

УДК 536.4:661.1

**МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ ПАРООБРАЗОВАНИЯ  
ЛЕТУЧИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ**

**В.В. Лукашов<sup>1,2</sup>, М.С. Макаров<sup>1</sup>, С.Н. Макарова<sup>1,2</sup>, И.К. Игуменов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: luka@itp.nsc.ru

<sup>2</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

Статья поступила 20 мая 2017 г.

Представлены результаты экспериментального исследования и численного моделирования радиационно-конвективного тепломассопереноса при сублимации сферических частиц  $\beta$ -дикетонатов металлов в высокотемпературном потоке инертного газа (аргона или гелия). Проведена визуализация процесса сублимации, получены экспериментальные данные о динамике изменения температуры и размера частиц. Показано, что сублимация при стабильном уносе вещества с поверхности частицы идет с образованием крупных пор в ее структуре. Проанализировано влияние свойств инертного газа на кинетику процесса парообразования частиц прекурсоров различного начального диаметра в диапазоне температур от 200 до 330 °C. За счет большей теплопроводности и теплоемкости гелия по сравнению с аргоном выбор гелия в качестве газа-носителя приводит к повышению интенсивности сублимации.

DOI: 10.26902/JSC20170802

**Ключевые слова:** химическое осаждение из газовой фазы, кинетика сублимации, тепломассоперенос,  $\beta$ -дикетонаты металлов.

**ВВЕДЕНИЕ**

Процессы химического осаждения из газовой фазы комплексов металлов с органическими лигандами (МО CVD — Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) в настоящее время являются одними из наиболее перспективных методов формированияnanoструктурных материалов. Покрытие формируется при распаде изолированной молекулы летучего соединения металла с органическим лигандом (прекурсор) на нагретой подложке, что позволяет, варьируя параметры эксперимента, реализовывать практически любые варианты покрытий, начиная от системы несвязанных наночастиц вплоть до сплошных микронных слоев.

Давление насыщенного пара прекурсора (летучесть) определяется молекуллярной и кристаллической структурой соединения и, в первую очередь, зависит от энергии кристаллической решетки. При реализации МО CVD процессов кроме абсолютного значения давления пара важнейшими факторами являются устойчивость и постоянство концентрации паров прекурсора в зоне осаждения покрытия, а также возможность оперативного контролируемого управления этими параметрами, т.е. кинетика процесса парообразования. Термодинамические аспекты процессов сублимации прекурсоров и их связь со структурными характеристиками соединения исследовались достаточно широко [1—3], однако кинетика парообразования (скорость сублимации) этого класса соединений практически не изучена. Массообмен при сублимации металло-

органических соединений рассматривался в работах [ 4—6 ], в которых были получены обобщающие корреляционные зависимости. Условия проведения эксперимента позволили принять допущение о равенстве температур заполненного аргоном реактора и поверхности фазового перехода, что не наблюдается при высокоинтенсивной сублимации частиц, взвешенных в потоке газа-носителя. Более того, интенсивный поперечный поток вещества от частицы прекурсора приводит к снижению конвективного подвода тепла к поверхности фазового перехода, что также не учитывалось в указанных работах.

При реализации МО CVD процессов в зависимости от необходимой концентрации паров прекурсора в зоне осаждения покрытия используются различные технические приемы, позволяющие поддерживать устойчивую скорость доставки паров [ 7, 8 ]. Основной проблемой является обеспечение достаточного времени контакта газа-носителя с прекурсором, процесса испарения и движения через все экспонированные поверхности при скоростях, достаточных для доставки соответствующего количества предшественника в реакционную камеру. Предложено несколько моделей, описывающих сублимационные процессы для молекулярных кристаллов. Рассматриваются, как правило, гетерогенные превращения для макросистемы [ 9, 10 ]. Так, например, в работе [ 6 ] разработаны теоретические аспекты конвективного тепло- и массопереноса при сублимации молекулярных кристаллов в инертном газе-носителе.

Скорости сублимации и десублимации обусловливаются в первую очередь кинетическими параметрами — скоростью разрушения и образования кристаллической решетки соответственно. В этом случае скорость парообразования является более медленной и зависящей от таких факторов, как морфология продукта, температура, время контакта с газом и площадь поверхности. В работе [ 11 ] описано существование при сублимации различных термодинамических состояний вещества: стабильное, метастабильное и лабильное. Отмечается, в частности, что в случае сублимации кристаллита крупные зерна сублимируют медленнее относительно более мелких структурных образований. Если пар становится пересыщенным, происходит образование зародышей и десублимация. При десублимации важным фактором, от которого зависит, где на поверхности субстрата или в газовой фазе будет происходить рост твердой фазы, является соотношение между интенсивностью тепло- и массообмена [ 12 ]. Оценить направление процесса можно, проанализировав величину числа Льюиса  $Le$ . Если  $Le > 1$ , то теплообмен будет происходить интенсивнее массообмена, и переход к твердой фазе будет происходить не на поверхности частицы (стенке реактора), а в потоке. Особенности тепломассообмена при фазовом переходе, возникающие в бинарных системах с  $Le \neq 1$ , рассмотрены в [ 13 ].

В настоящей работе анализируются известные варианты реализации процессов тепломассопереноса при использовании различных прекурсоров с широким диапазоном термических параметров, в том числе возможность сублимации в центробежном псевдоожженном слое крупных инертных частиц, формирующемся в вихревой камере. Получены результаты экспериментальных исследований и численного моделирования кинетики сублимации одиночной частицы прекурсора в потоке инертного газа. В качестве объектов исследования выбраны два известных прекурсора — *tris*-ацетилацетонат хрома  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  и дипивалоилметанат циркония  $\text{Zr}(\text{dpm})_4$ , обладающие существенно различными термическими параметрами.

## ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПРОЦЕДУРЫ

В экспериментах исследовали конвективный тепломассообмен при сублимации единичной сферы диаметром 4—4,5 мм, обтекаемой ламинарным потоком инертного газа с температурой в диапазоне от 200 до 330 °C. Образцы изготавливались из мелкодисперсных кристаллов (20—50 мкм)  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  и  $\text{Zr}(\text{dpm})_4$ . Смоченный гептаном исходный материал помещали в металлическую форму, состоящую из двух полусфер. В процессе изготовления в центре сферы размещалась спай микротермопары типа TXA с диаметром проводов 100 мкм. Образец с начальной комнатной температурой помещали в одномерный поток аргона или гелия при атмосферном давлении. На исследуемый образец из сопла, профицированного по закону Витошинского, натекала осесимметричная струя газа с постоянными по радиусу скоростью и температурой. Всю систему подготовки газового потока помещали внутри терmostатированного корпуса, оснащенного

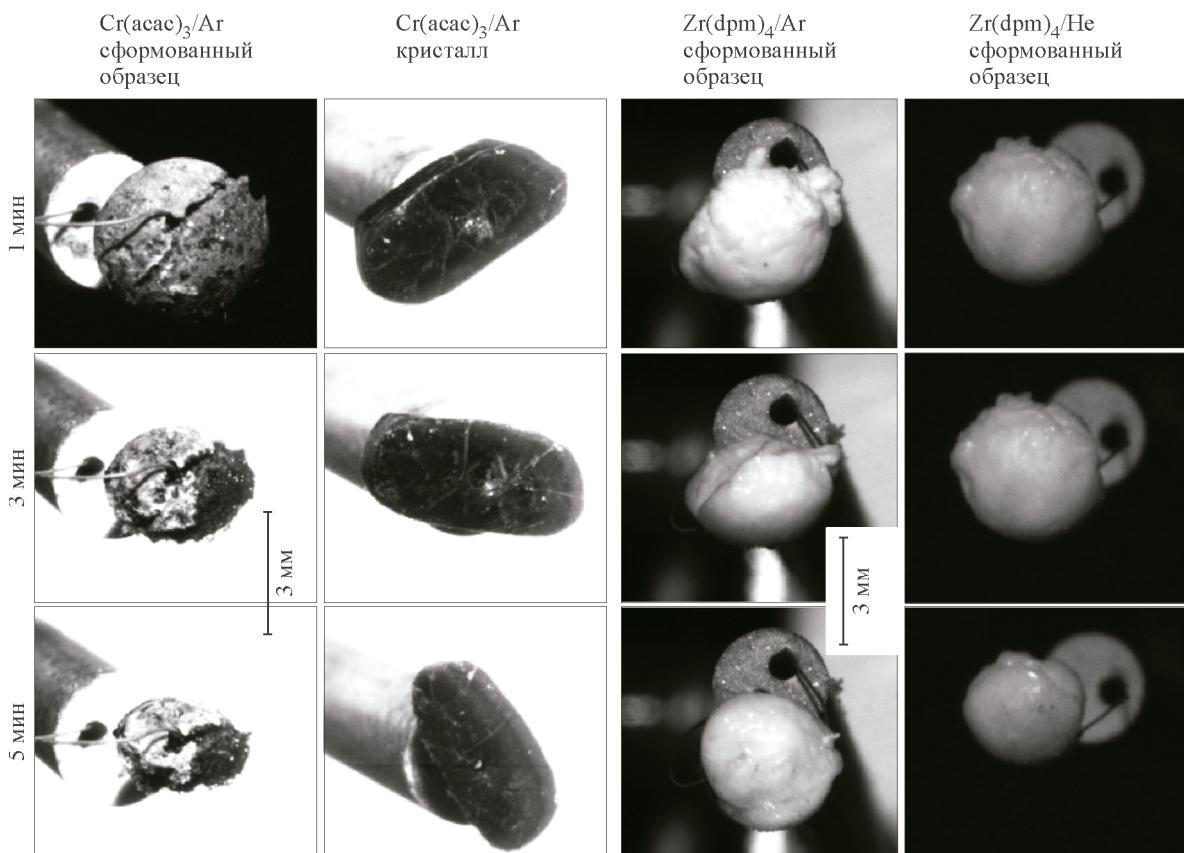


Рис. 1. Визуализация процесса сублимации прекурсоров  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  и  $\text{Zr}(\text{dpm})_4$  в поток Ar или He

системами PID регулирования Термодат. В процессе эксперимента температуру потока поддерживали постоянной. С помощью координатного устройства исследуемый образец размещали на оси струи газа на расстоянии одного диаметра сопла (12 мм). Измерения конвективного и лучистого тепловых потоков, выполненные с помощью градиентного датчика теплового потока, показали, что вклад излучения в суммарный поток тепла не превышает 20 %. Подачу газа в опытах осуществляли цифровыми регуляторами расхода, во всех опытах расход составлял 8 литров в минуту (приведенный к нормальным условиям). При вводе изучаемой частицы в поток ее размер фиксировался цифровым микроскопом Digi Scope II v3. Методика определения размера частицы заключалась в нахождении эффективного диаметра образца. Регистрацию размера производили синхронизированно по времени с измерением температур набегающего потока и сферического образца.

На рис. 1 сверху вниз представлены последовательности кадров из видеофильмов, полученных при визуализации процесса сублимации прекурсоров  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  и  $\text{Zr}(\text{dpm})_4$  в поток Ar или He. Скорость набегающего потока аргона  $u_e$  составляла 1,92 м/с, гелия — 2,07 м/с. При сублимации  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  температура набегающего потока  $t_e$  поддерживалась равной  $210 \pm 2$  °C, при сублимации  $\text{Zr}(\text{dpm})_4$  —  $250 \pm 2$  °C. Можно отметить, что сформованные частицы по мере уноса вещества несколько уплощаются, однако не теряют симметрии относительно вертикальной оси, что дает основание для применения упрощенной модели при численном анализе.

Термограммы сублимации монокристалла и сформованного образца  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  с одинаковой начальной массой  $m_0 = 25$  мг практически не отличаются между собой. Время процесса полной сублимации этих двух образцов практически совпадает (640 с). Экспериментальные оценки показывают, что кристаллическая плотность прекурсоров примерно в два раза больше, чем плотность сформованной частицы. При одинаковой массе условный диаметр монокристалла лишь на 20 % меньше диаметра сформованной частицы,  $d^{cr}/d^p = 0,8$ . С одной стороны этим

можно объяснить слабое влияние плотности на процессы тепло- и массообмена на поверхности частиц, с другой стороны это дает основания распространить результаты данного исследования на случай сублимации одиночных кристаллов в несущем потоке инертного газа, что характерно для высокопроизводительных сублиматоров. Правая часть рис. 1 показывает динамику изменения размеров частиц Zr(dpm)<sub>4</sub> при сублимации в аргон и гелий. Отчетливо видно, что сублимация в поток гелия идет существенно интенсивнее, чем в поток аргона.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУБЛИМАЦИИ

Численное моделирование проведено на основе физико-математической модели нестационарной сублимации одиночной частицы прекурсора сферической формы, витающей в потоке инертного газа среднего давления. Считается, что процесс сублимации происходит равномерно со всей поверхности твердой частицы, объемная сублимация внутри пор материала не учитывается. Частица прекурсора с течением времени не теряет сферической симметрии.

При низких скоростях обтекания (диффузионный режим сублимации) процессы тепло- и массообмена в газовой фазе описываются системой параболических дифференциальных уравнений теплопроводности и диффузии второго порядка в частных производных:

$$c_p^g \rho^g \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \lambda^g \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho^g D (c_{p1}^g - c_{p2}^g) \frac{\partial T}{\partial r} \frac{\partial K_1^g}{\partial r}, \quad (1)$$

$$\rho^g \frac{\partial K_1^g}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \rho^g D r^2 \frac{\partial K_1^g}{\partial r} \right), \quad K_2^g = 1 - K_1^g, \quad (2)$$

где  $c_p$  — удельная теплоемкость вещества, Дж/(кг·град.);  $\rho$  — плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м·град.);  $D$  — коэффициент диффузии газовой смеси, м<sup>2</sup>/с;  $T$  — температура, К;  $K$  — массовая доля компонента смеси;  $\tau$  — время, с;  $r$  — радиальная координата, м;  $g$  — газовая фаза; 1 — прекурсор; 2 — аргон или гелий.

При высоких скоростях обтекания (конвективный режим сублимации) интенсивность теплообмена  $\alpha$  и массообмена  $\beta$  на поверхности частицы определяется соотношениями подобия Ранца—Маршала [ 14 ]:

$$Nu = \alpha d / \lambda_e^g = 2 + 0,6 Re_d^{0,5} Pr^{1/3}, \quad Sh = \beta d / \rho_e^g D = 2 + 0,6 Re_d^{0,5} Sc^{1/3}. \quad (3)$$

Интенсивность конвективного подвода теплоты к частице определяется числом Рейнольдса  $Re_d = \rho_e^g u_e d / \mu_e^g$ , которое зависит от свойств только инертного газа ( $\rho_e^g$  — плотности, кг/м<sup>3</sup> и  $\mu_e^g$  — коэффициента динамической вязкости, Па·с), и числом Прандтля  $Pr = \mu^g c_p^g / \lambda^g$ , которое определяет термическое сопротивление парогазовой смеси вблизи поверхности частицы и зависит от свойств этой смеси. Интенсивность уноса вещества с поверхности частицы также определяется числом Рейнольдса, сопротивление же диффузионному переносу массы зависит от числа Шмидта  $Sc = \mu^g / (\rho^g \cdot D)$ . При малых скоростях сублимации концентрация паров прекурсора мала, и свойства смеси, входящие в  $Pr$  и  $Sc$ , могут быть приняты равными соответствующим свойствам инертного газа. Распространение этого допущения на случаи высокоинтенсивной сублимации (при высоких скоростях набегающего потока, для частиц малого диаметра и т.д.) позволяет вести расчеты при неизвестных свойствах паров прекурсора. Такой подход был использован в работах [ 6, 10 ]. К сожалению, данные о вязкости и теплопроводности паров рассматриваемых прекурсоров в литературе отсутствуют. Данные о теплоемкости паров весьма недостаточны и противоречивы, что ограничивает точность расчетов при высокой интенсивности сублимации.

Температура твердой частицы вне зависимости от режима сублимации описывается уравнением теплопроводности вида:

$$c_p^s \rho^s \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \lambda^s \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad (4)$$

где  $s$  — твердая фаза.

Система уравнений (1)–(4) дополняется уравнением состояния идеального газа для смеси паров прекурсора с газом-носителем, данными по термодинамическим и переносным свойствам прекурсора в твердом и паровом состоянии, значением энталпии сублимации и зависимостью давления насыщения паров прекурсора от температуры [15–18].

В начальный момент времени задается радиус  $R_w$  и температура частицы прекурсора  $t_0^s$ . В диффузионном режиме сублимации задается размер области, занимаемой газовой фазой  $R_e$ , так что  $R_e >> R_w$ . В области газовой фазы температура в начальный момент равна  $t_0^g$ , а массовая доля паров прекурсора  $(K_1^g)_0$  равна нулю. Давление  $p_e$  поддерживается постоянным. В конвективном режиме сублимации область газовой фазы не моделируется. Тепловые и диффузионные потоки на границе раздела фаз определяются законами тепломассообмена (3) в зависимости от числа Рейнольдса, определенного по диаметру частицы прекурсора и относительной скорости обтекания частицы потоком аргона или гелия  $u_e$ .

Границные условия при  $r = 0$ :  $\partial T / \partial r = 0$ ,  $\partial K_1^s / \partial r = 0$ , при  $r = R_e$  (в диффузионном режиме)  $\partial T / \partial r = 0$ ,  $\partial K_1^g / \partial r = 0$ . Температура на границе раздела фаз  $T_w$  определяется из теплового баланса:

$$\left( \lambda^g \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{R_w^+} + \left( \frac{\rho^g D}{1 - K_1^g} \frac{\partial K_1^g}{\partial r} \right)_{R_w^+} \Delta h + \varepsilon_{ef} C (T_w^4 - T_e^4) = \left( \lambda^s \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{R_w^-}.$$

При конвективном режиме сублимации

$$\left( \lambda^g \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{R_w^+} = \text{Nu} \lambda^g_{R_w^+} (T_e - T_w) / d, \quad \left( \rho^g D \frac{\partial K_1^g}{\partial r} \right)_{R_w^+} = \text{Sh} \rho^g_{R_w^+} D ((K_1^g)_e - (K_1^g)_w) / d.$$

При  $r = R_w^-$ :  $\partial K_1^s / \partial r = 0$ . Массовая доля паров прекурсора  $(K_1^g)_w$  на границе раздела фаз  $r = R_w^+$  связана с температурой сублимирующей поверхности  $T_w$  по уравнению кривой насыщения паров соответствующего прекурсора.

Положение границы раздела фаз определяется из решения уравнения:

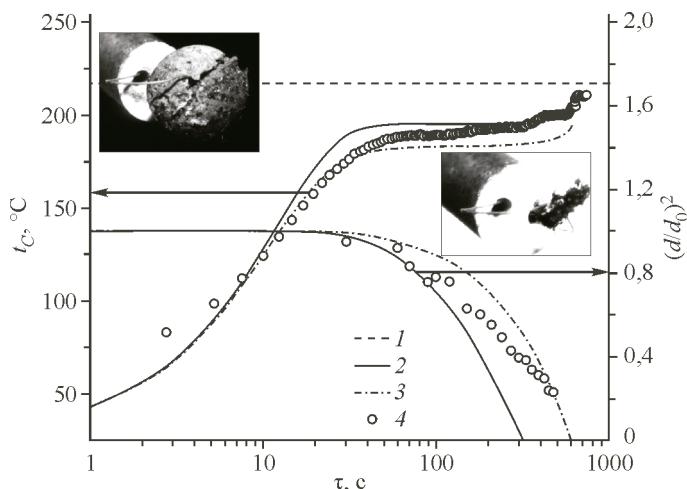
$$\frac{\partial R_w}{\partial \tau} = \frac{1}{\rho^s_{R_w^-}} \left( \frac{\rho^g D}{1 - K_1^g} \frac{\partial K_1^g}{\partial r} \right)_{R_w^+}. \quad (5)$$

Основной особенностью метода решения является интегрирование выписанной системы дифференциальных уравнений в подвижных координатах:  $\xi^g = \xi^s = \tau$  — время;  $\eta^g = (r - R_w) / (R_e - R_w)$  и  $\eta^s = r / R_w$  — относительные радиальные координаты для области парогазовой смеси и области твердой частицы соответственно. Положение границы фазового перехода определяется по интенсивности сублимации и зависит от времени (5). Расчетная сетка в физических координатах перестраивается на каждом шаге интегрирования по времени. Явное выделение границы позволяет минимизировать время счета и повысить точность полученных результатов. Система уравнений в новых координатах дискретизируется по неявной схеме, а полученная система алгебраических уравнений решается методом прогонки. Нелинейность системы уравнений устраняется методом простых итераций на каждом шаге интегрирования по времени.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 2 представлено изменение температуры в центре сферической частицы прекурсора Cr(acac)<sub>3</sub> и ее относительного диаметра при сублимации в поток аргона, соответствующее левому ряду фотографий на рис. 1. Начальный диаметр сформированной частицы прекурсора  $d_0$  составлял 4 мм. Данные представлены в сравнении с результатами численного моделирования. С точки зрения изменения температуры процесс можно разделить на три стадии. Первая стадия — прогрев частицы от начальной комнатной температуры (30 °C) до равновесной температуры сублимации, около 40 с. Вторая стадия — стабилизация температуры, около 580 с (со слабым колебанием), что соответствует времени съемки фотографии 1.2. Третья стадия — охлаждение частицы до комнатной температуры, что соответствует времени съемки фотографии 1.3.

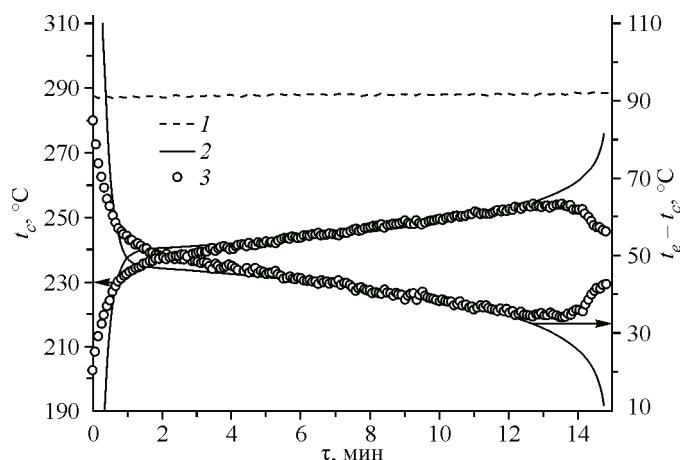
*Рис. 2.* Зависимость температуры  $t_C$  в центре образца прекурсора  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (шкала слева) и его относительного диаметра  $(d/d_0)^2$  (шкала справа) при сублимации в Ar от времени: температура набегающего потока  $t_e = 210^\circ\text{C}$  (1); расчет без учета излучения (2); с учетом излучения (3); данные эксперимента (4)



бым ростом в эксперименте). Третья стадия — резкий рост температуры в конце процесса сублимации, около 20 с. Как видно, результаты численного моделирования находятся в хорошем соответствии с экспериментом. Следует отметить, что уровень равновесной температуры и ее рост на третьей стадии процесса описывается представленной моделью только с учетом стока тепла за счет излучения. Хотя вклад излучения для условий эксперимента в тепловом балансе на границе фазового перехода невелик (около 20 %), снижение равновесной температуры частицы приводит к существенному снижению давления насыщения паров прекурсора и, как следствие, к снижению интенсивности сублимации. Расчеты показывают, что общее время сублимации, полученное без учета излучения, примерно вдвое меньше времени сублимации, полученного с учетом излучения. Некоторый рост температуры на второй стадии процесса связан с образованием крупных пор в структуре частицы и с периодическим контактом горячего потока и спая термопары. Особенно это заметно в конце процесса сублимации, когда частица представляет собой комок переплетенных кристаллических нитей, окутывающих спай термопары (см. фотографию справа на рис. 2).

На рис. 3 представлена термограмма процесса сублимации частицы  $\text{Zr}(\text{dpm})_4$  в поток аргона с температурой  $287^\circ\text{C}$ . Видно, что на стадии стабилизации рост температуры существенно больше, чем для прекурсора  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ . По-видимому, это связано с большим влиянием излучения, так как равновесная температура частицы  $\text{Zr}(\text{dpm})_4$  в этом эксперименте существенно выше, чем в эксперименте с  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ . В частности, это подтверждают и результаты расчета, представленные на рис. 3 сплошными линиями, которые получены с учетом лучистого теплообмена с окружающей средой. Можно отметить, что для данного соединения крайне ограничена информация по ключевым термодинамическим и переносным свойствам, в особенности для паро-

*Рис. 3.* Изменение температуры образца  $\text{Zr}(\text{dpm})_4$  диаметром 4,5 мм при обтекании потоком Ar со скоростью  $u_e = 1,91 \text{ м/с}$ : температура набегающего потока  $t_e = 287^\circ\text{C}$  (1); расчет с учетом излучения (2); данные эксперимента (3)



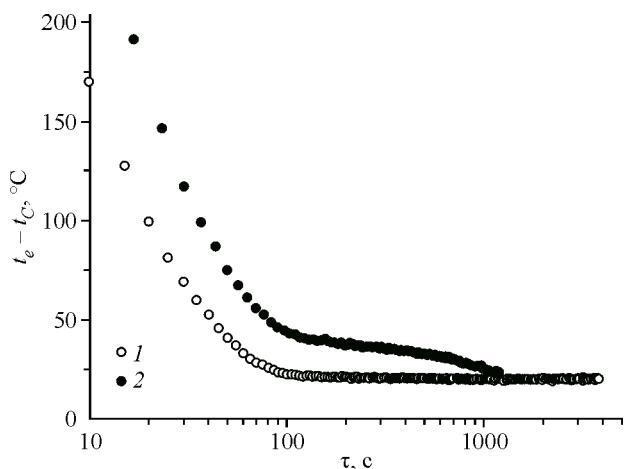


Рис. 4. Изменение температуры образца прекурсора  $Zr(dpm)_4$  во времени при различных температурах набегающего потока:  $t_e = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1);  $t_e = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2)

образца до некоторой температуры  $t_c$ . Темп нагрева мог достигать сотен градусов в минуту. В дальнейшем  $t_c$  остается постоянной либо слабо меняется во времени при относительно высоком уровне температуры набегающего потока. При температуре набегающего потока  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выше за время, необходимое для полной сублимации образца прекурсора, стационарного теплового режима не наблюдается. С понижением температуры набегающего потока при сублимации  $Zr(dpm)_4$  дрейф температуры, связанный с излучением, существенно снижается. Температура исследуемого образца на стадии стабилизации перестает изменяться. С повышением температуры набегающего потока рост температуры образца на стадии стабилизации усиливается, и вместе с тем увеличивается интенсивность сублимации. При определенных условиях стадия стабилизации может и вовсе исчезнуть, стационарный процесс сублимации может оказаться невозможен. Все время вплоть до полного перехода в паровую фазу температура образца непрерывно изменяется.

Интересно отметить, что, независимо от того была ли достигнута равновесная температура поверхности частицы или нет, изменение относительного диаметра образца  $(d/d_0)^2$  от времени процесса близко к линейной зависимости (рис. 5). Известно, что для капель жидкости строго линейное уменьшение квадрата диаметра соответствует диффузионному режиму испарения, когда излучением и конвекцией можно пренебречь. Такой режим испарения (сублимации) характеризуется постоянной плотностью массового потока вещества с поверхности. В работе [4] отмечается, что при сублимации  $\beta$ -дикетонатов с плоской стенки на стадии стабилизации плотность массового потока постоянна. Результаты численного моделирования, полученные в данной работе для условий экспериментов, показывают линейное уменьшение квадрата диаметра

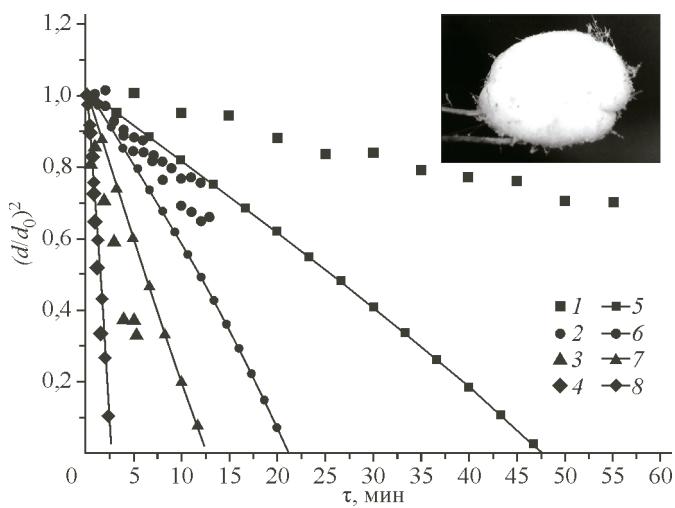


Рис. 5. Изменение размера образца  $Zr(dpm)_4$  во времени при сублимации в потоке Ar или He с начальным его диаметром  $d_0 = 4,5\text{ мм}$  и температурой  $t_0^s = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Экспериментальные данные: аргон,  $t_e = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1); аргон,  $t_e = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2); гелий,  $t_e = 246\text{ }^{\circ}\text{C}$  (3); гелий,  $t_e = 277\text{ }^{\circ}\text{C}$  (4). Данные численного моделирования: аргон,  $t_e = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  (5); аргон,  $t_e = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$  (6); гелий,  $t_e = 246\text{ }^{\circ}\text{C}$  (7); гелий,  $t_e = 277\text{ }^{\circ}\text{C}$  (8)

вой фазы. Представленные в литературе данные даже по давлению насыщения расходятся в несколько раз, что существенно сказывается на интенсивности сублимации, получаемой расчетным путем.

Результаты экспериментов, представленные на рис. 4, показывают, что после помещения исследуемого материала  $Zr(dpm)_4$  в поток газа происходил быстрый прогрев

Рис. 6. Изменение диаметра частиц прекурсоров от времени сублимации в различные газы: Cr(acac)<sub>3</sub> в Ar (1); Cr(acac)<sub>3</sub> в He (2); Zr(dpm)<sub>4</sub> в Ar (3); Zr(dpm)<sub>4</sub> в He (4)

частиц от времени и хорошо коррелируют с результатами эксперимента по сублимации в поток гелия. Как видно из рис. 5, сублимация Zr(dpm)<sub>4</sub> в гелий происходит существенно интенсивнее, чем в поток аргона.

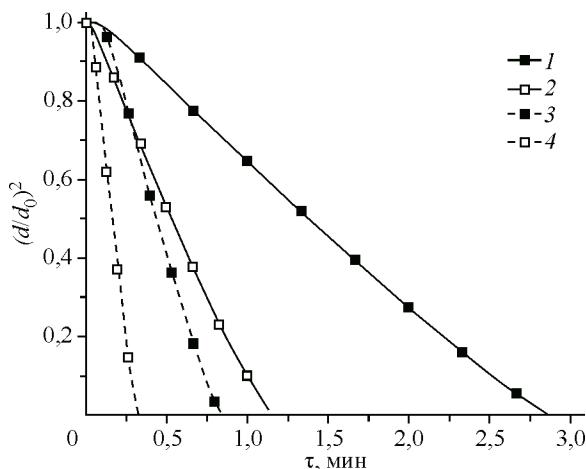
В эксперименте за счет излучения тепла с кормовой частицы в окружающее пространство температура поверхности локально понижается, что приводит к частичной десублимации паров прекурсора. Наблюдался рост нитевидных кристаллов при обтекании частицы Zr(dpm)<sub>4</sub> потоком гелия с температурой 277 °C. Этот процесс не учитывался при численном моделировании, что также может быть причиной расхождения расчетных данных с данными эксперимента по сублимации Zr(dpm)<sub>4</sub>.

На рис. 6 представлены данные численного моделирования, показывающие изменение диаметра частиц β-дикетонатов хрома и циркония от времени при сублимации в несущий поток аргона и гелия при скорости обтекания 10 м/с. Начальный диаметр частиц 2 мм. Начальная температура частицы прекурсора 28 °C, температура набегающего потока 250 °C. При скорости набегающего потока 10 м/с влияние конвекции существенно возрастает. Частица меньшего размера прогревается быстрее, однако высокая температура в конце стадии прогрева приводит к росту интенсивности сублимации. Плотность потока вещества на поверхности не успевает стабилизироваться до исчезновения частицы. Как видно из графика, при таком режиме сублимации изменение квадрата диаметра перестает подчиняться линейному закону. Сравнение данных по сублимации в аргон и гелий при высокой скорости обтекания частицы показывает, что сублимация в гелий и в этом случае идет более интенсивно.

Рост интенсивности сублимации, очевидно, в первую очередь связан с большей теплопроводностью и теплоемкостью гелия по сравнению с аргоном. Увеличение этих параметров приводит к интенсификации теплообмена на границе фазового перехода, что приводит к повышению температуры частицы и росту давления паров на ее поверхности. Кроме того, при сублимации в гелий уменьшается перепад температур между набегающим потоком и равновесной температурой частицы на стадии стабилизации. Это может быть важно для CVD процессов, в которых используются термически нестабильные металлоорганические соединения. Как видно, гелий является лучшим газом-носителем для построения высокопроизводительных проточных сублиматоров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены экспериментальные исследования тепломассопереноса при сублимации одиночных сферических частиц летучего β-дикетоната хрома(III) и циркония(IV) в потоке инертного газа с применением термопарных измерений. Полученные опытные данные легли в основу построения и верификации физико-математической модели сублимации одиночной частицы металлоорганического соединения в инертный газ среднего давления. Точность расчетов в условиях высокointенсивной сублимации ограничена, в первую очередь, точностью данных о термодинамических и переносных свойствах прекурсоров в газовой и конденсированной фазах для рабочего диапазона температур и давлений. Показано, что теплообмен излучением может приводить к существенному снижению давления насыщения паров прекурсора и, как следствие, к снижению интенсивности сублимации. Общее время сублимации, полученное без учета излучения при численном моделировании, примерно вдвое меньше времени сублимации, получен-



ного с учетом излучения. Экспериментально показано, что сублимация при стабильном уносе вещества с поверхности частицы идет с образованием крупных пор в ее структуре. Особенно это заметно в конце процесса сублимации, когда частица представляет собой комок переплетенных кристаллических нитей. Одновременно с сублимацией  $Zr(dpm)_4$ , за счет излучения тепла с кормовой части частицы в окружающее пространство, температура поверхности локально понижается, что приводит к частичной десублимации паров прекурсора. Рост нитевидных кристаллов наблюдался при обтекании частицы  $Zr(dpm)_4$  потоком гелия с температурой 277 °C. Результаты численного моделирования показали, что для мелких частиц в условиях интенсивного конвективного тепломассообмена время полной сублимации может быть сопоставимо или меньше времени прогрева частицы до равновесной температуры. Такой режим отличается более высокой интенсивностью массового потока вещества с поверхности частицы по сравнению с равновесным режимом сублимации. На основе данных эксперимента и результатов моделирования показано, что применение гелия в качестве газа-носителя позволяет снизить перепад температур между потоком и частицей прекурсора, сохранив при этом высокую интенсивность сублимации, что может быть важно для CVD процессов, в которых используются термически нестабильные металлоорганические соединения.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-10325).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Igumenov I.K., Basova T.V., Belosludov V.R. Application of thermodynamics to biological and materials science / Ed. T. Mizutani. – Rijeka, Croatia: InTech, 2011. – P. 521 – 546.
2. Мазуренко Е.А., Герасимчук А.И. // Укр. хим. журн. – 1993. – **59**. – С. 526.
3. Чистяков М.А., Симоненко Е.П., Блатов В.А. и др. // Журн. физ. химии. – 2012. – **86**. – С. 1439. (Chistyakov M.A., Simonenko E.P., Blatov V.A. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. – 2012. – **86**. – P. 1340.)
4. Fedotova N.E., Gelfond N.V., Igumenov I.K., Mikheev A.N., Morozova N.B., Tuffias R.H. // Intern. J. Thermal Sci. – 2001. – **40**, N 5. – P. 469.
5. Gelfond N.V., Mikheev A.N., Morozova N.B., Gelfond N.E., Igumenov I.K. // Intern. J. Thermal Sci. – 2003. – **42**, N 8. – P. 725.
6. Черепанов А.Н., Шапеев В.П., Семин Л.Г., Черепанова В.К., Игуменов И.К., Михеев А.Н., Гельфонд Н.В., Морозова Н.Б. // ПМТФ. – 2003. – **44**, № 4. – С. 109. (Cherepanov A.N., Shapeev V.P., Semin L.G., Cherepanova V.K., Igumenov I.K., Mikheev A.N., Gelfond N.V., Morozova N.B. // JAMT. – 2003. – **44**, N 4. – P. 543.)
7. Nemetz W. Chemical Vapour Deposition of Thermal Barrier Coatings on Turbine Blades. – Zugl.: Braunschweig, Techn. Univ., Diss, 2004. – 125 p.
8. Préauchat B., Drawin S. // Surface and Coating Technology. – 2001. – **142**. – P. 835 – 842.
9. Meng G.Y., Zhou G., Schneider R.L., Sarma B.K., Levy M. // Appl. Phys. Lett. – 1993. – **63**, N 14. – P. 1981.
10. Черепанова В.К. // Докл. АН ВШ РФ. – 2011. – **1**. – С. 41. (Cherepanova V.K. // Proceed. Russian Higher School Academy of Sciences. – 2011. – **1**. – P. 41.)
11. Savage J.R., Blair D.W., Levine A.J., Guyer R.A., Dinsmore A.D. // Science. – 2006. – **314**, N 5800. – P. 795.
12. Смолкин П.А., Буйновский А.С., Лазарчук В.В., Матвеев А.А., Софронов В.Л. // Известия ТПУ. – 2007. – **310**, № 3. – С. 77.
13. Makarova S.N., Shibaev A.A. // J. Phys.: Conf. Ser. – 2016. – **754**. – P. 1.
14. Ranz M.E., Marshall W.R. // Chem. Engineer. Progress. – 1952. – **48**, N 3. – P. 141.
15. Fox E.C., Thomson W.J. // AIChE J. – 1972. – **18**, N 4. – P. 792.
16. Semyannikov P.P., Igumenov I.K., Trubin S.V., Chusova T.P., Semenova Z.I. // Thermochim. Acta. – 2005. – **432**. – P. 91.
17. Fulem M., Růžička K., Růžička V., Šimeček T., Hulicius E., Pangrác J. // J. Crystal Growth. – 2004. – **264**. – P. 192.
18. Arul Jeevan T.S., Nagaraja K.S. // J. Chem. – 2013. – Article ID 350937 <http://dx.doi.org/10.1155/2013/350937>.