

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПОДПЛАВЛЕНИЯХ

А. Л. МАМЯН, О. Г. НАЛБАНДЯН

Рассмотрена задача о распределении примеси при выращивании кристаллов из расплавов с периодическими подплавлениями. Показано, что амплитуда флуктуаций концентрации примеси определяется динамикой движения фронта кристаллизации. Получено интегральное уравнение для функции распределения примеси и рассмотрены предельные случаи.

Распределение примеси сильно влияет на механические и оптические свойства кристаллов [1—5], поэтому важно знать ее распределение в твердой фазе при том или ином процессе затвердевания. Задача определения такого распределения решена только для роста с постоянной скоростью и со ступенчатым изменением скорости [6]. Однако известно, что в процессе выращивания кристаллов из расплавов может происходить непрерывное чередование роста и подплавления [7, 8].

В настоящей работе исследуется распределение примеси, захваченной кристаллом в процессе роста из расплавов, при периодических подплавлениях.

Рассмотрим случай, когда скорость движения фронта кристаллизации флуктуирует, причем принимает как положительные, так и отрицательные значения. Для простоты вычислений будем считать, что зависимость скорости v от времени t имеет вид меандра с периодом $2T$:

$$v = \begin{cases} v_g & \text{при } 0 \leq t \leq T \\ -v_r & \text{при } T < t < 2T. \end{cases}$$

За один период образуется кристалл длиной $x_0 = \beta v_g T$, где $\beta = 1 - v_r/v_g$, который больше не подплавляется.

Во время роста распределение $C(x, t)$ примеси в расплаве в системе отсчета, связанной с фронтом кристаллизации, описывается уравнением

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + v_g \frac{\partial C}{\partial x}, \quad 0 \leq x < +\infty, \quad 0 \leq t \leq T \quad (1)$$

с условием баланса примеси на поверхности раздела фаз:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} + \frac{v_g}{D} (1 - k) C \Big|_{x=0} = 0 \quad (2)$$

и начальным условием

$$C(x, 0) = \psi(x), \quad (3)$$

где x — расстояние от поверхности раздела фаз, D — коэффициент диффузии примеси в расплаве, k — коэффициент распределения примеси [6], $\psi(x)$ — искомое начальное распределение примеси в расплаве.

Решение системы (1)–(3) имеет вид [9]

$$C(x, t) = (4\pi Dt)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{v_g}{2D}x - \frac{v_g^2}{4D}t\right\} \int_0^{\infty} \psi(q) \exp\left\{\frac{v_g q}{2D}\right\} \times \\ \times \left[\exp\left\{-\frac{(x-q)^2}{4Dt}\right\} + \exp\left\{-\frac{(x+q)^2}{4Dt}\right\} + \right. \\ \left. + \frac{v_g}{D}(1-2k) \int_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{(x+q+\lambda)^2}{4Dt} + \frac{v_g}{2D}(1-2k)\lambda\right\} d\lambda \right] dq. \quad (4)$$

При подплавлении распределение примеси $C'(x, t)$ в расплаве описывается уравнением

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C'}{\partial x^2} - v_r \frac{\partial C'}{\partial x}, \quad 0 \leq x < +\infty, \quad T < t < 2T \quad (5)$$

с начальным условием

$$C'(x, T) = C(x, T) \quad (6)$$

и с условием баланса примеси на поверхности раздела двух фаз:

$$\frac{\partial C'}{\partial x}\bigg|_{x=0} - \frac{v_r}{D} C'\bigg|_{x=0} = -\frac{v_r}{D} C_s\bigg|_{x=0}, \quad (7)$$

где $C_s|_{x=0}$ — концентрация примеси в кристалле у поверхности раздела фаз.

Заметим, что в момент времени t подплавляется та часть кристалла, которая закристаллизовалась в момент времени $t' = T - (1-\beta)(t-T)$. Следовательно,

$$C_s(t)|_{x=0} = kC[0, T - (1-\beta)(t-T)]. \quad (7.1)$$

Решение системы (5)–(7) имеет вид [9]

$$C'(x, t) = [4\pi D(t-T)]^{-1/2} \exp\left\{\frac{v_r}{2D}x - \frac{v_r^2(t-T)}{4D}\right\} \int_0^{\infty} \exp\left\{\frac{v_r \xi}{2D}\right\} C(\xi, T) \times \\ \times \left[\exp\left\{-\frac{(x-\xi)^2}{4D(t-T)}\right\} + \exp\left\{-\frac{(x+q)^2}{4D(t-T)}\right\} - \frac{v_r}{D} \int_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{(x+\xi+\lambda)^2}{4D(t-T)} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{v_r}{D}\lambda\right\} d\lambda \right] d\xi + \frac{kv_r}{\sqrt{\pi D}} \exp\left\{\frac{v_r x}{2D} - \frac{v_r^2(t-T)}{4D}\right\} \int_T^t \frac{\exp\left\{-\frac{v_r^2(\tau-T)}{4D}\right\}}{\sqrt{t-\tau}} \cdot \\ \cdot C(0, T - (1-\beta)(\tau-T)) \left[\exp\left\{-\frac{x^2}{4D(t-\tau)}\right\} - \right. \\ \left. - \frac{v_r}{D} \int_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{(x+\lambda)^2}{4D(t-\tau)} - \frac{v_r}{2D}\lambda\right\} d\lambda \right] d\tau. \quad (8)$$

Будем искать квазистационарное решение, когда все процессы являются периодическими с периодом $2T$:

$$C'(x, 2T) = \psi(x). \quad (9)$$

Из (4), (8) и (9) для функции $\psi(x)$ получаем интегральное уравнение Фредгольма 2-го рода:

$$\begin{aligned} \psi(z) = & \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\{2bz - a^2 - b^2\} \int_0^{\bar{\tau}} \int_0^{\bar{\lambda}} \psi(q) \exp\{2aq\} [\exp\{-(\xi - q)^2\} + \\ & + \exp\{-(\xi + q)^2\} + 4a(1-2k) \int_0^{\bar{\lambda}} \exp\{-(\xi + \lambda + q)^2 + 2a(1-2k)\lambda\} d\lambda] \times \\ & \times \exp\{-2a\xi - 2b\xi\} [\exp\{-(z - \xi)^2\} + \exp\{-(z + \xi)^2\} - \\ & - 4b \int_0^{\bar{\lambda}} \exp\{-(\xi + z + \lambda)^2 - 2b\lambda\} d\lambda] dq d\xi + \\ & + \frac{2bk}{\sqrt{\pi}} \exp\{-2bz - a^2 - b^2\} \int_0^1 \int_0^{\bar{\tau}} \psi(q) \exp\{2aq + b^2\tau + \\ & + (1-\beta)a^2\tau\} \left[2\exp\left\{-\frac{q^2}{1-(1-\beta)\tau}\right\} + 4a(1-2k) \times \right. \\ & \times \left. \int_0^{\bar{\lambda}} \exp\left\{-\frac{(q+\lambda)^2}{1-(1-\beta)\tau} + 2a(1-2k)\lambda\right\} d\lambda \right] (1-\tau)^{-1/2} (1-(1-\beta)\tau)^{-1/2} \cdot \\ & \cdot \left[\exp\left\{-\frac{z^2}{1-\tau} - 2b \int_0^{\bar{\lambda}} \exp\left\{-\frac{(z+\lambda)^2}{1-\tau} - 2b\lambda\right\} d\lambda \right\} \right] dq d\tau, \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$z = \left(\frac{x^2}{4DT}\right)^{1/2}, \quad a = \left(\frac{v_g^2 T}{4D}\right)^{1/2}, \quad b = \left(\frac{v_g^2 T}{4D}\right)^{1/2}.$$

Решая уравнение (10) относительно начального распределения $\psi(x)$, из (4) можно найти распределение в расплаве. Распределение в кристалле определяется из соотношения

$$\begin{aligned} C_s(x) = kC(0, x/v_g) = & (4k^2\pi Dx/v_g)^{1/2} \exp\left\{-\frac{v_g}{4D}x\right\} \int_0^{\bar{\tau}} \psi(q) \exp\left\{\frac{v_g}{2D}q\right\} \cdot \\ & \cdot \left[2\exp\left\{-\frac{q^2}{4Dx/v_g}\right\} + \frac{v_g}{D}(1-2k) \int_0^{\bar{\lambda}} \exp\left\{-\frac{(q+\lambda)^2}{4Dx/v_g} + \frac{v_g}{2D}(1-2k)\lambda\right\} d\lambda \right] dq. \end{aligned} \quad (11)$$

Как видно из уравнения (10), его решение зависит от безразмерных параметров a и b . Выясним физический смысл этих параметров. Имеем

$$a^2 = \frac{v_g^2 T}{4D} = \frac{v_g \cdot T}{4D/v_g},$$

$v_g T$ — расстояние, на которое перемещается фронт во время роста, D/v_g — характерное расстояние выхода на стационарный режим затвердевания [6]. Следовательно, условие $a \ll 1$ означает, что за время роста T процесс не успевает выйти на стационарный режим. При $a \gg 1$ процесс выходит на стационарный режим.

Для выяснения физического смысла параметра b рассмотрим задачу о диффузии примеси от источника с постоянной концентрацией, находящегося в начале координат полупространства $0 \leq x < +\infty$. Распределение примеси в расплаве в лабораторной системе координат имеет вид

$$C(x, t) = C_0 \left[1 - \Phi \left(\sqrt{\frac{x^2}{4Dt}} \right) \right].$$

Характерное время, за которое примесь доходит до точки x , равно $t = x^2/4D$. При подплавлении за время T фронт перемещается на расстояние $v_g \cdot T$, а характерное расстояние перемещения примеси за такое же время равно $2\sqrt{DT}$. Следовательно, условие $b \gg 1$ или $v_g T \gg 2\sqrt{DT}$ означает, что примесь при подплавлении не успевает двигаться вслед за отступающим фронтом кристаллизации.

Найти решение интегрального уравнения при произвольных значениях параметров b и a не представляется возможным, поэтому уравнение (10) будем решать методом последовательных приближений, подставляя приближенное выражение функции $\psi(x)$ в правую часть уравнения (10).

Рассмотрим некоторые предельные случаи.

1. $a \ll 1, b \ll 1$.

В этом случае за время роста процесс затвердевания не успевает выйти на стационарный режим, и перед фронтом накапливается незначительное количество примеси, а при подплавлении диффузия успевает выровнять его. Следовательно, в нулевом приближении можно положить, что

$$\psi(x) = C = \text{const.}$$

Значение константы C можно найти из условия, что после установления квазистационарности среднее количество вошедшей в кристалл примеси должно быть равно C_0 :

$$\frac{1}{x_0} \int_0^{x_0} C_s(x) dx = C_0. \quad (12)$$

Из (11) и (12) следует, что

$$C = \frac{C_0}{k} \left(1 - \frac{8(1-k)}{3\sqrt{\pi}} \right) \sqrt{\frac{v_g x_0}{4D}}. \quad (13)$$

Теперь это значение можно взять как нулевое приближение для начального распределения $\psi(x)$. Подставив его в интегральное уравнение

(10) и определив в первом приближении функцию $\psi(x)$, из (11) найдем распределение примеси в кристалле:

$$C_s(x) = C_0 \left(1 - \frac{8}{3\sqrt{\pi}} (1-k) \sqrt{\frac{v_g x_0}{4D}} \right) + \frac{4}{\sqrt{\pi}} (1-k) C_0 \sqrt{\frac{v_g x}{4D}}. \quad (14)$$

Таким образом, амплитуда флуктуаций концентрации примеси равна

$$\Delta C_s = 0,75 (1-k) C_0 \sqrt{\frac{9v_g^2 T}{4D}}.$$

2. $a \gg 1$, $b \ll 1$.

В этом случае при росте процесс быстро выходит на стационарный режим затвердевания, и концентрация примеси, вошедшей в кристалл, близка к C_0 . При подплавлении диффузия успевает выровнять накопление примеси перед фронтом, и распределение в расплаве будет близко к C_0 . Поэтому в нулевом приближении будем полагать

$$\psi_0(x) = C_0.$$

Подставив это значение в правую часть уравнения (10), в первом приближении получим

$$\psi_1(0) = C_0 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{(1-k)}{k} \cdot \frac{C}{a}. \quad (15)$$

Это означает, что начальное значение концентрации примеси в кристалле есть $kC_0 + \frac{2}{a\sqrt{\pi}} \cdot (1-k) C_0$, и так как $a \gg 1$, то концентрация быстро выходит на C_0 .

Амплитуда флуктуаций примеси в кристалле равна

$$\Delta C_s = (1-k) C_0 - \frac{2}{a\sqrt{\pi}} (1-k) C_0 \approx (1-k) C_0.$$

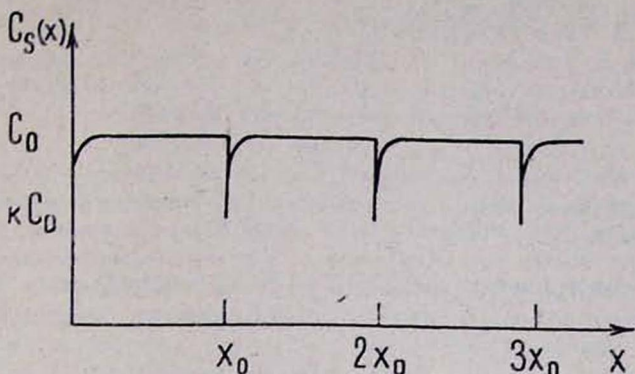
3. $a \gg 1$, $b \gg 1$.

В этом случае решение зависит также от безразмерного параметра $\frac{v_g}{4D} x_0$.

Пусть $v_g x_0 / 4D \gg 1$. Это означает, что установившийся режим затвердевания достигается уже на расстоянии x_0 ; тогда на расстоянии x_0 в кристалл входит примесь постоянной концентрации, близкой к C_0 , а при подплавлении примесь не успевает двигаться вслед за фронтом кристаллизации, и распределение перед фронтом близко к C_0 . Поэтому за нулевое приближение можно взять $\psi_0(x) = C_0$. Тогда распределение в кристалле имеет вид, изображенный на рисунке. Амплитуда флуктуации в этом случае представляет собой величину порядка $(1-k) C_0$.

Теперь предположим, что $v_g x_0 / 4D \ll 1$. Так как $b \gg 1$, то при подплавлении примесь не успевает двигаться вслед за отступающим фронтом

кристаллизации, и концентрация примеси в расплаве у поверхности раздела двух фаз фактически равна концентрации в твердой фазе у той же поверхности. Отсюда с учетом условия квазистационарности следует, что на



Распределение примеси в кристалле в предельном случае, когда

$$\alpha \gg 1, b \gg 1, \frac{v_g x_0}{4D} \gg 1.$$

расстоянии x_0 концентрация примеси в кристалле должна увеличиться в $1/k$ раз:

$$C_s(x_0) = \frac{1}{k} C_s(0). \quad (16)$$

Будем аппроксимировать $\psi(x)$ функцией $\alpha + \beta x$. Найдя из (16) и (12) параметры α и β и подставив эту аппроксимацию в (11), получаем

$$C_s(x) = \frac{3kC_0}{2+k} + \frac{3(1-k)}{2+k} C_0 \sqrt{\frac{x}{x_0}}.$$

Амплитуда флуктуации в этом случае равна

$$\Delta C_s = \frac{3}{2+k} (1-k) C_0.$$

Таким образом, если в процессе выращивания кристаллов происходят периодические подплавления, то в случае, когда перемещение фронта кристаллизации за время каждого роста во много раз превышает характерное расстояние выхода на стационарный режим затвердевания, независимо от того, насколько фронт перемещается при подплавлении, амплитуда флуктуации концентрации примеси в кристалле составляет величину порядка $(1-k)C_0$. В противном случае, когда характерное расстояние выхода на стационарный режим затвердевания во много раз превышает расстояние, на которое фронт кристаллизации перемещается во время роста, амплитуда флуктуации есть

$$\Delta C_s = 0,75(1-k) C_0 \sqrt{\frac{\beta v_g^2 T}{4D}}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Лодиз, Р. Л. Паркер. Рост монокристаллов, Изд. Мир, М., 1974.
2. A. Edner. *Zs. Phys.*, **73**, 623 (1931).
3. H. Schonfeld. *Zs. Phys.*, **75**, 442 (1932).
4. W. Metag. *Zs. Phys.*, **78**, 363 (1932).
5. А. Алыбаков, В. М. Буйко, И. Л. Мануилова. Исследование влияния примеси кобальта на механические свойства монокристаллов хлористого натрия, Фрунзе, 1965.
6. М. Флемингс. Процессы затвердевания, Изд. Мир, М., 1977.
7. A. F. Witt, H. C. Gatos. *J. Electroch. Soc.*, **115**, 70 (1968).
8. A. F. Witt, H. C. Gatos. *J. Electroch. Soc.*, **116**, 511 (1969).
9. Б. М. Будаков, А. А. Самарский, Л. Н. Тихонов. Сборник задач по математической физике, Изд. Наука, М., 1972.

ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ԲԱՇԽՈՒՄԸ ԲՅՈՒՐԵՂԻ ԵՐԿԱՅՆՔՈՎ ՊԱՐԲԵՐԱԿԱՆ ՀԱՆՈՒՄՆԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ

Ա. Լ. ՄԱՄՅԱՆ, Հ. Գ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Հոդվածում քննարկված է խառնուրդի բաշխման խնդիրը հալույթից աճեցրած բյուրեղում, երբ աճի ընթացքում առկա են բյուրեղի պարբերական հալումներ: Ցույց է տրված, որ խառնուրդի կոնցենտրացիայի փոփոխության մեծությունը որոշվում է բյուրեղացման ճակատի շարժման դինամիկայով: Խառնուրդի բաշխման ֆունկցիայի համար ստացված է ինտեգրալային հավասարում և դիտարկված են սահմանային դեպքերը:

IMPURITY DISTRIBUTION IN CASE OF PERIODICAL REGROWTH

A. L. MAMYAN, H. G. NALBANDYAN

The problem of impurity distribution during the growth from the melt with periodical regrowth is investigated. It is shown that the amplitude of fluctuations of the impurity concentration is determined by the dynamics of interface motion. The integral equation for impurity distribution function is obtained and some limiting cases are considered.