

В. Л. Колпашиков, канд. физ.-мат. наук**А. И. Шнип, канд. физ.-мат. наук**

(Институт тепло и массообмена НАН, Минск)

**ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ CVD ПРОЦЕССА
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ
И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

В работах [1, 2] была теоретически обнаружена новая особенность транспорта образующихся в результате химической реакции наночастиц в проточных реакторах парофазного химического осаждения с внешним нагревом, которая оказывает влияние на условия образования частиц. Там рассматривалась не зона осаждения, т.е. зона охлаждения смеси, а зона нагрева, где также имеется сильный поперечный градиент температуры, но противоположного направления, под действием которого, образовавшиеся частицы сдвигаются к центру трубы реактора и могут повторно попадать в зону реакции, меняя тем самым условия образования новых частиц. В данной работе это явление рассмотрено в рамках более реалистичного численного моделирования конкретного CVD-процесса: так называемого MCVD-процесса (Modified Chemical Vapor Deposition), который применяется при синтезе заготовок для вытяжки оптического волокна и других высокочистых веществ [3–5]. В этом процессе смесь реагирующих газов с большим избытком инертного газа пропускают через вращающуюся трубку (обычно диаметром 1,5–3,0 см), которая нагревается внешней газовой горелкой. В некоторой области, где температура газа достигает температуры реакции, смесь реагирует, продукты реакции возникают в паровой фазе, в состоянии сильного пресыщения, а затем происходит гомогенная конденсация и образуются наночастицы конечного продукта. Выходя из зоны действия горелки, смесь газообразных продуктов реакции и частиц охлаждается за счет теплообмена трубки с окружающей средой и поперек потока возникает мощный градиент температуры, под действием которого за счет сил термофореза часть сконденсированной фазы оседает на стенку трубки. В последнее время такие или подобные схемы применяются также и в процессах получения углеродных и других наноматериалов [6–12].

Математическая модель CVD-процесса

Рассматривается горизонтально расположенный трубчатый химический реактор, через который прокачивается смесь реагентов. Вдоль реактора периодически проходит источник нагрева газовой смеси,

инициирующий химические реакции и формирующий температурное поле в газовой среде (обычно это газовая горелка). Нагреваясь в зоне горелки, газовая смесь достигает температуры реакции, в результате которой образуются наночастицы. Выходя из зоны нагрева, частицы осаждаются на стенки реактора под действием сил термофореза, возникающих вследствие высоких градиентов температуры в газовой среде. Задача рассматривается в системе координат, связанной с источником нагрева. В этой системе источник нагрева неподвижен, а газ и стенка реактора движутся навстречу друг другу. При этом достигается предварительный прогрев газа горячей стенкой реактора, выходящей из зоны нагрева, и более интенсивное его охлаждение за зоной нагрева за счет движущейся навстречу холодной стенки. Следует отметить, что ранее в моделях подобных процессов движение стенки реактора не учитывалось. Тем не менее, во многих случаях этот фактор может оказаться определяющим, поскольку поток энтальпии, переносимый газовым потоком, и встречный поток энтальпии, переносимый движущейся стенкой, часто бывают одного порядка.

Система уравнений тепло- и массопереноса, определяющих математическую модель, включает в себя уравнение конвективного теплообмена в газовой среде, уравнение теплопереноса в движущейся стенке, учитывающее как теплообмен с газовой средой внутри реактора, так и конвективный, а также лучистый теплообмен с окружающей средой и факелом горелки. К этим уравнениям добавляется уравнение массопереноса, описывающее процесс осаждения частиц вследствие термофореза. Из-за малой толщины стенки реактора перепадом температуры поперек стенки можно пренебречь и рассматривать ее как однородную в поперечном направлении и переменную только по длине. Поскольку для исключения влияния свободной конвекции трубка реактора обычно вращается относительно своей оси, то вариациями температуры по периметру стенки также можно пренебречь. Задача решается в некоторой окрестности, прилегающей к источнику нагрева с обеих сторон, подобранной таким образом, чтобы вне ее температуры стенки мало отличалась от температуры окружающей среды. Для удобства расчетов вводятся две системы координат с противоположно направленными продольными осями: одна – для описания теплопереноса в газе (ось z_1), а другая – для стенки (ось z_2) причем начало первой системы выбрано на левом краю расчетного интервала, а начало второй – на правом. Тогда скорости газа и стенки относительно системы координат связанной с горелкой будут в обоих случаях положительны, а начальные условия ставятся при $z_1 = 0$ и $z_2 = 0$. Поперечный профиль скорости газа считается пуазейлевым, но средняя по

сечению скорость зависит от z_1 , поскольку плотность газа существенно изменяется за счет нагрева и охлаждения. Последнее обстоятельство важно при анализе массопереноса. В случае теплообмена определяющим является массовый расход, а не скорость, поэтому в силу постоянства массового расхода данная зависимость явно в уравнение не входит.

С учетом изложенного выше задача теплопереноса формулируется следующим образом:

$$\frac{2Gc_g}{\pi R^2} \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) \frac{\partial T}{\partial z_1} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (1)$$

$$U_w \rho_w c_w d \frac{\partial T_w(z_2)}{\partial z_2} = \alpha(z_2) (T_0(z_2) - T_w(z_2)) + \\ + \sigma \varepsilon(T_w(z_2)) \left(\varepsilon_f T_0(z_2)^4 + (1 - \varepsilon_f) T_{00}^4 - T_w(z_2)^4 \right) - \lambda_g(T(R, L - z_2)) \frac{\partial T(R, L - z_2)}{\partial r}, \quad (2)$$

где $T(z_1, r)$, $T_w(z_2)$ – температуры газа и стенки соответственно, G – массовый расход газа, c_g – удельная теплоемкость газа, $\lambda(T)$ – зависящая от температуры теплопроводность газа (задавалась аппроксимацией полиномом третьего порядка реальной зависимости теплопроводности газа от температуры), U_w – скорость движения горелки; ρ_w , c_w – плотность и теплоемкость материала стенки реактора соответственно, T_w – температура стенки, d – толщина стенки, $\alpha(z_2)$ – коэффициент конвективного теплообмена (зависимость от z_2 отражает разные условия теплообмена в зоне горелки и вне ее), T_{00} – температура окружения, $T_0(z_2)$ – температура лучистого теплообмена, равная T_{00} вне зоны горелки и равная температуре пламени T_f внутри зоны, $\varepsilon(T_w)$ – зависимость степени черноты стенки от температуры, ε_f – степень черноты пламени, σ – постоянная Стефана – Больцмана, L – длина расчетной зоны.

Краевые условия для (1), (2) имеют вид:

$$T(0, r) = T_{00}, \quad T_w(0) = T_{00}. \quad (3)$$

Граничное условие для (1) задается условием сшивки температур газа и стенки:

$$T(z_1, R) = T_w(L - z_1). \quad (4)$$

Уравнение массопереноса записывается исходя из оценок, подтверждающих, что основным механизмом переноса частиц является термодиффузия, а броуновской диффузией можно пренебречь. В наших условиях

это справедливо для частиц диаметром от 30 нм и выше. С учетом этого уравнение для распределения концентрации частиц φ примет вид:

$$\frac{\partial}{\partial z_1} \left(\varphi(z_1, r) (U_g(z_1, r) + V_{tz}(z_1, r)) \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \varphi(z_1, r) V_{tr}(z_1, r)) = 0, \quad (5)$$

где

$$V_{tz}(z_1, r) = -K \frac{v(T(z_1, r))}{T(z_1, r)} \frac{\partial T(z_1, r)}{\partial z_1}, \quad V_{tr}(z_1, r) = -K \frac{v(T(z_1, r))}{T(z_1, r)} \frac{\partial T(z_1, r)}{\partial r}. \quad (6)$$

Подставляя (6) в (5) получим (7):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z_1} \left(\varphi(z_1, r) \left(U_g(z_1, r) - K \frac{v(T(z_1, r))}{T(z_1, r)} \frac{\partial T(z_1, r)}{\partial z_1} \right) \right) = \\ = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r K \frac{v(T(z_1, r)) \varphi(z_1, r)}{T(z_1, r)} \frac{\partial T(z_1, r)}{\partial r} \right), \end{aligned}$$

где $U_g(z_1, r)$ – поле скорости газа, K – коэффициент термофореза, $v(T)$ – зависимость кинематической вязкости газа от температуры.

Распределение скорости газа после решения тепловой задачи (1), (2) с помощью средней по сечению газового потока температуры $\bar{T}(z_1)$ запишется как

$$U_g(z_1, r) = \frac{G}{2\pi} \left(\int_0^R \rho_g(T(z_1, x)) \left(1 - \left(\frac{x}{R} \right)^2 \right) x dx \right)^{-1} \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right), \quad (8)$$

где зависимость плотности газа от температуры $\rho_g(T)$ задается из уравнения газового состояния.

При задании начальных условий для (5) из решения тепловой задачи находится функция $Z_{fr}(r)$, определяющая изотерму фронта реакции образования наночастиц. Тогда начальные условия для (5) представляются следующим образом:

$$\varphi(Z_{fr}(r), r) = \varphi_0. \quad (9)$$

Система уравнений для тепловой задачи (1)–(2), решалась численно в пакете Mathcad методом прямых. С этой целью была выбрана дискретная сетка из N узлов по радиальной переменной и дифференциальный оператор в правой части (1) заменялся его конечно-разностным аналогом. В результате (1) представлялась как система из N связанных обыкновенных дифференциальных уравнений для температур узлов, которую можно решать стандартными процедурами пакета Mathcad. Задача решалась в пределах расчетной зоны длиной L ,

которая примерно в 7 раз превышала ширину зоны нагрева. Начало оси z_1 находилось на левом краю расчетной зоны а ось направлена вправо, а начало оси z_2 – на правом ее краю и она направлена влево; при этом центр горелки находится в точке $z_1=0,4L$ (или $z_2=0,6L$).

Такой выбор зоны, как показали численные эксперименты, позволяет пренебречь краевыми тепловыми эффектами.

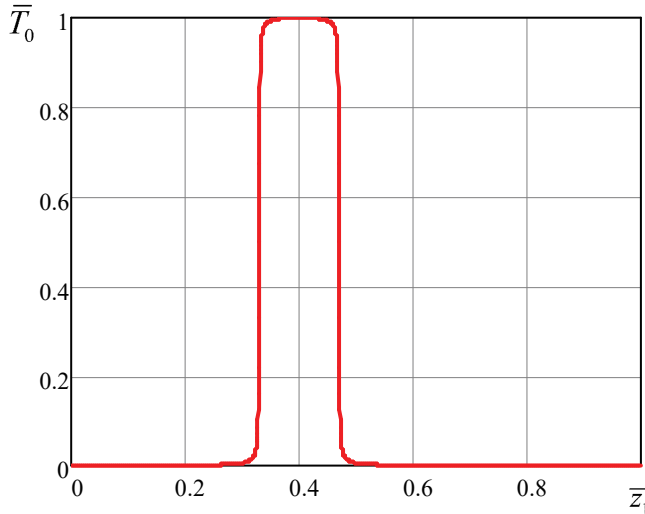


Рисунок 1 – Безразмерный профиль окружающей температуры вдоль стенки реактора

Распределение окружающей температуры вдоль стенки реактора $T_0(L-z_1)$, равная T_{00} вне зоны горелки и температуре пламени T_f внутри зоны горелки, задавалась порогаобразной функцией со сглаженными краями (рис.1).

Безразмерные координаты $\bar{z}_1$ и $\bar{r}$, а также безразмерная окружающая температура $\bar{T}_0$ задаются как:

$$\bar{z}_1 = \frac{z_1}{L}, \quad \bar{r} = \frac{r}{L}, \quad \bar{T}_0 = \frac{T_0 - T_{00}}{T_f - T_{00}}. \quad (10)$$

Сопряжение двух тепловых задач (для газа и для стенки) осуществлялось методом итераций. На первом шаге предполагается, что температура стенки реактора повторяет температуру $\bar{T}_0$, т.е. решается уравнение (1) (точнее – его конечно разностный аналог) с краевым условием на стенке:

$$T(z_1, r)|_{r=R} = T_0(L-z_1) \quad (11)$$

и с условием на левом краю:

$$T(z_1, r)|_{z_1=0} = T_{00} \text{ для } 0 \leq r \leq R, \quad (12)$$

в результате чего находится температура газа в первом приближении $T^{(1)}(z_1, r)$. После этого с помощью той же процедуры Rkadapt решается уравнение (2) с краевым условием:

$$T_w(z_2)|_{z_2=0} = T_{00},$$

в котором последний член рассчитывается по найденному выше полю температуры газа в первом приближении $T^{(1)}(z_1, r)$; в результате чего находится температура стенки в первом приближении $T_w^{(1)}(z_2)$. Далее снова решается уравнение (1) с краевым условием

$$T(z_1, r)|_{r=R} = T_w^{(1)}(L - z_1) \quad (13)$$

вместо (11) и таким образом находится температура газа следующего приближения, а также решается уравнение (2) с использованием в последнем члене температуры газа текущего приближения. После этого вся процедура снова повторяется до тех пор, пока отличия температур двух соседних приближений не станут пренебрежимо малым.

Результаты численного моделирования

Численные расчеты были выполнены для конкретных данных, относящихся к случаю MCVD-процесса синтеза заготовок для вытяжки оптического волокна, однако сама модель легко может быть адаптирована и для исследования других процессов данного типа.

Реактор представляет собой трубку из кварцевого стекла радиусом $R=1$ см, с толщиной стенки $d=1$ мм, ширина горелки составляла $L_f=7$ см, длина расчетной зоны $L=50$ см. Температура пламени горелки $T_f=3500$ °K.

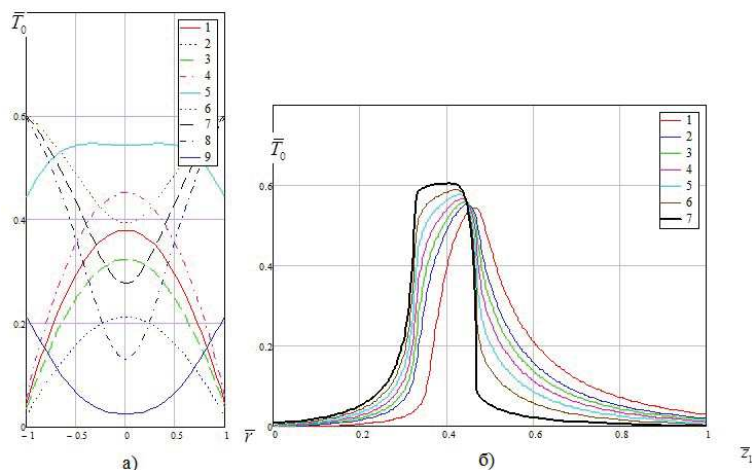
Молярный состав газовой смеси (в смысле числа молей) в результате реакции не изменяется, что позволяет использовать одно и то же уравнение состояния для газовой смеси как в зоне до реакции, так и после нее. Для зависимостей коэффициента теплопроводности газовой смеси $\lambda(T)$ и степени черноты кварцевого стекла $\varepsilon(T_w)$ от температуры использовались соответственно аппроксимации справочных данных соответственно полиномом третьего порядка, и линейная аппроксимация.

Типичные профили температур представлены на рис. 2, 3. Как видно из представленных данных, движение горелки существенно модифицирует поле температуры в газовом потоке при прочих равных условиях: при движении горелки происходит прогрев газового потока за счет выходящей из зоны нагрева горячей стенки реактора.

После решения тепловой задачи для каждого z определялась средняя по сечению скорость газа с учетом его температурного расширения и строилось поле скорости газа в реакторе, учитывающее этот эффект согласно соотношению (8).

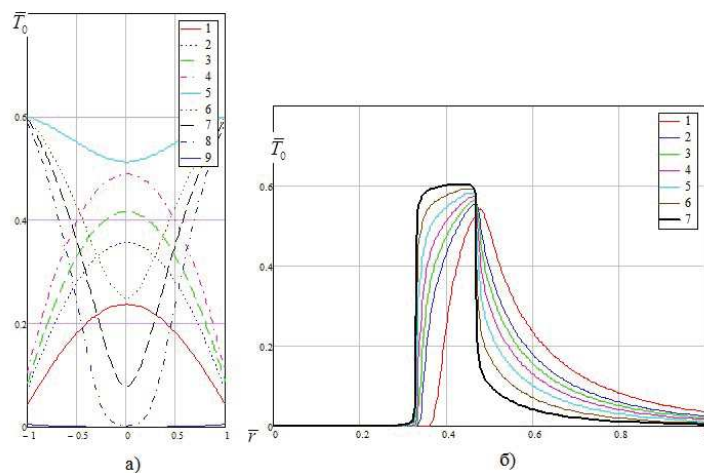
Для определения основных характеристик массообмена необязательно решать уравнение массопереноса, большую часть интересующей нас информации можно получить из анализа траекторий частиц, движущихся под действием термофореза и сноса газовым потоком.

С учетом того, что характерное время реакции образования SiO_2 , нуклеации паров и образования частиц значительно меньше, чем характерные времена тепло- и массоперноса, можно считать, что частицы образуются на поверхности изотермы соответствующей температуре реакции $T_r=1700\text{ C}^\circ$.



а) $1 - \bar{z}_1 = 0,6, 2 - 0,54, 3 - 0,52, 4 - 0,5, 5 - 0,46, 6 - 0,4, 7 - 0,38, 8 - 0,36, 9 - 0,3$; б) $1 - \bar{r} = 0, 2 - 0,5, 3 - 0,6, 4 - 0,7, 5 - 0,8, 6 - 0,9, 7 - \text{температура стенки реактора } T_w$

Рисунок 2 – Продольные (б) и поперечные (а) профили безразмерной температуры в реакторе. Скорость перемещения горелки $U_w = 5\text{ см/мин}$, расход газа 3 л/мин



а) $1 - \bar{z}_1 = 0,6, 2 - 0,54, 3 - 0,52, 4 - 0,5, 5 - 0,46, 6 - 0,4, 7 - 0,38, 8 - 0,36, 9 - 0,3$; б) $1 - \bar{r} = 0, 2 - 0,5, 3 - 0,6, 4 - 0,7, 5 - 0,8, 6 - 0,9, 7 - \text{температура стенки реактора } T_w$

Рисунок 3 – Продольные (б) и поперечные (а) профили безразмерной температуры в реакторе. Скорость перемещения горелки $U_w = 0\text{ см/мин}$, расход газа 3 л/мин

В силу цилиндрической симметрии задачи в плоскости zr этой поверхности соответствует линия, задаваемая функцией $Z_{fr}(r)$, которая определяется по найденному решению для поля температуры газа $T(z_1, r)$ как корень следующего алгебраического уравнения:

$$T(Z_{fr}, r) = T_r, \quad (14)$$

Траектории частиц задаются функциями $\hat{z}(t)$ и $\hat{r}(t)$, которые определяются из следующей системы дифференциальных уравнений

$$\frac{d\hat{z}(t)}{dt} = U_g(z_1, \hat{r}(z_1)) - K \frac{\nu(T(z_1, \hat{r}(z_1)))}{T(z_1, \hat{r}(z_1))} \frac{\partial T(z_1, \hat{r}(z_1))}{\partial z_1}, \quad (15)$$

$$\frac{d\hat{r}(t)}{dt} = -K \frac{\nu(T(z_1, \hat{r}(z_1)))}{T(z_1, \hat{r}(z_1))} \frac{\partial T(z_1, \hat{r}(z_1))}{\partial r}. \quad (16)$$

Начальные условия для траекторий задаются на изотерме, соответствующей температуре реакции (фронт реакции), описываемая функцией $Z_{fr}(r)$, которая определялась из (14) численно. Таким образом, начальные условия для (15), (16) задаются как

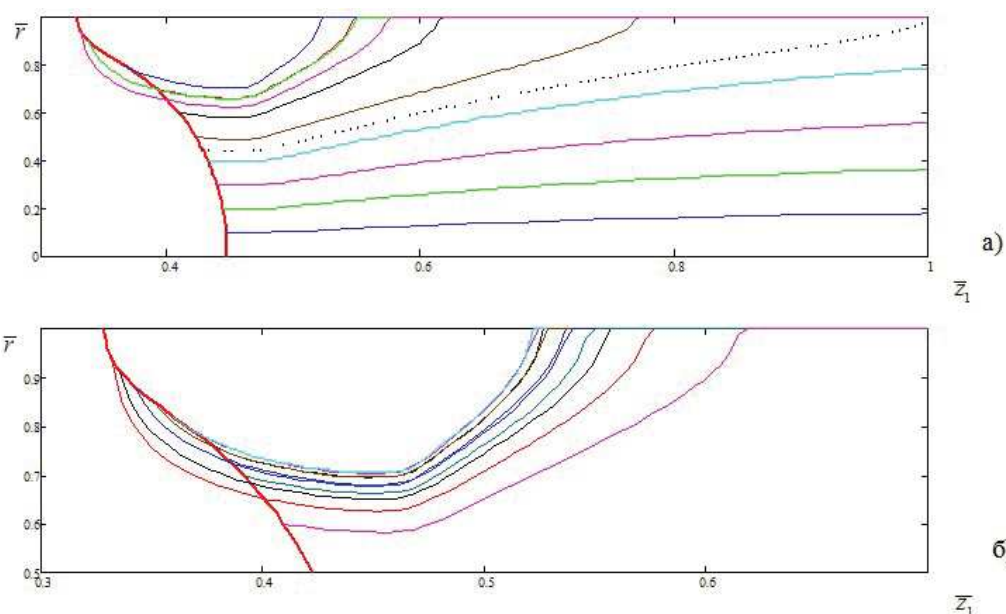
$$\hat{r}(t)|_{t=0} = r_0, \quad \hat{z}(t)|_{t=0} = Z_{fr}(r). \quad (17)$$

Траектории частиц построенные, на основе численного решения системы (16), (17) для двух случаев, температурные поля которых представлены на рис. 2, 3 показаны на рис. 4а, 5а. На рис. 4б, 5б траектории в пристеночной области показаны более детально.

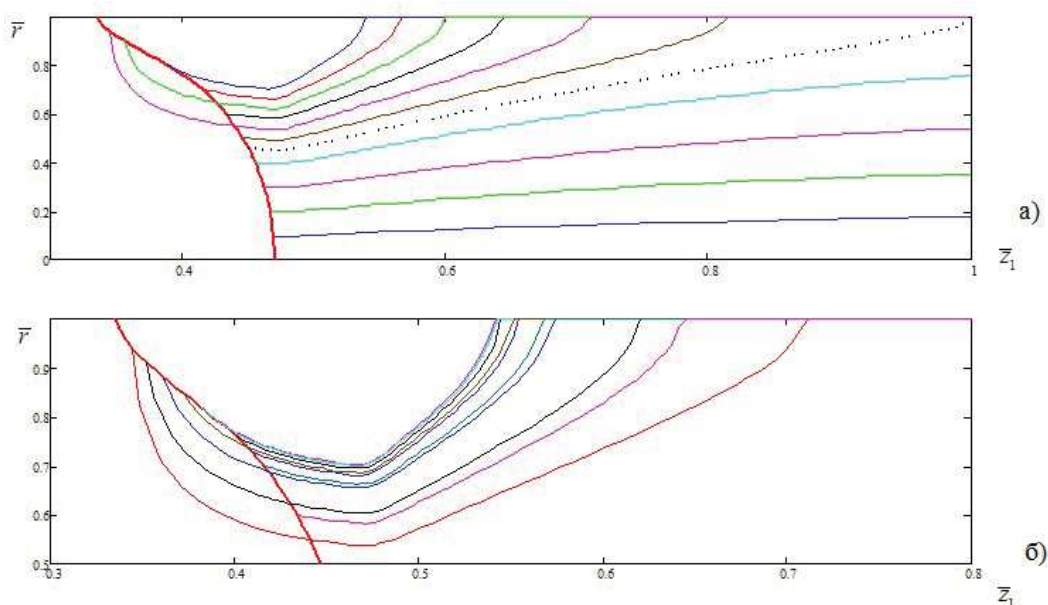
Из представленных рисунков явно следует, что в рассмотренных режимах присутствует описанный в начале главы нестандартный сценарий образования и осаждения наночастиц. Так траектории всех частиц, которые берут начало в точках на фронте реакции, лежащих выше начала голубой линии на рис. 4б, 5б, уходят вначале в тыловую относительно фронта реакции зону, а затем возвращаются на него, где растут за счет конденсации на них пресыщенных продуктов реакции, т.е. по гетерогенному механизму.

Выходя из зоны нагрева, траектории разворачиваются по направлению к стенке и осаждаются. Для каждого режима существует траектория, которая является пограничной между теми траекториями, которые упираются в стенку (частица осаждается) и теми, которые асимптотически приближаются к стенке, но никогда ее не касаются.

Радиальная координата r_c точки начала этой траектории на фронте реакции называется критическим радиусом, а сама траектория критической (на рисунках 4а, 5а показаны пунктиром).



**Рисунок 4 – Траектории частиц при наличии нестандартного сценария.
Скорость перемещения горелки $U_W = 5$ см/мин, расход газа 3 л/мин.
Жирная красная линия здесь и ниже – фронт реакции.
Эффективность осаждения 0,61**

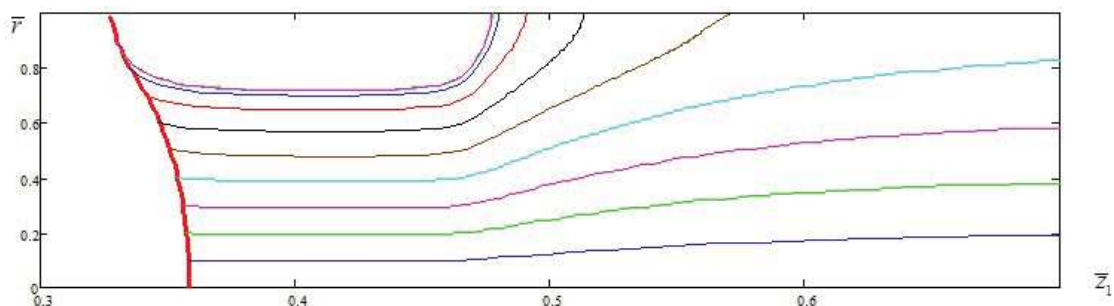


**Рисунок 5 – Траектории частиц при наличии нестандартного сценария.
Скорость перемещения горелки $U_W = 0$ см/мин, расход газа 3 л/мин.
Эффективность осаждения 0,58**

Учитывая указанное свойство критической траектории можно рассчитать эффективность осаждения ε , т.е. массовую долю частиц осаждающихся на стенку реактора, отнесенную ко всем ко всем частицам образующимся на фронте реакции.

$$\varepsilon = \frac{G \int_{r_c}^R 2 \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) 2\pi r dr}{G\pi R^2} = 4 \left(\frac{r_c^2}{2R^2} - \frac{r_c^4}{4R^4} \right). \quad (18)$$

Значения эффективности осаждения указаны на рисунках.



**Рисунок 6 – Траектории частиц
для случая отсутствия нестандартного сценария.
Скорость перемещения горелки $U_w = 5$ см/мин, расход газа 1 л/мин**

На рис. 6 показаны траектории частиц для режима с отсутствием нестандартного сценария. Из представленных данных видно, что нестандартный сценарий отсутствует при малых расходах газа и значительной скорости движения горелки. В таких режимах поперечный градиент температуры невелик, а форма фронта реакции более плоская, поэтому начальный наклон траекторий не превышает наклона фронта реакции.

Для определения удельного массового потока на стенке необходимо построить зависимость от z координаты r такой точки на фронте реакции, для которой выходящая из нее траектория попадает на стенку в точке с координатой z . Обозначим эту зависимость функцией $\hat{r}_w(z)$. Эта зависимость находилась на основе численного решения системы (17), (18) специальным программным модулем, в котором значение параметра t в (17), (18), при котором траектория пересекает стенку реактора, определялось методом пристрелки, а затем по этому значению t с помощью функции $\hat{z}(t)$ находилась координата z этой точки пересечения.

Оказалось, что данная зависимость в значительной части случаев неоднозначна и имеет верхнюю и нижнюю ветвь, для описания которых введены обозначения $\hat{r}_w^u(z)$ и $\hat{r}_w^d(z)$ соответственно. На рис. 7 показаны эти две функции для того режима, температурные профили и траектории частиц которого представлены на рисунках 2, 4. Видно, что z зависит от r немонотонно и поэтому обратная зависимость r от z

неоднозначна. Две ветви $\hat{r}_w^u(z)$ и $\hat{r}_w^d(z)$ этой зависимости представлены красным (верхняя) и синим (нижняя) цветом. Верхняя ветвь этой кривой (красная) соответствует частицам, осаждающиеся по нестандартному сценарию, т.е. частицам, которые после образования сначала уходят в тыловую от фронта реакции область, а нижняя часть (синяя) – частицам, движущиеся по стандартному сценарию.

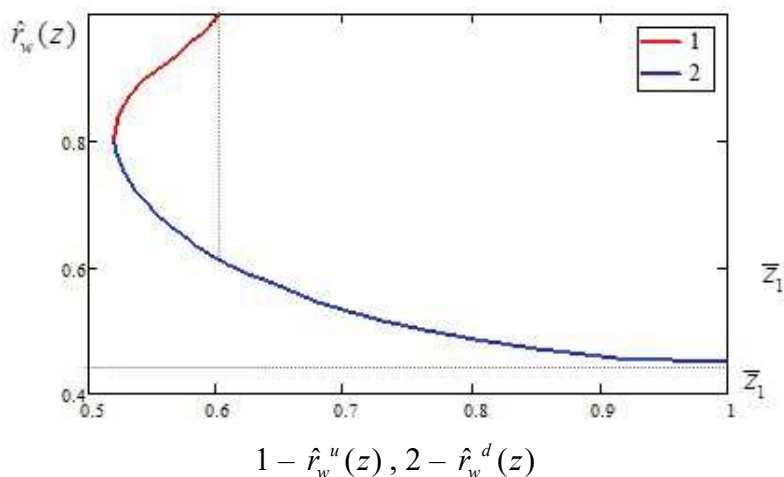


Рисунок 7 – Кривая зависимости радиальной координаты начальной точки траектории от координаты z точки ее окончания на стенке

Зону фронта реакции, где образуются такие частицы, назовем зоной А. Однако образование частиц на той части фронта реакции, которая соответствует участку синей кривой на рис. 7 от ее стыка с красной и до точки начала вертикальной пунктирной линии, также идет не по стандартному сценарию. Эту часть фронта реакции назовем зоной Б (ее нижняя граница соответствует точке пересечения фронта реакции траекторией частицы зародившейся у самой стенки). Всю остальную часть фронта от этой границы до оси канала будем называть зоной В. В зоне Б конденсация пресыщенных паров продуктов реакции идет уже в присутствии частиц пришедших из тыловой зоны и вероятнее всего она будет идти по гетерогенному механизму, т.е. путем конденсации продуктов реакции на вошедших частицах. Поэтому в нестандартном механизме образования частиц участвуют не только продукты реакции, образовавшие частицы, движущиеся по нестандартным траекториям (в зоне А), но и продукты реакции, образующиеся в зоне Б. По стандартному сценарию будут образовываться только частицы, зарождающиеся в зоне В. Таким образом, частицы, образовавшиеся в зоне А, а затем выросшие за счет гетерогенной конденсации в зоне Б, состоят и ядра сформировавшегося по гомогенному механизму в зоне А и оболочки выросшей по гетерогенному механизму

в зоне Б. Эти две области частицы могут значительно отличаться по морфологии. Горизонтальная пунктирная линия, являющаяся асимптотикой синей кривой, определяет критический радиус r_c , о котором речь шла выше.

В силу изложенного, обезразмеренный по среднему, несомому газом через сечение трубы, удельному потоку массы вещества, удельный массовый поток осаждаемых частиц на стенке состоит из двух составляющих, определяемых двумя описанными ветвями зависимости $\hat{r}_w(z)$ следующим образом:

$$\begin{aligned} Q_m^u(z) &= 2 \left(1 - \frac{\hat{r}_w^u(z)^2}{R^2} \right) \hat{r}_w(z) \left| \frac{\hat{r}_w^u(z)}{dz} \right|, \\ Q_m^d(z) &= 2 \left(1 - \frac{\hat{r}_w^d(z)^2}{R^2} \right) \hat{r}_w(z) \left| \frac{\hat{r}_w^d(z)}{dz} \right| \end{aligned} \quad (20)$$

Поток $Q_m^u(z)$ состоит из частиц, образовавшихся в зоне А, и составляет вещество частиц дрейфующих по нестандартному сценарию. Полный удельный массовый поток определяется как сумма этих двух составляющих

$$Q_m(z) = Q_m^u(z) + Q_m^d(z). \quad (21)$$

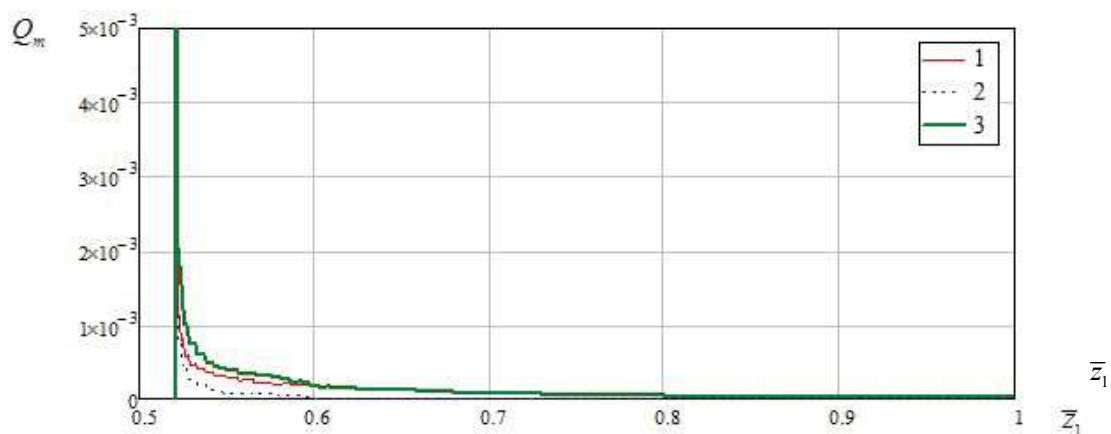
На рис. 8, 9 представлены распределения полного потока, а также двух его составляющих, рассчитанных согласно приведенным формулам, для режимов представленных выше на рисунках 2, 4 и 3, 5 соответственно. Из представленных данных видно, что в силу наложения траекторий частиц из довольно значительной зоны на фронте реакции в узкий плотный пучок, возникает довольно острый пик в распределении потока в начале зоны осаждения.

Частицы из зоны А, образующие ядра нестандартных частиц, составляют массу вещества потока Q_m^u . Их доля в общем потоке показана на рисунках синим пунктиром.

Видно, что зона осаждения нестандартных частиц ограничена и имеет четко очерченную заднюю границу. Эта особенность качественно понятна также из анализа картины траекторий (рис. 4б, 5б).

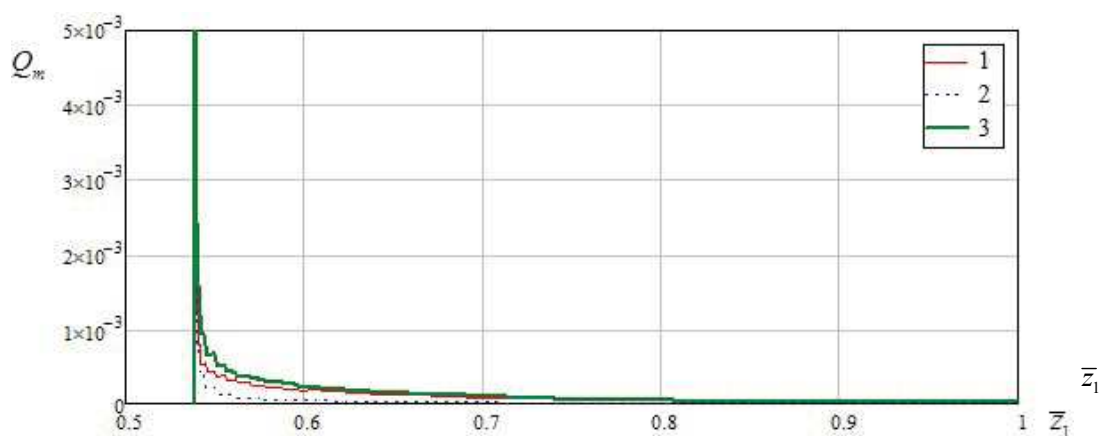
Полный поток массы нестандартных частиц на представленных рисунках описывается зеленой кривой в промежутке от начала зоны осаждения до окончания пунктирной кривой ($0,52 \leq \bar{z}_1 \leq 0,6$ на рис. 8 и $0,54 \leq \bar{z}_1 \leq 0,71$ на рис. 9).

Представленные данные позволяют рассчитать долю нестандартных частиц в их общем потоке, а также локализацию их в осажденном слое.



$$1 - Q_m^u, 2 - Q_m^d, 3 - Q_m$$

**Рисунок 8 – Безразмерный поток массы осаждающихся частиц.
Скорость перемещения горелки $U_w = 5$ см/мин, расход газа 3 л/мин. 0,64**



$$1 - Q_m^u, 2 - Q_m^d, 3 - Q_m$$

**Рисунок 9 – Безразмерный поток массы осаждающихся частиц.
Скорость перемещения горелки $U_w = 1$ см/мин, расход газа 1 л/мин. 0,78**

При неподвижной горелке нестандартные частицы локализованы в передней части зоны осаждения, в диапазоне $0,54 \leq \bar{z}_1 \leq 0,71$. В случае подвижной горелки стандартные частицы, которые осаждаются раньше окажутся в нижней части осажженного слоя, а нестандартные – в верхней.

Если стандартные и нестандартные частицы окажутся морфологически (а может быть и по составу) различными, и будут обладать какими-либо полезными или наоборот вредными свойствами, то полученные данные позволят выработать методы сепарации этих частиц в эксперименте.

В данной работе на основе детального численного моделирования подтверждена теоретически обнаруженная ранее новая особенность

транспорта образующихся в результате химической реакции наночастиц в проточных реакторах парофазного химического осаждения с внешним нагревом, применяемых для получения высокочистых веществ и наноматериалов, которая оказывает влияние и на условия образования частиц.

Она состоит в том, что в пристеночной области может существовать слой, в котором наночастицы, образующиеся в зоне нагрева на фронте химической реакции, при смещении их под действием термофореза к оси реактора попадают в «тыловую» от фронта зону, а затем сносятся еще непрореагировавшим потоком несущего газа снова на фронт реакции.

В этой области фронта конденсация возникающей в результате реакции паровой фазы идет не по механизму гомогенной конденсации (нуклеация и образование наночастиц), а по механизму гетерогенной конденсации на вошедших в зону реакции частицах. В силу этого свойства частиц, образующихся вне и внутри этого слоя (стандартные и нестандартные частицы соответственно), будут существенно различаться.

Результаты численного экспериментов на основе разработанной модели также подтверждают наличие режимов с двумя вышеупомянутыми сценариями образования наночастиц и, соответственно, – двух типов частиц. Более того, оказывается, что такие режимы, скорее правило, чем исключение.

Показано, что режимы без нестандартного сценария имеют место только при малых расходах газа и сглаженных распределениях температуры на стенке реактора. В остальных случаях нестандартный сценарий как правило присутствует.

Построенная модель позволит рассчитать распределение потока частиц по длине стенки реактора, и локализацию стандартных и нестандартных частиц. Установлено, что нестандартные частицы локализуются в передней части зоны осаждения и занимают область длиной 4–8 радиусов канала реактора, в то время как общая длина зоны осаждения может достигать 25 радиусов.

При этом доля нестандартных частиц в общей массе осажденного вещества может превышать 70%, хотя доля вещества ядра, т.е. частиц, прошедших через тыловую зону фронта реакции, в этой доле составляет около 30%.

При неподвижной горелке нестандартные частицы локализованы в передней части зоны осаждения, а в случае подвижной горелки нестандартные частицы, которые осаждаются раньше, окажутся в нижней части осажденного слоя, а нестандартные в верхней.

Если стандартные и нестандартные частицы окажутся морфологически (а может быть и по составу) различными, и будут обладать какими-либо полезными или наоборот вредными свойствами, то полученные данные позволят выработать методы сепарации этих частиц в эксперименте.

Полученные данные и разработанная модель весьма актуальны и могут найти применение в CVD процессах получения наноматериалов и высокочистых веществ.

Литература

1. Kolpashchikov, V. L. Homogeneous-heterogeneous mechanism of nanoparticle formation in the heating zone of a CVD reactor / V. L. Kolpashchikov, A. I. Shnip // 12th National Congress on Theoretical and Applied Mechanics. 23–26 September 2013, Saints Constantine and Helena, Varna, Bulgaria. – Book of Abstracts. – P. 18.

2. Колпашиков, В. Л. Влияние термофореза на условия формирования наночастиц в зоне разогрева CVD реактора / В. Л. Колпашиков, Ю. К. Кривошеев, А. И. Шнип // Тепло- и массоперенос – 2012: сб. науч. тр. – Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2013. – С. 175–182.

3. Макчесни, Дж. В. Новый метод изготовления оптических волокон с плавным изменением показателя преломления и низкими потерями / Дж. В. Макчесни, П. Б. О'Коннор, Г. М. Пресби // ТИИЭР. – 1977. – Т. 62, № 9. – С. 115–116.

4. Jaeger, R. E. The preparation of optical waveguide preforms by plasma deposition / R. E. Jaeger, J. B. MacChesney, T. J. Miller // BSTJ. – 1968. – Vol. 57. – P. 205.

5. Walker K. L. Thermophoretic deposition of small particles in the modified chemical vapour deposition (MCVD) process / K. L. Walker, F. T. Geyling, S. R. Nagel // J. Am. Ceram. Soc. – 1980. – Vol. 63, No. 9–10. – P. 552.

6. Nagendra, K. Modeling of soot deposition in wavy-fin exhaust gas recirculator coolers / K. Nagendra, D. Tafti, A. Viswanathan // Intern. J. Heat & Mass Transfer. – 2011. Vol. 54. – P. 1671-1681.

7. Mädler, L. Transport of Nanoparticles in Gases: Overview and Recent Advances / L. Mädler, S. K. Friedlander // Aerosol and Air Quality Research. 2007. Vol. 7, No. 3. – P. 304–342.

8. Shimada, M. Wall deposition of ultrafine aerosol particles by thermophoresis in nonisothermal laminar pipe flow of different carrier gas / M. Shimada, T. Seto, K. Okuyama // Japanese J. of Applied Physics. – 1994. – Vol. 33, pt. 1, No. 2. – P. 1174–1181.

9. Бринь, А. Броуновское осаждение наночастиц из ламинарного газового потока в трубе / А. А. Бринь, С. П. Фисенко, А. И. Шнип // ЖТФ. – 2008. – Т. 79, вып. 9. – С. 41–45.

10. Фисенко, С. П. Термофорез и броуновская диффузия наночастиц в проточном реакторе / С. П. Фисенко, Ю. А. Ходыко // ЖТФ. – 2012. – Т. 82, вып. 3. – С. 23–29.

11. Васильев, Г. М. Использование неравновесной плазмы для снижения токсичности дизельных двигателей / Г. М. Васильев. – Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2013. – 111 с.

12. Волжанкин, В. М. О механизме переноса углерода к поверхности осаждения в проточном электроразрядном реакторе для синтеза углеродных наноматериалов / В. М. Волжанкин, А. В. Крауклис, С. П. Фисенко, А. И. Шнип // ИФЖ. – 2008. – Т. 81, №1. – С. 137–146.

13. Наноматериалы и нанотехнологии / В. М. Анищик, В. Е. Борисенко, С. А. Жданок [и др.] // Минск : Издательский центр БГУ, 2008. – 230 с.