Выводы

- Использование предложенной модели, учитывающей нарушение микроструктуры, позволило получить замкнутые уравнения, прогнозирующие деформирование наполненных эластомеров.
- 2. Для определения функций и констант, входящих в определяющие уравнения, не требуется

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Holt W.L. Rubber Chem // Technol. 1932. V. 5. № 79. P. 201–209.
- Fitzgerald I.E., Farris R.I. Deficiencies viscoelastic theories as applied to solid propellants // Rep. UTEC. TH70-204: Univ. of Utah, 1970. – 128 p.
- Алексеев Л.А., Светашков А.А., Федоренко В.Д. Исследование реологического поведения материалов с изменяющейся структурой // ВИНИТИ. – № 1034-75. – ДЕП. от 10.4.75. – С. 1–12.
- Зезин Ю.П., Малинин Н.И. Экспериментальная проверка концепции Фитцджеральда о незатухающей памяти наполнен-

знания прочностных свойств наполненных эластомеров; достаточно знание деформационных свойств эластомеров в условиях сложных по времени процессов нагружения.

 Разработанная модель дает удовлетворительное описание системы экспериментов в условиях сложных по времени процессов нагружения: нагрузка, разгрузка, отдых, повторное нагружение.

ных полимеров // Известия АН СССР. Механика твердого тела. – 1977. – Т. 3. – С. 125–129.

- Зезин Ю.П., Малинин Н.И. О методах описания деформационных и прочностных свойств высоконаполненных полимерных систем // Механика композиционных материалов. – 1980. – № 4. – С. 592–600.
- Светашков А.А. К вопросу деформирования сред в условиях разноползучести и разупрочнения в процессе повторного нагружения: Автореф. дис. ... канд. физ.- мат. наук. – Томск, 1975. – 19 с.

Поступила 09.06.2009 г.

УДК 621.315.592+004.942

ОЦЕНКА ДИНАМИКИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ В РАБОЧЕМ ОБЪЕМЕ ВЕРТИКАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ БРИДЖМЕНА ПРИ ПРОДОЛЬНО-ОСЕВОМ ПЕРЕМЕЩЕНИИ РОСТОВОГО КОНТЕЙНЕРА В ПРОЦЕССЕ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

М.М. Филиппов, Ю.В. Бабушкин, А.И. Грибенюков*, В.Е. Гинсар*

Томский политехнический университет

*Институт мониторинга климатических и экологических систем CO PAH, г. Томск E-mail: imces@vandex.ru

Представлены результаты численного расчета температурного поля в рабочем объеме установки для выращивания кристаллов методом Бриджмена в вертикальном варианте с затравочным кристаллом. Расчетная модель включает стандартные условия тепловой задачи для системы кольцевых нагревательных модулей, формирующих температурное поле осевой симметрии и приближенное к реальности заполнение рабочего объема. Исследованы изменения температурного поля в рабочем объеме в зависимости от положения ампулы относительно установки.

Показано, что при стационарном осевом распределении температуры в установке, по мере движения ампулы, форма фронта кристаллизации и его положение изменяются относительно начальных, и кристаллизация материала проходит с переменной скоростью, отличающейся от скорости перемещения ампулы.

Ключевые слова:

Многозонная термическая установка, метод Бриджмена, численное моделирование, термические процессы, рост кристаллов, форма фронта кристаллизации.

Key words:

Multizone thermal device, Bridgman method, numerical modeling, thermal process, crystal growth, crystallization front form.

Одним из широко используемых в настоящее время методов выращивания кристаллов является метод Бриджмена [1, 2]. Этот метод направленной кристаллизации, ранее применяемый для глубокой очистки металлов и элементарных полупроводников, сейчас успешно применяется для выращивания монокристаллов различных многокомпонентных соединений для оптических приборов и систем. По мере повышения требований к однородности получаемых кристаллов и необходимости увеличения их размеров встает проблема разработки прецизионного термического оборудования, способного обеспечить создание, поддержание и контролируемые изменения температурного поля в рабочем объеме установки в течение достаточно длительного временного периода, необходимого для реализации технологического процесса. Одним из факторов, влияющих на структурное совершенство выращиваемых кристаллов, является форма фронта кристаллизации [2], но в настоящее время не существует средств, позволяющих контролировать ее и управлять ею непосредственно в течение технологического процесса. Форма фронта кристаллизации и ее зависимость от термических условий в рабочем объеме установки, как правило, оценивается по полосам роста кристаллов, выращенных в различных экспериментальных условиях, подготовка и проведение которых требует существенных материальных и временных затрат.

Необходимость и актуальность моделирования термических процессов в рабочем объеме установок для выращивания кристаллов связана с тем, что численные расчеты позволяют оценить динамику изменения температурного поля и поведение формы фронта кристаллизации под влиянием процессов, происходящих в рабочем объеме при росте кристаллов, и существенно сократить объем экспериментальных работ с целью определения оптимальных параметров процессов, обеспечивающих получение кристаллов с требуемыми характеристиками.

В качестве объекта исследования рассматривается термическая установка для выращивания монокристаллов ZnGeP₂ методом Бриджмена в вертикальном варианте. Установка представляет собой многозонную печь (рис. 1) на основе планарных нагревательных модулей [3].



Рис. 1. Внешний вид многозонной установки для выращивания монокристаллов ZnGeP₂ методом Бриджмена'

Новый вариант установки для роста кристаллов по Бриджмену отличается от предыдущих разработок [4] и структурой нагревательных модулей, и теплоизолирующими материалами. Кроме того, установка предназначена для роста монокристаллов большего размера (диаметром до 50 мм). Рабочий объем установки представляет собой цилиндр, ограниченный в радиальном направлении внутренними поверхностями кольцевых нагревательных модулей (23 планарных элемента, соосно установленных друг относительно друга и разделенных теплоизолирующими прокладками). На рис. 2 показан продольный разрез установки с заполненным рабочим объемом.





Установка разработана и изготовлена в ИМКЭС СО РАН при поддержке РФФИ (Проект № 06-02-96911 р_офи).

Нагревательные модули М1-М10 и М18-М23 имеют один кольцеобразный резистивный нагревательный элемент, который совмещает две основные функции – обеспечение необходимого общего температурного фона и подстройка вырабатываемой мощности при управлении распределением температуры в рабочем объеме печи. В центральной зоне, где требуется повышенная точность и динамичность работы, используются модули с двумя нагревательными элементами (М11-М17), которые позволяют дифференцировать их функциональное назначение: внешний элемент с основным энергопотреблением предназначен для создания высокостабильного температурного фона, а внутренний – для прецизионного управления температурой в рабочем объеме.

В соответствии с функциональным назначением установки ее рабочий объем разделен на три тепловые зоны:

- верхняя тепловая зона (М1-М10) предназначена для плавления рабочего вещества и поддержания его в жидком состоянии;
- в градиентной зоне (М11-М17) осуществляется контакт расплава с затравочным кристаллом и последующее превращение рабочего вещества из жидкого состояния в твердое, т. е. происходит непосредственный рост кристалла;
- в нижней тепловой зоне (М18-М23) поддерживается температурный режим, обеспечивающий теплоотвод от выращенного кристалла для формирования необходимого распределения температуры в градиентной зоне.

В процессе выращивания кристалла ампула с тигельным устройством, в котором расположено расплавленное рабочее вещество, медленно (1 мм/ч) опускается из верхней тепловой зоны в нижнюю. Расплав, проходя через градиентную зону, кристаллизуется. Выращивание монокристаллов $ZnGeP_2$ проводится на затравочных кристаллах в тиглях из пиролитического нитрида бора.

Управление температурным полем установки производится на основе измерений температуры нагревателей (регулирующие термопары). В качестве источников тепла используются секционные электрические нагреватели, изготовленные по оригинальной технологии в ИМКЭС СО РАН. Максимальные мощности нагревательных элементов приведены в таблице.

Таблица. Максимальные мощности нагревательных элементов

Нагревательные элементы	Мощность, Вт
H1, H30	534
H2-H10	197
H11, H13, H15, H17, H19, H21, H23	52
H12, H14, H16, H18, H20, H22, H24	228
H25-H29	325

При поиске оптимальных условий выращивания кристаллов широко используется метод математического моделирования. К настоящему времени разработан ряд математических моделей, описывающих процессы кристаллизации по Бриджмену [5–8], отличающихся между собой исходными предположениями, упрощающими решение задачи. Все рассматриваемые модели основаны на использовании законов сохранения импульса, энергии и уравнений движения конвективных потоков с соответствующими граничными условиями.

При численном моделировании процессов роста кристаллов по Бриджмену можно выделить два наиболее часто используемых подхода.

В первом исследования проводятся только в рабочем объеме установки [5–7]. При этом внешняя поверхность рабочего объема рассматривается как цилиндрическая поверхность с фиксированным температурным профилем. Процесс роста, осуществляющийся при перемещении ампулы с предварительно расплавленным материалом из горячей зоны рабочего объема в холодную (т. е. вниз), моделируется движением температурного профиля на внешней поверхности рабочего объема с фиксированной скоростью вверх. Полагается, что тепло от внешней поверхности рабочего объема к ампуле передается излучением (98 %). Результаты такого моделирования, приведенные в работах [5–7], позволили выявить особенности физических процессов, протекающих в рабочем объеме в процессе роста, и определить требования к температурам и тепловым потокам для получения кристаллов высокого качества.

Во втором случае решается более сложная задача о тепловых процессах в рабочем объеме с граничными условиями, реализующимися в установке с фиксированным окружением и соответствующими внешними граничными условиями [8]. В связи со сложностью такой задачи, ее решение разбивают на два этапа. На первом этапе в предположении, что температура на внешней поверхности установки известна (например, в результате измерений), а верхняя и нижняя части изолированы, находится решение тепловой задачи с упрощенной моделью загрузки рабочего объема. При этом определяется распределение температуры на внутренней поверхности установки, которая представляет собой внешнюю поверхность рабочего объема. А далее распределение температуры, полученное для внутренней поверхности установки с упрощенной моделью рабочего объема, принимается в качестве фиксированных граничных условий для расчетов процессов, протекающих в рабочем объеме с реальным заполнением.

Однако, оба указанных подхода не позволяют провести оценку динамики реальных процессов, протекающих при росте кристалла, из-за отсутствия связей, описывающих взаимодействие в системе установка — рабочий объем. Поэтому целью работы является исследование динамики температурного поля в рабочем объеме термической установки. Для получения информации о динамических параметрах процессов роста представляется необходимым создание расчетной модели, в которой совместное решение уравнений теплопроводности проводится с автоматическим учетом изменяющихся в ходе кристаллизационного процесса граничных условий на внешней поверхности рабочего объема в зависимости от пространственного положения ампулы и соотношения между объемами и теплофизическими свойствами расплава и кристалла, соответственно.

Осевая симметрия установки по Бриджмену и элементов рабочего объема позволяет использовать для численных расчетов цилиндрическую систему координат, что существенно упрощает формулировку задачи и граничных условий.

Тепловые процессы в элементах установки и рабочем объеме описываются уравнением вида [9]:

$$\nabla(\lambda\nabla T) + Q = c\rho \frac{\partial T}{\partial t},\tag{1}$$

где ∇ – оператор Лапласа; λ – коэффициент теплопроводности материала, Вт/(м·К); *T* – температура, К; *Q* – удельная мощность, Вт/м³; ρ – плотность, кг/м³; *c* – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К).

Граничные условия можно записать в следующем виде:

1) на внешней границе установки

$$-(\lambda \nabla T) = h(T - T_{amb}) + \varepsilon \sigma (T^4 - T_{amb}^4), \qquad (2)$$

где h — коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·K); ε — приведенная степень черноты; σ — постоянная Стефана-Больцмана, Вт/(м²·K⁴); T_{amb} — температура окружающей среды, K;

 на внутренних границах задано условие непрерывности – тепловой поток и температура на границах внутренних поверхностей величина непрерывная (условие 3 типа)

$$(\lambda_u \nabla T_u) = (\lambda_d \nabla T_d); \ T_u = T_d, \tag{3}$$

где индексы *и* и *d* означают области слева и справа от границы соответственно;

 теплообмен рабочего объема с установкой можно задать граничными условиями на внутренней поверхности установки (внешней поверхности рабочего объема)

$$-(\lambda \nabla T) = \varepsilon \sigma (T_y^4 - T_s^4), \qquad (4)$$

где T_y , T_s – температура термической установки и загрузки соответственно, K;

4) вдоль оси *r*=0 – условие осевой симметрии

$$(\lambda \nabla T) = 0. \tag{5}$$

В качестве начального условия задачи примем условие равенства температуры T во всем объеме установки температуре окружающей среды T_{amb}

$$T = T_{amb} = 293,15 \text{ K.}$$
 (6)

В связи с тем, что скорость движения ампулы мала, то оценку динамики изменения изотерм можно получить путем нахождения последовательности стационарных распределений температур при различных положениях ампулы.

Для решения задачи (1) с нулевой правой частью, граничными условиями (2)–(5) и начальным условием (6) использовался пакет программ COM-SOL Myltiphysics [10], в основе которого лежит метод конечных элементов.



Рис. 3. Распределение температуры в рабочем объеме многозонной установки в начальном состоянии: 1) осевое, 2) идеализированное осевое, 3) на внутренней поверхности установки

На первом этапе составлена расчетная область, максимально отражающая конструктивные особенности установки и рабочего объема. Заданы граничные условия, источники тепловыделения, теплофизические свойства материалов.

На втором этапе при начальном положении ампулы и, соответственно, затравочного кристалла, проведен подбор тепловых мощностей нагревателей, при которых получено распределение температуры на оси рабочего объема, номинально обеспечивающее проведение процесса кристаллизации соединения ZnGeP₂ – частичное плавление затравочного кристалла и полное плавление загрузки. На рис. 3 отрезками прямых линий представлены идеализированное распределение осевой температуры для процесса по Бриджмену (принципиально не реализуемое из физических соображений) и численно рассчитанные распределения на оси и внешней поверхности рабочего объема.

Из полученных распределений можно отметить следующие особенности:

- Как и ожидалось, краевые эффекты вызывают резкое понижение осевой температуры в нижней и верхней частях установки.
- На внутренней поверхности установки распределение температуры имеет волнообразный характер. Такое поведение можно связать с дискретным расположением нагревательных модулей (М1-М23), разделенных теплоизолирующими прокладками (8) и наличием теплоотводящих шунтов (7) у модулей М18-М22 (рис. 2). Амплитуда отклонений температуры относительно средневзвешенных по координате значений в нижней и верхней тепловых зонах около 7,5°, а в градиентной зоне не превышает 1°.
- На оси установки распределение температуры является сглаженным — амплитуда отклонений температуры от средних значений составляет около 0,8 и 0,4° в верхней и нижней тепловой зоне, соответственно.

Если в качестве граничных условий для рабочего объема установки взять условия, формируемые при ранее подобранных мощностях нагревателей, позволяющих реализовать в рабочем объеме термической установки осевые распределения температуры, изображенные на рис. 3, и установить нижний край ампулы на высоте 46,1 см от нижнего края установки, то положение точки кристаллизации (T_m =1027 °C) на оси симметрии (r=0) определяется координатой z=52 см (рис. 3), а на поверхзатравочного цилиндра ности кристалла (r=0,73 см) координатой z=52,05 см, и, следовательно, при заданных условиях поверхность изотермы кристаллизации будет вогнутой в сторону кристалла, что для разращивания затравочных кристаллов является неблагоприятным фактором из-за возможности формирования и разрастания периферических паразитных зародышей. При этом градиент температуры вблизи точки кристаллизации составляет 2 °С/см, что для условий выращивания кристаллов вполне приемлемо.

Как показывают расчеты (рис. 4), при фиксации мощностных параметров нагревателей перемещение ампулы вдоль оси рабочего пространства вниз вызывает смещение точек кристаллизации на оси и на боковой поверхности растущего кристалла от своих начальных положений с разными скоростями, следовательно, кривизна фронта постоянно изменяется.

Из рис. 4 видно, что в начале процесса скорость роста кристалла меньше скорости движения ампулы, что является благоприятным фактором для разращивания затравочных кристаллов. Однако уже к моменту выхода кристалла на стационарный диаметр скорость движения изотермы кристаллизации превышает скорость движения ампулы. Повышенная скорость роста на периферии по сравнению со скоростью роста на оси (участок от 43,1 до 40,1 см) может приводить к нарушению монокристалличности.



Рис. 4. Зависимость скорости роста кристалла от положения ампулы при фиксированных мощностях нагревателей термической установки



Рис. 5. Изменение скорости роста кристалла в зависимости от положения ампулы при фиксированной температуре

Стабилизация температурного поля установки, достигаемая за счет регулирования мощностей нагревателей, позволила снизить амплитуду изменения осевой координаты точки кристаллизации в процессе движения ампулы. При этом с самого начала процесса роста скорость изотермы кристаллизации на оси выше по сравнению с периферийной и, следовательно, вогнутый в сторону расплава фронт кристаллизации быстро трансформируется в выпуклый, что должно способствовать подавлению паразитного зародышеобразования.

Затем (рис. 5), начиная с 41,1 см, форма изотермы кристаллизации снова становится вогнутой, но скорость роста остается стабильной и по величине немного превышает скорость спускания ампулы (примерно в 1,3 раза). Последнее обстоятельство можно использовать для оценок эффективных скоростей выращивания кристаллов.

Результаты моделирования температурного поля в рабочем объеме термической установки для роста кристаллов по методу Бриджмена с учетом

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974. 539 с.
- Вильке К.-Т. Выращивание кристаллов. Л.: Недра, 1977. 599 с.
- Пат. 1830132 СССР. МПК⁵ F27B 5/06. Трубчатая печь / В.Е. Гинсар, В.А. Десятов. Заявлено 22.01.1991; Опубл. 23.07.1993, Бюл. № 27. – 8 с.: ил.
- Грибенюков А.И. Нелинейно-оптические кристаллы ZnGeP₂: ретроспективный анализ технологических исследований // Оптика атмосферы и океана. – 2002. – Т. 15. – № 1. – С. 71–80.
- Jones C.L., Capper P., Gosney J.J. Thermal modelling of Bridgman crystal growth // Journal of Crystal Growth. – 1982. – V. 56. – № 3. – P. 581–590.

смещения ампулы с рабочим веществом показывают, что:

- в процессе продольно-осевого перемещения ампулы возможны изменения формы фронта кристаллизации от выпуклой к вогнутой, что может вызвать срыв монокристаллического роста и снизить качество кристалла;
- фактическая скорость роста кристалла отличается от скорости движения ампулы, причем при фиксации мощностей отношение скоростей может достигать двух раз, а при стабилизации температуры нагревателей не превышает 30 %;
- для коррекции формы фронта кристаллизации и обеспечения постоянной скорости роста в течение всей длительности процесса необходимо разработать систему управления, учитывающую динамическое изменение осевого распределения температуры в установке в зависимости от величины текущего смещения ампулы относительно начального положения.
- Chin L., Carlson F.M. Finite element analysis of the control of interface shape in Bridgman crystal growth // Journal of Crystal Growth. – 1983. – V. 62. – № 3. – P. 561–567.
- Volz M.P., Mazuruk K., Aggarwal M.D., Croll A. Interface shape control using localized heating during Bridgman growth // Journal of Crystal Growth. – 2009. – V. 311. – № 8. – P. 2321–2326
- 8. Martinez-Tomas C., Munoz V. CdTe crystal growth process by the Bridgman method: numerical simulation // Journal of Crystal Growth. 2001. V. 222. № 3. P. 435–451.
- Самарский А.А., Вабищевич П.Н. Вычислительная теплопередача. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 784 с.
- Официальный сайт COMSOL Multiphysics [Электронный ресурс]. – режим доступа: http://www.comsol.com/. – 07.09.2009.

Поступила 08.09.2009 г.