

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018. Т. 21, № 1. С. 26–34.  
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-26-34

УДК 621.315.592:539.52

## Моделирование процессов массообмена при выращивании кристаллов KDP из раствора

© 2018 г. Н. А. Вerezуб<sup>1</sup>, В. Л. Маноменова<sup>2</sup>, А. И. Простомолотов<sup>1,§</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН,  
просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526, Россия*

<sup>2</sup> *Институт кристаллографии, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,  
Ленинский просп., д. 59, Москва, 119333, Россия*

**Аннотация.** Определение условий высокоскоростного выращивания монокристаллов надлежащего качества является приоритетным направлением для промышленного производства кристаллических материалов. Кристаллы дигидрофосфата калия (KDP) — это важные оптические материалы, которые выращивают из водного раствора. Поэтому увеличение скорости выращивания и качества монокристалла имеет важное прикладное значение.

Выполнено математическое моделирование гидродинамических и массообменных процессов при выращивании KDP кристаллов. Течение и массоперенос исследованы в рамках моделирования сплошной среды, которая рассмотрена как водный раствор специальной соли — дигидрофосфата калия. Эта соль растворяется в воде до уровня насыщения при высокой температуре. Затем такой пересыщенный раствор используют для выращивания кристаллов при более низких температурах в кристаллизаторах непроточного и проточного типов. Математическая модель рассмотрена в сопряженной постановке с учетом массообмена в системе «раствор—кристалл». Определены локальные особенности гидродинамики и массообмена в растворе вблизи поверхности растущего кристалла, которые могут влиять на локальную (для конкретного места и направления) скорость роста кристалла и образование дефектов. Обсуждены требования к кристаллизаторам, обеспечивающим «нужную» гидродинамику в растворе. Для апробации математической модели рассмотрена задача о кристаллизации длинной обтекаемой горизонтальной пластины, имитирующей растущую грань кристалла. Скорость осаждения соли оценивали по предложенной математической модели, которая сопрягает расчет течения раствора по уравнениям Навье—Стокса для несжимаемой жидкости с термодинамическим условием для нормального роста грани в условиях двумерного зарождения. Рассмотрены особенности течений раствора в различных конструкциях кристаллизаторов. Действие проточных кристаллизаторов проанализировано для различных вариантов втекания раствора (осевое и кольцевое) и вытекания через осевое донное отверстие.

**Ключевые слова:** моделирование, гидродинамика, массообмен, раствор, пересыщение, кристаллизация

### Введение

Из двух возможных механизмов послыонного роста кристаллов (дислокационно–спиральный и

двумерного зарождения) при высоких пересыщениях раствора создаются условия для реализации механизма двумерного зарождения [1]. В этом случае источниками ростовых ступеней являются двумерные зародыши, образующиеся по всей поверхности кристалла. В работе [2] впервые при сверхвысоких пересыщениях 0,55—0,6 были выращены кристаллы KDP с линейными размерами ~10 мм.

Устойчивое воспроизведение такого роста кристалла обуславливает разработку новых устройств и технологических режимов для скоростного роста

**Вerezуб Наталия Анатольевна**<sup>1</sup> — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: verezub@ipmnet.ru; **Маноменова Вера Львовна**<sup>2</sup> — канд. хим. наук, старший научный сотрудник, e-mail: manomenova.vera@mail.ru; **Простомолотов Анатолий Иванович**<sup>1,§</sup> — доктор техн. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: prosto@ipmnet.ru

§ Автор для переписки

кристаллов KDP. Это связано с постановкой и решением малоизученных или существенно новых задач гидродинамики и массообмена в водных растворах, характеризующихся трехмерностью контейнера и каналов подачи и слива раствора, сложной геометрией кристалла и его положением в объеме раствора, наличием вращающихся или вибрирующих устройств для интенсификации перемешивания [3—5] и т. д.

Конвекция в растворе может как увеличить скорость роста, так и усилить морфологическую неустойчивость поверхности роста кристалла, что может ухудшить качество кристаллов. Экспериментально было показано [6], что конвекция может приводить к образованию включений. Однако в других работах замечено, что конвекция приводит к ослаблению процесса образования включений [7] и позволяет увеличить скорость роста без ухудшения качества кристалла [8].

Проведен ряд экспериментальных [9—12] и теоретических [13, 14] исследований с целью выявления влияния конвекции на морфологическую ростовую неустойчивость и образование включений. Показано, что направление течения потока раствора вблизи границы раствор/кристалл в значительной степени влияет на возникновение морфологической ростовой неустойчивости. Если поток направлен против движения ступеней роста, то морфологическая ростовая устойчивость сохраняется. Напротив, течение раствора по направлению движения ступеней приводит к морфологической неустойчивости.

В работе [15] показано, что морфологическая устойчивость может быть значительно усилена за счет создания реверсивного течения. Однако способ создания реверсивного течения традиционным способом с помощью реверсивно вращающегося кристалла не охватывает реверсивным течением всю его поверхность. Поэтому большие участки поверхности кристалла являются морфологически неустойчивыми, и остается проблема образования включений. Распределение пересыщения ростовой поверхности зависит от направления и скорости течения раствора. Эта величина играет значительную роль в возникновении и развитии морфологической неустойчивости, а также в образовании включений.

В работе [16] показано, что скорость вращения кристалла влияет на распределение пересыщения поверхности и значение «ступенчатого изгиба» и, как следствие, определяет морфологическую устойчивость ростовой поверхности и образование включений. Изменение характеристик течения вблизи поверхности кристалла путем регулирования его ориентации может устранить области низких пересыщений на поверхности кристалла и ограничить образование включений [17]. Сделано предположение, что существует взаимосвязь между распреде-

лением пересыщения поверхности и образованием включений. Поэтому расположение области с низкой степенью пересыщения соответствует области наличия включений в экспериментах.

Течение и массоперенос в растворных системах определяют пересыщение на кристаллической поверхности. Однако экспериментально оценить распределение поверхностного насыщения затруднительно. Поэтому важно численное моделирование течения и массопереноса при росте кристаллов из раствора. Так, в работе [18] исследованы трехмерные, зависящие от времени, течения при росте кристаллов KDP; показано существенное их влияние на рост кристаллов. В работе [19] проведено двухмерное моделирование совместного действия вынужденной и естественной конвекции при росте KDP кристаллов, которое показало, что для подавления естественной конвекции требуется значительная интенсивность вынужденного течения в кристаллизационной камере.

В работе [20] выполнены трехмерные, зависящие от времени расчеты турбулентного течения применительно к условиям высокоскоростного выращивания кристаллов KDP. Результаты расчетов показали, что динамика течения и распределение пересыщения сильно зависят от размеров кристалла, скорости роста и скорости вращения кристалла. В работе [21] была предложена «самоогласованная» модель роста кристаллов KDP, в которой учитывали как объемную диффузию, так и реакцию на ростовой поверхности кристалла для определения толщины диффузионного слоя вокруг кристалла.

Математическую модель процесса роста кристалла необходимо рассматривать в сопряженной постановке с учетом массообмена в системе «раствор—кристалл». Необходимо выявлять локальные особенности гидродинамики и массообмена в растворе вблизи поверхности растущего кристалла, которые могут влиять на локальную (для конкретного места и направления) скорость роста кристалла и образование дефектов. К сожалению, сейчас количество и разнообразие различных устройств, обеспечивающих «нужную» гидродинамику в растворе, значительно превышает число исследований, посвященных анализу особенностей гидродинамики и массообмена в таких устройствах.

Ниже предложена математическая модель течения и массопереноса для описания процесса кристаллизации соли из раствора, ее апробация рассмотрена для задачи о кристаллизации обтекаемой горизонтальной пластины. С помощью расчетных моделей дан анализ гидродинамики раствора в кристаллизаторах, предназначенных для выращивания кристаллов KDP. Выявлены особенности гидродинамики и массообмена на поверхности кристалла с учетом технологических условий [2] и критериев

обеспечения двумерного зарождения [1]. Для математического моделирования применяли программные средства [22].

### Математическая модель течения и массопереноса при росте кристалла из раствора

Течение и массоперенос исследуют в рамках моделирования сплошной среды, которую рассматривают как водный раствор специальной соли — дигидрофосфата калия. Эту соль растворяют в воде до уровня насыщения при высокой температуре. Затем такой пересыщенный раствор используют для выращивания кристаллов при более низких температурах в кристаллизаторах непроточного и проточного типов.

В непроточных кристаллизаторах насыщенный солью раствор охлаждают, создавая условия осаждения (кристаллизации) соли на затравочный кристалл, а в проточных кристаллизаторах раствор непрерывно прокачивают при заданной температуре и соответствующем уровне пересыщения. Один из вариантов проточного осесимметричного кристаллизатора показан на рис. 1. Он характеризуется осевым втеканием и вытеканием раствора в направлениях, показанных стрелками.

Рабочую температура раствора KDP в кристаллизаторе поддерживали при 32 °С, а насыще-

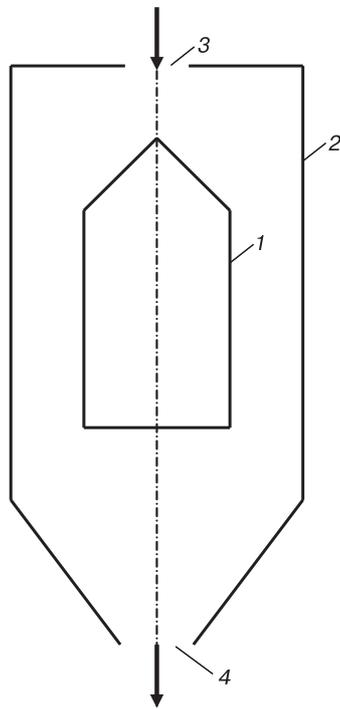


Рис. 1. Схема кристаллизатора с осевым втеканием и вытеканием раствора:

1 — растущий кристалл; 2 — корпус кристаллизатора; 3, 4 — отверстия для втекания и вытекания раствора в направлениях, показанных стрелками

Fig. 1. Scheme of the mold with axial flow in and out of the solution: (1) growing crystal; (2) mold crystallizer; (3), (4) holes for inflow and outflow of the solution in the directions shown by arrows

ния раствора солью достигали при более высокой температуре (69 °С) до концентрации  $C_0 = 1,59503 \times 10^{21}$  молекул в 1 см<sup>3</sup> раствора. Зная, что при рабочей температуре  $T = 32$  °С равновесная концентрация соли составляет  $C_e = 9,98578 \cdot 10^{20}$  молекул в 1 см<sup>3</sup> раствора, можно оценить пересыщение раствора солью при  $T = 32$  °С по следующей формуле:

$$\sigma = \ln\left(\frac{C_0}{C_e}\right), \quad (1)$$

в рассмотренном выше случае  $\sigma = 0,47$ .

С точки зрения массообмена в кристаллизаторе происходит объемное выпадение в осадок или осаждение соли на твердые поверхности. Наличие в растворе кристаллических зародышей обуславливает их объемное разраствивание по термодинамическим законам, которые можно рассматривать в сопряжении с моделью текучей сплошной среды.

Для определения вектора скорости  $\mathbf{V} = (V_x, V_y)$  и давления  $P$  в растворе решаются уравнения Навье—Стокса и неразрывности, которые в векторном виде можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V}\nabla)\mathbf{V} = -\frac{1}{\rho}\nabla P + \nu\Delta\mathbf{V}, \quad \text{div}\mathbf{V} = 0. \quad (2)$$

Также совместно с уравнением (2) решается уравнение конвективного переноса в растворе для соли:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\mathbf{V}\nabla)C = D\Delta C. \quad (3)$$

Концентрация соли в растворе  $C$  нормирована на значение концентрации втекающего раствора  $C_0$ , и далее она рассматривается в безразмерной форме. Здесь  $t$  — время;  $\rho$  — плотность;  $\nu$  — кинематическая вязкость раствора;  $D$  — коэффициент диффузии соли.

На границе втекания раствора задаются условия на скорость втекания и концентрацию соли во втекающем растворе:  $V = V_0$ ,  $C = 1$ . Полагают, что на границе вытекания градиент скорости и концентрации по нормали к этой границе отсутствует. На стенках кристаллизатора задается условие «прилипания» и отсутствие солевого потока.

На поверхности кристалла (фронте кристаллизации) задается условие «прилипания» на скорость течения раствора и условие «массового потока» соли к поверхности кристалла со скоростью  $R$  и учетом пересыщения раствора солью  $\sigma$ :

$$V = 0, \quad DVC = RC(k_0 - 1). \quad (4)$$

Здесь в балансе солевых потоков на фронте кристаллизации учитывается диффузионный поток соли в растворе с коэффициентом диффузии соли  $D$  и конвективные потоки по нормали к по-

верхности — приток соли из раствора и ее отток в кристалл со скоростью по нормали к поверхности  $R$ . В граничном условии для концентрации соли (4) используется параметр  $k_0$ , который задается для поверхности «раствор—кристалл» отношением концентрации  $C_S$  отвердевающей (уходящей в кристалл) соли к концентрации  $C = C_L$  притекающей соли к поверхности кристалла из объема жидкости:  $k_0 = C_S/C$ . Заметим, что аналогичная форма записи используется в задачах кристаллизации из расплава, но с другим для  $k_0$  смыслом: равновесного коэффициента распределения примеси в системе «кристалл—расплав» [23].

В обоих случаях  $k_0$  является неким феноменологическим параметром, который в макромоделе конвективного массообмена количественно характеризует потоки примеси (соли) при кристаллизации (из расплава или раствора). Однако, если для кристаллизации из расплава параметр  $k_0$  широко применяется в технологической практике и экспериментально измерен для большого числа материалов и примесей, то для кристаллизации из раствора отсутствуют апробированные подходы к его заданию.

Ниже задание этого параметра было апробировано в виде отношения равновесной концентрации  $C_e$  к концентрации раствора на границе концентрационного пограничного слоя  $C_\delta$ , которая для данной геометрии обтекания равна концентрации втекающего раствора  $C_0$ , т. е.  $k_0 = C_e/C_0$ . Это, с учетом формулы (1), аналогично эквивалентной записи  $k_0 = e^{-\sigma}$ , причем  $k_0 \leq 1$ .

Можно заметить, что в предельном случае, когда пересыщение раствора солью отсутствует (при  $\sigma \rightarrow 0$ ), массообмен раствора с поверхностью кристалла не происходит. Предварительные расчеты были сделаны для оценки применимости формулы (4), когда значение пересыщения было слишком большим (при  $\sigma \rightarrow 0,75$ ). При малой скорости втекания (5 см/с) осаждение соли происходило интенсивно только вблизи границы втекания раствора, из-за чего концентрация раствора быстро становилась меньше равновесной, что означало отсутствие кристаллизации далее по течению.

Параметр  $R$ , означающий в теории массообмена скорость осаждения соли на некоторую поверхность, в данном случае играет ключевую роль в сопряжении макромоделе обтекания кристалла с микромоделю, описывающей процесс роста кристалла. Параметр  $R$  задается в виде термодинамического соотношения, в котором учитывается уровень насыщения раствора солью  $\sigma$  при заданной температуре  $T$  и параметры, соответствующие росту конкретной грани кристалла:  $\beta$  — кинетический коэффициент ступени;  $w$  — объем частицы молекулы в кристалле;  $h$  — высота элементарной ступени;  $\alpha$  — удельная поверхностная энергия ступени;  $k$  — константа

Больцмана. Это соотношение можно записать в виде следующей формулы [2]:

$$R = \beta \sigma^{\frac{5}{6}} \exp\left(-\frac{\pi w \alpha^2 h}{3k^2 T^2 \sigma}\right). \quad (5)$$

В такой постановке специфика материала учитывается в значении равновесной концентрации  $C_e$  для параметра  $k_0$  и в параметрах для  $R$ , входящих в формулу (5), которые приведены ниже:

Параметры	Значение
$w$ .....	$9,68 \cdot 10^{-23}$ см <sup>3</sup>
$k$ .....	$1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К
$\beta$ (32 °С).....	$0,00955$ см/с
$\alpha$ (для грани (100)).....	$19,5$ эрг/см <sup>2</sup>
$h$ (на грани (100)).....	$7 \cdot 10^{-8}$ см
$D$ (32 °С).....	$7,5 \cdot 10^{-6}$ см <sup>2</sup> /с
$\eta = \nu \times \rho$ (32 °С).....	$1,5 \cdot 10^{-2}$ Пз

Аналогично работам [18, 20, 24] скорость кристаллизации  $R$  задается постоянной величиной для заданных параметров (см. выше) и величины пересыщения  $\sigma = \ln(C_0/C_e)$ , а процесс массообмена учитывается в граничном условии (4). Такая модель полезна для оценки влияния гидродинамических параметров на процессы массообмена на поверхности кристалла, ее применение рассмотрим на упрощенном примере ниже.

#### Апробация модели массообмена для кристаллизации на обтекаемой горизонтальной пластине

Полагаем, что создание однородного на поверхности кристаллизации массового потока соли из раствора к кристаллу является необходимым условием для роста кристалла KDP по двумерному механизму зародышеобразования [2]. Такое безвихревое течение имеет место в гидродинамической задаче о плоскопараллельном обтекании длинной пластины (~10 см), которая для случая бесконечной пластины имеет аналитическое решение [25]. Поэтому задача была выбрана в качестве тестовой для апробации описанной выше математической модели.

Задача решается численно в двумерной — длинной по  $x$  и узкой по  $y$  области:  $0 \leq x \leq 10$  см,  $0 \leq y \leq 0,5$  см. Поток жидкости втекает параллельно пластине в область через сечение  $x = 0$  со скоростью  $V_x$ . Торможение потока на пластине вызывает изменение профиля скорости по мере удаления от сечения втекания, что заметно по утолщению гидродинамического пограничного слоя на картине изолиний скорости  $V_x$  (рис. 2).

Торможение течения вдоль пластины вызывает вертикальную неоднородность потока соли к поверхности пластины, которая увеличивается по

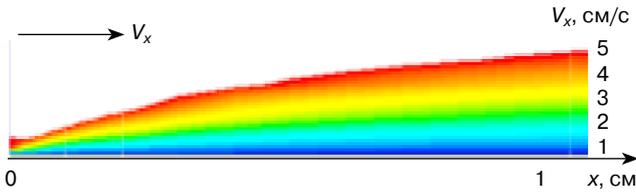


Рис. 2. Гидродинамический пограничный слой, возникающий при обтекании горизонтальной пластины со скоростью  $V_{x0} = 5$  см/с: изолинии скорости и шкала значений  $V_x$  по вертикали для начального участка пластины  $x \leq 1$  см

Fig. 2. Hydrodynamic boundary layer that occurs when a horizontal plate flows around a velocity  $V_{x0} = 5$  cm/s: velocity isolines and the scale of  $V_x$  values vertically for the initial portion of the plate  $x \leq 1$  cm

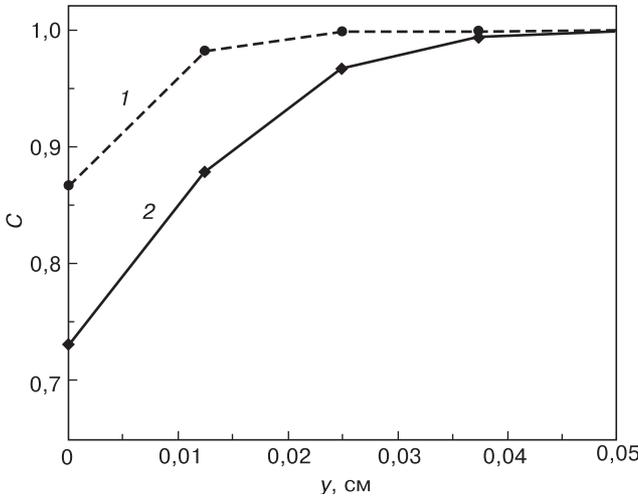


Рис. 3. Вертикальное распределение концентрации соли  $C(y)$  для пересыщения  $\sigma = 0,47$ : 1 —  $x = 1$  см; 2 —  $x = 9$  см

Fig. 3. Vertical distribution of salt concentration  $C(y)$  for supersaturation  $\sigma = 0,47$ : (1)  $x = 1$  cm; (2)  $x = 9$  cm

мере удаления от сечения втекания. Это можно заметить из сравнения вертикальных профилей концентрации  $C(y)$ , приведенных на рис. 3, для начала ( $x = 1$  см) и конца пластины ( $x = 9$  см). Их сравнение показывает, что при пересыщении  $\sigma = 0,47$  концентрация соли  $C$  на поверхности пластины снижается с 0,87 до 0,73. Результатом такого обеднения раствора должно быть замедление роста грани по мере удаления от сечения втекания раствора. Рассчитанные профили соответствуют аналитическим оценкам толщины диффузионного слоя  $\delta = 500$  мк при скорости втекания  $V_{x0} = 5$  см/с [25].

Вопрос о применимости предложенной модели массообмена исследовали путем анализа результатов параметрического моделирования, которые были получены при различных значениях пересыщения  $\sigma = 0,1+0,7$  и двух скоростях  $V_{x0} = 5$  и 30 см/с (рис. 4), а также при разных скоростях  $V_{x0} = 5+30$  см/с и одном уровне пересыщения  $\sigma = 0,47$  (рис. 5). На рис. 4 уровень равновесной концентрации  $C_e = 0,626$  (в безразмерной записи) при  $T = 32$  °С показан точечной линией.

Анализ рис. 4 показал, что при малых пересыщениях ( $\sigma = 0,1+0,3$ ) концентрация соли меня-

ется слабо вдоль пластины ( $C_{x=9\text{см}} = 1+0,95$ ), но при больших пересыщениях ( $\sigma = 0,4+0,7$ ) наблюдается значительное снижение концентрации к концу пластины. В постановке эксперимента, упомянутого выше, рабочее пересыщение составляло  $\sigma = 0,47$ , что соответствовало  $C_{x=9\text{см}} = 0,73$  или в размерном виде —  $11,64372 \cdot 10^{20}$  молекул в 1 см<sup>3</sup> раствора, что превышает равновесное значение  $C_e = 9,98578 \cdot 10^{20}$  при  $T = 32$  °С. Поэтому в таких условиях возможен рост длинной грани. Однако для больших пересыщений недостаточно высокая скорость втекающего потока ( $V_{x0} = 5$  см/с) приводит к существенному понижению концентрации на конце пластины до значений ниже равновесного значения (см. рис. 4), что

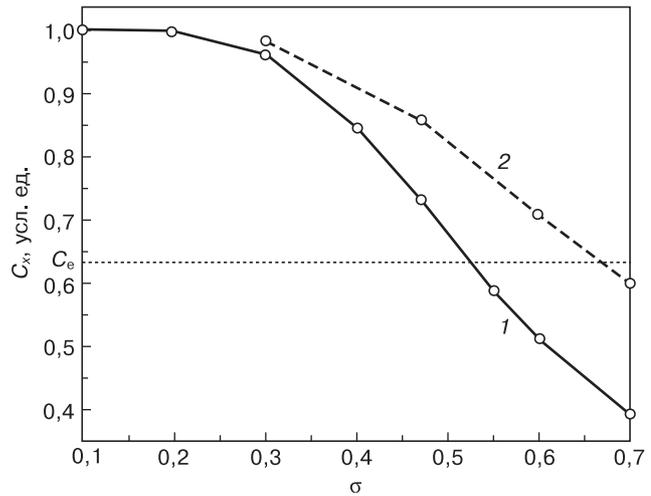


Рис. 4. Зависимости концентрации соли  $C_x$  на конце пластины ( $x = 9$  см) от пересыщения  $\sigma$  при двух скоростях втекания  $V_{x0}$ , см/с: 1 — 5; 2 — 30

Fig. 4. Dependences of salt concentration  $C_x$  at the end of the plate ( $x = 9$  cm) on supersaturation  $\sigma$  at two speeds of inflow  $V_{x0}$ , cm/s: (1) 5; (2) 30

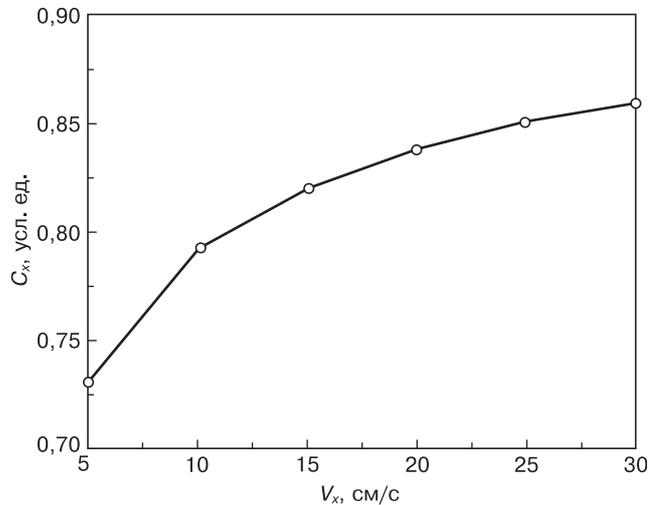


Рис. 5. Зависимости концентрации соли  $C_x$  на конце пластины ( $x = 9$  см) от скорости втекающего потока  $V_{x0}$  при  $\sigma = 0,47$

Fig. 5. Dependence of salt concentration  $C_x$  at the end of the plate ( $x = 9$  cm) on the flow velocity  $V_{x0}$  at  $\sigma = 0,47$

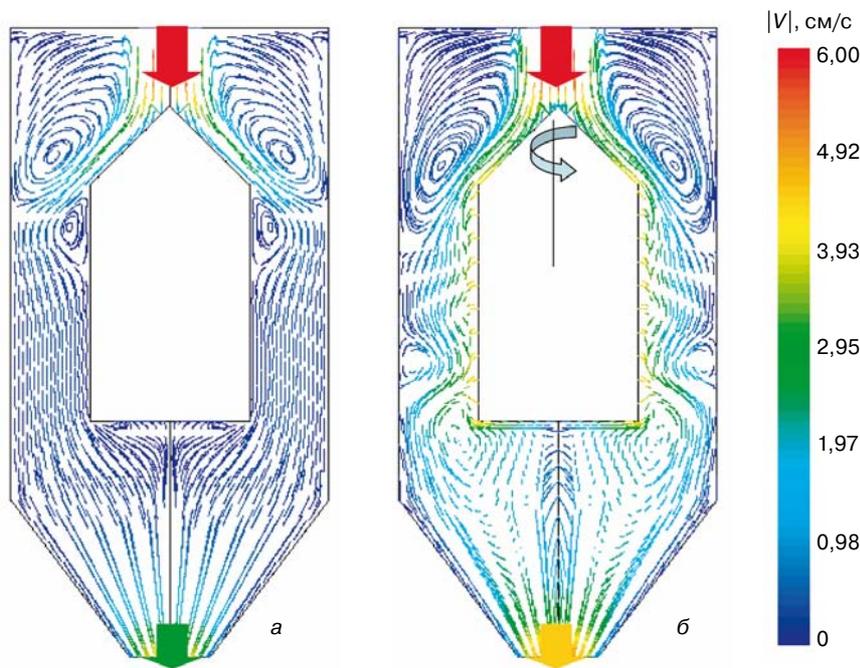


Рис. 6. Осевое втекание раствора в кристаллизатор со скоростью 6 см/с: а — течение раствора без вращения кристалла; б — при вращении кристалла с угловой скоростью 1 рад/с

Fig. 6. Axial injection of the solution into the mold at a speed of 6 cm/s: (a) solution flow without rotation of the crystal; (б) during the rotation of the crystal with an angular velocity of 1 rad/s

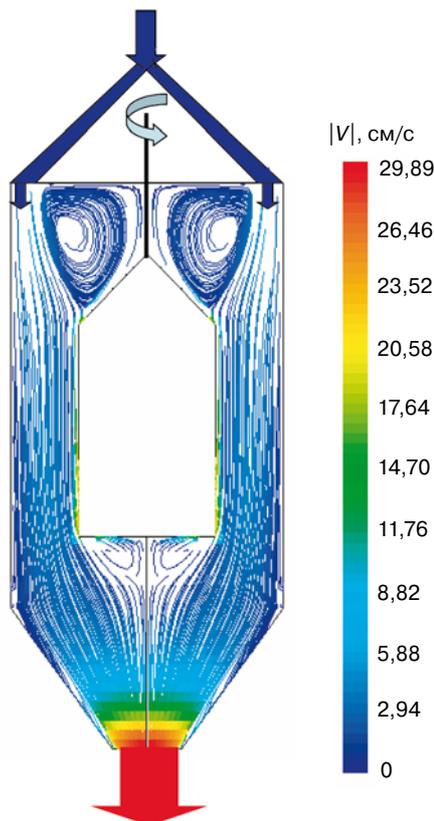


Рис. 7. Кольцевое втекание раствора в кристаллизатор со скоростью 6 см/с при вращении кристалла с угловой скоростью 5 рад/с

Fig. 7. Annular inflow of solution into the crystallizer at a speed of 6 cm/s while rotating the crystal with an angular velocity of 5 rad/s

свидетельствует о невозможности роста такой длинной грани в этих условиях.

Возможным выходом из этой ситуации может быть увеличение скорости втекания раствора  $V_{x0}$ , что следует из анализа графиков на рис. 5. Увеличение  $V_{x0}$  от 5 до 30 см/с существенно выравнивает распределение концентрации вдоль длины пластины и значительно повышает ее значение на конце пластины.

Таким образом, даже при безвихревом обтекании достаточно удлиненной грани требуется согласованная оптимизация значения насыщения и скорости втекания раствора.

### Особенности течения в кристаллизаторах с осевым и кольцевым втеканием раствора

Рассмотрены случаи осевого и кольцевого втекания раствора, для которых кристалл имел цилиндрическую форму со следующими размерами: высота конической части составляла 5 см, цилиндрической части — 15 см, диаметр — 10 см. Для таких кристаллизаторов реализуются осесимметричные течения.

При осевом втекании раствора и покоящемся кристалле образуется боковой вихрь, омывающий конусную часть кристалла, и вихрь меньших размеров на стыке конусной и цилиндрической частей кристалла (рис. 6, а).

Причиной возникновения этого малого вихря, а также вихря под дном кристалла, является наличие уступов в форме кристалла. Эти вихри создают застойные зоны течения, в которых условия конвективного массообмена раствора с поверхностью кристалла отличны от условий на остальной его поверхности.

Вращение кристалла приводит к типу течения, известному в гидродинамике как течение между цилиндрами, характеризующееся образованием цепочки вихрей вдоль цилиндрической поверхности кристалла, что влияет на однородность массообмена поверхности кристалла и раствора (рис. 6, б).

В случае кольцевого втекания раствора вдоль боковой поверхности кристалла происходит безвихревое течение раствора (рис. 7), т. е. боковая поверхность кристалла обтекается равномерно. Непосредственно под дном образуются вихри из-за вращения кристалла, что способствует равномерности обтекания его дна. Этот вариант наиболее полно

соответствует плоскопараллельному течению вдоль пластины и его реализация могла бы обеспечить требуемую равномерность массового потока соли в кристалл.

### Заключение

Показано, что необходимым условием для роста кристалла KDP по двумерному механизму зародышеобразования является обеспечение безвихревого обтекания поверхности кристалла, которое создает однородный на поверхности кристаллизации массовый поток соли из раствора к кристаллу.

Скорость осаждения соли оценена по предложенной математической модели, которая сопрягает расчет течения раствора по уравнениям Навье—Стокса для несжимаемой жидкости с термодинамическим условием для нормального роста грани в условиях двумерного зарождения.

Применение такого сопряжения к задаче плоскопараллельного обтекания пластины показало его удовлетворительное соответствие как теоретическим оценкам [25], так и экспериментальным значениям скорости роста кристалла, выращенного по механизму двумерного зарождения [2]. Однако даже при безвихревом обтекании достаточно удлиненной грани требуется согласованная оптимизация величины насыщения и скорости втекания раствора.

Действие проточных кристаллизаторов проанализировано для различных вариантов втекания раствора (осевого и кольцевого) и вытекания через осевое донное отверстие. Можно сказать, что кольцевое втекание способно обеспечить безвихревое обтекание поверхности кристалла. При кольцевом втекании плоскопараллельное обтекание боковой поверхности кристалла создает однородный солевой поток к его поверхности. В случае осевого втекания в растворе возникают вихревые течения, что не позволяет рассматривать его приемлемым для создания условий роста по механизму двумерного зародышеобразования.

По сравнению с плоскопараллельным обтеканием горизонтальной пластины, течения в реальных кристаллизаторах являются существенно более сложными. Для таких задач анализ массообмена, учитывающий сложную пространственную структуру течения раствора, также возможен по предложенной сопряженной математической модели, хотя соответствующие расчеты и анализ их результатов потребуют значительно больших трудозатрат.

### Библиографический список

1. Волошин А. Э., Рашкович Л. Н., Руднева Е. Б., Маноменова В. Л. Выращиваем кристаллы // Природа. 2014. № 10. С. 62—72. URL: [http://prioda.ras.ru/pdf/2014-10.pdf](http://priroda.ras.ru/pdf/2014-10.pdf)
2. Voloshin A. E., Baskakova S. S., Rudneva E. B. Study of the defect formation in KDP crystals grown under extremely high supersaturation // J. Cryst. Growth. 2017. V. 457. P. 337—342. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.03.035

3. Cooper J. F. Rapid growth of KDP crystals // Energy and Technology Rev. 1985. P. 12—15. URL: [https://lasers.llnl.gov/multimedia/publications/pdfs/etr/1985\\_08.pdf](https://lasers.llnl.gov/multimedia/publications/pdfs/etr/1985_08.pdf)
4. Воронцов Д. А., Ким Е. Л. Рост кристаллов дигидрофосфата калия: морфология поверхности и технология выращивания: электронное учебно-методическое пособие. Н. Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. 41 с. URL: [http://www.unn.ru/pages/e-library/methodmaterial/files/KDP\\_crystal\\_growth.pdf](http://www.unn.ru/pages/e-library/methodmaterial/files/KDP_crystal_growth.pdf)
5. Verma S., Muralidhar K. Imaging convection, concentration and surface micromorphology during crystal growth from solution using optical diagnostics // Recent Res. Devel. Crystal Growth. 2009. V. 5. P. 141—314. URL: [http://nptel.ac.in/courses/112104039/sup\\_5/article2.pdf](http://nptel.ac.in/courses/112104039/sup_5/article2.pdf)
6. Mischgofsky F. H. Face stability and growth rate variations of the layer perovskite  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  // J. Cryst. Growth. 1978. V. 44, Iss. 2. P. 223—234. DOI: 10.1016/0022-0248(78)90196-3
7. Scheel H. J., Elwell D. Stability and stirring in crystal growth from high-temperature solutions // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120, N 6. P. 818—824. DOI: 10.1149/1.2403569
8. Dinakaran S., Verma S., Das S. J., Kar S., Bartwal K. S. Influence of forced convection on unidirectional growth of crystals // Phys. B: Condensed Matter. 2010. V. 405, N 18. P. 3919—3923. DOI: 10.1016/j.physb.2010.06.028
9. Booth N. A., Chernov A. A., Vekilov P. G. Characteristic lengthscales of step bunching in KDP crystal growth: in situ differential phase-shifting interferometry study // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237—239. P. 1818—1824. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)02101-7
10. Chernov A. A. Step bunching and solution flow // J. Optoelectronics and Advanced Materials. 2003. V. 5, N 3. P. 575—587. URL: [https://joam.inoe.ro/rohiva/pdf5\\_3/Chernov.pdf](https://joam.inoe.ro/rohiva/pdf5_3/Chernov.pdf)
11. Vekilov P. G., Alexander J. I. D., Rosenberger F. Nonlinear response of layer growth dynamics in the mixed kinetics-bulk-transport regime // Phys. Rev. E. 1996. V. 54, Iss. 6. P. 6650—6660. DOI: 10.1103/PhysRevE.54.6650
12. Smolsky I. L., Zaitseva N. P., Rudneva E. B., Bogatyreva S. V. Formation of «hair» inclusions in rapidly grown potassium dihydrogen phosphate crystals // J. Cryst. Growth. 1996. V. 166, Iss. 1—4. P. 228—233. DOI: 10.1016/0022-0248(96)00080-2
13. Coriell S. R., Murray B. T., Chernov A. A., McFadden G. B. Step bunching on a vicinal face of a crystal growing in a flowing solution // J. Cryst. Growth. 1996. V. 169, Iss. 4. P. 773—785. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)00470-8
14. Coriell S. R., Murray B. T., Chernov A. A., McFadden G. B. The effect of a shear flow on the morphological stability of a vicinal face: Growth from a supersaturated solution // Advances in Space Research. 1998. V. 22, N 8. P. 1153—1158. DOI: 10.1016/S0273-1177(98)00158-6
15. Potapenko S. Yu. Formation of solution inclusions in crystal under effect of solution flow // J. Cryst. Growth. 1998. V. 186, Iss. 3. P. 446—455. DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00542-3
16. Robey H. F., Potapenko S. Yu. Ex situ microscopic observation of the lateral instability of macrosteps on the surfaces of rapidly grown  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  crystals // J. Cryst. Growth. 2000. V. 213, Iss. 3—4. P. 355—367. DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00025-7
17. Vartak B., Yeckel A., Derby J. J. Time-dependent, three-dimensional flow and mass transport during solution growth of potassium titanyl phosphate // J. Cryst. Growth. 2005. V. 281, Iss. 2—4. P. 391—406. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.04.037
18. Chuan Zhou, Mingwei Li, Zhitao Hu, Huawei Yin, Bangguo Wang, Qidong Cui. Simulation of the flow and mass transfer for KDP crystals undergoing 2D translation during growth // J. Cryst. Growth. 2016. V. 450. P. 103—118. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.05.052
19. Brailovskaya V. A., Zilberberg V. V., Feoktistova L. V. Numerical investigation of natural and forced solutal convection above the surface of a growing crystal // J. Cryst. Growth. 2000. V. 210, Iss. 4. P. 767—771. DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00745-9
20. Robey H. F. Numerical simulation of the hydrodynamics and mass transfer in the large scale, rapid growth of KDP crystals—2: computation of the mass transfer // J. Cryst. Growth. 2003. V. 259, Iss. 4. P. 388—403. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.06.001
21. Liiri M., Enqvist Y., Kallas J., Aittamaa J. CFD modelling of single crystal growth of potassium dihydrogen phosphate (KDP) from binary water solution at 30 °C // J. Cryst. Growth. 2006. V. 286, Iss. 2. P. 413—423. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.09.044

22. Prostomolotov A. I., Ilyasov H. H., Verezub N. A. *Cryst-moNet* remote access code for Czochralski crystal growth modelling // *Science and Technology*. 2013. V. 3, N 2A. P. 18—25. DOI: 10.5923/s.scit.201301.04

23. Полежаев В. И., Бунэ А. В., Верезуб Н. А., Глушко Г. С., Грязнов В. Л., Дубовик К. Г., Никитин С. А., Простомолотов А. И., Федосеев А. И., Черкасов С. Г. Математическое моделирование конвективного теплообмена на основе уравнений Навье—Стокса. М.: Наука, 1987. 270 с.

24. Xiaoding Wang, Mingwei Li, Yachao Cao, Jie Song, Zhitao Hu. 3D numerical simulation for single crystal growth of potassium dihydrogen phosphate in a new solution growth system // *J. Cryst. Growth*. 2011. V. 327, Iss. 1. P. 102—109. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.04.045

25. Voloshin A. E., Prostomolotov A. I., Verezub N. A. On the accuracy of analytical models of impurity segregation during directional melt crystallization and their applicability for quantitative calculations // *J. Cryst. Growth*. 2016. V. 453. P. 188—197. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.08.003

Работа выполнена на вычислительной базе ИПМех РАН (госзадание № АААА–А17–117021310373–3) при поддержке грантов РФФИ: 18–02–00036, 17–08–00078, 16–29–11785.

Статья поступила в редакцию 16 октября 2017 г.

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2018, vol. 21, no. 1, pp. 26—34. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-26-34

## Modeling the mass transfer processes in the growth of KDP crystals from solution

N. A. Verezub<sup>1</sup>, V. L. Manomenova<sup>2</sup>, A. I. Prostomolotov<sup>1,§</sup>

<sup>1</sup> *Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, 101–1 Prospekt Vernadskogo, Moscow 119526, Russia*

<sup>2</sup> *Institute of Crystallography of Federal Research Center «Crystallography and Photonics» of the Russian Academy of Sciences, 59 Leninsky Prospekt, Moscow 119333, Russia*

**Abstract.** Finding the conditions of high-speed single crystal growth with an appropriate quality is a priority for the industrial production of crystalline materials. Crystals of potassium dihydrogen phosphate (KDP) are important optical materials, they are grown from an aqueous solution and an increase in the rate of growth and quality of a single crystal is of great practical importance.

In this paper, mathematical simulation of hydrodynamic and mass transfer processes in growing KDP crystals is performed. The flow and mass transfer are modeled within the framework of continuous medium, which is considered as an aqueous solution of a special salt — potassium dihydrogen phosphate. This salt dissolves in water to a saturation level at a high temperature. Then, such supersaturated solution is used to grow crystals at lower temperatures in non-flowing and flowing crystallizers. The mathematical model is considered in a conjugate formulation with allowance for mass transfer in the «solution—crystal» system. Local features of hydrodynamics and mass transfer in a solution near the surface of a growing crystal are determined, which can affect on the local (for a particular place and direction) crystal growth rate and the formation of defects. The requirements to the crystallizers that provide the «necessary» hydrodynamics in the solution are discussed. Its validation is shown for the flow around a long horizontal plate simulating the growing facet of the crystal. The rate of precipitation of salt was evaluated by the proposed mathematical model, which matches the calculation of solution flow according to the Navier–Stokes equations for an incompressible fluid with a thermodynamic condition for the normal growth of a face under conditions of two-dimensional nucleation. The action of the flowing crystallizers was analyzed for various solution inflows (axial and ring) and its outflow through the axial bottom hole.

**Keywords:** modeling, hydrodynamics, mass transfer, solution, supersaturation, crystallization

### References

1. Voloshin A. E., Rashkovich L. N., Rudneva E. B., Manomenova V. L. We grow crystals. *Priroda*, 2014, no. 10, pp. 62—72. URL: <http://priroda.ras.ru/pdf/2014-10.pdf>

2. Voloshin A. E., Baskakova S. S., Rudneva E. B. Study of the defect formation in KDP crystals grown under extremely high supersaturation. *J. Cryst. Growth*, 2017, vol. 457, pp. 337—342. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.03.035

3. Cooper J. F. Rapid growth of KDP crystals. *Energy and technology review*, 1985, pp. 12—15. URL: [https://lasers.llnl.gov/multimedia/publications/pdfs/etr/1985\\_08.pdf](https://lasers.llnl.gov/multimedia/publications/pdfs/etr/1985_08.pdf)

### Information about authors:

**Nataliya A. Verezub<sup>1</sup>:** Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (verezub@ipmnet.ru); **Vera L. Manomenova<sup>2</sup>:** Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher (manomenova.vera@mail.ru); **Anatoly I. Prostomolotov<sup>1,§</sup>:** Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher (prosto@ipmnet.ru)

§ Corresponding author

4. Vorontsov D. A., Kim E. L. *Rost kristallov digidrofosfata kaliya: morfologiya poverkhnosti i tekhnologiya vyrashchivaniya* [Potassium dihydrogen phosphate crystal growth: surface morphology and growing technology]. Nizhny Novgorod: Nizhegorodskii gosuniversitet, 2012. 41 p. URL: [http://www.unn.ru/pages/e-library/methodmaterial/files/KDP\\_crystal\\_growth.pdf](http://www.unn.ru/pages/e-library/methodmaterial/files/KDP_crystal_growth.pdf)

5. Verma S., Muralidhar K. Imaging convection, concentration and surface micromorphology during crystal growth from solution using optical diagnostics. *Recent Res. Devel. Crystal Growth*, 2009, vol. 5, pp. 141—144. URL: [http://nptel.ac.in/courses/112104039/sup\\_5/article2.pdf](http://nptel.ac.in/courses/112104039/sup_5/article2.pdf)

6. Mischgofsky F. H. Face stability and growth rate variations of the layer perovskite (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>. *J. Cryst. Growth*, 1978, vol. 44, no. 2, pp. 223—234. DOI: 10.1016/0022-0248(78)90196-3

7. Scheel H. J., Elwell D. Stability and stirring in crystal growth from high-temperature solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 1973, vol. 120, no. 6, pp. 818—824. DOI: 10.1149/1.2403569

8. Dinakaran S., Verma S., Das S. J., Kar S., Bartwal K. S. Influence of forced convection on unidirectional growth of crystals. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, vol. 405, no. 18, pp. 3919—3923. DOI: 10.1016/j.physb.2010.06.028

9. Booth N. A., Chernov A. A., Vekilov P. G. Characteristic lengthscales of step bunching in KDP crystal growth: in situ differential phase-shifting interferometry study. *J. Cryst. Growth*, 2002, vol. 237–239, pp. 1818–1824. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)02101-7
10. Chernov A. A. Step bunching and solution flow. *J. Optoelectronics and Advanced Materials*, 2003, vol. 5, no. 3, pp. 575–587. URL: [https://joam.inoe.ro/arihiva/pdf5\\_3/Chernov.pdf](https://joam.inoe.ro/arihiva/pdf5_3/Chernov.pdf)
11. Vekilov P. G., Alexander J. I. D., Rosenberger F. Nonlinear response of layer growth dynamics in the mixed kinetics–bulk–transport regime. *Phys. Rev. E*, 1996, vol. 54, no. 6, pp. 6650–6660. DOI: 10.1103/PhysRevE.54.6650
12. Smolsky I. L., Zaitseva N. P., Rudneva E. B., Bogatyreva S. V. Formation of «hair» inclusions in rapidly grown potassium dihydrogen phosphate crystals. *J. Cryst. Growth*, 1996, vol. 166, no. 1–4, pp. 228–233. DOI: 10.1016/0022-0248(96)00080-2
13. Coriell S. R., Murray B. T., Chernov A. A., McFadden G. B. Step bunching on a vicinal face of a crystal growing in a flowing solution. *J. Cryst. Growth*, 1996, vol. 169, no. 4, pp. 773–785. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)00470-8
14. Coriell S. R., Murray B. T., Chernov A. A., McFadden G. B. The effect of a shear flow on the morphological stability of a vicinal face: Growth from a supersaturated solution. *Advances in Space Research*, 1998, vol. 22, no. 8, pp. 1153–1158. DOI: 10.1016/S0273-1177(98)00158-6
15. Potapenko S. Yu. Formation of solution inclusions in crystal under effect of solution flow. *J. Cryst. Growth*, 1998, vol. 186, no. 3, pp. 446–455. DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00542-3
16. Robey H. F., Potapenko S. Yu. Ex situ microscopic observation of the lateral instability of macrosteps on the surfaces of rapidly grown  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  crystals. *J. Cryst. Growth*, 2000, vol. 213, no. 3–4, pp. 355–367. DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00025-7
17. Vartak B., Yeckel A., Derby J. J. Time-dependent, three-dimensional flow and mass transport during solution growth of potassium titanyl phosphate. *J. Cryst. Growth*, 2005, vol. 281, no. 2–4, pp. 391–406. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.04.037
18. Chuan Zhou, Mingwei Li, Zhitao Hu, Huawei Yin, Bangguo Wang, Qidong Cui. Simulation of the flow and mass transfer for KDP crystals undergoing 2D translation during growth. *J. Cryst. Growth*, 2016, vol. 450, pp. 103–118. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.05.052
19. Brailovskaya V. A., Zilberberg V. V., Feoktistova L. V. Numerical investigation of natural and forced solutal convection above the surface of a growing crystal. *J. Cryst. Growth*, 2000, vol. 210, no. 4, pp. 767–771. DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00745-9
20. Robey H. F. Numerical simulation of the hydrodynamics and mass transfer in the large scale, rapid growth of KDP crystals–2: computation of the mass transfer. *J. Cryst. Growth*, 2003, vol. 259, no. 4, pp. 388–403. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.06.001
21. Liiri M., Enqvist Y., Kallas J., Aittamaa J. CFD modelling of single crystal growth of potassium dihydrogen phosphate (KDP) from binary water solution at 30 °C. *J. Cryst. Growth*, 2006, vol. 286, no. 2, pp. 413–423. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.09.044
22. Prostomolotov A. I., Ilyasov H. H., Verezub N. A. *CrystmoNet* remote access code for Czochralski crystal growth modelling. *Science and Technology*, 2013, vol. 3, no. 2A, pp. 18–25. DOI: 10.5923/s.scit.201301.04
23. Polezhaev V. I., Bune A. V., Verezub N. A., Glushko G. S., Gryaznov V. L., Dubovik K. G., Nikitin S. A., Prostomolotov A. I., Fedoseev A. I., Cherkasov S. G. *Matematicheskoe modelirovanie konvektivnogo teplomassoobmena na osnove uravnenii Nav'ë–Stoksa* [Mathematical modeling of convective heat and mass transfer based on the Navier–Stokes equations]. Moscow: Nauka, 1987. 270 p.
24. Xiaoding Wang, Mingwei Li, Yachao Cao, Jie Song, Zhitao Hu. 3D numerical simulation for single crystal growth of potassium dihydrogen phosphate in a new solution growth system. *J. Cryst. Growth*, 2011, vol. 327, no. 1, pp. 102–109. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.04.045
25. Voloshin A. E., Prostomolotov A. I., Verezub N. A. On the accuracy of analytical models of impurity segregation during directional melt crystallization and their applicability for quantitative calculations. *J. Cryst. Growth*, 2016, vol. 453, pp. 188–197. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.08.003

**Acknowledgments.** *The work was performed on the computational base of the IPME RAS (state assignment No. AAAA–A17–117021310373–3) with the support of RFBR grants: 18–02–00036, 17–08–00078, 16–29–11785.*

Received October 16, 2017