

ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНОГО ПЕРЕХОДНОГО РЕЖИМА  
В ОДНОМЕРНЫХ МОДЕЛЯХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ  
ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА В ПРИСУТСТВИИ КОНВЕКЦИИ

© 2013 г. А. Э. Волошин

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: voloshin@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 06.05.2013 г.

Известные одномерные аналитические модели Бартона–Прима–Слихтера и Острогорского–Мюллера, полученные для стационарного режима массопереноса, в простой форме описывают зависимость эффективного коэффициента распределения примеси от соотношения скоростей роста кристалла и конвективного потока. Получены решения для начального переходного режима в обеих моделях. Показано, что полученные формулы позволяют определить как скорость роста кристалла, так и интенсивность конвективного перемешивания на основе анализа распределения примеси в кристалле.

DOI: 10.7868/S002347611306026X

## ВВЕДЕНИЕ

Возможность определения условий роста исследуемого кристалла по данным о неоднородности его состава основана на существовании зависимости эффективного коэффициента распределения примеси от скорости роста кристалла и интенсивности перемешивания жидкой фазы. Для каждого конкретного случая такая зависимость может быть найдена на основе совместного решения уравнений Навье–Стокса (при заданных тепловых условиях) и уравнения конвективной диффузии

$$\frac{\partial c_L}{\partial t} = D\Delta c_L - (\mathbf{V}\nabla)c_L, \quad (1)$$

где  $c_L$  – концентрация примеси в жидкой фазе,  $\mathbf{V}$  – вектор скорости потока.

Решение такой задачи возможно численными методами. Однако зачастую необходимо иметь пусть и приближенную, но более простую модель, которая позволяла бы на качественном или полуколичественном уровне быстро оценивать характер массообмена в системе. Подобные приближенные модели в разное время рассматривались различными исследователями [1–6].

В [1] была получена формула для случая полного перемешивания в жидкой фазе при кристаллизации в ампуле конечного размера:

$$k^* = \frac{c_S(p)}{c_0} = k_0(1-p)^{k_0-1}, \quad (2)$$

где  $c_S(p)$  – концентрация примеси в кристалле в точке, где закристаллизовалась доля  $p$  расплава.

Другие обозначения в формуле (2) и последующих формулах приведены в таблице.

В [2] рассматривался случай чисто диффузионного массообмена в контейнере бесконечной длины. Хорошо известная формула Тиллера имеет вид

$$k^*(x) = \frac{c_S(x)}{c_0} = 1 - (1 - k_0)e^{-k_0 \frac{R}{D}x}. \quad (3)$$

В [4] учитывалось наличие перемешивания в жидкой фазе. Для эффективного коэффициента распределения в стационарном режиме  $k^*$  было получено выражение

$$k^* = \frac{c_S^*}{c_0} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\Delta}}, \quad \Delta = \frac{R\delta}{D}. \quad (4)$$

Эта формула широко используется различными исследователями для оценки режимов массопереноса при кристаллизации из расплава и получила общепринятое название как “формула БПС”.

Для переходного режима, когда  $\frac{\partial c_L}{\partial t} \neq 0$ , в [4] получено решение в виде ряда:

$$\frac{c_S(t)}{c_0} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\Delta}} - 2ke^{\Delta/2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\mu_i \delta \sin \mu_i \delta \exp \left\{ - \left[ \left( \frac{\Delta}{2} \right)^2 + (\mu_i \delta)^2 \right] \frac{Dt}{\delta^2} \right\}}{\left( 1 - \frac{\sin 2\mu_i \delta}{2\mu_i \delta} \right) \left[ \left( \frac{\Delta}{2} \right)^2 + (\mu_i \delta)^2 \right]}, \quad (5)$$

где  $\mu_1\delta$  – положительные корни трансцендентного уравнения

$$(\mu_1\delta) \operatorname{ctg}(\mu_1\delta) = (1/2 - k_0)\Delta$$

Почти через 40 лет после выхода работы [4] Острогорский и Мюллер [6] попытались решить ту же задачу, основываясь на более реалистичной модели процесса. Анализ проводился на основе материального баланса источников и стоков примеси. В результате (также для стационарного режима) было получено выражение

$$k^* = \frac{c_S^*}{c_0} = \frac{1 + \eta}{1 + \eta/k_0}, \quad \text{где} \quad \eta = a \frac{V_D \delta}{RL}, \quad (6)$$

$a = 1/6$  для линейной и  $a = 1/7, 2$  – для кубической аппроксимации профилей скоростей и концентраций внутри пограничного слоя.

Для случая слабой конвекции, скорость которой сравнима с  $R$ , авторы [6], основываясь на модели Тиллера, предложили формулу  $\eta = 4.6a \frac{V_D D}{R^2 L}$ . В [7] было уточнено распределение скоростей и концентраций в пограничном слое при малых скоростях конвективного потока, что привело для этого случая к выражению

$$\eta = \frac{V_D D}{R^2 L}. \quad (7)$$

При дальнейшем анализе под моделью Острогорского–Мюллера (**модель ОМ**) будем понимать совокупность формул (6, 7).

Основное преимущество одномерных аналитических моделей заключается в том, что они в простой форме описывают зависимость эффективного коэффициента распределения примеси от таких параметров, как скорость роста кристалла и скорость конвективного потока. Это позволяет легко решать обратную задачу – определять условия выращивания кристаллов по данным о распределении примеси в образце. По этой причине данные модели широко используются при анализе условий выращивания кристаллов в условиях микрогравитации.

Полученные таким образом результаты, несмотря на приближенность рассматриваемых моделей, позволяют проводить оценки на полуквантовом уровне, что дает важную информацию о реальных условиях роста кристаллов. Кроме того, эти данные могут служить хорошим начальным приближением при проведении более точных модельных расчетов, поскольку в космических экспериментах большое количество параметров, как правило, остаются неконтролируемыми. К ним можно отнести уровень микрогравитации и возникающие микроускорения, их изменение во времени и влияние на размер и форму свободной поверхности расплава, которая

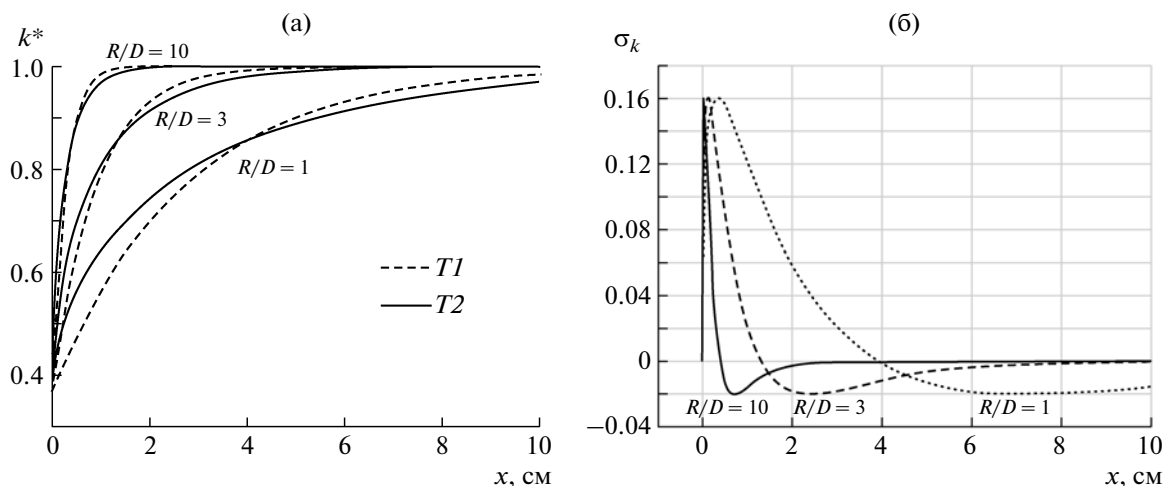
#### Список используемых обозначений

$k$	эффективный коэффициент (ЭК) распределения примеси (РП)
$k^*$	ЭК РП в стационарном режиме
$k_0$	равновесный коэффициент РП
$c_0$	начальная концентрация примеси в жидкой фазе (ЖФ)
$c_L$	концентрация примеси в ЖФ
$c_L^*$	концентрация примеси в ЖФ в стационарном режиме (СР)
$c_S$	концентрация примеси в кристалле
$c_S^*$	концентрация примеси в кристалле в СР
$t$	время
$\xi$	координата в подвижной системе координат, связанной с фронтом кристаллизации, обозначающая расстояние от фронта кристаллизации
$x$	координата в неподвижной системе координат, обозначающая расстояние от точки начала кристаллизации: $x = Rt + \xi$
$L$	характерный размер фронта кристаллизации (диаметр ампулы)
$R$	нормальная скорость роста кристалла
$V$	скорость конвективного потока
$V_D$	скорость конвективного потока на границе диффузионного слоя
$V_\infty$	скорость конвективного потока за пределами пограничного слоя
$\delta$	толщина диффузионного слоя
$\delta_v$	толщина гидродинамического слоя
$D$	коэффициент диффузии примеси в ЖФ
$\nu$	кинематическая вязкость расплава

определяет интенсивность термокапиллярной конвекции Марангони. Предварительный анализ данных при помощи одномерных моделей позволяет получить важную информацию, которая может быть учтена при проведении более точного численного моделирования.

К сожалению, при решении обратной задачи ни одна из формул (4) и (6) не позволяет одновременно определить  $R$  и  $V_D$  (или  $V_\infty$ ) по значению эффективного коэффициента распределения в стационарном режиме. Для этого необходимо иметь дополнительное соотношение, связывающее эти величины.

На начальном этапе роста кристалла концентрация примеси на фронте кристаллизации меняется от величины  $c_0$  до стационарного значения  $c_S^*/k_0$ . Поскольку в переходном режиме скорость накопления примеси существенно зависит от скорости ее прохождения через диффузионный



**Рис. 1.** Расчет эффективного коэффициента распределения в модели Тиллера для  $k_0 = 0.37$ : а – расчет  $k^*$  для соотношений  $R/D$ , равных 1, 3 и  $10 \text{ см}^{-1}$  ( $T1$  и  $T2$  – расчеты по формулам (3) и (9) соответственно); б – относительная разница расчета  $k^*$  по формулам (3) ( $k_1^*$ ) и (9) ( $k_2^*$ )  $\sigma_k = \frac{k_2^* - k_1^*}{k_2^*}$ .

слой (т.е. от  $\frac{\partial c_L}{\partial \xi}$  и от  $\delta$ ), можно надеяться, что анализ начального переходного режима позволит получить дополнительное соотношение между скоростями роста кристалла и конвективного потока.

К сожалению, формула (5), полученная для переходного режима в модели БПС [4], непригодна для практического использования, поскольку требует проведения достаточно большого объема расчетов и не имеет преимуществ перед численным решением уравнения конвективной диффузии, особенно с учетом того обстоятельства, что, хотя (5) и дает точное решение задачи, получено оно в рамках приближенной одномерной модели процесса.

Что касается модели ОМ, то для нее переходный режим вообще не рассматривался.

Цель настоящей работы – исследование начального переходного режима при направленной кристаллизации и получение простых аналитических выражений, описывающих распределение примеси в кристалле при наличии частичного перемешивания расплава, в рамках моделей БПС и ОМ.

#### АНАЛИЗ МОДЕЛИ ТИЛЛЕРА

В [2, 3] исследовался случай чисто диффузионного массообмена в контейнере бесконечной длины. Рассматривалось одномерное уравнение конвективной диффузии

$$D \frac{\partial^2 c_L}{\partial \xi^2} + R \frac{\partial c_L}{\partial \xi} = \frac{\partial c_L}{\partial t}, \quad (8)$$

при начальном условии  $c_L = c_0$  для всех  $\xi$  при  $t = 0$  и граничных условиях  $D \frac{\partial c_L}{\partial \xi} + R(1 - k_0)c_L = 0$  для любого  $t$  при  $\xi = 0$ ;  $c_L \rightarrow c_0$  для любого  $t$  при  $\xi \rightarrow \infty$ .

Формула (3) [2] дает приближенное решение задачи (8), позже в [3] было получено точное решение

$$k^*(x) = \frac{1}{2} + \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{(R/D)x}}{2}\right) + \frac{(2k_0 - 1)}{2} e^{-k_0(1-k_0)(R/D)x} \operatorname{erfc}\left(\frac{2k_0 - 1}{2} \sqrt{(R/D)x}\right). \quad (9)$$

Отметим, что именно выражение (3) известно как “формула Тиллера” и широко используется до настоящего времени. Причина заключается в том, что, несмотря на его приближенный характер, оно гораздо проще точного решения (9) и вместе с тем обеспечивает вполне приемлемую точность при проведении оценочных расчетов. На рис. 1 приведены примеры расчетов по формулам (3) и (9) для различных соотношений  $R/D$ . На рис. 1б можно видеть, что максимальная погрешность расчета по приближенной формуле (3) не превосходит 16% и имеет место на самом начальном участке роста кристалла. Для проведения оценок такая точность более чем достаточна.

Поскольку подход, развитый в [2] при выводе формулы (3), будет использован ниже, рассмотрим его подробнее.

Задача (8) решалась для стационарного состояния  $\left(\frac{\partial c_L}{\partial t} = 0\right)$ . Решение дает профиль распределения примеси в жидкой фазе:

$$c_L^*(\xi) = c_0 \left( 1 + \frac{1-k_0}{k_0} e^{-(R/D)\xi} \right). \quad (10)$$

Формула (3) строится на основе трех положений:

– предполагается, что скорость изменения концентрации примеси в кристалле пропорциональна разнице между текущим значением  $c_S(x)$  и ее значением в стационарном состоянии ( $c_S^* = c_0$ ), что приводит к экспоненциальной зависимости

$$c_0 - c_S(x) = Ae^{-x}; \quad (11)$$

– в каждый момент времени выполняется условие материального баланса: избыточное (относительно  $c_0$ ) количество примеси в диффузионном профиле в расплаве равно количеству примеси, оттесненной (при  $k_0 < 1$ ) кристаллом в расплав за время процесса;

– концентрационные профили  $c_L(x, \xi)$  (распределение примеси в расплаве в переходном режиме) также ищутся в предположении об их экспоненциальной форме, что приводит к выражению

$$c_L(x, \xi) = c_0 \left\{ \frac{1-k_0}{k_0} \left[ 1 - e^{-k_0(R/D)x} \right] e^{-(R/D)\xi} + 1 \right\}. \quad (12)$$

Нетрудно проверить, что кривые  $c_L(x, \xi)$  (12) связаны формулой

$$c_L(x, \xi) = (c_T(x) - c_0) \frac{c_L^*(\xi) - c_0}{c_{L0}^* - c_0} + c_0, \quad (13)$$

где  $c_T(x) = c_S(x)/k_0 = c_L(x, 0)$ ,  $c_{L0}^*$  – значение  $c_L^*$  при  $\xi = 0$  (т.е. концентрация примеси в расплаве на фронте кристаллизации в стационарном режиме).

### ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНОГО ПЕРЕХОДНОГО РЕЖИМА В МОДЕЛИ БАРТОНА–ПРИМА–СЛИХТЕРА

В [4] рассматривается простейшая модель пограничного слоя – модель Нернста: что в пределах диффузионного слоя расплав неподвижен, а за его пределами происходит полное перемешивание и концентрация примеси равна  $c_0$ . В такой модели скорость течения на границе диффузионного слоя не важна, имеет значение лишь некая характерная скорость потока, влияющая на толщину диффузионного слоя.

В рамках этой модели задача конвективной диффузии сводится к решению задачи (8) в преде-

лах диффузионного слоя, т.е. в (8) граничное условие  $c_L \rightarrow c_0$  для любого  $t$  при  $\xi \rightarrow \infty$  должно быть заменено на условие

$$c_L = c_0 \quad (14)$$

для любого  $t$  при  $\xi = \delta$ .

Для стационарного режима в [4] получено выражение для эффективного коэффициента распределения (4). Само решение краевой задачи (8), (14) в [4] не было приведено, однако его нетрудно получить:

$$c_L^*(\xi) = \left[ \frac{k_0}{k_0 + (1-k_0)e^{-\Delta}} + \frac{(1-k_0)e^{-(R/D)\xi}}{k_0 + (1-k_0)e^{-\Delta}} \right] c_0 = \left[ k^* + (1-k^*)e^{\frac{R}{D}(\delta-\xi)} \right] c_0. \quad (15)$$

С учетом сделанного замечания относительно приемлемой точности и широкого применения формулы Тиллера (3) попытаемся найти приближенные выражения для начального переходного режима в модели БПС, используя подход, развитый в [2].

Следуя [2], предположим экспоненциальную зависимость типа (11) между  $c_S$  и длиной кристалла  $x$ :

$$c_S^* - c_S(x) = Ae^{-x}. \quad (16)$$

Из начального условия (8) ( $c_L = c_0$  для всех  $\xi$  при  $t = 0$ ) следует  $c_S|_{x=0} = k_0 c_0$ . Тогда из (16) находим

$$c_S(x) = c_S^* - (c_S^* - k_0 c_0) e^{-x}. \quad (17)$$

Учитывая, что

$$c_S^* = k^* c_0, \quad (18)$$

где  $k^*$  дается выражением (4), формула (17) может быть представлена в виде

$$c_S(x) = c_0 \left[ k^* - (k^* - k_0) e^{-\alpha x} \right]. \quad (19)$$

Для поиска вида зависимости  $c_L(x, \xi)$  положим, что при всех  $x$  концентрационные профили примеси в расплаве подчиняются зависимости (13). Тогда с учетом (17)

$$c_T(x) = \frac{c_S(x)}{k_0} = \frac{c_S^*}{k_0} - \left( \frac{c_S^*}{k_0} - c_0 \right) e^{-x} \quad (20)$$

и из (13) имеем

$$c_L(x, \xi) = c_0 \frac{1-k_0}{k_0 + (1-k_0)e^{-\Delta}} \left( e^{\frac{R}{D}\xi} - e^{-\Delta} \right) (1 - e^{-\alpha x}) \quad (21)$$

или

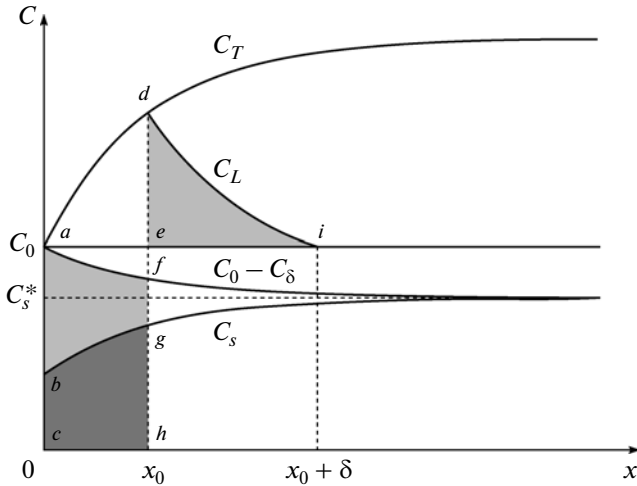


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая распределение примеси в кристалле и жидкой фазе при наличии конвекции.

$$c_L(x, \xi) = c_0 \frac{k^*}{k_0} (1 - k_0) \left( e^{\frac{R\xi}{D}} - e^{-\Delta} \right) (1 - e^{-\alpha x}). \quad (22)$$

Примесь, отгесняемая фронтом кристаллизации, частично накапливается в диффузионном слое, частично уходит за его пределы. В модели БПС, в которой жидкость внутри диффузионного пограничного слоя неподвижна, перенос вещества за его пределы может осуществляться только путем диффузии. В соответствии с первым законом Фика поток примеси на границе диффузионной зоны (при  $\xi = \delta$ ) равен

$$J_\delta = -D \frac{\partial c_L}{\partial \xi} \Big|_{\xi=\delta} = Rc_0 \frac{(1 - k_0)e^{-\Delta}}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\Delta}} (1 - e^{-\alpha x}) = Rc_0(1 - k^*)(1 - e^{-\alpha x}). \quad (23)$$

За время  $dt$  за пределы диффузионного слоя перейдет количество примеси

$$J_\delta dt = \frac{J_\delta}{R} dx = c_0 \frac{(1 - k_0)e^{-\Delta}}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\Delta}} (1 - e^{-\alpha x}) dx = c_0(1 - k^*)(1 - e^{-\alpha x}) dx. \quad (24)$$

Концентрационные профили в кристалле и расплаве приведены на рис. 2. В правой части (24) выражение

$$c_\delta(x) = c_0(1 - k^*)(1 - e^{-\alpha x}) \quad (25)$$

имеет размерность концентрации. На рис. 2 приведен график изменения величины  $c_0 - c_\delta$ . Площадь между линиями  $c_0$  и  $c_0 - c_\delta$  дает количество примеси, прошедшее через границу диффузионного слоя за время процесса.

Как и в модели Тиллера, неизвестный параметр  $\alpha$  находится из условия материального баланса. Оно выражается в том, что для любого положения фронта кристаллизации  $x_0$  площади фигур  $abgf$  и  $dei$  на рис. 2 должны быть равны, т.е.

$$\int_0^{x_0} (c_0 - c_\delta(x) - c_s(x)) dx = \int_0^\delta (c_L(x_0, \xi) - c_0) d\xi. \quad (26)$$

Интегрирование с учетом (19), (25) и (22) (и замена  $x_0$  на  $x$ ) дает

$$\frac{1}{\alpha} c_0(1 - k_0)(1 - e^{-\alpha x}) = \frac{D}{R} c_0 \frac{k^*}{k_0} (1 - k_0)(1 - (1 + \Delta)e^{-\Delta})(1 - e^{-\alpha x}),$$

откуда находим  $\alpha$ . В итоге получаем

$$k(x) = \frac{c_S(x)}{c_0} = k^* - (k^* - k_0)e^{-x},$$

где

$$\alpha = \frac{Rk_0}{Dk^*} \frac{1}{1 - (1 + \Delta)e^{-\Delta}}, \quad k^* = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\Delta}}, \quad \Delta = \frac{R\delta}{D}. \quad (27)$$

Совокупность выражений (27) дает полное приближенное решение задачи конвективной диффузии в модели БПС. При  $x \rightarrow \infty$  получаем  $c_S(x) \rightarrow k^*c_0$ , при полном перемешивании в жидкой фазе ( $\delta = 0$ ) имеем  $k(x) = k_0$  (формула Пфанна (2) для бесконечного объема), при отсутствии конвекции ( $\delta \rightarrow \infty$ ) формула (27) переходит в формулу Тиллера (3).

### ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНОГО ПЕРЕХОДНОГО РЕЖИМА В МОДЕЛИ ОСТРОГОРСКОГО–МЮЛЛЕРА

В модели Острогорского–Мюллера [6, 7] анализ стационарного режима проводился на основе материального баланса источников и стоков примеси (рис. 3). Источник – входящий поток  $J_{AC}$ , стоки – исходящий поток  $J_{CD}$  и кристаллизующийся материал  $J_{BD}$ .

В [6] использовалась модель пограничного слоя, в которой предполагается линейное изменение скорости потока в пределах гидродинамического слоя от 0 на фронте кристаллизации до  $V_\infty$  на его границе. Изменение концентрации примеси в пределах диффузионного слоя от  $c_S^*/k_0$  до  $c_0$  также предполагается линейным. Дополнительно в [6] рассматривался случай кубической аппроксимации распределения скоростей и concentra-

ций. Решение для эффективного коэффициента распределения дается формулой (6).

Для расчетов  $V_D$  и  $\delta$  используются следующие соотношения:

$$\delta_v = 5(vL/V_\infty)^{1/2} \quad ([5]), \quad (28)$$

$$\delta = \delta_v(D/v)^{1/2} = 5(vL/V_\infty)^{1/2}(D/v)^n \quad ([5]), \quad (29)$$

$$V_D = V_\infty\delta/\delta_v = V_\infty(D/v)^n \quad ([6]), \quad (30)$$

где  $1/3 \leq n \leq 1$  ( $n \rightarrow 1/3$  при  $V/D \rightarrow \infty$  и  $n \rightarrow 1$  при  $V/D \rightarrow 0$ , в [6] предлагается для расплавов полупроводников использовать  $n = 1/2$ ).

Рассмотрим начальный переходный режим в модели ОМ для случая сильной конвекции. Сначала используем линейные приближения распределений скорости конвективного потока и концентрации примеси в диффузионном слое ( $0 \leq \xi \leq \delta$ ), как это было сделано в [6] для стационарного режима:

$$V(\xi) = V_D \frac{\xi}{\delta}, \quad (31)$$

$$c_L^*(\xi) = c_0 + \left( \frac{c_S^*}{k_0} - c_0 \right) \left( 1 - \frac{\xi}{\delta} \right). \quad (32)$$

Как упоминалось выше, вывод выражения для  $k^*$  в модели ОМ для стационарного режима (формула (6)) основан на балансе входящего в диффузионный слой (через границу  $AC$ ) и исходящих из него (через границы  $BD$  и  $CD$ ) потоков примеси:

$$J_{AC} = J_{BD} + J_{CD}. \quad (33)$$

В переходном режиме часть входящей в диффузионный слой примеси накапливается в нем. Тогда в произвольный момент времени  $t$ , когда фронт кристаллизации находится в точке  $x = Rt$ , должно выполняться условие материального баланса

$$\int_0^t J_{AC}(t') dt' = \int_0^t (J_{BD}(t') + J_{CD}(t')) dt' + L \int_0^\delta (c_L(t, \xi) - c_0) d\xi \quad (34)$$

или

$$\int_0^x \frac{1}{R} (J_{AC}(x') - J_{BD}(x') - J_{CD}(x')) dx' = L \int_0^\delta (c_L(x, \xi) - c_0) d\xi \quad (35)$$

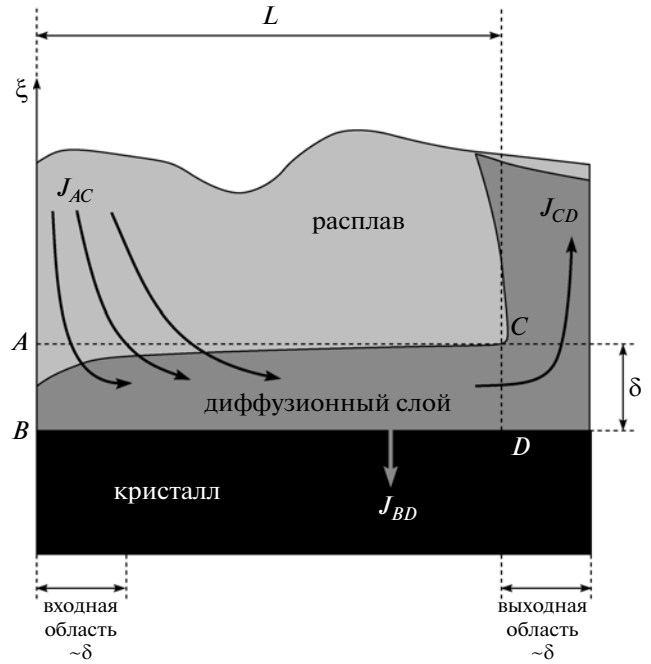


Рис. 3. Схема [6], поясняющая геометрию модели и рассматриваемый контрольный объем (ABCD).

где потоки  $J_{AC}(x)$ ,  $J_{BD}(x)$  и  $J_{CD}(x)$  вычисляются для нестационарных значений  $c_S(x)$  и  $c_L(x, \xi)$ .

Заметим, что в модели ОМ диффузионный перенос примеси за пределы диффузионного слоя не учитывается.

Для того чтобы установить изменение материальных потоков и концентрационного профиля в диффузионном слое во времени  $t$  (или по длине закристаллизовавшейся части расплава  $x$ ), как и в предыдущем случае, предположим экспоненциальные зависимости от  $x$  для  $c_S$  (17) и  $c_L$  (13), (20). Тогда с учетом (32), получаем

$$c_L(x, \xi) = c_0 + \left( \frac{c_S^*}{k_0} - c_0 \right) \left( 1 - \frac{\xi}{\delta} \right) (1 - e^{-\alpha x}). \quad (36)$$

Соответственно правая часть (35) равна

$$L \int_0^\delta (c_L(x, \xi) - c_0) d\xi = \frac{1}{2} L \delta \left( \frac{c_S^*}{k_0} - c_0 \right) (1 - e^{-\alpha x}) = \frac{1}{2} L \delta c_0 \left( \frac{k^*}{k_0} - 1 \right) (1 - e^{-\alpha x}). \quad (37)$$

Согласно [6], потоки расплава через границы  $CD$  и  $BD$  (при кристаллизации) равны (рис. 3):

$$Q_{CD} = \int_0^\delta V(\xi) d\xi = \frac{1}{2} V_D \delta, \quad (38)$$

$$Q_{BD} = RL. \quad (39)$$

Входящий и исходящий потоки расплава равны

$$Q_{in} = Q_{out} = Q_{CD} + Q_{BD} = \frac{1}{2}V_D\delta + RL. \quad (40)$$

Далее, используя (17) и (36), находим потоки примеси

$$J_{AC}(x) = c_0Q_{in} = c_0\left(\frac{1}{2}V_D\delta + RL\right), \quad (41)$$

$$J_{BD}(x) = c_S(x)Q_{BD} = (c_S^* - (c_S^* - k_0c_0)e^{-\alpha x})RL, \quad (42)$$

$$J_{CD}(x) = \int_0^\delta c_L(x, \xi)V(\xi)d\xi = \frac{1}{2}c_0V_D\delta + \frac{1}{6}\left(\frac{c_S^*}{k_0} - c_0\right)(1 - e^{-\alpha x})V_D\delta. \quad (43)$$

Заметим, что из (6) вытекает соотношение

$$(c_0 - c_S^*)RL - a\left(\frac{c_S^*}{k_0} - c_0\right)V_D\delta = 0. \quad (44)$$

Подставляя (41)–(43) в левую часть (35) и интегрируя с учетом (44), приравниваем результат (37) и получаем (при  $a = 1/6$ )

$$\frac{1}{\alpha}Lc_0(1 - k_0)(1 - e^{-\alpha x}) = \frac{1}{2}L\delta c_0\left(\frac{k^*}{k_0} - 1\right)(1 - e^{-\alpha x}),$$

откуда находим

$$\alpha = b\frac{k_0(1 - k_0)}{(k^* - k_0)}\frac{1}{\delta}, \quad b = 2, \quad (45)$$

$k^*$  дается выражением (6).

Если использовать кубическую аппроксимацию  $V(\xi)$  и  $c_L(\xi)$  [6]

$$V(\xi) = V_D\left[\frac{3\xi}{2\delta} - \frac{1}{2}\left(\frac{\xi}{\delta}\right)^3\right], \quad (46)$$

$$c_L^*(\xi) = c_0 + \left(\frac{c_S^*}{k_0} - c_0\right)\left\{1 - \left[\frac{3\xi}{2\delta} - \frac{1}{2}\left(\frac{\xi}{\delta}\right)^3\right]\right\}, \quad (47)$$

то после проведения аналогичных выкладок получим в (45) значение  $b = \frac{8}{3}$ .

Рассмотрим начальный переходный режим в модели ОМ для случая слабой конвекции ( $V_\infty \leq R$  или  $V_\infty \sim R$ ). Основываясь на асимптотическом анализе полей скоростей и концентраций вблизи фронта кристаллизации, авторы [7] дают следующие выражения для расчетов  $c_L(\xi)$ ,  $V(\xi)$  и  $\delta$ :

$$\frac{c_L^*(\xi) - c_0}{c_{L0}^* - c_0} = \exp\left(-\frac{R}{D}\xi\right), \quad (48)$$

$$V(\xi) = V_D\frac{1 - \exp\left(-\frac{R}{D}\xi\right)}{1 - \exp\left(-4.6\frac{D}{v}\right)}, \quad (49)$$

$$V_D = V_\infty\left(1 - \exp\left(-4.6\frac{D}{v}\right)\right), \quad (50)$$

$$\delta = 4.6\frac{D}{R}. \quad (51)$$

Дальнейший анализ проведем для случая  $\frac{v}{D} > 10$ , что позволяет существенно упростить формулы, используя соотношение [7]

$$\left(1 + \frac{v}{D}\right)\left(1 - \exp\left(-4.6\frac{v}{D}\right)\right) \approx 4.6. \quad (52)$$

Тогда можно получить следующие соотношения:

$$Q_{BD} = RL, \quad (53)$$

$$Q_{CD} = \int_0^\delta V(\xi)d\xi = \frac{1}{4.6}V_D\delta, \quad (54)$$

$$Q_{in} = Q_{out} = Q_{CD} + Q_{BD} = \frac{1}{4.6}V_D\delta + RL. \quad (55)$$

Повторяя проведенные выше преобразования с учетом (13), (17), (20), (48)–(51) и (53)–(55), получаем

$$J_{AC}(x) = c_0Q_{in} = c_0\left(\frac{1}{4.6}V_D\delta + RL\right), \quad (56)$$

$$J_{BD}(x) = c_S(x)Q_{BD} = (c_S^* - (c_S^* - k_0c_0)e^{-\alpha x})RL, \quad (57)$$

$$J_{CD}(x) = \int_0^\delta c_L(x, \xi)V(\xi)d\xi = \frac{1}{4.6}V_D\delta\left(\frac{c_S^*}{k_0} - \left(\frac{c_S^*}{k_0} - c_0\right)e^{-\alpha x}\right), \quad (58)$$

$$L\int_0^\delta (c_L(x, \xi) - c_0)d\xi = \frac{1}{4.6}L\delta\left(\frac{c_S^*}{k_0} - c_0\right)(1 - e^{-\alpha x})(1 - e^{-\Delta}) = \frac{1}{4.6}L\delta c_0\left(\frac{k^*}{k_0} - 1\right)(1 - e^{-\alpha x})(1 - e^{-\Delta}), \quad (59)$$

где  $\Delta = \frac{R\delta}{D}$ . С учетом (51) выражение (59) может быть преобразовано:

$$L \int_0^{\delta} (c_L(x, \xi) - c_0) d\xi =$$

$$= \frac{1}{4.6} L \delta c_0 \left( \frac{k^*}{k_0} - 1 \right) (1 - e^{-\alpha x}) (1 - e^{-4.6}) \approx$$

$$\approx \frac{1}{4.6} L \delta c_0 \left( \frac{k^*}{k_0} - 1 \right) (1 - e^{-\alpha x}). \quad (60)$$

Подставляя полученные выражения в (35) и проводя интегрирование по  $x$  (с использованием (44)), получаем

$$\frac{1}{\alpha} L c_0 (1 - k_0) (1 - e^{-\alpha x}) = \frac{D}{R} L c_0 \left( \frac{k^*}{k_0} - 1 \right) (1 - e^{-\alpha x}), \quad (61)$$

откуда находим

$$\alpha = \frac{k_0(1 - k_0) R}{(k^* - k_0) D}. \quad (62)$$

В результате получаем

$$k(x) = \frac{c_S(x)}{c_0} = k^* - (k^* - k_0) e^{-\alpha x}, \quad (63)$$

где  $k^* = \frac{c_S^*}{c_0} = \frac{1 + \eta}{1 + \eta/k_0}$ ,  $\eta = a \frac{V_D \delta}{RL}$ ,  $\alpha = b \frac{k_0(1 - k_0)}{(k^* - k_0) \delta}$  —

в случае сильной конвекции, и  $\eta = \frac{V_D D}{R^2 L}$ ,  $\alpha = \frac{k_0(1 - k_0) R}{(k^* - k_0) D}$  — в случае слабой конвекции.

Здесь  $b = 2$  (линейная аппроксимация) или  $b = \frac{8}{3}$  (кубическая аппроксимация).

Как и в предыдущем случае, совокупность выражений (63) дает полное приближенное решение задачи конвективной диффузии в модели ОМ. При  $x \rightarrow \infty$  получаем  $c_S(x) \rightarrow k^* c_0$ , при полном перемешивании в жидкой фазе ( $V_D \rightarrow \infty$ ) имеем  $k(x) \rightarrow k_0$  (формула Пфанна (2) для бесконечного объема), в отсутствие конвекции ( $V_D = 0$ ) формула (63) переходит в формулу Тиллера (3).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В обеих рассмотренных моделях (БПС и ОМ) распределение примеси в кристалле описывается общей зависимостью вида (27), (63): в зависимости от модели меняются лишь параметры  $k^*$  и  $\alpha$ . Заметим, что формулы (27) и (63) могут быть представлены и в явном виде.

В модели БПС

$$k(x) = \frac{k_0 \left[ 1 - (1 - k_0) (1 - e^{-\Delta}) e^{-\alpha x} \right]}{k_0 + (1 - k_0) e^{-\Delta}}, \quad (64)$$

где  $\alpha = \frac{R k_0 + (1 - k_0) e^{-\Delta}}{D [1 - (1 + \Delta) e^{-\Delta}]}$ ,  $\Delta = \frac{R \delta}{D}$ .

В модели ОМ

$$k(x) = \frac{1 + \eta - (1 - k_0) e^{-\alpha x}}{1 + \eta/k_0}, \quad (65)$$

где в случае сильной конвекции  $\alpha = \frac{b}{\delta} (k_0 + \eta)$ ,  $\eta =$

$= a \frac{V_D \delta}{RL}$ ,  $a = \frac{1}{6}$ ,  $b = 2$  (линейная аппроксимация

концентраций и скоростей) или  $a = \frac{1}{7.2}$ ,  $b = \frac{8}{3}$  (ку-

бическая аппроксимация); и в случае слабой кон-

векции  $\alpha = \frac{R}{D} (k_0 + \eta)$ ,  $\eta = \frac{V_D D}{R^2 L}$ .  
Формулы (64) и (65) удобны для проведения прямых расчетов, однако при решении обратной задачи более предпочтительной представляется запись в виде (27), (63). В этом случае последовательность действий может быть следующей.

Вначале на достаточном удалении от начала кристаллизации, где концентрация примеси в кристалле становится практически постоянной, измеряется значение коэффициента распределения, которое принимается за  $k^*$ . Отсюда в любой из рассматриваемых моделей можно определить

отношение скоростей  $\frac{R}{V_\infty^{1/2}}$  ((4), (6)), если для рас-

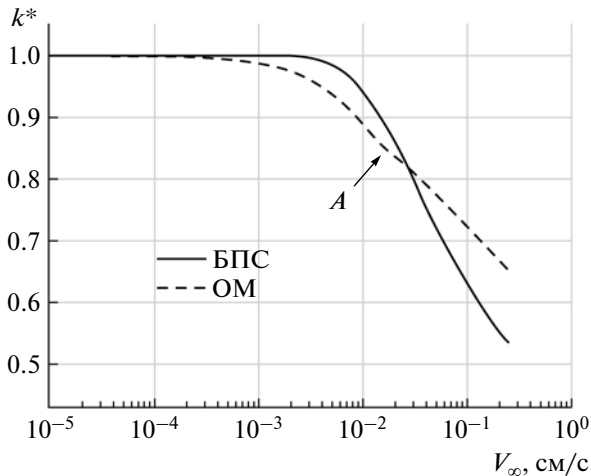
чета  $\delta$  используется (29). Затем анализируется начальный переходный режим, откуда определяется величина  $\alpha$ , а из нее находится значение  $R$ , если используется модель БПС (27), либо рассматривается случай слабой конвекции в модели ОМ (63). Это позволяет определить величину  $V_\infty^{1/2}$  из найденного ранее отношения скоростей.

Если рассматривается случай сильной конвекции в модели ОМ, то по величине  $\alpha$  можно определить значение  $V_\infty^{1/2}$  (63), (29), а затем найти  $R$  из отношения скоростей.

Таким образом, анализ полной кривой распределения примеси в кристалле позволяет определить как скорость роста кристалла, так и скорость конвекции.

Поскольку все одномерные аналитические модели изначально основаны на весьма серьезных допущениях, выбор той или иной модели определяется главным образом точностью, которая обеспечивается в сравнении с данными экспериментов, либо более точными модельными расчетами. На рис. 4 приведены результаты расчетов  $k^*$  (стационарный режим) в зависимости от скорости конвекции при росте кристалла полупроводника методом направленной кристаллизации по моделям БПС и ОМ. Рассматривалась система с параметрами:  $L = 1.5$  см,  $R = 3 \times 10^{-4}$  см/с,  $D =$





**Рис. 4** Расчет  $k^*$  в зависимости от скорости конвективного потока  $V_\infty$  по моделям БПС и ОМ. Параметры системы указаны в тексте.  $A$  – точка смены режимов слабой и сильной конвекции в модели ОМ.

$= 3 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $\nu = 3.75 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $k_0 = 0.37$ , в формулах (29), (30) принималось  $n = 1/2$ . Точка  $A$  на рис. 4 отвечает значению  $V_\infty$ , при котором значения  $k^*$ , рассчитанные в модели ОМ в приближениях слабой и сильной конвекции, равны.

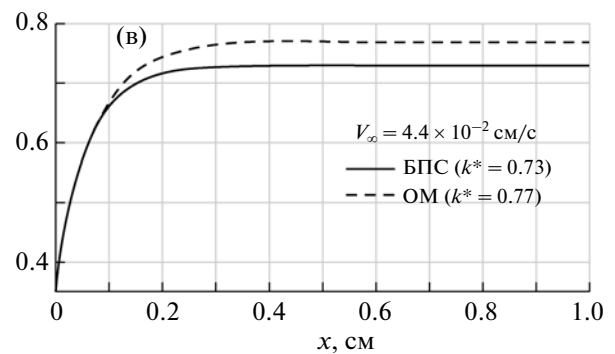
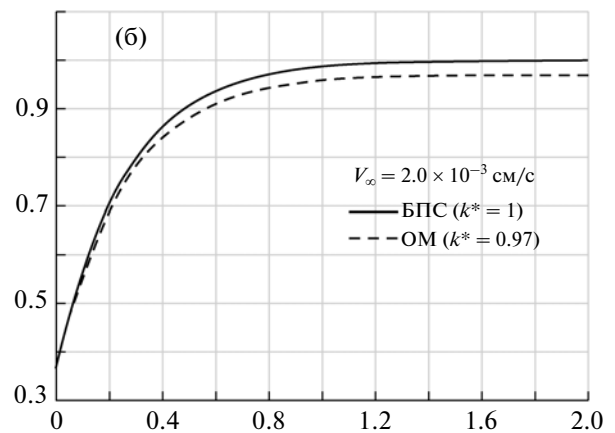
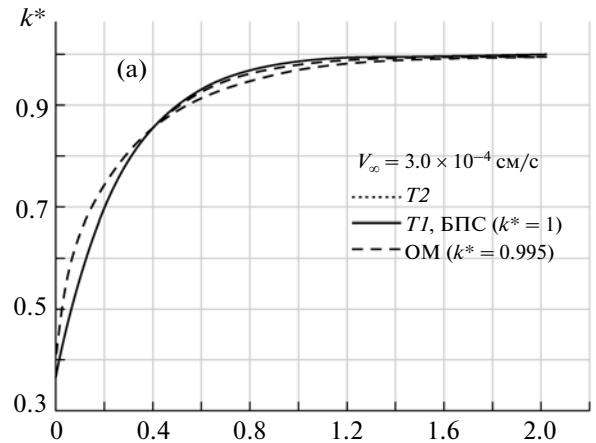
Приравнивая формулы  $\eta = a \frac{V_D \delta}{RL}$  и  $\eta = \frac{V_D D}{R^2 L}$  (с учетом (30) и (50)), получаем, что при скоростях, меньших

$$V_\infty^* = 25a^2 R^2 L D^{4n-2} \nu^{1-4n} (1 - e^{-4.6D/\nu})^{-2}, \quad (66)$$

используется первая из них, а при больших – соответственно вторая.

На рис. 4 видно, что результаты расчетов по разным моделям демонстрируют разный ход кривых: при равных значениях  $k^*$  скорость  $V_\infty$  различается в среднем в 2 раза. На рис. 5 представлены результаты расчетов начального переходного режима при различных значениях скорости конвекции  $V_\infty$ . При слабой конвекции ( $V_\infty = R$ ) модели БПС, ОМ и приближенная формула Тиллера (3) дают практически одинаковые значения (рис. 5а). При более высоких скоростях  $V_\infty$  модели БПС и ОМ демонстрируют близкий ход кривых на начальном участке, дальнейшие различия обусловлены, по видимому, главным образом различием в предсказываемых значениях  $k^*$  (рис. 5б, 5в).

Очевидно, что в количественной проверке нуждаются не только формулы для начального переходного режима, полученные в настоящей работе, но и известные ранее формулы для стационарного режима в моделях БПС и ОМ. Эти вопросы будут рассмотрены в следующей публикации.



**Рис. 5.** Расчет начального переходного режима по моделям БПС (41) и ОМ (63): а –  $V_\infty = 3 \times 10^{-4} \text{ см/с}$ , расчеты в модели Тиллера:  $T1$  – по формуле (3),  $T2$  – по формуле (9); б –  $V_\infty = 2.0 \times 10^{-3} \text{ см/с}$ ; в –  $V_\infty = 4.4 \times 10^{-2} \text{ см/с}$ . В расчетах использовались те же параметры, что и на рис. 4.

### ВЫВОДЫ

Известная формула Тиллера (3), дающая приближенное решение одномерной задачи конвективной диффузии в отсутствие перемешивания, демонстрирует хорошую точность в сравнении с точным решением (9). Это дает основания использовать подход Тиллера [2] и в других одно-

мерных моделях. В результате получены решения для начального переходного режима в моделях Бартона—Прима—Слихтера и Острогорского—Мюллера. Полученные формулы позволяют определить как скорость роста кристалла, так и скорость конвективного потока по данным о распределении примеси в кристалле в начальном переходном и стационарном режимах.

Количественная проверка формул, полученных в настоящей работе для начального переходного режима, а также известных ранее для стационарного режима в моделях БПС и ОМ будет представлена в следующей публикации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-02-01126-а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pfann W.G.* // J. Metals, Trans. AIME. 1952. V. 194. P. 747.
2. *Tiller W.A., Jackson K.A., Rutter J.W., Chalmers B.* // Acta Metall. 1953. V. 1. № 4. P. 428.
3. *Smith V.G., Tiller W.A., Rutter J.W.* // Can. J. Phys. 1955. V. 33. P. 723.
4. *Burton J.A., Prim R.C., Slichter W.P.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 4. P. 1987.
5. *Burton J.A., Kolb E.D., Slichter W.P., Struthers J.D.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 11. P. 1991.
6. *Ostrogorsky A.G., Muller G.* // J. Cryst. Growth. 1992. V. 121. P. 587.
7. *Ostrogorsky A.G., Muller G.* // J. Cryst. Growth. 1993. V. 128. P. 207.
8. *Schlichting H.* Boundary Layer Theory. 6th ed. New York: Mc-Graw-Hill, 1968. 817 p.
9. *Rosenberger F., Muller G.* // J. Cryst. Growth. 1983. V. 65. № 1. P. 91.