

KONWEKCJA W UKŁADACH WZROSTU KRYSTAŁÓW

^{1), 2)} Krzysztof Graszka

Praca jest krótkim przeglądem rodzajów przepływów konwekcyjnych, występujących w układach wzrostu kryształów oraz opisem wpływu konwekcji na segregację składników w metodzie ukierunkowanego wzrostu z fazy ciekłej. Zjawiska transportu masy i ciepła charakteryzowane są za pomocą bezwymiarowych liczb kryterialnych (tzw. dimensionless groups).

Przedstawienie fizycznego sensu tych liczb oraz wyprowadzenie ich postaci z podstawowego układu równań dynamiki płynów jest treścią pierwszej części artykułu. Posługiwanie się liczbami kryterialnymi umożliwia odnoszenie omawianych zjawisk do materiałów charakteryzujących się podobnymi liczbami kryterialnymi oraz do układów technologicznych stosowanych w różnych metodach otrzymywania kryształów.

WSTĘP

Konwekcja w układach wzrostu kryształów jest jednym z ważnych zagadnień studiowanych obecnie w wielu ośrodkach naukowych. Stan tych prac jest jeszcze bardzo słabo zaawansowany. Ich dynamiczny rozwój ma swój początek właściwie dopiero w latach siedemdziesiątych i związany jest z początkiem powszechnego zastosowania komputerów do prób rozwiązania układu nieliniowych równań różniczkowych opisujących dynamikę płynu. Badania w tej dziedzinie ciągle jeszcze prowadzone są w dużej mierze w zakresie prac podstawowych. Modele i obliczenia na nich

1) Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

2) Instytut Fizyki, Polska Akademia Nauk
al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

oparte nie opisują wiernie rzeczywistych warunków eksperymentalnych lub, inaczej mówiąc, istnieją trudności w skonstruowaniu takiego układu eksperymentalnego służącego do wzrostu kryształów, który dałoby się opisać prostym modelem i dzięki temu teoretycznie przewidzieć zachodzące w nim zjawiska.

Cały układ wzrostu znajduje się w określonych warunkach termicznych mających wpływ zarówno na dynamikę jak też kinetykę wzrostu. Przewidzenie rozkładu temperatury w układzie służącym do wzrostu kryształu jest niezbędne w celu kontrolowania procesu wzrostu. Niestety jest to możliwe jedynie w pewnym ograniczonym zakresie. Łatwiej jest obliczyć przepływ ciepła w układzie tak skonstruowanym, gdy konwekcja ma mały wpływ na bilans ciepła. Stosunkowo proste obliczenia są możliwe jednak jedynie w przypadku układu o prostych kształtach geometrycznych. W układzie eksperymentalnym, w którym np. front krystalizacji przyjmuje kształt sferyczny lub wymagana jest skomplikowana konstrukcja ampuly, obliczenia pola temperatury mogą być robione jedynie szacunkowo. Dodatkowym utrudnieniem przy porównywaniu wyników eksperymentów i obliczeń jest brak dokładnego pomiaru temperatury nie tylko ze względu na kłopoty z umieszczeniem termopary niezakłócającej proces w ampule, ale także z powodu trudności z odpowiedzią na pytanie, czy temperatura termopary rzeczywiście pokrywa się z temperaturą jej najbliższego otoczenia, w warunkach transportu ciepła przez promieniowanie.

Najefektywniejszy postęp w badaniach zjawisk przenoszenia masy, ciepła oraz wzajemnej dyfuzji składników w układach wzrostu kryształów jest możliwy, jeśli badania mają charakter ogólny, a do opisu tych zjawisk używa się tzw. liczb kryterialnych. W tym artykule opisane będą trzy grupy liczb kryterialnych stosowanych w fizyce wzrostu kryształów. Mogą to być bezwymiarowe liczby (dimensionless groups) w równaniach różniczkowych opisujących omawiane zjawiska, charakteryzujące własności materiałów oraz/lub układu wzrostu kryształu. Innym rodzajem liczb kryterialnych są ilorazy wspomnianych wyżej liczb bezwymiarowych, opisujące podobieństwo zjawisk przenoszenia masy, ciepła i wzajemnej dyfuzji składników. Trzecim rodzajem liczb kryterialnych zawartych w tym artykule są liczby opisujące konwekcję wypornościową, pominiętą w czasie wprowadzania wcześniej przedstawionych liczb.

Posługując się tymi liczbami można porównywać między sobą pozornie odmienne układy wzrostu kryształów, przewidywać charakter konwe-

kcji, pola temperatury i koncentracji składników. Dlatego obszerne wprowadzenie najważniejszych w badaniach dynamiki płynów w układach wzrostu kryształów liczb kryterialnych poprzedza opis wybranych zagadnień związanych z konwekcją w układach wzrostu kryształów.

Większa część tego artykułu oparta jest na pracach F.Rosenbergera oraz G.Müllera publikowanych w J.Crystal Growth [1-3].

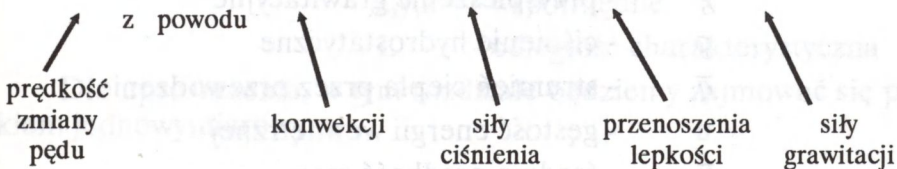
WPROWADZENIE LICZB KRYTERIALNYCH

RÓWNANIA ZACHOWANIA PĘDU, MASY, SKŁADNIKÓW I ENERGII

Zajmijmy się typowym układem stosowanym do wzrostu kryształów. Układ taki jest zwykle zamknięty, wzrost kryształu odbywa się dzięki przemieszczeniu się powierzchni międzyfazowej. Z jednej strony tej powierzchni jest tworzący się kryształ, z drugiej strony natomiast znajduje się płyn (ciecz lub gaz), w którym zachodzą skomplikowane zjawiska przepływu masy i ciepła. W wielu stosowanych układach wzrostu kryształów, zwłaszcza w procesach wzrostu z fazy gazowej oraz z roztworów, zjawiskiem decydującym o przebiegu krystalizacji jest dyfuzja. Rozważania, w jaki sposób odbywa się transport masy i ciepła w dwuskładnikowym płynie, z jakim mamy do czynienia w procesie wzrostu kryształu wymagają jednoczesnego rozwiązania układu równań różniczkowych:

- równanie zachowania pędu (Naviera-Stokesa)

$$\frac{\delta \rho \bar{v}}{\delta t} = - [\nabla \rho \bar{v} \bar{v}] - \nabla p - [\nabla \bar{\tau}] + \rho \bar{g} \quad (1)$$



- równanie zachowania masy (ciągłości)

$$\frac{\delta \rho}{\delta t} = - \nabla \rho \bar{v} \quad (2)$$

- równanie zachowania składnika (dyfuzji wzajemnej)

$$\frac{\delta}{\delta t} \rho_i = - \nabla \rho_i \bar{v}_i = - [\nabla \rho_i \bar{v} - \nabla \rho D_{AB} \nabla W_i] , i = A, B \quad (3)$$

prędkość przenoszenia składnika konwekcję dyfuzję

- równanie zachowania energii

$$\frac{\delta}{\delta t} \rho \left(u + \frac{1}{2} \bar{v}^2 \right) = - [\nabla \rho \bar{v} \left(u + \frac{1}{2} \bar{v}^2 \right)] - (\nabla \bar{q}) - (\nabla \rho \bar{v})$$

prędkość zmiany energii wewnętrznej i kinetycznej konwekcji przewodzenia siły ciśnienia

siły lepkości siły grawitacji

$$- (\nabla [\bar{\tau} \bar{v}]) + \rho (\bar{v} \bar{g}) \quad (4)$$

gdzie:

- D_{AB} - współczynnik dyfuzji wzajemnej
- \bar{g} - przyspieszenie grawitacyjne
- p - ciśnienie hydrostatyczne
- \bar{q} - strumień ciepła przez przewodzenie
- u - gęstość energii wewnętrznej
- \bar{v} - średnia prędkość masy
- \bar{v}_i - prędkość składnika i , $i = A, B$
- W_i - ułamek masy składnika i , ρ_i/ρ
- ρ - gęstość masy
- ρ_i - gęstość składnika i , $i = A, B$

- $\bar{\tau}$ - tensor naprężenia
 t - czas

W niektórych szczególnych przypadkach poszczególne człony równań muszą być uzupełnione (reakcje chemiczne, przewodzenie ciepła przez promieniowanie itd.). Na podstawie tych równań można obliczyć rozkład koncentracji, prędkości i temperatury jako funkcji czasu i współrzędnych przestrzennych. Ogólne rozwiązanie tych równań nie jest możliwe. Znajdowane rozwiązania są wynikiem uproszczeń i konstruowania uproszczonych modeli. Aby takie modele nie prowadziły do błędnych rozwiązań przy ich konstruowaniu konieczne jest dokładne zrozumienie fizycznego sensu wyrażanego przez poszczególne człony równań, wagi ich w poszczególnych eksperymentalnych przypadkach. Analiza taka, aby była dostatecznie ogólna, musi opierać się o liczby kryterialne, które pojawiają się w odpowiednich członach tych równań jeśli wprowadzimy zamianę zmiennych:

- bezwymiarowej prędkości
$$\bar{U} = \frac{\bar{v}}{u_0} \quad \text{oraz} \quad (5)$$

- bezwymiarowej odległości
$$X = \frac{x}{L}, \quad Y = \frac{y}{L}, \quad Z = \frac{z}{L}$$

gdzie:

- \bar{v} - średnia prędkość
 u_0 - prędkość charakterystyczna
 x, y, z - współrzędne
 L - odległość charakterystyczna

Dla uproszczenia, w tym rozdziale będziemy zajmować się przypadkiem jednowymiarowym.

DYFUZYJNO-KONWEKCYJNY TRANSPORT MASY - WPROWADZENIE LICZBY PECELETA

Jeśli gęstość masy jest jednolita (mało domieszek lub podobne masy cząsteczkowe składników) to równanie dyfuzji (3) można uprościć. Jeśli $\nabla\rho=0$ to na podstawie równania (2)

$$\nabla \bar{v} = 0 \text{ oraz } \nabla \rho_i \bar{v} = \bar{v} \nabla \rho_i + \rho_i \nabla \bar{v} = \bar{v} \nabla \rho_i \quad i=A, B$$

Podstawiając tę wielkość oraz nowe współrzędne (5) do równania (3) otrzymujemy

$$\bar{U} \nabla W_i = \frac{1}{P_e} \nabla^2 W_i \quad (6)$$

gdzie $P_e = \frac{u_o L}{D_{AB}}$ jest bezwymiarową liczbą Pecleta, wyrażającą stosunek strumienia konwekcyjnego i dyfuzyjnego.

PODOBIENSTWO POMIĘDZY TRANSPORTEM PĘDU I SKŁADNIKA - WPROWADZENIE LICZBY REYNOLDSA I LICZBY SCHMIDTA

Do zdefiniowanych w równaniu (5) bezwymiarowych odległości i prędkości, dodając jeszcze bezwymiarowe ciśnienie

$$P = \frac{p}{p_o} \quad (8)$$

i postępując z równaniem (1) analogicznie jak w poprzednim rozdziale z równaniem (3) otrzymamy:

$$\bar{U} \nabla \bar{U} = \rho \frac{p_o}{u_o^2} \nabla P + \frac{1}{R_e} \nabla^2 \bar{U} \quad (9)$$

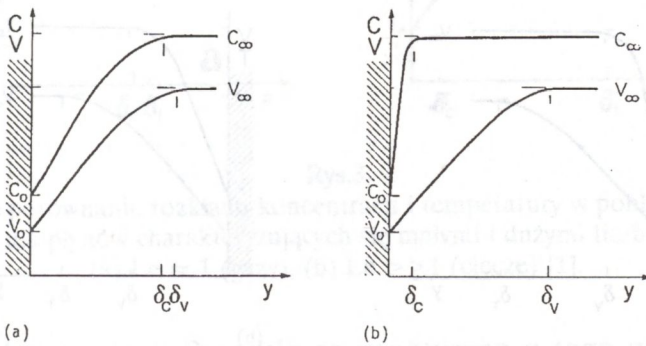
gdzie $R_e = \frac{u_o L}{\nu}$ jest liczbą Reynoldsa. Dla większości układów wzrostu kryształów $P \approx 0$, więc Re jest stosunkiem sił inercjalnych do lepkości w danym przepływie.

Po zaniedbaniu członu zawierającego P równanie (9) jest bardzo podobne do (6). Na podstawie tego podobieństwa możemy się spodzie-

wać, że w przypadku zastosowania podobnych warunków brzegowych podobieństwo rozkładów koncentracji i prędkości będzie wyrażone stosunkiem liczb

$$\frac{P_e}{R_e} = S_c = \frac{\nu}{D_{AB}}$$

gdzie S_c nosi nazwę liczby Schmidta. S_c jest równa 10 lub mniej dla cieczy, natomiast dla gazów mieści się w zakresie (0.1 - 1). Stosunek grubości strefy w której znacznie zmienia się prędkość i koncentracja $\frac{\delta v}{\delta c}$ wyraża się liczbą S_c^n gdzie $1 \geq n \geq 1/3$ (Rys.1).



Rys.1

Schematyczne porównanie rozkładu koncentracji i prędkości w pobliżu granicy ciała stałe-płyn dla płynów charakteryzujących się małymi i dużymi liczbami Schmidta:

(a) $S_c \leq 1$ (gazy), (b) $S_c \gg 1$ (ciecze) [1].

PODOBIENSTWO POMIĘDZY TRANSPORTEM CIEPŁA I PĘDU - WPROWADZENIE TERMICZNEJ LICZBY PECELETA I LICZBY PRANDTLA

Postępując analogicznie, jak poprzednio, równanie (4) można przekształcić do postaci:

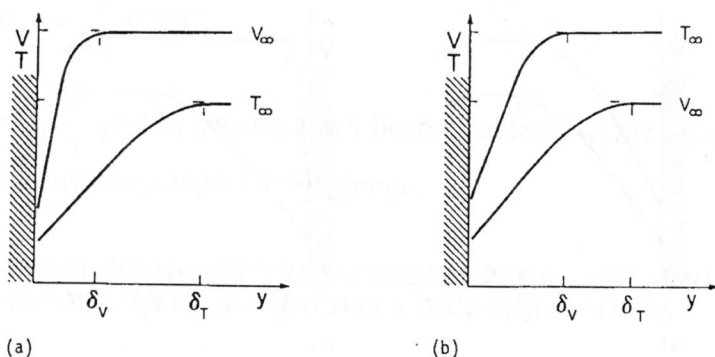
$$\bar{U} \nabla T = \frac{1}{P_e^T} \nabla^2 T \quad (10)$$

gdzie $P_e^T = \frac{u_0 L}{K}$ jest termiczną liczbą Pecleta, charakteryzującą stosunek udziału transportu ciepła przez konwekcję i przez przewodzenie (dyfuzję).

Stosunek grubości stref płynu przylegających do ścianek pojemnika w których znacznie zmienia się temperatura i prędkość $\frac{\delta t}{\delta v}$ wyraża się

liczbą Pr^n gdzie $Pr = \frac{P_e}{R_e} = \frac{\nu}{\kappa}$ jest liczbą Prandtla, natomiast $n=1/3$ dla $\nu/\kappa > 1$ oraz $n \rightarrow 1$ dla $\nu/\kappa \rightarrow 0$ (ν - współczynnik lepkości kinematycznej, κ - wsp. dyfuzji cieplnej)

W ciekłych półprzewodnikach $\delta t \approx 3\delta v$ natomiast dla gazów dla których $Pr \approx 0.7$ mamy $\delta t \approx \delta v$ (Rys.2).



Rys.2

Schematyczne porównanie rozkładu prędkości i temperatury w pobliżu granicy ciała stałe-płyn dla płynów charakteryzujących się małymi i dużymi liczbami Prandtla:

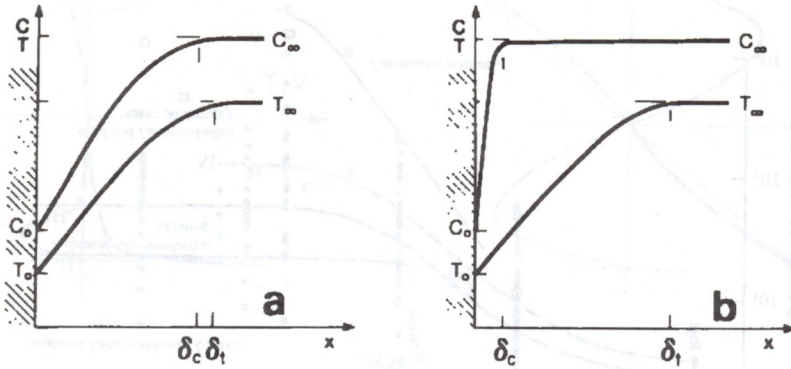
- (a) $Pr < 1$ (ciekłe metale, półprzewodniki),
 (b) $Pr \geq 1$ (roztwory wodne, ciekłe tlenki) [1].

PODOBIENSTWO POMIĘDZY TRANSPORTEM CIEPŁA I SKŁADNIKA - WPROWADZENIE LICZBY LEVISA

Odnajdując podobieństwa pomiędzy równaniami (6) i (10) możemy napisać:

$\frac{\delta t}{\delta c} \approx C Le^n$ gdzie liczba $Le = \frac{P_e}{P_r^T} = \frac{S_c}{P_r} = \frac{\kappa}{D_{AB}}$ jest zwana liczbą Levisa.

Dla gazów dla których zarówno K jak D_{AB} są równe około $0.7 \text{ cm}^2/\text{s}$ strefy, w których znacznie zmienia się temperatura i koncentracja mają podobną grubość. Dla cieczy $\delta_t > \delta_c$ (Rys.3).



Rys.3

Schematyczne porównanie rozkładu koncentracji i temperatury w pobliżu granicy ciało stałe-płyn dla płynów charakteryzujących się małymi i dużymi liczbami Levisa:

(a) $Le \approx 1$ (gazy), (b) $Le \gg 1$ (cieczy) [1].

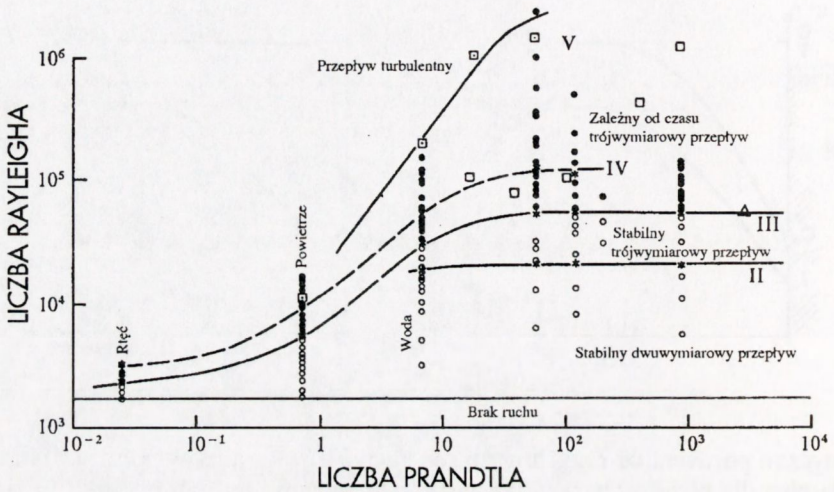
Liczby Levisa oraz Prandtla są praktyczne z tego względu, że na podstawie pomiarów profilu temperatury umożliwiają przewidywanie rozkładu koncentracji i prędkości gdy grubość rozpatrywanego płynu i jego własności są jednolite.

KONWEKCJA WYPORNOŚCIOWA - WPROWADZENIE LICZBY RAYLEIGHA I LICZBY GRASHOFFA

Wprowadzając przedstawione powyżej liczby kryterialne, w równaniu Naviera- Stokesa pominięto człon opisujący siły grawitacji. Pozostawiono w ten sposób, zjawisko konwekcji wypornościowej (naturalnej) do oddzielnego opisanania.

Konwekcja wypornościowa jest charakteryzowana przez termiczną liczbę Rayleigha $Ra = \frac{\beta g h^3 \Delta T}{\nu \kappa}$, liczbę Prandtla oraz geometrię i fizyczne własności powierzchni ograniczających płyn.

Rys.4 przedstawia zależność, trzech podstawowych, krytycznych liczb Rayleigha od liczby Prandtla, w układzie z destabilizującym gradientem temperatury i szorstkimi ściankami (brak poślizgu).



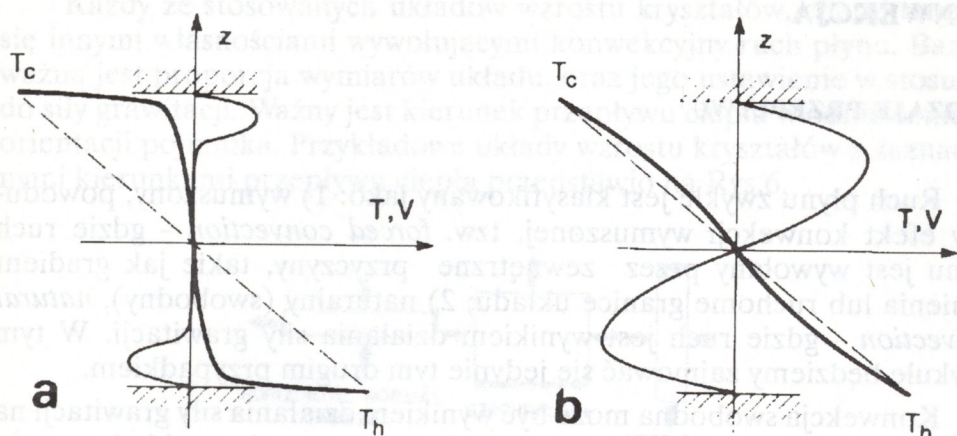
Rys.4

Diagram zależności krytycznych liczb Rayleigha od liczby Prandtla, w warunkach konwekcji, w płynach umieszczonych pomiędzy nieskończenie rozległymi płaszczyznami [4].

Inne badania udowadniają istnienie wąskiego obszaru niestabilności oscylacyjnych, także w obszarze małych liczb Prandtla. Odmienne zachowanie się płynów charakteryzujących się małymi i dużymi liczbami Prandtla wyjaśnione jest na rys.5.

Dla dużych liczb Pr strefa dużych zmian prędkości jest szersza niż strefa dużych różnic temperatury. W związku z tym rozkład temperatury jest znacznie zmieniany przez ruch płynu. Ruch konwekcyjny zaczyna się nasilać w pobliżu ścianek. Natomiast dla płynów o małej liczbie Pr mamy sytuację zupełnie inną. Ponieważ strefa dużych zmian prędkości jest węższa od strefy dużych różnic temperatury, profil temperatury jest deformowany nieznacznie. Większa część gradientu temperatury oddziałuje więc na ruch płynu.

Rezultatem tego odrębnego zachowania się płynów o różnej liczbie Pr jest występowanie w różnych obszarach płynu oscylacyjnych niestabilności. W płynach o dużej liczbie Pr jest to obszar przylegający do ścianek naczynia. Ciepły płyn gromadzi się na dnie naczynia, dopóki układ nie



Rys.5

Schematyczne porównanie rozkładu temperatury i prędkości (odpowiednio grube i cienkie linie) pomiędzy poziomymi płaszczyznami: (a) $Pr \gg 1$; (b) $Pr \ll 1$.

Asymetria wynikająca z oddziaływania pola grawitacyjnego została zaniedbana. Linie przerywane pokazują rozkład temperatury wynikający jedynie z przewodnictwa cieplnego (bez konwekcji) [1].

przekroczy krytycznej liczby Ra i płyn nie zostanie gwałtownie wyrzucony do góry. W płynach o małej liczbie Pr niestabilności oscylacyjne pochodzą z całego obszaru płynu.

Wprowadza się kolejną liczbę kryterialną zwaną liczbą Grashoffa:

$$Gr = \frac{Ra}{Pr} = \frac{\beta g h^3 \Delta T}{\nu^2} \quad (11)$$

k która przedstawia stosunek iloczynu sił: wypornościowej i inercjalnej do kwadratu siły lepkości

$$Gr = \frac{F_w \cdot F_{in}}{(F_{vis})^2} \quad (12)$$

Dla $Pr \ll 1$ liczba Gr musi być dużo większe niż dla $Pr \gg 1$, aby osiągnąć tę samą krytyczną liczbę Ra . Większa liczba Gr wiąże się z dużym czynnikiem inercyjnym, czyli dużymi prędkościami przepływu.

KONWEKCJA

RODZAJE PRZEPŁYWU

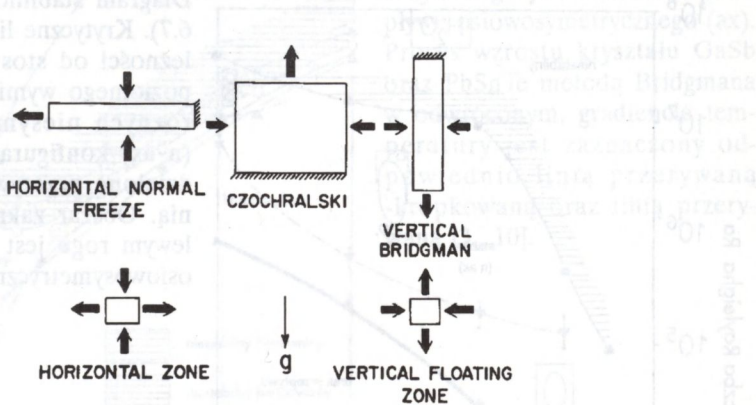
Ruch płynu zwykle jest klasyfikowany jako: 1) wymuszony, powodujący efekt konwekcji wymuszonej, tzw. *forced convection* - gdzie ruch płynu jest wywołany przez zewnętrzne przyczyny, takie jak gradient ciśnienia lub ruchome granice układu; 2) naturalny (swobodny), *natural convection* - gdzie ruch jest wynikiem działania siły grawitacji. W tym artykule będziemy zajmować się jedynie tym drugim przypadkiem.

Konwekcja swobodna może być wynikiem działania siły grawitacji na niestabilny gradient gęstości. Konwekcja dąży do zmiany układu w celu obniżenia jego energii swobodnej [5]. Gradient gęstości może być spowodowany przez:

- 1 - gradient temperatury (*thermal convection*),
- 2 - gradient stężenia wywołany przez czynniki zewnętrzne takie jak np. gradient temperatury, który wywołuje gradient koncentracji (*thermo-solutal convection*),
- 3 - gradient gęstości wynikający z zachodzących reakcji chemicznych, które mogą być wywołane także przez gradient temperatury i temperaturową zależność równowagi chemicznej.

Prostopadły do siły grawitacji gradient temperatury zawsze wymusza przepływ konwekcyjny. Przepływ ten jest stacjonarny (niezależny od czasu), gdy gradient temperatury jest niewielki. Przepływ staje się zależny od czasu w pewnym zakresie gradientu temperatury, z możliwością pojawienia się przepływu turbulentnego, w przypadku zastosowania bardzo dużego gradientu temperatury. W układach ukierunkowanego wzrostu z roztopu, warunki brzegowe są zwykle takie, że zaburzenia temperatury w roztopie powodują zaburzenia prędkości wzrostu. Te perturbacje są przyczyną tworzenia się w kryształach różnic w składzie (*microsegregation*) w formie prążków równoległych do frontu krystalizacji. W kryształach otrzymywanych z fazy gazowej zaburzenia ruchu gazu mogą powodować zmiany grubości dyfuzyjnej warstwy przypowierzchniowej, co może być powodem przesycenia stężeniowego (*constitutional supersaturation*) na froncie krystalizacji.

Każdy ze stosowanych układów wzrostu kryształów, charakteryzuje się innymi własnościami wywołującymi konwekcyjny ruch płynu. Bardzo ważną jest proporcja wymiarów układu, oraz jego ustawienie w stosunku do siły grawitacji. Ważny jest kierunek przepływu ciepła w odniesieniu do orientacji pojemnika. Przykładowe układy wzrostu kryształów z zaznaczonymi kierunkami przepływu ciepła przedstawiono na Rys.6.



Rys.6

Schematyczne przedstawienie zastosowania dwukierunkowego przepływu ciepła w różnych konfiguracjach wzrostu kryształów z fazy ciekłej [6].

Kolejnym czynnikiem komplikującym konfiguracje wzrostu kryształu jest kierunek przepływu ciepła do i od płynu, możliwy zarówno w kierunku pionowym jak i poziomym. Wiry konwekcyjne powstające dzięki pionowemu przepływowi ciepła "do góry" mają niestabilny względem siły grawitacji gradient temperatury, podczas gdy poziome składowe przepływy ciepła mają stabilne pionowe gradienty temperatury.

Dla płynów o dużej liczbie Prandtla, $Pr > 1$ (ciekłe tlenki, woda), przypowierzchniowe warstwy płynu, w których znacznie zmienia się temperatura i prędkość przemieszczania się płynu są tego samego rzędu grubości, dlatego w takich płynach przepływ konwekcyjny jest ograniczony do tych warstw. Natomiast w płynach o małej liczbie Prandtla $Pr \ll 1$ (metale, półprzewodniki), gradient temperatury wnika znacznie głębiej do płynu, niż obszar zmiany prędkości przemieszczania się płynu. Dlatego rodzaj przepływu konwekcyjnego (krytyczna liczba Ra) zależy od ro-

dzaju płynu (liczby Pr). Dwa przykładowe diagramy stabilności dla wody ($Pr=6.7$), oraz galu ($Pr=2 \times 10^{-2}$) zamkniętych w pojemniku umieszczonym w destabilizującym pionowym gradiencie temperatury są przedstawione na Rys.7 oraz Rys.8.

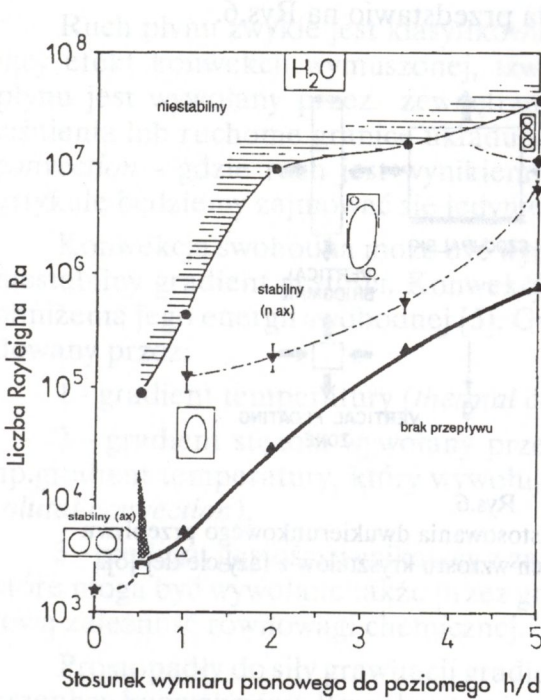
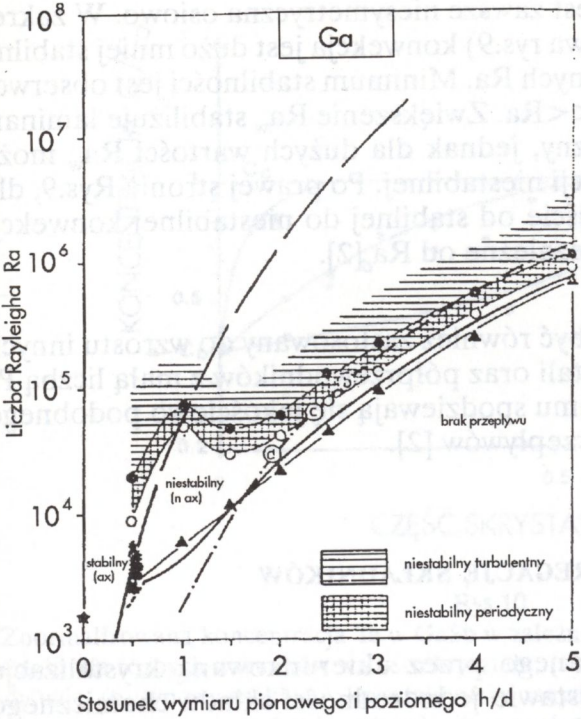
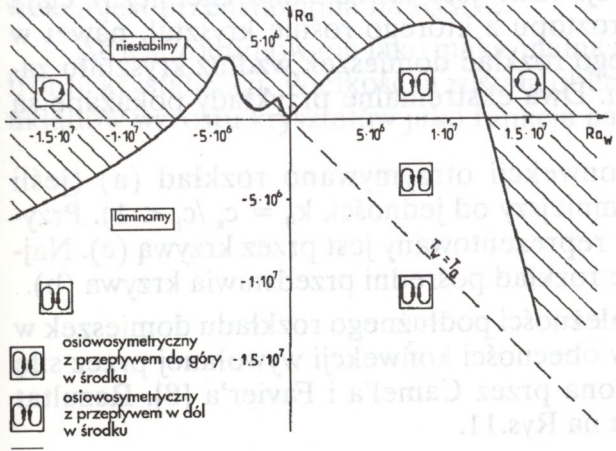


Fig.7
Diagram stabilności dla H_2O ($Pr = 6.7$). Krytyczne liczby Rayleigha w zależności od stosunku pionowego do poziomego wymiaru układu. Obszary różnych niesymetrycznych osiowo (n ax) konfiguracji przepływu są oddzielone przerywaną-kropkowaną linią. Obszar zakresowany w dolnym lewym rogu jest obszarem przepływu osiowosymetrycznego (ax) [3].

Rys.9 przedstawia diagram stabilności różnych rodzajów przepływów wody ($Pr = 6.7$) od konwekcji laminarnej do turbulentnej w pojemniku o ustalonym stosunku wysokości do średnicy równym 1 dla dwukierunkowego przepływu ciepła. $Ra_w \sim (T_w - T_m)$ jest liczbą Rayleigha opartą na poziomym gradiencie temperatury, (T_w - temperatura ściany pojemnika, T_m - temperatura roztopu); $Ra \sim (T_b - T_a)$ jest liczbą Rayleigha opartą na pionowym gradiencie temperatury, (T_b - temperaturą podstawy, T_a - temperaturą górnej części pojemnika). Konfiguracje wirów konwekcyjnych, w różnych warunkach oznaczone są różnymi symbolami: osiowosymetryczne wskazujące ruch do góry lub na dół w centralnej części pojemnika, oraz niesymetryczne osiowo. Konwekcja stacjonarna ma miejsce w przypadku przepływu osiowosymetrycznego, z wyjątkiem niewielkiego zakresu w pobliżu dodatniej osi Ra (niewidoczne na rysun-



Rys.8
 Diagram stabilności dla Ga (Pr = 2 x 10⁻²). Krytyczne liczby Rayleigha w zależności od stosunku pionowego do poziomego wymiaru układu. Obszar zakreskowany w dolnym lewym rogu jest obszarem przepływu osiowosymetrycznego (ax). Proces wzrostu kryształu GaSb oraz PbSnTe metodą Bridgmana w odwróconym, gradiencie temperatury jest zaznaczony odpowiednio linią przerywaną -kropkowaną oraz linią przerywaną [3, 10].



Rys.9
 Diagram stabilności dla zmiany rodzajów przepływów wody od laminarnych do turbulentnych (obszar zakreskowany), dla stosunku wysokości pojemnika do jego średnicy równej 1, [2].

ku). Konwekcja niestabilna jest zawsze niesymetryczna osiowo. W zakresie dodatnich Ra (górną połowę rys.9) konwekcja jest dużo mniej stabilna niż przepływ w zakresie ujemnych Ra . Minimum stabilności jest obserwowane dla $Ra > 0$ oraz $|Ra_w| \ll Ra$. Zwiększenie Ra_w stabilizuje laminarny przepływ osiowosymetryczny, jednak dla dużych wartości Ra_w może nastąpić przejście do konwekcji niestabilnej. Po prawej stronie Rys.9, dla dodatnich wartości Ra_w przejście od stabilnej do niestabilnej konwekcji (dla $Ra_w = 10^7$) jest prawie niezależne od Ra [2].

Powyższy diagram może być również zastosowany do wzrostu innych materiałów, ponieważ dla metali oraz półprzewodników z małą liczbą Pr ($Pr = 10^{-2}$) autorzy tego diagramu spodziewają się jakościowo podobnego rozkładu różnych rodzajów przepływów [2].

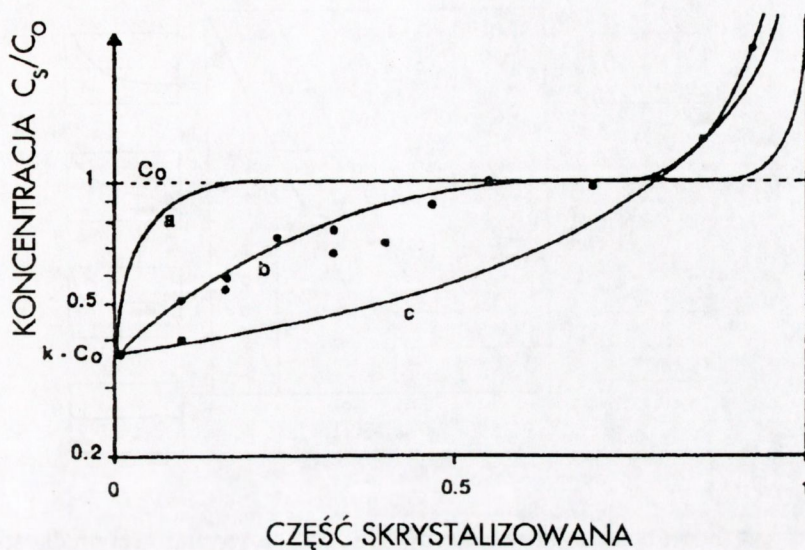
WPŁYW KONWEKCJI NA SEGREGACJĘ SKŁADNIKÓW

Jakość kryształu otrzymanego przez ukierunkowaną krystalizację jest oceniana głównie na podstawie jednorodności składu chemicznego oraz doskonałości struktury. Konwekcja powoduje mieszanie się składników w płynie z którego rośnie kryształ oraz segregację składników w kryształach zarówno w kierunku równoległym jak i prostopadłym do kierunku wzrostu. Przyczyną tego zjawiska jest to, że skład chemiczny ciała stałego różni się od składu roztopu z którego rośnie kryształ, nawet w warunkach równowagi. Dlatego rozkład domieszek wzdłuż kryształu zależy od zachowania się płynu. Dwa ekstremalne przykłady pokazane są na Rys.10.

W warunkach braku konwekcji otrzymywano rozkład (a) (jeśli współczynnik segregacji jest mniejszy od jedności, $k_0 = c_s / c_l < 1$). Przepadek całkowitego mieszania reprezentowany jest przez krzywą (c). Najczęściej spotykany w praktyce rozkład pośredni przedstawia krzywa (b).

Systematyczna analiza zależności podłużnego rozkładu domieszek w kryształach otrzymywanych w obecności konwekcji wywołanej przez siłę grawitacji została przedstawiona przez Camel'a i Favier'a [8]. Rezultat ich obliczeń przedstawiony jest na Rys.11.

Pomiędzy warunkami czystej dyfuzji oraz całkowitego mieszania roztopu mogą zaistnieć warunki słabego mieszania, w których możliwa jest

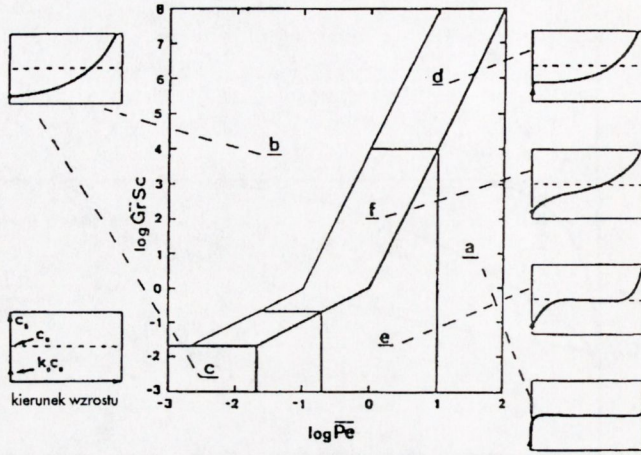


Rys.10

Znormalizowana koncentracja Te w GaSb w zależności od odległości od początku kryształu dla różnych warunków wzrostu kryształu, (a) transport domieszek jedynie przez dyfuzję, (b) typowy rozkład w kryształcie otrzymanym metodą Bridgmana, (c) transport domieszek jedynie przez konwekcję [7].

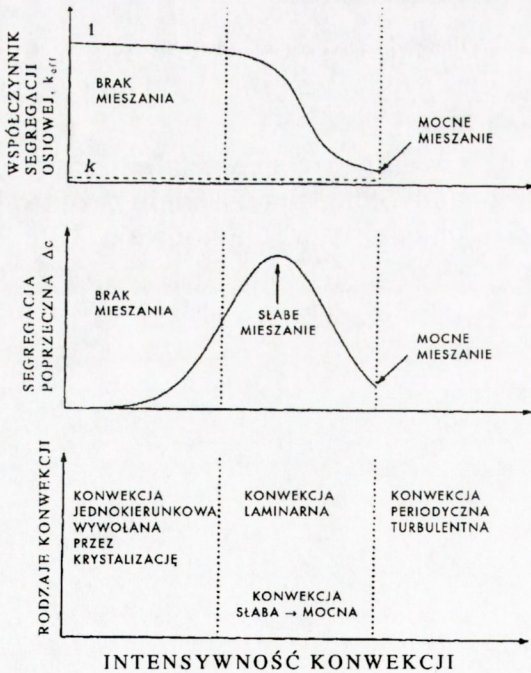
duża segregacja domieszek w kryształcie w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu. Wielkość tej segregacji w zależności od natężenia konwekcji jest przedstawiona na Rys.12.

Δc jest zdefiniowane jako maksymalna różnica w składzie w poprzek frontu krystalizacji. Wielkość ta została obliczona dla wielu różnorodnych układów wzrostu kryształów jako funkcja natężenia konwekcji [9].



Rys.11

Wykres zależności bezwymiarowej liczby $GrSc$ od bezwymiarowej prędkości wzrostu Pe , pokazujący tendencję do różnego sposobu rozkładania się domieszek wzdłuż kryształu: (a) transport dyfuzyjny, (b) całkowite mieszanie przez konwekcję, (c) całkowite mieszanie przez dyfuzję w warunkach bardzo powolnego wzrostu kryształu, (d) częściowe mieszanie bez efektów przejściowych, (e) transport czysto dyfuzyjny i niezaniechanialne efekty przejściowe, (f) częściowe mieszanie konwekcyjne z dominującymi efektami przejściowymi [8].



Rys.12

Zależność charakteru segregacji wzdłuż i w poprzek kierunku wzrostu kryształu w warunkach rosnącego natężenia konwekcji [9].

PODSUMOWANIE

Posługując się bezwymiarowymi liczbami kryterialnymi można porównywać ze sobą różne układy wzrostu kryształów i wyciągać wnioski o rozkładzie prędkości, temperatury i składników w płynie, z którego rośnie kryształ. Liczba Reynoldsa (Re) opisuje stosunek sił inercjalnych do sił lepkości w danym przepływie, liczba Pecleta (Pe) wyraża stosunek strumienia konwekcyjnego i dyfuzyjnego, termiczna liczba Pecleta (Pe^T) charakteryzuje stosunek udziału transportu ciepła przez konwekcję i przez przewodzenie. Odpowiednie stosunki tych liczb wyrażone liczbami Schmidta ($Sc=Pe/Re$), Prandtla ($Pr=Pe^T/Re$) oraz Levisa ($Le=Pe/Pe^T$) opisują odpowiednio: podobieństwo rozkładu koncentracji składników i rozkładu prędkości płynu; podobieństwo rozkładu temperatury i rozkładu prędkości płynu; podobieństwo rozkładu koncentracji składników i rozkładu temperatury. Natężenie konwekcji swobodnej opisane jest liczbą Rayleigha (Ra). Do pełnego opisu konwekcji swobodnej należy brać pod uwagę własności płynu wyrażone liczbą Prandtla oraz stosunek wymiaru pionowego oraz poziomego układu. Konwekcja w układzie wzrostu kryształów może przybierać charakter turbulentny lub laminarny. Możliwe jest pojawienie się oscylacyjnych niestabilności wywołanych przez zmianę prędkości wirów, zmianę ich kierunków lub tworzenie się nowych wirów.

Konwekcja może obejmować całą objętość układu, lub występować lokalnie. Ruch lokalny jest możliwy zwłaszcza dla płynów o dużej liczbie Prandtla. Rozkład domieszek i zanieczyszczeń w kryształach jest zależny od charakteru konwekcji towarzyszącej danej fazie wzrostu. Najbardziej nieporządane z punktu widzenia jednorodności składu jest tworzenie się wirów laminarnych.

LICZBY BEZWYMIAROWE

Gr - liczba Grashoffa

Le - liczba Levisa

Pe - liczba Pecleta

Pe^T - termiczna liczba Pecleta

Pr - liczba Prandtla

Ra - liczba Rayleigha

Re - liczba Reynoldsa

Sc - liczba Schmidta

BIBLIOGRAFIA

- [1] Rosenberger F. and Müller G.: Interfacial transport in crystal growth, a parametric comparison of convective effects. *J. Crystal Growth* 65, 1983, 91
- [2] Müller G., Neumann G. and Matz H.: A two-Rayleigh-number model of buoyancy-driven convection in vertical melt growth configurations. *J. Crystal Growth* 84, 1987 36
- [3] Müller G., Neumann G., Weber W.: Natural convection in vertical Bridgman configurations. *J. Crystal Growth* 70, 1984, 78
- [4] Krishnamutri R.: Some further studies on the transition to turbulent convection. *J. Fluid Mech.* 60, 1973 285
- [5] Rosenberger F., DeLong M.C. and Olson J.M.: *J. Crystal Growth* 19, 1973, 3176
- [6] Carruthers J.R.: Origins of convective temperature oscillations in crystal growth melts. *J. Crystal Growth* 32, 1976, 13
- [7] Hurle D.T.J., Müller G. and Nitsche R.: Crystal Growth from the Melt, in: *Fluid Sciences and Materials Science in Space, A European Perspective*; ed. H.U. Walter, Springer 1987
- [8] Camel D. and Favier J.J.: Thermal convection and longitudinal macro segregation in horizontal Bridgman crystal growth. *J. Crystal Growth* 67, 1984, 42
- [9] Brown R.A. and Kim D.H.: Modelling of directional solidification: From Scheil to detailed numerical simulation. *J. Crystal Growth* 109, 1991, 50
- [10] Grasza K. and Jędrzejczak A.: Study of melt dynamics in growth of PbSnTe by the inverted Bridgman method. *J. Crystal Growth* 110, 1991, 867

Rysunki przedstawione w artykule zamieszczono za zgodą wydawnictwa Elsevier Science.