

УДК 536.44+571.363:519.63

КВАЗИОДНОМЕРНАЯ МОДЕЛЬ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ СУБЛИМАЦИИ ПЛАСТИНЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА В ПЛОСКОМ КАНАЛЕ

А. Н. Черепанов, В. П. Шапеев, Л. Г. Семин, В. К. Черепанова,
И. К. Игуменов*, А. Н. Михеев*, Н. В. Гельфонд*, Н. Б. Морозова*

Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, 630090 Новосибирск

* Институт неорганической химии СО РАН, 630090 Новосибирск

Построена нестационарная квазиодномерная модель процесса сублимации монокристаллической пластины из β -дикетоната в однородном потоке нейтрального газа. Разработан метод коллокации и наименьших квадратов решения задач теплообмена. В отличие от ранее использовавшихся вариантов метода предлагаемый алгоритм предназначен для решения нестационарных уравнений в частных производных с фазовым переходом. Проведены численные расчеты различных режимов процесса сублимации β -дикетоната хрома, результаты которых хорошо согласуются с данными физического эксперимента.

Ключевые слова: сублимация, химическое осаждение, β -дикетонат, тепло- и массообмен, моделирование.

Введение. В настоящее время технология химического осаждения из паровой фазы (CVD-технология) применяется для получения различных типов покрытий в микроэлектронной и оптической промышленности, в производстве высокотемпературных тиглей и катализаторов и т. д. Ограниченное использование CVD-технологии при получении металлических покрытий вызвано недоступностью для большинства исследователей как самих прекурсоров (летучих химических соединений), так и данных по их термическим характеристикам. При этом практически отсутствуют количественные данные о массопереносе как индивидуальных компонентов, так и их смесей в потоке инертного газа. Имеется небольшое число работ, в которых сублимация β -дикетонатов рассматривается на основе теории конвективного массопереноса [1, 2].

Для эффективного использования летучих β -дикетонатов в CVD-процессах необходимо решить ряд вопросов, основными из которых являются контроль стехиометрии и воспроизводимость роста пленок. Составом растущей пленки и ее качеством можно управлять, контролируя процессы испарения, транспортировки (или переноса), разложения исходных соединений и собственно осаждения пленок [3]. Для этого необходим детальный анализ явлений переноса при сублимации молекулярных кристаллов в потоке инертного газа-носителя. Наиболее эффективным методом изучения указанных процессов является математическое моделирование, поскольку при экспериментальном исследовании возникают значительные методические и технические трудности. Однако для этого необходимы математические модели, адекватно описывающие указанные процессы. Ниже предлагается квазиодномерная нестационарная математическая модель сублимации однокомпонентных молекулярных кристаллов в потоке инертного газа (аргона).

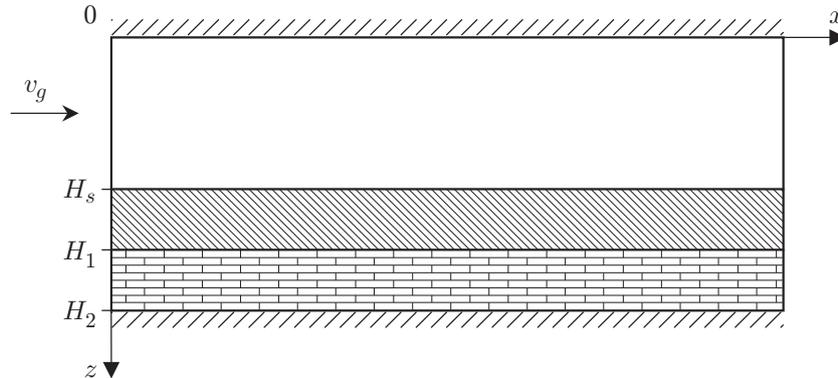


Рис. 1. Схема расчетной области

1. Математическая модель. Рассмотрим сублимацию β -дикетоната металла в плоском щелевом канале, температура стенок которого задана и поддерживается постоянной. Пластина из монокристаллического β -дикетоната с исходной толщиной δ_{10} расположена на плоском держателе, находящемся внутри канала на его нижней стенке (рис. 1). Продольные и поперечные размеры пластины много больше толщины δ_{10} . Вдоль канала течет нагретый инертный газ с заданными значениями расхода Q_g и температурой T_g , равной температуре верхней стенки. Исходная высота верхней камеры щелевого канала H_{s0} , его поперечный и продольный размеры много больше δ_{10} , так что можно пренебречь концевыми эффектами и изменением скорости течения газа. Пластина из β -дикетоната нагревается за счет конвективной теплоотдачи от газа, излучения от верхней стенки канала и теплопередачи от его нижней стенки, в результате чего происходит сублимация вещества. Поскольку суммарное термическое сопротивление R_1 слоя между верхней стенкой канала и фронтом сублимации много больше термического сопротивления R_2 между фронтом и нижней стенкой ($R_1/R_2 > 330$), конвективным теплообменом газа с верхней стенкой можно пренебречь.

Выберем систему декартовых координат (x, z) с осью x , лежащей в плоскости верхней стенки канала, и осью z , расположенной в плоскости входа в канал. Направление оси x совпадает с направлением потока газа, ось z направлена вниз. Полагая теплофизические параметры β -дикетоната постоянными и равными их средним значениям в рассматриваемом интервале изменения температуры, запишем уравнения теплопереноса в образце β -дикетоната и держателе:

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_1 \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad H_s < z < H_1; \quad (1)$$

$$c_2 \rho_2 \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_2 \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad H_1 < z < H_2. \quad (2)$$

Краевые условия:

$$-\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=H_s(t)} = \alpha_s (T_g - T_s) - \varkappa_s \dot{M}; \quad (3)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=H_1^-} = \lambda_2 \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=H_1^+} = -\alpha_1 (T_{H_1^-} - T_{H_1^+}); \quad (4)$$

$$-\lambda_2 \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=H_2} = \alpha_2 (T_{H_2} - T_2); \quad (5)$$

$$T|_{t=0} = T_0, \quad H_s|_{t=0} = H_{s0}. \quad (6)$$

Здесь c_1, ρ_1, λ_1 — теплоемкость, плотность и теплопроводность β -дикетоната; T_2 — температура нижней стенки канала; $H_s = H_s(t)$ — координата поверхности сублимации; H_1, H_2 — расстояния от верхней стенки канала до верхней и нижней поверхностей держателя соответственно; $\alpha_s = \alpha_{s,conv} + \alpha_{s,rad}$ — суммарный коэффициент теплоотдачи за счет конвективного теплообмена газа с фронтом кристаллизации и радиационной теплоотдачи от верхней стенки к фронту; α_1, α_2 — коэффициенты теплообмена на границах контакта пластины с верхней поверхностью держателя и его нижней поверхности с нижней стенкой соответственно; \varkappa_s — теплота сублимации, которая принимается не зависящей от температуры; \dot{M} — массовая скорость сублимации вещества с единицы поверхности. Уравнение (3) определяет баланс тепла на поверхности сублимации, соотношения (4), (5) — условия контактного теплообмена между пластиной из β -дикетоната и верхней поверхностью держателя, а также между нижней поверхностью держателя и нижней стенкой канала соответственно. Величины $\alpha_{s,conv}$ и $\alpha_{s,rad}$ определяются выражениями

$$\alpha_{s,conv} = \text{Nu} \lambda_g / (2H_{s0}), \quad \alpha_{s,rad} = \varepsilon \sigma_0 (T_g^2 + T_s^2) (T_g + T_s), \quad T_s = T(H_s, t),$$

где ε — приведенная степень черноты для пластины из β -дикетоната и стенки канала; σ_0 — постоянная Стефана — Больцмана; Nu — число Нуссельта, определяемое, согласно [3], зависимостью $\text{Nu} = 0,75 \text{Re}^{0,43} \text{Pr}^{1/3}$; $\text{Re} = 2H_{s0}v_g/\nu_g$ — число Рейнольдса; $\text{Pr} = \nu_g/a_g$ — число Прандтля; v_g — скорость газа в канале; ν_g, a_g — кинематическая вязкость и температуропроводность газа соответственно.

Радиационным теплопереносом между контактирующими поверхностями из-за его малости по сравнению с переносом тепла за счет теплопроводности можно пренебречь. Тогда для величин α_1 и α_2 имеем

$$\alpha_1 = \lambda_g / \delta_{g1}, \quad \alpha_2 = \lambda_g / \delta_{g2},$$

где λ_g — теплопроводность газа (аргона); δ_{g1}, δ_{g2} — ширина зазоров между контактирующими поверхностями пластины и держателя, а также держателя и нижней стенки канала соответственно.

К уравнениям (1)–(6) добавим соотношение, описывающее конвективный массообмен между газом и пластиной из β -дикетоната ($z = H_s$). Пренебрегая концентрацией паров β -дикетоната в объеме газа, запишем

$$\dot{M} = \beta \mu_1 C. \quad (7)$$

Здесь β — коэффициент массообмена; μ_1 — молекулярная масса β -дикетоната; C — молярная концентрация паров β -дикетоната, связанная с давлением насыщения паров P_s и температурой сублимации T_s соотношением

$$C = P_s / (RT_s) = P_t e^{-(\varkappa_s/R)(T_s^{-1} - T_t^{-1})} / (RT_s), \quad (8)$$

R — универсальная газовая постоянная; P_t, T_t — давление и температура насыщения паров в тройной точке. Подставив (7) с учетом (8) в (3), получим

$$-\lambda_1 \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=H_s(t)} = \alpha_s (T_g - T_s) - \varkappa_s \beta \mu_s \frac{P_t}{RT_s} e^{-(\varkappa_s/R)(T_s^{-1} - T_t^{-1})}. \quad (9)$$

Перейдем к безразмерным величинам, выбрав в качестве характерных параметров $T_g, \lambda_1, \delta_{10} = H_1 - H_{s0}, t_0 = \delta_{10}^2/a_1, a_1 = \lambda_1/(c_1\rho_1)$. После несложных преобразований из (1), (2), (4)–(6) и (9) получим

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2}, \quad Y_s \leq y \leq Y_1, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \bar{a}_2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2}, \quad Y_1 \leq y \leq Y_2,$$

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial \theta}{\partial y} \Big|_{y=Y_s(\tau)} &= \text{Bi}_s(1 - \theta_s) - \bar{\delta}_{10} \text{St Sh Le } \bar{P}_t \frac{e^{-\text{St } \bar{c}_1(1/\theta_s - 1/\theta_t)}}{\theta_s}, \\
\frac{\partial \theta}{\partial y} \Big|_{y=Y_1^-} &= \bar{\lambda}_2 \frac{\partial \theta}{\partial y} \Big|_{y=Y_1^+} = -\text{Bi}_1(\theta_{Y_1^-} - \theta_{Y_1^+}), \\
-\frac{\partial \theta}{\partial y} \Big|_{y=Y_2} &= \text{Bi}_2(\theta_{Y_2} - \theta_2); \\
\theta \Big|_{\tau=0} &= \theta_0, \quad Y_s(0) = Y_{s0},
\end{aligned} \tag{10}$$

где $\text{Bi}_s = \alpha_s \delta_{10} / \lambda_1$, $\text{Bi}_1 = \alpha_1 \delta_{10} / \lambda_1$, $\text{Bi}_2 = \alpha_2 \delta_{10} / \lambda_2$ — числа Био; $\text{St} = \bar{x}_s / (c_1 T_g)$ — число Стефана; $\text{Le} = D / a_1$ — аналог числа Льюиса; $\text{Sh} = 2\beta H_{s0} / D$ — число Шервуда; $\bar{a}_2 = a_2 / a_1$; $a_2 = \lambda_2 / (c_2 \rho_2)$; $\bar{\lambda}_2 = \lambda_2 / \lambda_1$; $\bar{c}_1 = c_1 / R$; $\theta = T / T_g$; $\bar{P}_t = \mu_1 P_t / (\rho_1 R T_g)$; $\bar{\delta}_{10} = \delta_{10} / (2H_{s0})$.

Скорость движения поверхности сублимации определяется уравнением

$$\dot{Y} = \bar{\delta}_{10} \text{Sh Le } \bar{P}_t \theta_s^{-1} e^{-\text{St } \bar{c}_1(\theta_s^{-1} - \theta_t^{-1})},$$

которое интегрируется после определения зависимости $\theta_s(\tau)$ при начальном условии (10). Коэффициент массообмена β определяется числом Шервуда по формуле $\beta = \text{Sh } D / (2H_{s0})$. Используя аналогию между процессами тепло- и массообмена, число Шервуда определим выражением $\text{Sh} = 0,75 \text{Re}^{0,43} \text{Sc}^{1/3}$, где $\text{Sc} = \nu_g / D$ — число Шмидта; D — коэффициент диффузии паров β -дикетоната в потоке аргона.

2. Краткое описание алгоритма. В соответствии с предложенной математической моделью на основе метода коллокации с наименьшими квадратами [4, 5] разработан численный алгоритм решения задачи о тепло- и массообмене в процессе сублимации β -дикетоната. В рассматриваемой модели область, на внешней подвижной границе которой происходит сублимация, разбита на две подобласти: держателя и пластины из β -дикетоната. В каждой подобласти решается начально-краевая задача (10) для уравнения теплопереноса с разными коэффициентами температуропроводности, соответствующими материалам держателя и пластины. Для этого расчетная область покрывается сеткой (y_i, τ_j) . На каждом временном слое τ_j решение задачи отыскивается в виде кусочно-полиномиальной функции пространственной координаты y , а на каждом пространственном интервале (y_i, y_{i-1}) решение определяется в виде линейной комбинации базисных функций

$$\bar{\theta}^j = \sum c_k^j \varphi_k,$$

где φ_k — базисные функции; c_k — неопределенные параметры; $\bar{\theta}^j(\bar{y}) = \theta(y, \tau_j)$; \bar{y} — локальная координата на интервале. Базисные функции выбираются принадлежащими пространству полиномов второго порядка, что обеспечивает порядок аппроксимации решения по пространству $O(h^3)$. Производная по времени аппроксимируется с первым порядком следующим образом:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} \approx \frac{\theta^j - \theta^{j-1}}{\Delta \tau}, \quad \Delta \tau = \tau_j - \tau_{j-1},$$

поэтому на каждом слое по времени решалось уравнение

$$\frac{\theta^j - \theta^{j-1}}{\Delta \tau} = A \frac{\partial^2 \theta^j}{\partial y^2} \quad (A_1 = 1, A_2 = \bar{a}_2). \tag{11}$$

Коэффициенты c_k определялись из условий коллокации уравнения (11), граничных условий и условий согласования численного решения на границах интервалов. В итоге на каждом интервале получаем переопределенную систему линейных алгебраических уравнений

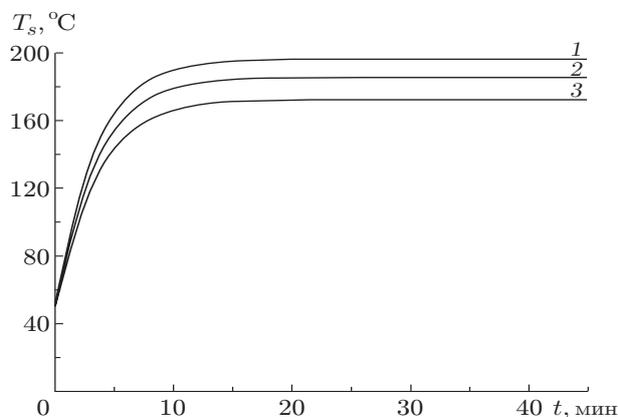


Рис. 2

Рис. 2. Расчетная зависимость температуры сублимации от времени ($v_0 = 3,6 \cdot 10^{-3}$ м/с):
 1 — $T_g = 197$ °С; 2 — $T_g = 186$ °С; 3 — $T_g = 173$ °С

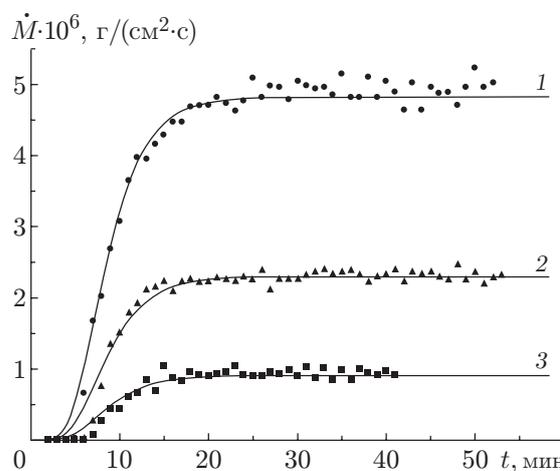


Рис. 3

Рис. 3. Расчетные (линии) и экспериментальные [3] (точки) зависимости массовой скорости сублимации от времени ($v_0 = 3,6 \cdot 10^{-3}$ м/с):
 1 — $T_g = 197$ °С; 2 — $T_g = 186$ °С; 3 — $T_g = 173$ °С

относительно неизвестных c_k . Ее решение определяется из условия минимума суммы квадратов невязок уравнений, входящих в эту систему. Минимизация приводит к системе трех уравнений относительно трех неизвестных параметров c_k . Эта система решается аналитически для различных условий на границах интервала. Получены символьные выражения для всех c_k .

Для расчета количества испаряющейся массы β -дикетоната интегрируется уравнение движения границы, поскольку скорость ее движения определяется через параметры процесса на каждом временном слое. Тем самым явно определяется положение границы в выбранных узлах сетки по времени.

3. Результаты численного расчета. В качестве примера рассмотрен процесс сублимации β -дикетоната хрома ($\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHONH}_2)_3$) в потоке аргона при различных значениях его температуры. Использовались следующие исходные данные. Параметры газа: $\nu_g = 1,37 \cdot 10^{-5} (T_g/298)^{1,75}$ м²/с; $a_g = 2,04 \cdot 10^{-5} (T_g/298)^{1,75}$ м²/с; $\lambda_g = 1,54 \times 10^{-3} T_g^{3/2} / (T_g + 160)$ Вт/(м·К); $v_g = v_0 (T_g/298)$ м/с; параметры β -дикетоната хрома: $c_1 = 1637,4$ Дж/(кг·К); $\rho_1 = 1374$ кг/м³; $\lambda_1 = 10$ Вт/(м·К); $\alpha_s = 1,197 \cdot 10^5$ Дж/моль; $\mu_1 = 349,33$ г/моль; $D = 6,37 \cdot 10^{-6} (T_g/298)^{1,75}$ м²/с; $P_t = 1419,61$ Па; $T_t = 489$ К; $\delta_{10} = 0,002$ м; параметры реактора: $H_{s0} = 0,01$ м; $H_2 - H_1 = 0,005$ м; $\delta_{g1} = 2 \cdot 10^{-5}$ м; $\delta_{g2} = 5 \cdot 10^{-5}$ м.

На рис. 2, 3 приведены зависимости температуры и массовой скорости сублимации \dot{M} от времени при различных температурах газа. Видно, что после переходного участка, обусловленного прогревом образца до температуры газа, устанавливается квазистационарный режим, при котором указанные выше параметры остаются практически постоянными. Время выхода процесса на квазистационарный режим составляет 15–20 мин. Из рис. 3 следует, что расчетные значения массовой скорости сублимации хорошо согласу-

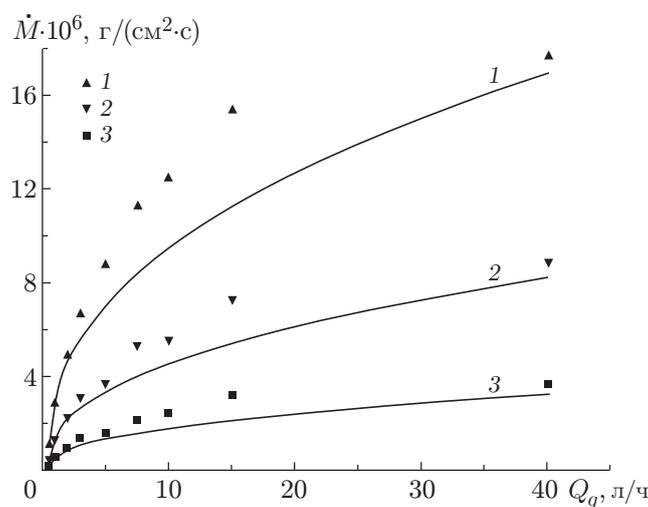


Рис. 4. Экспериментальные [3] (точки) и расчетные (линии) зависимости массовой скорости сублимации от объемной скорости потока аргона: 1 — $T_g = 197$ °C; 2 — $T_g = 186$ °C; 3 — $T_g = 173$ °C

ются с результатами физического эксперимента [3]. Наблюдаемое различие экспериментальных и расчетных данных на участке выхода процесса на квазистационарный режим обусловлено пороговой чувствительностью используемых весов, не превышающей $5 \cdot 10^{-5}$ г. В результате на начальных стадиях эксперимента наблюдается временное запаздывание регистрации массы при малых скоростях его изменения.

Зависимость удельной массовой скорости сублимации в квазистационарном режиме испарения от скорости потока аргона при различных температурах представлена на рис. 4. С увеличением скорости потока скорость сублимации возрастает, причем наиболее интенсивно в интервале скоростей потока от 0 до 15 л/ч. Удовлетворительное согласие с экспериментальными данными, как и на рис. 3, показывает, что принятые зависимости для расчета коэффициентов тепло- и массообмена адекватно описывают явления тепло- и массообмена на поверхности сублимации. Наблюдающееся различие экспериментальных и расчетных данных (до 20 %) в диапазоне объемных скоростей потока аргона $5 \div 30$ л/ч, очевидно, связано с особенностями реактора (цилиндрического реактора с полуцилиндрическим держателем образца), используемого в экспериментах [3].

Таким образом, разработаны квазиодномерная нестационарная модель сублимации β -дикетоната металла в однородном установившемся потоке инертного газа и численный алгоритм решения уравнений теплопроводности с границей фазового перехода, удовлетворительно описывающие процесс испарения твердого летучего вещества (β -дикетоната хрома).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kan-Sen Chou, Wen-Min Wang. Modeling of evaporation rates of cerium β -diketonate // Thermochim. Acta. 1996. V. 286. P. 75–82.
2. Meng G., Zhou G., Shneider R. L., et al. Model for the vaporization of mixed organometallic compounds in the metalloorganic chemical vapor deposition of high temperature superconducting films // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 83, N 14. P. 1981–1983.

3. **Fedotova N. E., Gelfond N. V., Igumenov I. K., et al.** Experiment and modeling of mass-transfer processes of volatile metal beta-diketonates. 1. Study of mass-transfer process of tris-(acetylacetonato) Chromium (III) at atmospheric pressure // Intern. J. Therm. Sci. 2001. N 40. P. 469–477.
4. **Семин Л. Г., Шапеев В. П.** Метод коллокаций и наименьших квадратов для уравнений Навье — Стокса // Вычисл. технологии. 1998. Т. 3, № 3. С. 72–84.
5. **Семин Л. Г., Шапеев В. П.** Коллокационно-сеточный метод решения краевых задач для уравнений Навье — Стокса // Динамика сплошной среды / РАН. Сиб. отд-ние. Ин-т гидродинамики. 1998. Вып. 113. С. 139–145.

*Поступила в редакцию 16/VIII 2002 г.,
в окончательном варианте — 12/XI 2002 г.*
