

4. Kedrinskii V. K., Plaksin S. I. Interaction between nonstationary shock wave and free surface in real liquid // 10th Intern. Symp. on Nonlinear Acoustics: Proc.— Kobe, Japan, 1984.

г. Черноголовка

Поступила 26/1 1990 г.

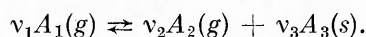
УДК 532.526

С. И. Аладьев

О ДИФFUЗИОННОЙ КИНЕТИКЕ ПРИ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

В [1—3] получен ряд соотношений, описывающих поток вещества на поверхность кристалла, растущего в запаянной цилиндрической ампуле из парогазовой среды. Предполагалось, что процесс роста подчиняется диффузионной кинетике, однако вопрос о том, когда это справедливо, не рассматривался. В то же время существует необходимость оценить условия, в которых лимитирующей стадией является перенос вещества. Известно, что кристаллы, рост которых протекает в диффузионной области, отличаются наибольшим совершенством. Кроме того, скорость роста и характер распределения примесей при диффузионной кинетике непосредственно зависят от таких технологических параметров, как градиенты температуры, размеры системы, ее ориентация, давление и пр., что позволяет эффективно управлять процессом роста.

Диффузионная кинетика реализуется в тех случаях, когда характерное время переноса τ_c много больше характерного времени собственно фазового или химического превращения. При росте с помощью газотранспортных реакций химические превращения схематично можно представить состоящими из стадий: адсорбции газообразных реагентов на поверхности растущего кристалла, химической реакции между адсорбированными молекулами и десорбции продуктов реакции. Обозначим продолжительность каждой стадии через τ_a , τ_r и τ_d соответственно. В дальнейшем будем считать, что на твердой поверхности протекает реакция типа



Здесь A_i — символы химических элементов; v_i — стехиометрические коэффициенты; g, s — газообразные и твердые продукты.

Согласно [4, 5], характерные времена стадий адсорбции τ_a и десорбции τ_d составляют

$$(1) \quad \tau_{(i)} = \delta_{(i)} \sqrt{\frac{2\pi m_{(i)}}{kT}} \exp\left(\frac{U_{(i)}}{kT}\right) \quad (i = a, d),$$

где $m_{(i)}$ — масса адсорбируемой m_a или десорбируемой m_d молекулы; $U_{(i)}$ — энергия активации соответствующего процесса; k — постоянная Больцмана; T — температура; $\delta_{(i)} = \sqrt{\frac{2\pi k T}{\Phi_{(i)}}}$ — эффективная толщина поверхностного слоя; $\Phi_{(i)}$ — вторая производная от энергии молекулы в точке минимума потенциальной энергии.

Согласно (1),

$$\frac{\tau_d}{\tau_a} = \frac{\delta_d}{\delta_a} \sqrt{\frac{m_d}{m_a}} \exp\left(\frac{U_d - U_a}{kT}\right).$$

Полагая $\delta_d \approx \delta_a$ и учитывая [6], что $U_d > U_a$, убеждаемся, что среди этих двух стадий лимитирующей является десорбция продуктов реакции, за исключением случая, когда $m_d \ll m_a$.

Характерное время τ_r химической реакции по порядку величины составляет $\tau_r \approx 1/Z$ (Z — число столкновений на поверхности между адсорбированными молекулами A_1 , которые заканчиваются химическими превращениями). Примем, что последнее имеет место, когда энергия коле-

бательного движения молекул превышает энергию активации ϵ_0 химической реакции. Тогда

$$(2) \quad Z = \int_{\epsilon_0}^{\infty} \sigma v_s dn_{\epsilon}, \quad v_s = \sqrt{\frac{2\epsilon}{m_1}} \exp\left(-\frac{U_{d,1}}{kT}\right),$$

$$dn_{\epsilon} = \frac{2n}{\sqrt{\pi}(kT)^3} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

(σ — эффективное сечение столкновения в двумерном газе). При записи (2) учтено, что скорость колебательного движения v_0 и скорость движения вдоль поверхности связаны соотношением $v_0 = v_s \exp(U_{d,1}/kT)$ ($U_{d,1}$ — энергия десорбции молекул A_1).

Число n адсорбированных молекул компонента A_1 выразим как

$$(3) \quad n = (P_1/kT)\delta_a \exp(U_{d,1}/kT)$$

(P_1 — парциальное давление данного вещества у поверхности кристалла). После подстановки (3) в (2) и интегрирования, имеем

$$(4) \quad \tau_r = \frac{kT}{\sigma\delta_a P_1} \sqrt{\frac{m_1 \pi}{2kT}} \frac{\exp(\epsilon_0/kT)}{1 + \epsilon_0/kT}$$

Оценки, проведенные по формулам (1) и (4), показывают, что при росте кристаллов химическим транспортом из трех рассмотренных стадий, как правило, более медленной является собственно химическое превращение на твердой поверхности. Так, полагая $\sigma \simeq \delta_a \simeq \delta_d = 10^{-8}$ см, $m_a \simeq m_d$, $T = 10^3$ К, $U_d/kT = 10$, $\epsilon_0/kT = 5$, получим $\tau_d/\tau_r \simeq 10^{-4} P_1$ (здесь P_1 в Па), т. е. тогда, когда $P_1 \leq 10^4$ Па, скорость превращения лимитируется химической реакцией.

Перейдем теперь к оценке условий, в которых справедлива диффузионная кинетика. Характерное время процесса переноса $\tau_v = x_+/v$ (x_+ — расстояние между поверхностями испарения и осаждения, v — скорость парогазовой среды, совпадающая по величине с потоком активного компонента на поверхность кристалла).

Остановимся далее на анализе двух предельных случаев: 1) естественная конвекция отсутствует и 2) носит турбулентный характер.

В отсутствие естественной конвекции [1]

$$(5) \quad v = \frac{D}{x_+} \frac{2H}{2-H}, \quad H = \frac{c_+ - c_-}{1 - c_-}$$

(c_+, c_- — концентрации активного компонента у поверхностей источника и стока, D — коэффициент диффузии). С учетом (5) имеем

$$(6) \quad \tau_v = \frac{x_+^2}{D_0} \frac{P}{P_0} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,5} \frac{2-H}{2H}$$

При записи (6) использована формула $D = D_0(P_0/P)(T/T_0)^{1,5}$, рекомендуемая в [7], где $P_0 = 10^5$ Па, $T_0 = 273$ К. Для большинства транспортных систем $D_0 \simeq 10^{-5}$ м²/с.

Сравнивая (4) и (6), видим, что с увеличением температуры возрастает вероятность наступления процесса, скорость которого лимитируется скоростью химической реакции, а с повышением давления — скоростью переноса. Давление и температура, начиная с которых устанавливается диффузионный режим, помимо прочего зависят от протяженности зоны массообмена. Вообще при $x_+ \rightarrow \infty$ скорость роста всегда определяется скоростью переноса вещества, а при $x_+ \rightarrow 0$ — скоростью собственно фазовых или химических превращений. Например, в случае иодидного транспорта германия ($U_d/kT \simeq 10$, $\epsilon_0/kT \simeq 5$, $T_0 \simeq 10^3$ К, $D_0 \simeq 10^{-5}$ м²/с, $H = 10^{-2} \div 10^{-1}$) из (4) и (6) получим, что $\tau_r/\tau_v > 1$ при $P < (1 \div 10)/x_+$, Па. Если принять $x_+ = 0,1$ м, то найдем, что диффузионный режим наступает при $P > 10-10^2$ Па. Последнее согласуется с опытными данными [6].

При развитой турбулентной естественной конвекции в парогазовой среде поток активного компонента на поверхность кристалла определяется соотношением [2, 3]

$$v \simeq br_0^2 \sqrt{g\beta} (\partial T/\partial x) \beta (\partial T/\partial x).$$

Здесь r_0 — радиус ампулы; β — коэффициент температурного расширения; g — ускорение силы тяжести; $b = 0,03$ для вертикальных и $0,008$ для горизонтальных ампул. Полагая $\beta = 1/T_-$, $\partial T/\partial x \simeq (T_+ - T_-)/x_+$ (T_+ , T_- — температура в зонах испарения и осаждения), получим

$$\tau_v = \frac{x_+^{5/2}}{br_0^2 \sqrt{g}} \left(\frac{T_-}{T_+ - T_-} \right)^{3/2}.$$

Отсюда следует, что при развитом турбулентном режиме характерное время переноса вообще не зависит от давления в системе. Причем надо иметь в виду, что турбулентная конвекция наступает при определенных значениях чисел Грасгофа [8], которые в свою очередь являются функциями давления в системе. В связи с этим при изменении давления возможна смена турбулентного и ламинарного режимов. Однако для условий, в которых реализуется развитая турбулентная естественная конвекция, независимость τ_v от давления сохраняет силу.

Отметим, что при турбулентном режиме τ_v существенно зависит от радиуса ампулы: $\tau_v \sim r_0^{-2}$. В результате, изменяя только поперечные размеры системы и сохраняя все прочие условия неизменными, можно в принципе влиять на кинетику процесса, переходя от диффузионной к контролируемой, скоростью химической реакции, и наоборот. Об этом необходимо помнить, сопоставляя скорости роста кристаллов в ампулах с различными поперечными размерами. Обращаясь вновь к случаю иодидного транспорта германия в системе $\text{GeI}_2 - \text{GeI}_4$ (условия роста те же, что и ранее), найдем, что если при $r_0 = 0,2$ см отношение $\tau_v/\tau_r \simeq 500$, то при $r_0 = 2$ см продолжительности обеих стадий уже соизмеримы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аладьев С. И. Скорость роста кристаллов из парогазовой среды // ПМТФ. — 1985. — № 4.
2. Аладьев С. И. Поток вещества на поверхность кристалла при турбулентной естественной конвекции // ПМТФ. — 1986. — № 4.
3. Аладьев С. И. К вопросу о скорости роста кристаллов на Земле и в невесомости // Космич. исслед. — 1986. — Т. 24, № 6.
4. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Собр. избранных трудов. Т. 3. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
5. Чернов А. А. Слоисто-спиральный рост кристаллов // УФН. — 1961. — Т. 73, вып. 2.
6. Калдис Э. Принципы выращивания кристаллов из паровой фазы // Рост кристаллов. — М.: Мир, 1977.
7. Шефер Г. Химические транспортные реакции. Транспорт неорганических веществ через газовую фазу и его применение. — М.: Мир, 1964.
8. Аладьев С. И. Об однородности распределения примесей в кристаллах при турбулентной естественной конвекции // ИФЖ. — 1988. — Т. 55, № 4.

г. Москва

Поступила 29/III 1989 г.

УДК 536.25

А. Е. Редников, Ю. С. Рязанцев

К ВОПРОСУ О НЕСТАЦИОНАРНОМ ДВИЖЕНИИ КАПЛИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАПИЛЛЯРНЫХ И МАССОВЫХ СИЛ

В [1] в стоксовом приближении рассмотрена задача о нестационарном дрейфе капли под действием изменяющихся со временем термокапиллярных и массовых сил, когда на бесконечности задан постоянный градиент температуры. Считалось, что движение начинается из состояния покоя жидкостей и обладает аксиальной симметрией.