

Моделирование нестационарного процесса вытягивания полупрозрачных кристаллов из расплава

ДЕШКО В.И., КАРВАЦКИЙ А.Я., ЛОХМАНЕЦ Ю.В., ГУЛЕНКО А.О.

Украина, Национальный технический университет «Киевский политехнический институт»

Разработана численная модель радиационно-кондуктивного теплообмена при выращивании полупрозрачных монокристаллов из расплава. Методика численного решения задачи основана на использовании методов конечных разностей и дискретного объема. Для реализации модели разработано авторское программное обеспечение на языке FORTRAN. С помощью численной модели проведен сравнительный анализ влияния теплофизических свойств материалов и скорости вытягивания кристалла на динамику температуры управляющего нагревателя. Установлена линейность законов изменения температуры нагревателя в ходе основного процесса роста. Разработан алгоритм регулирования температуры донного нагревателя кристаллизатора. Рассчитаны функции изменения температуры нагревателя для его автоматического регулирования в процессе роста. Полученные результаты используются при разработке методики определения переохлаждения и скорости кристаллизации по экспериментально определяемым температурам нагревателя.

Розроблено чисельну модель радіаційно-кондуктивного теплообміну при вирощуванні напівпрозорих монокристалів з розплаву. Методика чисельного розв'язання задачі заснована на використанні методів кінцевих різниць та дискретного об'єму. Для реалізації моделі розроблено авторське програмне забезпечення на мові FORTRAN. За допомогою чисельної моделі проведено порівняльний аналіз впливу теплофізичних властивостей матеріалів і швидкості витягування кристалу на динаміку температури керуючого нагрівача. Встановлено лінійність законів зміни температури нагрівача в ході основного процесу вирощування. Розроблено алгоритм регулювання температури донного нагрівача кристалізатора. Розраховано функції зміни температури нагрівача з метою його автоматичного регулювання в процесі росту. Отримані результати використовуються при розробці методики визначення переохолодження і швидкості кристалізації за експериментально отриманими температурами нагрівача.

The numerical model of radiation-conductive heat transfer at semitransparent crystals growth from the melt is developed. The technique of numerical solution is based on finite differences method and discrete volume method. The implementation of the model includes domestic software code written in FORTRAN. With the aid of the model, we conducted an influence analysis of thermophysical properties of materials and crystal pulling rate on the temperature dynamics of control heater. The linearity in change of heater temperature in time during the major part of process was determined. The algorithm of temperature control of bottom heater was developed. The functions of temperature change of the heater were calculated for usage in automatic control system at the growth process. The results obtained are used in the development of methodology for calculation of supercooling value and solidification rate basing on experimentally determined heater temperatures.

Введение. Математическое и численное моделирование процессов теплообмена при кристаллизации из расплава является важной предпосылкой совершенствования существующих и создания новых технологий выращивания качественных оптических монокристаллов, которые являются неотъемлемой составляющей многих современных электронных, оптических и акустических устройств [1, 2]. Численное моделирование тепловых условий в высокотемпературных кристаллизационных установках позволяет получить характеристики процесса, недоступные для других методов исследований, дополнить экспериментальные данные, проанализировать влияние отдельных факторов на ход процесса [3, 4]. В результате становится возможной

частности, исследование влияния скорости кристаллизации и свойств материалов на тепловые условия и динамику изменения температуры управляющего донного нагревателя. Мощность донного нагревателя регулируется для обеспечения неизменного положения фронта кристаллизации в ходе процесса роста. Данные исследования необходимы для оптимизации работы действующих кристаллизаторов, реализующих указанные методы роста.

Постановка задачи. Для проведения исследования была разработана одномерная нестационарная модель радиационно-кондуктивного теплообмена в системе, включающей полупрозрачные кристалл и расплав, а также прозрачную газовую полость, которая отделяет их от донного нагревателя (рис. 1). Использование упрощенной одномерной модели позволило многократно ускорить выполнение численных расчетов, и в то же время дало возможность оценить и проанализировать качественное и количественное влияние свойств материалов и управляющих факторов на динамику процесса кристаллизации.

Целью данной работы является исследование динамики процесса выращивания щелочно-галоидных кристаллов по методам Чехральского и Киропулоса, в

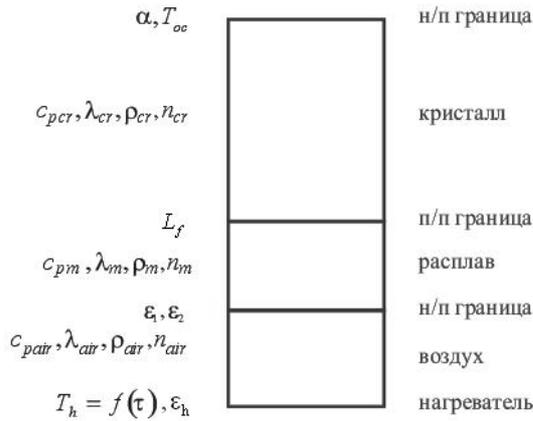


Рис. 1. Схема численной модели

Физическая модель. Пусть имеется кристаллизатор с одномерным полем температур. Горячий источник создается непрозрачным нагревателем с температурой $T_h = f(\tau)$. Между нагревателем и тиглем находится воздушная теплопроводная и прозрачная прослойка, толщиной h_{air} . Тигель непрозрачный и имеет нулевую толщину стенки. Расплав – полупрозрачный, с неизменной толщиной h_m , которая обеспечивается перемещением кристалла вверх и соответствующей подпиткой расплава. Кристалл – полупрозрачный, с толщиной, зависящей от времени (τ) и скорости (v_{cr}) вытягивания из расплава ($h_{\text{cr}} = \varphi(v_{\text{cr}}, \tau)$). Граница кристалл-расплав является полупрозрачной. Тепло отводится к окружающей среде через свободную границу кристалла, которая перемещается во времени в процессе вытягивания кристалла и является непрозрачной. В воздухе и расплаве конвекция отсутствует. Теплофизические свойства материалов рассматриваемой системы, имеющей длину $H(v_{\text{cr}}, \tau) = h_{\text{air}} + h_m + h_{\text{cr}}(v_{\text{cr}}, \tau)$, являются константами, т.е. не зависят от температуры. Материалы системы являются серыми средами, ограниченными серыми диффузными границами.

Математическая модель. В соответствии с описанной физической моделью процесса математическая модель может быть представлена в виде:

$$c_p i \rho_i \frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda_i \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{\partial q_{r i}(x)}{\partial x}, \quad (1)$$

$$0 \leq x \leq H(v_{\text{cr}}, \tau), \quad \tau > 0,$$

где c_p – массовая изобарная теплоемкость, Дж/(кг·К); ρ – плотность, кг/м³; T – температура, К; τ – время, с; x – координата, м; λ – теплопроводность, Вт/(м·К); q_r – радиационный поток теплового излучения, Вт/м²; индекс $i = \overline{1,3} = \text{air}; m; \text{cr}$, что соответствует воздуху, расплаву и кристаллу.

Начальные условия при $\tau = 0$:

$$T|_{\tau=0} = \varphi(x). \quad (2)$$

Граничные условия (ГУ) при $\tau > 0$:

– на нижней границе системы (на нагревателе) ГУ 1-го рода

$$T|_{x=0} = f(\tau); \quad (3)$$

– на непрозрачной границе воздух-расплав ГУ 4-го рода с учетом излучения

$$\begin{cases} T_{x=h_{\text{air}}}^- = T_{x=h_{\text{air}}}^+ = h_{\text{air}}; \\ \left[\lambda_{\text{air}} \frac{dT}{dx} - q_{r \text{ air}} \right]_{x=h_{\text{air}}}^- = \left[\lambda_{\text{m}} \frac{dT}{dx} - q_{r \text{ m}} \right]_{x=h_{\text{air}}}^+; \end{cases} \quad (4)$$

– на полупрозрачной неподвижной границе кристалл-расплав ГУ типа Стефана с учетом излучения

$$\begin{cases} T_{x=h_{\text{air}}+h_m}^- = T_{x=h_{\text{air}}+h_m}^+ = T_{\text{cr}}; \\ \rho_{\text{cr}} v_{\text{cr}} L_f = \left[\lambda_{\text{cr}} \frac{dT}{dx} - q_{r \text{ cr}} \right]_{h_{\text{air}}+h_m}^+ - \left[\lambda_{\text{m}} \frac{dT}{dx} - q_{r \text{ m}} \right]_{h_{\text{air}}+h_m}^- \end{cases} \quad (5)$$

где v_{cr} – заданная скорость вытягивания кристалла, м/с; L_f – теплота фазового перехода, Дж/кг;

$T_{x=h_{\text{air}}+h_m}^- = T_{x=h_{\text{air}}+h_m}^+ = T_{\text{cr}}$ – равновесная температура кристаллизации исследуемого материала, К;

– на верхней границе системы (на торце кристалла) ГУ 3-го рода

$$-\lambda_{\text{cr}} \frac{dT}{dx} \Big|_{x=H(v_{\text{cr}}, \tau)} + q_{r \text{ cr}} \Big|_{x=H(v_{\text{cr}}, \tau)} = \alpha (T - T_{\text{oc}}), \quad (6)$$

где α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К);

$q_{r \text{ cr}} \Big|_{x=H(v_{\text{cr}}, \tau)}$ – плотность радиационного потока

на верхней границе кристалла, Вт/м²; T_{oc} – температура окружающей среды, К.

Радиационный поток в одномерной двухфазной излучающей и поглощающей серой среде описывается системой уравнений переноса вида:

$$\begin{cases} \mu_i \frac{\partial I^+(x, \mu_i)}{\partial x} = -k_i \left[I^+(x, \mu_i) - n_i^2 I_b(T(x)) \right]; \\ \mu_i \frac{\partial I^-(x, \mu_i)}{\partial x} = k_i \left[I^-(x, \mu_i) - n_i^2 I_b(T(x)) \right], \end{cases} \quad (7)$$

где $i = m, \text{cr}$; I^+ , I^- – интенсивность излучения в прямом и обратном направлениях, Вт/(м²·ср); μ – направление излучения; k – коэффициент поглощения среды, м⁻¹; n – показатель преломления; $I_b(T) = \frac{\sigma T^4}{\pi}$ – функция излучения абсолютно черного тела, Вт/(м²·ср).

Вектор радиационного потока в серой полупрозрачной среде определяется соотношением:

$$q_{r i}(x) = 2\pi \int_0^1 \left[I^+(x, \mu_i) - I^-(x, \mu_i) \right] \mu_i d\mu_i, \quad (8)$$

Вектор дивергенции радиационного потока определяется дифференцированием (8) по координате x :

$$\frac{\partial q_{\Gamma i}}{\partial x} = -2\pi k_i \left(\int_0^1 \left(I^+(x, \mu_i) + I^-(x, \mu_i) d\mu_i \right) - 2n_i^2 I_b(T(x)) \right) \quad (9)$$

Для определения I^+ , I^- записываются соответствующие граничные условия, которые затем подставляются в формальные решения уравнения переноса теплового излучения.

Методика численного решения. Для получения дискретного аналога уравнения (1) используется метод конечных разностей (МКР). С учетом преобразованных граничных условий расчетная область состоит из подобластей расплава и кристалла, дискретизация которых выполняется регулярными сетками: расплав:

$$X(x_i, i = \overline{1, N_m}) \in [h_{air-m}; h_{m-cr}], x_1 = h_{air-m}, \\ x_i = x_{i-1} + \Delta x_m, i = \overline{2, N_m - 1}, x_{N_m} = h_{m-cr};$$

кри-

$$сталл: X(x_i, i = \overline{N_m, N_m + N_{cr}}) \in [h_{m-cr}; h_{cr-air}],$$

$$x_{N_m} = h_{m-cr}, x_i = x_{i-1} + \Delta x_{cr}, i = \overline{N_m + 1, N - 1},$$

$x_N = h_{cr-air}, N = N_m + N_{cr}$. Причем $\Delta x_m = const$, а Δx_{cr} увеличивается с ростом кристалла. Для определения

нелинейного члена уравнения (1), связанного с радиационным теплообменом, применяется метод дискретного объема с границами, образованными прямыми

$$линиями с координатами $[y_i; y_{i+1}]$, $y_i = \frac{x_{i-1} + x_i}{2}$.$$

При этом приграничные дискретные объемы по толщине вдвое меньше по сравнению с объемами в середине слоя. Так, например, для нижней границы расплава имеем $[y_1 = x_1; y_2]$. В пределах указанных объемов температура полагается постоянной величиной, что позволяет выполнить аналитическое интегрирование по координате выражений дивергенции (9) и плотности радиационного теплового потока (8).

Матрица полученной системы линейных уравнений является трехдиагональной, для решения применяется экономичный метод прогонки [5, 6]. В результате решения системы уравнений совместно с аналогичным образом преобразованными ГУ поле температур в системе кристалл-расплав находится в простом итерационном цикле:

$$\hat{T}_i^{k+1} = \hat{T}_i^k + \delta \hat{T}_i^k, i = \overline{1, N}, \quad (10)$$

является выполнение условия вида:

$$|\delta \hat{T}_i^k| \leq \varepsilon_T, i = \overline{1, N}, \quad (11)$$

где ε_T – точность расчета поля температур, К.

Для реализации вышеописанной численной модели разработано авторское программное обеспечение на языке FORTRAN. Адекватность модели проверялась сопоставлением результатов расчетов при различных степенях дискретизации с пакетом Ansys Fluent, что

показало практическое полное совпадение температурных профилей в системе кристалл-расплав в каждый момент времени при достаточно большом числе узлов в модели (не менее 100). Отклонение расчетных значений температур в среднем не превышало 0,5-0,6 К (менее 0,1%), относительное отклонение расчетных плотностей тепловых потоков не превышало 0,15 %.

Результаты расчетов и их анализ. С помощью разработанной численной модели проведен ряд нестационарных расчетов температурных условий процесса кристаллизации для изучения влияния теплофизических свойств материалов и внешних температурных условий на динамику процесса.

В качестве начального (базисного) варианта использована модель со следующими геометрическими параметрами: область расплава высотой 40 мм, из которого сверху вытягивается кристалл (с начальной высотой 20 мм и конечной 380 мм). Расплав снизу отделен непрозрачной стенкой (тиглем) от прозрачной газовой полости высотой 40 мм, ниже которой располагается поверхность донного нагревателя. Конвекция в расплаве и газовой полости учитывается с помощью эффективных коэффициентов теплопроводности. В качестве выращиваемого материала рассматривался йодид цезия CsI, для которого характерна высокая прозрачность в кристаллической и жидкой фазе, которая, однако, может увеличиваться в значительных пределах при введении поглощающих примесей [7, 8]. Теплофизические свойства материалов для базового расчета представлены в табл. 1. Температура и скрытая теплота кристаллизации для CsI составляют соответственно $T_{cr} = 894$ К и $q_{cr} = 57,7$ кДж/кг. Базовая скорость вытягивания кристалла 3,6 мм/час.

Для исследования влияния различных факторов на температурные условия системы и, в частности, управляющего нагревателя, был проведен ряд расчетов при изменении параметров численной модели относительно базисного варианта при неизменности положения фронта кристаллизации в ходе процесса. При этом отклонения температуры фронта относительно заданной температуры кристаллизации не превышали 0,1 К.

Таблица 1. Теплофизические свойства материалов для базового варианта

Материал	Кристалл	Расплав	Газ
Плотность ρ , кг/м ³	4510	3241	1,225
Удельная теплоемкость c_p , Дж/(кг·К)	201	274	1006
Теплопроводность λ_{eff} , Вт/(м·К)	0,15	30	12
Коэффициент поглощения k , 1/м	0,5	0,5	0
Показатель преломления n	1,7	1,5	1

Результатами расчета являются температурные поля в системе и плотности тепловых потоков на каждой границе для каждого момента времени.

Граничные условия (ГУ) для базового варианта:
– верхняя граница кристалла: ГУ 3-го рода с коэффициентом теплоотдачи 100 Вт/(м²·К), температу-

рой обтекания 350 К, непрозрачная со степенью черноты 1,0;

- граница кристалл-расплав – полупрозрачная с внутренним источником теплоты (соответствующим теплоте кристаллизации, пропорциональной скорости кристаллизации), и неподвижная, что физически обеспечивается поддержанием постоянного уровня расплава путем автоматической подпитки;

- граница газ-расплав (тонкий тигель): степень черноты – 0,8 в сторону расплава и 0,7 в сторону газа; непрозрачная;

- Нагреватель: начальная температура – 990К (далее задается функцией контроля температуры); степень черноты поверхности – 0,7; непрозрачный.

Влияние коэффициента поглощения кристалла и расплава. В результате расчетов установлено, что температура донного нагревателя, обеспечивающая неизменность положения межфазной границы, в процессе роста кристалла должна снижаться по линейному закону, кроме начального этапа регуляризации процесса. Это обусловлено перераспределением тепловых и, прежде всего, радиационных потоков в системе вследствие увеличения оптической толщины и термического сопротивления кристалла. Однако абсолютная величина температуры нагревателя, а также необходимая скорость ее снижения в ходе роста сильно зависят от коэффициентов поглощения кристалла и расплава (рис. 2, сверху). Увеличение поглощающей способности расплава требует увеличения температуры нагревателя на протяжении всего времени выращивания кристалла (значения функция температуры нагревателя по времени сдвигаются вверх по оси ординат), что обуславливается увеличением оптической толщины части системы, расположенной между нагревателем и фронтом кристаллизации, величина которой во времени не изменяется. В то же время, изменение поглощения кристалла приводит к увеличению скорости снижения необходимой температуры нагревателя в ходе вытягивания кристалла, без существенного изменения начальной его температуры. Увеличение поглощения ведет к повышению градиента температур как в кристалле, так и расплаве (рис.2, внизу).

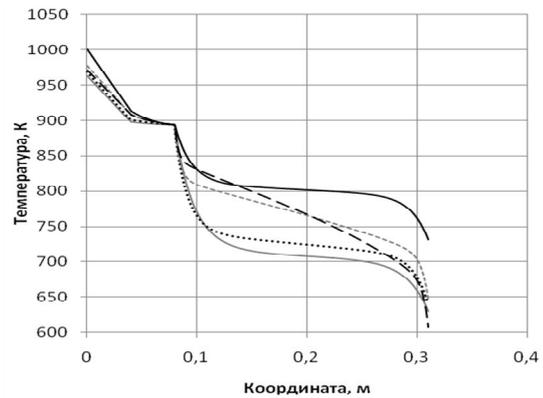
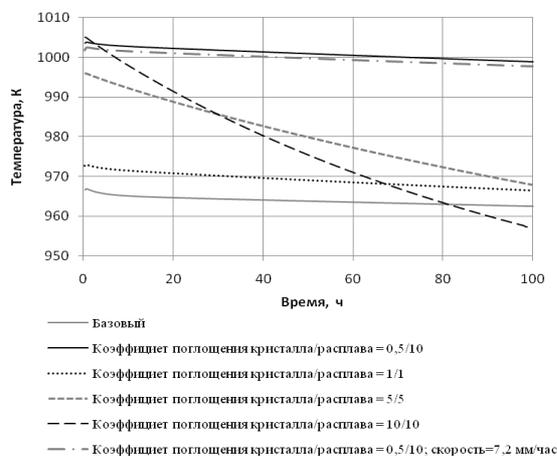


Рис. 2. Влияние поглощения кристалла и расплава на динамику температуры нагревателя (сверху) и на профили температур по высоте в середине процесса (внизу)

Влияние толщины и теплопроводности расплава. Уменьшение толщины расплава ведет к уменьшению его сопротивления теплопередаче, что объясняет снижение требуемой температуры нагревателя. Наоборот, при уменьшении эффективной теплопроводности расплава (например, вследствие ослабления конвекции) возрастает сопротивление кондуктивному теплопереносу в расплаве, что приводит к необходимости очень значительного повышения температуры нагревателя.

Влияние прозрачности фронта кристаллизации и его температуры. В ходе расчетов сравнивались варианты с полупрозрачной и непрозрачной межфазной границей. Повышение температуры нагревателя объясняется уменьшением радиационного теплопереноса при отсутствии прозрачности фронта кристаллизации.

Чувствительность температуры нагревателя к изменению температуры кристаллизации составляет примерно 120%, т.е. при повышении $T_{\text{крист}}$ на 1 градус ведет к повышению $T_{\text{нагр}}$ на 1,2 градуса. Это соотношение полезно при рассмотрении явления переохлаждения фронта кристаллизации, поскольку результатом переохлаждения является снижение температуры кристаллизации. Поскольку непосредственное экспериментальное измерение температуры фронта зачастую невозможно или затруднено, то эффект изменения переохлаждения может быть оценен по изменению температуры нагревателя.

Влияние скорости роста кристалла. Температура нагревателя должна быть ниже при большей скорости вытягивания кристалла, при этом зависимость имеет линейный характер (рис.3), а скорость снижения температуры во времени не изменяется. Дополнительное исследование показало, что данное влияние обусловлено тремя составляющими:

- 1) мощностью теплоты фазового перехода (которая прямо пропорциональна скорости вытягивания). Понижение температуры нагревателя (соответственно и его мощности) при увеличении скорости компенсируется увеличением теплового потока за счет скрытой теплоты кристаллизации;

2) переохлаждением (с увеличением скорости увеличивается переохлаждение и снижается температура кристаллизации, это влияние описано выше);

3) тепловой инерционностью системы за счет теплоемкости материалов. Теплоемкость расплава практически не влияет на температурные условия роста кристалла, так как в расплаве условия близки к стационарным, в отличие от кристалла. Увеличение теплоемкости кристалла ведет к увеличению тепловой инерционности системы, кристалл медленнее охлаждается, в результате чего температура нагревателя должна быть более низкой.

Дополнительно рассмотрен эффект скачкообразного изменения скорости вытягивания в ходе самого процесса роста. Данное исследование позволяет отдельно оценить вклад как теплоты фазового перехода, так и переохлаждения на падение температуры нагревателя, что в экспериментальном исследовании может позволить оценить величину переохлаждения фронта кристаллизации по известному изменению температуры нагревателя при изменении скорости роста.

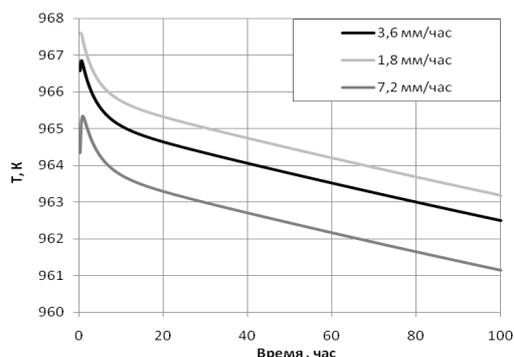


Рис. 3. Влияние скорости роста на динамику температуры нагревателя

Выводы

С помощью разработанной численной модели проведен сравнительный анализ влияния теплофизических свойств материалов и скорости вытягивания кристалла на динамику температуры управляющего нагревателя. Установлена линейность законов изменения температуры нагревателя в ходе процесса, кроме начального этапа регуляризации процесса. Скорость снижения температуры нагревателя практически не зависит от скорости вытягивания, однако абсолютное ее значе-

ния. Выделено три фактора, обуславливающих это влияние скорости вытягивания.

На основании проведенных численных исследований были рассчитаны функции изменения температуры нагревателя, которые в дальнейшем могут использоваться для его автоматического регулирования в процессе роста. В дальнейшем предполагается разработка подобных упрощенных моделей с учетом неоднородности процесса, прежде всего за счет теплообмена на боковой поверхности растущего кристалла. Полученные результаты также используются при разработке методики определения переохлаждения и скорости кристаллизации по известной динамике температуры нагревателя.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И. Горилецкий, Б.В. Гринев, Б.Г. Заславский и др. Рост кристаллов. –Х.: Акта, 2002. –536 с.
2. Yeckel, A. and Derby, J.J., Computer Modelling of Bulk Crystal Growth, *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*, WILEY, 2005.
3. Дешко В. И. Исследование теплообмена при кристаллизации фтористого кальция / В. И. Дешко, А. Я. Карвацкий // Промышленная теплотехника. — 1988. — Т. 10, № 1. — С. 60—65.
4. Control of radiation-conductive heat exchange at crystal growth from melt / V. I. Dешko, A. Ya. Karvatskii, A. V. Lenkin, Yu. V. Lokhmanets // *Functional Materials*. — 2008. — 15, No. 2. — P. 229—234.
5. Карвацкий А. Я. Теплоэлектричний та механічний стан високотемпературних енергоємних промислових агрегатів : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук. спец. 05.05.13 «Машини та апарати хімічних виробництв» / А. Я. Карвацкий. — К., 2010. — 40 с.
6. Калиткин Н. Н. Численные методы : учеб. пособие / Н. Н. Калиткин ; под ред. А. А. Самарского. — М. : Наука, 1978. — 512 с.
7. В.И. Дешко, А.Я. Карвацкий, Ю.В. Лохманец, К.А. Кудин. Модель радиационно-конвективного теплообмена в установке по выращиванию монокристаллов CSI из расплава. Тезисы докладов XIII Национальной конференции по росту кристаллов, 17-21 ноября 2008 года, Москва. – с. 301.
8. Сергеев О. А. Теплофизические свойства полупрозрачных материалов / О. А. Сергеев, А. А. Мень. — М. : Стандартов, 1977. — 288 с