



Курс лекций

«Рост кристаллов»

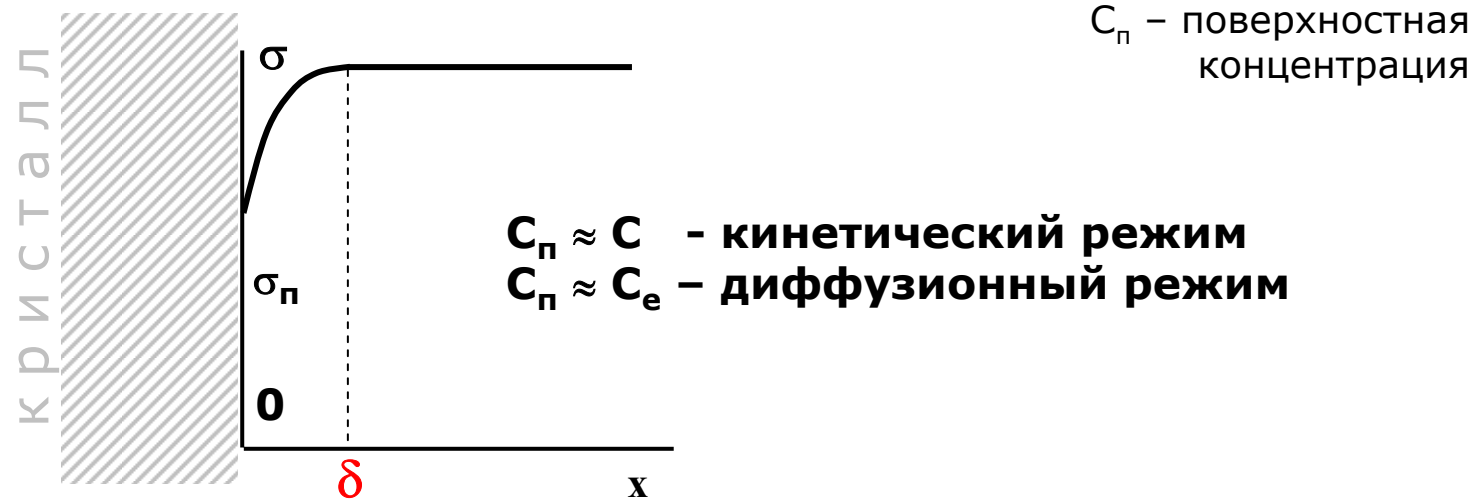
**Механизм и кинетика
кристаллизации**

4 курс
Лекция 4

Москва, 2011

Диффузионный и кинетический режимы роста

Скорость роста возникшего зародыша определяется медленной стадией процесса

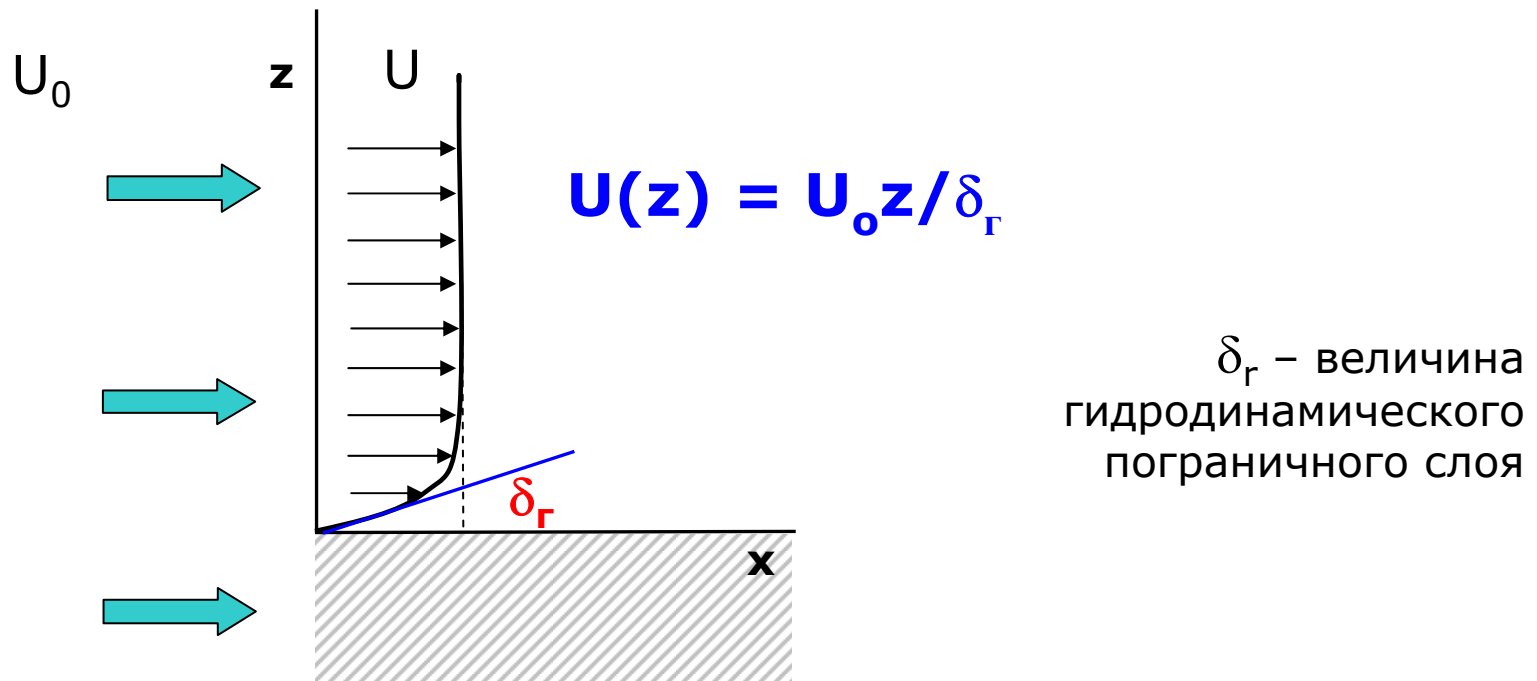


Диффузионный режим: диффузия медленнее, чем поверхностные процессы

Кинетический режим: диффузия быстрее поверхностных процессов, т.е. подвод вещества к поверхности быстрый

Гидродинамический слой

Движение раствора у поверхности



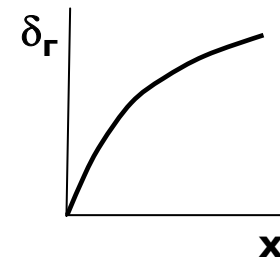
Гидродинамический слой δ_r обусловлен вязкостью среды

Толщина гидродинамического слоя

Величины δ_r и δ вычисляется лишь для простых случаев*:

При тангенциальном обтекании потоком полубесконечной пластины

$$\delta_r = 5,2(x\nu/U_0)^{1/2}$$



x – расстояние от края пластины, ν - кинематическая вязкость раствора, U - скорость потока, D – коэффициент диффузии

При $x=0.5$ см, $\nu \sim 10^{-2}$ см²/с, $U_0=10$ см/с, $D \sim 5 \cdot 10^{-6}$ см²/с,
 $\delta_r = 25$ мкм

* Левич В.Г., Физико-химическая гидродинамика



Толщина диффузионного слоя

Упрощенный способ расчета δ :

При $t=0$ пластина кристалла внесена в поток пересыщенного раствора.

Через время t обедненный раствор сместится по вертикали на величину $z=2(Dt)^{1/2}$,
за это же время t он переместится по оси x на расстояние равное $U_0 z/\delta_r$, отсюда

$$z^3 = 4Dx\delta_r/U_0 = 20.8 D(x/U_0)(xv/U_0)^{1/2}$$

$$z \equiv \delta = 2.75 (D/v)^{1/3}(xv/U_0)^{1/2} = 0.5(D/v)^{1/3}\delta_r$$

$$\delta \approx \mathbf{0.04\delta_r}$$

Исключение: поверхность вращающегося диска

С ростом x толщина диффузионного слоя растет и поверхностное пересыщение падает

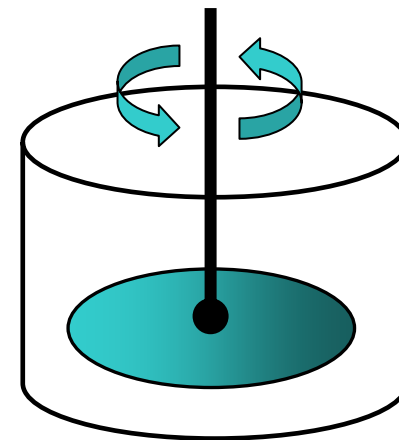
Лишь в одном случае δ неизменно на всей поверхности и пересыщение на ней постоянно: поверхность вращающегося диска

$$\delta_r = 3,6(\nu/\omega)^{1/2}$$

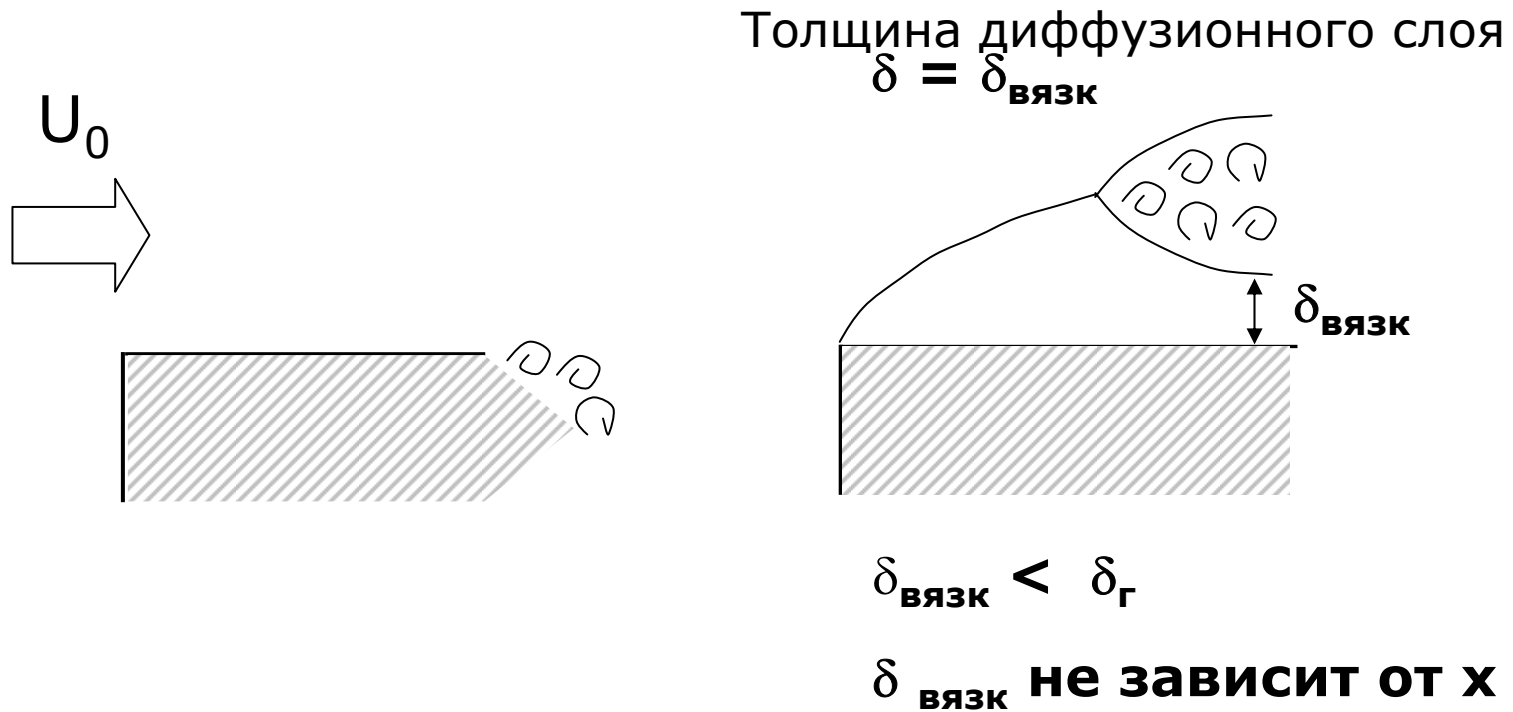
ω - скорость вращения диска (с^{-1})

$$\delta = 0.5(D/\nu)^{1/3}\delta_r$$

Равнодоступная поверхность



Турбулентность



Для кристаллов реальной формы поверхностное пересыщение при заданных условиях перемешивания приходится считать, решая уравнение Навье-Стокса совместно с уравнением диффузии



Критерий режима

Диффузионный поток (подвод вещества):

$$J_D \text{ (г/см}^2\text{с)} = (D/\delta)(C - C_{II})$$

Скорость роста («поедание» вещества):

$$R_D \text{ (см/с)} = (DC_e/\delta\rho)(\sigma - \sigma_{II})$$

ρ - плотность кристалла

На поверхности:

$$R_{II} = \beta\sigma_{II}^m$$

β - кин. коэффициент

В стационарных условиях: $R_D = R_{II}$

$$(\sigma_{II}/\sigma)^m = (DC_e/\delta\rho\beta\sigma^{m-1})(1 - \sigma_{II}/\sigma)$$

При $DC_e/\delta\rho\beta \gg \sigma^{m-1}$ $\sigma_{II} = \sigma$ - кинет. режим

При $DC_e/\delta\rho\beta \ll \sigma^{m-1}$ $\sigma_{II} = 0$ - диффуз. режим

Что управляет режимами?

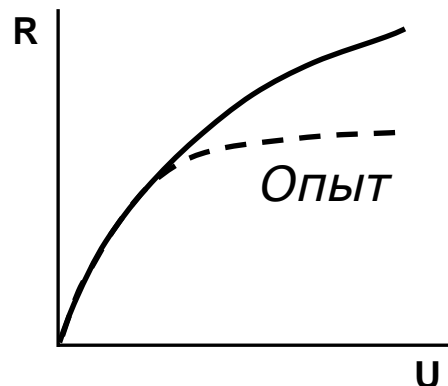
Кинетический режим $DC_e / \delta \rho \beta \gg \sigma^{m-1}$

Влияние δ , σ и β

Влияние U на R

При $m = 1$ (диффузионный режим)

$$\sigma_n = \frac{\frac{DC_0}{\delta \rho \beta}}{1 + \frac{DC_0}{\delta \rho \beta}} \sigma; \quad R = \frac{\sigma}{\frac{1}{DC_0 / \rho \delta} + \frac{1}{\beta}}$$



$$R \sim 1/\delta \sim U^{1/2}$$

Практически о достижении кинетического режима судят по независимости скорости роста от скорости потока раствора ($R \sim 1/\delta \sim u^{1/2}$)



Литература

- Левич В.Г., Физико-химическая гидродинамика. Физматгиз. 1959, 120 С.
- Чернов А.А., Рашкович Л.Н., Смольский И.А. и др. Рост кристаллов. 1986. Т. 15. С. 43-88.
- L.N. Rashkovich. KDP-family single crystals. Adam Hilger, New York, 1991, 202 P.
- Chernov A.A., Rashkovich L.N., Vekilov P.G. Steps in solution growth: dynamics of kinks, bunching and turbulence. J. Crystal Growth, 2005, vol. 275, p. 1-18.