

УДК 532.5+536.25+548.5

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОТЫ СЛОЯ НА ТЕПЛОВУЮ СТРУКТУРУ РАСПЛАВА ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ СТОКБАРГЕРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АСРТ

В. Э. Дистанов, А. Г. Кирдяшкин

Институт минералогии и петрографии СО РАН, 630090 Новосибирск

Изучено влияние высоты слоя расплава на его тепловую структуру. Дана оценка максимальных скоростей восходящих и нисходящих потоков при выращивании кристаллов методом Стокбаргера с использованием АСРТ в ампулах диаметром 100 мм при числах Тейлора  $Ta > 10^8$ . Обнаружено резкое увеличение амплитуды пульсаций температуры при уменьшении высоты слоя, вызванное модулированным вращением ампулы. С уменьшением высоты слоя расплава скорость восходящих и нисходящих потоков на оси цилиндрической ампулы уменьшается.

**Введение.** Методика ускоренного вращения ростового контейнера (Accelerated Crucible Rotation Technique (АСРТ)), разработанная Шиллом и Шульцем-дю Буи [1–3], успешно применяется при выращивании монокристаллов широкого класса соединений различными методами (Стокбаргера, Чохральского, методом раствора-расплава, зонной плавки и др.). Выяснению особенностей гидродинамических и тепловых процессов в расплаве при выращивании кристаллов с использованием АСРТ с целью отработки оптимальных условий кристаллизации посвящен ряд работ, в основном по математическому моделированию [3–13]. Однако влияние изменения высоты расплава в процессе кристаллизации на его гидродинамическую и тепловую структуру изучено недостаточно [5, 9, 13], особенно для условий кристаллизации в контейнерах большого диаметра при значениях чисел Тейлора

$$Ta = (\omega_{\max}^2 - \omega_0^2)r^4/\nu^2 > 10^8$$

( $\omega_{\max}$ ,  $\omega_0$  — максимальная и средняя угловая скорости вращения ампулы;  $r$  — внутренний радиус ампулы;  $\nu$  — кинематическая вязкость).

В данной работе моделируется изменение тепловой структуры слоя расплава с изменением его высоты при выращивании монокристаллов методом Стокбаргера с использованием АСРТ. Проведены модельные эксперименты и рассмотрена тепловая структура жидкости (в качестве модельной рабочей жидкости использовался 96 %-й этиловый спирт) при значениях чисел Прандтля  $9,7 < Pr < 10,8$  ( $Pr = \nu/a$ , где  $a$  — коэффициент температуропроводности) для модулированно-вращающейся ампулы с внутренним диаметром 100 мм и вертикальной осью вращения.

Результаты данных модельных экспериментов использовались при выборе режимов выращивания монокристаллов акустооптических и нелинейных материалов (для прусита ( $Ag_3AsS_3$ )  $Pr = 0,38$  [14], для бромида свинца ( $PbBr_2$ )  $Pr = 8,57$  [15, 16]) методом Стокбаргера с модулированным вращением ростового контейнера. Поля скорости и давления при модулированном вращении расплава определяются соотношением центробежных сил и силы трения, т. е. числом Тейлора. При моделировании и реальном росте кристаллов

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-05-65196).

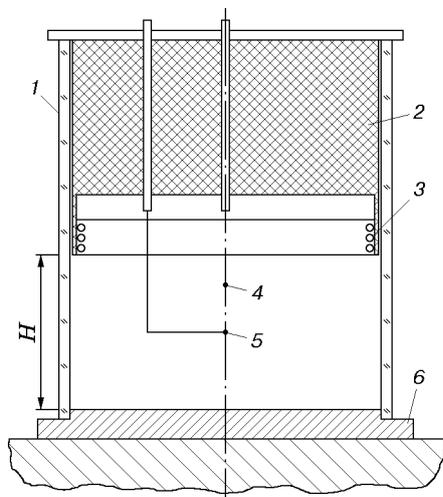


Рис. 1. Схема установки:

1 — кварцевая ампула, 2 — фторопластовый цилиндрический затвор, 3 — нагреватель, 4 — центральная термопара, 5 — Г-образная термопара, 6 — термостатированное основание

прустита и бромида свинца брались одинаковые значения  $T_0$ . Для моделирования роста кристаллов бромида свинца из расплава использовался этанол, так как кинематическая вязкость обоих веществ одинакова, а числа Прандтля близки. Значение  $Pr$  прустита меньше, чем этанола, и толщина теплового пограничного слоя у фронта кристаллизации для прустита больше, чем толщина пограничного слоя у термостатированного основания для этанола. Условия подобия полей скорости и давления в основном выполняются.

**Методика эксперимента.** Экспериментальные исследования тепловой структуры в ампуле проводились на установке, для которой закон изменения во времени угловой скорости вращения стола с ампулой может изменяться от пилообразного до трапецеидального. Система регулирования позволяет формировать любое соотношение темпов роста и уменьшения угловой скорости и временные интервалы при постоянных минимальном и максимальном значениях угловой скорости  $n$ . Имеется возможность изменять направление вращения. С помощью скользящих контактов восемью термопарами одновременно определяется температура в ампуле при погрешности измерения ЭДС 2 мкВ. Имеется два независимых подвода электроэнергии к вращающемуся столу с ампулой. С помощью скользящих вводов термостатированной воды на вращающемся столе установки размещена термостатированная подложка (“кристалл”). Направление оси вращения стола изменяется от вертикального до горизонтального.

Схема установки приведена на рис. 1. Цилиндрическая ампула 1 из оптического кварца с внутренним диаметром 100 мм устанавливалась соосно с вертикальной осью вращения. Для формирования температурного поля в объеме модельной жидкости в ампулу помещался фторопластовый цилиндрический затвор 2 с вмонтированным в него нагревателем 3, изготовленным в виде бифилярной спирали из провода диаметром 0,2 мм. Высота нагревателя 10 мм, сопротивление 22 Ом. Верхний виток спирали находился на 10 мм ниже уровня свободной поверхности жидкости. Теплообменник такой конструкции не вносил дополнительных гидродинамических возмущений при изменении скорости вращения ампулы и позволял легко изменять высоту слоя жидкости в ампуле путем подъема или опускания фторопластового цилиндра. Температура в объеме жидкости измерялась вмонтированными в затвор центральной 4 и Г-образной 5 дифференциальными нихром-константановыми термопарами диаметром 50 мкм, помещенными в отверстия фторопластового цилиндра. Холодные спаи термопар находились на термостатированном медном основании 6 кварцевой ампулы, расположенном на вращающемся столе. В экспериментах измерялась разность температур  $\Delta T$  в объеме жидкости и термостатированного охлаждаемого дна кварцевой ампулы. Картина течения модельной жидкости не менялась при введении в нее как осе-

вого игольчатого датчика, так и Г-образного температурного датчика игольчатого типа толщиной 0,05 мм со свободным концом длиной 20 мм, не покрытым изолирующими капиллярами. Погрешность измерения температуры в экспериментах составляла  $\pm 0,05$  °С. Мощность нагревателя 10,2 Вт, температура подложки 24,5 °С.

При моделировании тепловой структуры в расплаве при выращивании кристаллов методом Стокбаргера кольцевой нагреватель в модельной ампуле (как и кольцевой нагреватель диафрагмы ростовой печи) создает температурный перепад между нагревателем и термостатированной подложкой, а подложка моделирует плоский фронт кристаллизации.

Влияние высоты расплава на теплообмен исследовалось в слое жидкости, заключенном между кольцевым нагревателем и термостатированным плоским основанием. Свободный уровень модельной жидкости находился на 10–12 мм выше верхнего уровня кольцевого нагревателя, и эта область была изотермической как при вращении расплава, так и без него. Согласно [13] температурные колебания, обусловленные модулированным вращением ростовой ампулы, в этой области полностью вырождаются. Следовательно, в отсутствие радиальных градиентов температуры влияние термокапиллярного эффекта на конвекцию в рабочей зоне расплава несущественно.

Положения спая термопары определялись катетометром В-630, расположенным на координатном столе и позволяющим измерять перемещение в горизонтальном направлении с точностью до 0,01 мм. Синхронные измерения мгновенных значений ЭДС термопар и числа оборотов вращающейся вокруг вертикальной оси ампулы (в едином временном масштабе) осуществлялись с помощью измерительного комплекса, описанного в работах [9, 13].

**Результаты и их обсуждение.** Эксперименты проводились при значении числа Тейлора  $Ta = 1,8 \cdot 10^8$ . Закон изменения скорости вращения цилиндрической ампулы представлен на рис. 2, з. Изменение температуры на оси вращающейся ампулы (рис. 2, а–в) подобно закону изменения скорости вращения. С уменьшением высоты “рабочего” слоя  $H$  увеличивается амплитуда колебаний температуры, обусловленная изменением скорости

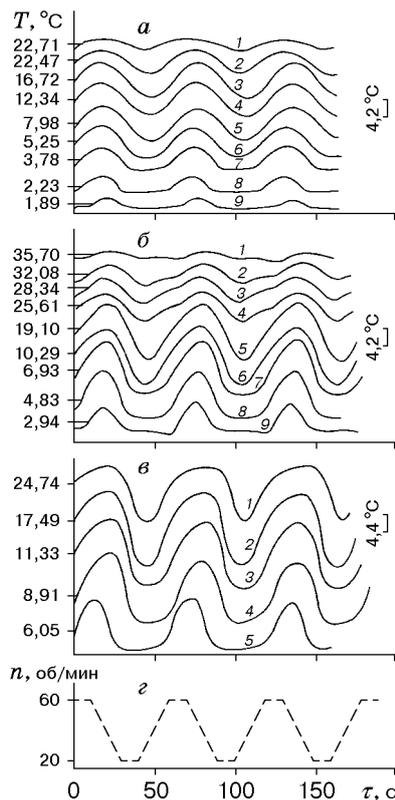


Рис. 2. Зависимость мгновенных значений температуры на оси ампулы от времени (а–в) и закон модулированного вращения ампулы (з):

а —  $H = 52$  мм: 1–9 —  $y = 50,17; 45,85; 39,33; 31,03; 25,42; 18,35; 12,89; 6,80; 2,06$  мм; б —  $H = 37,1$  мм: 1–9 —  $y = 34,85; 31,03; 28,30; 24,96; 19,20; 14,24; 10,07; 6,69; 2,28$  мм; в —  $H = 18$  мм: 1–5 —  $y = 15,11; 12,02; 9,79; 6,54; 2,26$  мм

вращения. С уменьшением высоты “рабочего” слоя с 52 мм до 37,1 и 18 мм (в 2,9 раза) амплитуда колебаний температуры на фронте кристаллизации увеличивается от 2,9 °С (кривая 9 на рис. 2,а) до 7,77 °С (кривая 9 на рис. 2,б) и 13,86 °С (в 4,8 раза) (кривая 5 на рис. 2,в) соответственно. Для всех значений  $H$  амплитуда колебаний температуры возрастает по мере удаления от основания ампулы, и ее максимальное значение соответствует высоте развитого вихревого течения. Значения средней температуры по высоте слоя модельной жидкости на оси ампулы (в отсутствие модулированного вращения и при модулированном вращении) изменяются по экспоненциальному закону. Ранее это было установлено в опытах с ампулами меньших диаметров [9]. Модулированное вращение вызывает только незначительное повышение средних значений температуры, изменение же средней температуры по высоте ядра течения как при модулированном вращении, так и без него определяется теплоотводом по образующим поверхностям ампулы.

Максимальные значения осевой скорости подъема и опускания оценивались в предположении, что изменение температуры за счет теплопроводности существенно меньше, чем за счет конвекции. В этом случае для фиксированных значений  $y = y_0$  осевая скорость оценивалась по соотношению

$$v_{\max} = \left( \frac{\partial T}{\partial \tau} \right)_{\max} / \left( \frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=y_0},$$

где  $T$  — среднее значение температуры по высоте слоя;  $\tau$  — время. Приблизительно  $v_{\max}$  можно вычислить из соотношения  $v_{\max} = \Delta y / \Delta \tau$  ( $\Delta y$  — расстояние, которое проходит фиксированная частица в осевом потоке за время  $\Delta \tau$ ). По зависимости  $T$  от  $\tau$  (рис. 2,а–в) определяется  $\Delta \tau$  — время, за которое температура изменяется от  $T_{\max}$  до  $T_{\min}$  для фиксированных значений  $y_0$ . Значения  $T_{\max}$  и  $T_{\min}$  находятся по кривым  $T_{\max}(y)$  и  $T_{\min}(y)$  для данного значения  $y_0$ , после чего определяется величина  $\Delta y$  из зависимости средней температуры  $T(y)$ , как это показано на рис. 3. Вычисленные по данной методике значения  $v_{\max}$  хорошо согласуются с определенными экспериментально в работе [14] значениями  $v_{\max}$  для одинаковых условий эксперимента. В качестве модельной жидкости в [14] также использовался 96 %-й этанол с добавлением визуализирующих потоки частиц алюминия размером несколько микрометров.

На рис. 4 представлены скорости восходящего и нисходящего потоков при различных значениях высоты “рабочего” слоя жидкости, заключенного между нагревателем и

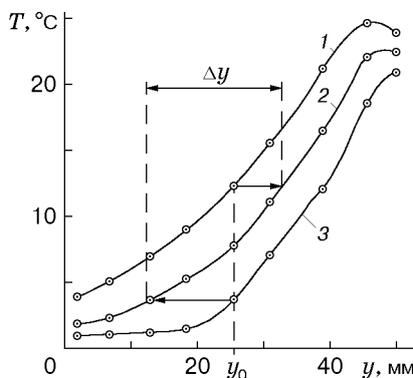


Рис. 3

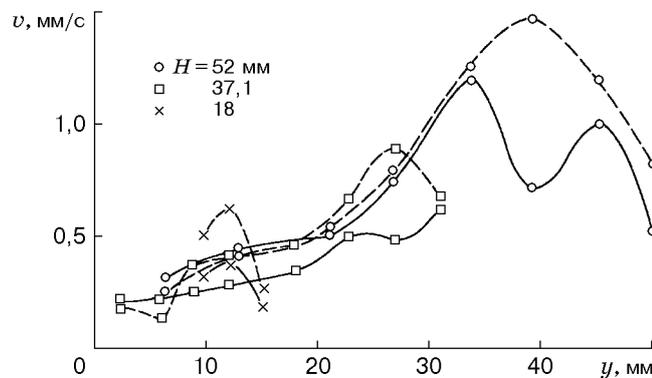


Рис. 4

Рис. 3. Распределение максимальной, средней и минимальной температуры (кривые 1–3) по высоте слоя при  $H = 52$  мм

Рис. 4. Распределение максимальных скоростей восходящего (штриховые линии) и нисходящего (сплошные) потоков по высоте слоя

термостатированной подложкой. С изменением высоты слоя от 52 мм до 37,1 и 18 мм максимальная скорость восходящего потока уменьшается с 1,47 мм/с до 0,89 и 0,62 мм/с, максимальная скорость нисходящего потока — с 1,2 мм/с до 0,62 и 0,39 мм/с соответственно.

С уменьшением  $H$  в 2,9 раза максимальная скорость потоков уменьшается примерно в 2,4 раза для восходящего потока и в 3,1 раза для нисходящего. Как отмечалось в работе [9], в подобных модельных экспериментах в ампулах диаметром 29 мм при  $Ta \sim 10^6$  наблюдалось более резкое падение скорости потоков в жидкости при уменьшении высоты слоя (при уменьшении  $H$  в 4 раза максимальная скорость восходящего потока уменьшалась в 8 раз). По сравнению с ампулами диаметром 29 мм в ампуле диаметром 100 мм более медленное изменение скоростей потоков при уменьшении высоты слоя обусловлено относительно небольшим снижением динамической инерционности жидкости в условиях данных экспериментов.

В экспериментах [13] монокристаллы высокого оптического качества получены из расплава методом Стокбаргера только в случае положения фронта кристаллизации ниже кольцевого нагревателя диафрагмы. При таком способе выращивания монокристаллов весь объем расплава в начале процесса кристаллизации можно условно разбить на три зоны: рабочую (между фронтом кристаллизации и нижним торцом кольцевого нагревателя диафрагмы); переходную (зону кольцевого нагревателя); стационарную по температуре, соответствующую области верхнего нагревателя. По мере развития процесса кристаллизации соотношение высот этих зон меняется. Исследования показали, что периодические колебания температуры, обусловленные модулированным вращением контейнера, проявляются только в рабочей зоне и резко затухают в переходной. В свободной зоне расплава наблюдается их полное вырождение [13]. На начальной стадии кристаллизации зависимость температуры в рабочей зоне расплава от времени при изменении высоты слоя расплава одна и та же. При опускании расплава ниже нагревателя диафрагмы амплитуда колебаний температуры во времени резко увеличивается. Одновременно уменьшаются скорости осевых потоков в расплаве. На последних этапах кристаллизации, когда высота слоя расплава меньше расстояния от нагревателя диафрагмы до фронта кристаллизации, увеличение температурных градиентов и уменьшение скоростей переноса ведет к увеличению дефектности кристалла в конечной его части за счет увеличения термоупругих напряжений и снижения интенсивности перемешивания расплава. Это наблюдалось и при росте монокристаллов прустита, выращенных методом Стокбаргера с использованием ACRT при небольшой интенсивности перемешивания расплава [14]. Таким образом, моделирование гидродинамики и теплообмена при различной высоте слоя позволило выяснить причины повышенной дефектности на конечной стадии роста кристаллов и определить оптимальные условия их роста.

**Выводы.** В результате проведенных модельных экспериментов показано, что средняя температура в ядре расплава в ампуле с внутренним диаметром 100 мм при  $Ta = 1,8 \cdot 10^8$  изменяется по экспоненциальному закону и определяется теплоотводом по образующим поверхностям ампулы. Модулированное вращение ампулы вызывает лишь незначительное повышение средних значений температуры. С уменьшением высоты слоя расплава резко увеличивается амплитуда колебаний температуры, обусловленная изменением скорости вращения ампулы, и ее максимальное значение наблюдается на высоте, соизмеримой с размером развитого вихревого течения. С уменьшением высоты слоя расплава отмечалось также близкое к пропорциональному уменьшение максимальных значений осевых скоростей подъема и опускания потоков в ампуле. В ампуле диаметром 100 мм скорости уменьшаются медленнее, чем в ампуле диаметром 29 мм. Как и в модельных экспериментах, уменьшение высоты слоя расплава в процессе кристаллизации (по мере его рас-

ходования) ведет к изменению тепловой структуры и поля скорости гидродинамической структуры расплава. Следовательно, для поддержания этих параметров на постоянном уровне необходима смена гидродинамических режимов в процессе кристаллизации, определяемых законами изменения скорости вращения ростовой ампулы и их абсолютными значениями.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Scheel H. J., Schulz-DuBois E. O.** Flux growth of large crystals by accelerated crucible rotation technique // *J. Crystal Growth*. 1971. V. 8. P. 304–306.
2. **Schulz-DuBois E. O.** Accelerated crucible rotation: hydrodynamics and stirring effect // *J. Crystal Growth*. 1972. V. 12. P. 81–87.
3. **Scheel H. J.** Accelerated crucible rotation: a novel stirring technique in high-temperature solution growth // *J. Crystal Growth*. 1972. V. 13/14. P. 560–565.
4. **Horowitz A., Goldstein M., Horowitz Y.** Evaluation of the spin-up time during the accelerated crucible rotation technique // *J. Crystal Growth*. 1983. V. 61. P. 317–322.
5. **Capper P., Gosney J. J., Jones C. L., Pearce E. J.** Fluid flows induced in tall narrow containers by ACRT // *J. Electron. Mater.* 1986. V. 15, N 6. P. 361–370.
6. **Brice J. C., Capper P., Jones C. L., Gosney J. J. G.** ACRT: a review of models // *Progr. Crystal Growth Charact.* 1986. V. 13. P. 197–229.
7. **Gray R. T., Larrousse M. F., Wilcox W. R.** Diffusional decay of striations // *J. Crystal Growth*. 1988. V. 92. P. 530–542.
8. **Larrousse M. F., Wilcox W. R.** Interfacial mass transfer to a cylinder endwall during spin-up/spin-down // *Chem. Engng Sci.* 1990. V. 45, N 6. P. 1571–1581.
9. **Kirdyashkin A. G., Distanov V. E.** Hydrodynamics and heat transfer in a vertical cylinder exposed to periodically varying centrifugal forces (accelerated crucible rotation technique) // *Intern. J. Heat Mass Transfer*. 1990. V. 33, N 7. P. 1397–1415.
10. **Yiu-Bin Xu, Shi-Ji Fan.** Accelerated crucible rotation technique: Bridgman growth of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  single crystal and simulation of the flows in the crucible // *J. Crystal Growth*. 1993. V. 133. P. 95–100.
11. **Seung Jae Moon, Charn-Jung Kim, Sung Tack Ro.** Effects of buoyancy and periodic rotation on the melt flow in a vertical Bridgman configuration // *Intern. J. Heat Mass Transfer*. 1997. V. 40, N 9. P. 2105–2113.
12. **Liu Juncheng, Jie Wanqi.** Modeling Ekman flow during the ACRT process with marked particles // *J. Crystal Growth*. 1998. V. 183. P. 140–149.
13. **Distanov V. E., Kirdyashkin A. G.** Modeling of heat transfer in a melt in growing single crystals by the Stockbarger method using the accelerated crucible rotation technique (ACRT) // *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* 1998. V. 39, N 1. P. 85–90.
14. **Дистанов В. Э., Кирдяшкин А. Г., Ненашев Б. Г.** Применение принудительного перемешивания расплава для выращивания монокристаллов методом Бриджмена — Стокбаргера // *Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост кристаллов.* Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. С. 21–42.
15. **Distanov V. E., Kirdyashkin A. G.** Effect of forced convection on impurity distribution over  $\text{PbBr}_2$  single crystals // *Inorganic Materials*. 1997. V. 33, N 11. P. 1177–1179.
16. **Singh N. B., Stewart A. M., Hamacher R. D., et al.** Convecto-diffusive growth of lead bromide crystals: a test of theories // *J. Crystal Growth*. 1994. V. 139. P. 158–164.