



Ученые записки

**ВОПРОСЫ ТЕОРИИ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

II

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР
Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки
Вычислительный центр

Ученые записки
Латвийского государственного университета
имени Петра Стучки
том 237

ВОПРОСЫ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

II

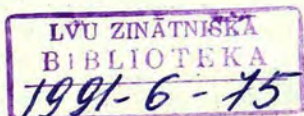
Латвийский государственный университет
Рига 1975

Тематика сборника представляет собой развитие работ, помещенных в сборнике "Вопросы теории кристаллизации, I". В сборнике помещены работы, посвященные как фундаментальным вопросам исследования механизма роста кристаллов, так и прикладным аспектам выращивания кристаллов. Большое внимание в сборнике уделено разработке и обоснованию численных методов решения теплофизических задач и задач термоупругости, связанных с изучением затвердевания слитков. Первые четыре работы сборника посвящены вопросам выяснения механизма роста кристаллов, а именно, вопросам локального структурообразования и стабильности фронта кристаллизации, исследованию структуры кристалла путем математического моделирования на ЭВМ.

Тематика сборника заинтересует широкий круг физиков, математиков и технологов, занимающихся вопросами теории кристаллизации, проблемами слитка и улучшения качества металла.

© Латвийский государственный университет, 1975

В 20402-II2y I42-75
М 8I2(II)-75



4, 11, 26

2000 24710

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ
РАСПЛАВОВ

Т.А. Черепанова

Большое значение для усовершенствования технологии выращивания монокристаллов имеет получение соотношений на технологические параметры системы, при которых кристалл растет бездефектным образом. Целая серия теоретических работ была посвящена изучению морфологической устойчивости границы раздела фаз [1] - [2]. Однако во всех этих работах авторами по существу были определены критические значения скоростей роста, при которых система становится абсолютно неустойчивой, то есть найден порог области с максимально развитой дендритной структурой. В то же время за формирование локальных неоднородностей (дислокационной, полосчатой, ячеистой структур) несет ответственность достаточно широкая критическая область квазиустойчивых состояний системы. В настоящей работе дано детальное рассмотрение кинетики флуктуационных процессов в этой области, обусловленных внутренними физическими свойствами системы. Определены условия, при которых возможно появление слоистой и ячеистой структур, появление ячеисто-дендритного режима роста. Получены оценки для характерных размеров этих структур. Проведено качественное сравнение с экспериментом.

I. Постановка задачи

Рассмотрим кинетику локально равновесных тепловых флуктуаций плоской границы раздела фаз кристалл-двухкомпонентный раствор, обусловленных флуктуациями ишей тем-

пературы, концентрации жидкой фазы, а также флуктуациями кинетического коэффициента, определяющего скорость роста кристалла. Для этого представим параметры состояния системы в виде суммы флуктуационных и регулярных частей:

$$T = \langle T \rangle + \tilde{T}; \quad \langle \tilde{T} \rangle = 0;$$

$$c_L = \langle c_L \rangle + \tilde{c}_L; \quad \langle \tilde{c}_L \rangle = 0;$$

$$c_S = \langle c_S \rangle + \tilde{c}_S; \quad \langle \tilde{c}_S \rangle = 0.$$

Здесь $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по ансамблю, величины с индексами „S“, „L“ относятся соответственно к твердой и жидкой фазам. Производная от функции положения границы раздела фаз $\xi(x, y, t)$ по времени определяет скорость движения фронта кристаллизации

$$\frac{\partial \xi(x, y, t)}{\partial t} = V + \frac{\partial \tilde{\xi}(x, y, t)}{\partial t}; \quad \left\langle \frac{\partial \xi(x, y, t)}{\partial t} \right\rangle = V.$$

Выберем систему координат, движущуюся вдоль оси z со скоростью V так, чтобы положение $\langle \xi(x, y, t) \rangle$ соответствовало $z = 0$. В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением длинноволновых частей флуктуаций, поскольку они определяют формирование локальных неоднородностей структуры растущего кристалла. В соответствии с этим для описания эволюции параметров состояния системы используем обычные феноменологические уравнения:

$$\frac{\partial T_S}{\partial t} = V \frac{\partial T_S}{\partial z} + \chi_S \Delta T_S - \frac{1}{c_S'} \operatorname{div} \vec{q}_{S,T}^{\text{out}}; \quad (\text{I.1})$$

$$\frac{\partial T_L}{\partial t} = V \frac{\partial T_L}{\partial z} + \chi_L \Delta T_L - \frac{1}{c_L'} \operatorname{div} \vec{q}_{L,T}^{\text{out}}; \quad (\text{I.2})$$

$$\frac{\partial c_L}{\partial t} = V \frac{\partial c_L}{\partial z} + D \Delta c_L - \text{div } \vec{q}_{L,c}^{\text{out}} \quad (I.3)$$

в правые части которых введены фиктивные случайные сторонние силы, обеспечивающие уровень локально равновесных тепловых флуктуаций в системе. Характеристики ансамбля случайных сил определяются флуктуационно-диссипативной теоремой [3]:

$$\begin{aligned} & \langle q_{T,(i)}^{\text{out}}(x, y, z, t) q_{T,(j)}^{\text{out}}(x', y', z', t') \rangle = \\ & = 2k_B \langle T \rangle^2 \kappa \delta(x-x') \delta(y-y') \delta(z-z') \delta(t-t') \delta_{ij}; \end{aligned} \quad (I.4)$$

$$\begin{aligned} & \langle q_{c,(i)}^{\text{out}}(x, y, z, t) q_{c,(j)}^{\text{out}}(x', y', z', t') \rangle = \\ & = \frac{2k_B \langle T \rangle}{\rho^2} \gamma \delta(x-x') \delta(y-y') \delta(z-z') \delta(t-t') \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (I.5)$$

В твердой фазе $\kappa = \kappa_s$; в жидкой фазе $\kappa = \kappa_L$; на границе раздела фаз $\kappa = 2 \kappa_s \kappa_L / (\kappa_s + \kappa_L)$. При изотропной кинетике роста условия на границе раздела фаз принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} & T_s(x, y, z, t) \Big|_{z=\xi} = T_L(x, y, z, t) \Big|_{z=\xi} \quad (I.6) \\ & \frac{\partial \xi(x, y, t)}{\partial t} = \frac{\kappa_s}{\rho q} \frac{\partial T_s(x, y, z, t)}{\partial z} \Big|_{z=\xi} - \frac{\kappa_L}{\rho q} \frac{\partial T_L(x, y, z, t)}{\partial z} \Big|_{z=\xi} = \\ & = k [T_{\text{eq}}(x, y, z, t) \Big|_{z=\xi} - T_L(x, y, z, t) \Big|_{z=\xi}] + \Gamma k(x, y, t) + \\ & + \frac{k \langle T_{\text{eq}}(x, y, z, t) \rangle \Big|_{z=\xi}}{\rho q} \cdot F_{\xi}^{\text{out}}(x, y, t), \end{aligned} \quad (I.7)$$

$$D \frac{\partial c(x, y, z, t)}{\partial n} \Big|_{z=\xi} = - (1-m) c_L(x, y, z, t) \Big|_{z=\xi} \cdot \frac{\partial \xi(x, y, t)}{\partial t} \quad (I.8)$$

здесь $\Gamma = \frac{\sigma k \langle T_{eq}(x, y, z, t) \rangle \Big|_{z=\xi}}{\rho q} \cdot \frac{\partial}{\partial n}$ - производная вдоль положительного направления нормали к границе раздела фаз, $\kappa(x, y, t)$ - кривизна границы раздела в данной ее точке (x, y) в момент времени t , T_{eq} - равновесная температура перехода, определяемая уравнениями линий ликвидуса и солидуса:

$$T_{eq}(x, y, z, t) \Big|_{z=\xi} = T_0 - n c_L(x, y, z, t) \Big|_{z=\xi} = T_0 - n' c_S(x, y, z, t) \Big|_{z=\xi} \quad (I.9)$$

$F_{\xi}^{out}(x, y, t)$ - сторонняя случайная сила, моделирующая локально равновесные флуктуации кинетического коэффициента:

$$\langle F_{\xi}^{out}(x, y, t) F_{\xi}^{out}(x', y', t') \rangle = \frac{2\kappa_0 \rho q}{k} \delta(x-x') \delta(y-y') \delta(t-t') \quad (I.10)$$

Рассмотрим случай очистки материала при кристаллизации: $m < 1$. Выделяя в уравнениях (I.1)-(I.3), граничных условиях (I.6)-(I.9) флуктуационные части и переходя затем по x, y, t в $\kappa_x, \kappa_y, \omega$ - Фурье-представление, имеем:

$$\frac{d^2 \tilde{T}_s(\kappa, \omega, z)}{dz^2} + \frac{v}{\chi_s} \cdot \frac{d \tilde{T}_s(\kappa, \omega, z)}{dz} + \left(\frac{i\omega}{\chi_s} - \kappa^2 \right) \tilde{T}_s(\kappa, \omega, z) = \frac{1}{c_s' \chi_s} (\text{div } \vec{q}_s^{out})_{\kappa, \omega, z} \quad (I.11)$$

$$\frac{d^2 \tilde{T}_L(\kappa, \omega, z)}{dz^2} + \frac{V}{\chi_L} \frac{d \tilde{T}_L(\kappa, \omega, z)}{dz} + \left(\frac{i\omega}{\chi_L} - \kappa^2 \right) \tilde{T}_L(\kappa, \omega, z) =$$

$$= \frac{1}{c_L \chi_L} (\operatorname{div} \vec{q}_L^{\text{out}})_{\kappa, \omega, z};$$

(I.12)

$$\frac{d^2 \tilde{c}_L(\kappa, \omega, z)}{dz^2} + \frac{V}{D} \frac{d \tilde{c}_L(\kappa, \omega, z)}{dz} + \left(\frac{i\omega}{D} - \kappa^2 \right) \tilde{c}_L(\kappa, \omega, z) =$$

$$= \frac{1}{D} (\operatorname{div} \vec{q}_{L,c}^{\text{out}})_{\kappa, \omega, z}.$$

(I.13)

Здесь $\kappa = \sqrt{\kappa_x^2 + \kappa_y^2}$, $(\operatorname{div} \vec{q}_L^{\text{out}})_{\kappa, \omega, z}$ — κ - ω -компонента дивергенции сторонней случайной силы. В случае малых флуктуационных отклонений границы раздела фаз граничные условия примут вид:

$$\tilde{T}_S(\kappa, \omega, z) \Big|_{z=0} = \tilde{T}_L(\kappa, \omega, z) \Big|_{z=0} + (G_L - G_S) \Big|_{z=0} \cdot \tilde{\xi}(\kappa, \omega);$$

(I.14)

$$\alpha_S \frac{d \tilde{T}_S(\kappa, \omega, z)}{dz} \Big|_{z=0} - \alpha_L \frac{d \tilde{T}_L(\kappa, \omega, z)}{dz} \Big|_{z=0} =$$

(I.15)

$$= k \frac{(-i\omega \rho q - \alpha_S G'_S - \alpha_L G'_L)}{(i\omega - \Gamma \kappa^2 - k G_L - k n G_D)} \left[\tilde{T}_L(\kappa, \omega, z) \Big|_{z=0} + n \tilde{c}_L(\kappa, \omega, z) \Big|_{z=0} - \frac{T}{\rho q} F_{\frac{1}{2}}^{\text{out}}(\kappa, \omega) \right];$$

$$\tilde{\xi}(\kappa, \omega) = k \frac{\tilde{T}_L(\kappa, \omega, z) \Big|_{z=0} + n \tilde{c}_L(\kappa, \omega, z) \Big|_{z=0} - \frac{T}{\rho q} F_{\frac{1}{2}}^{\text{out}}(\kappa, \omega)}{i\omega - \Gamma \kappa^2 - k G_L - k n G_D};$$

(I.16)

$$\left. \frac{d\tilde{C}_L(\kappa, \omega, z)}{dz} \right|_{z=0} + \frac{V(1-m)}{D} \cdot \tilde{C}_L(\kappa, \omega, z) \Big|_{z=0} =$$

$$= \left[i\omega \frac{(1-m)\langle c \rangle}{D} \Big|_{z=0} - \frac{V(1-m)}{D} G'_n - G'_D \right] \cdot \tilde{\xi}(\kappa, \omega); \quad (I.17)$$

$$\tilde{T}_s(\kappa, \omega, z) \Big|_{z \rightarrow -\infty} = 0; \quad (I.18)$$

$$\tilde{T}_L(\kappa, \omega, z) \Big|_{z=\delta_1} = 0; \quad (I.19)$$

$$\tilde{C}_L(\kappa, \omega, z) \Big|_{z=\delta_2} = 0. \quad (I.20)$$

При этом для учета влияния гидродинамического перемешивания расплава задаются толщины теплового и концентрационного пограничных слоев δ_1 и δ_2 соответственно*). В дальнейшем в расчетах будем полагать δ_1, δ_2 достаточно большими (много большими характерных флуктуационных размеров), что соответствует с хорошей точностью условиям:

$$\tilde{T}_L(\kappa, \omega, z) \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0; \quad (I.21)$$

$$\tilde{C}_L(\kappa, \omega, z) \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0. \quad (I.22)$$

*) (I.19); (I.20) справедливы, если частота изменений полей температур и концентрации в ядре расплава, вызванных перемешиванием, много меньше характерных флуктуационных частот в пограничном слое.

2. Описание тепловых флуктуаций границы раздела фаз кристалл-расплав

Уравнения (I.11)-(I.13) вместе с граничными условиями (I.14)-(I.18), (I.21), (I.22) составляют замкнутую систему для определения флуктуационной зависимости \tilde{T}_s , \tilde{T}_L , \tilde{c}_L и $\tilde{\xi}$ от сторонних источников. Решение (I.11)-(I.13), удовлетворяющее (I.21), (I.22) будем искать в виде:

$$\tilde{T}_s(\kappa, \omega, z) = \frac{u_s(\kappa, \omega, z)}{\partial \varepsilon_s} \int_0^z \frac{u_2^s(\kappa, \omega, \eta) \cdot (\text{div } \vec{q}_s^{\text{out}})_{\kappa, \omega, \eta} d\eta}{W_s(\kappa, \omega, \eta)} + \frac{u_2^s(\kappa, \omega, z)}{\partial \varepsilon_s} \int_{-\infty}^z \frac{u_1^s(\kappa, \omega, \eta) \cdot (\text{div } \vec{q}_s^{\text{out}})_{\kappa, \omega, \eta} d\eta}{W_s(\kappa, \omega, \eta)} + A_s(\kappa, \omega, z) u_1^s(\kappa, \omega, z); \quad (2.1)$$

$$\tilde{T}_L(\kappa, \omega, z) = \frac{u_2^L(\kappa, \omega, z)}{\partial \varepsilon_L} \int_0^z \frac{u_1^L(\kappa, \omega, \eta) \cdot (\text{div } \vec{q}_L^{\text{out}})_{\kappa, \omega, \eta} d\eta}{W_L(\kappa, \omega, \eta)} + \quad (2.2)$$

$$+ \frac{u_1^L(\kappa, \omega, z)}{\partial \varepsilon_L} \int_z^{\infty} \frac{u_2^L(\kappa, \omega, \eta) \cdot (\text{div } \vec{q}_L^{\text{out}})_{\kappa, \omega, \eta} d\eta}{W_L(\kappa, \omega, \eta)} + A_L(\kappa, \omega, z) u_2^L(\kappa, \omega, z);$$

$$\tilde{c}_L^D(\kappa, \omega, z) = \frac{u_2^D(\kappa, \omega, z)}{D} \int_0^z \frac{u_1^D(\kappa, \omega, \eta) \cdot (\text{div } \vec{q}_D^{\text{out}})_{\kappa, \omega, \eta} d\eta}{W_D(\kappa, \omega, \eta)} +$$

$$+ \frac{u_1^D(\kappa, \omega, z)}{D} \int_z^{\infty} \frac{u_2^D(\kappa, \omega, \eta) \cdot (\text{div } \vec{q}_D^{\text{out}})_{\kappa, \omega, \eta} d\eta}{W_D(\kappa, \omega, \eta)} + A_D(\kappa, \omega, z) u_2^D(\kappa, \omega, z). \quad (2.3)$$

$$\text{Здесь } W(\kappa, \omega, \eta) = u_1(\kappa, \omega, \eta) \frac{du_2(\kappa, \omega, \eta)}{d\eta} - u_2(\kappa, \omega, \eta) \frac{du_1(\kappa, \omega, \eta)}{d\eta},$$

$$u_1(\kappa, \omega, z) = \exp[(\beta - \alpha)z], \quad u_2(\kappa, \omega, z) = \exp[-(\beta + \alpha)z],$$

$$\beta_S = \sqrt{\left(\frac{V}{2\chi_S}\right)^2 + \kappa^2 - \frac{i\omega}{\chi_S}}, \quad \beta_L = \sqrt{\left(\frac{V}{2\chi_L}\right)^2 + \kappa^2 - \frac{i\omega}{\chi_L}},$$

$$\beta_D = \sqrt{\left(\frac{V}{2D}\right)^2 + \kappa^2 - \frac{i\omega}{D}}, \quad \alpha_S = \frac{V}{2\chi_S}, \quad \alpha_L = \frac{V}{2\chi_L}, \quad \alpha_D = \frac{V}{2D}.$$

Произвольные константы A_S, A_L, A_D определим из граничных условий (I.14)-(I.17). В результате громоздких, но несложных выкладок получаем:

$$A_i = \sum_j \varphi_j^i(\kappa, \omega) \cdot J^j(\kappa, \omega) \cdot \Psi^{-1}(\kappa, \omega),$$

где i, j означают индексы „L“, „S“, „D“, „ξ“.

$$J^S(\kappa, \omega) = \int_{-\infty}^0 u_1^S(\kappa, \omega, \eta) (\operatorname{div} \vec{q}_S^{\text{out}})_{\kappa, \omega, \eta} d\eta;$$

$$J^L(\kappa, \omega) = \int_0^{\infty} u_2^L(\kappa, \omega, \eta) (\operatorname{div} \vec{q}_L^{\text{out}})_{\kappa, \omega, \eta} d\eta;$$

$$J^D(\kappa, \omega) = \int_0^{\infty} u_2^D(\kappa, \omega, \eta) (\operatorname{div} \vec{q}_D^{\text{out}})_{\kappa, \omega, \eta} d\eta;$$

$$J^k(\kappa, \omega) = F_{\xi}^{\text{out}}(\kappa, \omega);$$

$$\begin{aligned} \varphi_s^s(\kappa, \omega) = & \left[\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D} \right] \cdot \frac{1}{2\alpha_s \beta_s} \left[\alpha_L (\beta_L + \alpha_L) \cdot (i\omega - \Gamma \kappa^2 - \right. \\ & - kG_L - knG_D) - \alpha_s (\beta_s + \alpha_s) (i\omega - \Gamma \kappa^2 - kG_s - knG_D) - \\ & \left. - k(-i\omega pq - \alpha_s G'_s + \alpha_L G'_L) \right] + \frac{kn}{2\alpha_s \beta_s} \left[\alpha_L (\beta_L + \alpha_L) - \right. \\ & \left. - \alpha_s (\beta_s + \alpha_s) \right] \left[i\omega \frac{(1-m)c}{D} - \frac{V(1-m)}{D} G_D - G'_D \right]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_L^s(\kappa, \omega) = & - \left[\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D} \right] \left[i\omega - \Gamma \kappa^2 - kG_s - knG_D \right] - \\ & - kn \left[i\omega \frac{(1-m)c}{D} - \frac{V(1-m)}{D} G_D - G'_D \right]. \end{aligned}$$

$$\varphi_D^s(\kappa, \omega) = - \frac{n}{D} \left[\alpha_L (\beta_L + \alpha_L) k(G_L - G_s) + k(-i\omega pq - \alpha_s G'_s + \alpha_L G'_L) \right];$$

$$\varphi_{\xi}^s(\kappa, \omega) = \frac{DT}{n pq} \left[\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D} \right] \varphi_D^s(\kappa, \omega);$$

$$\begin{aligned} \varphi_s^L(\kappa, \omega) = & - \left[\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D} \right] \left[i\omega - \Gamma \kappa^2 - kG_L - knG_D \right] - \\ & - kn \left[i\omega \frac{(1-m)c}{D} - \frac{V(1-m)}{D} G_D - G'_D \right]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_L^L(\kappa, \omega) = & \frac{1}{2\alpha_L \beta_L} \left[\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D} \right] \left[\alpha_s (\beta_s - \alpha_s) \cdot (i\omega - \Gamma \kappa^2 - \right. \\ & - kG_s - knG_D) - \alpha_L (\beta_L - \alpha_L) \cdot (i\omega - \Gamma \kappa^2 - kG_L - knG_D) - \\ & \left. - k(-i\omega pq - \alpha_s G'_s + \alpha_L G'_L) \right] + \frac{kn}{2\alpha_L \beta_L} \left[\alpha_s (\beta_s - \alpha_s) - \right. \end{aligned}$$

$$-\alpha_L(\beta_L - \alpha_L) \left[i\omega \frac{(1-m)c}{D} - \frac{V(1-m)}{D} G_D - G_D' \right];$$

$$\varphi_D^L(\kappa, \omega) = \frac{n}{D} \left[\alpha_S(\beta_S - \alpha_S) k(G_L - G_S) - k(-i\omega pq - \alpha_S G_S' + \alpha_L G_L') \right];$$

$$\varphi_S^L(\kappa, \omega) = \frac{DT}{n\rho q} \left[\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D} \right] \varphi_D^L(\kappa, \omega);$$

$$\varphi_S^D(\kappa, \omega) = \varphi_L^D(\kappa, \omega) = -k \left[i\omega \frac{(1-m)c}{D} - \frac{V(1-m)}{D} - G_D' \right];$$

$$\varphi_D^D(\kappa, \omega) = \frac{k n}{2D\beta_D} \left[i\omega \frac{(1-m)c}{D} - \frac{V(1-m)}{D} - G_D' \right] \left[\alpha_L(\beta_L + \alpha_L) + \right.$$

$$\left. + \alpha_S(\beta_S - \alpha_S) \right] - \frac{\beta_D - \alpha_D + \frac{V(1-m)}{D}}{2D\beta_T} \left[\alpha_L(\beta_L + \alpha_L)(i\omega - \Gamma\kappa^2 - kG_L - knG_D) + \right.$$

$$\left. + \alpha_S(\beta_S - \alpha_S)(i\omega - \Gamma\kappa^2 - kG_S - knG_D) - k(-i\omega pq - \alpha_S G_S' - \alpha_L G_L') \right];$$

$$\varphi_S^D(\kappa, \omega) = \frac{kT}{\rho q} \left[i\omega \frac{(1-m)c}{D} - \frac{V(1-m)}{D} - G_D' \right] \left[\alpha_L(\beta_L + \alpha_L) + \alpha_S(\beta_S - \alpha_S) \right];$$

$$\psi(\kappa, \omega) = \left[\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D} \right] \left[\alpha_L(\beta_L + \alpha_L) \cdot (i\omega - \Gamma\kappa^2 - kG_L - \right.$$

$$\left. - knG_D) + \alpha_S(\beta_S - \alpha_S)(i\omega - \Gamma\kappa^2 - kG_S - knG_D) - \right.$$

$$\left. - k(-i\omega pq - \alpha_S G_S' + \alpha_L G_L') \right] + kn \left[\alpha_L(\beta_L + \alpha_L) + \right.$$

$$\left. + \alpha_S(\beta_S - \alpha_S) \right] \left[i\omega \frac{(1-m)c}{D} - \frac{V(1-m)}{D} G_D - G_D' \right]. \quad (2.4)$$

Используя найденные решения и граничные условия (I.14)-(I.17), найдем выражение для флуктуационной составляющей положения границы раздела фаз $\tilde{\xi}(\kappa, \omega)$:

$$\begin{aligned} \tilde{\xi}(\kappa, \omega) = & -k \left[\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D} \right] \left\{ \int_0^{\infty} u_2^L(\kappa, \omega, \eta) (\text{div } \vec{q}_L^{\text{out}})_{\kappa, \omega, \eta} d\eta + \right. \\ & + \int_{-\infty}^0 u_1^S(\kappa, \omega, \eta) (\text{div } \vec{q}_S^{\text{out}})_{\kappa, \omega, \eta} d\eta + \frac{T}{\rho g} \left[\alpha_L (\beta_L + \alpha_L) + \right. \\ & + \alpha_S (\beta_S - \alpha_S) \left. \right] F_{\xi}^{\text{out}}(\kappa, \omega) \cdot \Psi^{-1}(\kappa, \omega) - \frac{k n}{D} \left[\alpha_L (\beta_L + \alpha_L) + \right. \\ & + \alpha_S (\beta_S - \alpha_S) \left. \right] \Psi^{-1}(\kappa, \omega) \int_0^{\infty} u_2^D(\kappa, \omega, \eta) (\text{div } \vec{q}_D^{\text{out}})_{\kappa, \omega, \eta} d\eta. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Можно показать, что для разумных технологических параметров системы флуктуационные процессы на границе раздела фаз в основном определяются областью частот и длин волн, в которой

$$\omega \ll \lambda \left[\kappa^2 + \left(\frac{V}{2\chi} \right)^2 \right], \quad D \left[\kappa^2 + \left(\frac{V}{2D} \right)^2 \right], \quad (2.6)$$

$$\kappa \gg \frac{V}{2\chi}.$$

Ограничимся в дальнейшем рассмотрением этой области спектра. Это существенно упрощает дальнейшие оценки, однако не носит принципиального характера, и все результаты могут быть проанализированы, исходя из точных выражений. С учетом (I.4), (I.5) и (2.5), (2.6) спектральная плотность локально равновесных флуктуаций границы раздела фаз

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{\xi}^2 \rangle_{\kappa, \omega} = & \left\{ \frac{4\kappa_B T^2 k}{\rho q} \left[\frac{(\alpha_s + \alpha_L)^2}{2} \kappa + \right. \right. \\
 & + k \rho q \frac{2\alpha_s \alpha_L}{\alpha_s + \alpha_L} \left. \right] \left[\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D} \right]^2 \cdot |\kappa| + \\
 & \left. + \frac{\kappa_B T \gamma k^2 n^2}{D^2 \rho^2} (\alpha_s + \alpha_L)^2 \cdot \frac{\kappa^4}{\beta_D + \alpha_D} \right\} |\Psi(\kappa, \omega)|^{-2}.
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

Характерное флуктуационное время определяется как обратное расстояние полюса $\langle \tilde{\xi}^2 \rangle_{\kappa, \omega}$ от вещественной оси ω :

$$\begin{aligned}
 t_f = \frac{1}{\omega_f} = & - \frac{n G_D}{V} \cdot \frac{\kappa}{\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D}} \cdot \left[1 - \right. \\
 & - \frac{V \rho q \left(1 + \frac{\alpha_L + \alpha_s}{k \rho q} \kappa \right) \left(\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D} \right)}{n G_D \cdot \kappa (\alpha_s + \alpha_L)} \left. \right] \left[\frac{\Gamma}{k} \kappa^3 + \left(\frac{\alpha_L G_L + \alpha_s G_s}{\alpha_L + \alpha_s} + n G_D \right) \kappa + \right. \\
 & \left. + \frac{\alpha_s (G'_s - \alpha_s G_s) - \alpha_L (G'_L - \alpha_L G_L)}{\alpha_L + \alpha_s} + n \kappa \frac{V(1-m)}{D} \frac{G_D + G'_D}{\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D}} \right]^{-1}.
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Из (2.7) для Фурье-компоненты автокорреляционной функции

$$\langle \tilde{\xi}^2 \rangle_{\kappa} = \frac{1}{2\pi} \int \langle \tilde{\xi}^2 \rangle_{\kappa, \omega} d\omega$$

получаем:

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{\xi}^2 \rangle_{\kappa} = & \left\{ \frac{2\kappa_B T \cdot V}{n |G_D| (\alpha_s + \alpha_L)^2} \left[\frac{2\alpha_s \alpha_L}{\alpha_s + \alpha_L} + \frac{(\alpha_L + \alpha_s)^2}{2 k \rho q} \right] \left[\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D} \right]^2 + \right. \\
 & + \frac{\kappa_B T \gamma \cdot V}{2 D^2 \rho^2 |G_D|} \cdot \frac{\kappa^4}{\beta_D + \alpha_D} \cdot \left[1 - \frac{V D \left(1 + \frac{\alpha_L + \alpha_s}{k \rho q} \kappa \right) \left[\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D} \right]}{k n G_D \cdot \kappa} \right]^{-1} \left[\beta_D + \right. \\
 & \left. + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D} \right]^{-1} \left[\frac{\Gamma}{k} \kappa^3 + \left(\frac{\alpha_L G_L + \alpha_s G_s}{\alpha_L + \alpha_s} + n G_D \right) \cdot \kappa + \right.
 \end{aligned}$$

$$+ \frac{\alpha_s(G'_s - \alpha_s G_s) - \alpha_L(G'_L - \alpha_L G_L)}{\alpha_L + \alpha_s} +$$

$$+ n \kappa \left[\frac{\frac{V(1-m)}{D} G_D + G'_D}{\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D}} \right]^{-1} \quad (2.9)$$

Для установившегося процесса

$$G'_s = -\frac{V}{\chi_s} G_s, \quad G'_L = -\frac{V}{\chi_L} G_L, \quad G'_D = -\frac{V}{D} G_D.$$

Полагая в (2.9) $\alpha_s = \alpha_L = \alpha$, $\frac{2\alpha\kappa}{k\rho\eta} \ll 1$, $\frac{VD[\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D}]}{knG_D \cdot \kappa} \ll 1$, $\chi_s = \chi_L$,
вместо (2.9) имеем:

$$\langle \tilde{\xi}(x, y, t) \tilde{\xi}(x', y', t') \rangle = \frac{1}{(2\pi)^2} \int e^{i\vec{k}(\vec{z} - \vec{z}')} \langle \tilde{\xi}^2 \rangle_{\vec{k}} d\vec{k} =$$

$$= \int \left\{ \frac{\kappa_0 T^2 V}{n |G_D| \alpha} \left[\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D} \right]^2 + \frac{\kappa_0 T \eta n V}{D^2 \rho^2 |G_D|} \cdot \frac{\kappa^3}{\beta_D + \alpha_D} \right\} \left[\beta_D + \right.$$

$$\left. + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D} \right]^{-1} \left[\frac{2\Gamma}{k} \kappa^3 + (G'_L + G'_s + 2nG_D) \kappa + \frac{\rho\eta V^2}{2\alpha\chi} + \right.$$

$$\left. + 2nm \cdot \frac{V |G_D|}{D} \cdot \frac{\kappa}{\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D}} \right]^{-1} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^2} e^{i\vec{k}(\vec{z} - \vec{z}')} \quad (2.10)$$

нули дисперсионного уравнения

$$\frac{2\Gamma}{k} \kappa_c^3 (G_L + G_S + 2n G_D) \kappa_c + \frac{\rho q V^2}{2 \alpha \chi} + 2nm \frac{V |G_D|}{D} \cdot \frac{\kappa_c}{\beta_D^c + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D}} = 0, \quad (2.II)$$

лежащие в первом секторе комплексной плоскости волновых чисел κ_c , дают полный набор характерных флуктуационных размеров для интересующей нас области частот и длин волн. Пренебрегая в (2.II) последним членом, получим решение в виде:

$$\text{Im } \kappa_c = \left\{ \frac{3}{4} \left(\frac{k \rho q V^2}{8 \Gamma \alpha \chi} \right)^{2/3} \left[\sqrt[3]{1 + \frac{[G_L + G_S + 2n G_D]^3}{6 \Gamma \left(\frac{k \rho q V^2}{8 \Gamma \alpha \chi} \right)^{2/3}}} + 1 - \sqrt[3]{1 + \frac{[G_L + G_S + 2n G_D]^3}{6 \Gamma \left(\frac{k \rho q V^2}{8 \Gamma \alpha \chi} \right)^{2/3}}} - 1 \right]^2 + \frac{k}{2 \Gamma} (G_L + G_S + 2n G_D) \right\}^{1/2}$$

$$\text{Re } \kappa_c = \left[\frac{1}{3} (\text{Im } \kappa_c)^2 - \frac{k}{6 \Gamma} (G_S + G_L + 2n G_D) \right]^{1/2}. \quad (2.I2)$$

В соответствии с (2.I0) $\tau_c = (\text{Im } \kappa_c)^{-1}$ есть характерный масштаб экспоненциального обрезания корреляционной функции, $2\pi(\text{Re } \kappa_c)^{-1}$ - характерный размер пространственно-периодической части функции распределения.

Вид зависимости (2.12) от скорости кристаллизации, а следовательно, и от концентрационного переохлаждения перед фронтом определяется величиной параметра

$$\gamma = \frac{k}{6\Gamma} [G_s + G_L + 2nG_D] \left(\frac{8\Gamma \alpha \lambda}{k \rho q V^2} \right)^{1/2}. \quad (2.13)$$

В области малых V , где $\gamma \gg 1$, $G_s + G_L + 2nG_D > 0$,

$$\text{Im } \kappa_c \sim \left[\frac{k}{2\Gamma} (G_s + G_L + 2nG_D) \right]^{1/2}; \quad (2.14)$$

$$\text{Re } \kappa_c < 2\pi \text{Im } \kappa_c.$$

Неоднородность границы раздела фаз проявляется в этом случае в виде случайным образом появляющихся и рассасывающихся бугорков твердой фазы линейного размера τ_c , хаотически расположенных на растущей грани кристалла.

Время жизни флуктуационного образования можно оценить из (2.8):

$$t_c \sim \frac{\frac{\rho q}{\alpha} \left[\sqrt{\kappa_c^2 + \left(\frac{V}{2D} \right)^2} - \frac{V(1-2m)}{2D} \right] - \frac{2nG_D}{V} \kappa_c}{\kappa_c \left[\frac{2\Gamma}{k} \kappa_c^2 + 2nG_D + G_s + G_L \right] \left[\sqrt{\kappa_c^2 + \left(\frac{V}{2D} \right)^2} - \frac{V(1-2m)}{2D} \right]}. \quad (2.15)$$

Увеличение скорости роста приводит к уменьшению $\text{Im } \kappa_c$ (росту $\text{Re } \kappa_c$), что соответствует укрупнению бугорков. При

$$\text{Im } \kappa_c \sim \frac{1}{2\pi} \text{Re } \kappa_c \quad (2.16)$$

они приобретают форму ячеек, которые с дальнейшим ростом переохлаждения ($\gamma \rightarrow -1$, $\text{Im } \kappa_c < \frac{1}{2\pi} \text{Re } \kappa_c$) распадаются на правильные ячейки размером

$$l \approx 2\pi(\text{Re } \kappa_c)^{-1} \sim 2\pi \left(\frac{k\rho q V^2}{8\Gamma \kappa \chi} \right)^{-1/3}. \quad (2.17)$$

При этом τ_c ($\tau_c > l$) определяет характерный размер нескоррелированных областей с правильной ячеистой структурой. Из (2.8), (2.12) можно получить вид зависимости τ_c и τ_c от γ :

$$t_c \sim \frac{k}{6\Gamma} \left[\frac{\rho q}{\kappa} - \frac{2\pi D G_D}{m V^2} \left(\frac{k\rho q V^2}{8\Gamma \kappa \chi} \right)^{1/3} \right] \left(\frac{k\rho q V^2}{8\Gamma \kappa \chi} \right)^{-1} \cdot \tau^{-1}; \quad (2.18)$$

$$\tau_c \sim \left(\frac{k\rho q V^2}{8\Gamma \kappa \chi} \right)^{-1/3} \cdot \tau^{-1/2}, \quad (2.19)$$

где $\tau = \gamma + 1$. При $\tau \rightarrow 0$ время жизни t_c кластеров с упорядоченной ячеистой структурой и их размер τ_c анга-мально растут, что приводит к потере устойчивости межфазной границы. Отметим, что поведение корреляционных характеристик (2.18), (2.19) в критической области малому τ аналогично поведению таковых при фазовых переходах II рода.

3. Оценки для корреляционных функций.

Обсуждение результатов

Рассмотрим зависимость $\langle \tilde{\xi}^2 \rangle$ от τ при $\tau \rightarrow 0$. Используя приведенные выше оценки (2.17), (2.19) для κ_c , представим автокорреляционную функцию $\langle \tilde{\xi}^2 \rangle$ в виде:

$$\langle \tilde{\xi}^2 \rangle \approx \frac{k}{12\pi\Gamma} \cdot \left\{ \frac{k_0 T^2 V}{n|G_D|\rho c} \left[\sqrt{k_*^2 + \left(\frac{V}{2D}\right)^2} - \frac{V(1-2m)}{2D} \right] + \frac{k_0 T \gamma n V}{D^2 \rho^2 |G_D|} \cdot \frac{k_*^3}{\left[\sqrt{k_*^2 + \left(\frac{V}{2D}\right)^2} - \frac{V(1-2m)}{2D} \right] \left[\sqrt{k_*^2 + \left(\frac{V}{2D}\right)^2} + \frac{V}{2D} \right]} \right\} \times \int_0^\infty \frac{dk}{(k - k_*)^2 + k_*^2 \tau} \quad (3.1)$$

Здесь $k_* = \left(\frac{k_0 \rho \gamma V^2}{8\Gamma \rho c \chi} \right)^{1/3}$. Из (3.1) получаем:

$$\langle \tilde{\xi}^2 \rangle = \frac{\pi A}{k_*} \cdot \tau^{-1/2}, \quad (3.2)$$

где A - коэффициент перед интегралом в (3.1).

Таким образом уменьшение τ приводит к увеличению не только размеров кластеров τ_c , но и средне-квадратичной ширины межфазной границы. Физически это соответствует тому, что с ростом скорости кристаллизации вершины ячеек все дальше выступают в расплав, приводя при достаточно большой величине $\langle \tilde{\xi}^2 \rangle$ к ячеисто-дендритному режиму роста. Отметим, что все полученные в работе результаты справедливы для малых искажений плоской поверхности раздела:

$$k_*^2 \langle \tilde{\xi}^2 \rangle \ll 1. \quad (3.3)$$

Для ряда материалов приведенные оценки (3.2) применимы практически вплоть до критической точки $\tau = 0$. Так, полагая для алюминия

$$\rho \sim 2,41 \text{ г/см}^3; \alpha \sim 3,6 \cdot 10^6 \text{ эрг/см.сек.град.}; \chi \sim 10^{-1} \text{ см}^2/\text{сек};$$

$$c_0 \sim 10^{-5}; n \sim 10^3 \text{ град.}; m \sim 4 \cdot 10^{-2}; q \sim 2 \cdot 10^{10} \text{ эрг/г.}; T \sim 10^3 \text{ К.}^{\circ}$$

$$D \sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек.}; \Gamma/k \sim 10^4 \text{ см.град.}; \frac{\gamma}{\rho} = \frac{D}{k_0 T}; |G_D| = \frac{c_0(1-m)}{m} \frac{V}{D}, \text{ получим:}$$

$$\kappa_*^2 \langle \tilde{\xi}^2 \rangle \sim \frac{10^{-12} \cdot \kappa_*}{\tau^{1/2}} \left[1 + \frac{10^6 \cdot V}{\kappa_*^5} \frac{\text{сек}}{\text{см}^6} \right].$$

Полученная зависимость структуры межфазной границы от скорости кристаллизации качественно подтверждается рядом экспериментальных работ [4] - [6], в которых было проведено детальное изучение перехода гладкой поверхности раздела в ячеистую.

Приведем теперь выражения для корреляционных функций концентрации жидкой фазы $\langle \tilde{c}^2(z, t) \rangle|_{z=\xi}$ и температуры $\langle \tilde{T}_L^2(0, t) \rangle$. Используя (2.2), (2.3), (1.4), (1.5), (1.10), нетрудно показать, что в длинноволновой низкочастотной части спектра

$$\langle \tilde{c}^2(z, t) \rangle|_{z=\xi} \sim |G_D|^2 \langle \tilde{\xi}^2 \rangle; \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \langle \tilde{T}_L^2(0, t) \rangle \sim & \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \left\{ \frac{\kappa_b T^2 V}{n |G_D| \alpha} \left[\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D} \right]^2 (G_L - G_S)^2 + \right. \\ & \left. + \frac{\kappa_b T \rho V}{D^2 \rho^2 |G_D|} \cdot \frac{\kappa^3 \left[\frac{\Gamma}{k} \kappa^2 + G_L + n G_D \right]^2}{\beta_D + \alpha_D} \right\} \cdot \left[\beta_D + \alpha_D - \frac{V(1-m)}{D} \right]^{-1} \cdot \left[\frac{2\Gamma}{k} \kappa^3 + \right. \\ & \left. + (G_L + G_S + 2G_D) \kappa + \frac{\rho q V}{2 \alpha \chi} \right]^{-1} \cdot \kappa d\kappa. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Аномальное возрастание флуктуационного времени t_f при $\tau \rightarrow 0$ обуславливает не только дестабилизацию межфазной границы, но также во многом определяет процесс локального структурообразования слитка.

Тепловые флуктуации границы раздела фаз приводят к неоднородности распределения примеси в расплаве. В случае

$$t_c < \frac{a}{v},$$

соответствующем малым скоростям роста, такие флуктуационные неоднородности за время прохождения грани на одно межплоскостное расстояние успевают рассосаться, и твердая фаза остается по составу изотропной. Наоборот, при больших скоростях, определяемых условиями (2.18), (2.19), флуктуационное распределение примеси перед фронтом вмораживается в твердую фазу, приводя к появлению слоев примеси в кристалле, параллельных направлению роста. Характерный размер вдоль полос

$$h_n \sim 2vt_c, \quad (3.6)$$

характерное расстояние между ними соответствует размеру ячейки ℓ . В области технологических скоростей (2.14), (2.16)

$$h_n \leq (\gamma m k_c)^{-1}, \quad (3.7)$$

характерные размеры неоднородности распределения примеси в твердой фазе в направлении роста $\sim h_n$, в плоскости растущей грани $\sim (\gamma m k_c)^{-1}$. Среднеквадратичные колебания примеси в твердой фазе соот-

ласно (3.4)

$$\frac{\sqrt{\langle \tilde{c}_s^2 \rangle}}{\langle c_s \rangle} \sim \frac{1-m}{m} \cdot \frac{V}{D} \sqrt{\langle \tilde{\xi}^2 \rangle} \quad (3.8)$$

Для кремния при скорости кристаллизации $\sim 3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{см}}{\text{сек}}$, $G_s + G_L = 120 \frac{\text{град}}{\text{см}}$ имеем $h_{11} \sim 20 \text{ мкм}$, $\sqrt{\langle \tilde{c}_s^2 \rangle} \cdot \langle c_s \rangle^{-1} \sim 1\%$. При этом флуктуации температуры (3.5) у фронта кристаллизации пренебрежимо малы.

Флуктуации параметров состояния системы могут быть обусловлены не только внутренними свойствами системы, но и случайными воздействиями, связанными с техникой проведения эксперимента. Общность подхода, развитого в работе, позволяет надеяться на справедливость полученных результатов практически для любых случайных сил.

Обозначения

T - температура; c_0 - концентрация примеси у плоской границы раздела фаз; κ - коэффициент теплопроводности; χ - коэффициент температуропроводности; D - коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе; c'_s, c'_L - удельные теплоемкости соответственно жидкой и твердой фаз; ρ - обратный удельный объем на 1 частицу; γ - кинетический коэффициент диффузии; q - скрытая теплота на одну частицу; m - коэффициент распределения; n, n' - наклон соответственно линий ликвидуса и солидуса; k - кинетический коэффициент, определяющий нормальный закон роста: $\langle V \rangle = k \Delta T$; G_s, G_L - градиенты температуры, G_D - градиент концентрации примеси на плоском фронте кристаллизации; σ - коэффициент поверхностного натяжения; α - межплоскостное расстояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mullins W.W., Sekerka R.F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy. - "J.Appl.Phys.", 1964, vol.35, p.444.
2. Sekerka R.F. - "J.Crystal Growth", 1968, vol.3.4, p.71.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, М., "Наука", 1964.
4. Walton D., Tiller W.A., Rutter J.W., Winegerd W.C. Instability of a smooth solid-liquid interface during solidification. - "J.Metals", 1955, vol.7, p.1023.
5. Rutter J.W., Chalmers B. A prismatic substructure formed during solidification of metals. - "Canad. J.Phys.", 1953, vol.31, p.15.
6. Tiller W.A., Rutter J.W. The effect of growth conditions upon the solidification of a binary alloy. - "Canad.J.Phys.", 1956, vol.34, p.96.

К ВОПРОСУ О НЕОДНОРОДНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГИРУЮЩЕЙ
ПРИМЕСИ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИИ И
АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ ИЗ РАСПЛАВА

М.А.Филиппов, Т.А.Черепанова, В.А.Смирнов, Л.Н.Титюник

Полосчатая неоднородность обнаруживается в ионных кристаллах, металлах и полупроводниках, выращиваемых как по методу Чохральского, так и в процессах бестигельной зонной плавки, направленной кристаллизации и зонного выравнивания.

Наиболее детально исследованы монокристаллы, выращенные по методу Чохральского [1-5]. Расстояние между полосами роста в зависимости от условий выращивания меняется в пределах 1-1000 мкм. В ряде случаев удается зафиксировать несколько систем полос роста в одном кристалле с разными расстояниями между ними [5]. Близкая по характеру неоднородность наблюдается и в монокристаллах, полученных методами горизонтальной направленной кристаллизации и бестигельной зонной плавки [6,7].

Слоистая неоднородность монокристаллов приводит к широким вариациям электрофизических свойств по длине слитка. Так, количественные исследования периодической неоднородности в легированных монокристаллах арсенида галлия по величинам концентраций носителей тока [2,8], оптическому пропусканию [9], катодолуминесценции [10] и фотолюминесценции [11] в пределах разрешающей способности использованных методов показали, что слоистая неоднородность в распределении примесей приводит к аналогичным изменениям рассмотренных электрофизических свойств. Слоистое распределение примесей в монокристаллах германия и кремния вызывает изменение удельного сопротивления по длине кристалла, что приводит к широким вариациям напряжения пробоя в диффузионных и сплавных $p-n$ переходах приборов, изготовленных из такого материала.

Общим для большинства предложенных механизмов их образования является предполагаемое периодическое изменение скорости роста, приводящее к соответствующим изменениям эффективного коэффициента распределения и поглощения примеси растущим слитком.

Изменения скорости роста могут быть обусловлены как особенностями аппаратурного оформления процесса (асимметрия теплового поля, нестабильность технологических параметров выращивания, вибрация), так и природой явлений, происходящих при кристаллизации. В целом ряде работ путем тщательных измерений было установлено наличие колебаний температуры расплава [5,14,15,16]. Эти наблюдения были сделаны при кристаллизации различными методами. Частота колебаний лежит в пределах 0,01-0,6 гц, а амплитуда может достигать десятков градусов.

По мнению многих исследователей наиболее важной причиной колебаний температуры является наличие в расплаве специфических потоков, обусловленных в большинстве случаев естественной конвекцией [1,5,16,17,18]. Качественная взаимосвязь колебаний температуры с оптической неоднородностью была найдена в [19].

В то же время имеется целый ряд экспериментальных работ, результаты которых указывают на присутствие высокочастотного спектра примесных полос (точной структуры), не связанного, по-видимому, с макроскопическими колебаниями температуры в ядре расплава [27].

Основная цель настоящего сообщения - экспериментальное исследование неоднородности распределения примеси, включая эту часть ее спектра.

I. Методика исследований

Для непосредственного локального исследования распределения температуры в расплаве в процессе выращивания монокристаллов германия и арсенида галлия серийные установки "С-984- и "Редмет-1" были оборудованы координатными устройствами, позволявшими вводить рабочий спай термопары, размещенный в тонкостенном кварцевом капилляре, практически в любую точку расплава [3, 20]. Использовались адунированные термопары ВР 5/20 диаметром 0,2 мм с толщиной покрытия 25 мкм на сторону.

Измерение колебаний температуры в расплаве производилось следующим образом:

- а) термопара в кварцевом капилляре, установленная на штоке координатного устройства, вводилась в расплав; горячий спай ее опускался на 2 мм ниже уровня расплава по оси кристалла до затравления;
- б) по мере вытягивания кристалла производилось дополнительное углубление термопары, зависящее от диаметра кристалла, скорости вытягивания и величины загрузки;

Для записи использовался автоматический узкопределенный электронный потенциометр ЭПП-49 с пределами измерения 0 ± 125 , 0 ± 250 , 0 ± 500 мкВ, обладающий широким диапазоном скоростей движения диаграммной ленты при односекундном времени пробега каретки. В качестве компенсатора т.э.д.с. применялся стандартный высокоомный потенциометр Р-307; ЭПП-49 использовался как нуль-гальванометр. Кроме того, установки были оборудованы дополнительными нагревателями, устанавливаемыми коаксиально выращиваемому слитку вблизи поверхности расплава, что позволяло существенно снизить амплитуду колебаний температуры расплава, обусловленных естественной конвекцией [14, 18].

Для оценки погрешностей измерения колебаний температур в расплавах и ошибок, обусловленных стоками тепла по термоприемнику по методике [22] необходимо знание амплитудно- и фазочастотных характеристик термоматчика. С этой целью было проведено следующее исследование. Как известно, тепловая инерционность системы термopара-чехол-окружающая среда (расплав) характеризуется показателем тепловой инерции [22]

$$\xi_0 = \frac{c}{\alpha S}, \quad (1)$$

где $c = \sum_{i=1}^n c_i \gamma_i V_i$ - полная теплоемкость термоприемника;

c_i - теплоемкость составляющих термоприемника (термопара, покрытие, чехол);

γ_i - плотность составляющих термоприемника;

V_i - объем составляющих термоприемника;

S - поверхность термоприемника;

α - коэффициент теплообмена термоприемника с окружающей средой.

Систему термopара-покрытие-чехол будем считать простой, вследствие чего для нее будут справедливы допущения, принятые при анализе погрешности измерения нестационарных температур [22] (равномерное распределение температуры по объему термоприемника и др.).

Для определения показателя тепловой инерции термоприемника в два кварцевых капилляра диаметром 3/1,0 мм, изогнутых в виде рыболовного крючка и спаянных вместе, были помещены две термопары ВР 5/20. Один капилляр был запаян, оголенный спай термопары выступал из другого капилляра на 3 мм. Длина погруженных в расплав термоприемников составляла 30 мм. Запись температуры осуществлялась при помощи двух электронных потенциометров ЭПН-49. Максимальная частота пропускания потенциометров такого типа составляет около 1 гц [23].

Вследствие очень большого коэффициента теплообмена открытого спая с окружающей средой и незначительной теплоемкостью спая принимаем коэффициент тепловой инерции такой термопары равным нулю.

Из анализа регистрограмм определялось значение амплитудно-частотной характеристики — отношения амплитуд колебаний температуры, измеренных открытой термопарой (A_1) и термопарой в кварцевом чехле (A_2) на различных частотах [22] ж) (см. рис. I) жж)

$$\frac{A_1}{A_2}(\omega) = A(\omega) = \sqrt{1 + \omega^2 \xi_0^2} \quad (2)$$

Тогда показатель тепловой инерции

$$\xi_0 = \omega^{-1} \sqrt{\left(\frac{A_1}{A_2}\right)^2 - 1} \quad (3)$$

где $\omega = 2\pi f$ — круговая частота колебаний температуры.

В диапазоне изменения частот 0,03–0,1 гц значения показателя тепловой инерции сравниваемых термоприемников совпадали $\xi_0 = 1,9 \text{ сек}$

При $\Omega_0 = \xi_0 \omega$ выражение (2) преобразуется к виду

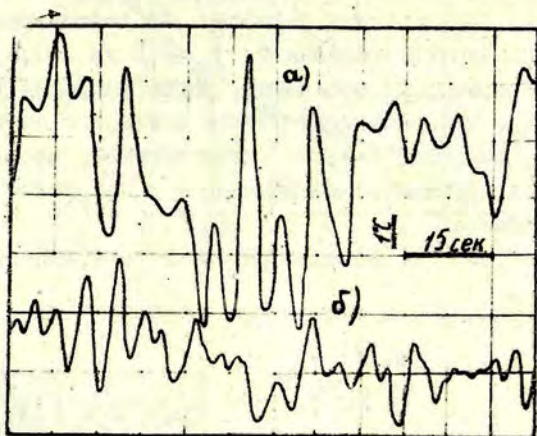
$$\frac{A_2}{A_1} = A(\Omega_0) = \frac{1}{\sqrt{1 + \Omega_0^2}} \quad (2a)$$

Фазочастотная характеристика

$$\varphi(\Omega_0) = -\text{arctg } \Omega_0 \quad (4)$$

ж) Полагаем, что открытая термопара в пределах частотной характеристики потенциометра ЭПШ-49 [23] регистрирует колебания температуры без искажений.

жж) Частоты колебаний температур совпадают.



с.1. Регистрограммы колебаний температуры расплава:
а) при измерении термодатчиком с открытым спаем;
б) при измерении термодатчиком с кварцевым челлом.

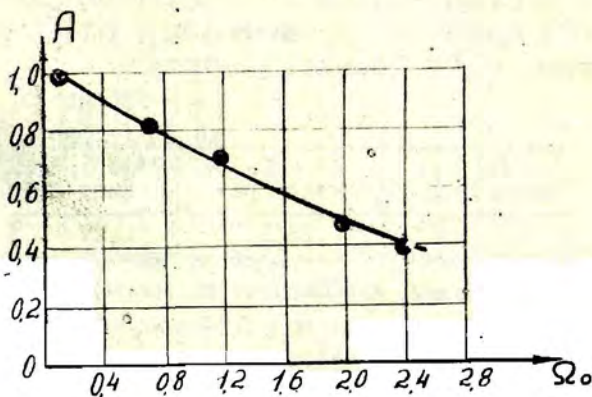


Рис.2. Амплитудно-частотная характеристика термодатчика.

На рис. 2, 3 приведены амплитудно- и фазочастотные характеристики сравниваемых термопар. Из рассмотрения их видно, что при частоте колебаний $f = 0,1$ гц $A = 0,5$, т.е. амплитуда температурных колебаний, регистрируемая термопарой в капилляре в 2 раза ниже своего истинного значения при частоте $f = 0,6$ гц $A = 0,19$. Таким образом, частотный спектр, регистрируемый термоприемником в кварцевом чехле весьма ограничен.

Из уравнения (I) можно определить коэффициент теплообмена α

$$\alpha = \frac{c}{\epsilon_0 S},$$

где

$$c = c_{\text{кв}} \cdot \gamma_{\text{кв}} \cdot V_{\text{кв}} + 2c_w \gamma_w V_w + 2c_{\text{Al}_2\text{O}_3} \gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Al}_2\text{O}_3}.$$

Значения c, γ, V в произведении теплоемкости, плотности и объема отдельных составляющих погруженной части термоприемника (вольфрам-ренийевой термопары, алундового покрытия и кварцевого капилляра соответственно) при температуре 1500°C принимались по данным [24], [25].

Величины c, γ, V сведены в таблицу I.

Таблица I

$c_{\text{кв}} \gamma_{\text{кв}} V_{\text{кв}}$ ккал/град.	$2c_w \gamma_w V_w$ ккал/град.	$2c_{\text{Al}_2\text{O}_3} \gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3} V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ккал/град.
$70,0 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-6}$	$1,27 \cdot 10^{-6}$

При этих условиях коэффициент теплообмена между термопарой ВР 5/20 и расплавом $\alpha = 590$ ккал/м² час град. Это значение может быть использовано для оценки погрешности измерения температуры по методике [22].

В данной работе полученная амплитудночастотная характеристика использовалась при определении истинных значений амплитуд колебаний температуры расплава.

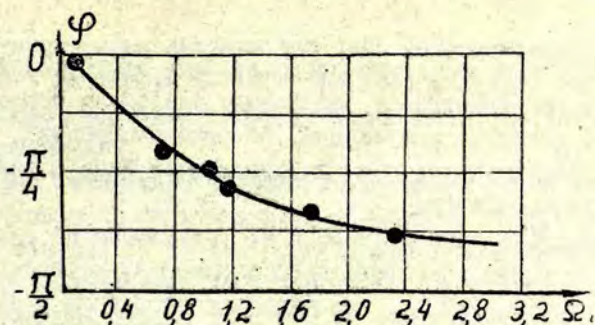
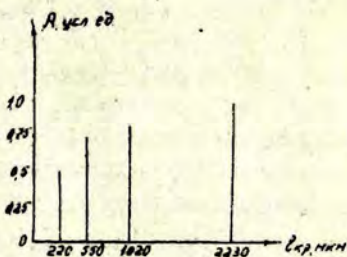
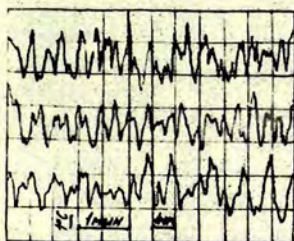


Рис.3. Фазочастотная характеристика термоприемника.

а



б

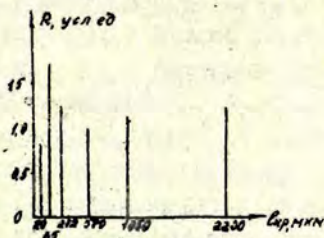
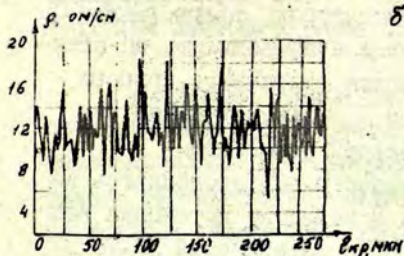


Рис.4. Кристаллизация Ge из открытого расплава:
 Мегирующая примесь: Sb ; концентрация примеси
 в расплаве $5 \cdot 10^{17}$ ат/см³; $n_1 = 5$ об/мин; $n_2 = 20$ об/мин;
 $V = 4$ мм/мин; $\phi_{кр} = 17$ мм
 а) колебание температуры расплава для трех параллельных опытов,
 б) колебание удельного сопротивления.

На следующем этапе исследовались электрофизические свойства монокристаллов (измерение удельного сопротивления, оптического пропускания, фотолуминесценции), в процессе выращивания которых производилась запись колебаний температуры расплава.

Распределение удельного сопротивления по длине образцов германия, легированного сурьмой до концентраций $(5 \div 7) \times 10^{17}$ ат/см³, исследовалось при помощи однозондового метода измерений на переменном токе, обладающем максимальной разрешающей способностью (10±25 мкм), точностью (максимальная относительная погрешность 3,5-13%) и воспроизводимостью, см. рис.4.

Так как применение зондовых методов измерения удельного сопротивления образцов арсенида галлия, легированных теллуrom до концентраций $5 \times 10^{17} \div 2 \times 10^{18}$ ат/см³, затруднено вследствие наличия значительных контактных сопротивлений на границе зонд-полупроводник, то в этом случае применялись методы измерения интенсивности фотолуминесценции и оптического пропускания. Последний обладает значительно худшей разрешающей способностью - 50 мкм по сравнению с 3 мкм для метода фотолуминесценции.

Замеры неоднородности по оптическому пропусканию, продольных образцов арсенида галлия производились на стандартной установке, в качестве вторичного прибора использовался потенциометр ЭП-49 с целью получения регистрограмм, пригодных для дальнейшей обработки.

Измерения спектров фотолуминесценции проводились на установке с разрешением 3-5 мкм. В качестве источника возбуждения использовался свет газового лазера типа ЛГ-75 с длиной волны $\lambda = 0,623$ мкм. Малая расходимость лазерного пучка позволяла легко сформировать световой зонд малого диаметра, который и возбуждал образец. Рекомбинационное излучение собиралось на входную щель монохроматора ДМ-4 системой интерференционных фильтров и кварцевых линз. Детектором служил калиброванный германиевый фотодиод ФД-4.

Система регистрации сигнала состояла из усилителя У-2-6, синхронного детектора К-3-2 и двухкоординатного самописца. Возбуждающее излучение модулировалось дисковым механическим прерывателем.

Перед измерением образец полировался до I4 класса чистоты окисью хрома и травился в растворе $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O = 3:1:1$ в течение 10-15 сек. для снятия "наклепанного" слоя. В некоторых измерениях использовались образцы с поверхностью, полученной сколом по одной из кристаллографических плоскостей. В этом случае скорость поверхностной рекомбинации была минимальной, а ровность поверхности близка к идеальной. Образец помещался в криостат. Измерения при комнатной температуре и температуре жидкого азота -297° и $77-80^\circ K$ соответственно проводились на вакуумированном образце. Криостат вместе с образцом сканировался относительно возбуждающего зонда со скоростью 200 мкм/мин, что давало возможность четко фиксировать изменения в величине фотолуминесценции на ленте самописца. (рис. 5, I, II, B).

Для получения наглядных качественных результатов в данной работе также использовался метод анодного травления образцов арсенида галлия, легированного теллуром до концентрации $5 \times 10^{17} - 2 \times 10^{18}$ ат/см³ в электролите $H_2SO_4:H_2O = 1:1$ при плотности тока 200 ма/см² в течение 10 сек [26].

Следующим этапом работы было исследование связи колебаний температуры расплава со сложной неоднородностью монокристаллов по электрофизическим свойствам. Сложность такого исследования заключалась в том, что контроль неоднородности может быть осуществлен лишь после окончания процесса, поэтому синхронная регистрация температуры и пространственной неоднородности растущего монокристалла оказывается практически невозможной, и, следовательно, становится невозможным вычисление взаимно-корреляционной функции и нахождение по уравнению Винера-Ходфа прямой динамической связи предполагаемого входа - температуры, и выхода - неоднородности.

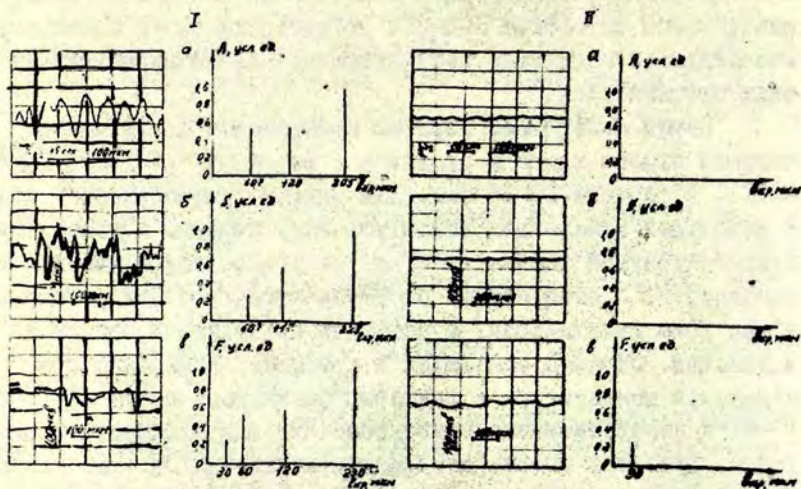


Рис. 5. Кристаллизация Ga As

Легирующая примесь: Te ; концентрация примеси в расплаве $(7 \div 8) \cdot 10^{17}$ ат/см³; $n_1 = 5$ об/мин; $n_2 = 10$ об/мин;

$V = 0,3$ мм/мин; $\Phi_{кр} = 25$ мм.

Колебание а) температуры в расплаве,
 б) оптической неоднородности,
 в) фотоллюминесценции

и соответствующие им спектры. I - колебания температуры существенны (открытый расплав); II - колебания температуры практически отсутствуют (с дополнительным нагревателем),

Тогда, в предположении об отсутствии существенных нелинейностей в звене температура-вход, неоднородность-выход было решено искать связь путем сопоставления спектров колебаний температуры и спектров колебаний удельного сопротивления (для германия), оптического пропускания и фотолюминесценции (для арсенида галлия). Для удобства сопоставления спектры колебаний температуры перестраивались в функции пространственных частот кристаллов с учетом соответствующих скоростей выращивания [21] и амплитудно-частотной характеристики используемой термопары.

2. Результаты исследования и обсуждение

В большинстве экспериментов наблюдалось совпадение частот спектров, что свидетельствует о преимущественном вкладе колебаний температуры расплава в слоистую неоднородность монокристаллов (рис.4.5). Для визуального контроля использовались картины анодного травления.

С целью подавления колебаний температуры расплава были проведены эксперименты с использованием дополнительного нагревателя. Спектральному обработке данных удалось провести на образце арсенида галлия (рис.5,П). Амплитуды колебаний температуры и оптического пропускания в этом случае оказались на уровне шумов измерительной аппаратуры (рис.5,П,а,б), однако в спектре колебаний фотолюминесценции были обнаружены периодичности в 30 мкм (рис.5,П,в). Отклонение от среднего значения концентрации $1,3 \cdot 10^{18}$ ат/см³ легирующей примеси **Te** - с использованием дополнительного нагревателя оказалось $\sim 3,7\%$. При легировании германием на $(2+3) \cdot 10^{18}$ ат/см³ колебание примеси в кристалле составило $\sim 12\%$.

Отсутствие видимой **скоррелированности** флуктуаций температуры в расплаве и частоты вхождения примеси в кри-

сталл может явиться следствием недостаточной разрешающей способности измерительной аппаратуры. Исследование этого вопроса будет посвящено отдельное сообщение.

Как было показано в [28], другой причиной подобного эффекта даже в отсутствие естественной конвекции могут явиться тепловые флуктуации границы раздела фаз, вызванные спонтанными тепловыми флуктуациями кинетического коэффициента, полей температуры и концентрации примеси у межфазной границы. Эффект колебаний сводится к периодическому локальному изменению мгновенной скорости продвижения фронта кристаллизации. Следствием этого может явиться неоднородное распределение примеси в твердой фазе. Уровень колебаний и его частотные характеристики определяются условиями на границе раздела. Характерный масштаб пространственного распределения неоднородности примеси вдоль оси слитка [28]

$$h_n \approx 4n |G_D| \left(\frac{2\Gamma}{k} \right)^{1/2} (G_S + G_L + 2nG_D)^{3/2}$$

Полагая $V = 0,3 \frac{\text{мм}}{\text{мин}}$, $m = 4 \cdot 10^{-2}$, $n c_0 \sim 10^2$, $G_D = \frac{(1-m)c_0 V}{m D}$, $\frac{\Gamma}{k} \sim 10^{-5}$ см.град., получаем $h_n \approx 30 \text{ мкм}$. Отметим, что для Ge, легированного Sb, частота, соответствующая $h_n \sim 20 \text{ мкм}$ проявляется в спектре колебания удельного сопротивления (рис. 4). Для среднеквадратичного отклонения концентрации примеси в кристалле $(\langle \tilde{c}_s^2 \rangle)^{1/2}$ от среднего ее значения $\langle c_s \rangle$ согласно [28] имеем:

$$\frac{\sqrt{\langle \tilde{c}_s^2 \rangle}}{\langle c_s \rangle} \sim \frac{(1-m)V}{m \cdot D} \left[\left(\frac{k_B T^2}{\alpha} + \frac{n^2}{D\rho} \right) \frac{k}{\Gamma} \right]^{1/2} \cdot \left[\frac{\rho q}{\alpha} + \frac{2nc_0(1-m)}{mD} \right]^{-1/2} \sim 0,01$$

При выращивании монокристаллов арсенида галлия методом направленной кристаллизации при практическом отсутствии колебаний температуры в расплавленной зоне картины анодного травления выявляют периодичности 10-30 мкм.

Обозначения

- T - температура;
- c_0 - концентрация примеси в ядре расплава;
- ϕ - диаметр слитка;
- κ - коэффициент теплопроводности;
- D - коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе;
- ρ - обратный удельный объем на I частицу;
- q - скрытая теплота на одну частицу;
- m - коэффициент распределения;
- n - наклон линии ликвидуса;
- k - кинетический коэффициент, определяющий нормальный закон роста: $\langle V \rangle = k \cdot \Delta T$;
- G_s, G_L - градиенты температуры на плоском фронте кристаллизации;
- G_D - градиент концентрации примеси на плоском фронте кристаллизации;
- σ - коэффициент поверхностного натяжения;
- n_T - скорость вращения тигля;
- n_s - скорость вращения затравки;
- V - скорость выращивания;
- $$\Gamma = \sigma k T / \rho q.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Diknoff J.A.M. - "Philip Techn.Rundschau", 1963/64, No.1?, в.441.
2. Le-May Ch. - "Journ.Appl.Ph.", 1963, vol.34, N 2, p.439.
3. Briu J.C., Whiffin P.D.C. - "Brit.Journ.Appl.Ph.", 1967, vol.18, p.581.
4. Ziegler G., Henkel H. - "Z.Angew.Ph.", 1965, bd.19, в.401.
5. Проблемы роста кристаллов, М., "Мир", 1968.
6. Meioran E.S. - "Trans.Met.Soc.", AIME, 1968, vol.242, p.413.
7. Семцова Г.А., Каратаев В.В. и др. - ФХОМ, 1973, № 5, с.67.
8. Воронина Т.И., Емельяненко О.В. - "Изв.АН СССР, Неорганические материалы", 1970, т.6, с.1522.
9. Мейер А.А., Фистуль В.И. и др. - "Заводская лаборатория", 1973, № 4, с.438.
10. Niffry D.V. - "Appl.Ph.Letters", 1966, vol.8, p.142.
11. Каратаев В.В. и др. - "Изв.АН СССР, Неорганические материалы", 1973, т.9, № 4, с.703.
12. Samp.P.R. - "Journ Appl.Ph.", 1954, vol.25, NN4-6, p.459.
13. Meltzer G. - "Journ.Electroch.Soc.", 1962, vol.109, N 10, p.947.
14. Wilcox W.R., Fullmer L.D. - "Journ.Appl.Ph.", 1965, vol. 36, N 7, p.2201.
15. Utech H.P., Fleming M.C. - "Journ.Appl.Ph.", 1966, vol.37, p.2021.
16. Müller A., Wilhelm W. - "Z.Naturforschg". 1964, bd.19a, N.2, в.254.
17. Комаров Г.В., Регель Р.А. - ФТТ, 1963, т.5, вып.3, с.773.
18. Филиппов М.А., Смирнов В.А., Мильвидский М.Г. и др. - "Изв. АН СССР, сер.физическая", 1972, т.XXXVI, № 3, с. 543.
19. Филиппов М.А., Кегановский И.П., Мильвидский М.Г., Смирнов В.А. и др. - в сб.: Рост и дефекты металлических кристаллов, Киев, "Наукова думка", 1972, с.184.

20. Модов И.П., Пухов Ю.Г., Смирнов В.А., Филиппов М.А., Щелкин Ю. Ф. - ФХОМ, 1971, № I, с.42.
21. Кагановский И.П., Филиппов М.А., Смирнов В.А. и др. - "Заводская лаборатория", 1973, № I, с.58.
22. Ярышев Н.А. - Теоретические основы измерения нестационарных температур, М., "Энергия", 1967.
23. Субботин В.И. и др. Теплообмен при кипении металлов в условиях естественной конвекции, М., "Наука", 1969.
24. Кэй Д., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных, М., "Физматгиз", 1962.
25. Ворикова Е.М., Гречушников Б.И. и др. Оптические материалы для инфракрасной техники, М., "Наука", 1965.
26. Беркова А.В., Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. - "Заводская лаборатория", 1965, т.31, с.1095.
27. Witt A.F., Gatos H.G. - "Journ.Elektrochem. Soc"., 1966, t.113, p.808.
28. Черепанова Т.А. - Наст.сборн., с.3.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНОЙ СТРУКТУРЫ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ КРИСТАЛЛ-РАСТВОР

Т. А. Черепанова, А. В. Ширин, В. Т. Борисов

В настоящее время большое внимание уделяется изучению кинетики роста кристаллов путем математического моделирования на ЭВМ /1-7/. Этот метод дает возможность непосредственно изучать принятую физическую модель без каких-либо дополнительных предположений, свойственных обычным аналитическим теориям. Работы этого направления, однако, посвящены главным образом изучению однокомпонентных систем. Целью настоящей работы является построение модели роста кристалла из бинарного расплава.

На рис. 1а показан разрез системы в окрестности границы раздела фаз кристалл-расплав. Атомы, принадлежащие твердой и жидкой фазам, обозначены соответственными латинскими и греческими буквами. Предполагается, что кристалл имеет простую кубическую решетку и состоит из атомных колонок-рядов, параллельных направлению роста V . Положение каждого атома указывается координатами i, j атомной колонки и высотой k в колонке, отсчитываемой от некоторого общего уровня ($k = 0$). Как и при однокомпонентном моделировании /1-4/, принимаются следующие ограничения. Поверхности границы раздела односвязна и не имеет "нависаний", то есть любая прямая, параллельная направлению роста, пересекает границу только один раз. Атом твердой фазы x ($x = \alpha, \beta$) считается поверхностным, если его сосед сверху (по направлению роста) принадлежит жидкости. Допускаются следующие элементарные переходы: атом жидкости ξ ($\xi = \alpha, \beta$)

может присоединиться к прилежащему поверхностному атому α с вероятностью p_{ξ} , поверхностный атом α может перейти в расплав с вероятностью q_{α} .

В соответствии с представлениями теории кинетических диаграмм кристаллизации [8] моделирование нужно проводить при постоянном составе расплава на фронте кристаллизации. Поскольку при не очень больших скоростях роста диффузионные переходы атомов в жидкости (характерное время $\sim 10^{-10}$ сек) совершаются значительно чаще, чем результирующие присоединения к кристаллу (время $\sim 10^{-8}$ сек при скорости роста ~ 1 мм/сек), можно считать, что жидкость, омывающая кристалл, полностью перемешана вблизи его сложной по конфигурации поверхности, содержащей многочисленные углубления и выступы атомарного масштаба.

Бинарная система А-В характеризуется энергиями связей типа "АА", "АВ", "ВВ". Поскольку энергии связей между атомами жидкости $\varphi_{\alpha\alpha}$, $\varphi_{\alpha\beta}$, $\varphi_{\beta\beta}$, вообще говоря, довольно мало отличаются от соответствующих энергий связи $\varphi_{\alpha\alpha}$, $\varphi_{\alpha\beta}$, $\varphi_{\beta\alpha}$, $\varphi_{\beta\beta}$ между атомами, принадлежащими разным фазам, можно полагать, что энергия E_{ξ} частицы ξ в расплаве и энергия ее активации H_{ξ} (преодолеваемая при переходе на кристалл) определяются только концентрациями C_{ξ} в расплаве и не зависят от числа соседей в твердой фазе. Таким образом, для вероятностей присоединения к кристаллу принимаются выражения

$$p_{\alpha} = C_{\alpha} W_{\alpha}, \quad p_{\beta} = C_{\beta} W_{\beta}, \quad (1)$$

где W_{α} , W_{β} - вероятности переходов при условии, что тип присоединяющегося атома определен. Согласно схеме, представленной на рис. 1б,

$$W_{\alpha} = \nu_{\alpha} \exp(-H_{\alpha}/k_B T), \quad W_{\beta} = \nu_{\beta} \exp(-H_{\beta}/k_B T), \quad (2)$$

ν_{α} , ν_{β} - соответствующие частотные (энтропийные) факторы, T - температура, k_B - константа Больцмана.

Энергия поверхностного атома, принадлежащего твердой фазе, E_z зависит от рельефа поверхности раздела фаз и компонентного состава ближайшего окружения. Для рассматриваемой квазихимической модели в приближении ближайших соседей можно записать

$$E_z = l_{za} \varphi_{za} + l_{zb} \varphi_{zb} + l_{z\alpha} \varphi_{z\alpha} + l_{z\beta} \varphi_{z\beta}, \quad (3)$$

где $\varphi_{aa}, \varphi_{ab}, \varphi_{bb}$ - энергии связи частиц в кристалле, а коэффициенты l_{zj} ; представляют числа соседей соответствующего сорта. При переходе атома z в расплав эти координационные числа не изменяются (поскольку при моделировании не допускается одновременное протекание нескольких элементарных процессов) и его энергия в жидкости равна

$$E_{\xi} = l_{za} \varphi_{\xi a} + l_{zb} \varphi_{\xi b} + l_{z\alpha} \varphi_{\xi \alpha} + l_{z\beta} \varphi_{\xi \beta} \quad (4)$$

(здесь и далее: $\xi = \alpha$, если $z = a$; $\xi = \beta$, если $z = b$; все величины φ_{ij} предполагаются симметричными относительно перестановки индексов).

Вводя разность энергетических уровней $\Delta E_z = E_{\xi} - E_z$ (рис. 1б) и учитывая, что в описанной модели активированное состояние для процессов присоединения и отрыва частицы одно и то же, получаем, в соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций выражения для частот отрывов от кристалла частиц каждого сорта:

$$q_a = \nu_a \exp\left(-\frac{H_a + \Delta E_a}{kT}\right), \quad q_b = \nu_b \exp\left(-\frac{H_b + \Delta E_b}{kT}\right), \quad (5)$$

где ν_a, ν_b - частотные (энтропийные) факторы кристаллической фазы. Учет полного перемешивания в жидкости и кристаллографической структуры модели дают соотношения

$$l_{z\alpha}/l_{z\beta} = C_{\alpha}/C_{\beta}, \quad l_{za} + l_{zb} + l_{z\alpha} + l_{z\beta} = 6, \quad C_{\alpha} + C_{\beta} = 1, \quad C_a + C_b = 1, \quad (6)$$

при помощи которых выражение для ΔE_z преобразуется к виду

$$\Delta E_z = l_{za} \varphi_{z1} + l_{zb} \varphi_{z2} + 6E_z, \quad (7)$$

$$\varphi_{z1} = \varphi_{\xi a} - \varphi_{za} - E_z, \quad \varphi_{z2} = \varphi_{\xi b} - \varphi_{zb} - E_z, \quad E_z = C_{\alpha}(\varphi_{\xi \alpha} - \varphi_{z\alpha}) + C_{\beta}(\varphi_{\xi \beta} - \varphi_{z\beta}). \quad (8)$$

Здесь выделены энергетические составляющие, зависящие от конфигурации поверхности раздела фаз; слагаемые ξ_z , несущие на себе явную зависимость от состава расплава, оказывают несущественное влияние на процесс, поскольку, как отмечено выше, разности типа $\varphi_{\xi\alpha} - \varphi_{z\alpha}$ обычно малы по сравнению с $\varphi_{\xi\alpha} - \varphi_{z\alpha}$.

Моделирование осуществляется при постоянных C_α, C_β, T . Величины W_α, W_β при этом также постоянны. Поэтому результат моделирования зависит лишь от отношений

$$r'_\alpha = r_\alpha / W_\alpha, r'_\beta = r_\beta / W_\beta, q'_\alpha = q_\alpha / W_\alpha, q'_\beta = q_\beta / W_\beta. \quad (9)$$

Из предыдущего

$$r'_\alpha = C_\alpha, r'_\beta = W C_\beta, q'_\alpha = \exp(\theta_\alpha - \Delta E_\alpha / k_B T), q'_\beta = \exp(\theta_\beta - \Delta E_\beta / k_B T), \quad (10)$$

причем, судя по физическому смыслу, величины

$$\theta_\alpha = \ln(v_\alpha / v_\beta), \theta_\beta = \ln(v_\beta / v_\alpha), W = W_\beta / W_\alpha \quad (11)$$

вообще говоря, весьма слабо зависят от состава сплава и температуры. Для принятой модели показатели экспонент в (10) представляют собой, по существу, разности локальных значений (с учетом ближайшего окружения) химических потенциалов компонентов без конфигурационных частей энтропии. Таким образом, кинетика роста бинарного кристалла однозначно определяется заданием в общем случае 11-ти констант (или слабых функций C_α, C_β, T): двух энтропийных факторов $\theta_\alpha, \theta_\beta$ (определяющих, судя по опыту однокомпонентного моделирования /Г-4/ тип механизма роста), кинетическим фактором W , представляющим отношение вероятностей присоединения частиц различного сорта, энергетическими параметрами взаимодействия $\varphi_{\alpha\alpha} - \varphi_{\alpha\alpha}, \varphi_{\alpha\beta} - \varphi_{\alpha\beta}, \varphi_{\beta\alpha} - \varphi_{\beta\alpha}, \varphi_{\beta\beta} - \varphi_{\beta\beta}, \varphi_{\alpha\alpha} - \varphi_{\alpha\alpha}, \varphi_{\alpha\beta} - \varphi_{\alpha\beta}, \varphi_{\beta\alpha} - \varphi_{\beta\alpha}, \varphi_{\beta\beta} - \varphi_{\beta\beta}$. В наиболее значимом случае, когда четыре последние разности малы, число значимых констант снижается до 6-ти за счет параметров взаимодействия, из которых остаются лишь

$$\varphi_{\alpha\alpha} - \varphi_{\alpha\alpha}, \varphi_{\alpha\beta} - \varphi_{\alpha\beta}, \varphi_{\beta\beta} - \varphi_{\beta\beta}.$$

Состояние кристалла в каждый момент времени задается функцией структуры $U(i, j, k)$, принимающей в каждом узле (i, j, k) значение 1 или 2 в зависимости от сорта атома, занимающего этот узел (α - соответствует 1, β - 2). Формально, в плоскости (i, j) кристалл не ограничен, поскольку предусматривается выполнение циклических граничных условий типа Борна-Кармана. Начальное состояние кристалла произвольное, а состояние жидкости, в силу принятых выше условий задавать не требуется.

При моделировании физическое время разбивается на одинаковые интервалы длительностью τ . На протяжении одного интервала может осуществиться лишь одно из возможных элементарных событий. Реализация этого события составляет повторяющийся цикл работы моделирующей программы. Цикл начинается с равновероятного выбора колонки (i, j) , в которой будет осуществляться событие. После выбора (i, j) с помощью функции $U(i, j, k)$ определяется тип поверхностного атома и его ближайшее окружение, что делает возможным подсчет энергий $\Delta E_z = \Delta E_\alpha, \Delta E_\beta$ и вероятностей (10). Если оказалось, что $z = \alpha$, то возможны события $p'_\alpha, p'_\beta, q'_\alpha, 0$; при $z = \beta$ допустимыми являются $p'_\alpha, p'_\beta, q'_\beta, 0$ (0 - пустое событие). Интервал τ выбирается с учетом этого обстоятельства и по возможности наименьшим, с тем чтобы число таких интервалов, на протяжении которых ни одно из значимых событий не реализуется, оказалось минимальным:

$$\tau(p'_\alpha + p'_\beta + \max(q'_\alpha, q'_\beta)) = 1. \quad (12)$$

Здесь имеется в виду максимум по всем возможным при росте кристалла конфигурациям на границе раздела фаз, то есть по значениям $z, l_{z\alpha}, l_{z\beta}$ в формуле (7).

Введенные ранее величины (10) являются, по существу, плотностями вероятностей. Безразмерные вероятности осуществления элементарных переходов на протяжении интервала τ имеют вид

$$P_{\alpha} = \tau C_{\alpha}, P_{\beta} = \tau W C_{\beta}, Q_{\alpha} = \tau \exp\left(\frac{\theta_{\alpha} - \Delta E_{\alpha}}{k_b T}\right), Q_{\beta} = \tau \exp\left(\frac{\theta_{\beta} - \Delta E_{\beta}}{k_b T}\right) \quad (13)$$

причем согласно (12), $P_{\alpha} + P_{\beta} + Q_{\alpha} \leq 1$.

При моделировании кинетики процессов присоединений и отрывов частиц от поверхности кристалла реализуется алгоритм вычисления характеристик процесса методом Монте-Карло. Приведенная ниже блок-схема дает общие сведения о работе главной части моделирующей программы. Равновероятный выбор места события осуществляется с помощью датчика псевдослучайных чисел γ , равномерно распределенных на интервале $(0,1)$. Для выбора вида события над выбранным местом используется следующее псевдослучайное число, получаемое при обращении к датчику. Сравнение γ с вероятностями элементарных событий (13) определяет вид события:

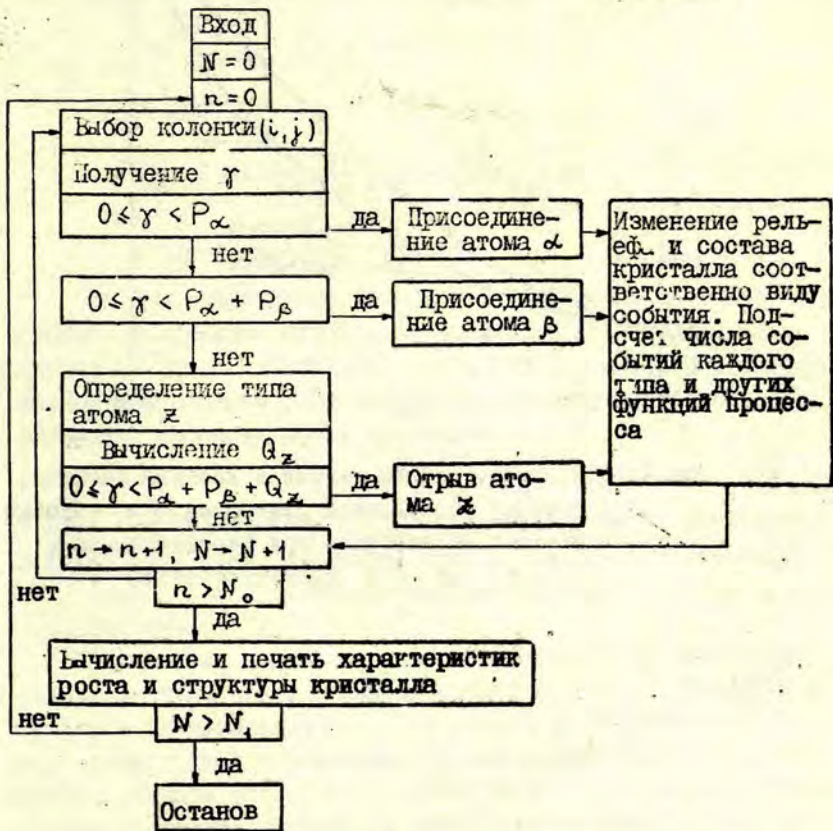
$$\begin{aligned} 0 < \gamma \leq P_{\alpha} & \quad - \text{присоединение атома } \alpha \\ P_{\alpha} < \gamma \leq P_{\alpha} + P_{\beta} & \quad - \text{присоединение атома } \beta \\ P_{\alpha} + P_{\beta} < \gamma \leq P_{\alpha} + P_{\beta} + Q_{\alpha} & \quad - \text{отрыв атома } \alpha \text{ от кристалла} \\ \gamma > P_{\alpha} + P_{\beta} + Q_{\alpha} & \quad - \text{ни одно элементарное событие не} \\ & \quad \text{реализуется.} \end{aligned}$$

В соответствии с типом события производится изменение структуры кристалла и вычисление характеристик процесса. Физическое время процесса определяется числом испытаний N : $t = N\tau$. Одно испытание соответствует шагу времени τ . Число N_0 определяет интервалы времени (равные $N_0 \tau$), через которые производится выдача на печать статистических характеристик процесса. Все статистические величины зависят от числа испытаний N и при данном N являются средними по всем предшествующим испытаниям, начиная от момента примерного установления стационарного режима процесса. Такое определение обеспечивает стремление случайной характеристики к своему среднему значению при $N \rightarrow \infty$. Приводимые ниже на графиках величины погрешностей получались осреднением изменений характеристик, имевших место за период в N_0 испытаний. Поскольку N_0 значительно меньше полного числа испытаний,

погрешности, в целом, завышены. Число испытаний, необходимых для выхода на стационарный режим, подбиралось экспериментально. Этот этап работы на блок-схеме не отражен.

Число N_1 определяет полное время ($N_1 \tau$) моделирующего эксперимента. Программа составлена на языке FORTRAN.

Укрупненная блок-схема программы



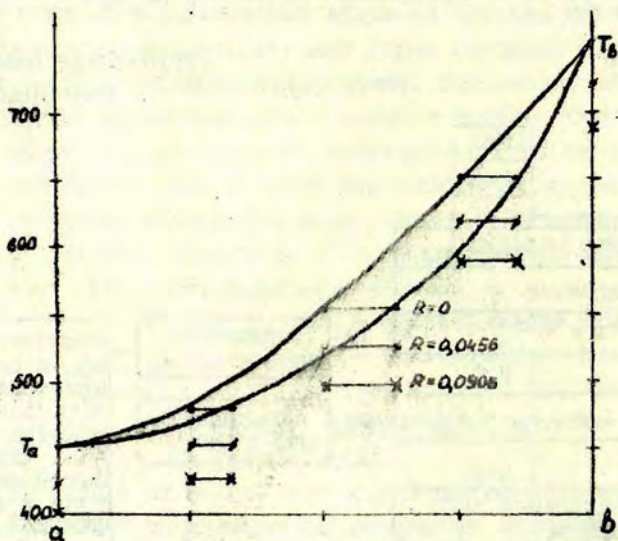


Рис.2. Результаты моделирования в двойной системе;
 • - точки равновесной диаграммы; ✕ - точки
 кинетических диаграмм при переохлаждениях
 $\sigma = 0.05$; $\sigma = 0.1$ соответственно.

Описанная модель изучалась на следующем примере. Сечение кристалла - квадрат размером 50 x 50 атомов ($0 \leq i, j \leq 49$, число атомов на плоскости $n_0 = 2500$), $\theta_a = \theta_b = 1$, $W = 1$, $\varphi_{aa} + \varphi_{ab} = \varphi_{bb} + \varphi_{ab} = 300$, $\varphi_{bb} - \varphi_{ab} = 500$ кал/моль, остальные разности параметров взаимодействия равны нулю, $N_0 = 10^5$, $N_1 = 2 \cdot 10^6$. Принятые физические условия примерно соответствуют легкоплавкому металлическому сплаву. Выражения для вероятностей элементарных событий и характерного времени имеют вид:

$$Q_a = \tau \exp \left[- \frac{300}{RT} (l_{aa} + l_{ab}) + 1 \right],$$

$$P_a = \tau C_a, \quad P_b = \tau (1 - C_a),$$

$$Q_b = \tau \exp \left[- \frac{500}{RT} l_{bb} - \frac{300}{RT} l_{ba} + 1 \right],$$

$$\tau = \left[1 + \exp \left(- \frac{300}{RT} + 1 \right) \right]^{-1}.$$

На рис. 2 приведена равновесная диаграмма состояний сплава, полученная путем моделирования (точки). Равновесие изучалось при концентрациях расплава $C_p = 0; 25; 50; 75; 100\%$. При каждом составе температура подбиралась так, чтобы безразмерная скорость роста кристалла

$$R' = \Delta M / N \tau \quad (14)$$

(ΔM - прирост числа частиц в кристалле за N испытаний) обращалась в нуль. Для указанных на диаграмме точек ошибка $|\Delta R'| \leq 0,006$; соответствующие температуры равны 450, 480, 555, 675, 750°K.

Рассмотрим подробнее равновесие при 555°K. Обозначим через n_a^k, n_b^k, n_c^k числа атомов a, b и c жидкости, лежащих в атомном слое k ($n_a^k + n_b^k + n_c^k = n_0$). Начало отсчета k сопрягается с некоторым фиксированным слоем, принадлежащим твердой фазе. Рис. 3 иллюстрирует агрегатную и компонентную структуру переходной зоны между фазами. На нем показаны концентрация твердых атомов $C(k)$ и концентрация ато-

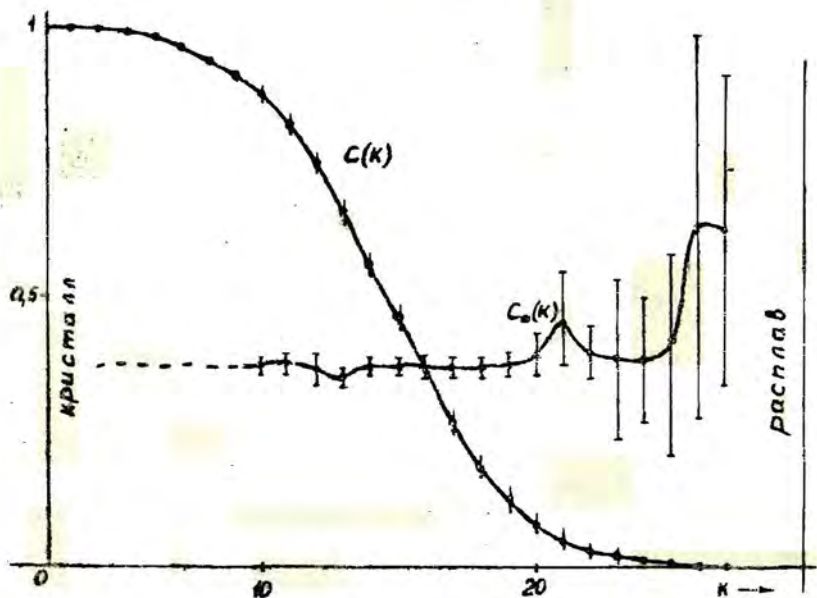


Рис.3. Строение и состав переходной зоны между фазами для $c_\infty = 0.5$ и $\sigma = 0.0$.

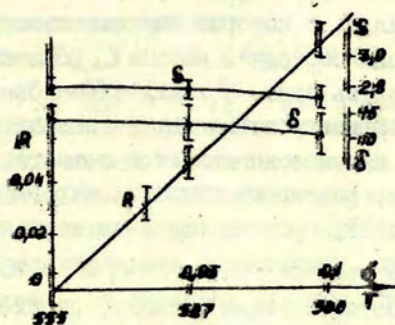


Рис.4. Зависимость скорости роста бинарного кристалла и характеристик переходной зоны от переохлаждения системы

мов α в твердой фазе $C_\alpha(\kappa)$, определенные выражениями

$$C(\kappa) = (n_\alpha^\kappa + n_\beta^\kappa) / n_0, \quad C_\alpha(\kappa) = n_\alpha^\kappa / (n_\alpha^\kappa + n_\beta^\kappa) \quad (15)$$

и соответствующие дисперсии (пунктир проведен в области, прилежащей к кристаллу, в которой еще сказывается влияние выбранного начального состояния модели). Концентрация $C_\alpha(\kappa)$ в целом убывает в глубь зоны, большая дисперсия в начале вызвана динамической нестабильностью ее внешнего края.

Поскольку начало и конец зоны являются недостаточно определенными понятиями, размер ее будем характеризовать числом атомных плоскостей, среднее значение концентрации в которых заключено в пределах $0,05 \leq C(\kappa) \leq 0,95$. В рассматриваемом случае, соответствующем металлу, переходная область размыта на 14 атомных слоев. Степень ее шероховатости выражается числом $S = 2,87$ (рис.4). Эта характеристика выражает среднюю по поверхности (и времени) разность высот $\kappa(i,j)$ соседствующих поверхностных атомов:

$$S = \frac{1}{4} \left\langle \sum_{i,j} |\kappa(i,j) - \kappa(i',j')| \right\rangle. \quad (16)$$

Осреднение идет по всем атомным колонкам i, j . При каждом i, j суммирование по i', j' распространяется на четыре смежные колонки.

Рассмотрение расположения атомов $n_\alpha^\kappa, n_\beta^\kappa, n_\epsilon^\kappa$ в атомных слоях показало, что они не образуют идеального (полностью перемешанного) раствора. Это связано с двумя обстоятельствами: запрещением конфигураций типа нависаний и различием энергий связи $\Delta E_\alpha, \Delta E_\beta$. При переходе к глубоким слоям, содержащим преимущественно твердую фазу, первое обстоятельство теряет свое значение. Твердая фаза, находящаяся в равновесии с расплавом, отличается от него по составу ($C_\alpha = 0,37; C_\beta = 0,5$) и характеризуется наличием ближнего порядка, вызванным различием парциальных теплот плавления $\varphi_{\alpha\alpha} - \varphi_{\alpha\beta}$ и $\varphi_{\beta\beta} - \varphi_{\beta\alpha}$. Для описания ближнего порядка используем средние числа соседей каждого сорта,

имеющихся вокруг атома $a - \langle l_{ax} \rangle$ и, соответственно, вокруг атома $b - \langle l_{bx} \rangle$ и отклонения этих величин $\langle l_{x,x} \rangle - l_{x,x}^0$ от их идеальных значений $l_{x,x}^0$ ($x, z = a, b$), соответствующих полному перемешиванию атомов a и b . Для рассматриваемого примера $\langle l_{aa} \rangle = 2,34$, $\langle l_{ab} \rangle = 3,65$, $\langle l_{ba} \rangle = 2,16$, $\langle l_{bb} \rangle = 3,84$; $\langle l_{aa} \rangle - l_{aa}^0 = 0,14 = l_{ab}^0 - \langle l_{ab} \rangle$, $\langle l_{bb} \rangle - l_{bb}^0 = 0,05 = l_{ba}^0 - \langle l_{ba} \rangle$, то есть в кристалле наблюдается увеличение числа однотипных межатомных связей за счет смешанных.

Дополнительно к этим характеристикам, заметим, что, как показало изучение строения твердой фазы, атомы каждого сорта образуют связанные группировки, имеющие весьма разнообразные формы - от линейных цепочек, до округлых образований со средним числом атомов в группе, равным 2,7 и 5,0 для атомов a и b соответственно (см. рис. 5). На рис. 6, 7 представлено распределение концентраций атомов b и сечение твердой фазы по атомным слоям для концентраций $C_x = 0,25$; 0,75.

Если рассматривать только поверхностные атомы переходной зоны, принимающие участие в элементарных переходах роста и плавления, то обращает на себя внимание отличие их компонентного состава от равновесного состава кристалла. На поверхности наблюдается повышенная концентрация ($C_a^s = 0,41$) a - атомов, обладающих меньшей парциальной теплотой плавления (заметим, однако, что $C_a < C_a^s < C_x$). Наблюдается, также следующая особенность поведения поверхностных атомов. Среднее число разрываемых в процессе динамического равновесия связей типа кристалл-расплав $\langle l \rangle$ отличается от 3 - числа, которое можно было бы ожидать, исходя из геометрии простой кубической решетки. В проведенных опытах (в том числе и в случае однокомпонентных систем) $\langle l \rangle \approx 2,7$. Вероятно, это отличие является динамическим свойством размытой переходной зоны, обусловленным тем, что атомы, находящиеся во внешней части зоны и имеющие число соседей меньше 3, чаще участвуют в актах присоединения и от-

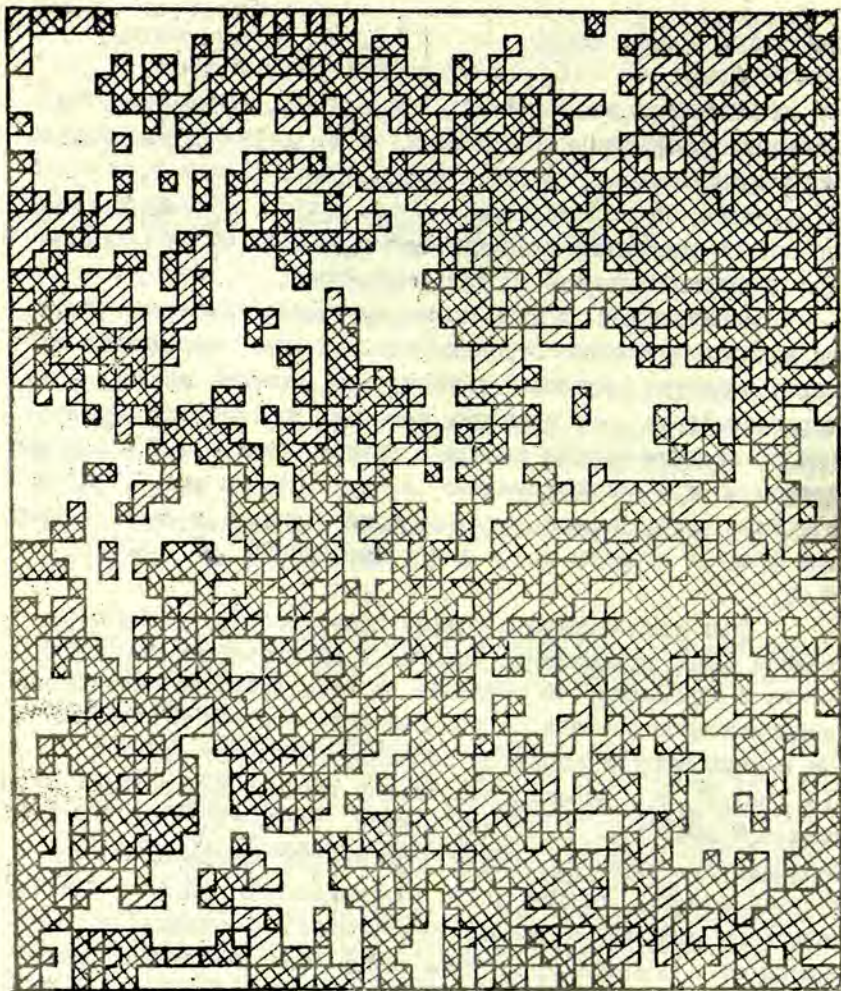


Рис.5. Компонентная структура грани при $c_{\infty}=0,5$; $\kappa=15$; $\sigma=0$,
▨ - а - атомы; ▩ - б - атомы;
□ - атомы жидкой фазы.

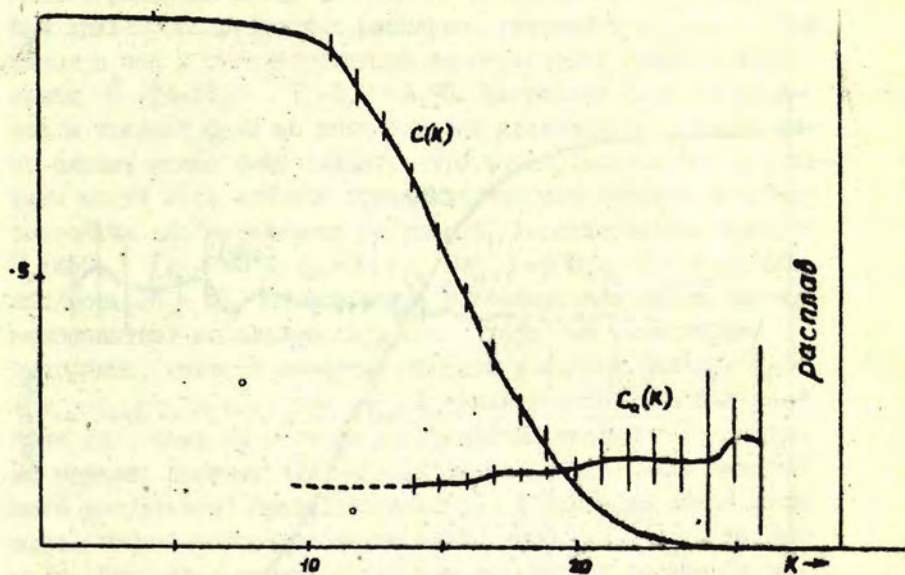


Рис.6. Строение и состав переходной зоны между фазами для $C_{\infty} = 0.25$ и $\sigma = 0.0$.

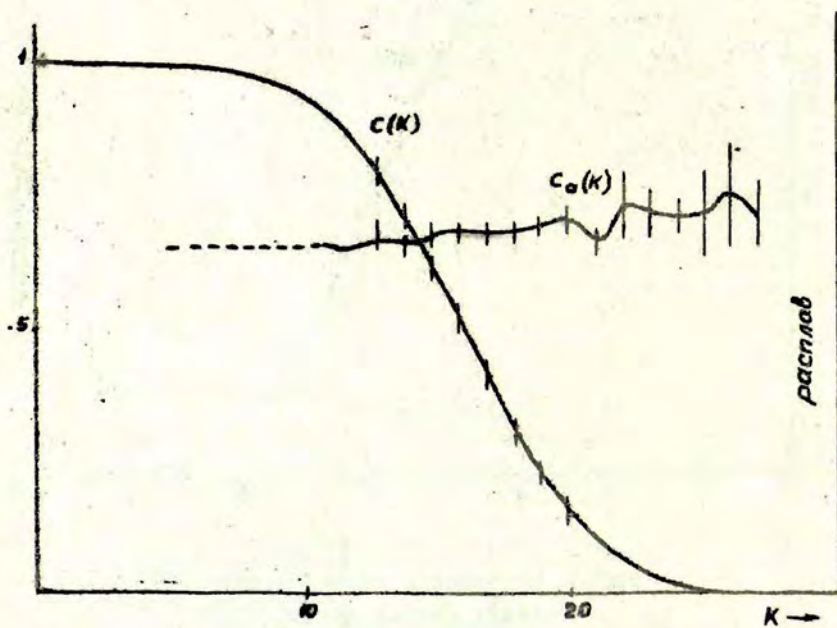


Рис.7. Структура и состав переходной зоны между фазами для $c_\alpha = 0.75$ и $b = 0.0$

рыва, нежели поверхностные атомы, располагающиеся ближе к кристаллической фазе.

Аналогичная картина (в силу принятого, сравнительно малого различия между δ и ξ компонентами) имеет место и при других концентрациях расплава, указанных на рис.2. Так размеры зон и соответствующие шероховатости лежат в интервалах $\delta = 14-11$, $S = 2,87-2,75$. Поскольку ближний порядок в твердой фазе во всех случаях проявляется относительно слабо, можно было ожидать, что экспериментальные результаты могут быть описаны термодинамической теорией диаграмм состояния для регулярных растворов. Характеристики модели: $T_a = 450$, $T_b = 750^\circ\text{K}$, $q_a = 3(\varphi_{aa} - \varphi_{ab}) = 900$, $q_b = 3(\varphi_{bb} - \varphi_{ab}) = 1500$ кал/моль (T_z , q_z - температуры и теплоты плавления чистых компонентов) использовались при нахождении равновесной диаграммы. Энергии смещения твердой и жидкой фаз $\omega_s = \varphi_{ab} - (\varphi_{aa} + \varphi_{bb})/2$, $\omega_l = \varphi_{ab} - (\varphi_{aa} + \varphi_{bb})/2$ также необходимые для расчета /9/, сами по себе не определяются входными параметрами модели; поэтому они варьировались до получения наилучшего результата. Приведенные на рис.2 сплошные линии ликвидуса и солидуса соответствуют значениям $\omega_s = -41$, $\omega_l = -570$ кал/моль. Как видно расчет по теории регулярных растворов дает хорошее согласие с результатами прямого моделирования.*)

Некоторая неувязка, состоящая в том, что найденные значения дают $\omega_s - \omega_l = 529$, тогда как по условиям моделирования требуется $\omega_s - \omega_l = 100$ кал/моль, может быть отнесена на счет наличия неучитываемого ближнего порядка в кристалле. В целом, однако, изучение соответствия между моделью роста кристалла и термодинамической модели, заслуживает специального внимания.

Кинетика роста изучалась для переохлаждений $\sigma = 0,05$
 $\sigma = 0,1$. Точки, соответствующие ликвидусу и соли-

*) Авторы признательны В.А.Петровскому, осуществившему эту аппроксимацию.

дусу кинетических диаграмм, приведены на рис.2. Как видно, при данных параметрах модели в области значительных переохлаждений $\Delta T = T_c - T \ll 50^\circ$ не наблюдается заметного изменения состава растущей твердой фазы. При достаточно большом переохлаждении, однако, линии ликвидуса и солидуса должны сближаться, в силу выражений (13) для вероятностей присоединения и отрыва. Из них вытекает $Q_\alpha \rightarrow 0, Q_\beta \rightarrow 0, P_\beta/P_\alpha \rightarrow C_\beta/C_\alpha$ при $T \rightarrow 0$. Последнее условие дает связь между составом растущей твердой фазы и исходной жидкости, имеющую место при низкой температуре:

$$C_\beta = WC_\beta / (1 + (W-1)C_\beta) . \quad (17)$$

Для моделируемого случая $W = 1$ и $C_\beta \rightarrow C_\beta$ при $T \rightarrow 0$.

На рис. 4 показано поведение других характеристик модели. Шероховатость и ширина переходной области δ имеют слабо выраженную тенденцию к убыванию с увеличением переохлаждения. Скорость роста с довольно высокой точностью линейно зависит от относительного переохлаждения $\sigma = \Delta T / T_0$, то есть при значениях $\theta_\alpha, \theta_\beta \sim 1$, соответствующих металлическим сплавам, преобладает нормальный механизм роста кристалла. Моделирование позволяет оценить для сплава абсолютную величину кинетического коэффициента роста, определяемого выражением $V = k \Delta T$ (V - размерная скорость).

Из предыдущего

$$k = dV/d\Delta T = (dR'/d\sigma) \lambda \nu \exp(-H_\alpha/kT_0) / T_0 = (dR'/d\sigma) D_\alpha / \lambda T_0, \quad (18)$$

где λ - параметр решетки, D_α - коэффициент диффузии α - атомов в расплаве. Из рис.3,4 $dR'/d\sigma = 0,91, T_0 = 555^\circ K$. Положив $\lambda = 3 \cdot 10^{-8}$ см, $D_\alpha = 5 \cdot 10^{-5}$ см²/сек, получаем $k = 2,7$ см/сек.град, что по порядку величины согласуется с величинами коэффициентов, даваемых теорией нормального роста для чистых металлов /10/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев В.В., Борисов В.Т. - ДАН СССР, 1972, т.102, с.329.
2. Соловьев В.В., Борисов В.Т. - "Кристаллография", 1972, т.17, вып. 5, с.918.
3. Gilmer G.H., Venema P. - "J.Cryst. Growth", 1972, vol. 13/14, p.148.
4. Gilmer G.H., Venema P. - "J.Appl.,Phys.", 1972, vol.43, No.4, p.1347.
5. Leamy H.J., Jackson K.A. - "J.Appl.,Phys.", 1-71, vol.42, p.2121.
6. Есин В.О., Данилев В.И., Плишкин Ю.М., Подчиненова Г.Л. - "Кристаллография", 1973, т. 18, № 5, с. 920.
7. Черепанова Т.А., Киселев В.Ф. "Ученые записки Латвийского ун-та. Вопросы теории кристаллизации, II", 1975, т.237, с.60.
8. Борисов В.Т. - ДАН СССР, 1962, т.142, с. 69.
9. Петровский В.А., Борисов В.Т. - ДАН СССР, 1972, т.204, с.1343.
10. Борисов В.Т. - в об.:Рост и несовершенства металлических кристаллов, Киев, "Наукова думка", 1966, с.26.

О СТРУКТУРЕ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ КРИСТАЛЛ-РАСПЛАВ

Т.А.Черепанова, В.Ф.Киселев

Как известно [1,2], термодинамический потенциал ΔF системы кристалл-расплав в приближении Брэгга-Вильямса в области малых переохлаждений (меньших критических) имеет вид периодической цепочки потенциальных ям. В этом случае процесс кристаллизации может быть реализован лишь флуктуационным путем. Пусть τ_c - характерный размер статистически независимо флуктуирующих участков фазовой границы. Для учета спонтанных тепловых флуктуаций можно рассмотреть случайные блуждания атомных слоев выделенной области размером τ_c в пространстве концентраций атомов твердой фазы на отдельных слоях путем прямого моделирования на ЭВМ случайных элементарных событий изменения концентрации на слое. Другой подход [3] состоит в описании эволюции ансамбля растущих граней размером τ_c . При этом задача о кристаллизации сводится к нахождению функции распределения f по концентрациям атомов твердой фазы c_j ($-\infty < j < \infty$) в атомных слоях растущей грани. Кинетическое уравнение, описывающее эволюцию $f(\bar{c}, t)$ имеет вид:

$$\frac{\partial f(\bar{c}, t)}{\partial t} = \sum_{i=-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial c_i} \left[\frac{\nu(c_{i-1} - c_i)}{N} \frac{\partial f(\bar{c}, t)}{\partial c_i} - \dot{c}_i f(\bar{c}, t) \right] =$$

$$= - \sum_{i=-\infty}^{\infty} \frac{\partial J_i}{\partial c_i} .$$

Здесь \bar{c} означает совокупность значений c_j во всех атомных слоях грани, $\sqrt{N} = \tau_c$ (выраженное в межатомных расстояниях), ν - частота присоединения частиц к поверхности кристалла, \dot{c}_i - регулярная часть скорости изменения концентрации в i -ом слое:

$$\dot{c}_i = \nu(c_{i-1} - c_i) \left[1 - \exp\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial c_i}\right) \right].$$

Решая полученное уравнение с граничными условиями:

$$J_i(\bar{c}, t) \Big|_{c_i = c_{i+1}} = J_{i+1}(\bar{c}, t) \Big|_{c_i = c_{i+1}},$$

$$J_i(\bar{c}, t) \Big|_{c_i = 0} = J_i(\bar{c}, t) \Big|_{c_i = 1} = 0$$

и выбранными начальными условиями, можно определить скорость перемещения границы раздела фаз:

$$V = \lambda \frac{d}{dt} \sum_{i=-\infty}^{\infty} \int_0^1 c_i F_i(c_i, t) dc_i,$$

где $F_i(c_i, t)$ - укрупненные функции распределения

$$F_i(c_i, t) = \int_0^1 f(\bar{c}, t) \prod_j |dc_j|, \quad -\infty < j < \infty, \quad j \neq i,$$

λ - межплоскостное расстояние.

Для определения характерного корреляционного размера и других характеристик межфазной границы кристалл-расплав найден вид корреляционных функций поверхностных атомов растущей грани для различных переохлаждений σ и теплот перехода q , путем моделирования процесса кристаллизации с помощью ЭВМ. Рост кристалла рассматривается как последовательность элементарных событий - присоединений и отрывов атомов [4] для кристалла с простой кубической решеткой вероятность отрыва за единицу времени частицы, имен-

шей в твердой фазе ℓ ближайших соседей ($\ell = 1, 2, 3, 4, 5$)

$$\omega(\ell) = \nu \exp\left[\theta - \ell \Delta\varphi / \kappa_0 T\right], \quad (1)$$

где $\Delta\varphi$ - энергия фазового перехода на одну связь,

θ - константа,

κ_0 - константа Больцмана,

T - температура.

Для определения θ воспользуемся тем, что при равновесии ($T = T_0$) отрыв происходит в среднем от трех связей:

$$\theta = \frac{3\Delta\varphi}{\kappa_0 T_0} = \frac{q}{\kappa_0 T_0}. \quad (2)$$

Поверхность кристалла в момент времени t описывается функцией $\kappa(i, j, t)$, где направления осей i, j, κ соответствуют направлениям кристаллографических осей, а ось κ параллельна направлению роста $\langle 001 \rangle$. Образование конфигураций поверхности грани типа "нависаний" не рассматривается.

Пусть $\langle \kappa \rangle$ - среднее значение $\kappa(i, j)$ по поверхности грани. Отклонение конфигурации межфазной границы от плоской в точке (i, j) характеризуется величиной

$$\bar{\xi}(\vec{r}, t) = \kappa(i, j, t) - \langle \kappa \rangle.$$

Введем корреляционную функцию поверхностных атомов в виде:

$$\begin{aligned} \langle \bar{\xi}(\vec{r}, t) \bar{\xi}(\vec{r}', t) \rangle = & \frac{1}{2\sqrt{N}(\sqrt{N} - |\vec{r} - \vec{r}'|)} \left\{ \sum_{j, j'} [\kappa(i, j) - \langle \kappa \rangle] [\kappa(i, j') - \langle \kappa \rangle] + \right. \\ & \left. + \sum_{l, l'} [\kappa(l, j) - \langle \kappa \rangle] [\kappa(l', j) - \langle \kappa \rangle] \right\}, \quad (3) \end{aligned}$$

где \vec{r} - радиус-вектор точки (i, j) поверхности грани, а суммирование проводится по всем значениям $l \leq i, i', j, j' \leq \sqrt{N}$,

для которых $|j-j'| = |i-i'| = |\vec{r} - \vec{r}'|$. В (3) учтены лишь корреляции точек поверхности, расположенных вдоль направления координатных осей (i, j) .

На рис. 1 приведен вид корреляционных функций (3), нормированных на $\langle \tilde{\xi}^2(\vec{r}, t) \rangle$, для различных значений параметра θ при относительном переохлаждении

$$\sigma = \Delta T / T_0 = 0, \quad \Delta T = T_0 - T^*$$

Исходя из определения корреляционной функции (3), ясно, что корреляции должны ослабевать с возрастанием расстояния $\Delta \vec{r} = |\vec{r} - \vec{r}'|$. Определим корреляционный радиус r_c как расстояние, на котором $\langle \tilde{\xi}(\vec{r}, t) \tilde{\xi}(\vec{r}', t) \rangle \sim 0,1$.

На рисунке 2 показана зависимость r_c от параметра θ при $\sigma = 0$. Для $\theta = 0,5$, $\sigma = 0$ корреляционный радиус $r_c = 3$. С увеличением θ (возрастанием энергии связи между атомами) радиус взаимодействия поверхностных частиц растет и для $\theta = 4,5$, $\sigma = 0$ имеем $r_c = 22$.

На рисунке 3 дана зависимость среднестатистической ширины размытости межфазной границы

$$\delta = 2 \left[\langle \tilde{\xi}^2(\vec{r}, t) \rangle \right]^{1/2}$$

от параметра θ при $\sigma = 0$, а на рисунках 4а, 4б, 4в показано как зависят δ и шероховатость S от переохлаждения σ для $\theta = 0,5; 3; 4,5$ соответственно (погрешность вычислений представлена длиной вертикальных отрезков).

Приведенные на рис. 3 данные указывают на то, что структура межфазной границы кристалл-расплавов в значительной степени определяется величиной параметра θ . При увеличении θ ширина размытости границы δ уменьшается, что соответствует переходу от шероховатой поверхности к атомарно гладкой.

*) В проведении численных расчетов принимала участие Е. И. Румянцева.

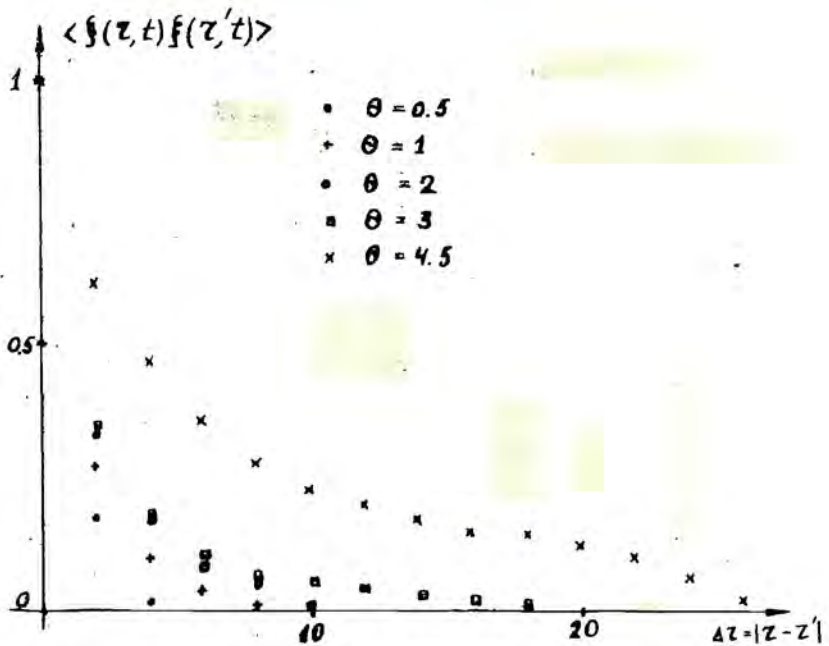


Рис. I. Вид корреляционных функций для различных θ при переохлаждении $\sigma = 0$.

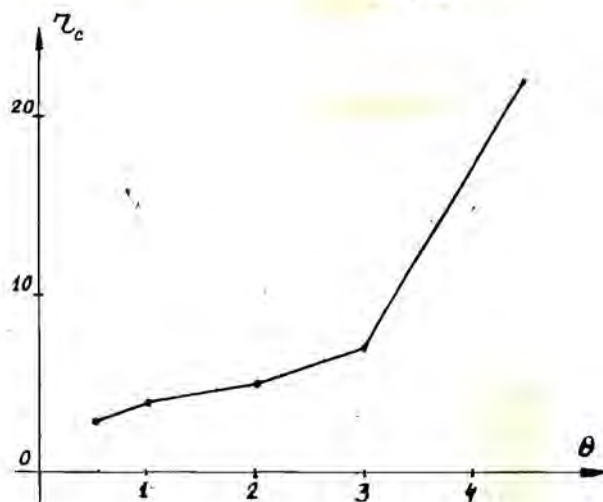


Рис.2. Зависимость корреляционного радиуса r_c от параметра θ при $\sigma = 0$.

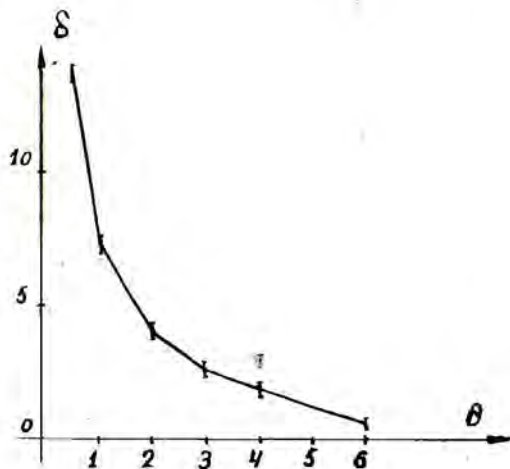


Рис.3. Зависимость среднестатистической ширины равности δ от параметра θ при $\sigma = 0$.

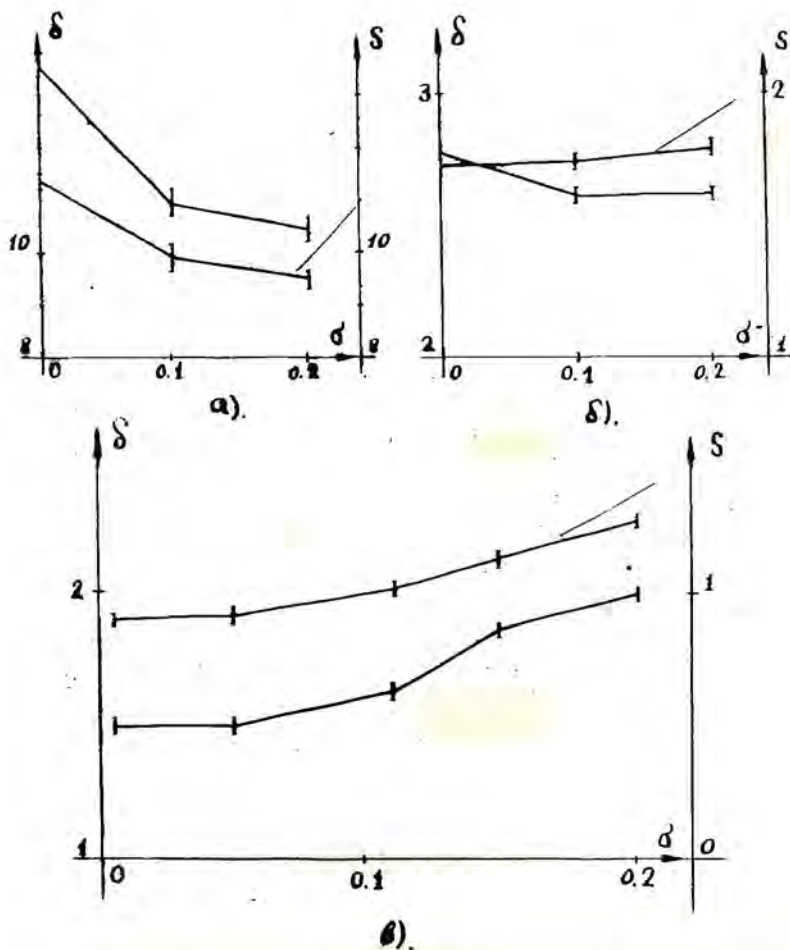


Рис. 4. Зависимость среднестатистической ширины размытости δ и шероховатости S от переохлаждения σ для
 а) $\theta = 0,5$; б) $\theta = 3$; в) $\theta = 4,5$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кан. Дж. Теория роста кристалла и движения границы раздела фаз в кристаллических материалах. - УФН, 1967, т. 91, вып.4, с.677.
2. Джексон К., Ульманн Д., Хант Дж. О механизме роста кристаллов из расплава. - В сб. Проблемы роста кристаллов. М., " Мир", 1968, с.27.
3. Черепанова Т.А. Флуктуационный механизм роста кристаллов. - "Ученые записки Латвийского ун-та. Вопросы теории кристаллизации I.", 1974, т.216, с. 97.
4. Соловьев В.В., Борисов В.Т. Изучение атомной структуры грани растущего кристалла. - " Кристаллография", 1972, т. 17, вып.5, с.918.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М., "Наука", 1964.

РАСЧЕТ ОБЩЕЙ ЗАДАЧИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С
УЧЕТОМ ЗАРОЖДЕНИЯ И ДИНАМИКИ РОСТА
КРИСТАЛЛОВ В ОБЪЕМЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО
РАСПЛАВА

И.В. Кояло, Н.А. Авдонин

В работе [1] была предложена математическая модель описания кристаллизующейся системы с учетом зарождения и роста зародышей в объеме переохлажденного расплава. Качественный анализ зарождения и роста зародышей, а также структуры кристаллической фазы в случае заданного переохлаждения или заданной скорости охлаждения расплава проведен в [2]. Однако в общем случае для описания системы в целом необходимо учитывать обратное влияние тепловыделения на скорость зарождения и рост зародышей и, следовательно, необходим расчет температурного поля в системе в целом. В такой постановке задача может быть решена только численными методами. Ниже показана возможность численного решения задачи кристаллизации с учетом зарождения и динамики роста зародышей в объеме переохлажденного расплава. Проведены расчеты начальной стадии направленной кристаллизации арсенида галлия при различных скоростях охлаждения расплава.

Для определенности рассмотрим процесс направленной кристаллизации слитка, причем основное внимание будем уделять начальному периоду кристаллизации. Схематично процесс можно представить так: в начальный момент в кварцевой лодочке находится перегретый расплав. На муфеле печи сопротивления устанавливается заданный температурный градиент. Лодочка начинает двигаться в холодную часть печи со скоростью U_0 . Расплав охлаждается и, когда переохлаждение ΔT в холодном конце лодочки достигнет определенного значения $\Delta T_{кр}$, в расплаве возникают и растут кристаллические зародыши. Основная цель расчетов - описать харак-

тер зарождения и динамику роста зародышей, а следовательно, и структуру твердой фазы. При этом расчетная схема работает и в случае, если появляется только один зародыш. В этом случае растет монокристалл.

Система кристалл, метастабильная фаза, расплав описывается уравнением (в одномерном случае):

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \alpha [T - T_1(x + v_0 t)]_1 = c \rho \frac{\partial T}{\partial t} - \gamma \rho \frac{\partial \eta}{\partial t}, \quad (1)$$

$$-\infty < x < 0, \quad t > 0.$$

На правом торце слитка выполняется условие (предполагается, что торец слитка обменивается теплом с ближайшим к торцу участком поверхности печи):

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = -\alpha [T - T_1(v_0 t)], \quad \text{при } x = 0. \quad (2)$$

Будем считать, что

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \frac{\partial}{\partial x} [T - T_1(x)] = 0, \quad (3)$$

$$T(x, 0) = T_1(x). \quad (4)$$

Здесь $T_1(x)$ - температура поверхности печи, которую для простоты зададим в виде:

$$T_1(x) = T_n - \kappa x. \quad (5)$$

Другие обозначения см. в конце работы.

Общий объем кристаллической фазы η и общее число зародышей f в элементарном объеме ΔV определим в следующих предположениях. Для определения скорости возникновения критических зародышей J воспользуемся известным выражением в квазистационарном приближении (см. [1]):

$$J = A \exp(-B/\Delta T^2(t)). \quad (6)$$

Будем считать, что константы A и B определяются из эксперимента. В нашем случае они были определены из эксперимента по гетерогенному зарождению арсенида галлия. [3] Общее число зародышей f в объеме ΔV с учетом того, что зародыши могут образовываться только в жидкой части объема $1-\eta$, определяется интегралом [4]:

$$f(z, t) = \Delta V \int_{z_0}^t J(\tau) (1-\eta) d\tau. \quad (7)$$

Общий объем твердой фазы η определим в предположении независимого роста отдельных зародышей. Для объема $V(t, t')$ (относительного) одного зародыша, возникшего в момент времени t' в [1] было получено выражение, учитывающее тормозящее влияние выделения скрытой теплоты^{*)}:

$$V(t, t') = \left(\beta \int_{t'}^t \Delta T(\tau) d\tau \right)^{3/2}, \quad \text{где } \beta = 5\lambda/\gamma\rho.$$

Тогда объем зародышей, возникших за время $\Delta t'$ будет

$$J(t') (1-\eta(t')) V(t, t') dt',$$

а общий объем всех зародышей определится интегралом:

$$\eta(t) = \int_{t_0}^t J(t') (1-\eta(t')) V(t, t') dt'. \quad (8)$$

*) В работе [1] при выводе формулы для объема $V(t, t')$ ошибочно полагалось, что скорость роста пропорциональна числу зародышей f . Формулы (3.13'), (3.14), (3.15) надо считать справедливыми для роста единичного зародыша.

В работе [5] показано, что выражения для объема кристаллов, полученные без учета их взаимодействия дают результаты, практически совпадающие с точной формулой А.Н. Колмогорова [4] до $\eta = 0,35$. Следует отметить, что применять формулу А.Н. Колмогорова нет смысла, т.к. при $\eta > 0,35$ сильное влияние будет оказывать тепловое взаимодействие зародышей.

Задача (I) - (4) аппроксимируется следующей разностной схемой:

$$\left. \begin{aligned} \alpha^2 \tau^{-1} (T_i^{k+1} - T_i^k) &= h^{-2} (T_{i+1}^{k+1} - 2T_i^{k+1} + T_{i-1}^{k+1}) - \\ &- \alpha \lambda^{-1} [T_i^{k+1} - T_i(x_i + v_0 t_{k+1})] + \gamma \rho \lambda^{-1} \tau^{-1} (\eta_i^k - \eta_i^{k-1}) \\ \lambda \cdot h^{-1} (T_N^{k+1} - T_{N-1}^{k+1}) &= \alpha [T_N^{k+1} - T_i(v_0 \cdot t^{k+1})] \\ T_i^{k+1} - T_0^{k+1} &= T_i(x_i) - T_i(x_0) \\ T_i^0 &= T_i(x_i) \end{aligned} \right\} (9)$$

Здесь $T_i^k = T(x_i, t_k)$.

$x_i = h \cdot i$, $t_k = \tau \cdot k$, ($i = 0, 1, 2, \dots, N$; $k = 0, 1, 2, \dots$).

Можно показать, что при монотонной по t функции η (что означает, что кристаллизация происходит без подплавления) схема (9) устойчива и решение разностной задачи

(9) сходится к обобщенному решению задачи (I)-(4).

Счет интегралов, содержащихся в выражениях (6), (8) проводился по формуле трапеций.

Были проведены расчеты начальной стадии процесса кристаллизации арсенида галлия при различных скоростях движения лодочки (различные скорости охлаждения расплава).

Принятые при расчетах константы следующие, см. [2] :

$$\begin{aligned} A &= 0,1 ; B = 20 ; \lambda = 0,07 \text{ кал/см.сек.град;} \\ \alpha &= 0,01 \text{ кал/см}^2 \cdot \text{сек.град;} ; c = 0,1 \text{ кал/г.град;} \\ \rho &= 5 \text{ г/см}^3 ; \gamma = 150 \text{ кал/г} ; \kappa = 10 \text{ град/см;} \\ T_n &= 1500^\circ\text{C} ; R = 0,6 \text{ см.} \end{aligned}$$

Элементарный объем ΔV выбирался таким образом, чтобы температура вдоль образца в пределах такого объема менялась не более, чем на 1°C . При расчетах было принято, что элементарный объем совпадает с ячейкой сетки, причем шаг сетки $h = 0,1$ см. Принимая радиус образца равным $0,6$ см получим, что $\Delta V = 0,1$ см³. Число зародышей и относи-

тельный объем твердой фазы подсчитываются для каждого элементарного объема ΔV отдельно. В случае, если растет один зародыш и другие зародыши в соседних объемах не появляются, этому зародышу "разрешается" расти и занимать соседние объемы.

Приходим результаты расчетов температуры, числа зародышей и их размеров для различных скоростей охлаждения ν_0 . В таблицах I-4 приводится распределение температуры T на протяжении $0,8$ см вблизи холодного торца слитка, число зародышей f и плотность кристаллической фазы η в элементарных объемах ΔV для различных значений времени t . Первое значение времени t_k соответствует максимальному переохлаждению расплава $\Delta T_{кр}$. Из анализа таблиц I-4 видно, что с увеличением скорости охлаждения W ($W = \nu_0 \cdot k$) увеличивается число возникающих зародышей. Так при $W = 0,003$ град/сек фактически растет один зародыш, см. табл. I. При $W = 0,018$ град/сек в момент, когда первый зародыш достигает объема $0,1$ см³, возникает второй зародыш ($t = 824$ сек), табл. 2. При $W = 0,036$ град/сек второй зародыш появляется в момент ($t = 425$ сек), когда первый достиг размера $0,021$ см³, а в моменту $t = 700$ сек растут 3 зародыша размеров $0,004$; $0,009$ и $0,021$ см³ соответственно. При $W = 0,092$ град/сек в моменту $t = 450$ сек растут 8 зародышей следующих размеров: $0,012$; $0,011$; $0,006$; $0,006$; $0,045$; $0,048$; $0,061$ и $0,009$ см³. В таблице 5 даны максимальное переохлаждение $\Delta T_{кр}$ и число возможных зародышей в зависимости от скорости охлаждения W .

$v_0 = 0,0003 \text{ см/сек}$

Таблица I

$t = 1884 \text{ сек}$				$t = 1902 \text{ сек}$				$t = 1962 \text{ сек}$				$t = 2148 \text{ сек}$				$t = 2208 \text{ сек}$				$t = 2286 \text{ сек}$			
$x(\text{см})$	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η		
- 0,8	1499,0	10	10	1499,9	10	10	1501,1	10	10	1501,2	10	10	1501,2	10	10	1500,8	10	10	1500,8	10	10	10	
- 0,7	1486,6	10	10	1499,6	10	10	1500,8	10	10	1500,8	10	10	1500,9	10	10	1500,4	10	10	1500,4	10	10	10	
- 0,6	1498,2	10	10	1499,2	10	10	1500,4	10	10	1500,5	10	10	1500,5	10	10	1500,0	10	10	1500,0	10	10	10	
- 0,5	1497,8	10	10	1498,9	10	10	1500,1	10	10	1500,2	10	10	1500,1	10	10	1499,6	10	10	1499,6	10	10	10	
- 0,4	1497,4	10	10	1498,8	10	10	1499,9	10	10	1499,9	10	10	1499,8	10	10	1499,3	10	10	1499,3	10	10	10	
- 0,3	1497,0	10	10	1498,6	10	10	1499,6	10	10	1499,7	10	10	1499,5	10	10	1498,9	10	10	1498,9	10	10	10	
- 0,2	1496,7	10	10	1498,4	10	10	1499,4	10	10	1499,6	10	10	1499,2	10	10	1498,6	10	10	1498,6	10	10	10,5	
- 0,1	1496,4	10	10	1498,3	10	10	1499,2	10	10	1499,4	10	10	1499,4	10	10	1498,8	10	10	1498,3	10	10	10	

 $v_0 = 0,0018 \text{ см/сек}$

Таблица 2

$t = 554 \text{ сек}$				$t = 599 \text{ сек}$				$t = 764 \text{ сек}$				$t = 824 \text{ сек}$				$t = 1034 \text{ сек}$				$t = 1184 \text{ сек}$			
$x(\text{см})$	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η		
- 0,8	1495,7	10	10	1498,6	10	10	1498,8	10	10	1496,9	10	10	1497,0	10	10	1497,3	10	10	1497,3	10	10	10	
- 0,7	1495,3	10	10	1498,4	10	10	1498,7	10	10	1496,8	10	10	1496,9	10	10	1497,4	10	10	1497,4	10	10	10	
- 0,6	1494,8	10	10	1498,2	10	10	1498,5	10	10	1496,7	10	10	1496,9	10	10	1497,6	10	10	1497,6	10	10	10	
- 0,5	1494,4	10	10	1498,0	10	10	1498,4	10	10	1496,6	10	10	1496,9	10	10	1497,8	10	10	1497,8	10	10	10,1	
- 0,4	1493,9	10	10	1498,0	10	10	1498,4	10	10	1496,5	10	10	1497,7	10	10	1497,7	10	10	1497,7	10	10	10,4	
- 0,3	1493,6	10	10	1497,9	10	10	1498,3	10	10	1496,5	10	10	1497,2	10	10	1497,0	10	10	1497,0	10	10	10	
- 0,2	1493,3	10	10	1497,8	10	10	1498,3	10	10	1496,6	10	10	1496,6	10	10	1496,4	10	10	1496,4	10	10	10	
- 0,1	1492,9	10	10	1497,8	10	10	1498,4	10	10	1496,1	10	10	1496,1	10	10	1495,9	10	10	1495,9	10	10	10	

Таблица 3

 $v_0 = 0,0027 \text{ см/сек}$

t	$t = 373 \text{ сек}$	$t = 425,5 \text{ сек}$	$t = 590,5 \text{ сек}$	$t = 628 \text{ сек}$	$t = 688 \text{ сек}$	$t = 778 \text{ сек}$			
$z(\text{см})$	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η
0,8	I493,6	I0	I0	I497,6	I0	I0	I496,5	I0	I0
0,7	I493,1	I0	I0	I497,7	I0	I0	I496,5	I0	I0
0,6	I492,2	I0	I0	I497,8	I0	I0	I496,5	I0	I0
0,5	I492,2	I0	I0	I497,9	I0	I0	I496,6	I0	I0
0,4	I491,8	I0	I0	I498,1	I0	I0	I497,7	I0	I0
0,3	I491,4	I0	I0	I498,3	I0	I0	I497,8	I0	I0
0,2	I491,0	I0	I0	I498,6	I0	I0	I497,9	I0	I0
0,1	I490,7	I0	I0	I498,5	I0	I0,8	I496,3	I0	I0
0,0	I490,7	I0	I0	I498,5	I0	I0,9	I495,7	I0	I0
0,0	I493,6	I0	I0	I497,6	I0	I0	I495,7	I0	I0
0,0	I493,1	I0	I0	I497,7	I0	I0	I495,7	I0	I0
0,0	I492,2	I0	I0	I497,8	I0	I0	I495,7	I0	I0
0,0	I492,2	I0	I0	I497,9	I0	I0	I495,7	I0	I0
0,0	I491,8	I0	I0	I498,1	I0	I0	I495,7	I0	I0
0,0	I491,4	I0	I0	I498,3	I0	I0	I495,7	I0	I0
0,0	I491,0	I0	I0	I498,6	I0	I0	I495,7	I0	I0
0,0	I490,7	I0	I0	I498,5	I0	I0,8	I495,7	I0	I0
0,0	I490,7	I0	I0	I498,5	I0	I0,9	I495,7	I0	I0

Таблица 4

 $v_0 = 0,009 \text{ см/сек}$

t	$t = 248 \text{ сек}$	$t = 278 \text{ сек}$	$t = 302 \text{ сек}$	$t = 458 \text{ сек}$	$t = 578 \text{ сек}$	$t = 608 \text{ сек}$			
$z(\text{см})$	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η	$T(^{\circ}\text{C})$	f	η
0,8	I488,4	I0	I0	I496,8	I0	I0	I499,2	I0,3	I0,3
0,7	I487,9	I0	I0	I497,1	I0	I0	I499,2	I0,3	I0,3
0,6	I487,4	I0	I0	I497,4	I0	I0	I499,1	I0,2	I0,3
0,5	I486,9	I0	I0	I497,7	I0	I0	I498,9	I0,8	I0,3
0,4	I486,5	I0	I0	I498,2	I0	I0,5	I498,7	I0,9	I0,9
0,3	I486,0	I0	I0	I498,4	I0	I0,5	I498,7	I0,9	I0,9
0,2	I485,6	I0	I0	I498,4	I0	I0,6	I496,9	I0,9	I0,9
0,1	I485,2	I0	I0,2	I498,1	I0,2	I0,3	I496,8	I0,9	I0,9
0,0	I485,2	I0	I0	I497,7	I0,3	I0,3	I496,8	I0,9	I0,9
0,0	I487,9	I0	I0	I497,1	I0	I0	I499,2	I0,3	I0,3
0,0	I487,4	I0	I0	I497,4	I0	I0	I499,1	I0,2	I0,3
0,0	I486,9	I0	I0	I497,7	I0	I0	I498,9	I0,8	I0,3
0,0	I486,5	I0	I0	I498,2	I0	I0,5	I498,7	I0,9	I0,9
0,0	I486,0	I0	I0	I498,4	I0	I0,5	I498,7	I0,9	I0,9
0,0	I485,6	I0	I0	I498,4	I0	I0,6	I496,9	I0,9	I0,9
0,0	I485,2	I0	I0,2	I498,1	I0,2	I0,3	I496,8	I0,9	I0,9
0,0	I485,2	I0	I0	I497,7	I0,3	I0,3	I496,8	I0,9	I0,9

Таблица 5

	$W=0,003$	$W=0,006$	$W=0,018$	$W=0,037$	$W=0,09$	$W=0,18$
$\Delta T_{кр} (°C)$	4	5	7	10	15	22
f	1	2	3	5	10	более 10

Отметим, что при большой скорости охлаждения ($W=0,09$ град/сек) переохлаждение перед фронтом кристаллизации больше, чем на фронте кристаллизации. Рост зародышей столь медленный, что переохлаждение не успевает сняться.

На рис. 1 приведен график изменения температуры во времени на холодном торце образца. После достижения максимального переохлаждения температура резко повышается, хотя и не доходит до T_n на $2-3^{\circ}C$. Затем наблюдается пологий участок, когда в элементарном объеме растет зародыш, а затем температура понижается. Качественное поведение указанных температурных кривых согласуется с экспериментом. Однако следует отметить, что для точных расчетов конкретных систем следует уточнить значения констант, характеризующих объемное зарождение.

Обозначения:

T - температура; T_n - температура плавления; t - время; x - координата вдоль оси слитка; v_0 - скорость движения слитка; λ - коэффициент теплопроводности; c - удельная теплоемкость; ρ - плотность; γ - удельная скрытая теплота фазового перехода; α - коэффициент теплообмена; η - относительный объем твердой фазы; T_1 - температура печи сопротивления; ΔV - элементарный объем.

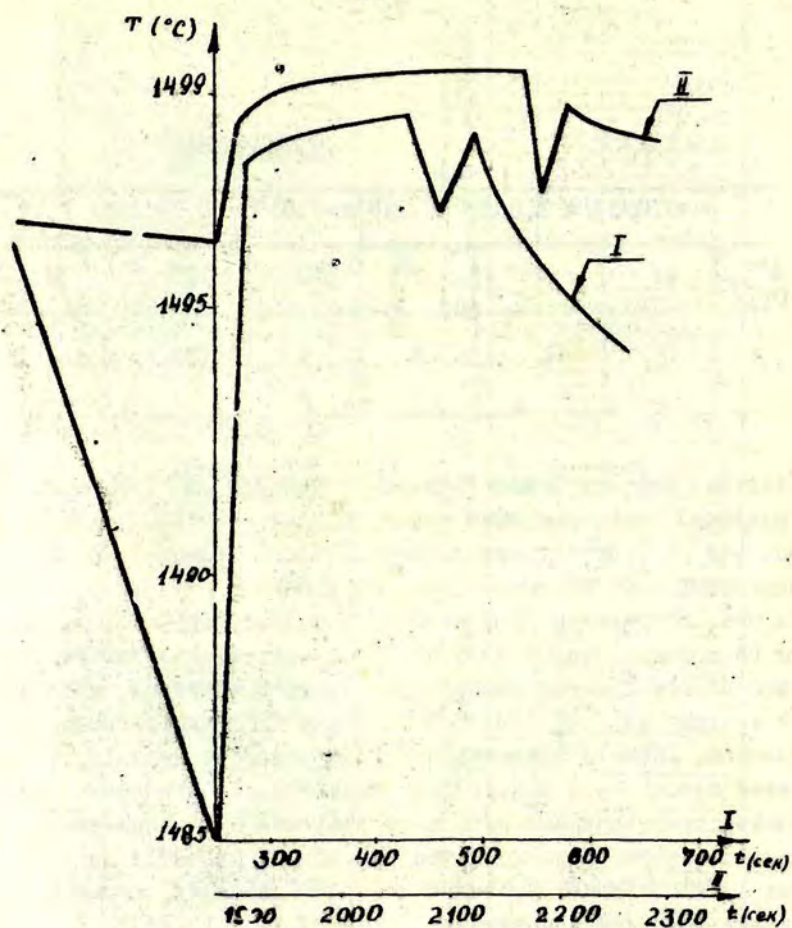


Рис. I. Изменения температуры во времени
на торце слитка I - $v_0 = 0,009$ см/сек;
II - $v_0 = 0,0003$ см/сек.

κ - температурный градиент на печи; f - число зародышей; $[f]$ - целая часть числа f ; J - скорость зародышеобразования; ΔT - переохлаждение; h, τ - шаги сетки по пространству и времени; W - скорость охлаждения расплава; R - радиус слитка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авдонин Н.А., Черепанова Т.А. К постановке задачи о кристаллизации расплава с учетом объемного зародышеобразования. - "Ученые записки Латвийского университета. Вопросы теории кристаллизации, I". 1974, т.216, с.6-17.
2. Авдонин Н.А., Кояло И.Э. Анализ задачи кристаллизации расплава с учетом объемного зародышеобразования. - "Ученые записки Латвийского университета. Вопросы теории кристаллизации, I". 1974, т.216, с.18-38.
3. Борисова Л.А., Желиховская Э.Н. К вопросу о кинетике кристаллизации арсенида галлия из переохлажденных расплавов. - Приложение к журналу "Изв.вузов СССР, сер.Физика". 1969, № 5, вып.2.
4. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов. - "Известия АН СССР, отд.мат.и ест.наук", 1937, т.3, с.355.
5. Кашчиев Д.Б. О дисперсности новой фазы на начальной стадии суммарной кристаллизации. - В сб. "Механизм и кинетика роста кристаллов" часть I. Тр. IУ Всесоюзного совещания по росту кристаллов, Ереван, 1972, с.82.

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА МЕТАЛЛОВ С УЧЕТОМ ТЕОРИИ КВАЗИРАВНОВЕСНОЙ ДВУХФАЗНОЙ ЗОНЫ

Н.А.Авдонин, Г.Ф.Иванова

В работе [1] был описан метод расчета тепловой задачи в системе электрошлакового переплава (ЭШП). Схема процесса представлена на рис.1. Процесс ЭШП описывается следующей системой уравнений (обозначения см. в работе [1]):

$$\operatorname{div}(\kappa_1(T) \operatorname{grad} T) = c_1 \rho_1 \frac{\partial T}{\partial t} - q_0(z, x), \quad (1)$$

в области шлаковой ванны

$$\operatorname{div}(\kappa_0(T) \operatorname{grad} T) = c_0 \rho_0 \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v(t) \frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad (2)$$

в области электрода

$$\operatorname{div}(\kappa_0(T) \operatorname{grad} T) = c_0 \rho_0 \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{R_2^2}{R^2} v(t) \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (3)$$

в жидкой и твердой частях слитка.

Граница раздела фаз z_2 в слитке определялась условием Стефана:

$$\kappa_{от} \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{z=z_2-0} - \kappa_{ож} \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{z=z_2+0} = \frac{\gamma \rho_0}{\alpha(\tau, t)} \left(\frac{\partial z_2}{\partial t} - \frac{R_2^2}{R^2} v(t) \right), \quad (4)$$

причем считается, что кристаллизация происходит при заданной равновесной температуре θ_0 . Подробное описание внешних и внутренних граничных условий и задачи распреде-

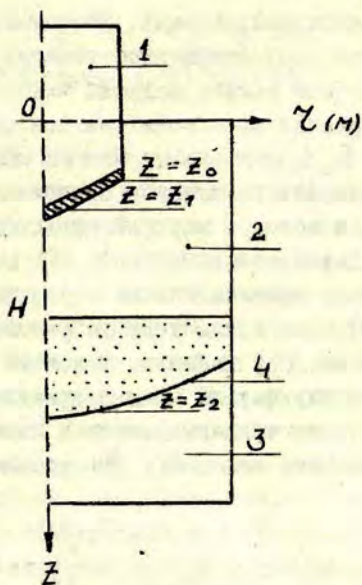


Рис. I. Схема электрошлакового переплава. 1 - оплавливающийся электрод, 2 - шлаковая ванна, 3 - кристаллизующийся слиток, 4 - граница раздела твердой и жидкой фаз в слитке.

ления потенциалов в шлаковой ванне см. в [1].

Метод расчета был основан на теории обобщенного решения задачи Стефана, развитой О.А.Олейник, [2]. Согласно этой теории стефановское тепло на границе раздела фаз в слитке представлялось в виде сосредоточенной теплоемкости, а затем соответствующий коэффициент в уравнении (3) сглаживался в температурном интервале $\theta_0 - \delta < T < \theta_0 + \delta$. После этого для расчетов применялась неявная разностная

схема переменных направлений. Известно, что в пределе при $\delta \rightarrow 0$ получаем обобщенное решение задачи Стефана [2].

Недостатком такого подхода является предположение, что кристаллизация происходит на поверхности при заданной температуре θ_0 , в то время как на самом деле существует переходная область, в которой происходит кристаллизация. Это двухфазная зона, в которой происходит рост дендритов и равноосных кристаллов.

Для учета кристаллизации в двухфазной области В.Т. Борисовым [3] была предложена теория квазиравновесной двухфазной зоны. Как показано в работе [4] для приближенного описания двухфазной зоны в кристаллизующемся слитке достаточно учесть тепловыделение в интервале температур. В нашем случае это означает, что уравнение (3) запишется в виде [4]:

$$\operatorname{div}(\kappa_0(T) \operatorname{grad} T) = c_0 \rho_0 A(T) \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{R_2^2}{R^2} v(t) \frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad (3')$$

где

$$A(T) = 1 + \frac{\gamma}{c_0} \frac{\partial S}{\partial T}; \quad S(T) = \left(\frac{T_A - T_\ell}{T_A - T} \right)^{1/1-\kappa}, \quad T_s < T < T_\ell. \quad (5)$$

Функция $S(T)$ определяет относительный объем, занятый жидкой фазой в данном элементарном объеме двухфазной зоны. На линии ликвидус $T = T_\ell$, $S = 1$ и имеет место непрерывность температур и потоков. На линии солидус $T = T_s$

$$S(T_s) = S_2 = \left(\frac{T_A - T_\ell}{T_A - T_s} \right)^{1/1-\kappa} > 0, \quad (6)$$

так что S терпит скачок от S_2 до 0. Поэтому при $T = T_s$ должно выполняться условие типа Стефана:

$$\kappa_{от} \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{z=z_s-0} - \kappa_{ож} \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{z=z_s+0} = \frac{\gamma \rho_0 S_2}{\alpha(\tau, t)} \left(\frac{\partial z_s}{\partial t} - \frac{R_2^2}{R_2} v(t) \right), \quad (4')$$

Доля скрытой теплоты, пропорциональная S_2 , представляется в виде сосредоточенной теплоемкости в правой части уравнения (3'). При численных расчетах это тепло "размазывалось" в температурном интервале $T_s \leq T \leq T_s + \Delta T$. Таким образом, на основное тепловыделение накладывается дополнительное тепловыделение в узкой зоне вблизи поверхности $T = T_s$. Как показано в работе [5], на измененное уравнение (3') распространяется теория обобщенного решения. Метод численного решения переносится на этот случай без существенных изменений. Указанные изменения, учитывающие теорию двухфазной зоны, были внесены в основную программу расчета температурных полей процесса ЭШП.

Чтобы показать, что дает учет теории двухфазной зоны и охарактеризовать работу программы, приведем пример расчета температурных полей процесса ЭШП для экспериментального слитка диаметра 110 мм. Диаграмма фазового равновесия для углеродистой стали была взята из [6]. Это диаграмма с эвтектикой, основные характеристики которой следующие: $T_A = 1500^\circ\text{C}$, $T_3 = 1155^\circ\text{C}$, $\kappa = 0,1$. Так как в процессе переплава концентрация примесей вблизи фронта кристаллизации быстро увеличивается, то при расчетах полагалось $T_s = T_3$. Температура ликвидуса $T_L = 1485^\circ$ была взята из диаграммы фазового равновесия [6] при значении концентрации C_0 в ядре расплава. Основные параметры процесса, принятые при расчетах, следующие: $h = 0,03$ м; $H = 0,06$ м; $\rho_{от} = 7800$; $\rho_{ож} = 7000$; $\rho_s = 2500$ кг/м³; $c_{от} = 0,17$; $c_{ож} = 0,2$; $c_{ст} = 0,2$; $c_{жк} = 0,35$ ккал/кг $\cdot^\circ\text{C}$; $\kappa_{ст} = 2$; $\kappa_{жк} = 96$; $\kappa_{от} = 25$; $\kappa_{ож} = 50$ ккал/м \cdot час $\cdot^\circ\text{C}$; $\gamma = 65$ ккал/кг; $u^* = 32$ в; $\theta_0 = 1450^\circ\text{C}$; $\theta_1 = 1650^\circ\text{C}$.

Расчеты проводились по методике работы [1] без учета двухфазной зоны и с учетом двухфазной зоны. На рис.2

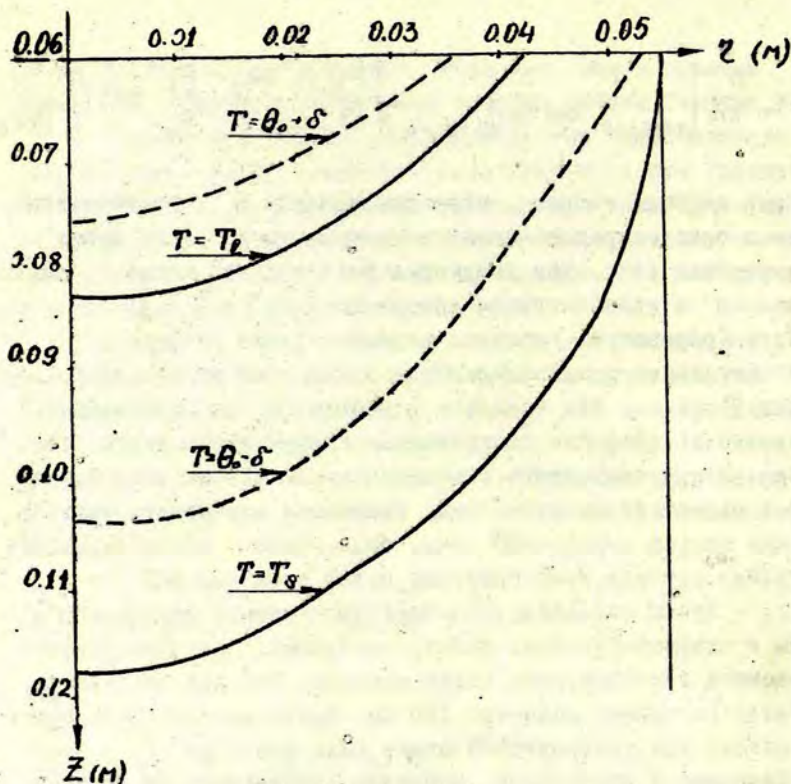


Рис.2. Изотермы в слитке при ЭШП; ———— - расчет с учетом двухфазной зоны, - - - - - расчет без учета двухфазной зоны.

приведены изотермы $T = T_e$ и $T = T_s$ (сплошные линии), ограничивающие область двухфазной зоны слитка в квазистационарном режиме. Для сравнения были проведены расчеты по методике [1]. На рис.2. приведены изотермы $T = \theta_0 + \delta = 1600^\circ$ и $T = \theta_0 - \delta = 1300^\circ$ (пунктирные линии), ограничивающие область, где выделялась скрытая теплота фазового перехода.

Эту область можно интерпретировать формально как двухфазную зону. В таком случае видно, что расчеты с правильным учетом двухфазной зоны существенно отличаются от расчетов по методике [I]. Двухфазная область занимает большой объем, расширяясь при приближении к оси слитка. Ограничимся здесь лишь этим кратким описанием результатов расчетов, так как основная цель данной работы — показать возможность расчетов для таких процессов как ЭШП с учетом теории двухфазной зоны.

Остановимся кратко на характеристике программы. Программа составлена для машины БЭСМ-4, допускает возможность изменения внешних граничных условий и конфигурации электрода и позволяет проводить расчеты как по методике работы [I], так и с учетом теории двухфазной зоны. Время расчета одного варианта зависит от размеров системы и скорости процесса. Для данного экспериментального слитка это время расчета 50 минут, для промышленных слитков диаметра 1100 мм порядка 3-3,5 часа.

Обозначения:

Γ — температура; $v(t)$ — линейная скорость оплавления электрода; R — радиус слитка; R_2 — радиус электрода; H — высота шлаковой ванны; h — глубина погружения электрода в шлак; $\rho_{ш}$, $\rho_{от}$, $\rho_{ож}$ — удельные плотности шлака, твердого и жидкого металла; $c_{ш}$, $c_{от}$, $c_{ож}$ — удельные теплоемкости шлака, твердого и жидкого металла; $k_{ш}$, $k_{ж}$, $k_{от}$, $k_{ож}$ — коэффициенты теплопроводности шлака и металла; γ — скрытая теплота плавления; ψ^* — значение потенциала на электроде; θ_0 — равновесная температура; T_A — температура плавления чистого компонента; T_L — температура ликвидуса; T_S — температура солидуса; T_E — эвтектическая температура; k — коэффициент равновесного распределения примеси; θ_1 — температура перегрева металла; q — объемные источники тепла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванова Г.Ф., Авдонин Н.А. Задача определения температурного поля и скорости плавления электрода в многофазной системе процесса электрошлаковой плавки. - ИФХ, 1971, т.20, № 1, с.88.
2. Олейник О.А. Об одном методе решения общей задачи Стефана. - ДАН СССР, 1960, т.135, № 5, с. 1054.
3. Борисов В.Т. Кристаллизация бинарного сплава при сохранении устойчивости. - ДАН СССР, 1961, т.136, № 3, с.583.
4. Борисов В.м., Борисов В.Т., Виноградов В.В., Манохин А.И., Соколов Л.А. Исследование кинетики кристаллизации непрерывного слитка с учетом двухфазной зоны. - "Известия АН СССР, Металлы", 1971, № 3, с.253.
5. Авдонин Н.А. Описание процессов затвердевания бинарных систем с учетом кинетики объемной кристаллизации. - "Ученые записки Латвийского ун-та. Вопросы теории кристаллизации, I", 1974, т.216, с.56.
6. Кириллов Ю.П. Диаграммы состояния системы железо-углерод. - М., Металлургиздат, 1953.

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛЕ В РАСТУЩЕМ КРИСТАЛЛЕ ПРИ БЕСТИГЕЛЬНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКЕ

Б.Я.Мартузан, Э.Н.Мартузан, В.А.Смирнов, Л.Н.Титквич

При исследовании процессов выращивания монокристаллов большой интерес представляет знание температурного поля растущего кристалла. Исходя из значений температуры, могут быть определены температурные напряжения, что в настоящее время считается одним из главных факторов, определяющих возникновение и распространение дислокаций. Поскольку экспериментальное определение напряжений в растущем кристалле встречается со значительными трудностями, основные усилия исследователей были направлены на их численное определение.

Так в работе [1] вычисляются двумерные поля термоупругих напряжений в кристалле, выращиваемом методом Чохральского, используя температурное поле, полученное из расчетов, согласованных с экспериментом. Что касается других методов выращивания монокристаллов, в частности, метода зонной плавки, то для них подобные результаты отсутствуют, что объясняется, по-видимому, сложностью расчета температуры в растущем кристалле при бестигельной зонной плавке.

В работе [2] была разработана методика расчета температурного поля для этого метода с учетом такой важной характеристики процесса, как отличие поверхности жидкой зоны от цилиндрической, причем, эта поверхность рассчитывалась по уравнению Лапласа-Кунга. Отсылая за подробностями к [2], можно отметить, что суть методики состоит в преобразовании рассматриваемой области в цилиндрическую и решении полученного уравнения разностным методом. Для совмещения полученной из решения уравнения Лапласа-Кунга жидкой зоны с полу-

чащеяся из расчета, проводились итерации по положению предполагаемой жидкой зоны и величине напряжения, подаваемого на индуктор.

Полученные результаты соответствовали физическим представлениям, но с экспериментом не сравнивались.

Следует отметить, что при больших радиусах рассматриваемого кристалла, в реальном процессе на боковой поверхности кристалла происходит оплавление. Описание оплавленных участков приводит к значительным математическим трудностям и наличие таких участков не предусматривалось в работе [2].

Для избежания этих трудностей в настоящей работе методика [2] видоизменена так, чтобы стал возможным расчет с использованием очертания жидкой зоны полученного из реального эксперимента и включающего оплавленный участок.

Кроме того, в настоящей работе рассматривается случай наличия теплового экрана, вводимого с целью снижения температурных градиентов в растущем кристалле. Схема и размеры (в масштабе отнесенном к радиусу кристалла) установки бестигельной зонной плавки кремния одновитковым индуктором изображены на рис. I.

Считается, что температура в кристалле удовлетворяет уравнению теплопроводности, которое в цилиндрической системе координат (r, z) , связанных с индуктором (ось z направлена по оси кристалла в сторону движения кристалла, начало координат находится в центре индуктора), после преобразования Кирхгофа - $T = \int_0^z \lambda(\xi) d\xi$, для квазистационарного состояния имеет вид:

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} T + \frac{r c \rho}{\lambda} \frac{\partial a(T)}{\partial x} = 0; \quad (I)$$
$$-B < z < B, \quad 0 < r < f(z).$$

где \tilde{T} - температура °K, $f(z)$ - функция, описывающая осевое сечение наружной поверхности слитка, равная радиусу кристалла R в твердой части слитка и подлежащей определению функции в жидкой части; $-B, B$ - координаты концов слитка, c - теплоемкость кремния 0.22 кал/г.град, ρ - плотность кремния 2,3г/см, λ - коэффициент теплопроводности кремния, зависимость которого от температуры была аппроксимирована полиномом следующего вида:

$$\lambda(\xi) = 0,42767\xi^4 - 2,58081\xi^3 + 5,921\xi^2 - 6,18767\xi + 2,73191,$$

где $\xi = \tilde{T}/1000, a(\tilde{T})$ - функция температуры, обеспечивающая учет скрытой теплоты плавления по методу О.А. Олейник, конкретный вид которой имеется в [2].

Краевое условие на поверхности кристалла:

$$\lambda \frac{\partial \tilde{T}}{\partial n} = -\epsilon \sigma (\tilde{T}^4 - T_0^4) + F(x, \tilde{T}) \quad (2)$$

здесь ϵ - коэффициент черноты, принятый равным 0.4, σ - постоянная Стефана-Больцмана; $F(x, \tilde{T})$ - функция, характеризующая работу индуктора; T_0 - температура окружающей среды.

В случае наличия теплового экрана строгий подход требовал бы расчета температуры в тепловом экране с учетом его подогрева индуктором и теплообмена излучением с кристаллом. В настоящей работе температура экрана считается известной и задается из эксперимента (температура окружающей среды T_0).

Наружное очертание жидкой зоны определялось из фотографии реального процесса снятием кривой по точкам и последующим сглаживанием методом наименьших квадратов.

Для получения функции распределения тока как и в [2], следуя [3], система разбивается на элементарные кольца тока, и взаимодействие между ними описывается согласно закону Фарадея, откуда получается система алгебраических уравнений для определения токов. После вычисления токов может быть вычислена функция $F(x, \tilde{T})$, входящая в условия [2]. Отличие появляется только в случае наличия теплового экрана, имеющего горизонтальные участки. Элементарные кольца тока, соответствующие этим участкам, заменяются на эквивалентные, но ориентированные вертикально.

После нахождения функции $F(x, \tilde{T})$ задача сводится к рассмотренной в [2].

В качестве примера полученных результатов приводятся результаты расчета для бестигельной зонной плавки кремниевое стержня. Результаты расчета сравниваются с экспериментальными данными.

Температура на оси растущего кристалла, полученная путем вычислений, изображена на рисунке 2 (кривая 1), там же приводится температура на оси реального кристалла (кривая 2), измеренная в эксперименте.

На этом же рисунке приводятся результаты для случая наличия теплового экрана. Температура $T_0(x)$, полученная из аппроксимации экспериментальных измерений, менялась для экрана в пределах от 864°K до 1114°K .

Температура на оси растущего кристалла, полученная расчетным путем для случая с тепловым экраном, изображена кривой 3 на рис.2. Кривая 4 на этом же рисунке изображает экспериментально измеренную температуру на оси.

С точки зрения изучения температурных напряжений особый интерес представляет градиент температуры как в ради-

альном, так и горизонтальном направлениях. На рисунке 3 изображен радиальный температурный градиент в зависимости от координаты x на расстоянии половины радиуса от оси кристалла. Кривая 1 - для случая без теплового экрана, а кривая 2 - для случая с тепловым экраном. Как видно, во втором случае максимум абсолютного значения градиента больше, чем в первом. Таков же и ход кривых, изображающих осевой градиент, с тем только отличием, что значения осевого градиента в 4-5 раз больше по абсолютной величине, чем радиального градиента. Таким образом получилось, что градиент температуры при наличии теплового экрана, призванного снизить градиент температуры, получился больше, чем в его отсутствии. Так как при определении термоупругих напряжений играют роль в основном градиенты температуры, следует ожидать большие значения термонапряжений именно в случае наличия теплового экрана.

Целью настоящей публикации не является расчет и анализ термоупругих напряжений, поэтому можно ограничиться замечанием, что такой расчет был проведен С.С.Вахрамеевым и полностью подтвердил качественный вывод, основанный на изучении температурных градиентов.

Такое явление может быть объяснено тем, что введение теплового экрана изменяет распределение токов, индуцируемых индуктором таким образом, что в твердой части растущего кристалла значение удельной мощности на поверхности уменьшается настолько, что наличие теплового экрана не может скомпенсировать это уменьшение. Значения удельной поверхностной мощности, вычисленные для обоих случаев, подтверждают это. На рисунке 3 кривая 3 изображает распределение удельной мощности для первого случая, а кривая 4 - для случая с тепловым экраном.

Таким образом, можно сделать вывод, что тепловой экран сам по себе еще не может гарантировать снижение температурных градиентов. Экран либо должен размещаться так, чтобы не изменять существенно распределение мощности индуктора, либо же должен сильно дополнительно подогреваться.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вахрамеев С.С., Освенский В.Б., Смирнов В.А. Связь дислокационной структуры монокристалла с полем термических напряжений в процессе выращивания слитка из расплава. — Сб. докл. IV Всесоюзного сов. по росту кристаллов (Цахкадзор, сент. 1972), Ереван, 1972.
2. Добровольская В.И., Мартузан Б.Я., Мартузан Э.Н., Ратников Д.Г. Тепловые поля бестигельной зонной плавки с учетом работы индуктора и очертания поверхности жидкой зоны. — ФХОМ, 1973, № 6, с. 42.
3. Добровольская В.И., Ратников Д.Г. Метод расчета индукционных систем бестигельной зонной плавки. — "Электротермия". М., 1972, вып. 3, с. 19

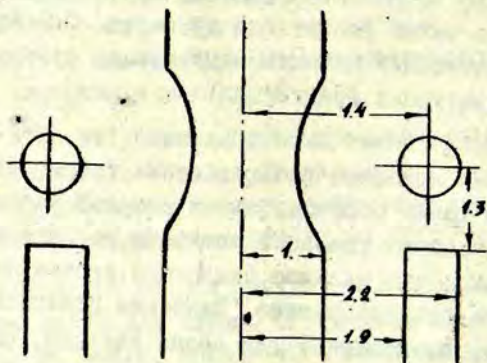


Рис. 1. Схема установки.

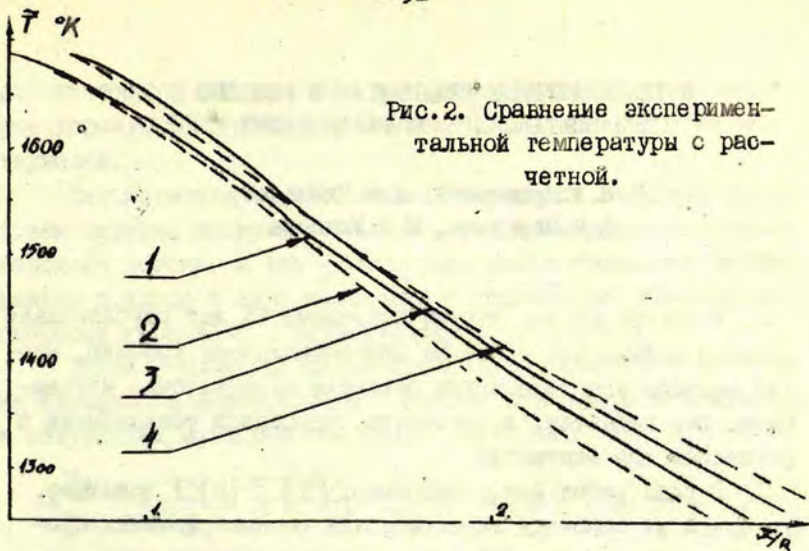


Рис. 2. Сравнение экспериментальной температуры с расчетной.



Рис. 3. Распределение удельной мощности и радиального температурного градиента на расстоянии $\frac{x}{R}$ от оси.

О ТЕМПЕРАТУРНЫХ ГРАДИЕНТАХ В ГАЗОВОМ ПОТОКЕ ПРИ ЭПИТАКСИАЛЬНОМ НАРАЩИВАНИИ КРЕМНИЯ

М.А.Кравченко, А.С.Кузнецов,
Б.Я.Мартузан, Н.Д.Уланова

Несмотря на то, что за последние 15 лет опубликовано большое количество работ по эпитаксиальному кремнию, многие вопросы его технологии остаются недостаточно изученными. Это касается, в частности, процессов теплообмена в реакторах для эпитаксии.

В ряде работ (см., например, [1], [2]) доказано, что одной из основных характеристик рассматриваемых процессов является градиент температуры в газовом слое, соприкасающемся с подложками $-\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_r$. Однако экспериментальное определение этого параметра связано с рядом технических затруднений и не гарантирует необходимой точности при измерении. В связи с этим представляется целесообразным оценивать величину $\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_r$ иными способами, а именно расчетными.

В настоящей работе приведены результаты определения $\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_r$ расчетным путем. Объектом исследования является реактор вертикального типа, с подачей газа сверху, аналогичный описанному в работе [3]. Конечная цель настоящего исследования состояла в выяснении влияния величины $\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_r$ на структурные характеристики эпитаксиальных пленок.

Следует заметить, что развитая методика расчета, сводящаяся к решению уравнений Навье-Стокса для вязкой сжимаемой жидкости и уравнения теплопроводности в щели между подложками и стенкой реактора, дает не только поле температур, но и значения компонент скорости газа. Методика

расчетов не будет меняться при рассмотрении других типов реакторов, в том числе горизонтальных, а также других материалов.

Для математического описания процесса вводится декартовая система координат (x, y) . Ось x направляется вдоль газового потока, а ось y поперек, центр координат размещается у входа в щель на стенке с подложками. Компонента скорости газа по x обозначается u , а по y - v .

Тогда уравнения Навье-Стокса для стационарного потока сжимаемого вязкого газа с учетом естественной конвекции в отсутствии массовых сил будут иметь вид:

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\mu}{\rho} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + g_x \beta (T - T_0);$$

$$u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\mu}{\rho} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) + g_y \beta (T - T_0);$$

$$0 < x < B, \quad 0 < y < H,$$

к которым добавляется уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} = 0.$$

Температурное поле описывается уравнением теплопроводности:

$$\rho c_p \left(u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} \right) = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right),$$

где, ρ - плотность газа, зависящая от температуры, μ - динамическая вязкость газа, $g_x g_y$ - компоненты ускорения силы тяжести, β - коэффициент термического расширения газа, T - температура газа, T_0 - температура газа v

входа в щель, B - длина щели, H - ширина щели, C_p - теплоемкость газа при постоянном давлении, λ - коэффициент теплопроводности газа. Давление считалось постоянным и равным 1 атм. Плотность связана с температурой уравнением состояния идеального газа.

В качестве краевых условий на входе в щель задается: постоянство значений T, u и v и равенство их заданным значениям $T = T_0, u = u_0, v = 0$; на выходе из щели: $\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} = 0$, что соответствует установлению потока.

На стенках задаются условия прилипания для компонент скорости. Температура на стенке с подложками $T_s(x)$ считается заданной, обычно в расчетах эта температура принималась постоянной $T_s(x) = \tilde{T}$. Условие на внутренней стенке реактора имеет вид:

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial y} = \lambda^* \left(\frac{T^* - T}{h^*} \right),$$

где λ^* - коэффициент теплопроводности материала стенки, h^* - толщина стенки, T^* - температура охлаждающей стенки воды. Это условие получено из предположения, что температура поперек рассматриваемой стенки распределена линейно для каждого значения x .

Полученная система уравнений решалась методом, предложенным в [4]. Суть методики состоит в введении функции тока и функции вихря, разностной аппроксимации полученных уравнений и дальнейшего их решения методом верхней релаксации. Задача решалась на ЭВМ GE-415 и счет одного варианта на сетке 21×21 точек требовал порядка одного часа машинного времени.

Основной задачей было изучение зависимости поля скоростей и температуры в зависимости от температуры T_0 и скорости v_0 входящего газового потока.

В расчетах принимались $\bar{T} = 1250^\circ\text{C}$, $T^* = 60^\circ\text{C}$,
 $\mu = 16,0 \cdot 10^{-7}$ н.сек/м², $g_x = g = 9,8$ м/сек², $g_y = 0$, $\beta = 1/T$,
 $B = 6,0$ н, $c_p = 14800$ эж/кг.град. Из полученных результатов
 следует, что при увеличении температуры входящего газа,
 усиливается влияние охлаждаемой стенки и осевой газовой
 поток сдвигается в сторону холодной стенки. Иллюстрацией
 сказанному может послужить рисунок 1, где изображено рас-
 пределение массового расхода газа по ширине щели в зависи-
 мости от температуры входящего газа. Скорость входящего
 газа 0,05 м/сек. Видно, что при достаточно высокой T_0 .
 поток вблизи горячей стенки даже поворачивает в обратную
 сторону. При уменьшении скорости v_0 это происходит при
 меньшей температуре T_0 . Так, если при $v_0 = 0,05$ м/сек
 (рис.1) поворот происходит при $T_0 = 700^\circ\text{C}$, то при
 $v_0 = 0,01$ м/сек это происходит при $T_0 = 300^\circ\text{C}$. Легко по-
 нять, что без учета естественной конвекции, такой эффект
 не мог бы быть обнаружен.

Некоторое представление о величине и поведении компо-
 ненты скорости v может дать рисунок 2, на котором изобра-
 жено распределение этой компоненты по ширине щели для раз-
 личных значений T_0 ($v_0 = 0,215$ м/сек. Приводится распреде-
 ление на расстоянии 2,5 н от входа в щель.

На рисунках 3 и 4 изображены зависимости градиента
 температуры $\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_r$ в газе вдоль поверхности стенки с под-
 ложками для различных значений T_0 .

Из рисунков виден характер поведения градиента $\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_r$.
 При малых температурах T_0 . градиент со своего максималь-
 ного значения на входе щели плавно уменьшается до стацио-
 нарного значения, достигаемого примерно на половине высоты
 щели. При больших значениях T_0 . градиент имеет минимум
 вблизи входа, с которого он поднимается до стационарного
 значения. При больших значениях скорости v_0 это явление
 выражено меньше. Важно отметить, что для некоторого сред-

него значения T_0 , равного в рассматриваемых случаях примерно 500°C , график наиболее близок к горизонтальному, следовательно, именно в этом случае можно ожидать наибольшую однородность в свойствах получаемых структур. Из этих рисунков также следует, что в нижней части щели градиент $\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_r$ мало зависит от температуры, а в средней и, в особенности, в верхней зависимости выражена сильно.

Таким образом, можно сделать вывод, что снижение температурного градиента $\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_r$ на большей части стенки с подложками может быть достигнуто за счет повышения температуры входящего газа, которое в свою очередь может осуществляться посредством подогрева вдуваемого в реактор газа.

Для проверки влияния подогрева газа на качество выращиваемых эпитаксиальных слоев кремния было выполнено две серии экспериментов: в первой из них газ поступал в реактор без предварительного подогрева, во второй - газ подогревался до 650°C . Всего в каждой серии было изготовлено 120 эпитаксиальных структур. Из них без предварительного подогрева газа с линиями скольжения оказалось 21 шт. (или 17.5% от изготовленных), из которых 12 шт. (10%) приходилось на верхний ярус, а 3 шт. (2.5%) - на нижний. В случае подогрева газа с линиями скольжения оказалось 11 шт. (9.17%), из которых 5 шт. (4.16%) на верхнем, а 2 шт. (1.67%) на нижнем ярусах.

Как видно, подогрев газа оказал существенное влияние на образование линий скольжения в эпитаксиальных структурах: в экспериментах с подогревом газа количество эпитаксиальных структур, содержащих линии скольжения, оказалось намного меньше, чем в случае холодного газа. Характерно, что в процессах, проведенных без подогрева газа, наибольшее количество линий скольжения содержалось в эпитаксиаль-

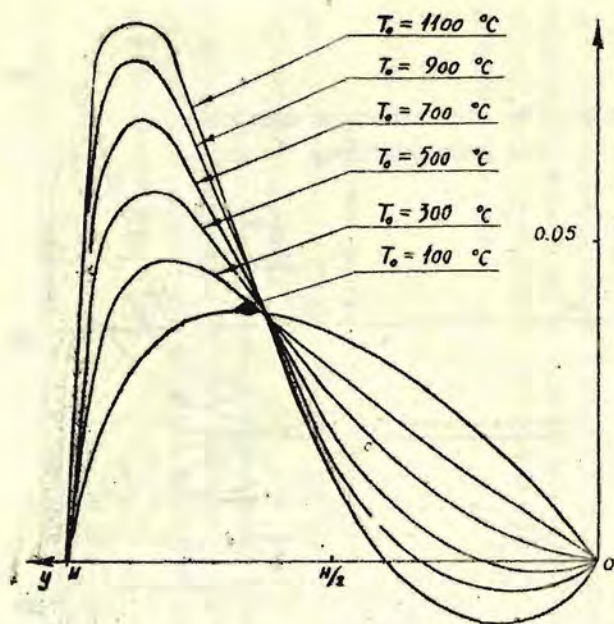


Рис.1. Распределение массового расхода.

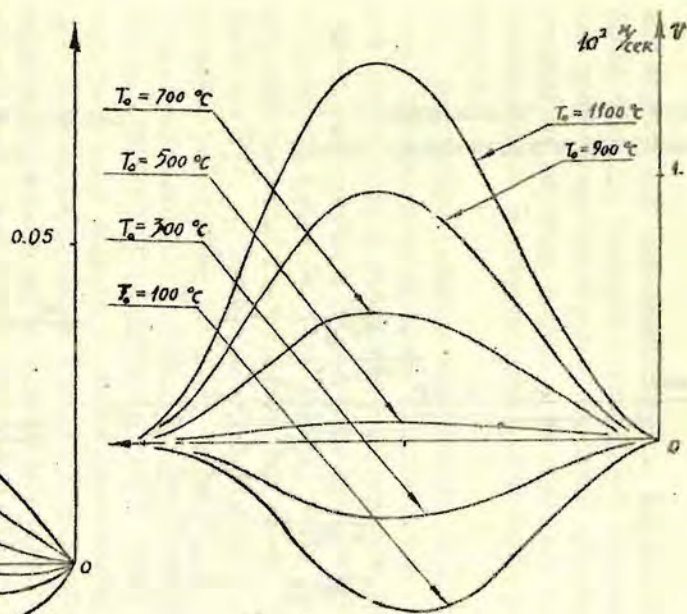


Рис.2. Распределение поперечной компоненты скорости.

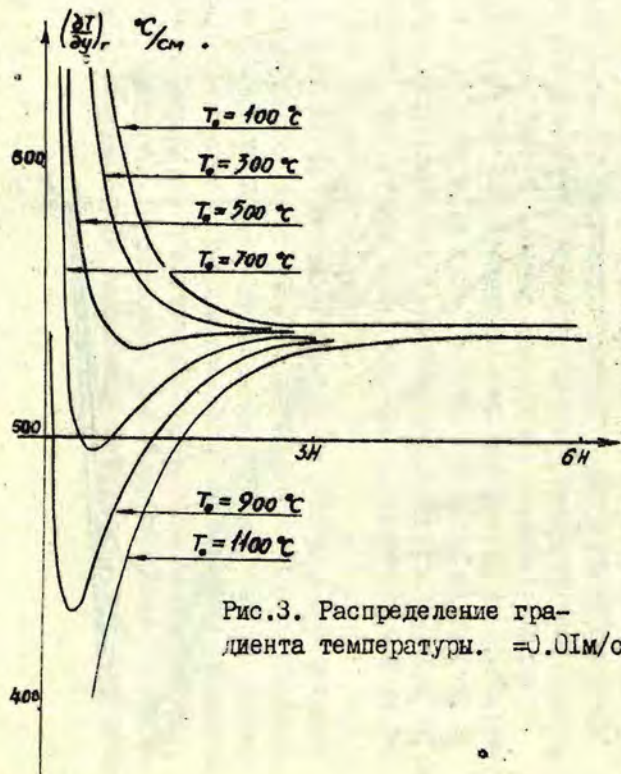


Рис.3. Распределение градиента температуры. $\omega = 0.01 \text{ м/сек}$

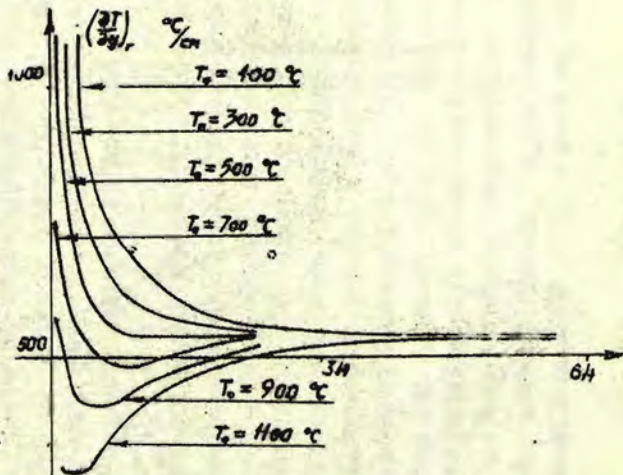


Рис.4. Распределение градиента температуры. $\omega = 0.05 \text{ м/сек.}$

ных структурах, располагавшихся на верхнем ярусе, т.е. ближе к входу. Подогрев в наибольшей степени способствовал предотвращению образования линий скольжения именно в структурах верхнего яруса, в то время как в структурах нижнего яруса количество линий скольжения почти не изменилось.

Результаты экспериментов находятся в хорошем соответствии с расчетными данными. Действительно, большой градиент температуры в газовом потоке вызывает значительный перепад температуры в подложках и способствует генерации структурных дефектов, в частности, линий скольжения, в результате развития пластической деформации. Наибольшего значения $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial y}\right)_r$ достигает в верхней части щели, если вдуваемый в реактор газ не подогревался: в этом случае наблюдается максимальная плотность линий скольжения в эпитаксиальных структурах; снижение плотности этого дефекта при подогреве газа связано с резким уменьшением $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial y}\right)_r$.

Незначительное различие в количестве линий скольжения в структурах нижнего яруса в различных экспериментах объясняется тем, что в нижней части щели $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial y}\right)_r$ остается практически неизменным.

ВЫВОДЫ

1. Выполнен расчет полей температуры и компонент скорости, а также градиента температуры при эпитаксиальном наращивании кремния.

2. Достигнуто улучшение структурных характеристик эпитаксиальных пленок за счет снижения температурного градиента в газовом потоке путем подогрева поступающего в реакционную зону газа.

Авторы выражают благодарность Э.Н.Мартузан за помощь в работе, Н.А.Авдониному и Д.Е.Петерсону за советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bloem J., Goemans A.H. Slip in Silicon Epitaxy. — "J. Appl Phys.", 1972, v.43, No.3, p.1281.
2. Morizane K., Gleim P.S. Thermal Stress and Plastic Deformation of Thin Silicon Slices. — "J. Appl. Phys.", 1969, v.40, No.10, p.4104.
3. Нашельский А.А. Технология полупроводниковых материалов. — М., "Металлургия", 1972, с.340.
4. Госмен А.Д. и др. Численные методы исследования течений вязкой жидкости. — М., "Илр", 1972.

РАСЧЕТ ТЕРМИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ, ВЫРАЩИВАЕМЫХ ИЗ РАСПЛАВА

С.С.Вахрамеев

п.1. При выращивании кристаллов из расплава (например, по методу Чохральского или методом зонной плавки) существенное влияние на формирование структуры монокристалла оказывают термонапряжения, которые возникают при изменении температуры в кристаллизующейся слитке. Возникающие напряжения влияют на образование дислокаций и их размножение на образование точечных дефектов в кристаллах. Поэтому анализ полей термических напряжений при выращивании монокристаллов из расплава представляет несомненный интерес.

Дефекты в кристалле, в частности, дислокации уменьшают механическую прочность материала. Как указано в [1], теоретическая прочность кристаллов оказывается на несколько порядков больше реальной прочности. Столь значительные расхождения объясняются наличием в большинстве кристаллов дефектов строения решетки атомного масштаба, т.е. дислокациями. Можно сказать, что простейшей формой процесса пластической деформации является образование и движение дислокаций по так называемым плоскостям скольжения.

При выращивании кристаллов из расплава в стационарном режиме поле внутренних напряжений [2] складывается из временных термоупругих напряжений, обусловленных распределением температуры в кристалле в данный момент времени и остаточных (термопластических) напряжений. Источниками последних являются дислокации. Таким образом, расчет поля суммарных термических напряжений в случае роста дислокационного слитка является упруго-пластической задачей.

Для получения замкнутой системы уравнений и определения пластической деформации исходные соотношения задачи термоупругости следует дополнить определенной функциональной зависимостью, которая характеризует условие текучести материала [3].

В общем случае пластическое течение материала может происходить по всему объему. Однако, учитывая специфику пластических свойств кристалла, особенности распределения температурного поля, можно выделить относительно малые зоны, где формируются остаточные напряжения. Например, в тугоплавких кристаллах материал пластичен в узкой (по сравнению с поперечником) зоне вблизи фронта кристаллизации [2]. В этом случае можно считать, что дислокации полностью снимают все напряжения на торце кристалла, т.е. на фронте кристаллизации сумма остаточных и термоупругих напряжений равна нулю. Учет реологических свойств материала в таком приближении сильно упрощается и сводится по существу к решению обычной задачи термоупругости.

В то же время имеется множество кристаллов, выращенных из расплава и не имеющих дислокаций или обладающих низкой плотностью дислокаций. Это говорит о том, что пластическая деформация мала и ею можно пренебречь. Решение задачи об определении температурных напряжений становится задачей теории термоупругости. Расчет термоупругих напряжений служит основой для определения безопасного режима охлаждения, для анализа условий образования дислокаций, для оценки плотности дислокаций. Этот анализ сводится к оценке сдвиговых напряжений данного материала по плоскостям скольжения. Если термические напряжения превосходят критическое сдвиговое напряжение при соответствующей температуре, то они вызывают пластическую деформацию. При этом пластическая деформация частично или полностью снимает напряжения. Результаты расчетов сдвиговых напряжений,

без учета обратного влияния пластической деформации, при соответствующем распределении температурного поля имеются в [4], [5]. Сдвиговые напряжения рассчитываются из следующих соотношений:

$$\tau_1 = \frac{1}{3\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma^z - \sigma^y)^2 + \frac{4}{3}(\sigma^z - \sigma^y)(\sigma^z - \sigma^x) + \frac{13}{3}(\sigma^{zx})^2};$$

$$\tau_2 = \frac{1}{3} \sqrt{(\sigma^z - \sigma^y)^2 + \frac{1}{2}(\sigma^{zx})^2};$$

$$\tau = \sqrt{\frac{2}{3}\tau_1^2 + \frac{1}{3}\tau_2^2}. \quad (1)$$

$\sigma^z, \sigma^y, \sigma^x, \sigma^{zx}$ - термоупругие напряжения. Если известно τ , оценку плотности дислокаций можно произвести, например, по формуле [1]

$$N_D = \left[\frac{2(\tau - \tau_{кр})}{G \cdot b} \right]^2, \quad (2)$$

$\tau_{кр}$ - критическое сдвиговое напряжение, G - модуль сдвига, b - вектор Бюргера.

Критическое сдвиговое напряжение можно определить экспериментально. Известно, например, что для монокристалла германия

$$\tau_{кр} \approx 12 - 15 \text{ г/мм}^2.$$

Кроме того, для германия $G = 0,42 \cdot 10^7 \text{ г/мм}^2$, $b = 10^{-6} \text{ мм}$. В этом случае расчеты термоупругих полей при определенных условиях выращивания могут дать оценку N_D .

Так по расчетам, приведенным в [4], для кристалла германия выращенного по Чохральскому $\tau_{max} = 30 \text{ г/мм}^2$ и формула (2) дает оценку $N_D = 5 \cdot 10^3 \text{ 1/см}^2$, что согласуется с экспериментальными наблюдениями. По этим же расчетам для кремния τ_{max} не превосходит 100 г/мм^2 , в то время как $\tau_{кр} \approx 130 \text{ г/мм}^2$, так что $\tau_{кр} < \tau$ и $N_D = 0$.

Таким образом расчеты термоупругих напряжений из чисто упругой задачи могут дать оценку возможности пластической деформации и более того позволяют приближенно оценить плотность дислокаций в кристалле.

п.2. Перейдем к вопросу о расчете напряжений в кристалле.

При кристаллизации из расплава считается, что в жидкой части напряжения не возникают; поэтому напряжения рассматриваем только в твердой части закристаллизовавшегося слитка, ограниченного фронтом кристаллизации $x = f(\tau)$. Слиток предполагается цилиндрической формы, ось x направлена вдоль оси цилиндра. В уравнении теплопроводности член, отражающий механический эквивалент тепла, можно опустить, так как влияние деформаций на температуру кристаллизующегося слитка, весьма мало. В уравнениях упругого равновесия инерционные члены также опускаются. Как известно [3] уравнения равновесия в смещениях для несвязанной квазистатической задачи термоупругости в цилиндрической системе координат с осевой симметрией имеют вид

$$a \left[\frac{\partial^2 u}{\partial \tau^2} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial u}{\partial \tau} - \frac{u}{\tau^2} \right] + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + b \frac{\partial^2 w}{\partial \tau \partial x} = d \frac{\partial T}{\partial \tau}; \quad (3)$$

$$\left[\frac{\partial^2 w}{\partial \tau^2} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial w}{\partial \tau} \right] + a \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + b \left[\frac{1}{\tau} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial^2 u}{\partial \tau \partial x} \right] = d \frac{\partial T}{\partial x},$$

где u, w - перемещения радиальные и осевые, $T(r, z, t)$ - известное температурное поле, являющееся решением задачи Стефана. Время t играет роль параметра.

$$\alpha = 2 \frac{1-\mu}{1-2\mu}, \quad \beta = \frac{1}{1-2\mu}, \quad d = 2 \frac{1+\mu}{1-2\mu} \alpha;$$

μ - коэффициент Пуассона, α - коэффициент температурного расширения.

Боковая поверхность кристалла и поверхность раздела фаз слитка свободны от внешних сил, что приводит к условиям [3]:

$$\sigma^r = \sigma^{rz} = 0, \quad r = R; \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \sigma^r n_r + \sigma^{rz} n_z &= 0; \\ \sigma^{rz} n_r + \sigma^z n_z &= 0, \quad z = f(r). \end{aligned} \quad (5)$$

n_r, n_z - направляющие косинусы внешней нормали к поверхности. На правом холодном торце цилиндра при достаточном удалении от фронта кристаллизации, исходя из принципа Сен-Венана, можно положить

$$\sigma^z = \sigma^{rz} = 0 \quad \text{при } z \geq l > 0. \quad (6)$$

В силу осевой симметрии и ограниченности производных от смещений на оси имеем условия

$$u = \frac{\partial w}{\partial r} = 0 \quad \text{при } r = 0. \quad (7)$$

Используя зависимости между напряжениями и смещениями, [3],

$$\sigma^z = G \cdot a \left[\frac{\partial u}{\partial z} + \kappa \left(\frac{u}{z} + \frac{\partial W}{\partial z} \right) - cT \right];$$

$$\sigma^r = G \cdot a \left[\frac{u}{z} + \kappa \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial W}{\partial z} \right) - cT \right];$$

(8)

$$\sigma^z = G \cdot a \left[\frac{\partial W}{\partial z} + \kappa \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{u}{z} \right) - cT \right];$$

$$\sigma^{rz} = G \left[\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial W}{\partial z} \right],$$

где

G - модуль сдвига,

$$\kappa = \frac{\mu}{1-\mu}, \quad c = \frac{1+\mu}{1-\mu} \alpha,$$

граничные условия (4)-(6) можно выразить в смещениях.

Отметим некоторые особенности решения исходной задачи (3)-(7) конечно-разностным методом.

Точность задания входных данных (температурного поля) может существенно влиять на решение исходной задачи в силу специфики задания правых частей уравнений (3).

Если температурное поле задано с погрешностью $\tilde{T} = T + \Delta T$,

операция дифференцирования резко ухудшит гладкость поля,

т.к. при этом возникнут дополнительные погрешности. Рыска-

якая точность предъявляется также к вычислительной схеме

расчета смещений, т.к. по формулам (8), включающим опера-

ции дифференцирования, рассчитываются напряжения. Покажем

на примере, что при низких уровнях определяемых напряже-

ний (порядка $10 \div 20$ г/мм²) при разностной аппроксимации

граничных условий можно получить погрешность, превышающую

уровень напряжений, даже если смещения заданы точно. Точ-

ное решение уравнений (3) при $T = k, z$, где k, z - про-

Извольная постоянная, имеет вид:

$$U = \alpha \kappa_1 x^2;$$

$$W = \frac{\alpha \kappa_1}{2} (x^2 - z^2).$$

Известно, что при линейном распределении температуры напряжения равны нулю. Определим напряжение σ^z из соотношений (8) приближенно по разностным формулам. При односторонней разностной аппроксимации погрешность δ в определении σ^z будет

$$\delta = G \cdot a \cdot \kappa_1 \frac{\Delta x}{2} W_x''; \quad (9)$$

при

$$\alpha = 0,64 \cdot 10^{-5} \text{ 1/град.},$$

$$G = 5 \cdot 10^6 \text{ г/мм}^2,$$

$$a = 4, \kappa = 0,5, \kappa_1 = 10$$

получим

$$\delta = 320 \cdot \Delta x \text{ г/мм}^2.$$

Например, при $\Delta x = 0,1$ имеем погрешность

$$\delta = 32 \text{ г/мм}^2.$$

Если мы должны определить уровень напряжений порядка

$10 \div 15 \text{ г/мм}^2$, погрешность превосходит

200%. Для уменьшения погрешности следует уменьшать шаги по пространству или повышать порядок аппроксимации. Приведенный пример характеризует, какие высокие требования предъявляются к точности вычислительных алгоритмов.

п.3. Перейдем к описанию разностной схемы и вычислительного алгоритма.

Переменные τ и z изменяются в области $D = [0 \leq \tau \leq R, 0 \leq z \leq \ell]$ Введем сетку с шагами по пространству

$$h_1 = \frac{R}{N}; \quad h_2 = \frac{\ell}{M};$$

$$D^h = [\tau_i = i \cdot h_1, i = 0, 1, \dots, N; z_j = j \cdot h_2, j = 0, 1, \dots, M].$$

В нашем случае особо важно, чтобы построенная разностная схема была консервативной, так как граничные условия выражены через напряжения. Нарушение консервативности приводит к дополнительной погрешности в определении напряжений, при этом нарушается баланс сил. Для вывода интегрального баланса сил, уравнения равновесия (3) запишем через напряжения

$$\frac{1}{\tau} \frac{\partial}{\partial \tau} (\tau \sigma^{\tau\tau}) + \frac{\partial}{\partial z} \sigma^{\tau z} = \frac{1}{\tau} \sigma^{\tau\varphi}, \quad (3^*)$$

$$\frac{1}{\tau} \frac{\partial}{\partial \tau} (\tau \sigma^{z\tau}) + \frac{\partial}{\partial z} \sigma^{zz} = 0.$$

Запишем балансовые разностные соотношения, следуя, например, [7]:

$$\frac{1}{\tau_i} \frac{1}{h_1} \left(\tau_{i+1/2} \sigma_{i+1/2, j}^{\tau\tau} - \tau_{i-1/2} \sigma_{i-1/2, j}^{\tau\tau} \right) + \frac{1}{h_2} \left(\sigma_{i, j+1/2}^{\tau z} - \sigma_{i, j-1/2}^{\tau z} \right) = \frac{1}{\tau_i} \sigma_{i, j}^{\tau\varphi}; \quad (10)$$

$$\frac{1}{\tau_i} \frac{1}{h_1} \left(\tau_{i+1/2} \sigma_{i+1/2, j}^{z\tau} - \tau_{i-1/2} \sigma_{i-1/2, j}^{z\tau} \right) + \frac{1}{h_2} \left(\sigma_{i, j+1/2}^{zz} - \sigma_{i, j-1/2}^{zz} \right) = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N-1; \quad j = 1, 2, \dots, M-1.$$

Просуммировав уравнения (10) по области D^h получим следующие соотношения:

$$h_2 \sum_{j=1}^{M-1} \left(\tau_{N-1/2} \sigma_{N-1/2,j}^z - \tau_{1/2} \sigma_{1/2,j}^z \right) + h_1 \sum_{i=1}^{N-1} \tau_i \left(\sigma_{i,M-1/2}^z - \sigma_{i,1/2}^z \right) = h_1 h_2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{M-1} \sigma_{i,j}^y; \quad (II)$$

$$h_2 \sum_{j=1}^{M-1} \left(\tau_{N-1/2} \sigma_{N-1/2,j}^{zz} - \tau_{1/2} \sigma_{1/2,j}^{zz} \right) + h_1 \sum_{i=1}^{N-1} \tau_i \left(\sigma_{i,M-1/2}^z - \sigma_{i,1/2}^z \right) = 0.$$

Для сохранения интегрального тождества в разностной записи, необходимо записать граничные условия в следующем виде:

$$\tau_{N-1/2,j}^z = \sigma_{N-1/2,j}^{zz} = 0, \quad j=1,2,\dots,M-1; \quad (I2)$$

$$\sigma_{i,1/2}^{zz} = \sigma_{i,1/2}^z = 0;$$

$$\sigma_{i,M-1/2}^{zz} = \sigma_{i,M-1/2}^z = 0, \quad i=1,2,\dots,N-1.$$

Действительно, при такой записи граничных условий сохраняется интегральный баланс, так как

$$h_2 \sum_{j=1}^{M-1} \tau_{1/2} \sigma_{1/2,j}^z = h_2 \sum_{j=1}^{M-1} h_1 \sigma_{0,j}^y$$

и первое равенство (II) запишется в виде

$$h_2 \sum_{j=1}^{M-1} \left(\tau_{1/2} \sigma_{1/2,j}^z + h_1 \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_{i,j}^y \right) = h_1 h_2 \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=1}^{M-1} \sigma_{i,j}^y = 0.$$

Второе уравнение (II) примет вид:

$$h_2 \sum_{j=1}^{M-1} v_{1/2} \sigma_{1/2, j}^{zv} = 0,$$

что соответствует закону сохранения.

Запишем теперь консервативную разностную схему.

Обозначая

$$\frac{u(z+h, z) - u(z, z)}{h_1} = u_z, \quad \frac{u(z, z) - u(z-h, z)}{h_1} = u_{\bar{z}},$$

$$u_z = \frac{1}{2} (u_z + u_{\bar{z}}) \quad - \text{центральная разность,}$$

выпишем формулы для расчета напряжений в разностном виде:

$$\sigma_{i+1/2, j}^z = G \cdot a \left\{ u_{z, i} + \frac{\kappa}{2} \left[\frac{u_{i+1}}{r_{i+1}} + \frac{u_i}{r_i} + (w_{i+1} + w_i) \frac{0}{z} \right] - \frac{c}{2} [T_{i+1} + T_i] \right\}_j;$$

$$\sigma_{i+1/2, j}^y = G \cdot a \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{u_{i+1}}{r_{i+1}} + \frac{u_i}{r_i} \right] + \frac{\kappa}{2} \left[2u_{z, i} + (w_{i+1} + w_i) \frac{0}{z} \right] - \frac{c}{2} [T_{i+1} + T_i] \right\}_j;$$

$$\sigma_{-j+1/2}^z = G \cdot a \left\{ w_{z, j} + \frac{\kappa}{2} \left[\frac{u_{j+1} + u_j}{r} + (u_{j+1} + u_j) \frac{0}{z} \right] - \frac{c}{2} [T_{j+1} + T_j] \right\}_i;$$

$$\sigma_{i+1/2, j}^{zv} = G \left[w_{z, i} + \frac{1}{2} (u_{i+1} + u_i) \frac{0}{z} \right]_j;$$

$$\sigma_{i,j+1/2}^{z\bar{z}} = G \left[u_{z,i} + \frac{1}{2} (w_{j+1} + w_j)_{\bar{z}} \right]_i. \quad (13)$$

Подставив формулы (13) в (10) получим разностные уравнения равновесия в смещениях для внутренних точек области D^h :

$$a \left(\frac{1}{z} (z u)_{\bar{z}} \right)_z + u_{\bar{z}z} + b w_{z\bar{z}} = d T_z; \quad (14)$$

$$\frac{1}{z} (z w_{\bar{z}})_z + a w_{\bar{z}z} + b \left(\frac{1}{z} (z u)_{\bar{z}} \right)_{\bar{z}} = d T_{\bar{z}}.$$

Аппроксимация граничных условий следующая: на боковой поверхности цилиндра при $i = N$

$$u_{\bar{z},Nj} + \frac{\kappa}{2} \left[\frac{u_N}{R} + \frac{u_{N-1}}{R-h} + (w_N + w_{N-1})_{\bar{z}} \right]_j = \frac{c}{2} [T_N + T_{N-1}]_j; \quad (15)$$

$$w_{\bar{z},Nj} + \frac{1}{2} (u_N + u_{N-1})_{\bar{z},j} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, M-1.$$

На торцах, при $j = 0$,

$$w_{z,i0} + \frac{\kappa}{2} \left[\frac{u_1 + u_0}{z} + (u_1 + u_0)_{\bar{z}} \right]_i = \frac{c}{2} [T_1 + T_0]_i; \quad (16)$$

$$u_{z,i0} + \frac{1}{2} (w_1 + w_0)_{\bar{z},i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N-1,$$

и аналогичные условия при $j = M$

На оси цилиндра $u_{0,j} = 0$, $w_{z,0} = 0$ см. (7) и с учетом этих условий имеем:

$$w_{z,0j} + \frac{b}{2} u_{z,1j} = -\frac{h_1}{4} (a w_{z,z,0j} - d T_{z,0j}^z). \quad (17)$$

Для записи условий в угловых точках воспользуемся тем, что $\sigma^z = \sigma^z$, при $i = N$, $j = 0, M$.

Это дает

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial w}{\partial z}.$$

Второе условие

$$\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

Аппроксимируя два последних выражения на четырехточечном шаблоне, имеем следующие формулы для подсчета u, w в угловых точках:

$$u_{N,0} = \frac{1-\alpha^2}{1+\alpha^2} (u_{N-1,0} - u_{N,1}) + u_{N-1,1} + \frac{2\alpha}{1+\alpha^2} (w_{N,1} - w_{N-1,0});$$

$$w_{N,0} = \frac{1-\alpha^2}{1+\alpha^2} (w_{N-1,0} - w_{N,1}) + w_{N-1,1} - \frac{2\alpha}{1+\alpha^2} (u_{N,1} - u_{N-1,0});$$

$$u_{N,M} = \frac{1-\alpha^2}{1+\alpha^2} (u_{N-1,M} - u_{N,M-1}) + u_{N-1,M-1} + \frac{2\alpha}{1+\alpha^2} (w_{N-1,M} - w_{N,M-1});$$

$$w_{N,M} = \frac{1-\alpha^2}{1+\alpha^2} (w_{N-1,M} - w_{N,M-1}) + w_{N-1,M-1} - \frac{2\alpha}{1+\alpha^2} (u_{N-1,M} - u_{N,M-1}). \quad (18)$$

$$\alpha = \frac{h_1}{h_2}.$$

Разностные соотношения (14) аппроксимируют исходные уравнения (3) с порядком $O(h^2)$, граничные условия (15),

(I6) имеет порядок аппроксимации $O(\tau)$

п.4. Перейдем к выбору расчетного алгоритма для уравнений (I4).

Введем векторы $V = \begin{pmatrix} u \\ w \end{pmatrix}$, $F = \begin{pmatrix} dT_i^0 \\ dT_z^0 \end{pmatrix}$,

и матрицы-операторы:

$$A_1 = \begin{pmatrix} \alpha \lambda_{11} & \beta \lambda_{12} \\ 0 & \alpha \lambda_{22} \end{pmatrix}, \quad A_2 = \begin{pmatrix} \lambda_{22} & 0 \\ \beta \lambda_{12}^* & \lambda_{11}^* \end{pmatrix},$$

где

$$\lambda_{11} u = (u)_{\bar{z}z} + \left(\frac{u}{\tau}\right)_{\bar{z}}, \quad \lambda_{22} u = u_{\bar{z}\bar{z}},$$

$$\lambda_{11}^* w = w_{\bar{z}z} + \frac{1}{\tau} w_{\bar{z}}, \quad \lambda_{12} w = w_{\bar{z}\bar{z}}, \quad \lambda_{12}^* u = \frac{1}{\tau} u_{\bar{z}} + u_{\bar{z}\bar{z}}.$$

Тогда систему (I4) можно записать в виде:

$$(A_1 + A_2) V = F. \quad (I9)$$

Итерационный процесс строится на основе введения нестационарного члена $\partial V / \partial t$.

$$(A_1 + A_2) V^{k+1} = F + \frac{V^{k+1} - V^k}{\tau}. \quad (20)$$

Начальное условие $V^0 = 0$.

k - номер итерации, τ - шаг по времени. Итерационный счет ведется до выхода на стационар. Вначале была опробована схема, построенная на основе метода расщепления, [9].

Схема имеет вид

$$\begin{aligned} \bar{A}_1 V^{k+1/2} + A_1 V^k &= F + \frac{V^{k+1/2} - V^k}{\tau}, \\ \bar{A}_2 V^{k+1/2} + A_2 V^{k+1} &= \frac{V^{k+1} - V^{k+1/2}}{\tau}, \end{aligned} \quad (21)$$

где $\bar{A}_1 = \begin{pmatrix} \alpha \lambda_{11} & 0 \\ \beta \lambda_{12}^* & \alpha \lambda_{22} \end{pmatrix}$, $\bar{A}_2 = \begin{pmatrix} \lambda_{22} & \beta \lambda_{12} \\ 0 & \lambda_{11}^* \end{pmatrix}$.

Структура матриц $A_1, A_2, \bar{A}_1, \bar{A}_2$ такова, что компоненты вектора V находятся на каждом полуслое и слое прогонками. Схема (21) абсолютно устойчива, но имеет неполную аппроксимацию. Неполная аппроксимация является существенным недостатком, так как, чтобы разностное решение V^k сходилось к точному \bar{V}_1 , необходимо измельчение шага по времени τ [9]. Это особенно видно при счете вблизи границ. Таким недостатком не обладают схемы полной аппроксимации. Каноническая форма записи такой схемы имеет вид [8], [9]:

$$B \frac{V^{k+1} - V^k}{2\tau} = (A_1 + A_2) V^k - F. \quad (22)$$

Оператор B представим в виде

$$B = (\tau A_2 - \varepsilon)(\tau A_1 - \varepsilon),$$

где ε - единичный оператор-матрица $\varepsilon = \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & E \end{pmatrix}$.
Имеет место равенство

$$(\tau A_2 - \varepsilon)(\tau A_1 - \varepsilon) = (\tau A_2 + \varepsilon)(\tau A_1 + \varepsilon) - 2\tau (A_1 + A_2).$$

Тогда уравнение (22) можно записать в виде

$$(\tau A_2 - \varepsilon)(\tau A_1 - \varepsilon)V^{k+1} = (\tau A_2 + \varepsilon)(\tau A_1 + \varepsilon)V^k - 2\tau F;$$

раскрывая скобки получим

$$\frac{V^{k+1} - V^k}{\tau} = (A_1 + A_2)(V^{k+1} + V^k) - 2F - \tau A_2 A_1 (V^{k+1} - V^k). \quad (23)$$

Вводя дробный шаг и учитывая, что имеет место равенство

$$(\tau A_2 + \varepsilon)(\tau A_2 - \varepsilon) = (\tau A_2 - \varepsilon)(\tau A_2 + \varepsilon),$$

запишем схему в дробных шагах, эквивалентную схеме (22)

$$A_1 V^k + A_2 V^{k+1/2} = F + \frac{V^{k+1/2} - V^k}{\tau}; \quad (24)$$

$$A_1 V^{k+1} + A_2 V^{k+1/2} = F + \frac{V^{k+1} - V^{k+1/2}}{\tau}.$$

Симметризованная схема (24) имеет порядок аппроксимации $O(h^2 + \tau^2)$, где $h = \max(h_1, h_2)$. Порядок $O(h^2)$ следует из аппроксимации дифференциальных уравнений (3) разностными (14), порядок $O(\tau^2)$ из (23). Мы получили схему, аналогичную схеме переменных направлений.

Счет можно вести при помощи последовательных прогонок для определения компонент вектора V . Следует отметить, что на слое $k+1$ необходимо поменять порядок счета U^{k+1} и W^{k+1} . Сначала следует прочитать W^{k+1} из последнего уравнения (24); а затем U^{k+1} из 3-го

уравнения системы (24).

При доказательстве устойчивости схемы (24) сошлемся на теорему из работы [10], согласно которой для устойчивости системы типа (24) достаточно чтобы операторы A_1 и A_2 были самосопряженными и положительно определенными.

Итак, покажем, что матрицы A_1 и A_2 симметричны и положительно определенные. Определим пространство ω^h сеточных вектор-функций V, Φ, \dots заданных на D^h со скалярным произведением

$$(V, \Phi) = \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=1}^{M-1} v_i V_{ij} \Phi_{ij} h_1 h_2 \quad (25)$$

и нормой $\|V\| = \sqrt{(V, V)}$. (26)

Векторы V и Φ имеют компоненты

$$V = \begin{pmatrix} u \\ w \end{pmatrix}, \quad \Phi = \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix}.$$

Имеет место равенство:

$$(A_k V, \Phi) = (V, A_k \Phi), \quad k = 1, 2. \quad (27)$$

Действительно, для $k=1$ имеем

$$\left(\begin{bmatrix} a\lambda_{11} & b\lambda_{12} \\ 0 & a\lambda_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ w \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} f \\ g \end{bmatrix} \right) =$$

$$= a(\lambda_{11} u, f) + b(\lambda_{12} w, f) + a(\lambda_{22} w, g).$$

Используя разностный аналог формулы Грина и считая, что u, w, f, g на границе обращаются в ноль, получим

$$(\lambda_{11} u, f) = (u, \lambda_{11} f).$$

$$(\lambda_{12} w, f) = (w, \lambda_{12} f),$$

$$(\lambda_{22} w, g) = (w, \lambda_{22} g).$$

Аналогичные операции проводятся и для матрицы A_2 . Отсюда следует (27).

Докажем положительную определенность $-A_\kappa$, т.е. что $-(A_\kappa V, V) \geq \beta_\kappa \|V\|^2$, $\beta_\kappa > 0$, $\kappa = 1, 2$.

Имеем:

$$-(A_1 V, V) = -\alpha (\lambda_{11} u, u) - \beta (\lambda_{12} w, u) - \alpha (\lambda_{22} w, w) =$$

$$= -\alpha \left(\left(\frac{1}{\tau} (\tau u)_{\bar{z}} \right)_{\bar{z}}, u \right) - \frac{\beta}{4} \left\{ \left((w_{\bar{z}} + w_z)_{\bar{z}}, u \right) + \right.$$

$$\left. + \left((w_{\bar{z}} + w_z)_{\bar{z}}, u \right) \right\} - \alpha \left((w_{\bar{z}})_{\bar{z}}, w \right) =$$

$$= \alpha \left[\left(\frac{1}{\tau} (\tau u)_{\bar{z}}, (\tau u)_{\bar{z}} \right) + \alpha (w_{\bar{z}}, w_{\bar{z}}) \right] + \frac{\beta}{4} \left\{ \left(\frac{1}{\tau} (\tau u)_{\bar{z}}, w_{\bar{z}} \right) + \right.$$

$$\left. + \left[\left(\frac{1}{\tau} (\tau u)_{\bar{z}}, w_z \right) + \left(\frac{1}{\tau} (\tau u)_z, w_{\bar{z}} \right) + \left(\frac{1}{\tau} (\tau u)_z, w_z \right) \right] \right\}.$$

Используя ε -неравенство, неравенство $\|y_{\bar{z}}\|^2 \geq \frac{\delta}{\varepsilon^2} \|y\|^2$ а также очевидное неравенство

$$\left(\frac{1}{\tau} (\tau u)_{\bar{z}}, (\tau u)_{\bar{z}} \right) \geq \|(\tau u)_{\bar{z}}\|^2, \quad \tau < 1,$$

получим

$$-(A_1 v, v) \geq \left(a - \frac{b}{2}\right) \frac{8}{c^2} \|v\|^2. \quad (28)$$

Таким образом оператор $-A_1$ положительно определенный, если $a > b/2$. В нашем случае $a = 2 \frac{1-\mu}{1-2\mu}$, $b = \frac{1}{1-2\mu}$ и поэтому $a > b$, так как $\mu < 1/2$.

Далее

$$\begin{aligned} -(A_2 v, v) &= -(\lambda_{22} u, u) - b(\lambda_{12}^* u, w) - (\lambda_{11}^* w, w) = \\ &= -\left((u_{\bar{z}})_{\bar{z}}, u \right) - b \left(\frac{1}{c} (\tau u)_{\bar{z}, \tau}, w \right) - \left(\frac{1}{c} (\tau w_{\bar{z}})_{\tau}, w \right) = \\ &= \left(u_{\bar{z}}, u_{\bar{z}} \right) + b \left(\frac{1}{c} (\tau u)_{\bar{z}, \tau}, w_{\bar{z}} \right) + \left(w_{\bar{z}}, w_{\bar{z}} \right) = \\ &= \|u_{\bar{z}}\|^2 + \|w_{\bar{z}}\|^2 + \frac{b}{4} \left\{ \left(u_{\bar{z}}, w_{\bar{z}} \right) + \left(u_{\bar{z}}, w_{\bar{z}} \right) + \left[u_{\bar{z}}, w_{\bar{z}} \right] + \right. \\ &\left. + \left[u_{\bar{z}}, w_{\bar{z}} \right] \right\} \geq \|u_{\bar{z}}\|^2 + \|w_{\bar{z}}\|^2 - \frac{b}{2} \left\{ \|u_{\bar{z}}\|^2 + \|w_{\bar{z}}\|^2 \right\}. \end{aligned}$$

Для A_2 получим

$$-(A_2 v, v) \geq \left(1 - \frac{b}{2}\right) \frac{8}{c^2} \|v\|^2. \quad (29)$$

Из (29) видно, что $-A_2$ — положительно определенный, если $b < 2$. В нашем случае это означает, что коэффициент Пуассона $\mu < \frac{1}{4}$.

Итак, схема (24) устойчива при $\mu < \frac{1}{4}$ *).

*). Заметим, что практически счет проводился и для $\mu = 1/3$ (что соответствует значению коэффициента Пуассона для германия) и был устойчив.

По описанной методике была составлена программа для расчетов полей напряжений в прямоугольной области $(0 < r < 1, 0 < z < l)$. Учитывая возможности конкретной ЭВМ, число узлов пространственной сетки варьировалось от 800 до 1200 на длине 3-4 радиусов кристалла. Кроме основных составляющих напряжений $\sigma^r, \sigma^\varphi, \sigma^z, \sigma^{rz}$, рассчитывались сдвиговые напряжения τ_1, τ_2, τ (см. формулы (I)) по плоскостям скольжения в направлении выращивания [III]. Программа составлена на языке ФОРТРАН. Расчет одного варианта занимает 40-50' на машине типа Ge -415. Точность расчетов проверялась на модельном примере, взятом из книги А.Д.Коваленко [II]. Это пример расчета напряжений для цилиндра $(0 < r < 1, -1 < z < 1)$ с распределением температуры $T = cr^2$ и свободной поверхностью и отсутствием нагрузки на торцах цилиндра. Для этого случая в [II] имеется аналитическое решение и соответствующие расчеты термонапряжений. Расчеты по описанной выше методике сравниваются с аналитическим решением из [II] (см. рис. I-3). На рисунках даны поля напряжений $\sigma^r, \sigma^\varphi, \sigma^z$, нормированные к величине

$$k = \frac{G(1+\mu)\alpha \cdot c}{8(1-\mu)}$$

Напряжения даны в следующих сечениях по длине цилиндра:

$z = 0$ - середина цилиндра,

$z = 0,7$ и $z = 1,0$ - торец цилиндра.

Как видно из приведенных сравнений, разностное решение дает хорошую точность. Максимальная погрешность не превосходит 0,15 при номинале напряжения, равного 5.

По описанной программе была рассчитана большая серия вариантов для конкретных слитков, выращенных из расплава по методу Чохральского. Результаты таких расчетов опубликованы в [4], [5]. а также содержатся в отчете [6].

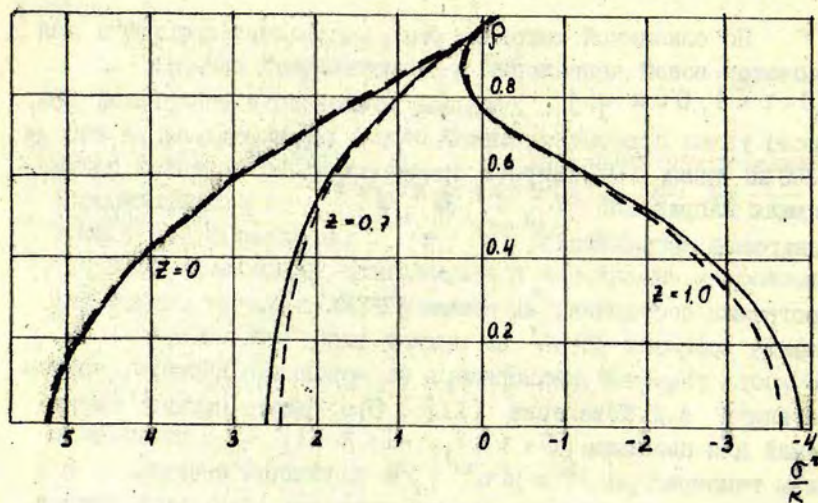


Рис. I. Сравнение результатов расчетов напряжений σ^z по различным методикам — по методике в [II], — — — по изложенной методике.

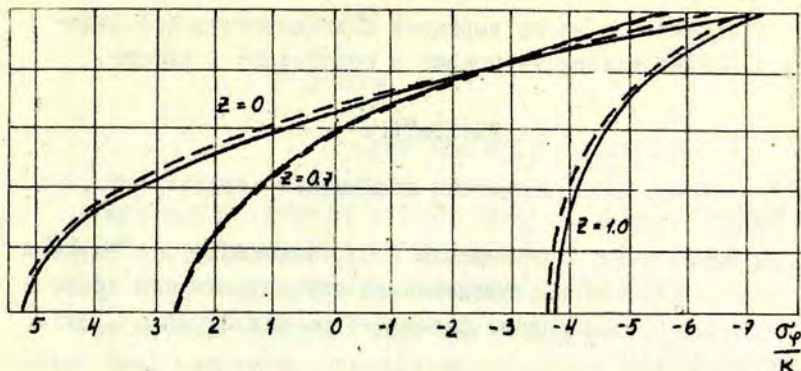


Рис.2. Сравнение результатов расчетов напряжений σ_y по различным методикам: — по методике в [II], --- по изложенной методике.

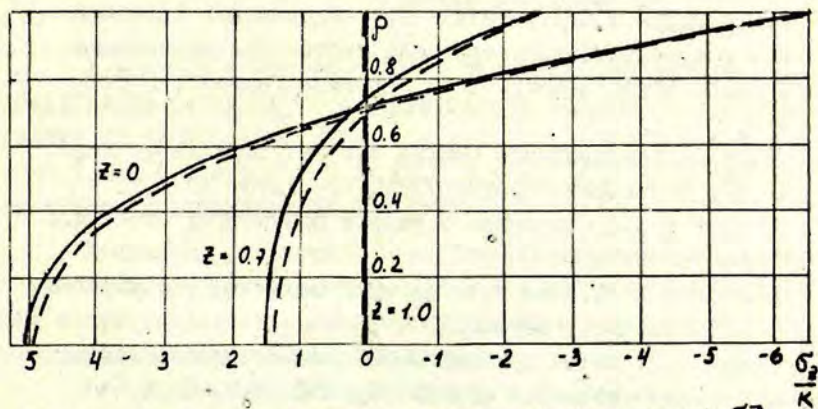


Рис.3. Сравнение результатов расчетов напряжений σ_x по различным методикам: — по методике в [II], --- по изложенной методике.

В заключение автор выражает благодарность Н.А.Авдониу и Б.Я.Мартузану за помощь и содействие в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ховникоб Р. Пластическая деформация металлов.-М., "Мир", 1972.
2. Инденбом В.Л., Житомирский И.С., Чебанова Т.С. Внутренние напряжения, возникающие при выращивании кристаллов в стационарном режиме.-"Кристаллография", 1973, т.18, № 1.
3. Боли Б., Уэйнер Д. Теория температурных напряжений.-М., "Мир", 1964.
4. Вахрамеев С.С., Освенский В.Б., Смирнов В.А. Связь дислокационной структуры монокристалла с полем термических напряжений в процессе выращивания слитка из расплава.-В сб.докл.IV Всесоюз.совещ.по росту кристаллов, Ереван, 1972.
5. Освенский В.Б., Брочеев В.В., Филиппов М.А., Вахрамеев С.С., Смирнов В.А., Шелкин Ю.Ф. Напряжения и дислокации в монокристаллах арсенида галлия при выращивании методом Чохральского.-В сб."Арсенид галлия", 1974, № 4.
6. Отчет Вычислительного центра ЛГУ им.П.Стучки по теме № 310, № гос.регистрации 73045710, Рига, 1974.
7. Самарский А.А. Введение в теорию разностных схем, М., "Наука", 1971.
8. Коновалов А.Н. Численное решение задач теории упругости.-Новосибирск, из-воНГУ, 1968.
9. Яценко Н.Н. Метод мелких шагов решения многомерных задач математической физики.-М., "Наука", 1967.
10. Фрязинов И.В. Априорные оценки для одного семейства экономических схем.-ЖВМ и МФ, 1969, т.9, № 3.
11. Коваленко А.Д. Основы термоупругости.-Киев, "Наукова думка", 1970.

Рефераты

УДК 536.421,4+536.421.1

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСПЛАВОВ. Черепанова Т.А. "Вопросы теории кристаллизации, II", 1975.

Рассмотрена кинетика тепловых флуктуаций границы раздела фаз, вызванных спонтанными тепловыми флуктуациями полей температуры, концентрации, кинетического коэффициента. Показано, что увеличение скорости роста приводит к дестабилизации межфазной границы, проявляющейся в появлении флуктуаций форм рельефа с явно выраженной пространственной периодичностью. Определены условия, при которых граница раздела теряет устойчивость. Библиографий 6.

УДК 536.421.4+536.421.1

К ВОПРОСУ О НЕОДНОРОДНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ И АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ ИЗ РАСПЛАВА. Филиппов М.А., Черепанова Т.А., Смирнов В.А., Титюник Л.Н. "Вопросы теории кристаллизации, II", 1975.

Приведены результаты экспериментального исследования неоднородности распределения примеси в процессе выращивания полупроводниковых материалов. Дискутируется вопрос возможного механизма их образования.

Рис.5. Табл.1. Библиографий 30.

УДК 536.421.4+536.421.1

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНОЙ СТРУКТУРЫ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ КРИСТАЛЛ-РАСТВОР. Черепанова Т.А., Ширин А.В., Борисов В.Т. "Вопросы теории кристаллизации, П", 1975.

Построена модель роста кристалла из бинарного расплава. Для равновесия кристалл-расплав изучены характеристики: ширина, энергия и шероховатость переходной зоны между фазами, распределение атомов каждого сорта по атомным слоям в межфазной зоне. Получена равновесная диаграмма состояния. Рассмотрены вопросы, связанные с особенностями ближнего порядка в переходной зоне и объеме кристалла. Исследованы вопросы кинетики роста.

Рис. 7. Библиографий 10.

УДК 536.421.4+536.421.1

О СТРУКТУРЕ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ КРИСТАЛЛ-РАСПЛАВ. Черепанова Т.А., Киселев В.Ф. "Вопросы теории кристаллизации, П", 1975.

Путем статистического моделирования на ЭВМ рассмотрен рост (100) грани простого кубического кристалла из расплава. Получены корреляционные функции поверхностных атомов для различных теплот плавления и переохлаждений. Найдена зависимость корреляционного радиуса от параметров модели.

Рис. 4. Библиографий 5.

УДК 536.421.4+536.421.1

РАСЧЕТ ОБЩЕЙ ЗАДАЧИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С УЧЕТОМ ЗАРОЖДЕНИЯ И ДИНАМИКИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ В ОБЪЕМЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО РАСПЛАВА. Кояло И. Э., Авдонин Н.А. "Вопросы теории кристаллизации, П", 1975.

Разработан алгоритм расчета общей задачи кристаллизации расплава с учетом кинетики зарождения и роста зародышей в переохлажденном расплаве. Константы, характеризующие кинетику зародышеобразования, берутся из эксперимента. Проведена серия расчетов для начальной стадии процесса кристаллизации арсенида галлия при различных скоростях охлаждения расплава. Показано, что с увеличением скорости охлаждения увеличивается число возникающих зародышей.

Рис.1. Библиографий 3.

УДК 536.421.4+536.421.1

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА МЕТАЛЛОВ С УЧЕТОМ ТЕОРИИ КВАЗИРАВНОВЕСНОЙ ДВУХ-ФАЗНОЙ ЗОНЫ. А в д о н и н Н.А., И в а н о в а Г.Ф.
"Вопросы теории кристаллизации, П", 1975.

Показано, что в общей программе расчета процесса электрошлакового переплава можно предусмотреть расчеты двухфазной зоны в триблизении, предложенном В.Т.Борисовым. Метод расчета основан на неявной схеме переменных направлений, использованной для нахождения обобщенного решения. Приводится пример расчета процесса кристаллизации углеродистой стали. Дана краткая характеристика программы.

Рис.2. Библиографий 6.

УДК 518.61 + 536.248.2

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОЛЯ В РАСТУЩЕМ КРИСТАЛЛЕ ПРИ БЕСТИГЕЛЬНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКЕ. М а р т у з а в Б.Я., М а р т у з а н Э.Н., С м и р н о в В.А., Т и т ю н и к И.Н.
"Вопросы теории кристаллизации, П", 1975.

Ранее разработанная методика расчета тепловых полей в кристалле, выращиваемом методом бестигельной индукционной зонной плавки, перенесена на случай, когда наружное

очертание жидкой зоны определяется из эксперимента. Учитывается также наличие теплового экрана.

Рассчитанные значения температуры сравниваются с экспериментальными.

Анализируются температурные градиенты при наличии и отсутствии теплового экрана.

Показано, что наличие теплового экрана может повлечь за собой увеличение тепловых градиентов, что связывается с уменьшением подогрева индуктора в этом случае.

Рис.3. Библиографий 3.

УДК 621.315.592

О ТЕМПЕРАТУРНЫХ ГРАДИЕНТАХ В ГАЗОВОМ ПОТОКЕ ПРИ ЭПИТАКСИАЛЬНОМ НАРАЩИВАНИИ КРЕМНИЯ. К р а в ч е н о М.А., К у в н е ц о в А.С., М а р т у з а н Б.Я., У л а н о в а Н.Л. "Вопросы теории кристаллизации, II", 1975.

Изучается температура и газовые потоки в реакторе для выращивания эпитаксиальных пленок путем численного решения уравнений Навье-Стокса для вязкого, теплопроводящего, сжимаемого газа и уравнения теплопроводности.

Приводятся примеры расчетов распределения компонент скорости и массового расхода газа в зависимости от координаты поперек потока. Особое внимание обращается на распределение градиента температуры вблизи подложек по высоте. Приводятся графики этого распределения при различных температурах газа, поступающего в реактор.

Также приводятся экспериментальные данные о распределении структур с линиями скольжения по высоте при отсутствии и наличии подогрева газа. Делается вывод о целесообразности подогрева втекающего газа.

Рис.4. Библиографий 4.

РАСЧЕТ ТЕРМИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ, ВЫРАЩИВАЕМЫХ ИЗ РАСПЛАВА. В а х р а м е е в С.С. "Вопросы теории кристаллизации, П", 1975.

Анализируется возможность расчета полей термоупругих напряжений при выращивании кристаллов из расплава в постановке несвязанной квазистатической задачи термоупругости. Температурное поле рассчитывается отдельно и служит в качестве исходных данных. Уравнения термоупругого равновесия в смещениях для осесимметричного цилиндра со свободной поверхностью решаются конечно-разностным методом, основанном на методе дробных шагов. Даны примеры расчета статических термонапряжений и оценка точности расчета сдвиговых напряжений. Показано, как на основе рассчитанных сдвиговых напряжений можно дать оценку плотности дислокаций в кристалле.

Рис.3. Библиографий II.

Содержание

Черепанова Т.А. Общие закономерности структурообразования межфазной границы при кристаллизации из расплавов.....	3
Филиппов М.А., Черепанова Т.А., Смирнов В.А., Титовник Л.Н. К вопросу о неоднородности распределения легирующей примеси при выращивании монокристаллов германия и арсенида галлия из расплава.....	24
Черепанова Т.А., Ширин А.В., Борисов В.Т. Моделирование равновесной структуры межфазной границы кристалл-раствор	40
Черепанова Т.А., Киселев В.Ф. О структуре межфазной границы кристалл-расплав.....	60

Кояло Н.Э., Авдонин Н.А. Расчет общей задачи кристаллизации с учетом зарождения и динамики роста кристаллов в объеме переохлажденного расплава.....	68
Авдонин Н.А., Иванова Г.Ф. Расчет температурных полей процесса электрошлакового переплава металлов с учетом теории квазиравновесной двухфазной зоны	78
Мартузан Б.Я., Мартузан Э.Н., Смирнов В.А., Титюник Л.Н. Температурное поле в растущем кристалле при бестигельной зонной плавке	85
Кравченко М.А., Кузнецов А.С., Мартузан Б.Я., Уланова Н.Л. О температурных градиентах в газовом потоке при эпитаксиальном наращивании кремния	92
Вахрамеев С.С. Расчет термических напряжений в кристаллах, выращиваемых из расплава	101
Рефераты	123

Ученые записки, том 237

ВОПРОСЫ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Выпуск II

Редактор М.Кояло
Технический редактор К.Судник
Корректор Л.Решко

Латвийский государственный университет.
Рига 1975

Подписано к печати 23.06.1975. ЯТ 12230. Зак. № 887.
Ф/б 60x84/16. Бумага №1. Физ.п.л. 7,3. Уч.-и.л. 6,0
Тираж 450 экз. Цена 60 к.

Отпечатано на ротационной машине, Рига-50, ул.Вейденбаума,5
Латвийский государственный университет им. П.Стучки

LU bibliotēka



200024710

Цена 60 к.

✓ PT-75
237

Учен. зап. (ЛГУ им. Петра Стучки), 1975, т.237, I-128