на развитой стадии роста кристалла в диффузионном режиме значение эффективного коэффициента сегрегации близко к единице. В тех случаях, когда характер массопереноса в растворе определяется как механизмом диффузии, так и конвекции, имеем, что $k_{\rm seg} \leq k_{\rm eff} \leq 1$ при $k_{\rm seg} < 1$ и $1 \leq k_{\rm eff} \leq k_{\rm seg}$ при $k_{\rm seg} > 1$.

2.3 Математическая модель роста кристалла, учитывающая конвективный и диффузионный перенос в растворе

Моделирование процесса направленной кристаллизации осуществляется в цилиндрической системе координат **Orz** в осесимметричном приближении. Задача рассматривается в области Ω , состоящей из трех подобластей: жидкой фазы Ω^{l} , затравки и кристалла Ω^{cr} , ампулы Ω^{amp} (см. рис. 3). Положение подвижной границы раздела фаз описывается функцией $z_{ph} = \xi(\mathbf{t}, \mathbf{r}), 0 \leq \mathbf{r} \leq$ R_{in} . Раствор является вязкой несжимаемой жидкостью. При этом зависимость плотности жидкой фазы от температуры учитывается в рамках приближения Буссинеска–Обербека. Поля температуры, концентрации и скоростей жидкости предполагаются осесимметричными.



Рис. 3: Цилиндрическая ампула.

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 $R_{\rm in}$, временной масштаб $t_{\nu} = R_{\rm in}^2/\nu$. Безразмерная температура определяется соотношением $T = (T^{\rm d} - T_0^{\rm d})/\Delta T^{\rm d}$, где $T^{\rm d}$ – размерная температура, $T_0^{\rm d}$ — температура плавления чистого вещества B, $\Delta T^{\rm d}$ — характерный перепад температуры в ампуле. Безразмерная концентрация $C = C^{\rm d}/C_0^{\rm d}$, где $C^{\rm d}$ — концентрация примеси [моль/см³], $C_0^{\rm d}$ — начальная концентрация примеси в растворе. Теплофизические параметры системы нормируются на соответствующие значения свойств жидкой фазы (см. таблица 2). Безразмерные параметры, использующиеся в модели, приведены в таблице 3.

Таблица 1: Обозначения

Величина	$\Omega^{\rm cr}$	Ω^{lq}	Ω^{amp}
Коэффициент сегрегации	-	k_{seg}	-
Кинематическая вязкость	-	ν	-
Коэффициент температурного расширения	-	β_{T}	-
Коэффициент концентрационного расширения	-	$\beta_{ m C}$	-
Скрытая теплота плавления	λ	-	-
Плотность	$ ho^{\mathrm cr}$	$ ho^{ m lq}$	$ ho^{ m amp}$
Удельная теплоемкость	$c_{\mathrm{p}}^{\mathrm{c}r}$	$c_{\mathrm{p}}^{\mathrm{lq}}$	$C_{\rm p}^{\rm cr}$
Коэффициент теплопроводности	k^{cr}	k^{fq}	$k^{ m \dot{cr}}$
Коэффициент диффузии	D^{cr}	D^{lq}	_

Таблица 2: Безразмерные теплофизические характеристики

Величина	Обозначение	$\Omega^{\rm cr}$	Ω^{lq}	Ω^{amp}
Отношение плотностей	ρ	$ ho^{ m cr}/ ho^{ m lq}$	1	$ ho^{ m amp}/ ho^{ m lq}$
Отношение удельных теплоемкостей	c_p	$c_{\mathrm{p}}^{\mathrm{cr}}/c_{\mathrm{p}}^{\mathrm{lq}}$	1	$c_{ m p}^{ m amp}/c_{ m p}^{ m lq}$
Отношение коэф. теплопроводности	k	$k^{ m cr}/k^{ m lq}$	1	$k^{ m amp}/k^{ m lq}$
Отношение коэф. диффузии	D	$D^{\mathrm{cr}}/D^{\mathrm{lq}}$	1	-

2.3.1 Основные уравнения

Движение раствора–расплава описывается уравнениями Навье–Стокса в переменных «функция тока – завихренность». Компоненты вектора скорости **V** =

Таблица 3: Безразмерные параметры

Величина	Определение
Число Прандтля	$\Pr = \nu c_{\rm p}^{\rm lq} \rho^{\rm lq} / k^{\rm lq}$
Число Шмидта	$Sc = \nu / D^{lq}$
Число Стефана	$\mathrm{St} = \lambda \rho^{\mathrm{cr}} / (\rho^{\mathrm{lq}} c_{\mathrm{p}}^{\mathrm{lq}} \Delta T^{\mathrm{d}})$
Тепловое число Грасгофа	$\mathrm{Gr}_{\mathrm{T}} = g\beta_{\mathrm{T}}R_{\mathrm{in}}^{3}\dot{\Delta}T^{\mathrm{d}}/\nu^{2}$
Концентрационное число Грасгофа	$Gr_C = g\beta_C R_{in}^3 C_{init}^d / \nu^2$

 $(V_{\mathbf{r}}, 0, V_{\mathbf{z}})$ представлены в виде

$$V_{\mathbf{r}} = \frac{1}{\mathbf{r}} \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{z}}, \quad V_{\mathbf{z}} = -\frac{1}{\mathbf{r}} \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}},$$

где $\psi - \phi$ ункция тока.

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

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

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

Тепломассоперенос в растворе описывается следующей системой уравнений.

• Уравнение переноса завихренности:

$$\frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{t}} + \frac{1}{\mathbf{r}} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{z}} \omega \right) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}} \omega \right) \right] =$$
$$= \frac{1}{\mathbf{r}} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\frac{1}{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\mathbf{r}^{2} \omega \right) \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \left(\frac{1}{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \left(\mathbf{r}^{2} \omega \right) \right) \right] + \operatorname{Gr}_{\mathrm{T}} \frac{1}{\mathbf{r}} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}}. \tag{12}$$

Содержание примеси в растворе мало ($x^{lq} \sim 10^{-5}$), поэтому влияние распределения компонента A в жидкой фазе на интенсивность конвективного переноса не учитывается (Gr_C = 0). • Уравнение, связывающее завихренность и функцию тока:

$$-\omega = \frac{1}{\mathbf{r}} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\frac{1}{\mathbf{r}} \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}} \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \left(\frac{1}{\mathbf{r}} \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{z}} \right) \right].$$
(13)

• Уравнение конвективного теплопереноса:

$$\frac{\partial T}{\partial \mathbf{t}} + \frac{1}{\mathbf{r}} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\mathbf{r} V_{\mathbf{r}} T \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \left(\mathbf{r} V_{\mathbf{z}} T \right) \right] = \frac{1}{\Pr} \frac{1}{\mathbf{r}} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\mathbf{r} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \left(\mathbf{r} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{z}} \right) \right]. \quad (14)$$

• Уравнение конвективного массопереноса:

$$\frac{\partial C}{\partial \mathbf{t}} + \frac{1}{\mathbf{r}} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\mathbf{r} V_{\mathbf{r}} C \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \left(\mathbf{r} V_{\mathbf{z}} C \right) \right] = \frac{1}{\mathrm{Sc}} \frac{1}{\mathbf{r}} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\mathbf{r} \frac{\partial C}{\partial \mathbf{r}} \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \left(\mathbf{r} \frac{\partial C}{\partial \mathbf{z}} \right) \right]. \quad (15)$$

Перенос теплоты в ампуле и кристалле описывается уравнением

$$c_{p}\rho\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\Pr}\frac{1}{\mathbf{r}}\left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\left(k\mathbf{r}\frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}}\right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}}\left(k\mathbf{r}\frac{\partial T}{\partial \mathbf{z}}\right)\right].$$
(16)

Диффузионный массоперенос примеси в кристалле:

$$\frac{\partial C}{\partial \mathbf{t}} = \frac{1}{\mathrm{Sc}} \frac{1}{\mathbf{r}} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\mathrm{D} \mathbf{r} \frac{\partial C}{\partial \mathbf{r}} \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \left(\mathrm{D} \mathbf{r} \frac{\partial C}{\partial \mathbf{z}} \right) \right].$$
(17)

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

$$\psi = \omega_{\varphi} = 0; \quad \mathbf{k} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} = \mathbf{D} \frac{\partial C}{\partial \mathbf{r}} = 0.$$
 (18)

Граничные условия для функции тока на стенках ампулы и фронте кристаллизации:

$$\psi = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{n}} = 0.$$
(19)

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

Внутренние стенки ампулы непроницаемы для вещества.

$$D\frac{\partial C}{\partial n} = 0.$$
 (20)

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

$$\mathbf{k}\frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}}\Big|_{lq} = \mathbf{k}\frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}}\Big|_{amp}, \quad \mathbf{k}\frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}}\Big|_{cr} = \mathbf{k}\frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}}\Big|_{amp}.$$
 (21)

Температура на поверхности ампулы изменяется с течением времени по заданному закону

$$T|_{\mathbf{z}=Z_0} = T_{\text{bot}}(\mathbf{t}, \mathbf{r}), \quad T|_{\mathbf{z}=Z_4} = T_{\text{top}}(\mathbf{t}, \mathbf{r}), \quad T|_{\mathbf{r}=R_{\text{out}}} = T_{\text{wall}}(\mathbf{t}, \mathbf{z}).$$
(22)

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

$$T^{\mathrm{d}}\big|_{\mathbf{z}=\xi(\mathbf{t},\mathbf{r})} = T_0^{\mathrm{d}}.$$
(23)

Здесь $T_0^{\rm d}$ — температура плавления чистого вещества В. Концентрации примеси на границе раздела в твердой и жидкой фазах связаны условием фазового равновесия (1).

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

• Закон сохранения внутренней энергии (условие Стефана):

$$\frac{1}{\Pr} \left[\!\!\left[(\mathbf{k} \nabla T \cdot \mathbf{N}) \right]\!\!\right] = \operatorname{St} v_{\mathrm{ph}}(\mathbf{e}_{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{N}).$$
(24)

Здесь $[\![q]\!] = q^{\rm cr} - q^{\rm lq}, v_{\rm ph}$ — скорость движения границы раздела фаз, **N** — единичная нормаль к фронту кристаллизации, направленная в жидкую фазу, **e**_z — единичный вектор в направлении оси **z**.

• Закон сохранения массы для примеси:

$$\frac{1}{\mathrm{Sc}} \left[\!\!\left[(\mathrm{D}\nabla C \cdot \mathbf{N}) \right]\!\!\right] = -(C_{\mathrm{ph}}^{\mathrm{cr}} - C_{\mathrm{ph}}^{\mathrm{lq}}) v_{\mathrm{ph}}(\mathbf{e}_{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{N}).$$
(25)

Здесь $C_{\rm ph}^{\rm lq}$ и $C_{\rm ph}^{\rm cr}$ — концентрации примеси на фронте кристаллизации в твердой и жидкой фазах, [моль/см³].

2.3.2 Метод выпрямления фронта

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

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

Связь между системами координат имеет вид

$$t = \mathbf{t}, \quad r = \mathbf{r}, \quad z = (\mathbf{z} - \mathbf{Z}_{\gamma})/l^{\gamma} + \gamma, \quad \gamma = 0, 1, 2, 3,$$
 (26)

где $l^{\gamma} = \mathbf{Z}_{\gamma+1} - \mathbf{Z}_{\gamma}$ длина зоны S_γ. Якобиан преобразования $J_{\gamma} = \frac{\partial(t, r, z)}{\partial(\mathbf{t}, \mathbf{r}, \mathbf{z})} = \frac{1}{l^{\gamma}}$.



Рис. 4: Замена переменных: (a) физическая область; (b) расчетная область.

При этом

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{t}} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \mathbf{t}}, \quad \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial f}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \mathbf{r}}, \quad \frac{\partial f}{\partial \mathbf{z}} = \frac{\partial f}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \mathbf{z}}.$$
(27)

Вычисление метрических коэффициентов $\frac{\partial z}{\partial t}$, $\frac{\partial z}{\partial r}$, $\frac{\partial z}{\partial z}$ является стандартной процедурой и приведено в [16–18]. Запись задачи в новой системе координат осуществляется с помощью замены переменных в уравнениях (12)–(25). В новой системе координат в уравнениях, описывающих движение вязкой несжимаемой жидкости, а также тепломассоперенос в ампуле, твердой и жидкой фазах, по-являются нелинейные слагаемые, зависящие от неизвестной скорости фронта кристаллизации, в диссипативных членах возникают смешанные производные. Дивергентная форма уравнений (12)–(25) в преобразованной системе координат приведена в работе [19].

2.3.3 Вычислительный алгоритм

Использование метода выпрямления фронта позволяет стандартным образом ввести в расчетной области прямоугольную сетку, и с помощью метода конечных объемов построить вычислительную схему, в которой на разностном уровне выполняются соотношения, выражающие балансы массы, внутренней и кинетическое энергии. Подробное описание построения вычислительного алгоритма приведено в работе [19]. Метод решения полученной с помощью метода конечных объемов системы нелинейных алгебраических уравнений основан на расщеплении по физическим процессам [20]. 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 (14), (16), (18), (22), (23), (24) определяются распределение температуры в области и скорость движения фронта кристаллизации, затем, с помощью найденного значения скорости границы раздела, из дискретных аналогов уравнений (1), (15), (17), (18), (20), (25) вычисляется содержание примеси в кристалле и растворе.

Применим предложенный вычислительный алгоритм для исследования процессов переноса в многокомпонентной среде с фазовым переходом.

3 Результаты моделирования процесса вертикальной направленной кристаллизации

Пусть распределение температуры на боковой стенке ампулы задается следующим образом:

$$T_{\text{wall}}(t, \mathbf{z}) = \begin{cases} T_{\text{bot}}, & \mathbf{z} \in [\mathbf{Z}_0, z_{\text{g}}^{\text{bot}}(t)), \\ T_{\text{bot}} + \frac{T_{\text{top}} - T_{\text{bot}}}{L_{\text{g}}}, & \mathbf{z} \in [z_{\text{g}}^{\text{bot}}(t), z_{\text{g}}^{\text{top}}(t)] \\ T_{\text{top}}, & \mathbf{z} \in [z_{\text{g}}^{\text{top}}(t), \mathbf{Z}_4), \end{cases}$$

1

где $z_{\rm g}^{\rm top/bot}(t) = z_{\rm g}^{\rm top/bot}(0) + V_{\rm g} \cdot t$. Здесь $T_{\rm bot} = 1050$ К — температура в холодной зоне, $T_{\rm top} = 1390$ К — температура в горячей зоне, $L_{\rm g} = z_{\rm g}^{\rm top}(0) - z_{\rm g}^{\rm bot}(0) -$ длина градиентной зоны, $z_{\rm g}^{\rm bot}(0) = 4.2$ см, $z_{\rm g}^{\rm bot}(0) = 8.0$ см, скорость протяжки $V_{\rm g} = 4$ мкм/сек. Начальное распределение температуры внутри области $T^{\rm d}(0, \mathbf{r}, \mathbf{z}) = T_{\rm wall}(0, \mathbf{z})$, температура на фронте кристаллизации $T^{\rm d}(0, \mathbf{r}, \mathbf{Z}_2) = T_0^{\rm d} = 1211$ К, начальное положение границы раздела $\mathbf{Z}_2 = 6.0$ см. Содержание примеси в кристалле и растворе составляет $x^{\rm cr} = 8.7 \cdot 10^{-6}$, $x^{\rm lq} = 1 \cdot 10^{-4}$.

Геометрические параметры ростовой камеры приведены таблице 4. Значения безразмерных параметров задачи указаны в таблицах 5, 6.

	Ампу	Фазы			
Внутренний	Внешний	Толщина	Общая	Высота	Высота
радиус	радиус	торцов	высота	затравки	раствора
0.68 см	0.95 см	0.2 см	15.6 см	5.8 см	9.4 см

Таблица 4: Параметры установки

В расчетах используется равномерная в радиальном направлении сетка: число узлов внутри ампулы равно 30, внутри боковой стенки — 10. Сетка в вертикальном направлении равномерна внутри торцов ампулы (10 узлов) и сгущается к фронту кристаллизации внутри ампулы (100 узлов в каждой из фаз). Шаг по времени $\tau = 0.00125t_{\nu} \approx 0.5$ сек, $t_{\nu} = R_{\rm in}^2/\nu$.

T			n		-									
· •	9h	nune b	•	DUDDING	h_{001}	$n_{1}n_{2}n_{1}n_{2}$	DILLIV	TOT	$n_{M} \cap c$	huou	TOOVINV	TT 9 1	2.9 MOT	nod
	$a \cup$	липа о		пачспил	$0 \nabla O$	บสวทธ		1.01	שוטנ	มหอย	чсских	пa	Jawieli	סטט

$ ho^{ m cr}$	$\rho^{\rm amp}$	c_{p}^{cr}	c_{p}^{amp}	k ^{cr}	k ^{amp}	D	$k_{ m seg}$
1	0.42	1.08	5.43	0.46	0.59	$2.4\cdot10^{-5}$	0.087

Таблица 6: Значения безразмерных параметров

Pr	Sc	St	Gr_{T}
0.0064	6.2	1.16	$3.1 \cdot 10^{6}$

3.1 Тепломассоперенос в жидкой фазе

На начальном этапе процесса тепловое поле в ампуле перестраивается, происходит растворение затравки, фронт кристаллизации искривляется, становится вогнутым в твердую фазу. Однако перемещение ампулы в печи приводит к тому, что при $t \approx 2t_{\nu}$ начальное растворение сменяется ростом кристалла (максимальное растворение наблюдается в центре ампулы, его глубина составляет примерно 1.3 мм). Распределение температуры на развитой стадии роста приведено на рисунке 5. На протяжении всего процесса в области присутствуют холодная и горячая зоны, разделенные температурным градиентом.

Расчеты показывают, что скорость границы раздела выходит на постоянный уровень, равный $V_{\rm g}$, приблизительно за $5t_{\nu}$. Число Стефана у рассматриваемого соединения невелико (St ~ 1), поэтому выделение теплоты на межфазной границе не приводит к существенному искривлению фронта кристаллизации.

В окрестности межфазной границы, а также в области взаимодействия горячей и градиентной зон образуется горизонтальный температурный градиент, способствующий возникновению конвективного движения в растворе. Структура течения и распределение примеси в жидкой фазе в различные моменты времени приведены на рисунке 6. На протяжении всего процесса течение состоит из пары тороидальных валов, вращающихся в противоположных направлениях. В растворе образуются две зоны, содержание примеси в которых практически постоянно, разделенные тонким диффузионным слоем. Расчеты показывают,



Рис. 5: Распределение температуры в области в различные моменты времени: (a) $t = 200t_{\nu}$ (b) $t = 300t_{\nu}$; (c) $t = 400t_{\nu}$. (Жирная кривая — фронт кристаллизации)

что для рассмотренного режима выращивания эффективный коэффициент сегрегации $k_{\text{eff}} = 0.12$, при этом истинное значение $k_{\text{seg}} = 0.087$. Таким образом, несмотря на сложную структуру течения, рост кристалла происходит в условиях, близких к условиям полного перемешивания.



Рис. 6: Функция тока (левая половина) и содержание примеси в растворе (правая половина) в различные моменты времени: (a) $t = 200t_{\nu}$; (b) $t = 300t_{\nu}$; (c) $t = 400t_{\nu}$.

3.2 Влияние силы тяжести

Определим влияние силы тяжести на характер переноса примеси в растворе. На рисунке 7 приведены распределения функции тока, а также состав раствора на развитом этапе процесса при $t = 200t_{\nu}$ для различных значений *g*.



Рис. 7: Функция тока (левая половина) и содержание примеси в растворе (правая половина) при $t = 200t_{\nu}$ для различных значений g: (a) g = 0; (b) $g = 0.01g_{\text{Earth}}$; (c) $g = 0.1g_{\text{Earth}}$; (d) $g = g_{\text{Earth}}$.

В таблице 7 для различных значений силы тяжести приведены средние по времени значения эффективного коэффициента сегрегации. С уменьшением интенсивности конвективного переноса $k_{\rm eff}$ увеличивается, что согласуется с теоретическими представлениями [15].

Таблица 7: Средние по времени значения $k_{\rm eff}$ при различных значениях g

g	0	$0.01g_{\rm Earth}$	$0.1g_{\rm Earth}$	g_{Earth}
$k_{\rm eff}$	0.39	0.22	0.13	0.12

Проведем сравнение результатов расчетов с рассмотренными в разделах 2.1 и 2.2 точными решениями (7), (10). На рисунке 8 для различных значений *g* приведены зависимости средней концентрации примеси в кристалле от доли кристаллизовавшегося раствора.



Рис. 8: Зависимость безразмерной средней концентрации компонента A от доли кристаллизовавшегося раствора f (Здесь решение Smith определяется формулой (7), решение Scheil задается соотношением (10)).

В случае $g = g_{\text{Earth}}; 0.1 g_{\text{Earth}}$ эффективный коэффициент сегрегации $k_{\text{eff}} \approx k_{\text{seg}}$, и полученное в расчетах распределение примеси близко к решению (10) задачи о росте кристалла в условиях полного перемещивания жидкой фазы. При g = 0результаты расчетов согласуются с решением (7) задачи о росте кристалла в диффузионном режиме. В случае $g = 0.01g_{\text{Earth}}$ на распределение концентрации в растворе существенным образом влияет как механизм диффузии, так и конвекции (рисунок 7b); график распределения примеси занимает промежуточное положение между кривыми (7) и (10).

Формулы (7) и (10) позволяют предсказывать распределение состава лишь по высоте кристалла. На рисунке 9 для различных значений *g* приведено содержание компонента А в объеме твердой фазы. Для количественной оценки



Рис. 9: Состав кристалла при $t = 200t_{\nu}$ для различных значений g: (a) g = 0; (b) $g = 0.01g_{\text{Earth}}$; (c) $g = 0.1g_{\text{Earth}}$; (d) $g = g_{\text{Earth}}$;

степени неоднородности распределения примеси по радиусу используется коэффициент радиальной сегрегации:

$$\Delta C = (\max C_{\rm ph}^{\rm cr} - \min C_{\rm ph}^{\rm cr}) / < C^{\rm cr} > .$$
(28)

Из формулы (28) следует, что ΔC мал, в случае когда кристалл имеет практически однородный по радиусу состав. Значения ΔC , полученные в ходе расчетов, приведены в таблице 8.

Таблица 8: Средние по времени значения ΔC при различных значениях g

g	0	$0.01g_{\rm Earth}$	$0.1g_{\rm Earth}$	$g_{\rm Earth}$
ΔC	0.17	0.41	0.30	0.24

Из таблицы видно, что наибольшая неоднородность наблюдается при $g = 0.01g_{\text{Earth}}$: конвекция умеренной интенсивности не приводит к образованию хорошо перемешанной области постоянного состава, а лишь искривляет изолинии концентрации в окрестности фронта кристаллизации.

3.3 Влияние скорости протяжки ампулы

В таблице 9 для различных скоростей протяжки ампулы V_g приведены значения эффективного коэффициента сегрегации. Расчеты, показывают, что с увеличением скорости протяжки $k_{\rm eff}$ растет, а значит — нарушаются условия полного перемешивания раствора, распределение примеси в жидкой фазе становится неоднородным. Из рисунка 10 видно, что при протяжке ампулы с высокой

Таблица 9: Средние по времени значения $k_{\rm eff}$ при различных значениях gи скоростях протяжки ампулы V_g

	g = 0	$g = 0.01g_{\text{Earth}}$	$g = 0.1g_{\text{Earth}}$	$g = g_{\text{Earth}}$
$V_{ m g}=1$ мкм/сек	0.2	0.13	0.1	0.09
$V_{ m g}=4$ мкм/сек	0.39	0.22	0.13	0.12
$V_{ m g}=16$ мкм/сек	0.74	0.55	0.23	0.18
$V_{ m g}=64$ мкм/сек	0.91	0.84	0.59	0.37

скоростью существенную роль начинает играть диффузионный массоперенос в растворе: распределения концентрации, полученные при $g = g_{\text{Earth}}$; $0.1g_{\text{Earth}}$ значительно отклоняются от кривой (10). При малых значениях g кристаллизация протекает в режиме близком к диффузионному — в соответствии с теоретическими данными (см. рисунок 1), на развитой стадии процесса концентрация примеси в кристалле становится постоянной и равной C_0^{lq} .



Рис. 10: Зависимость безразмерной средней концентрации компонента A от доли кристаллизовавшегося раствора f: (a) $V_{\rm g} = 16$ мкм/c; (b) $V_{\rm g} = 64$ мкм/c.

Зависимость средней концентрации от доли кристаллизовавшегося раствора для случая, когда скорость протяжки мала ($V_{\rm g} = 1 \, {\rm mkm/c}$), приведены на рисунке 11. Расчеты показывают, что в земных условиях распределение концентрации описывается кривой (10). Однако в случае g = 0 профиль концентрации, полученный в расчетах, существенно отличается от точного решения (7). Данное несоответствие обусловлено следующим обстоятельством. Формула (7) справедлива лишь в том случае, когда на протяжении всего процесса концентрация на верхней границе жидкой фазы является постоянной. На рисунке 12 приведены распределения примеси по высоте жидкой фазы в различные моменты времени. Расчеты показывают, что в случае $V_{\rm g} = 4 \, {\rm mkm/c}$ в окрестности фронта кристаллизации образуется узкий диффузионный слой (рисунок 12а). Уменьшение скорости протяжки приводит к увеличению длительности процесса, диффузионный слой в жидкой фазе проникает на большую глубину (рисунок 12b), на развитом этапе процесса концентрация на верхней границе раствора изменяется, и условия, в рамках которых получено решение (7), нарушаются.



Рис. 11: Зависимость безразмерной средней концентрации компонента A от доли кристаллизовавшегося раствора $f, V_{\rm g} = 1$ мкм/с.



Рис. 12: Концентрация компонента A в растворе: (a) $V_{\rm g} = 4$ мкм/c; (b) $V_{\rm g} = 1$ мкм/c.

Значения радиального коэффициента сегрегации для рассмотренных режимов выращивания приведены в таблице 10. Расчеты показывают, что с увеличением скорости протяжки неоднорость в распределении примеси также растет.

Таблица 10: Средние по времени значения
 ΔC при различных значениях gи скоростях протяжки ампул
ы V_g

	g = 0	$g = 0.01g_{\text{Earth}}$	$g = 0.1g_{\text{Earth}}$	$g = g_{\text{Earth}}$
$V_{ m g}=1$ мкм/сек	0.04	0.10	0.07	0.06
$V_{ m g}=4$ мкм/сек	0.17	0.41	0.30	0.24
$V_{ m g}=16$ мкм/сек	0.67	1.8	1.35	1.05
$V_{ m g}=64$ мкм/сек	1.55	4.61	7.1	6.52

3.4 Влияние радиуса ампулы

Увеличение радиуса ампулы приводит к тому, что интенсивность конвективного переноса в растворе также увеличивается: рост кристалла происходит в условиях, близких к условиям полного перемешивания, даже при малых значения g. Расчеты показывают, что при наличии конвекции во всех рассмотренных случаях распределение компонента A по высоте твердой фазы приближенно описывается формулой (10) (рисунок 13). Значения ΔC для различных радиусов ампулы приведены в таблице 11.

Таблица 11: Средние по времени значения
 ΔC при различных значениях gи радиусах ампул
ы $R_{\rm in}$

	g = 0	$g = 0.01g_{\text{Earth}}$	$g = 0.1g_{\text{Earth}}$	$g = g_{\mathrm{Earth}}$
$R_{\rm in} = 0.68~{ m cm}$	0.17	0.41	0.30	0.24
$R_{\rm in} = 2.72$ см	0.62	0.99	0.71	0.5
$R_{\rm in} = 5.44$ см	0.85	1.43	1.02	0.75



Рис. 13: Зависимость безразмерной средней концентрации компонента A от доли кристаллизовавшегося раствора f: (a) $R_{\rm in} = 2.72$ см; (b) $R_{\rm in} = 5.44$ см.

4 Выводы

Проведено численное исследование процесса получения чистого вещества в присутствии примеси методом вертикальной направленной кристаллизации. Указаны диапазоны параметров (скорость протяжки, радиус ампулы, сила тяжести), при которых аналитические решения одномерных задач о росте кристалла в диффузионном режиме и условиях полного перемешивания, применимы для изучения реальных технологических процессов.

Показано, что при протяжке ампулы с высокой скоростью ($V_{\rm g} \sim 60 \, {\rm mkm/c}$), в условиях пониженной гравитации ($g < 0.01 g_{\rm Earth}$) на развитой стадии процесса аналитическое решение, полученное в диффузионном приближении, с достаточной точностью описывает распределение примеси в твердой фазе.

В случае роста кристалла в условиях близких к земным ($g \approx g_{\text{Earth}}$), при умеренных скоростях протяжки ($V_{\text{g}} < 4 \text{ мкм/c}$) распределение примеси по высоте твердой фазы, которое определяется аналитическим решением, полученным в приближении полного перемешивания раствора, менее чем на 10 процентов отличается от результатов двумерных расчетов. При этом численное моделирование процессов конвективного и диффузионного тепломассопереноса показывает, что в растворе сосуществуют две области однородного состава, разделенные тонким диффузионным слоем. Такая структура течения не укладывается в рамки модели полного перемешивания.

Список литературы

- Dost S., Lent B. Single crystal growth of semiconductors from metallic solutions. Elsevier, 2007. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52232-0.X5000-7.
- 2. Багдасаров Х.С., Горяинов Л.А. Тепло- и массоперенос при выращивании монокристаллов направленной кристаллизацией. М.: Физматлит, 2008. 224 с.
- Scheil V. Bemerkungen zur Schichtkristallbildung // Z. Metallkd. 1942. Vol. 34. Pp. 70-72. https://doi.org/10.1515/ijmr-1942-340303.
- Smith V.G., Tiller W.A., Rutter J.W. A mathematical analysis of solute redistribution during solidification // Canadian journal of physics. 1955. Vol. 33. Pp. 723-745. https://doi.org/10.1139/p55-089 .
- Pfann W.G. Principles of zone melting // Journal of metals. 1952. Vol. 4. Pp. 747-753. https://doi.org/10.1007/BF03398137.
- Small M.B., Ghez R. Growth and dissolution kinetics of ternary alloys of ternary III-V heterostructures formed by liquid phase epitaxy. II. Comparisons between thermodynamic and kinetic models // Journal of Applied physics. 1980. Vol. 51, no. 3. Pp. 1589-1592. https://doi.org/10.1063/1.327813.
- Бакирова О.И. Численное моделирование процесса зонной плавки на основе решения задачи о фазовом переходе в бинарной системе. // Математическое моделирование. Получение металлов и полупроводниковых структур. Москва: Наука, 1986. С. 142–158.
- Ettouney H.M., Brown R.A. Finite element methods for steady solidification problems // Journal of computational Physics. 1983. Vol. 49. Pp. 118 – 150. https://doi.org/10.1016/0021-9991(83)90117-1.

- Забелина М.П., Фрязинов И.В. Сеточный метод решения задачи Стефана для бинарной системы // Дифференциальные уравнения. 1987. Vol. 23, no. 7. Pp. 1188 – 1197.
- Мюллер Г. Выращивание кристаллов из расплава : Конвекция и неоднородности. М. : Мир, 1991. 149 с.
- 11. Denisov I.A., Mazhorova O.S., Popov Y.P., Smirnova N.A. Numerical modeling for convection in growth/dissolution of solid solution Cd_{1-x}Hg_xTe by liquid-phase epitaxy // J. Crystal Growth. 2004. Vol. 269. Pp. 284-291. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.05.085.
- Sekhon M., Lent B., Dost S. Numerical study of liquid phase diffusion growth of SiGe subjected to accelerated crucible rotation // J. Crystal Growth. 2016. Vol. 438. Pp. 90-98. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.12.043.
- Peterson J., Derby J. An axial temperature profile curvature criterion for the engineering of convex crystal growth interfaces in Bridgman systems // J. Crystal Growth. 2017. Vol. 468. Pp. 899-904. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.09.064.
- 14. Stelian C., Calestani D., Velazquez M. Numerical and experimental investigation of CdZnTe growth by the boron oxide encapsulated vertical Bridgman method // Int. J. Heat Mass Transf. 2021. Vol. 176. Pp. 121490. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121490.
- Burton J.A., Prim R.C., Slichter W.P. The distribution of solute in crystal growth from melt. Part I. Theoretical // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21. Pp. 1987– 1991. https://doi.org/10.1063/1.1698728.
- 16. Vinokur M. Conservation equations of gasdynamics in curvilinear coordinate system // Journal of Computational Physics. 1974. Vol. 14. Pp. 105-125. https://doi.org/10.1016/0021-9991(74)90008-4.
- 17. Steger J. Implicit finite-difference simulation of flow about arbitrary two-

dimensional geometries // AIAA. 1978. Vol. 16, no. 7. Pp. 679-686. https://doi.org/10.2514/3.7377.

- Флетчер К. Вычислительные методы в динамике жидкости. Москва: Мир, 1991. т.2. 552 с.
- 19. Gusev A.O., Shcheritsa O.V., Mazhorova O.S. Conservative finite volume strategy for investigation of solution crystal growth techniques // Computers & fluids. 2020. Vol. 202. Pp. 104501. https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2020.104501.
- 20. Ковеня В.М. Яненко Н.Н. Методы расщепления в задачах газовой динамики. Н.: Наука, 1981.

Содержание

1	Вве	дение	3	
2	Постановка задачи		4	
	2.1	Математическая модель роста кристалла		
		в диффузионном режиме	5	
	2.2	Математическая модель роста кристалла в условиях полного пе-		
		ремешивания раствора	6	
	2.3	Математическая модель роста кристалла,		
		учитывающая конвективный и диффузионный		
		перенос в растворе	9	
		2.3.1 Основные уравнения	10	
		2.3.2 Метод выпрямления фронта	14	
		2.3.3 Вычислительный алгоритм	15	
3	Результаты моделирования процесса			
	вер	гикальной направленной кристаллизации	17	
	3.1	Тепломассоперенос в жидкой фазе	18	
	3.2	Влияние силы тяжести	21	
	3.3	Влияние скорости протяжки ампулы	24	
	3.4	Влияние радиуса ампулы	27	
4	Вы	воды	28	
\mathbf{C}_{1}	Список литературы			