

## КЛІТИННО-АВТОМАТНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПЕРЕРОЗПОДІЛУ ДОМІШКИ ПІД ЧАС КРИСТАЛІЗАЦІЇ РОЗПЛАВУ

Дана стаття присвячена побудові клітинно-автоматної моделі процесу направленої кристалізації бінарних розчинів. Увага акцентується на процесах перерозподілу домішки і концентраційного переохолодження, які відбуваються при цьому. В опис включається відоме раніше уявлення про дію механізму концентраційного переохолодження розплаву. Наведено результати розрахунків розподілу концентрації домішки вздовж фрагмента зразка при кристалізації. На основі розрахованого розподілу домішки визначається залежність температури фазового переходу розплаву від величини концентрації домішки.

Ключові слова: фазовий перехід, клітинний автомат, теплопровідність.

L.M. SHUMYLYAK, V.V. ZHIKHAREVICH, S.E. OSTAPOV  
Yurij Fedkovych Chernivtsi National University

### IMPURITY REDISTRIBUTION AT MELT CRYSTALLIZATION SIMULATION BY CELLULAR AUTOMATA

It is well known that many physical properties of crystalline materials obtained by the method of directed crystallization are determined by the distribution of impurity in the melt and its ability to accumulate in the form of separate grains, cells etc. This occurs due to concentrated overcooling and leads to deterioration of the mechanical, electrical and physical properties of the material. It is one of the reasons for their fragility. A series of experiments is needed to investigate the optimal conditions for the growth of semiconductor materials with required properties. The time required is not always available, and the labour and material resources cost is rather high. Therefore, in recent years great attention is paid to the development of the technology of process simulation. Cellular automata (CA) are the most effectively used to describe the behaviour of a system the collective behaviour of which is determined by the local behaviour of its constituent elements, when the system is highly heterogeneous, and averaging of variables throughout the system can hardly reflect its status adequately as a whole. Therefore, while modelling the melting process, accompanied by the first order phase transition, we chose the cellular automata technique. The work is devoted to the use of cellular automaton model for the study of some basic physical processes. On the example of modelling of heat transfer processes, the main approaches and the general methodology of the development of cellular automaton models are considered. It is shown that these models can become an alternative to the use of classical differential equations. It is proved that the model in the form of a system of cellular automata is a very convenient tool for studying nonlinear heat transfer problems and can describe a rather complicated system behaviour, despite the simplicity of its description. The description includes the previously known understanding of the action of the mechanism of the concentration of supercooled melt. The results of calculations of the distribution of impurity concentration along the sample fragment during crystallization are given. On the basis of the calculated distribution of the impurity, the dependence of the temperature of the phase transition of the melt on the concentration of the impurity is determined.

Keywords: phase transition, cellular automaton, thermal conductivity.

**Вступ.** Добре відомо, що багато фізичних властивостей кристалічних матеріалів, отриманих методом направленої кристалізації, визначаються розподілом домішки в розплаві і її можливістю накопичуватися у вигляді окремих зерен, комірок і т.п. Це обумовлюється виникненням концентраційного переохолодження і призводить до погіршення механічних, електрофізичних властивостей матеріалу і є однією з причин їх крихкості. Для дослідження оптимальних умов вирощування напівпровідникових матеріалів, які володіють потрібними властивостями, на виробництві необхідне проведення ряду експериментів. Витрати часу, а також трудових і матеріальних ресурсів не завжди є можливими. Тому останнім часом велика увага приділяється розвитку технології моделювання даного процесу.

Просторова сегрегація – процес складний для опису мовою математичних рівнянь. Сьогодні найбільш популярні і гнучкі – імітаційні або агентні моделі, де кожному агенту можна приписати свої правила поведінки. Одним з таких підходів моделювання є метод клітинних автоматів (КА). Він забезпечує не тільки опис фізичних властивостей матеріалу, але й може передбачати зміни на мікроскопічному рівні.

Найбільш ефективно КА використовуються при описі поведінки системи, де її колективна поведінка визначається локальною поведінкою складових її елементів, коли система стає сильно неоднорідною і усереднення змінних по всій системі не здатне адекватно відобразити її стан в цілому. Тому для моделювання процесу плавлення, що супроводжується фазовим переходом першого роду, нами був обраний метод клітинних автоматів.

Клітинні автомати були винайдені фон Нейманом [1] тим самим він довів існування самовідтворюваної універсальної комп'ютера.

Далі ця ідея набула популярності й багато дослідників працювали над її розвитком. Так у [2] було визначено кілька якісних класів поведінки клітинних автоматів на основі різних статистичних показників і описана організація клітинно-автоматного простору, досліджено, як клітинний автомат може змінюватись шляхом зміни записів в його правилах. Ці різкі зміни мають характер бифуркацій в гладкій динамічній системі, або фазових переходів в статистичній механіці. Класифікація клітинних автоматів є непростю справою. Вольфрамом розроблена класифікаційна схема, що складається з чотирьох якісних класів, на які всі клітинні автомати можуть бути розділені в залежності від типу їх еволюції – однорідним фіксована точка (клас I), періодичні (клас II), хаотично (клас III), і комплекс (клас IV) [3]. Він широко аргументує, що досягнення в області клітинних автоматів не є ізольованими, але досить стійкі і мають велике значення для всіх галузей

науки. Такого роду визначення носять здебільшого якісний характер і їх можна по-різному інтерпретувати. В [2] перераховано шість класів поведінки, які уточнюють класи Вольфрам. Інші підходи до класифікації правил КА докладно описані в роботах Chatee і Manneville [4], Gutowitz [5], McIntosh [6].

У запропонованій нами роботі використовується метод неперервних клітинних автоматів. Як було показано раніше в [7], розрахувавши час однієї КА взаємодії, можна відобразити не тільки якісну, але і кількісну сторону модельованого процесу. Це дає можливість визначити характеристики процесу в конкретні моменти часу. Завдяки своїй простоті й універсальності даний метод є гідною альтернативою раніше відомим класичним методам вирішення задач теплопровідності, дифузії домішок, моделювання фазових переходів. У даній роботі представлено опис і результати застосування методу безперервних клітинних автоматів для моделювання процесу направленої кристалізації бінарних розчинів, з урахуванням сегрегації і залежності температури фазового переходу від складу матеріалу, що, за певних умов, може призводити до явища концентраційного переохолодження і, відповідно, до нерівномірної геометрії фронту кристалізації.

**Постановка задачі.** Як відомо, розчинність домішкових компонентів в рідкій фазі та рівноважній з нею твердій фазі основної речовини є різною. Це пов'язано із різними значеннями хімічних потенціалів домішок в твердій та рідкій фазах.

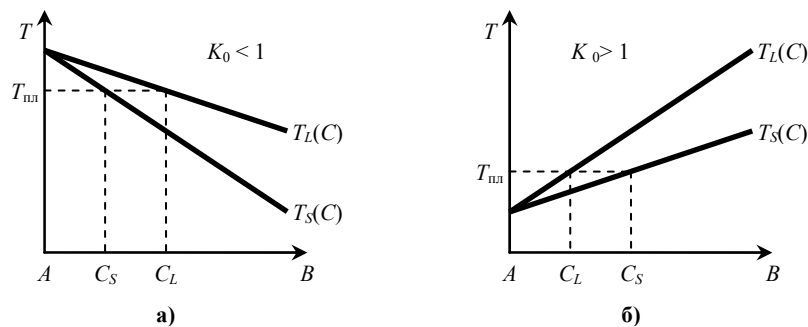
Відмінність між співвідношенням компонентів в рідкій та рівноважній з нею твердій фазі характеризується рівноважним коефіцієнтом розподілу [8]:

$$K_0 = C_S / C_L, \quad (1)$$

де  $C_S, C_L$  – концентрації домішки в твердій (*Solidus*) та рідкій (*Liquidus*) фазах відповідно.

Рівноважний коефіцієнт розподілу (іноді його називають коефіцієнтом сегрегації або коефіцієнтом ліквідації) визначається виглядом фазової діаграми відповідної системи. Якщо розглянути фрагмент діаграми стану двокомпонентної системи з повною взаємною розчинністю при малих концентраціях другого компоненту (рис. 1), то можна відмітити, що домішка (B), яка понижуює температуру плавлення основної речовини (A), буде розчинятися в розплаві краще, ніж в твердій фазі, тобто  $C_S < C_L$  і  $K_0 < 1$ . Фаза, яка кристалізується при цьому буде чистішою за розплав.

Якщо домішка підвищує температуру плавлення основної речовини, то вона розчиняється краще в твердій фазі, ніж в розплаві, тобто  $C_S > C_L$  і  $K_0 > 1$ .



**Рис. 1.** Фрагменти діаграми стану «основна речовина (A) – домішка (B)» в області повної взаємної розчинності при малих концентраціях домішки: а) домішка понижуює температуру плавлення; б) домішка підвищує температуру плавлення розчину

Коефіцієнт розподілу можна розрахувати за відношенням відрізків горизонтальних ліній від осі температури до їх перетину з лініями солідусу та ліквідусу. При малих концентраціях можна використовувати для опису стану системи закони ідеальних розчинів та вважати, що лінії солідусу та ліквідусу близькі до лінійних. Якщо кут між ними малий і концентрації  $C_S$  і  $C_L$  близькі, то  $K_0 \approx 1$ . Така ситуація спостерігається при значній схожості природи та характеру хімічних зв'язків основної речовини та домішки.

Слід відмітити, що рівноважний коефіцієнт розподілу – поняття термодинамічне та характеризує процес рівноважних фазових переходів, які передбачають переходи з рідкого стану у твердий та навпаки з безкінечно малою швидкістю або безкінечно малому об'ємі.

Оскільки на практиці має місце скінчена швидкість процесу фазового переходу, то вводять поняття ефективного коефіцієнта розподілу  $K_{\text{еф}}$ , який відрізняється від рівноважного. Різниця між ефективним та рівноважним коефіцієнтами розподілу виникає через те, що при скінченій швидкості кристалізації (стан системи нерівноважний) рухомий фронт відтісняє домішку (якщо  $K_0 < 1$ ) швидше, ніж вона встигає дифундувати вглиб розплаву. Тому перед фронтом кристалізації виникає шар, збагачений домішкою, який називають дифузійним шаром. Цей шар характеризується певною товщиною  $\delta$ . Підвищення концентрації домішки в розплаві на фронті кристалізації призводить до її зростання у твердій фазі. Але при цьому вважається, що на самій границі кристалізації відношення концентрації домішки у твердій фазі до концентрації у рідкій задовольняє співвідношенню (1). При  $K_0 > 1$  ситуація аналогічна, але перед фронтом кристалізації виникає дифузійний шар, збіднений домішкою.

Зв'язок між ефективним та рівноважним коефіцієнтами розподілу визначається виразом, який

називають формулою Бартона-Прима-Сліхтера [9]:

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

де  $V$  – швидкість переміщення фронту кристалізації;  $D_L$  – коефіцієнт дифузії домішки в рідкій фазі;  $\delta$  – товщина дифузійного шару. При цьому товщина дифузійного шару залежить як від швидкості переміщення фронту, так і від коефіцієнту дифузії домішки. Також може мати місце конвекційне або примусове перемішування розплаву, інтенсивність якого суттєво впливає на  $\delta$ .

**Опис клітинно-автоматної моделі.** Суть моделювання процесів теплопровідності за допомогою клітинних автоматів полягає в наступному. Розіб'ємо зразок на сукупність однакових клітин, однаковим чином з'єднаних між собою. Всі клітини утворюють, так звану, решітку клітинного автомата. Решітки можуть бути різної розмірності (одно-, дво- або тривимірний масив) залежно від розмірності системи, що моделюється.

У випадках моделювання складних явищ, що супроводжуються фазовими переходами або іншими перетвореннями, вміст комірок клітинно-автоматного поля може являти собою окремі лінійні масиви деяких характеристик.

Опишемо структуру клітинно-автоматного поля для нашої моделі. Розмірність поля відповідає розмірності модельованої системи та містить три шари (рис. 2): 1) температура клітини  $T$ ; 2) концентрація домішки  $C$ ; 3) внутрішня

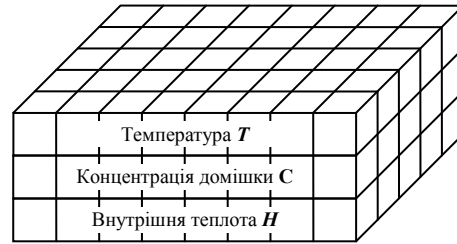


Рис. 2. Структура клітинно-автоматного поля для двомірної моделі

теплота  $H$ , яка враховується при моделюванні фазових переходів та визначає відношення концентрації домішки у рідкій та твердій фазах.

Процес моделювання являє собою ітераційний цикл клітинно-автоматних взаємодій. При цьому ми використовуємо асинхронну схему взаємодій клітинних автоматів. Дана схема передбачає циклічне виконання трьох типових кроків:

1. На клітинно-автоматному полі випадковим чином вибирається деяка клітина  $i = 1$  з цілочисельними координатами  $x^1, y^1$ . При цьому всі клітини є рівноімовірними щодо їх вибору.

2. Випадковим рівноімовірним чином вибирається деяка сусідня клітка  $i = 2$  з цілочисельними координатами  $x^2, y^2$ . В якості схеми сусідства в нашому випадку прийнята околиця Неймана, тобто у клітини є тільки чотири сусіда (рис. 3).

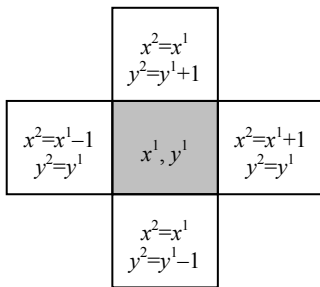


Рис. 3. Околиця Неймана та координати клітин для двомірної моделі

3. Відбувається клітинно-автоматна взаємодія між двома клітинами.

Вміст комірок поля може набувати дійсних неперервних значень.

Суть клітинно-автоматних взаємодій полягає у модифікації неперервних значень відповідних шарів клітин згідно наступної системи рівнянь:

$$\begin{cases} T^{i'} = T^i + (T_{\text{сеп}} - T^i) A_{\text{сеп}} / M_{\text{max}}; \\ C^{i'} = C^i + (C_{\text{сеп}} - C^i) D_{\text{сеп}} / M_{\text{max}}; \\ \text{якщо } (T^{i'} > T_{\text{nn}}^i) \text{тТ } (H^i < H_{\text{nn}}) \text{т то } : \{H^{i'} = H^i + \Delta H^i; T^{i'} = T_{\text{nn}}^i\}; \\ \text{якщо } (H^{i'} > H_{\text{nn}}) \text{т то } : \{T^{i'} = T_{\text{nn}}^i + (H^{i'} - H_{\text{nn}}) / q_L^i; H^{i'} = H_{\text{nn}}\}; \\ \text{якщо } (T^{i'} < T_{\text{nn}}^i) \text{тТ } (H^i > 0) \text{т } : \{H^{i'} = H^i + \Delta H^i; T^{i'} = T_{\text{nn}}^i\}; \\ \text{якщо } (H^{i'} < 0) \text{т } : \{T^{i'} = T_{\text{nn}}^i + H^{i'} / q_S^i; H^{i'} = 0\}; \end{cases} \quad (3)$$

$$T_{\text{сеп}} = \frac{w^1 T^1 + w^2 T^2}{w^1 + w^2}; \quad w^i = \rho_L^i q_L^i \frac{H^i}{H_{\text{nn}}} + \rho_S^i q_S^i \left(1 - \frac{H^i}{H_{\text{nn}}}\right); \quad C_{\text{сеп}} = C_L \frac{H^i}{H_{\text{nn}}} + C_S \left(1 - \frac{H^i}{H_{\text{nn}}}\right); \quad C_L = \frac{C}{\Omega_L + K_0 \Omega_S};$$

$$C_S = K_0 C_L; \quad \Omega_L = \frac{H^1 + H^2}{H_{\text{nn}}}; \quad \Omega_S = 2 - \Omega_L; \quad C = C^1 + C^2; \quad A_{\text{сеп}} = \frac{A^1 + A^2}{2};$$

$$A^i = \frac{\eta_L^i}{\rho_L^i q_L^i} \frac{H^i}{H_{\text{nn}}} + \frac{\eta_S^i}{\rho_S^i q_S^i} \left(1 - \frac{H^i}{H_{\text{nn}}}\right); \quad D_{\text{сеп}} = \frac{D^1 + D^2}{2}; \quad D^i = D_L^i \frac{H^i}{H_{\text{nn}}} + D_S^i \left(1 - \frac{H^i}{H_{\text{nn}}}\right); \quad q_{\text{сеп}}^i = \frac{q_L^i + q_S^i}{2}$$

$$T_{\text{nn}}^i = T_L(C^i) \frac{H^i}{H_{\text{nn}}} + T_S(C^i) \left(1 - \frac{H^i}{H_{\text{nn}}}\right); \quad T_S(C) = T_{\text{nn}}(0) + tg(\alpha)C;$$

$$T_L(C) = T_{\text{nn}}(0) + tg(\alpha)CK_0;$$

$$\Delta H^i = H_{\text{пл}} \frac{\Delta T^i}{\Delta T_{\text{пл}}^i}; \quad \Delta T^i = T^i - T_{\text{пл}}^i; \quad \Delta T_{\text{пл}}^i = \frac{H_{\text{пл}}}{q_{\text{сеп}}^i} + T_L(C^i) - T_S(C^i);$$

Тут  $i = 1, 2$  – значення індексу, що відповідає вибраній та сусідній клітині відповідно; штрихом відмічені значення у наступний момент часу.  $T$  – температура,  $A$  – коефіцієнт температуропровідності,  $\eta$  – коефіцієнт теплопровідності,  $q$  – питома теплоємність,  $\rho$  – питома густина,  $C$  – концентрація домішки,  $D$  – коефіцієнт дифузії домішки. При цьому нижніми індексами  $S$  та  $L$  позначено відповідні параметри для твердої та рідкої фаз. Також:  $H_{\text{пл}}$  – прихована теплота плавлення,  $T_{\text{пл}}(0)$  – температура плавлення при нульовій концентрації домішки,  $K_0$  – рівноважний коефіцієнт сегрегації домішки,  $\text{tg}(\alpha)$  – тангенс кута нахилу концентраційної залежності температури плавлення (крива *Solidus*).

Граничні умови обираються наступні: з однієї сторона йде нагрівання, з другої – охолодження, зверху и знизу зразок термоізолюваний.

Система ітераційних рівнянь (3) отримана шляхом декомпозиції великої досліджуваної системи на маленькі частинки (співрозмірні з клітинними автоматами) та припущенні, що при взаємодії сусідніх частинок відбувається процес урівноваження температури та домішкової підсистеми. Таким чином, в результаті масових взаємодій маленьких частинок, вся система прямує до стану рівноваги.

Зокрема, перший вираз системи (3) по суті є клітинно-автоматною апроксимацією рівняння теплопровідності, другий – дифузії домішки. Проілюструємо описаний процес клітинно-автоматного моделювання теплопереносу на прикладі елементарного одномірного клітинно-автоматного поля, яке складається із шести клітин (рис. 1). Нехай параметри матеріалу є стаціонарними та однаковими у всіх точках поля, а початкова умова – ступінчастий розподіл температури, що зображується у вигляді стовпчиків відповідної висоти. Рисунок 1.а ілюструє приклад послідовності асинхронних клітинно-автоматних взаємодій у випадку адиабатичних граничних умов. Така взаємодія з часом призведе до вирівнювання температури в системі (рис. 1б).

У випадку ізотермічних граничних умов стаціонарний температурний розподіл буде мати вигляд лінійної залежності температури від координати, як показано на рис. 1.в. При цьому прийнято, що температура крайньої лівої точки зразка підтримується рівною деякому мінімальному, а крайня права – деякому максимальному значенню температури системи.

Якщо параметри матеріалу неоднакові у всіх точках поля (наприклад, має місце нерівномірний розподіл коефіцієнту теплопровідності), то під час однієї клітинно-автоматної взаємодії швидкість урівноваження температури двох сусідніх клітин тим менший, чим менше середнє значення коефіцієнту теплопровідності.

Моделювання фазових переходів у системі (3) відбувається, виходячи із закону збереження енергії. Наприклад, при спробі нагріти частинку системи, що перебуває у твердій фазі, вище температури плавлення  $T_m$ , відбувається перетворення «надлишкової» теплової енергії у внутрішню енергію плавлення. І лише при досягненні рівня внутрішньої енергії  $H$  значення прихованої теплоти плавлення  $H_m$  можливе подальше підвищення температури частинки, оскільки вона вже перебуває у рідкій фазі. Зворотній процес має місце у випадку кристалізації.

Температура плавлення залежить як від складу речовини, так і від співвідношення внутрішньої теплоти до прихованої теплоти плавлення, та визначається фазовою діаграмою (рис. 1). Останні дві строчки системи (3) якраз і є лінійною апроксимацією фрагменту фазової діаграми.

Основна ідея при моделюванні явища сегрегації, в нашому випадку, полягає у прив'язці концентрації домішок твердої та рідкої фаз до відповідного відношення внутрішньої теплоти та прихованої теплоти плавлення.

Як було показано у роботах [10, 11] модельний час однієї клітинно-автоматної взаємодії залежить від розмірності поля та максимального коефіцієнта температуропровідності. Але в нашому випадку додається ще механізм дифузії домішки, тому у виразах для визначення часу однієї взаємодії слід обирати деякий параметр  $M_{\text{max}}$ :

$$M_{\text{max}} = \begin{cases} A_{\text{max}}, & \text{якщо } A_{\text{max}} > D_{\text{max}} \\ D_{\text{max}}, & \text{якщо } D_{\text{max}} > A_{\text{max}} \end{cases}, \quad (4)$$

який також входить у систему рівнянь (3).

Цілком очевидно, що для забезпечення адекватності процесу моделювання розмірність клітинно-автоматного поля повинна бути якомога більшою. З іншого боку, це неминуче призведе до занадто довгого процесу моделювання. Тут за аналогією з різними численними схемами рішення виникає проблема пошуку компромісу між точністю рішення і часом, необхідним для його отримання. Як було показано в роботі [10], модельний час одного клітинно-автоматного взаємодії залежить від розмірності поля.

Для одномірної моделі, поле якої має  $N_x$  клітин, час взаємодії дорівнює:

$$t_{1кд} = \frac{d_x^2}{a_{\text{max}}} \frac{1}{2N_x^3}. \quad (5)$$

Для двомірної моделі із розмірністю  $N_x \times N_y$ , час взаємодії дорівнює:

$$t_{1KA} = \frac{d_x^2}{a_{\max}} \frac{1}{4N_x^3 N_y} = \frac{d_y^2}{a_{\max}} \frac{1}{4N_y^3 N_x} \tag{6}$$

Для тримірної моделі із розмірністю  $N_x \times N_y \times N_z$  час взаємодії дорівнює:

$$t_{1KA} = \frac{d_x^2}{a_{\max}} \frac{1}{6N_x^3 N_y N_z} = \frac{d_y^2}{a_{\max}} \frac{1}{6N_y^3 N_x N_z} = \frac{d_z^2}{a_{\max}} \frac{1}{6N_z^3 N_y N_x} \tag{7}$$

де  $d_x, d_y$  та  $d_z$  — розміри зразка уздовж координати  $x, y$  і  $z$  відповідно.

Таким чином, чим більше розмірність КА поля, тим більшу кількість клітинно автоматних взаємодій слід провести протягом деякого модельного проміжку часу. Але з іншого боку, як було показано в роботі [12], збільшується також і точність розрахунків.

**Результати розрахунків та їх аналіз. Моделювання перерозподілу концентрації домішки.**

Врахувавши домішкову підсистему (3) отримуємо можливість для моделювання явища сегрегації. Для підтвердження адекватності запропонованої моделі було проведено ряд обчислювальних експериментів, окремий приклад яких представлено на рис. 4. Наведені результати розрахунків розподілу відносної концентрації домішки здовж фрагменту зразка в процесі кристалізації цілком узгоджуються із експериментальними даними.

Рівняння, що описує розподіл домішки при направленій кристалізації має вигляд [8]:

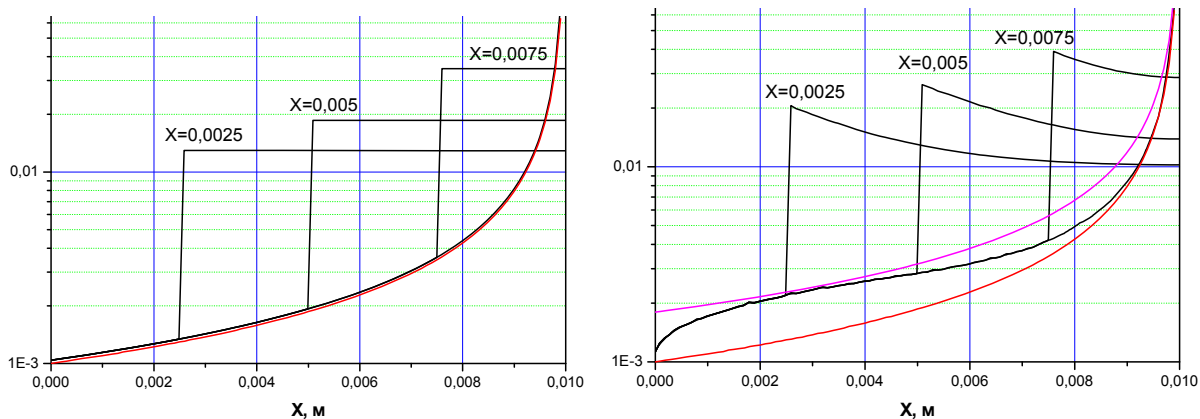
$$\frac{dx}{L} = \frac{dC_L}{C_S - C_0} \tag{8}$$

Із першого графіка розподілу відносної концентрації домішки (рис.4) видно, що при дуже малій швидкості росту, розрахований за формулами (3) розподіл практично співпадає із аналітичним розв'язком рівняння (8):

$$C_S = KC_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k-1} \tag{9}$$

де  $K$  – коефіцієнт сегрегації домішки,  $C_0$  – початкова концентрація домішки,  $L$  – довжина зразка.

При збільшенні швидкості росту (нижній графік рис. 4) спостерігається відхилення від залежності (9). Таке відхилення можна пояснити, якщо розглядати ефективний коефіцієнт розподілу, а не рівноважний. Аналізуючи вираз (2), який зв'язує ефективний та рівноважний коефіцієнти розподілу, можна зробити висновок, що товщина дифузійного шару  $\delta$  є непостійною та коливається в межах 1 мм. Це цілком узгоджується з відповідним значенням для домішок з коефіцієнтом дифузії в рідкій фазі  $D_L = 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$  [9].



**Рис. 4. Розподіл відносної концентрації домішки здовж фрагменту зразка в процесі кристалізації (показано проміжні результати руху фронту кристалізації у трьох точках). Червона крива – рівноважна кристалізація в умовах безмежно малої швидкості росту. Для верхнього рисунку швидкість росту  $V = 0,1$  мм/год, для нижнього –  $V = 30$  мм/год. Коефіцієнт дифузії домішки в рідкій фазі  $D_L = 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ . Коефіцієнт сегрегації  $K_0 = 0,1$ . Рожева крива – рівноважна кристалізація з коефіцієнтом сегрегації  $K_0 = 0,18$**

**Моделювання явища концентраційного переохолодження.** Адекватність клітинно-автоматної моделі (3) було перевірено також на моделюванні явища концентраційного переохолодження при вирощуванні легованих кристалів. Наведемо коротку характеристику цього явища.

У відповідності з фазовою діаграмою (рис. 1) кожна точка розплаву буде мати свою відповідну температуру ліквідусу. Нехай  $K_0 < 1$ , тоді вміст домішки у розплаві, прилягаючому до границі розділу підвищується, а рівноважна температура ліквідусу в цій області повинна знижуватися.

В розплаві існує температурний градієнт, створений для того, щоб забезпечити процес росту кристалу. Якщо при цьому температура розплаву на деякій відстані від поверхні розділу буде нижче температури ліквідусу, то розплав виявиться переохолодженим. Переохолодження буде мати місце не дивлячись на те, що температура розплаву вища, ніж температура поверхні розділу фаз.

При цьому створюється ситуація, коли розплав нагрітий сильніше кристалу, і тим не менш є

переохолодженням. Кристал може тепер виконувати роль зародку, який викличе самовільну кристалізацію переохолодженого розплаву, прагнучи усунути переохолодження. Також існує імовірність появи зародку кристалізації вглибині розплаву неподалік границі розділу фаз. Чим більший ступінь переохолодження, тим більша імовірність появи такого зародку.

На існування такого переохолодження вперше звернули увагу Руттер та Чалмерс у 1953 р. [13]. Вони назвали це переохолодження «концентраційним», підкресливши цим, що воно виникає в результаті зміни концентрації домішки в розплаві.

При кристалізації розплаву, який не містить домішок, або розплаву з домішками при інтенсивному перемішуванні, має місце лише теплове переохолодження. Концентраційне переохолодження відбувається при недостатньому перемішуванні, коли пограничний шар розплаву збагачений (або збіднений при  $K_0 > 1$ ) домішками. Концентраційне переохолодження призводить до утворення комірчастої структури, яка порушує однорідність монокристалу, і тому є небажаною.

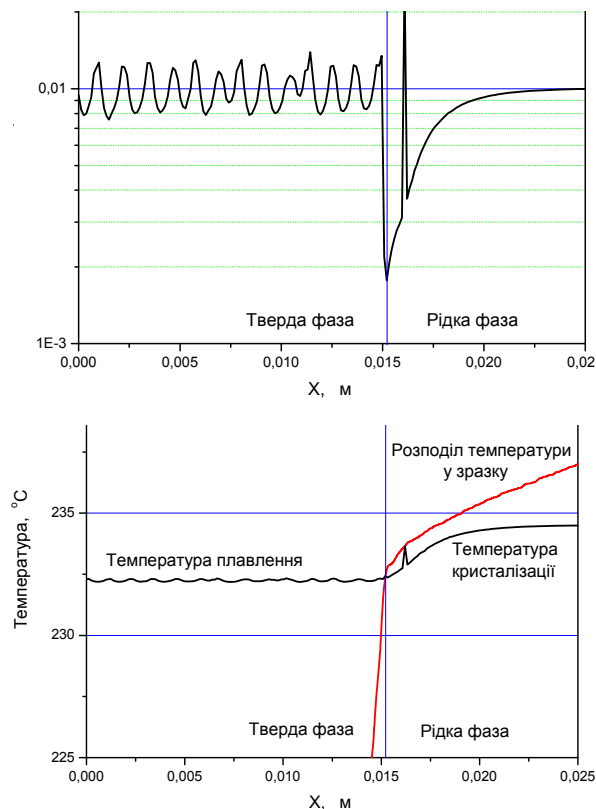
Кількісний опис направленої кристалізації бінарного розплаву з використанням досить простої моделі [14] призводить до важливого для практики вирощування кристалів з розплаву результату – критерію концентраційного переохолодження. Суть цього критерію можна виразити через критичну швидкість кристалізації [11]:

$$V_{\text{крит}} = \frac{GD_L}{(K_0 - 1) \rho g(\alpha) C_0}, \quad (10)$$

де  $G$  – температурний градієнт на фронті кристалізації, направлений в бік розплаву;  $C_0$  – початкова відносна концентрація домішки.

Небажаного переохолодження розплаву, яким є концентраційне переохолодження, можна уникнути, якщо не перевищувати деякої межі швидкості кристалізації ( $V_{\text{крит}}$ ). Підняти цю межу можна, або підвищуючи градієнт температури на міжфазній границі ( $G$ ), або понижуючи вміст домішки в початковому матеріалі для вирощування ( $C_0$ ). Керуючись цим правилом можна уникнути комірчастого росту кристалів.

На рис. 5 зображено результати розрахунків відносної концентрації домішки (верхній графік) та розподілу температури (нижній графік) вздовж деякого зразка.



**Рис. 5. Розподіли відносної концентрації домішки (верхній графік) та температури у зразку, а також температури плавлення і кристалізації (нижній графік). Основні параметри процесу:  $G = 2$  °C/см;  $D_L = 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с;  $V_{\text{крит}} = 30$  мм/год;  $V = 100$  мм/год**

З рисунку видно, що перевищення швидкості росту деякого критичного значення призводить до нестабільної поведінки фронту кристалізації, а отже й до нерівномірного розподілу домішки в твердій фазі.

В якості термодинамічних параметрів матеріалу було обрано параметри системи олово-сурма (Sn-Sb) [12], де олово – основний матеріал, а сурма – домішка з відносною концентрацією  $C_0 = 0,01$ , тобто 1%. Основні теплові параметри для твердої та рідкої фаз олова такі [12]: коефіцієнт теплопровідності  $\eta_s = 65,8$

Вт/м<sup>2</sup>С;  $\eta_L = 30,5$  Вт/м<sup>2</sup>С; питома теплоємність  $q_S = 226$  Дж/кг<sup>2</sup>С;  $q_L = 268$  Дж/кг<sup>2</sup>С; питома густина  $\rho_S = 7300$  кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_L = 6980$  кг/м<sup>3</sup>; прихована теплота плавлення  $H_{пл} = 60,7$  кДж/кг; температура плавлення при нульовій концентрації домішки  $T_{пл}(0) = 232$  °С; рівноважний коефіцієнт сегрегації домішки (Sb)  $K_0 = 10$ , тангенс кута нахилу концентраційної залежності температури плавлення (крива *Solidus*)  $tg(\alpha) = 25$ .

**Моделювання росту зерен при рівномірному охолодженні розплаву.** Досить актуальною задачею є моделювання рівномірного твердіння розплавів у малих об'ємах з метою дослідження динаміки утворення зародків та росту зерен [1, 2]. При цьому процесами теплопровідності зазвичай нехтують, оскільки розглядаються порівняно малі ( $\approx 1$  мм) фрагменти зразків. Натомість досить суттєвим є врахування поверхневої енергії, кристалографічної орієнтації та інших дрібнозернистих факторів.

Для апробації моделі, запропонованій у даній роботі, оберемо ізотропний з точки зору швидкостей росту матеріал, а також доповнимо систему (3) виразами, що дозволять врахувати «конденсацію» флуктуацій внутрішньої енергії навколо зародків зерен кристалів:

$$\begin{cases} H^{i'} = H^i + Z\Delta H^i D_{av} / M_{max}; \\ H^{(3-i)'} = H^{(3-i)} - Z\Delta H^i D_{av} / M_{max}; \end{cases} \quad (11)$$

де  $Z = sign(1 - K_0) \cdot sign(C^i - C^{(3-i)})$ ,  $i = 1, 2$  – індекси вибраної та сусідньої клітини відповідно.

Вирази (11) забезпечують направлений дрейф флуктуацій внутрішньої енергії  $\Delta H$ , що мають місце в процесі кристалізації розплаву, у напрямку градієнту концентрації домішки. При  $K_0 > 1$  дрейф відбувається у напрямку зменшення концентрації, а при  $K_0 < 1$  у напрямку збільшення. Інтенсивність направлено переміщення пропорційна коефіцієнту дифузії домішки у рідкій фазі.

Довільний утворюваний зародок створює навколо себе деякий градієнт концентрації домішки. Під впливом взаємодій, що описуються виразами (11), до зародку спрямовано дрейфують флуктуації внутрішньої енергії. Таким чином відбувається утворення твердої фази в процесі кристалізації із рівномірним розподілом температури у вигляді зерен, що розростаються.

Цілком очевидно, що на густину розподілу та характерні розміри зерен впливають коефіцієнт дифузії домішок та швидкість охолодження розплаву. При однаковому значенні коефіцієнту дифузії чим швидше охолоджується розплав, тим менша середня довжина дрейфу флуктуацій внутрішньої енергії, а отже менші середні розміри зерен та більша їх густина розподілу. Цей факт підтверджується експериментальними даними [1].

На рисунках 6 – 8 наведено результати обчислювальних експериментів щодо кристалізації розплаву для трьох різних швидкостей охолодження: 0.1 К/с; 1 К/с та 10 К/с відповідно. Чітко видно зменшення розмірів зерен та збільшення їх густини зі збільшенням швидкості охолодження.

Параметри обчислювальних експериментів: розміри клітинно-автоматного поля  $250 \times 250$  мкм; розміри однієї клітини – 1 мкм. Параметри матеріалу аналогічні параметрам алюмінію з домішкою міді (Al-Cu):  $T_m(0) = 660$ °С;  $H_m = 390$  кДж/кг;  $q = 920$  Дж/кг<sup>2</sup>С;  $\rho = 2475$  кг/м<sup>3</sup>;  $tg(\alpha) = -15$ ;  $K_0 = 0.17$ ;  $D_L = 3 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с. Початкова відносна концентрація домішки міді  $C_0 = 0.01$ , тобто 1%. Початкова температура відповідає температурі ліквідусу  $T_L(C_0)$ .

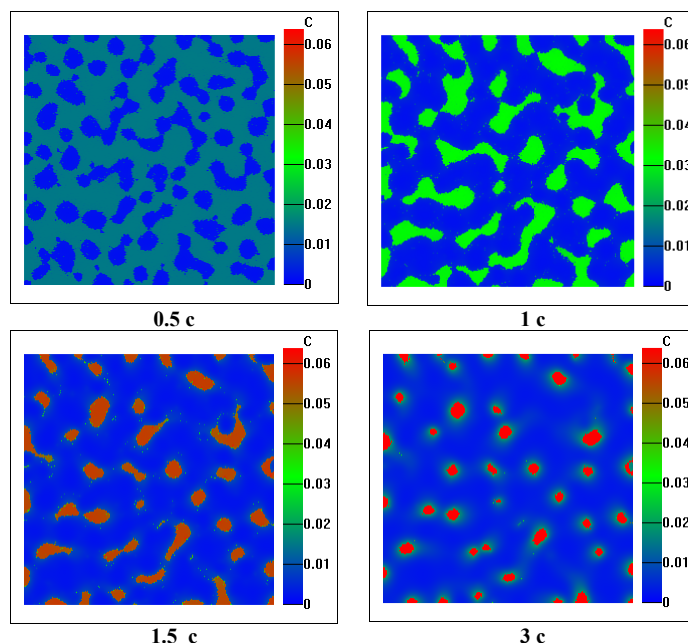


Рис. 6. Розподіл концентрації домішки у різні моменти часу при швидкості охолодження розплаву 0.1 К/с

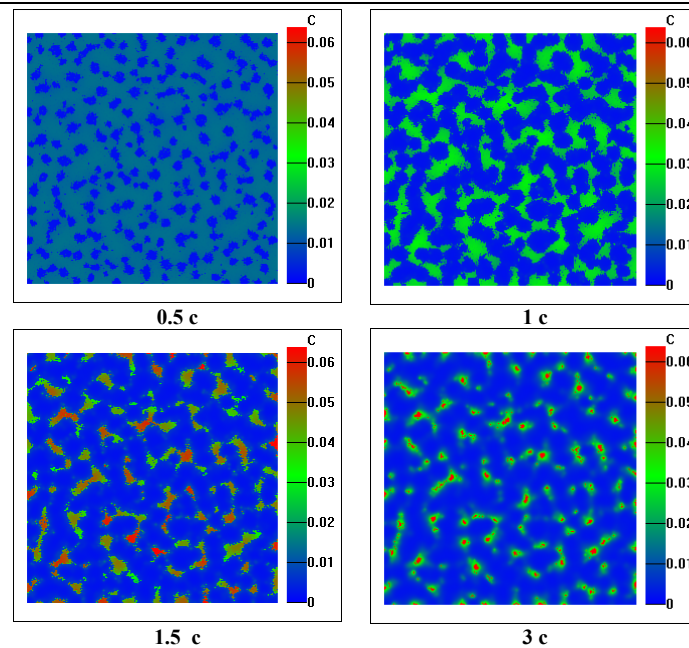


Рис. 7. Розподіл концентрації домішки у різні моменти часу при швидкості охолодження розплаву 1 К/с

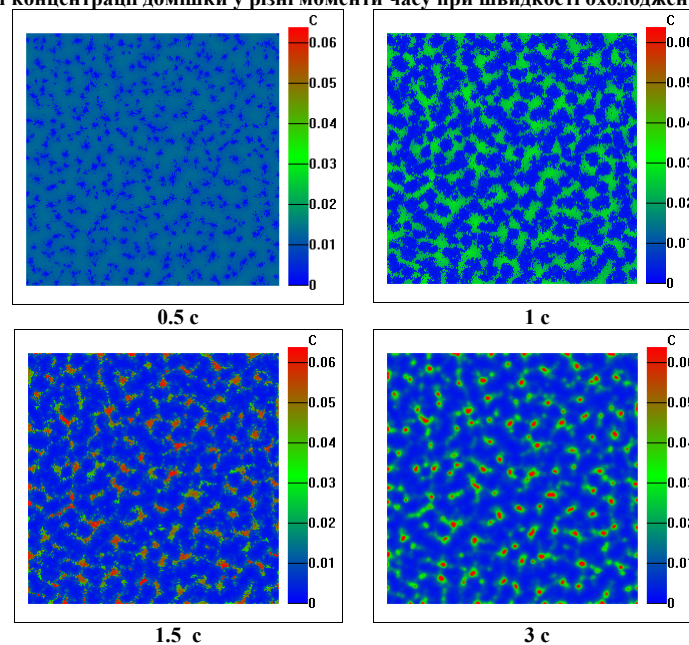


Рис. 8. Розподіл концентрації домішки у різні моменти часу при швидкості охолодження розплаву 10 К/с

**Висновки.** В даній статті детально викладена методика моделювання явища сегрегації домішки в кристалічних матеріалах за допомогою безперервних клітинних автоматів.

У результаті проведення ряду обчислювальних експериментів була підтверджена доцільність застосування запропонованої моделі.

У роботі представлені результати розрахунків відносної концентрації домішки і розподілу температури уздовж зразка.

Був використаний відомий критерій появи концентраційного переохолодження для порівняльного аналізу адекватності отриманих результатів. Ним є критична швидкість кристалізації (10), яка залежить від градієнта температур на міжфазній границі і від початкової відносної концентрації домішки. Зміна цих параметрів веде до зміни критичної швидкості і тим самим дає можливість уникнути на практиці такого небажаного явища, як пористий ріст кристала.

Запропонована модель, крім фіксації моменту переходу до концентраційного переохолодження, дозволяє також визначати характер пористого росту.

В подальших планах наших наукових досліджень - урахування орієнтації кристалографічних площин, анізотропія росту а також урахування можливих потоків рідкої фази як примусового, так і конвективного характеру. Урахування нових параметрів призведе до збільшення кількості площин КА поля (рис. 2) і розширенню функції взаємодії (3).



## Література

1. J. von Neumann, Theory of Self-reproducing Automata, edited by A. Burks, Univ. of Illinois Press, 1966.
2. Li W., N. H. Packard, C. Langton, Transition Phenomena in Cellular Automata Rule Space Physica D, 45, 1990, pp. 77–94.
3. Wolfram S., A New Kind of Science, Champaign, IL: Wolfram Media, 2002.
4. Chate H. and Manneville P., Criticality in cellular automata, Physica D, 1990, 45, pp. 122–135.
5. Gutowitz H., A Hierarchical Classification of Cellular Automata, Physica D, 45, 1990, pp. 136–156.
6. McIntosh H., Wolfram's class IV automata and a good Life, Physica D, 45, 1990, pp. 105–121.
7. Zhikharevich V.V., Shumulyak L.M., Use of continuous cellular automata for simulation of thermal conductivity in systems with first order phase transition, International Journal of Computing 12 (2), 2013, pp. 142–150.
8. Ежовский Е.К. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов : уч. пособие / Ежовский Е.К., Денисова О.В. – СПб : СЗТУ, 2005.
9. Burton J.A., Prim R.C., Slichter W.P., The Distribution of Solute in Crystals Growth from the Melt. Part I. Theoretical, J.Chem. Phys. 21 (11), 1953, pp. 1987–1991.
10. Жихаревич В.В. Построение и исследование непрерывной клеточной автомодельной модели процессов теплопроводности с фазовыми переходами первого порядка / В.В. Жихаревич, Л.М. Шумиляк, Л.Т. Струтинская, С.Э. Остапов // Компьютерные исследования и моделирование. – 2013. – 5 (2). – С. 141–15211.
11. Струтинская Л.С. Компьютерное моделирование условий формирования фронта плоской кристаллизации при выращивании термоэлектрического материала / Л.С. Струтинская, В.В. Жихаревич // Физика и химия твердых тел. – 2012. – 13 (4). – С. 1041–1046.
12. Жихаревич В.В. Аппроксимация решения нестационарного уравнения теплопроводности методом вероятностных непрерывных асинхронных клеточных автоматов для одномерного случая / В.В. Жихаревич, Л.М. Шумиляк // Компьютерные исследования и моделирование. – 2012. – 4 (2). – С. 293–301.
13. Tiller W.A., Rutter J.W., Jackson K A., Chalmers B., The redistribution of solute atoms during the solidification of metals, Acta Met. 8 (4), 1953, 428 p.
14. Лякишева Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Лякишева Н. П. – Машиностроение, 2000.

## References

1. J. von Neumann, Theory of Self-reproducing Automata, edited by A. Burks, Univ. of Illinois Press, 1966.
2. Li W., N. H. Packard, C. Langton, Transition Phenomena in Cellular Automata Rule Space Physica D, 45, 1990, pp. 77-94.
3. Wolfram S., A New Kind of Science, Champaign, IL: Wolfram Media, 2002.
4. Chate H. and Manneville P., Criticality in cellular automata, Physica D, 1990, 45, pp. 122-135.
5. Gutowitz H., A Hierarchical Classification of Cellular Automata, Physica D, 45, 1990, pp. 136-156.
6. McIntosh H., Wolfram's class IV automata and a good Life, Physica D, 45, 1990, pp. 105-121.
7. Zhikharevich V.V., Shumulyak L.M., Use of continuous cellular automata for simulation of thermal conductivity in systems with first order phase transition, International Journal of Computing 12 (2), 2013, pp. 142-150.
8. Ezhovskij E.K., Denisova O.V., Fiziko-himicheskie osnovy tehnologii poluprovodnikovyh materialov: Uch. posobie. SPb. : SZTU, 2005.
9. Burton J.A., Prim R.C., Slichter W.P., The Distribution of Solute in Crystals Growth from the Melt. Part I. Theoretical, J.Chem. Phys. 21 (11), 1953, pp.1987-1991.
10. Zhikharevich V.V., Shumiljak L.M., Strutinskaja L.T., Ostapov S.Je., Postroenie i issledovanie nepreryvnoj kletочноj avtomodel'noj modeli processov teploprovodnosti s fazovymi perehodami pervogo porjadka, Komp'juternye issledovanija i modelirovanie 5 (2), 2013, s. 141-15211.
11. Strutinskaja L.S., Zhikharevich V.V., Komp'juternoje modelirovanie uslovij formirovanija fronta ploskoj kristallizacii pri vyrashhivanii termojelektricheskogo materiala, Fizika i himija tverdyh tel 13 (4), 2012, s.1041-1046.
12. Zhikharevich V.V., Shumiljak L.M., Approksimacija reshenija nestacionarnogo uravnenija teploprovodnosti metodom verojatnostnyh nepreryvnyh asinhronnyh kletочnyh avtomatov dlja odnomernogo sluchaja, Komp'juternye issledovanija i modelirovanie, 2012, 4 (2), s. 293-301.
13. Tiller W.A., Rutter J.W., Jackson K A., Chalmers B., The redistribution of solute atoms during the solidification of metals, Acta Met. 8 (4), 1953, 428 p.
14. Ljakisheva N. P., Diagrammy sostojanija dvojnnyh metallicheskih sistem, Mashinostroenie, 1996-2000.

Рецензія/Peer review : 08.11.2017 р. Надрукована/Printed :03.02.2018 р.

Рецензент: стаття рецензована редакційною колегією