

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М.В. ЛОМОНОСОВА  
ФАКУЛЬТЕТ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ МАТЕМАТИКИ И КИБЕРНЕТИКИ

На правах рукописи

ЩЕРИЦА Ольга Владимировна

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

05.13.18 – Математическое моделирование, численные методы и  
комплексы программ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

**ОБЯЗАТЕЛЬНЫЙ  
БЕСПЛАТНЫЙ  
ЭКЗЕМПЛЯР**

Москва-2005

Работа выполнена в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова на кафедре вычислительных методов факультета Вычислительной математики и кибернетики

**Научный руководитель** – доктор физико-математических наук  
**Мажорова Ольга Семеновна**

**Официальные оппоненты** – доктор физико-математических наук  
**Белогорохов Александр Иванович**

кандидат физико-математических наук  
**Альшин Александр Борисович**

**Ведущая организация** – Физико-технический институт  
им. А.Ф.Иоффе РАН

Защита состоится " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2005г. в \_\_\_\_ час. на заседании Диссертационного совета К 501.001.07 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ, 2-й учебный корпус, факультет ВМиК, аудитория 685.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М. Горького Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ, 2-й учебный корпус.

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2005г.

Ученый секретарь,  
диссертационного совета,  
кандидат физико-  
математических наук, доцент



В.М.Говоров

2006-4  
22461

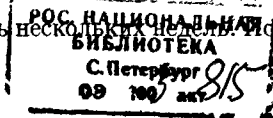
221 (A) A  
3

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа посвящена математическому моделированию процессов кристаллизации многокомпонентных растворов. В работе предложены методы численного решения задачи о фазовом переходе в многокомпонентной системе. Изучаемый класс задач отличается от классической задачи Стефана тем, что температура фазового перехода зависит от состава жидкой и твердой фаз. Рассмотрены одномерная и двумерная модели процесса жидкофазовой эпитаксии (ЖФЭ), широко используемого в промышленности способа получения полупроводниковых соединений. В расчетах использовались реальные фазовые диаграммы и температурные режимы выращивания. В рамках одномерной самосоглавленной модели проведено параметрическое исследование ЖФЭ тройных соединений, целью которого является изучение влияния диффузии в твердой фазе на процесс кристаллизации. Получены результаты, имеющие практическое значение. В рамках двумерной модели рассмотрен процесс кристаллизации четверных соединений.

### Актуальность работы

Математическое моделирование процессов кристаллизации многокомпонентных систем находится в центре внимания исследователей. В значительной степени работы в этой области стимулируются проблемами, возникающими в технологии получения новых полупроводниковых материалов. Высокие требования, предъявляемые современным приборостроением к свойствам и качеству используемых полупроводниковых структур и материалов, могут быть удовлетворены лишь на основе детального изучения физических процессов, происходящих при их получении, и тщательной отработки самого технологического процесса. Определяющую роль в формировании свойств получаемых материалов играют фазовые превращения и процессы тепломассопереноса, формирующие условия на границе раздела фаз. Натурные эксперименты в этой области сложны и трудоёмки, требуют больших энергетических затрат, в них используются дорогостоящие, зачастую ядовитые материалы, а длительность одного эксперимента может достигать нескольких часов. Поэтому



использование методов математического моделирования в исследовании и оптимизации технологических режимов и установок, для анализа результатов физических экспериментов является неотъемлемым этапом на пути создания способов получения материалов с заданными свойствами.

Однако, до настоящего времени математическое моделирование в задачах технологии ограничивается в основном рассмотрением процессов кристаллизации в чистых веществах или бинарных растворах-расплавах. Вместе с тем, тепломассоперенос и фазовые превращения в трех и четырехкомпонентных системах лежат в основе многих промышленных способов получения объемных монокристаллов и полупроводниковых структур и представляют значительный теоретический и практический интерес.

Диссертационная работа посвящена численному исследованию процессов кристаллизации в многокомпонентных системах. В качестве примера, иллюстрирующего область применения полученных результатов, рассматривается один из наиболее распространенных способов получения монокристаллических структур — метод жидкофазовой эпитаксии (ЖФЭ), который представляет собой кристаллизацию из раствора-расплава на подложке определенной кристаллографической ориентации. В простейшем случае насыщенный при начальной температуре раствор кристаллизующихся компонентов приводится в контакт с подложкой, и вся система охлаждается по заданному закону. С понижением температуры жидкая фаза становится пересыщенной, и растворенные в ней вещества осаждаются на границе *расплав - подложка* в виде монокристаллического слоя. В ходе всего процесса на границе раздела фаз имеет место квазиравновесие, т.е. концентрация растворенных компонентов у фронта кристаллизации в любой момент времени близка к равновесным при данной температуре значениям.

В настоящее время накоплен значительный опыт в математическом моделировании ЖФЭ. Средствами вычисленного эксперимента проводится исследование процессов тепло- и массопереноса в растворе, играющих определяющую роль в формировании условий кристаллизации. В последнее время, в связи с ростом и усилением требований, предъявляемых к качеству выросшего кристалла, возникла необходимость исследовать

дования и более тонких физических явлений, протекающих в системе ЖФЭ, таких, например, как фазовые превращения в многокомпонентных системах, температура фазового перехода которых зависит от состава жидкой и твердой фаз, диффузия в твердой фазе и другие. Численное исследование этих процессов возможно лишь при использовании специальных алгоритмов, ориентированных на решение конкретного класса задач. Таким образом, проблемы конструирования надежных и эффективных численных методов и их применения для решения задач полупроводниковой технологии по-прежнему актуальны.

### **Цель и задачи работы**

Работа посвящена математическому моделированию процессов кристаллизации в многокомпонентной системе. Целью работы является:

- построение и исследование методов численного решения термо-диффузионной задачи Стефана;
- построение алгоритма численного исследования процессов конвективного массопереноса при кристаллизации четверных соединений;
- изучение с помощью разработанных алгоритмов процесса ЖФЭ тройных и четверных соединений. В рамках одномерной самосогласованной модели проведение исследования влияния диффузии в твердой фазе на ход процесса кристаллизации, изучение взаимодействия жидкой и твердой фаз на фронте кристаллизации.

### **Научная новизна и практическая значимость работы**

Научная новизна и практическая значимость работы определяются

- предложенным методом численного исследования диффузионной модели процесса кристаллизации, учитывающей диффузию в жидкой и твердой фазах, движение фронта кристаллизации и зависимость температуры фазового перехода от составов жидкой и твердой фаз;
- предложенным матричным алгоритмом решения двумерной задачи кристаллизации четверных соединений;

- результатами параметрических исследований основных промышленных способов получения эпитаксиальных слоев; в том числе данными, позволяющими без дополнительных расчетов определять состав нового эпитаксиального слоя; анализом поведения системы при стремлении к равновесию; исследованием влияния диффузии в твердой фазе на процесс кристаллизации.

### **Апробация работы**

Материалы диссертации докладывались и были представлены на следующих конференциях:

- International workshop on multiphase and complex Flow Simulation for Industry, Cargese, Corse, France (2003);
- 9-th International conference Mathematical modelling and analysis. Jurmala, Latvia, (2004)
- Международная конференция «Проблемы численного анализа и прикладной математики». Львов, Украина (2004).
- 2-ой международный научный семинар. Математические модели и моделирование в лазерно-плазменных процессах. Москва, Россия (2005).
- 4-th International conference on computational heat and mass transfer. Paris-Cachan, France (2005).

Доклады сделанные на данных конференциях, опубликованы в виде тезисов. Список всех публикаций приведен в конце автореферата.

Результаты работы также докладывались и обсуждались на заседании кафедры Вычислительных методов факультета ВМиК МГУ им. М.В.Ломоносова и на семинарах Института прикладной математики им М.В.Келдыша РАН под руководством член-корреспондента РАН Ю.П.Попова

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, списка литературы. Объем диссертации составляет 116 страниц, включая 52 рисунка

и списка литературы из 88 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении содержится общая характеристика рассматриваемого класса задач, обзор литературы, посвященной численным методам, используемым в этой области; обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи работы, кратко изложено содержание диссертационной работы.

Первая глава посвящена построению и исследованию методов численного решения задач кристаллизации многокомпонентных растворов. В данной главе рассматривается одномерная самосогласованная модель квазиравновесного процесса кристаллизации. Основу модели составляют уравнения диффузии для концентрации компонент в жидкой и твердой фазах. На границе раствор-кристалл выполняются условия баланса массы и фазовая диаграмма системы. Учет диффузии в твердой фазе позволяет исследовать рост и растворение монокристаллического слоя.

Предложен новый чисто неявный алгоритм решения одномерной нестационарной задачи кристаллизации многокомпонентных растворов. Учет движения фронта кристаллизации осуществляется с помощью замены переменных типа Ландау, в результате которой граница раздела фаз остается неподвижной на протяжении всего процесса. Разностная аппроксимация строится в новой системе координат на неподвижной сетке с помощью интегро-интерполяционного метода. В отличие от традиционно используемых подходов, коэффициенты уравнений, связанные с преобразованием системы координат и определяемые скоростью движения границы фазового перехода, берутся с верхнего временного слоя. Дифференциальная задача аппроксимируется с помощью консервативной, чисто неявной схемы. Соответствующая система нелинейных сеточных уравнений решается методом Ньютона относительно вектора неизвестных, компонентами которого являются все искомые концентрации в жидкой и твердой фазе и скорость движения фронта кристаллизации.

По сравнению с известными ранее методами, построенный алгоритм обладает большим запасом устойчивости (является практически безуслов-но устойчивым) и гарантирует получение надежных результатов для ши-

рокого класса задач о фазовых переходах. К достоинству метода надо отнести отсутствие необходимости согласования начальных составов жидкой и твердой фаз на фронте кристаллизации. Совместное определение полей концентраций и нового положения границы раздела фаз решает ключевую проблему выбора начальных данных, существующую при последовательном вычислении распределения состава и положения фронта кристаллизации.

На примере моделирования процесса жидкофазовой эпитаксии трехкомпонентных соединений проводится сравнение предложенного алгоритма с методом, в котором преобразование сетки осуществляется по значениям искомым функций с нижнего временного слоя. В частности показано, что последовательное определение распределения состава в системе и нового положения фронта кристаллизации может приводить к физически неверным результатам.

Предложенный численный метод решения задач о фазовом переходе в многокомпонентных системах строится на примере ЖФЭ тройных соединений, однако алгоритм легко обобщается на случай кристаллизации растворов с произвольным числом растворенных компонент, а также позволяет учесть выделение или поглощения тепла на границе раздела фаз.

Во второй главе проводится численное исследование диффузионных режимов ЖФЭ. Одной из основных проблем, возникающих при выращивании эпитаксиальных слоев, является однородность распределения толщины и состава слоя по площади подложки. В большинстве случаев конвективное движение отрицательно влияет на качество эпитаксиальных пленок. Конвекция в растворе приводит к образованию волнистого макрорельефа на поверхности слоя, к неоднородному распределению состава в плоскостях параллельных плоскости подложки и т.д.

Однородность распределения состава по толщине слоя обеспечивают режимы выращивания, при которых перенос растворенных компонентов к фронту кристаллизации осуществляется преимущественно механизмом диффузии. С точки зрения качества получаемых материалов, такие режимы наиболее предпочтительны и их исследование представляет значительный интерес. Анализ распределения состава в направлении роста



предполагает изучение влияния диффузии в твердой фазе. В большинстве работ, посвященных численному исследованию конвективного массопереноса в растворе, диффузия в твердой фазе не учитывается. Такой подход является вполне оправданным, так как этот процесс не оказывает существенное влияние на движение расплава. Однако, диффузия в твердой фазе играет важную роль в формировании профиля концентрации, особенно вблизи гетерограницы. Кроме того, учёт диффузии в твердой фазе позволяет построить самосогласованную математическую модель процесса, описывающую как рост монокристаллического слоя, так и его растворение.

В данной главе в рамках одномерной диффузионной модели численно исследуются процессы роста и растворения соединений  $A_x^{II} B_{1-x}^{II} C^{VI}$ . Модель учитывает диффузию в жидкой и твердой фазе и движение фронта кристаллизации. Целью моделирования является изучение влияния диффузионного массопереноса на формирование состава гетероструктуры. Для проведения расчетов используется описанный в первой главе чисто неявный численный метод. Он позволяет провести детальное исследование ЖФЭ в нестационарном диффузионном приближении с учетом зависимости коэффициентов диффузии от состава, реальной фазовой диаграммы и температурных режимов. Полученные данные сопоставляются с результатами исследований М.Смолла и Р.Геза, проведенными для соединений  $A_{1-x}^{III} B_x^{III} C^V$  и  $C^{III} A_{1-x}^V B_x^V$ .

В работе рассмотрены основные промышленные способы получения ЭС:

- изотермический рост;
- рост в условиях принудительного охлаждения;
- рост с предварительным подрастворением подложки.

Исследуется влияние различных технологических параметров на ход процесса кристаллизации и свойства выращенного ЭС. Варьируются состав подложки, толщина жидкой фазы, скорость охлаждения системы, начальное переохлаждение и перегрев раствора, коэффициенты диффузии в твердой и жидкой фазах.

В реальных процессах выращивания эпитаксиальных слоев подложка, как правило, приводится в контакт с неравновесным ей раствором. В результате, при стремлении системы к равновесию, может происходить как рост ЭС, так и растворение подложки. Поэтому такой процесс кристаллизации очень сложно контролировать. Для различных коэффициентов диффузии в твердой фазе, начального пересыщения или недосыщения раствора получены оценки скорости движения фронта кристаллизации на ранней стадии процесса, дающие возможность предсказать поведение системы. Продемонстрировано, что из недосыщенного раствора может начаться рост ЭС, и наоборот: при пересыщенной жидкой фазе может происходить растворение подложки. Аналогичное поведение системы наблюдается в исследованиях М.Смолла и Р.Геза для соединения  $A_x^{III}B_{1-x}^V C^V$  и  $C_x^{III}A_{1-x}^V B_x^V$ .

На основе анализа изотермических режимов выращивания получены соотношения, позволяющие без проведения дополнительных расчетов, зная лишь состав кристалла, который необходимо получить, подобрать начальный состав раствора и температурные условия, при которых вырастет ЭС требуемого состава. Кроме того, данные соотношения позволяют с хорошей точностью определять составы жидкой и твердой фазы на фронте кристаллизации при установлении квазиравновесия, когда подложка приводится в контакт с неравновесным ей раствором.

Третья глава посвящена разработке матричного алгоритма численного исследования конвективного массопереноса при получении четверных соединений. Задача рассматривается в двумерном приближении. Изменения размеров области за счет движения фронта кристаллизации и диффузия в твердой фазе не учитываются. Основу математической модели составляют уравнения концентрационной конвекции в приближении Буссинеска. В качестве модельного материала выбрано соединение  $Cd_xZn_yHg_{1-x-y}Te$ , представляющее значительный практический интерес.

Задача решается с помощью процедуры расщепления по физическим процессам: сначала вычисляется поле скоростей, а затем определяется распределение концентраций в системе. В данной главе основное внимание уделяется решению концентрационной задачи. Хорошо известно, что

в рассматриваемом классе задач численная реализация граничных условий определяет устойчивость алгоритма. Были опробованы всевозможные схемы, в которых распределение растворенных компонент определяется последовательно или две из них вычисляются совместно, а затем третья досчитывается. Однако все эти алгоритмы оказались неустойчивыми в рассматриваемом диапазоне технологических параметров.

Надежный метод удалось построить лишь на основе совместного вычисления распределения концентраций в системе. Но это сопряжено со значительными трудностями, поскольку на каждом шаге по времени приходится решать систему уравнений относительно вектора, компонентами которого являются сеточные значения концентраций всех растворенных компонентов, и свойства соответствующего разностного оператора неизвестно. Это препятствует применению итерационных алгоритмов, требующих для своей реализации априорной информации о спектре. Использование прямых методов решения также малоэффективно, поскольку требует больших затрат машинного времени. Попытки обобщить алгоритмы, применяемые для решения аналогичных задач в случае двух- и трехкомпонентных систем не дали удовлетворительных результатов. Поэтому была разработана новая вычислительная процедура для решения концентрационной задачи.

Консервативная разностная схема строится на прямоугольной сетке. Для решения нелинейной системы сеточных уравнений используется метод Ньютона. Соответствующая линеаризованная система решается с помощью специальной матричной процедуры, сочетающей в себе элементы " $\alpha - \beta$ " алгоритма и метода переменных направлений. Разработанный метод надежно решает задачу со сложными граничными условиями. На примере модельной задачи проведено сравнение скорости сходимости разработанного алгоритма с " $\alpha - \beta$ " алгоритмом, методом переменных направлений и методом Зейделя. В расчетах реальной задачи построенный алгоритм демонстрирует быструю сходимость в широком диапазоне технологических параметров. Метод Ньютона сходится за 1-2 итерации, алгоритм для решения линеаризованной системы - за 1-3.

Разработанная вычислительная процедура использовалась для численного исследования ЖФЭ соединений  $Cd_xHg_{1-x-y}Zn_yTe$ . В расчетах

использовалась линейная фазовая диаграмма, построенная на основе имеющихся экспериментальных данных. Моделировался эпитаксиальный рост на горизонтальную подложку, расположенную на дне ростовой камеры. Анализ полученных данных продемонстрировал эффективность и надежность вычислительной процедуры. В работе рассматривалась система с одной горизонтальной подложкой, но предложенный алгоритм легко обобщается на случай более сложной конфигурации.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. Предложен новый метод численного исследования одномерной само-согласованной модели процесса кристаллизации многокомпонентного раствора, учитывающей зависимость температуры фазового перехода от состава жидкой и твердой фаз, диффузию в твердой и жидкой фазах и движение фронта кристаллизации. Алгоритм основан на чисто неявной схеме и совместном решении соответствующей системы сеточных уравнений. Построенный метод является практически безусловно устойчивым и гарантирует получение надежных результатов в широком диапазоне параметров, представляющих практический интерес.
2. С помощью предложенного алгоритма проведено параметрическое исследование основных промышленных способов получения эпитаксиальных слоев. Выявлено определяющее влияние диффузии в твердой фазе на динамику процесса установления квазиравновесия в системе и формирование переходной зоны на границе подложка – ЭС. На основе анализа результатов моделирования выведены формулы, позволяющие без проведения дополнительных расчетов, определять важнейшую характеристику – состав эпитаксиального слоя. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.
3. Предложен новый матричный метод численного исследования процесса конвективного массопереноса при получении четверных полупроводниковых соединений методом ЖФЭ. Построенный метод основан на совместном вычислении распределения полей concentra-

ций в системе. Впервые проведены расчеты эпитаксиального выращивания четверных соединений  $Cd_xHg_{1-x-y}Zn_yTe$  из раствора  $Cd-Hg-Zn-Te$ . Полученные результаты подтверждаются экспериментальными данными.

### Публикации автора по теме диссертации

1. Мажорова О.С., Попов Ю.П., Щерица О.В. Метод численного решения задач кристаллизации многокомпонентных растворов. Препринт ИПМ им. М.В.Келдыша РАН, N18, 2002, 42 стр.
2. Мажорова О.С., Попов Ю.П., Щерица О.В. Диффузионные модели кристаллизации многокомпонентных растворов. Препринт ИПМ им. М.В.Келдыша РАН, N24, 2003, 42 стр.
3. Kolmychkov V.V., Mazhorova O.S., Popov Yu.P., Shcheritsa O.V., Bontoux P., Ganaoui M.El. From 1D to 3D computer simulation of phase transition processes for crystal growth techniques. Proceedings of International Workshop on Multiphase and complex Flow Simulation for Industry. 2003. p. 186-187
4. Mazhorova O.S., Popov Yu.P., Shcheritsa O.V. Implicit numerical algorithm for solution of phase transition problems in multi-component alloys. 9-th International conference Mathematical modelling and analysis. Book of abstracts. Latvia. 2004. p. 17
5. Мажорова О.С., Попов Ю.П., Щерица О.В. Чистоняевный метод решения задач о фазовом переходе. Препринт ИПМ им. М.В.Келдыша РАН, N29, 2004, 42 стр.
6. Мажорова О.С., Попов Ю.П., Щерица О.В. Алгоритм расчета задачи о фазовом переходе в многокомпонентной системе. *Дифференциальные уравнения*. 2004, No. 7. стр. 1051-1160.
7. O.S.Mazhorova, Yu.P.Popov, O.V.Shcheritsa. Implicit Numerical Algorithm for the Solution of Phase Transition Problems in Multi-Component Alloys. *J. Mathematical Modelling and Analysis*. 2004. №9 Vol.4, p. 253 - 266.

8. Мажорова О.С., Попов Ю.П., Щерица О.В. Неявные методы численного решения задач кристаллизации многокомпонентных растворов. Международная конференция «Проблемы численного анализа и прикладной математики». Львов. 2004. стр. 39 – 40.
9. Mazhorova O.S., Popov Yu.P., Shcheritsa O.V. Self-consistent diffusion model of phase transition processes in multi-component alloys. Progress in computational heat and mass transfer. 2005. Vol.2 p. 1094-1098.

Напечатано с готового оригинал-макета

Издательство ООО "МАКС Пресс"

Лицензия ИД N 00510 от 01.12.99 г.

Подписано к печати 12.10.2005 г.

Формат 60x90 1/16. Усл.печ л 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 641.

Тел. 939-3890. Тел./Факс 939-3891.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова,  
2-й учебный корпус, 627 к.

№ 2007

РНБ Русский фонд

2006-4

22461