

ДИСКРЕТНЫЕ МОДЕЛИ РЕАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

УДК 519.85, 536.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСИ
В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА
МЕТОДОМ НЕПРЕРЫВНЫХ КЛЕТОЧНЫХ АВТОМАТОВ

Л. М. Шумиляк*, В. В. Жихаревич**, С. Э. Остапов**

* *Черновицкий факультет Национального технического университета
«Харьковский политехнический институт»,*

** *Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
г. Черновцы, Украина*

Работа посвящена построению клеточно-автоматной модели процесса направленной кристаллизации бинарных растворов. Внимание акцентируется на процессах перераспределения примеси и концентрационного переохлаждения, которые происходят при этом. В модельное описание включено известное ранее представление о действии механизма концентрационного переохлаждения расплава. С помощью программной реализации новой автоматной модели проведены расчёты распределения концентрации примеси вдоль фрагмента образца при кристаллизации. На основании рассчитанного распределения примеси определена зависимость температуры фазового перехода расплава от величины концентрации примеси. Предложены наглядные примеры разновидностей неравномерного распределения примеси в результате концентрационного переохлаждения расплава.

Ключевые слова: *клеточные автоматы, фазовый переход, сегрегация, концентрационное переохлаждение.*

DOI 10.17223/20710410/31/10

MODELING OF IMPURITIES SEGREGATION PHENOMENON IN THE
MELT CRYSTALLIZATION PROCESS BY CONTINUOUS CELLULAR
AUTOMATA METHOD

L. M. Shumylyak*, V. V. Zhykharevych**, S. E. Ostapov**

* *Chernivtsi Department of National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",*

** *Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine*

E-mail: lshumylyak@mail.ru, vzhikhar@mail.ru, sergey.ostapov@gmail.com

This article is dedicated to the construction of a cellular automata model for the process of binary solutions directional crystallization. The main accent is put onto the occurring processes of impurities redistribution and melt concentration overcooling. The known idea about the action of the concentration overcooling mechanism is included into the model. The results of model calculation of impurity concentration distribution along the track of the sample during the crystallization are presented. Dependence of the melt phase transition temperature on the value of the impurity concentration is determined according to the calculated impurity distribution. Some

varieties of uneven impurity distribution as a result of melt concentration overcooling are shown on graphs.

Keywords: *cellular automata, phase transition, segregation, concentration overcooling.*

Введение

Хорошо известно, что многие физические свойства кристаллических материалов, полученных методом направленной кристаллизации, определяются распределением примеси в расплаве и её возможностью накапливаться в виде отдельных зёрен, ячеек и т. п. Это объясняется возникновением концентрационного переохлаждения и приводит к ухудшению механических, электрофизических свойств материала и является одной из причин их хрупкости. Для исследования оптимальных условий выращивания полупроводниковых материалов, которые обладают необходимыми свойствами, на производстве необходимо проведение ряда экспериментов. Затраты времени, а также трудовых и материальных ресурсов не всегда возможны. Поэтому в последнее время большое внимание уделяется развитию технологии моделирования данного процесса.

Пространственная сегрегация — процесс сложный для описания на языке математических уравнений. Сегодня наиболее популярны гибкие (имитационные или агентные) модели, где каждому агенту можно приписать свои правила поведения. Одним из таких подходов моделирования является метод клеточных автоматов (КА). Он обеспечивает не только описание физических свойств материала, но и может предвидеть изменения на микроуровне.

Основное отличие клеточных автоматов от обыкновенных дифференциальных уравнений (ДУ) заключается в локальности правил, с помощью которых описывается динамика системы. В случае применения ДУ мы предполагаем существование некоторых правил изменения, усреднённых по всей системе величин. При использовании КА существование таких макроправил необязательно. Здесь достаточно знать законы развития системы на микроуровне в небольших пространственных областях, из которых состоит макросистема. Другое отличие — это дискретность переменных. Для КА-моделей всегда существует минимальный дискретный шаг, в то время как для численного решения ДУ шаг можно уменьшать до бесконечно малых величин. Совокупность таких свойств КА, как локальность правил поведения и дискретность переменных, позволяет учитывать флуктуации системы без дополнительных предположений. Так, основные особенности сложной динамической системы могут быть описаны простыми правилами управления, которые определяются по поведению системы во времени.

Наиболее эффективно КА используются при описании поведения системы, где её коллективное поведение определяется локальным поведением составляющих элементов, когда система становится сильно неоднородной и усреднение переменных по всей системе не способно адекватно отражать её состояние в целом. Поэтому для моделирования процесса плавления, сопровождающегося фазовым переходом первого рода, выбран метод клеточных автоматов.

Клеточные автоматы изобретены Дж. фон Нейманом [1]; эта модель позволяет говорить о существовании самовоспроизводящегося универсального компьютера. Далее идея приобрела популярность, и многие исследователи работали над её развитием. Так, в [2] определено несколько качественных классов поведения КА на основе различных статистических показателей и описана организация клеточно-автоматного пространства, исследовано, как КА может изменяться путём изменения записей в его правилах.

Эти резкие изменения имеют характер бифуркаций или фазовых переходов в статистической механике. Классификация КА является непростым делом. С. Вольфрамом разработана классификационная схема, состоящая из четырёх качественных классов, на которые все КА могут быть разделены в зависимости от типа их эволюции — однородная фиксированная точка (класс I), периодические (класс II), хаотичные (класс III) и комплексные (класс IV) [3]. Он широко аргументирует, что достижения в области КА не являются изолированными, но достаточно устойчивы и имеют большое значение для всех отраслей науки. Такого рода определения носят преимущественно качественный характер и их можно по-разному интерпретировать. В [2] перечислено шесть классов поведения, уточняющих классы Вольфрама. Другие подходы к классификации правил КА подробно описаны в работах [4–6].

Тем не менее одной классификации недостаточно. Необходимо более глубокое понимание природы клеточно-автоматных правил взаимодействия.

Несмотря на достаточно длительный период исследований, на сегодняшний день общей теории КА не сформировано. В то же время достаточно успешное применение КА для моделирования различных динамических систем, которые характеризуются близкодействием между составляющими элементами, демонстрирует перспективность этого направления. В последние годы широко применяются альтернативные численным методам подходы для задач теплопроводности и диффузии [7, 8]. Следует отметить, что дискретные модели используются в большинстве случаев для расчёта диффузных процессов [9], а непрерывные модели КА [10, 11] — для аппроксимации процессов теплообмена. В [12] Дж. Бенито и П. Хернандес доказывают, что КА являются подходящим инструментом для моделирования многоагентных интерактивных процедур. В частности, они применяли этот аргумент для подтверждения результатов моделирования, полученных для классической модели сегрегации Томаса Шеллинга [13].

По тематике моделирования фазового перехода с помощью КА можно отметить работу [14], где приведены результаты моделирования движения границ зёрен, обусловленного минимизацией сохранённого объёма энергии или кривизной. Здесь представлен также пример гибридной модели, объединяющей КА с вычислительным описанием диффузии и растворения осадка при аномальном росте зёрен. Кроме того, можно отметить работу [15], где с использованием клеточно-автоматной модели производятся расчёты фазового превращения аустенит — феррит в сталях. Исследователи описывают правила перехода для начала и дальнейшего роста с учётом внутренних переменных для каждой КА-ячейки. Представлена качественная модель фазового перехода в рамках развитых КА и сделан анализ чувствительности модели фазового превращения аустенита в феррит в микромасштабе.

Возможность описания с помощью КА сложных явлений и процессов позволяет смоделировать не только сам фазовый переход в процессе кристаллизации, но и усложнить такую модель наличием возникающего при этом концентрационного переохлаждения, которое не было смоделировано в предыдущих работах.

В данной работе используется метод непрерывных клеточных автоматов. Как показано в [16], рассчитав время одного КА-взаимодействия, можно отобразить не только качественную, но и количественную сторону моделируемого процесса. Это даёт возможность определить характеристики процесса в конкретные моменты времени. Благодаря своей простоте и универсальности данный метод является достойной альтернативой ранее известным классическим методам решения задач теплопроводности и диффузии примесей. В работе представлено описание и результаты применения метода

непрерывных КА для моделирования процесса направленной кристаллизации бинарных растворов с учётом сегрегации и зависимости температуры фазового перехода от состава материала, что при определённых условиях может приводить к явлению концентрационного переохлаждения и соответственно к неравномерной геометрии фронта кристаллизации.

1. Постановка задачи

Как известно, растворимость примесных компонентов в жидкой фазе и равновесной с ней твёрдой фазе основного вещества различна. Это связано с разными значениями химических потенциалов примесей в твёрдой и жидкой фазах.

Отличие между соотношением компонентов в жидкой и равновесной с ней твёрдой фазе характеризуется равновесным коэффициентом распределения [17]

$$K_0 = \frac{C_S}{C_L}, \quad (1)$$

где C_S , C_L — концентрации примеси в твёрдой (Solidus) и жидкой (Liquidus) фазах соответственно. Равновесный коэффициент распределения (иногда его называют коэффициентом сегрегации или коэффициентом ликвидации) определяется видом фазовой диаграммы соответствующей системы. Если рассмотреть фрагмент диаграммы состояния двухкомпонентной системы с полной взаимной растворимостью при малых концентрациях второго компонента (рис. 1), то можно отметить, что примесь (B), которая понижает температуру плавления основного вещества (A), будет растворяться в расплаве лучше, чем в твёрдой фазе, то есть $C_S < C_L$ и $K_0 < 1$. Фаза, которая кристаллизуется при этом, будет чище расплава. Если примесь повышает температуру плавления основного вещества, то она растворяется лучше в твёрдой фазе, чем в расплаве, то есть $C_S > C_L$ и $K_0 > 1$.

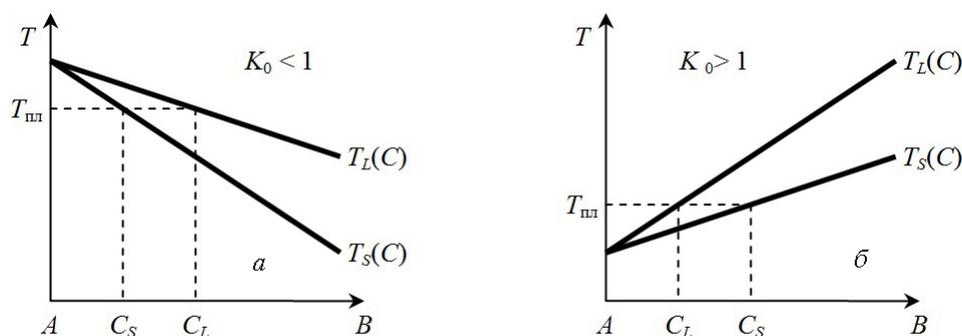


Рис. 1. Фрагменты диаграммы состояния «основное вещество (A) – примесь (B)» в области полной взаимной растворимости при малых концентрациях примеси: a — примесь понижает температуру плавления; b — примесь повышает температуру плавления раствора

Коэффициент распределения можно рассчитать по отношению отрезков горизонтальных линий от оси температуры до их пересечения с линиями солидуса и ликвидуса. При малых концентрациях можно использовать для описания состояния системы законы идеальных растворов и считать, что линии солидуса и ликвидуса близки к линейным. Если угол между ними малый и концентрации C_S и C_L близки, то $K_0 \approx 1$.

Такая ситуация наблюдается при значительном сходстве природы и характера химических связей основного вещества и примеси.

Следует отметить, что равновесный коэффициент распределения — понятие термодинамическое и характеризует процесс равновесных фазовых переходов, которые предусматривают переходы из жидкого состояния в твёрдое и наоборот с бесконечно малой скоростью или при бесконечно малом объёме.

Поскольку на практике имеет место конечная скорость процесса фазового перехода, то вводят понятие эффективного коэффициента распределения $K_{\text{эфф}}$, который отличается от равновесного. Разница между эффективным и равновесным коэффициентами распределения возникает из-за того, что при конечной скорости кристаллизации (состояние системы неравновесное) подвижный фронт оттесняет примесь (если $K_0 < 1$) быстрее, чем она успевает диффундировать в глубь расплава. Поэтому перед фронтом кристаллизации возникает слой, обогащённый примесью, который называют диффузным слоем. Этот слой характеризуется определённой толщиной δ . Повышение концентрации примеси в расплаве на фронте кристаллизации приводит к её росту в твёрдой фазе. Но при этом считается, что на самой границе кристаллизации отношение концентрации примеси в твёрдой фазе к концентрации в жидкой удовлетворяет соотношению (1). При $K_0 > 1$ ситуация аналогичная, но перед фронтом кристаллизации возникает диффузный слой, обеднённый примесью.

Связь между эффективным и равновесным коэффициентами распределения определяется выражением, которое называют формулой Бартона — Прима — Сликхтера [18]:

$$K = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \exp\left(-\frac{V\delta}{D_L}\right)}, \quad (2)$$

где V — скорость перемещения фронта кристаллизации; D_L — коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе; δ — толщина диффузионного слоя. При этом толщина диффузионного слоя зависит как от скорости перемещения фронта, так и от коэффициента диффузии примеси. Также может иметь место конвекционное или принудительное перемешивание расплава, интенсивность которого существенно влияет на δ .

2. Описание клеточно-автоматной модели

Опишем структуру клеточно-автоматного поля для нашей модели. Размерность поля соответствует размерности моделируемой системы и содержит три слоя: 1) температура клетки T ; 2) концентрация примеси C ; 3) внутренняя теплота H , которая учитывается при моделировании фазовых переходов и определяет отношение концентрации примеси в жидкой и твёрдой фазах.

Процесс моделирования представляет собой итерационный цикл КА-взаимодействий. При этом использована асинхронная схема взаимодействия клеточных автоматов, которая предусматривает циклическое выполнение следующих трёх шагов:

- 1) на клеточно-автоматном поле случайным равновероятным образом выбирается некоторая клетка $i = 1$ с целочисленными координатами x^1, y^1 ;
- 2) таким же образом выбирается некоторая соседняя клетка $i = 2$ с целочисленными координатами x^2, y^2 . В качестве схемы соседства в нашем случае принята окрестность Неймана, то есть для двумерного случая у клетки есть только четыре соседа, имеющих общую сторону с данной клеткой (это соседние клетки сверху, снизу, справа и слева);
- 3) происходит клеточно-автоматное взаимодействие выбранных клеток.

Содержимое ячеек поля может принимать действительные непрерывные значения. Суть клеточно-автоматных взаимодействий заключается в модификации непрерывных значений соответствующих слоёв клеток согласно следующей системе уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} T^{i'} = T^i + (T_{\text{cp}} - T^i) \frac{A_{\text{cp}}}{M_{\text{max}}}, \\ C^{i'} = C^i + (C_{\text{cp}} - C^i) \frac{D_{\text{cp}}}{M_{\text{max}}}, \\ \text{если } (T^{i'} > T_{\text{пл}}^i) \text{ и } (H^i > H_{\text{пл}}), \text{ то } \{H^{i'} = H^i + \Delta H^i; T^{i'} = T_{\text{пл}}^i\}, \\ \text{если } (H^{i'} > H_{\text{пл}}^i), \text{ то } \{T^{i'} = T_{\text{пл}}^i + \frac{(H^i - H_{\text{пл}})}{q_L^i}; H^{i'} = H_{\text{пл}}\}, \\ \text{если } (T^{i'} < T_{\text{пл}}^i) \text{ и } (H^i > 0), \text{ то } \{H^{i'} = H^i + \Delta H^i; T^{i'} = T_{\text{пл}}^i\}, \\ \text{если } (H^{i'} < 0), \text{ то } \{T^{i'} = T_{\text{пл}}^i + \frac{H^{i'}}{q_L^i}; H^{i'} = 0\}; \end{array} \right. \quad (3)$$

$$\begin{aligned} T_{\text{cp}} &= \frac{w^1 T^1 + w^2 T^2}{w^1 + w^2}, & w^i &= \rho_L^i q_L^i \frac{H^i}{H_{\text{пл}}} + \rho_S^i q_S^i \left(1 - \frac{H^i}{H_{\text{пл}}}\right), \\ C_{\text{cp}} &= C_L \frac{H^i}{H_{\text{пл}}} + C_S \left(1 - \frac{H^i}{H_{\text{пл}}}\right), & C_L &= \frac{C}{\Omega_L + K_0 \Omega_S}, & C_S &= K_0 C_L, \\ \Omega_L &= \frac{H^1 + H^2}{H_{\text{пл}}}, & \Omega_S &= 2 - \Omega_L, & C &= C^1 + C^2, \\ A_{\text{cp}} &= \frac{A^1 + A^2}{2}, & A^i &= \frac{\eta_L^i}{\rho_L^i q_L^i} \frac{H^i}{H_{\text{пл}}} + \frac{\eta_S^i}{\rho_S^i q_S^i} \left(1 - \frac{H^i}{H_{\text{пл}}}\right), \\ D_{\text{cp}} &= \frac{D^1 + D^2}{2}, & D^i &= D_L^i \frac{H^i}{H_{\text{пл}}} + D_S^i \left(1 - \frac{H^i}{H_{\text{пл}}}\right); \\ T_{\text{пл}}^i &= T_L(C^i) \frac{H^i}{H_{\text{пл}}} + T_S(C^i) \left(1 - \frac{H^i}{H_{\text{пл}}}\right), & T_S(C) &= T_{\text{пл}}(0) + \text{tg}(\alpha)C, \\ T_L(C) &= T_{\text{пл}}(0) + \text{tg}(\alpha)CK_0, & \Delta H^i &= H_{\text{пл}} \frac{\Delta T^i}{\Delta T_{\text{пл}}^i}, \\ \Delta T^i &= T^i - T_{\text{пл}}^i, & T_{\text{пл}}^i &= \frac{H_{\text{пл}}}{q_{\text{cp}}^i} + T_L(C^i) - T_S(C^i), & q_{\text{cp}}^i &= \frac{q_L^i + q_S^i}{2}. \end{aligned}$$

Здесь $i = 1, 2$ — значение индекса, соответствующего выбранной и соседней клетке соответственно; штрихом отмечены значения в следующий момент времени; T — температура; A — коэффициент температуропроводности; η — коэффициент теплопроводности; q — удельная теплоёмкость; ρ — удельная плотность; C — концентрация примеси; D — коэффициент диффузии примеси (нижними индексами S и L обозначены соответствующие параметры для твёрдой и жидкой фаз); $H_{\text{пл}}$ — скрытая теплота плавления; $T_{\text{пл}}(0)$ — температура плавления при нулевой концентрации примеси; K_0 — равновесный коэффициент сегрегации примеси; $\text{tg}(\alpha)$ — тангенс угла наклона концентрационной зависимости температуры плавления (кривая *Solidus*).

Данная функция взаимодействия выписана универсальным образом, то есть одинакова для одно-, двух- и трёхмерной модели. Граничные условия выбираются следующие: с одной стороны идет нагревание, с другой — охлаждение, сверху и снизу образец термоизолирован.

Основная идея при моделировании явления сегрегации заключается в привязке концентрации примесей твёрдой и жидкой фаз к соответствующему отношению внутренней теплоты и скрытой теплоты плавления (рис. 2).

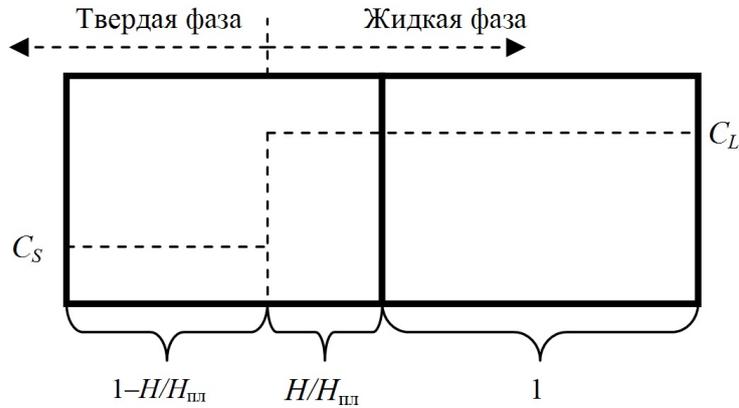


Рис. 2. Схематическое изображение процесса определения концентрации примеси в клетке, находящейся в состоянии плавления или кристаллизации при взаимодействии с соседней клеткой

Как показано в [19, 20], модельное время одного клеточно-автоматной взаимодействия зависит от размерности поля и максимального коэффициента температуропроводности. В нашем случае добавляется ещё механизм диффузии примеси, поэтому в выражениях для определения времени одного взаимодействия следует выбирать параметр M_{\max} :

$$M_{\max} = \begin{cases} A_{\max}, & \text{если } A_{\max} > D_{\max}, \\ D_{\max}, & \text{если } D_{\max} > A_{\max}, \end{cases}$$

который также входит в систему уравнений (3).

3. Результаты расчётов и их анализ

Для подтверждения адекватности предложенной модели проведён ряд вычислительных экспериментов, частный пример которых представлен на рис. 3. Приведённые результаты расчётов распределения относительной концентрации примеси вдоль фрагмента образца в процессе кристаллизации вполне согласуются с экспериментальными данными.

Уравнение, описывающее распределение примеси при направленной кристаллизации, имеет вид [17]

$$\frac{dx}{L} = \frac{dC_L}{C_S - C_0}. \quad (4)$$

Из первого графика распределения относительной концентрации примеси (рис. 3, а) видно, что при очень малой скорости роста, рассчитанной по формулам (3), распределение практически совпадает с аналитическим решением уравнения (4):

$$C_S = KC_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k-1}, \quad (5)$$

где K — коэффициент сегрегации примеси; C_0 — начальная концентрация примеси; L — длина образца.

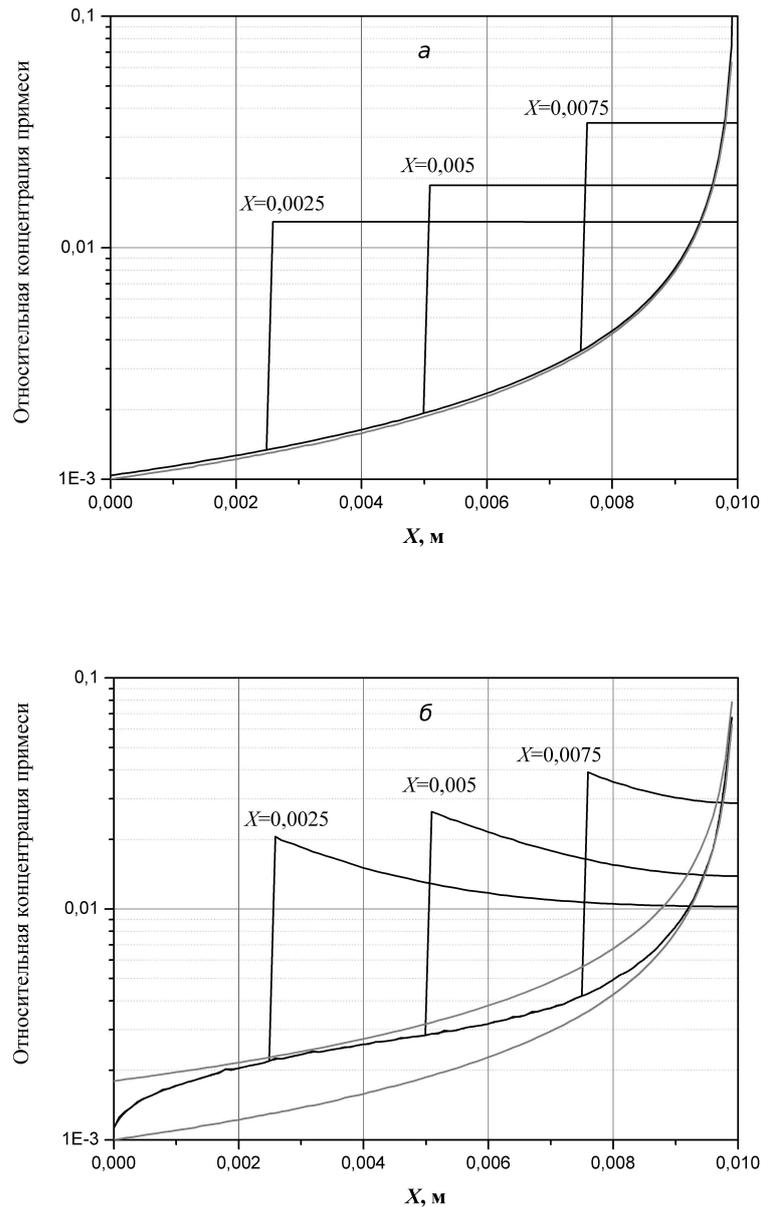


Рис. 3. Распределение относительной концентрации примеси вдоль фрагмента образца в процессе кристаллизации (показаны промежуточные результаты движения фронта кристаллизации в трёх точках). Нижняя кривая – равновесная кристаллизация в условиях бесконечно малой скорости роста V ; $V = 0,1$ мм/ч (а) и 30 мм/ч (б); $D_L = 10^{-8}$ м²/с; $K_0 = 0,1$. Верхняя кривая на рис. 3, б – равновесная кристаллизация с $K_0 = 0,18$

При увеличении скорости роста (рис. 3, б) наблюдается отклонение от зависимости (5). Такое отклонение можно объяснить, если рассматривать эффективный коэффициент распределения, а не равновесный. Анализируя выражение (2), которое связывает эффективный и равновесный коэффициенты распределения, можно сделать вывод, что толщина диффузионного слоя δ является непостоянной и колеблется в пределах 1 мм. Это согласуется с соответствующим значением для примесей с коэффициентом диффузии в жидкой фазе $D_L = 10^{-8}$ м²/с [18].

Адекватность клеточно-автоматной модели (3) проверена также на моделировании явления концентрационного переохлаждения при выращивании легированных кристаллов. Приведём краткую характеристику этого явления.

В соответствии с фазовой диаграммой (рис. 1) каждая точка расплава имеет свою соответствующую температуру ликвидуса. Пусть $K_0 < 1$, тогда содержание примеси в расплаве, прилегающем к границе раздела, повышается, а равновесная температура ликвидуса в этой области должна снижаться.

В расплаве существует температурный градиент, созданный для того, чтобы обеспечить процесс роста кристалла. Если при этом температура расплава на некотором расстоянии от поверхности раздела будет ниже температуры ликвидуса, то расплав окажется переохлаждённым. Переохлаждение будет иметь место, несмотря на то, что температура расплава выше, чем температура поверхности раздела фаз.

При этом создаётся ситуация, когда расплав нагрет сильнее кристалла и тем не менее является переохлаждённым. Кристалл может теперь выполнять роль зародыша, который вызовет самовольную кристаллизацию переохлаждённого расплава, стремясь устранить переохлаждение. Существует также вероятность появления зародыша кристаллизации в глубине расплава недалеко от границы раздела фаз. Чем больше степень переохлаждения, тем больше вероятность появления такого зародыша.

На существование такого переохлаждения впервые обратили внимание Дж. Руттер и Б. Чалмерс в 1953 г. [21]. Они назвали это переохлаждение «концентрационным», подчеркнув этим, что оно возникает в результате изменения концентрации примеси в расплаве.

При кристаллизации расплава, который не содержит примесей, или расплава с примесями при интенсивном перемешивании имеет место только тепловое переохлаждение. Концентрационное переохлаждение происходит при недостаточном перемешивании, когда пограничный слой расплава обогащён (или обеднён при $K_0 < 1$) примесями. Концентрационное переохлаждение приводит к образованию ячеистой структуры, которая нарушает однородность монокристалла, и поэтому является нежелательным.

Количественное описание направленной кристаллизации бинарного расплава с использованием достаточно простой модели [21] приводит к важному для практики выращиванию кристаллов из расплава результату — критерию концентрационного переохлаждения. Суть этого критерия можно выразить через критическую скорость кристаллизации [21]:

$$V_{\text{кр}} = \frac{GD_L}{(K_0 - 1) \operatorname{tg}(\alpha) C_0}, \quad (6)$$

где G — температурный градиент на фронте кристаллизации, направленный в сторону расплава; C_0 — начальная относительная концентрация примеси.

Нежелательного переохлаждения расплава, которым является концентрационное переохлаждение, можно избежать, если не превышать некоторый предел скорости кристаллизации ($V_{\text{кр}}$). Поднять этот предел можно или повышая градиент температуры на межфазной границе (G), или понижая содержание примеси в исходном материале для выращивания (C_0). Руководствуясь этим, можно избежать ячеистого роста кристаллов.

На рис. 4 изображены результаты расчётов относительной концентрации примеси (*а*) и распределения температуры (*б*) вдоль некоторого образца. Видно, что превышение некоторого критического значения скорости роста приводит к нестабильному поведению фронта кристаллизации, а следовательно, и к неравномерному распределению примеси в твёрдой фазе.

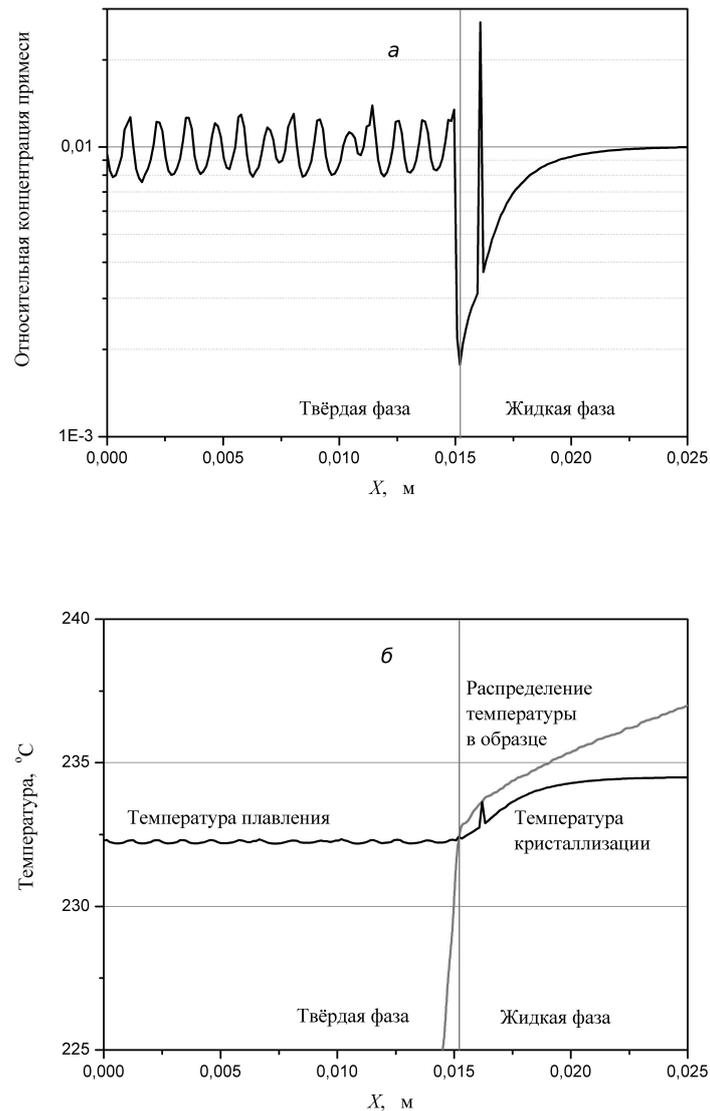


Рис. 4. Распределение относительной концентрации примеси (а) и температуры в образце, а также температуры плавления и кристаллизации (б). Основные параметры процесса: $G = 2 \text{ C/см}$; $D_L = 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$; $V_{\text{кр}} = 30 \text{ мм/ч}$; $V = 100 \text{ мм/ч}$

В качестве термодинамических параметров материала были выбраны параметры системы олово — сурьма (Sn — Sb) [22], где олово — основной материал, а сурьма — примесь с относительной концентрацией $C_0 = 0,01$, то есть 1%. Основные тепловые параметры для твёрдой и жидкой фаз олова такие [22]: коэффициент теплопроводности $S = 65,8 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{C})$, $L = 30,5 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{C})$; удельная теплоёмкость $S = 226 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{C})$, $L = 268 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{C})$; удельная плотность $S = 7300 \text{ кг}/\text{м}^3$, $L = 6980 \text{ кг}/\text{м}^3$; скрытая теплота плавления $H_{\text{пл}} = 60,7 \text{ кДж}/\text{кг}$; температура плавления при нулевой концентрации примеси $T_{\text{пл}}(0) = 232 \text{ }^\circ\text{C}$; равновесный коэффициент сегрегации примеси (Sb) $K_0 = 10$; тангенс угла наклона концентрационной зависимости температуры плавления (кривая Solidus) $\text{tg}(\alpha) = 25$.

Достаточно интересны результаты моделирования распределения концентрации примеси в двух- или трёхмерных случаях, где можно увидеть многообразие ячеистых структур (рис. 5).

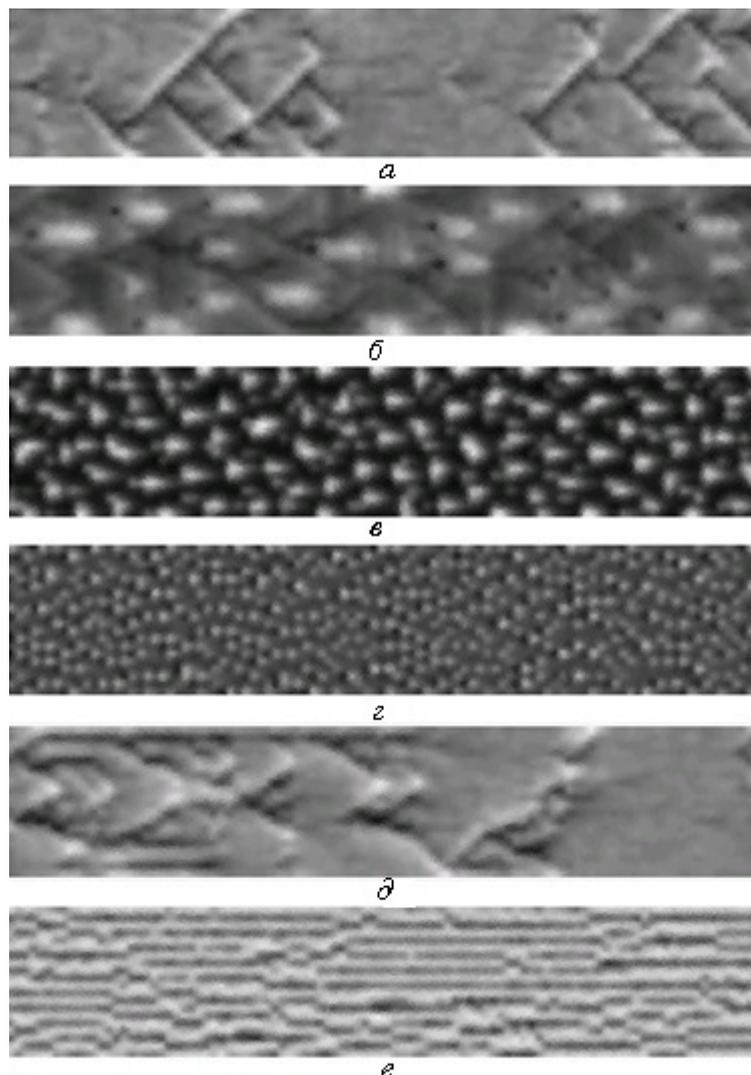


Рис. 5. Примеры разновидностей неравномерности распределения концентрации примеси в результате концентрационного переохлаждения (ячеистого роста кристалла)

Основные параметры модели, которые вызвали соответствующее характерное распределение концентрации примеси (рис. 5), приведены в таблице.

Параметры модели, при которых наблюдается характерное распределение концентрации примеси

Образец	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>	<i>д</i>	<i>е</i>
$G, C/см$	8	2	2	0,3	25	6
$D_L, м^2/с$	10^{-7}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-8}	10^{-8}	10^{-8}
$V_{кр}, мм/ч$	125	30	2,5	0,5	40	10
$V, мм/ч$	100	100	100	100	30	30
C_{min}	0,0089	0,0074	0,0019	0,0028	0,0086	0,0072
C_{max}	0,0111	0,0143	0,0325	0,0259	0,0114	0,0117

Из таблицы и рис. 5 видно, что появление концентрационного переохлаждения в процессе роста кристаллов согласуется с оценочной формулой (6). Чем больше фактическая скорость V превышает критически допустимую $V_{кр}$, тем более ярко проявляется явление ячеистого роста.

На рис. 6 изображены примеры разновидностей формы фронта кристаллизации при концентрационном переохлаждении. Ячеистая структура отображает твёрдую фазу, а однородная — жидкую. Тёмные участки соответствуют минимальным значениям концентрации примесей, а светлые — максимальным. Видно, что возможно как появление зародышей кристаллизации в глубине расплава недалеко от границы раздела фаз (рис. 6, *а*), так и ячеистый рост твёрдой фазы исключительно с поверхности монокристалла (рис. 6, *б*).

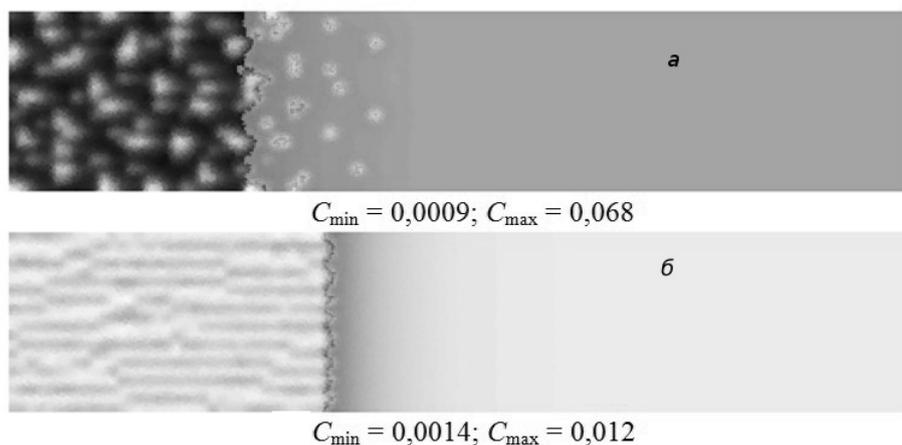


Рис. 6. Примеры разновидностей формы фронта кристаллизации при концентрационном переохлаждении (ячеистом росте кристалла): *а* — соответствует результатам рис. 4, *в*; *б* — рис. 4, *е*

Заключение

В работе подробно изложена методика моделирования явления сегрегации примеси в кристаллических материалах с помощью непрерывных клеточных автоматов.

В результате проведения ряда вычислительных экспериментов подтверждена целесообразность применения предложенной модели. Представлены результаты расчётов относительной концентрации примеси и распределения температуры вдоль образца.

Был использован известный критерий появления концентрационного переохлаждения для сравнительного анализа адекватности полученных результатов. Им является критическая скорость кристаллизации (β), которая зависит от градиента температур на межфазной границе и начальной относительной концентрации примеси. Изменение этих параметров ведёт к изменению критической скорости и тем самым даёт возможность избежать на практике такого нежелательного явления, как пористый рост кристалла. Предложенная модель кроме фиксации момента перехода к концентрационному переохлаждению позволяет также определять характер пористого роста.

ЛИТЕРАТУРА

1. Von Neumann J. Theory of Self-Reproducing Automata. Urbana, London: Univ. Illinois Press, 1966. 742 p.
2. Li W., Packard N., and Langton Ch. Transition phenomena in cellular automata rule space // Physica D. 1990. No. 45. P. 77–94.
3. Wolfram S. A New Kind of Science. Champaign: Wolfram Media, 2002. 1264 p.
4. Chate H. and Manneville P. Criticality in cellular automata // Physica D. 1990. No. 45. P. 122–135.

5. *Gutowitz H.* A hierarchical classification of cellular automata // *Physica D.* 1990. No. 45. P. 136–156.
6. *McIntosh H.* Wolfram's class IV automata and a good life // *Physica D.* 1990. No. 45. P. 105–121.
7. *Бандман О.* Клеточно-автоматные модели пространственной динамики // *Системная информатика.* 2005. № 10. С. 57–113.
8. *Ванаг В.* Исследование пространственно распределенных динамических систем методами вероятностного клеточного автомата // *УФН.* 1999. Т. 169. № 5. С. 481–505.
9. *Малинецкий Г., Степанцов М.* Моделирование диффузионных процессов с помощью клеточных автоматов с окрестностью Марголуса // *Ж. вычисл. матем. и матем. физ.* 1998. Т. 38. № 6. С. 1017–1021.
10. *Бобков С., Войтко Ю.* Использование систем клеточных автоматов для моделирования нелинейных задач теплопроводности // *Изв. вузов. Химия и химическая технология.* 2009. Т. 52. № 11. С. 126–128.
11. *Лиманова Н. И., Мамзин Е. А., Матвеев С. Г.* Моделирование процессов теплообмена // *Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета.* 2009. Т. 19. № 3-1. С. 265–269.
12. *Benito J. and Hernandez P.* Modelling Segregation Through Cellular Automata: A Theoretical Answer. Working Papers. Ser. AD. Instituto Valenciano de Investigaciones Económicas, 2007. No. 16. 11 p.
13. *Schelling T.* Dynamic models of segregation // *J. Math. Sociology.* 1971. V. 1. No. 2. P. 143–186.
14. *Janssens K. G. F.* An introductory review of cellular automata modeling of moving grain boundaries in polycrystalline materials // *Mathematics and Computers in Simulation.* 2010. V. 80. No. 7. P. 1361–1381.
15. *Golab R., Bachniak D., Bzowski K., and Madej L.* Sensivity analysis of the cellular automata model for austenite-ferrite phase transformation in steels // *Appl. Math.* 2013. V. 4. P. 1531–1536.
16. *Жихаревич В. В., Шумиляк Л. М.* Использование непрерывных клеточных автоматов для моделирования процессов теплопроводности в системах с фазовыми переходами первого рода // *Intern. J. Computing.* 2013. V. 12. No. 2. P. 142–150.
17. *Ежовский Ю. К., Денисова О. В.* Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов: учеб. пособие. СПб.: СЗТУ, 2005. 80 с.
18. *Burton J. A., Prim R. C., and Slichter W. P.* The Distribution of Solute in Crystals Growth from the Melt. Part I. Theoretical // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 21. No. 11. P. 1987–1991.
19. *Жихаревич В. В., Шумиляк Л. М., Струтинская Л. Т., Остапов С. Э.* Построение и исследование непрерывной клеточно-автоматной модели процессов теплопроводности с фазовыми переходами первого рода // *Компьютерные исследования и моделирование.* 2013. Т. 5. № 2. С. 141–152.
20. *Струтинська Л. Т., Жихаревич В. В.* Комп'ютерне моделювання умов формування плоского фронту кристалізації в процесі вирощування термоелектричного матеріалу // *Фізика і хімія твердого тіла.* 2012. Т. 13. № 4. С. 1041–1046.
21. *Tiller W. A., Rutter J. W., Jackson K. A., and Chalmers B.* The redistribution of solute atoms during the solidification of metals // *Acta Met.* 1953. V. 8. No. 4. P. 428.
22. *Диаграммы состояния двойных металлических систем /* под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996–2000. Т. 1–3.

REFERENCES

1. *Von Neumann J.* Theory of Self-Reproducing Automata. Urbana, London, Univ. Illinois Press, 1966. 742 p.
2. *Li W., Packard N., and Langton Ch.* Transition phenomena in cellular automata rule space. *Physica D.*, 1990, no. 45, pp. 77–94.
3. *Wolfram S.* A New Kind of Science. Champaign, Wolfram Media, 2002. 1264 p.
4. *Chate H. and Manneville P.* Criticality in cellular automata. *Physica D.*, 1990, no. 45, pp. 122–135.
5. *Gutowitz H.* A hierarchical classification of cellular automata. *Physica D.*, 1990, no. 45, pp. 136–156.
6. *McIntosh H.* Wolfram's class IV automata and a good life. *Physica D.*, 1990, no. 45, pp. 105–121.
7. *Bandman O.* Kletочно-автоматные модели пространственной динамики [Cellular automata models of spatial dynamics]. *Sistemnaya informatika*, 2005, no. 10, pp. 57–113. (in Russian)
8. *Vanag V.* Issledovanie prostranstvenno raspredelennykh dinamicheskikh sistem metodami veroyatnostnogo kletochnogo avtomata [Study of spatially extended dynamical systems using probabilistic cellular automata]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1999, vol. 169, no. 5, pp. 481–505. (in Russian)
9. *Malinetskiy G., Stepanov M.* Modelirovanie diffuzionnykh protsessov s pomoshch'yu kletochnykh avtomatov s okrestnost'yu Margolusa [Simulation of diffusion processes by means of cellular automata with Margolus neighborhood]. *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.*, 1998, vol. 38, no. 6, pp. 1017–1021. (in Russian)
10. *Bobkov S., Voytko Yu.* Ispol'zovanie sistem kletochnykh avtomatov dlya modelirovaniya nelineynykh zadach teploprovodnosti [Usage of cellular automata to modeling the nonlinear heat conduction problems]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2009, vol. 52, no. 11, pp. 126–128. (in Russian)
11. *Limanova N. I., Mamzin E. A., Matveev S. G.* Modelirovanie protsessov teploobmena [Modeling of the heat exchange processes]. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo aerokosmicheskogo universiteta*, 2009, vol. 19, no. 3-1, pp. 265–269. (in Russian)
12. *Benito J. and Hernandez P.* Modelling Segregation Through Cellular Automata: A Theoretical Answer. Working Papers. Ser. AD. Instituto Valenciano de Investigaciones Económicas, 2007, no. 16. 11 p.
13. *Schelling T.* Dynamic models of segregation. *J. Math. Sociology*, 1971, vol. 1, no. 2, pp. 143–186.
14. *Janssens K. G. F.* An introductory review of cellular automata modeling of moving grain boundaries in polycrystalline materials. *Mathematics and Computers in Simulation*, 2010, vol. 80, no. 7, pp. 1361–1381.
15. *Golab R., Bachniak D., Bzowski K., and Madej L.* Sensivity analysis of the cellular automata model for austenite-ferrite phase transformation in steels. *Appl. Math.*, 2013, vol. 4, pp. 1531–1536.
16. *Zhikharevich V. V., Shumilyak L. M.* Ispol'zovanie nepreryvnykh kletochnykh avtomatov dlya modelirovaniya protsessov teploprovodnosti v sistemakh s fazovymi perekhodami pervogo roda [The use of continuous cellular automata for the simulation of thermal conductivity in systems with phase transitions of the first kind]. *Intern. J. Computing*, 2013, vol. 12, no. 2, pp. 142–150. (in Russian)
17. *Ezhovskiy Yu. K., Denisova O. V.* Fiziko-khimicheskie osnovy tekhnologii poluprovodnikovykh materialov [Physical and Chemical Foundations of Semiconductor Materials Technology]. St. Petersburg, SZTU Publ., 2005. 80 p. (in Russian)

18. *Burton J. A., Prim R. C., and Slichter W. P.* The Distribution of Solute in Crystals Growth from the Melt. Part I. Theoretical. *J.Chem. Phys.*, 1991, vol. 21, no. 11, pp. 1987–1991.
19. *Zhikharevich V. V., Shumilyak L. M., Strutinskaya L. T., Ostapov S. E.* Postroenie i issledovanie nepreryvnoy kletочно-avtomatnoy modeli protsessov teploprovodnosti s fazovymi perekhodami pervogo roda [Construction and investigation of continuous cellular automata model of heat conductivity processes with first order phase transitions]. *Komp'yuternye Issledovaniya i Modelirovanie*, 2013, vol. 5, no. 2, pp. 141–152. (in Russian)
20. *Strutin'ska L. T., Zhikharevich V. V.* Komp'yuterne modelyuvannya umov formuvannya ploskogo frontu kristalizatsii v protsesi viroshchuvannya termoelektrichnogo materialu [Computer simulation of conditions of crystallization plane front formation in the process of growth of thermoelectrical material]. *Fizika i Khimiya Tverdogo Tila*, 2012, vol. 13, no. 4, pp. 1041–1046. (in Ukrainian)
21. *Tiller W. A., Rutter J. W., Jackson K. A., and Chalmers B.* The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. *Acta Met.*, 1953, vol. 8, no. 4, pp. 428.
22. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem* [The Phase Diagrams of Binary Metallic Systems]. eds. N. P. Lyakishev. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1996–2000. Vol. 1–3. (in Russian)