

01;05

## **Численная визуализация процесса инверсии фронта кристаллизации при выращивании оксидных кристаллов из расплава методом Чохральского**

© *В.М. Мамедов, В.С. Юферев*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: vasifm@mail.ru

*Поступило в Редакцию 29 декабря 2007 г.*

Впервые выполнено моделирование процесса вытягивания оксидного кристалла методом Чохральского от момента затравления до выхода на режим стационарного роста. Показано, что инверсия межфазной границы на стадии разрачивания кристалла является весьма сложным процессом, который сопровождается интенсивными осцилляциями скорости кристаллизации. Приводятся рисунки, отражающие вариации формы кристалла в процессе вытягивания.

PACS: 02.70.-с, 07.05.Rm, 07.05.Tr, 44.05.-с, 44.40.-а, 81.10.Fq

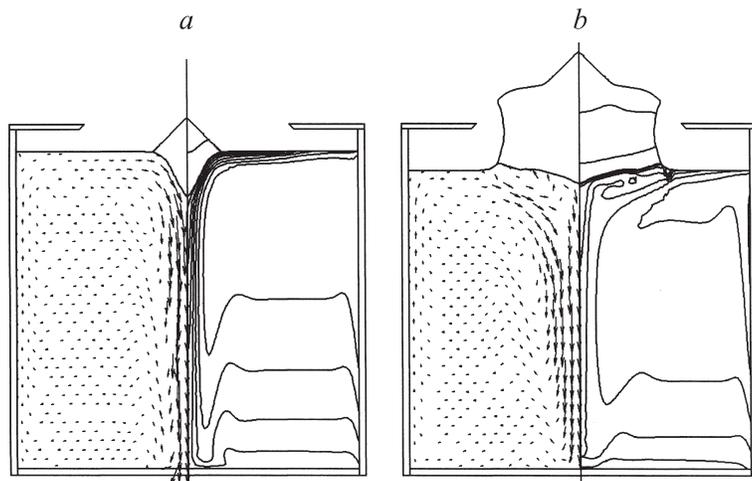
Высококачественные кристаллы оксидных соединений широко используются при производстве различного рода оптических приборов, широко применяемых в медицине, науке и промышленности. Основным промышленным методом получения таких кристаллов является метод Чохральского. Поскольку потребность в оксидных кристаллах непрерывно растет, то одновременно растет и потребность в высококачественных кристаллах большого диаметра, так как это позволяет резко увеличить производительность процесса, повысить выход годной продукции и снизить ее стоимость. В этом смысле оксидные кристаллы повторяют путь, пройденный полупроводниками. Однако в отличие от полупроводников для оксидных кристаллов до сих пор отсутствуют модели и методы расчета, пригодные для эффективного решения указанной задачи; причина этого лежит прежде всего в недостатке наших знаний о процессах теплообмена при выращивании оксидных кристаллов. Специфика этих процессов состоит в том, что оксидные кристаллы, во-первых, имеют достаточно низкую теплопроводность как в жидкой, так и в твердой фазе, а во-вторых, как правило, сохраняют

достаточную прозрачность для инфракрасного излучения вплоть до температуры плавления. В результате теплообмен в расплаве определяется конвекцией, а в кристалле — переносом тепла излучением. Именно эти особенности делают задачу моделирования теплообмена при выращивании оксидов существенно более сложной по сравнению с полупроводниками.

Инверсия фронта кристаллизации является важным элементом процесса выращивания, поскольку в результате инверсии форма фронта быстро меняется от сильно выпуклой в расплав перед инверсией до почти плоской после нее. Причина инверсии известна давно и объясняется перестройкой течения расплава в подкристалльной области. В расплаве борются два типа конвекции: свободная, связанная с перепадом температуры в тигле, и вынужденная, вызванная вращением кристалла. Первая вместе с отводом тепла от фронта кристаллизации посредством излучения стремится прогнуть фронт в расплав, а вторая, наоборот, сделать его плоским. На начальной стадии процесса вытягивания, когда радиус кристалла еще достаточно мал, доминирует свободная конвекция. Однако по мере увеличения радиуса кристалла влияние вынужденной конвекции возрастает, и начиная с некоторого момента она становится определяющей в области, примыкающей к межфазной границе. Указанная перестройка течения сопровождается кардинальным изменением формы фронта, и это изменение может происходить достаточно быстро. В принципе, инверсию можно осуществить либо путем увеличения скорости вращения кристалла при неизменном его диаметре, либо в процессе разрачивания кристалла, когда его радиус увеличивается при неизменной скорости вращения. Обычно подразумевается, что оба процесса инверсии практически эквивалентны. Однако на самом деле это не так. В первом варианте инверсия происходит между двумя квазистационарными состояниями системы при неизменной внешней форме кристалла, и поэтому нет необходимости рассматривать инверсию как процесс. Во втором, который является более технологичным, инверсия оказывается принципиально нестационарной, поскольку в результате разрачивания меняется форма кристалла и перемещение фронта становится зависящим от предыстории процесса. Очевидно, что для моделирования первый случай является существенно более простым; поэтому квазистационарный подход использовался практически во всех работах, посвященных данному вопросу (см., например, [1–3]), включая даже те, где рассматривалось разрачивание кристалла [4–5]. Правда, в работе [5] была опробована

также и нестационарная модель, однако результат был достигнут ценой чрезвычайно больших затрат компьютерного времени и лишь для частного случая с одним фиксированным углом разрачивания. Необходимо отметить, что применительно к полупроводникам подобная задача с изменением формы кристалла рассматривалась в работе [6]. Однако, как уже указывалось выше, для полупроводников эта задача оказывается существенно более простой, поскольку отсутствует перенос излучения в кристалле, а влияние конвекции на форму межфазной границы является малым.

В настоящей работе для решения сопряженной задачи расчета внешней формы кристалла и формы межфазной границы удалось разработать достаточно эффективный алгоритм и на этой основе выполнить численное изучение процесса инверсии на стадии разрачивания. Моделировалось вытягивание кристалла гадолиний-галлиевого граната (ГГГ) в реальной кристаллизационной установке. Выбор ГГГ в качестве кристалла объяснялся тем, что, во-первых, имеется довольно много информации о его свойствах, а во-вторых, этот кристалл часто рассматривался в задачах моделирования [1,3–5]. Схема установки здесь не приводится, но основные ее части: иридиевый тигель с расплавом, кристалл и экран — можно видеть на рис. 1. Диаметр и высота тигля были равны 15 см. Нагрев тигля моделировался путем задания постоянной плотности тепловыделения в его боковой стенке. Теплообмен между деталями установки осуществлялся как кондуктивным, так и радиационным путем, а сами детали полагались непрозрачными и диффузно отражающими. Расплав также считался непрозрачным. Его коэффициент черноты был равен 0.85, теплопроводность  $4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , теплоемкость  $586 \text{ J}/\text{kg}$ , коэффициент объемного расширения  $-2.46 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , температурный коэффициент поверхностного натяжения  $-3.5 \cdot 10^{-5} \text{ N}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , капиллярная постоянная  $5 \text{ mm}$ , а кинематическая вязкость  $0.064 \text{ cm}^2/\text{s}$ . Поскольку последняя величина является достаточно большой, конвекция в расплаве считалась ламинарной. Теплопроводность кристалла была равна  $2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , а сам кристалл рассматривался как полупрозрачное тело с показателем преломления  $n = 1.8$  и двумя полосами поглощения  $0 < \lambda < 4 \mu\text{m}$  и  $\lambda > 4 \mu\text{m}$ , где  $\lambda$  — длина волны. В первой полосе кристалл считался прозрачным, с коэффициентом поглощения  $0.35 \text{ cm}^{-1}$ , а его свободная поверхность зеркальной, на которой отражение и преломление излучения происходят в соответствии с формулами Френеля. Во второй полосе кристалл считался непрозрачным, а его свободная поверхность —

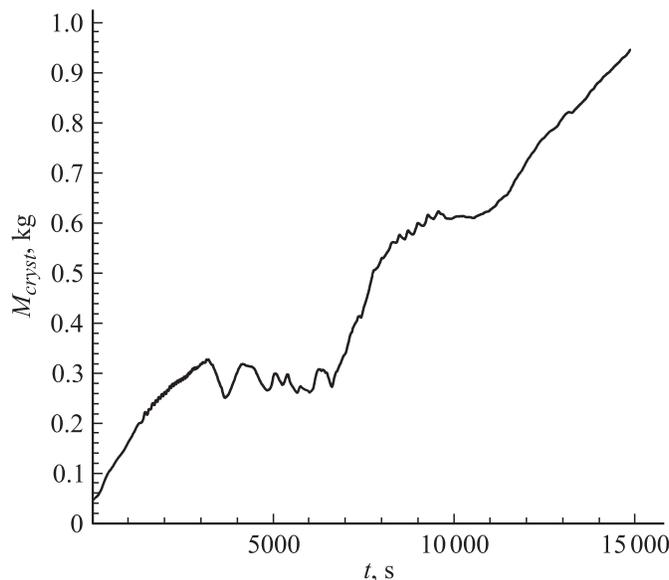


**Рис. 1.** Форма кристалла, распределение температуры и скорости течения в расплаве в начальный момент времени (*a*) и по прошествии четырех часов роста (*b*). Изотермы, изображенные на правых половинах каждого из рисунков, проведены с интервалом в 50 К.

диффузной, со степенью черноты 0.87. Необходимо отметить, что при температуре плавления 2023 К более 85% излучения в спектре черного тела сосредоточено в первой полосе. Поскольку ростовая установка обладает цилиндрической симметрией, задача рассматривалась в осесимметричном приближении. Временные вариации межфазной границы определялись из условия Стефана ( $\mathbf{q}_{rad} + \mathbf{q}_S - \mathbf{q}_L - Q(\mathbf{v}_{pull} - \mathbf{v}_f)\mathbf{n} = 0$ , где  $\mathbf{q}_{rad}$ ,  $\mathbf{q}_S$ ,  $\mathbf{q}_L$  — плотности радиационных и кондуктивных потоков тепла на фронте кристаллизации,  $Q = 2.85 \text{ kJ/cm}^3$  — теплота плавления,  $\mathbf{v}_{pull}$  — скорость вытягивания,  $\mathbf{v}_f$  — скорость перемещения фронта,  $\mathbf{n}$  — нормаль к фронту, направленная в сторону твердой фазы, а индексы  $S$  и  $L$  относятся к кристаллу и расплаву соответственно. С другой стороны, предполагалось, что поля температуры в установке и поле течения в расплаве успевают подстраиваться к перемещениям фронта кристаллизации и поэтому их расчет можно производить в квазистационарном приближении. Для расчета глобального теплообмена в элементах ростовой установки использовался Flow Module пакета CGSim [7], разработанного ООО „СофтИмпакт“. Однако указанный пакет не позволяет моделировать изменение боковой поверхности кри-

стала во времени. Поэтому для решения этой задачи был разработан и реализован специальный алгоритм, о котором уже упоминалось выше. Из-за недостатка места алгоритм здесь не приводится. Укажем лишь его основные черты. В случае кристаллизации положение тройной точки определялось из условия постоянства угла роста, который был равен  $20^\circ$ , и условия сохранения суммарной массы кристалла и расплава. В случае плавления первое условие заменялось условием перемещения тройной точки по поверхности кристалла. При этом в случае необходимости фронт кристаллизации экстраполировался до пересечения с новым участком боковой поверхности кристалла. Для расчета положения межфазной границы была предложена многоступенчатая схема типа предиктор–корректор, которая фактически являлась неявной. В качестве начальной конфигурации системы был взят кристалл конической формы с углом раствора  $90^\circ$  и радиусом 15 мм, при высоте расплава в тигле 14 см. Скорость вращения кристалла была равна 21.5 оборота в минуту, а начальная форма фронта была найдена из условия, что в начальный момент времени проекция скорости вытягивания на нормаль к фронту пропорциональна скорости кристаллизации, т.е.  $\mathbf{v}_{pull} \mathbf{n} = \text{const } V_{cr}$ . При этом кристалл вытягивался вверх с постоянной скоростью  $v_{pull} = 7 \text{ mm/h}$ , а мощность нагревателя задавалась равной 7.8 kW (проводились расчеты и при других мощностях, однако из-за ограниченности места их результаты здесь не приводятся).

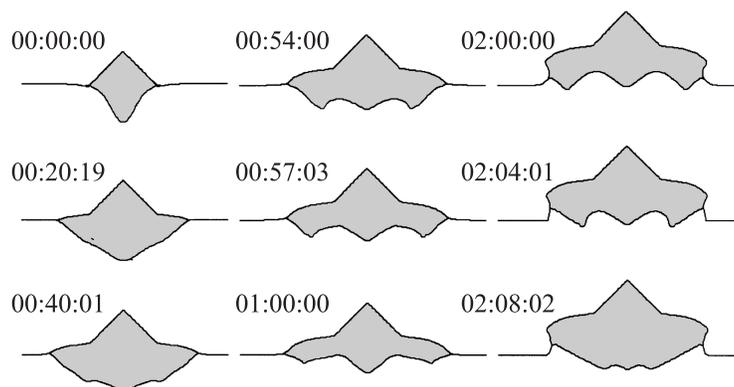
На рис. 1 показаны форма кристалла и распределение температуры и скорости в начальный момент времени и после 4 h процесса вытягивания. Видно, что разрачивание кристалла произошло достаточно быстро, после чего процесс роста вышел на почти стационарный режим, с образованием цилиндрической, слегка вогнутой вовнутрь боковой поверхностью кристалла. Резкое увеличение угла разрачивания связано с тем, что мощность нагревателя оказалась слишком малой, чтобы поддерживать начальный угол раствора конуса неизменным. Видно также, что структура течения в расплаве претерпела существенные изменения — под кристаллом образовался вихрь вынужденной конвекции. На рис. 2 показано изменение массы кристалла в процессе вытягивания. Видно, что монотонное нарастание массы дважды прерывается колебаниями массы с достаточно большой амплитудой. Это означает, что в эти моменты времени наряду с процессом затвердевания происходит процесс подплавления кристалла, в результате чего, хотя процесс вытягивания не останавливается, масса кристалла в среднем изменяется незначительно. Очевидно, что указанные колебания массы кристалла



**Рис. 2.** Изменение массы кристалла в процессе вытягивания.

связаны с резкими вариациями формы межфазной границы. Контуры кристалла, показанные на рис. 3, дают достаточно полное представление об этих вариациях. В первые полчаса процесса вытягивания форма и прогиб фронта меняются незначительно. Затем начинается быстрое уменьшение прогиба, что может быть интерпретировано как инверсия фронта. Это уменьшение сопровождается осцилляциями межфазной границы, которые как раз и соответствуют первой серии колебаний массы на рис. 2. Затем примерно через час начинаются очень интенсивные осцилляции формы фронта в виде волн, бегущих вдоль фронта от периферии к центру, в результате чего форма межфазной границы приобретает более плавные очертания и окончательно стабилизируется. Эту стадию роста можно рассматривать как вторую инверсию. Ей на рис. 2 соответствует вторая серия колебаний массы кристалла.

Таким образом, инверсия фронта кристаллизации на стадии разрачивания оказывается сложным процессом, который не сводится к простому, хотя и быстрому, уменьшению прогиба межфазной границы, а сопровождается интенсивными осцилляциями скорости кристаллизации, период которых составляет несколько минут, а амплитуда может



**Рис. 3.** Изменение формы кристалла в процессе роста. Слева от каждого рисунка обозначено время (h:min:s), прошедшее с начала вытягивания.

более чем на порядок превосходить скорость вытягивания. Полученные результаты в целом соответствуют тому, что происходит в реальном технологическом процессе. Тем не менее, они, по-видимому, нуждаются в дальнейшем уточнении путем учета не только нестационарного характера движения фронта, но и нестационарного характера процессов теплообмена и конвекции.

Работа поддержана РФФИ, проект 07-02-01147.

## Список литературы

- [1] *Xiao Q., Derby J.J.* // *J. Crystal Growth*. 1994. V. 139. P. 147.
- [2] *Kobayashi M., Hagino T. et al.* // *J. Crystal Growth*. 2002. V. 235. P. 258.
- [3] *Schwabe D., Sumathi R.R., Wilke H.* // *J. Crystal Growth*. 2004. V. 265. P. 494.
- [4] Буденкова О.Н., Юфевев В.С., Иванов И.А., Бульканов А.М., Калаев В.М. // Труды VI Межд. конф. по росту кристаллов и тепломассопереносу. Обнинск, 2005. Т. 1. С. 75.
- [5] *Budenkova O.N., Vasiliev M., Yuferev V., Kalaev V.* // *J. Crystal Growth*. 2007. V. 303. P. 156.
- [6] *Bogart N., Dupret F.* // *J. Crystal Growth*. 1997. V. 171. P. 65–76, 77–93.
- [7] *Flow module of CGSim package, product of STR Inc, www.semitech.us.*