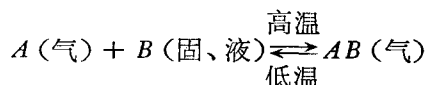


化学输运动力学过程的数学模型*

中国科学院力学研究所 徐建军

提要 本文从化学流体力学观点出发,对应用相当广泛的一类化学输运动力学过程进行了理论分析,建立了数学模型,求得了数学解。在此基础上,提出了化学输运动力学过程的等价单元系及生产作业序列的记忆效应等有实际意义的概念。

在化工、冶金、选矿、晶体生长、生物体内循环等领域内含有化学反应的物质输运现象中,普遍存在一种化学输运动力学过程。其要点是:将一根反应管置于温度不均匀的环境中,在高温区放入一种固态(或液态)的源材料 B (图1),再从反应管的进口端输入一种稀释气体(一般为 H_2) 及反应气体 A 。气体 A 能与 B 发生化学反应生成气相产物 AB , 设其反应式为



气相产物 AB 到达低温区后,便从某一截面 L^* 开始在管壁上发生逆反应,并生成固态

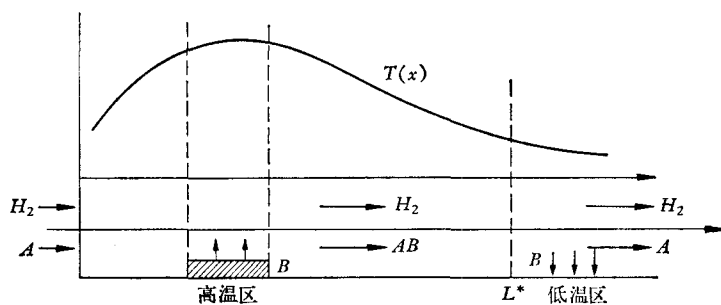


图1 化学输运过程原理图

(或液态)产物 B 。我们称在管壁上的沉积为自由沉积,以区别于在外延衬底片上的取向沉积。这样,源材料 B 由于反应气体 A 的化学输运作用,从高温区不断地输运到了低温区。这就是所谓化学输运过程。目前广泛采用的半导体材料气相外延工艺,以及许多化工、冶金工艺,都应用了这种过程。当然,实际情况往往更复杂,气相成分可以是多种,输运的推动力可以不是温差而是别的(比如熵温),等等。但是,许多实用过程中共同的一点是,只有一种化学沉积反应起主要作用。

从输运角度看,基本问题是,一旦操作条件确定,要问: 1. 源材料的输运速率是多少?

* 1977年9月26日收到。

2. 自由沉积位置在何处? 沉积速率是多少? 3. 反应管内各种气相成分的浓度分布如何? 对这些问题虽有一些人^[1,2]在进行研究, 但提出的理论模型还比较粗糙, 与实际情况有时相差甚远. 本文对化学输运动力学过程进行了理论分析, 建立了该过程的数学模型及数学解.

一、过程的物理简化

根据实际工艺条件, 我们可作如下的很好的近似假设.

1. 稀释气体 H_2 (记为组分 1) 为主要成分, 其余气相成分的浓度均很低:

$$n_i/n \ll n_1/n \approx 1$$

这里 n_i 是单位体积内 i 组分分子个数, n 是单位体积内混合气体总的分子个数.

2. 任一种气体成分 i 与 H_2 间的二元扩散系数 \mathcal{D}_{i1} 很接近, 从而可认为它们相同^[3]:

$$\mathcal{D}_{i1} \approx \mathcal{D} \quad (i = 1, 2, \dots, \gamma)$$

3. 流动是化学冻结的, 即气流中各种气相成分间的化学反应可忽略不计, 化学反应是异相反应, 只发生在固体表面上, 并且达到化学平衡. 沉积反应方程的一般形式为

$$\sum_{i=1}^{\gamma} \nu_i A_i + B = 0 \quad (1)$$

其中 ν_i 是化学计量系数 (对生成物, $\nu_i > 0$; 对反应物, $\nu_i < 0$); A_i 是气相成分, 其分量为 M_i ; B 是固相产物.

从假设 1, 2 可知, 组分 i 与 j 之间分子碰撞几率很小 ($i, j \neq 1$), 可以忽略. 根据多成分气体分子动力学可证明^[4], 我们这里的多成分混合气体系统可简化为一组相互独立的, 由组分 i 与 1 组成的二元系统. 其浓度分布满足如下方程:

$$\rho \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho v_0 \frac{\partial C_i}{\partial x} = \mathcal{D} \operatorname{div} [\rho \nabla C_i + k_{T_i} \nabla (\ln T)] \quad (2)$$

这里 v_0 是混合气体的平均流速; ρ 是混合气体的密度; C_i 是组分 i 的重量分数 (即 ρ_i/ρ); $k_{T_i} = D_i^T/\mathcal{D}$, D_i^T 是组分 i 的热扩散系数.

4. 由于温度梯度不大, 分子的热扩散项 $k_{T_i} \nabla (\ln T)$ 很小, 可以略去不计.

另外, 认为 $\rho = \rho_1$, 并考虑定常过程. 于是方程 (2) 便化为普通的扩散方程.

二、问题的数学提法

1. 无量纲方程 令 (r, θ, x) 为无量纲的柱坐标, 即 $x = x'/R$, $r = r'/R$ (图 2). 为简单起见, 设流动为均匀管流 [平均流速 $v_0(r) \equiv \text{常数}$]. 这样, 可建立如下无量纲方程:

$$\alpha \frac{\partial C^{(i)}}{\partial x} = \frac{\partial^2 C^{(i)}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C^{(i)}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C^{(i)}}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C^{(i)}}{\partial \theta^2} \quad (3)$$

其中 $\alpha = \frac{v_0 R}{\mathcal{D}} = \operatorname{Re} \frac{\nu_{*}}{\mathcal{D}}$, Re 是雷诺数, ν_{*} 是混合气体的运动粘性系数. 在实际情况中,

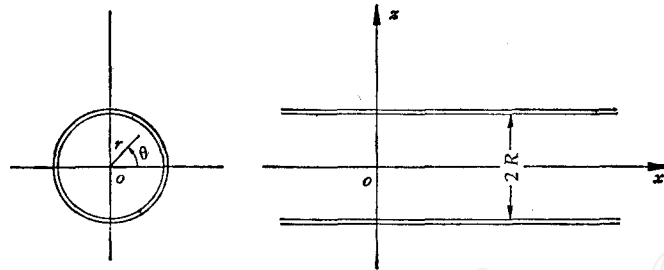
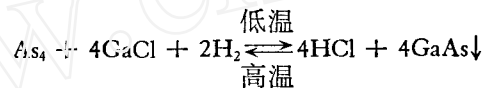


图 2 坐标系

Re 及 Peclet 数 α 均是 1 的数量级。以半导体材料 GaAs 的典型气相生成条件为例, $R = 3-4\text{cm}$, $v_0 = 0.5-1.0\text{cm/s}$, 沉积反应为



由此可见, 方程 (3) 中的运流项 $\alpha \frac{\partial C^{(i)}}{\partial x}$ 与纵向扩散项 $\frac{\partial^2 C^{(i)}}{\partial x^2}$ 有相同的数量级, 彼此都不可忽略。这个方程是椭圆型的, 解在区域内任一点的值将受全部边界条件的影响, 这是这类化学输运过程的一个重要特点。

2. 边界条件 (i) 入口条件: 假定在入口处, 各种气体成分的浓度或流密度给定, 即

$$x = 0 \text{ 时, } C^{(i)} = C_0^{(i)}(r, \theta) \text{ 或 } \partial C^{(i)} / \partial x = C_0^{(i)'}(r, \theta) \quad (4_1)$$

(ii) 管壁条件: 管壁 (S) 不同区域的管壁条件是不同的。在没有产物 B 的区域 (S)₁, 沉积速率 $q_w = 0$; 在有产物 B 的区域 (S)₂, 各种气相成分浓度满足化学平衡条件:

$$x > 0, (x, \theta) \in (S)_1 \text{ 时, } \left. \frac{\partial C^{(i)}}{\partial r} \right|_{r=R} = -\frac{R}{\mathcal{D}} q_w = -\bar{q}_w(x, \theta) = 0 \quad (4_2)$$

$$x > 0, (x, \theta) \in (S)_2 \text{ 时, } \prod_{i=1}^Y [C_w^{(i)}]^{v_i} = K_T(T) \quad (4_3)$$

这里 $C_w^{(i)}$ 为组分 i 在管壁上的浓度; $K_T(T)$ 为化学平衡常数, 由 (x, θ) 点上的温度确定。整个管壁 $(S) = (S)_1 + (S)_2$ 上的温度分布可认为是给定的。

我们的任务是在边界条件 (4₁₋₃) 下求解方程 (3), 并且确定管壁上的自由沉积区域。显然, 这是含有未知边界的混合型边值问题。为求解, 我们分两步走。首先假定对于所有边界点 $(x, \theta) \in (S)$, $\bar{q}_w(x, \theta)$ 给定, 即

$$x > 0, (x, \theta) \in (S) \text{ 时, } \left. \frac{\partial C^{(i)}}{\partial r} \right|_{r=R} = -\bar{q}_w(x, \theta) \quad (4)$$

在条件 (4) 下解出 $C^{(i)}(x, r, \theta)$ (第三节), 再由条件 (4₃) 求出 \bar{q}_w 的大小及 (S)₂ 的边界(第四节)。

三、基本数学解

下面在边条件 (4) 下求解方程 (3)。不失一般性, 先假定边值函数 \bar{q}_w 为二阶连续可

微。上标 i 略去不记。对方程 (3) 作 Laplace 变换。令

$$\left. \begin{aligned} U &= L[C(x, r, \theta)] = \int_0^{\infty} e^{-sx} C(x, r, \theta) dx \\ Q_w &= L[\bar{q}_w(x, \theta)] = \int_0^{\infty} e^{-sx} \bar{q}_w(x, \theta) dx \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

可得

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} + (S^2 - \alpha S)U &= C'_0 + C_0(S - \alpha) \\ \frac{\partial U}{\partial r} \Big|_{r=1} &= -Q_w(S, \theta) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

再令

$$V = U \div (r^2 Q_w / 2) \quad (7)$$

又有

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} + (S^2 - \alpha S)V &= C'_0 + C_0(S - \alpha) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 Q_w}{\partial \theta^2} \\ + \frac{r^2}{2} (S - \alpha) S Q_w \\ \partial V / \partial r \Big|_{r=1} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

先解相应的齐次辅助方程

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} + \gamma^2 V = 0, \quad \frac{\partial V}{\partial r} \Big|_{r=1} = 0 \quad (9)$$

这里 γ 是常数, 它将由齐次边条件确定出一系列离散特征值。用分离变数法求解。令 $V(r, \theta) = R(r)\Theta(\theta)$, 有

$$\Theta'' + m^2 \Theta = 0 \quad (10)$$

$$R'' + \frac{1}{r} R' + \left(\gamma^2 - \frac{m^2}{r^2} \right) R = 0 \quad (11)$$

$$R'(1) = 0 \quad (12)$$

由方程 (10) 及周期性条件

$$\Theta(\theta + 2\pi) = \Theta(\theta) \quad (13)$$

推出

$$\Theta_0(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}; \quad \Theta_m(\theta) = \frac{\sin m\theta}{\sqrt{\pi}} \quad \text{或} \quad \frac{\cos m\theta}{\sqrt{\pi}} \quad (m = 1, 2, \dots) \quad (14)$$

由方程 (11) 推出 $R(r) = J_m(\gamma r)$, 这里 $J_m(\zeta)$ 是 m 阶的 Bessel 函数。由条件 (12) 推出特征值必须满足

$$\gamma_{mn} J'_m(\gamma_{mn}) = 0 \quad (15)$$

归一化后的特征函数为

$$R_{mn}(r) = J_m(\gamma_{mn} r) / [\int_0^1 r J_m^2(\gamma_{mn} r) dr]^{1/2} \quad (16)$$

特别对于 $m = 0$, 有

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{00} &= 0; \quad J'_0(\gamma_{0n}) = J_1(\gamma_{0n}) = 0 \quad (n = 1, 2, \dots) \\ R_{00} &= \sqrt{2}; \quad R_{0n}(r) = \sqrt{2} J_0(\gamma_{0n} r) / |J_0(\gamma_{0n})| \quad (n = 1, 2, \dots) \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

$$\int_0^1 r R_{00} dr = \sqrt{2}/2; \int_0^1 r R_{0n}(r) dr = 0 \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (18)$$

特征值 γ_{0n} 的数据可见表 1. 而当 $m > 0$ 时, $\gamma_{mn} > 0$.

表 1

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
γ_{0n}	0	3.83171	7.01559	10.17349	13.32369	16.47067	19.61586	22.76008	25.90367	29.04683

由上面得出齐次方程 (9) 的通解为

$$V(r, \theta) = \sum_{n=1, n=0}^{\infty} C_{mn} R_{mn}(r) \Theta_m(\theta) \quad (19)$$

其中 C_{mn} 为积分常数. 下面我们用常数变易法解非齐次方程 (8). 令

$$V(S, r, \theta) = \sum_{m, n=0}^{\infty} C_{mn}(S) R_{mn}(r) \Theta_m(\theta) \quad (20)$$

代入方程 (8), 得

$$\begin{aligned} \sum_{m, n=0}^{\infty} C_{mn}(S) [S^2 - \alpha S - \gamma_{mn}^2] R_{mn}(r) \Theta_m(\theta) &= C'_0 \\ &+ C_0(S - \alpha) + 2Q_w + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 Q_w}{\partial \theta^2} \\ &+ \frac{1}{2} r^2 S(S - \alpha) Q_w \end{aligned}$$

利用函数系 $\{R_{mn}(r) \Theta_m(\theta)\}$ 的正交归一性, 使得

$$\begin{aligned} C_{mn}(S) &= \frac{1}{S^2 - \alpha S - \gamma_{mn}^2} \int_0^1 \int_{-\pi}^{+\pi} r R_{mn} \Theta_m \\ &\times \left[C'_0 + C_0(S - \alpha) + 2Q_w + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 Q_w}{\partial \theta^2} \right. \\ &\left. + \frac{r^2}{2} S(S - \alpha) Q_w \right] dr d\theta \end{aligned}$$

求 Laplace 逆变换

$$L^{-1}[C_{mn}(S)] = L^{-1} \left[\frac{1}{(S - S'_{mn})(S - S''_{mn})} \int_0^1 \int_{-\pi}^{+\pi} [\dots] dr d\theta \right]$$

这里

$$S'_{mn} = \frac{\alpha}{2} - \sqrt{\left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 + \gamma_{mn}^2}; S''_{mn} = \alpha + S'_{mn} = \frac{\alpha}{2} + \sqrt{\left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 + \gamma_{mn}^2} \quad (21)$$

对于不同 α 值 S'_{0n} 的曲线见图 3. 利用卷积公式及关系式

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\partial^2 \bar{q}_w}{\partial \theta^2} \Theta_m d\theta = -m^2 \int_{-\pi}^{+\pi} \bar{q}_w \Theta_m d\theta$$

并假设 $\bar{q}_w(0, \theta) = 0$, 再引入标记

$$(22)$$

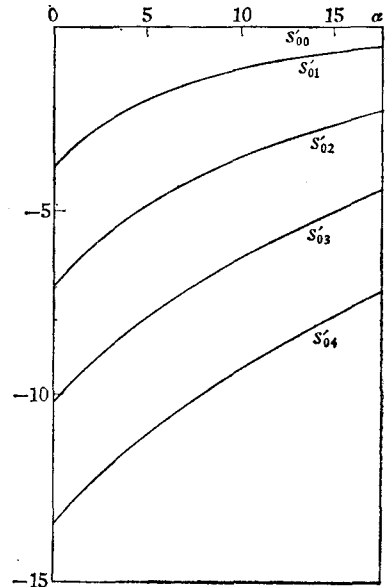


图 3 S'_{0n} 随 α 变化曲线

$$\left. \begin{aligned}
 \bar{q}_w(x, \theta) &= \sum_{m=0}^{\infty} g_m(x) \Theta_m(\theta), \quad g_m(x) = \int_{-x}^{+x} \bar{q}_w(x, \theta) \Theta_m(\theta) d\theta \\
 j_0(r, \theta) &= \alpha C_0 - C'_0 = \sum_{m, n=0}^{\infty} j_{mn} R_{mn}(r) \Theta_m(\theta) \\
 j_{mn} &= \int_0^1 \int_{-x}^{+x} (\alpha C_0 - C'_0) r R_{mn} \Theta_m dr d\theta \\
 C_0(r, \theta) &= \sum_{m, n=0}^{\infty} a_{mn} R_{mn}(r) \Theta_m(\theta), \quad a_{mn} = \int_0^1 \int_{-x}^{+x} C_0(r, \theta) r R_{mn} \Theta_m dr d\theta \\
 I_{mn} &= \int_0^1 r R_{mn} dr, \quad D_{mn} = \int_0^1 r^3 R_{mn} dr
 \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

便可得出

$$\begin{aligned}
 L^{-1}[C_{mn}(S)] &= \frac{1}{(S'_{mn} - S''_{mn})} \left\{ (S'_{mn} a_{mn} - j_{mn}) e^{S'_{mn} x} - (S''_{mn} a_{mn} - j_{mn}) e^{S''_{mn} x} \right. \\
 &+ \left(2 - \frac{r^2}{2} \right) I_{mn} \int_0^x (e^{S'_{mn}(x-\xi)} - e^{S''_{mn}(x-\xi)}) g_m(\xi) d\xi + \frac{1}{2} D_{mn} \int_0^x (S'_{mn} e^{S'_{mn}(x-\xi)} \\
 &\left. - S''_{mn} e^{S''_{mn}(x-\xi)}) \frac{dg_m}{d\xi} d\xi \right\} \quad (24)
 \end{aligned}$$

因为

$$C(x, r, \theta) = -\frac{1}{2} r^2 \bar{q}_w(x, \theta) + \sum_{m, n=0}^{\infty} L^{-1}[C_{mn}(S)] R_{mn}(r) \Theta_m(\theta) \quad (25)$$

所以为使 $x \rightarrow \infty$ 时 $C(x, r, \theta)$ 有界, 必须使 $L^{-1}[C_{mn}(S)]$ 有界. 于是由式 (24) 得到有界性条件

$$(j_{mn} - S''_{mn} a_{mn}) = \left(2 - \frac{m^2}{2} \right) I_{mn} \int_0^{\infty} e^{-S''_{mn} \xi} g_m(\xi) d\xi - \frac{1}{2} D_{mn} S'_{mn} \int_0^{\infty} e^{-S''_{mn} \xi} dg_m(\xi) \quad (26)$$

它给定 $j_0(r, \theta)$ 与 $C_0(r, \theta)$ 间的关系, 即其中只能任意选定一个. 利用式 (26) 及关系式

$$\left(2 - \frac{m^2}{2} \right) I_{mn} + \frac{r^2}{2} D_{mn} = R_{mn}(1), \quad r^2 = \sum_{m=0}^{\infty} D_{mn} R_{mn}(r) \quad (0 \leq r < 1) \quad (27)$$

我们便可从式 (24), (25) 得出解

$$\begin{aligned}
 C(x, r, \theta) &= \sum_{m, n=0}^{\infty} \left\{ a_{mn} e^{S'_{mn} x} + \frac{R_{mn}(1)}{S'_{mn} - S''_{mn}} \left(\int_0^x e^{S'_{mn}(x-\xi)} g_m(\xi) d\xi + \int_x^{\infty} e^{S''_{mn}(x-\xi)} g_m(\xi) d\xi \right. \right. \\
 &\left. \left. - e^{S'_{mn} x} \int_0^{\infty} e^{-S''_{mn} \xi} g_m(\xi) d\xi \right) \right\} R_{mn}(r) \Theta_m(\theta) \quad (28)
 \end{aligned}$$

注意当边值函数 $\bar{q}_w(x, \theta)$ 逐段连续时, 式 (28) 仍然有意义, 因此我们对 \bar{q}_w 所作的限制是可以放宽的. 特别对于轴对称情形, 当 $C_0 \equiv$ 常数时, 有

$$\begin{aligned}
 C(x, r) &= C_0 + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sqrt{2} (-1)^n}{S'_{0n} - S''_{0n}} \left(\int_0^x e^{S'_{0n}(x-\xi)} g_0(\xi) d\xi + \int_x^{\infty} e^{S''_{0n}(x-\xi)} g_0(\xi) d\xi \right. \\
 &\left. - e^{S'_{0n} x} \int_0^{\infty} e^{-S''_{0n} \xi} g_0(\xi) d\xi \right) R_{0n}(r) \quad (29)
 \end{aligned}$$

取 $r = 1$, 便得到管壁上浓度

$$C_w(x) = C_0 + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{S'_{0n} - S''_{0n}} \left(\int_0^x e^{S'_{0n}(x-\xi)} g_0(\xi) d\xi + \int_x^{\infty} e^{S'_{0n}(x-\xi)} g_0(\xi) d\xi - e^{S'_{0n}x} \int_0^{\infty} e^{-S'_{0n}\xi} g_0(\xi) d\xi \right) \quad (30)$$

实践中人们还常想知道平均浓度分布

$$\bar{C} = \frac{1}{\pi} \int_0^{1+\pi} C(x, r, \theta) r d\tau d\theta \quad (31)$$

由式 (28), 便可推出

$$\bar{C} = \bar{C}_0 + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{2}{\alpha} \left(\int_0^x g_0(\xi) d\xi + \int_x^{\infty} e^{\alpha(x-\xi)} g_0(\xi) d\xi - \int_0^{\infty} e^{-\alpha\xi} g_0(\xi) d\xi \right) \quad (32)$$

以上用到了

$$S'_{0n} = 0, S''_{0n} = \alpha, R_{0n}(1) = (-1)^n \sqrt{2}, D_{0n} = \begin{cases} \frac{\sqrt{2}}{4}, & (n = 0) \\ \frac{2}{\gamma_{0n}^2} R_{0n}(1), & (n > 0) \end{cases} \quad (33)$$

以及当 $C_0 \equiv$ 常数时,

$$a_{00} = \sqrt{\pi} C_0, a_{mn} = 0 \quad (\text{当 } m \neq 0 \text{ 或 } n \neq 0 \text{ 时})$$

比较式 (30), (32) 不难看出, 当只取级数头一项时, 浓度分布 $C(x, r)$ 就是 $\bar{C}(x)$. 而后者就是一维问题的解(认为沿管截面浓度分布均匀).

四、化学输运动力学过程的解

得到边值问题 (4) 的级数解还没完全解决化学输运动力学过程的问题. 真正解决问题还必须从边界条件 (4.2.3) 求出沉积速率 \bar{q}_w 及沉积区域 $(S)_2$. 这里, 为简单起见只处理轴对称情形. 设源材料位于 $a \leq x \leq b$ 区间的管内壁 (图 4), 在 $x \geq L^*$ 区间上有自由沉积. 由反应 (1) 可知, 在单位面积的管壁上, 如果产物 B 的分子数变化了 $d\eta$, 则各组分 A_i 的质量将同时改变:

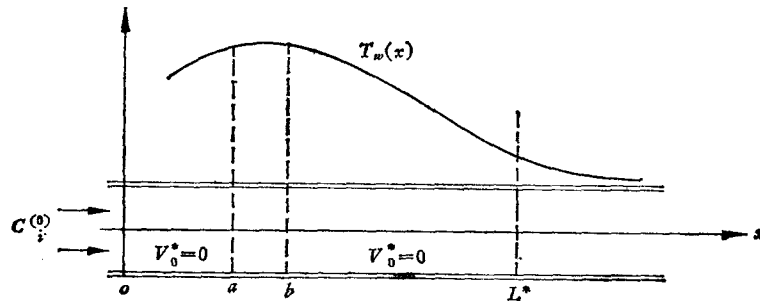


图 4 化学输运过程的边界条件

$$dm_i = v_i M_i d\eta \quad (i = 1, 2, \dots, r) \quad (34)$$

故

$$q_w^{(i)}(x, \theta) = \frac{dm_i}{dt} = v_i M_i \frac{d\eta}{dt} = v_i M_i V^*(x, \theta) \quad (35)$$

$$\bar{q}_w^{(i)} = v_i M_i \frac{R}{\mathcal{D}} V^*, \quad g_m(x) = v_i M_i \frac{R}{\mathcal{D}} V_m^*(x) \quad (36)$$

$$V^* = d\eta/dt \quad (37)$$

这样,由式(30)得到

$$C_w^{(i)}(x) = C_0^{(i)} + v_i M_i F_0(x) \quad (38)$$

这里

$$F_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{R}{\mathcal{D}} \left\{ \int_0^{\infty} [\Phi(x-\xi) - \Phi_3(x, \xi)] V_0^* d\xi \right. \quad (39)$$

$$\left. \begin{cases} \Phi_1(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{S'_{0n} - S''_{0n}} e^{S'_{0n}x} & (x > 0) \\ \Phi_2(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{S'_{0n} - S''_{0n}} e^{S''_{0n}x} & (x < 0) \end{cases} \right. \quad (40)$$

$$\left. \begin{cases} \Phi_1(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{S'_{0n} - S''_{0n}} e^{S'_{0n}x} & (x > 0) \\ \Phi_2(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{S'_{0n} - S''_{0n}} e^{S''_{0n}x} & (x < 0) \end{cases} \right. \quad (41)$$

$$\Phi_3(x, \xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{S'_{0n} - S''_{0n}} \exp[S'_{0n}x - S''_{0n}\xi] \quad (42)$$

式(38)也可写作

$$\frac{\sqrt{2\pi}}{v_i M_i} \frac{\mathcal{D}}{R} [C_w^{(i)} - C_0^{(i)}] = \int_0^{\infty} [\Phi(x-\xi) - \Phi_3(x, \xi)] V_0^* d\xi \quad (43)$$

此式左边是组分 i 从管壁到主流的物质扩散流。由此可看出函数 Φ_1, Φ_2, Φ_3 的物理意义。它们都是一种影响函数。 $\Phi_1(x-\xi)$ 表明在 ξ 点发生的单位强度的沉积反应对其下游 x 点处的扩散流的影响,因此 $\Phi_1(x)$ 可称为下行影响函数;类似地, $\Phi_2(x)$ 是上行影响函数。它们均与 α 值有关。 $\Phi(x)$ 的曲线形状见图5。它在 $x=0$ 处有一对数型的奇点。由图可见,当 α 增大时,下游对上游的影响范围迅速缩短。这当然是很合理的。 $\Phi_3(x, \xi)$ 的物理意义是 ξ 点的影响向上游传播,到达 $x=0$ (管入口端) 后便反射回来,再传播到 x 点。所以 Φ_3 可称为反射影响函数。当管的入口端在 $x=-\infty$ 处时,反射影响函数的作用便消失。

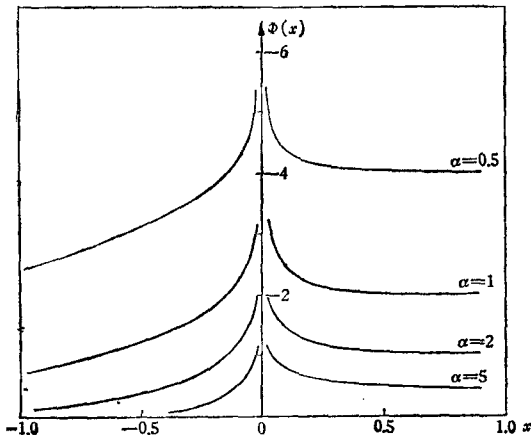


图5 影响函数分布曲线

可见在化学输运过程中,上游的腐蚀过程与下游的沉积过程是彼此交互影响的。下游条件稍有变化,必将影响上游;而上游的变化又反过来影响下游。目前气相沉积工艺对下游条件控制是不严格的,因此目前工艺的稳定性、重复性不好是可以理解的。

为得出化学输运过程的数学解,由图 4 我们可将边条件 (4_{2,3}) 写成:

$$\text{当 } 0 < x < a, b < x < L^* \text{ 时, } V_0^*(x) = 0 \quad (44)$$

$$\text{当 } a \leq x \leq b, L^* \leq x < \infty \text{ 时, } \prod_{i=1}^r [C_w^{(i)}]^{v_i} = \prod_{i=1}^r [C_0^{(i)} - v_i M_i F_0(x)]^{v_i} = K_T(x) \quad (45)$$

由式 (45) 确定函数 $F_0(x)$ 后,便可求解积分方程 (39)。事实上,当 $a \leq x \leq b$ 及 $L^* \leq x < \infty$ 时,

$$\sqrt{2\pi} \frac{\mathcal{D}}{R_0} F_0(x) = \int_a^b \{\Phi(x-\xi) - \Phi_3(x, \xi)\} V_0^*(\xi) d\xi + \int_{L^*}^{\infty} \{\Psi(x-\xi) - \Phi_3(x, \xi)\} V_0^*(\xi) d\xi \quad (46)$$

$$V_0^*(L^*) = 0 \quad (47)$$

由积分方程 (46) 及条件 (47) 可唯一确定解 $V_0^*(x)$ 及 L^* , 这样问题就完全解决了。求解方程 (46), (47) 并没多大困难,可化为线性代数方程组进行数值计算。积分上限 $x = \infty$ 可用充分大的数 L_M 代替,影响函数级数只取前 N 项,把区间 $(a, b), (L^*, L_M)$ 分成若干小区间,比如

$$a = x_0, x_1, \dots, x_{l-1} = b, \\ L^* = x_l, x_{l+1}, \dots, x_n$$

分点数目 l, n 及步长均固定。将式 (46) 的主值积分为黎曼和,可得线性代数方程组

$$(A_{ij})U(j) = F(i) \quad (i, j = 0, 1, 2, \dots, n) \quad (48)$$

这里 $U = \frac{R}{\sqrt{2\pi} \mathcal{D}} V_0^*$; $U(j), F(i)$ 为各分点

x_j, x_i 上的函数值;矩阵元 A_{ij} 由影响函数在各分点上的值确定。由于取定 $L^* = x_l$, 所以矩阵 (A_{ij}) 是以 x_l 为参数的。若先确定 x_l 为某一值,则方程 (48) 的系数就完全确定,方程就可求解。然后用迭代法,不断改变 x_l 值,使满足条件 (47)。具体步骤可按图 6 所示的框图进行。经过几次迭代之后,就可确定 L^* 及输运速率 U 。相应的数值计算实例这里就不进行了。

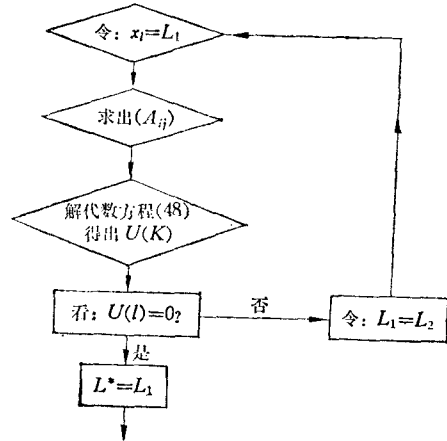


图 6

五、 讨 论

从前面导出的结果,可以引出一些富有启发性的推论与概念。

1. 输运动力学过程的等价单元系及模拟 从前面已知,多组分化学体系的输运特性最终归于求解一个积分方程(而不是方程组!),这点有重要意义。这个过程的全部特性都包含在 F_0 函数之中(它由温度分布、反应特性决定)。如果两个过程,不管化学特性上有多大差别,只要其相应的 F_0 函数相同,它们的数学特征就完全相同或等价。因此,一个多

元系输运过程实质上等价于某种在高温区蒸发、在低温区凝结的单元系输运过程,这个单元系不妨称为原先多元系的等价单元系。从理论上讲,我们可为任一化学输运过程设计一种单元系的化学模拟实验。

2. 气相沉积工艺序列中的记忆效应 前面计算自由沉积起始位置 L^* 时暗含着一个假定:原先在管壁上完全没有沉积物。 如果不然,在实验前管壁上已有起始位置为 L^{**} 的沉积区,则不难推知,若 $L^{**} > L^*$,则实验中得到的沉积区即为 L^* ,整个实验不受最初管壁状况影响;若 $L^{**} < L^*$,则可算出,在实验中 $V_0^*(L^{**}) < 0$,即沉积物会不断被腐蚀,因此沉积区的起始位置在整个实验过程中有可能会逐渐后移。直至到达 L^* 处为止。过程中反应管内的气氛条件亦不稳定,受到管壁最初状态的影响。而气相沉积工艺中的外延材料一般均置于 $b < x < L^*$ 区段,整个生产作业中反应管不会经常拆下来清洗,实际操作条件一般仅指炉温分布,入口条件及流速而言,并不包括管壁状况。这样,若有两种操作条件 (I), (II) 分别对应于稳定的起始位置值 L_1^* , L_2^* (设 $L_1^* < L_2^*$), 那末,比较在两个完全相同的炉子上进行的两个生产系列

No. 1, 2, 3, 4, 5, ...
 (I), (II), (II), (II), (II), ...
 (II), (II), (II), (II), (II), ...

就可看出,这两个生产系列虽说从 No. 2 开始已取完全相同的操作条件,但其反应管内的气氛则是不同的。只有到 $L_1^* \rightarrow L_2^*$ 以后,反应管内的气氛才变得相同,产品结果才会一样。这种弛豫现象表现了操作条件的一种记忆效应,即条件 (I) 在生产序列中给条件 (II) 留下了“记忆”,它要经过一个过程才会逐渐消失。这种记忆并不互逆,(I) 对 (II) 有记忆,(II) 对 (I) 并无记忆。仔细考察生产序列,人们的确曾注意到这种记忆效应。

参 考 文 献

- [1] Schäfer, H., *Chemical Transport Reactions, English Translation, Academic Press* (1964).
- [2] Watanabe, H., Nishiraga, T., Arizumi, T., *J. Crystal Growth*, **17** (1972), 183—188.
- [3] Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций, сборник статей, Москва (1962).
- [4] Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., Bird, R. B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, N. Y. (1954).

A MATHEMATICAL MODELING OF DYNAMICAL PROCESS OF CHEMICAL TRANSPORT

Xu Jian-jun

(*Institute of Mechanics, Academia Sinica*)

Abstract

The method of chemical transport has gained considerable attention in the research fields of crystal growth, chemical engineering, metallurgy, etc. in recent years. Its principle has been very widely utilized in many technological processes. However, in contrast to this situation, theoretical study on dynamics of chemical transport is not quite so sufficient.

The present paper deals with dynamical process of chemical transport. A theoretical analysis carried out, a mathematical model is constructed, and the governing equation is solved by using the method of Laplace transformation. Thus, with the results of this paper, it is not difficult to calculate the transport rate of the source material and the free deposition rate of the solid production on the wall of the tube; to determine the position of starting deposition L^* and the concentration distributions of gaseous species in the tube.