

01;05;06;12

Формирование многослойных упругонапряженных гетерокомпозиций методом жидкофазной эпитаксии

I. Теоретические аспекты проблемы и расчетная модель

© Р.Х. Акчурина¹, Д.В. Комаров²

¹ Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, 117571 Москва, Россия

² Институт химических проблем микроэлектроники, 117571 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 13 июля 1995 г. В окончательной редакции 14 мая 1996 г.)

Проанализированы проблемы формирования многослойных упругонапряженных гетерокомпозиций методом "капиллярной" жидкофазной эпитаксии с принудительной гидравлической сменой растворов в ростовом канале. Показано, что при малых временах контакта растворов с поверхностью кристаллизации характер их течения в канале играет важную роль в достижении однородности физических характеристик наращиваемых слоев. На примере ряда систем $A^{III}-B^V$ произведены расчетные оценки гидродинамической устойчивости растворов при движении в тонких каналах. Разработана расчетная модель, позволяющая моделировать условия создания упругонапряженных гетерокомпозиций. Она включает в себя учет диффузионного и конвективного массопереноса в жидкости при различных режимах ее течения в капилляре и эффекта смещения гетерогенных равновесий в системе под влиянием упругих напряжений.

Введение

Создание многослойных упругонапряженных гетерокомпозиций является одним из эффективных способов управляемого воздействия на фундаментальные физические параметры полупроводниковых материалов, используемых, в частности, в оптоэлектронике [1–3]. Толщины эпитаксиальных слоев, образующих такие гетерокомпозиции, не должны превышать предела, соответствующего переходу упругонапряженного состояния в релаксированное с образованием дислокаций несоответствия и в большинстве случаев лежат в пределах от единиц до сотен нм. В настоящее время для получения сверхтонких эпитаксиальных слоев широко применяются методы газофазной эпитаксии с использованием металлоорганических соединений, а также молекулярно-лучевая эпитаксия. Разработка процессов осаждения сверхтонких слоев из жидкой фазы сталкивается с рядом серьезных проблем. Тем не менее возможности успешного роста таких слоев методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) были продемонстрированы в целом ряде экспериментальных исследований (например, [4–6]). Однако до сих пор некоторые теоретические аспекты ЖФЭ, касающиеся осаждения сверхтонких эпитаксиальных слоев и создания многослойных упругонапряженных гетерокомпозиций, остаются разработанными недостаточно.

Очевидные направления развития метода ЖФЭ применительно к решению указанных задач сводятся к снижению температур эпитаксиального наращивания, уменьшению времен роста и ограничению объемов используемой для эпитаксии жидкой фазы. Наиболее рациональным способом реализации таких процессов является эпитаксия из растворов, помещаемых в тонком зазоре между двумя параллельно расположенными подложка-

ми, при котором замена растворов осуществляется путем их принудительной прокачки через капиллярные каналы (капиллярная эпитаксия [4]). При этом проблемы однородности и воспроизводимости состава и толщин эпитаксиальных слоев по площади и толщине напрямую связаны с гидродинамическими условиями в растворе и влиянием конвективных явлений на процессы массообмена при гетероэпитаксии. Необходимость сохранения упругих напряжений в эпитаксиальных слоях требует учета их вклада в смещение гетерогенных равновесий в рассматриваемых системах, а отсутствие термодинамического равновесия между контактирующими твердой и жидкой фазами при гетероэпитаксии — использования предварительно переохлажденных растворов для исключения подрастворения предыхлужденных слоев. При низкотемпературной эпитаксии предварительное переохлаждение раствора благоприятно и для более успешного образования сплошного слоя в условиях малых времен контакта жидкой и твердой фаз.

Целью настоящей работы являлась разработка расчетной модели, позволяющей на основе учета указанных явлений обеспечивать поиск оптимальных (по критериям требуемых характеристик эпитаксиальных слоев) условий процесса воспроизводимого создания многослойных гетерокомпозиций.

Описание процесса

Рассмотрим схему процесса формирования на подложках соединения АВ многослойной структуры, включающей чередующиеся слои АВ и твердого раствора $A_{1-x-y}B_xC_yD$. Допустим, что процесс эпитаксиального осаждения проводится в изотермических условиях на две

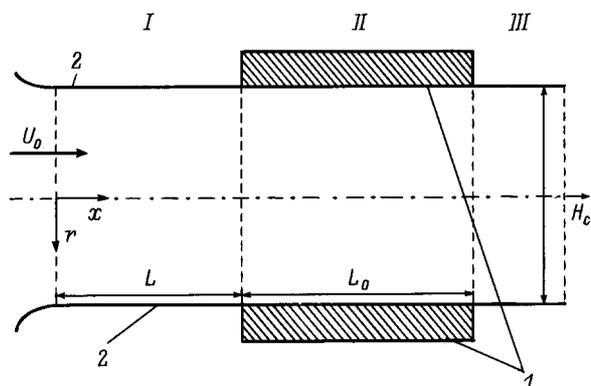


Рис. 1. Схема эпитаксии в ростовом канале: 1 — подложки, 2 — стенки канала, L — длина участка гидродинамической стабилизации, L_0 — длина подложки, U_0 — скорость потока жидкой фазы, H_c — толщина ростового канала.

параллельные близкорасположенные подложки (рис. 1), зазор между которыми (ростовой канал) последовательно заполняется предварительно переохлажденными растворами соответствующего состава, находящимися при одинаковой температуре T . При этом величина исходного переохлаждения растворов достаточна для предотвращения подрастворения подложки или ранее выращенного эпитаксиального слоя по всей поверхности контакта (при низкотемпературной эпитаксии это условие выполнимо для большинства полупроводниковых систем). Смена растворов осуществляется под воздействием оказываемого на них гидравлического давления путем прокачки их через капиллярный канал (вынужденная конвекция), сечение которого по форме и размерам аналогично ростовому каналу. Соприкосновение пересыщенного раствора с поверхностью подложек приводит к снятию пересыщения в его приповерхностных областях и росту эпитаксиальных слоев. В зоне I происходит формирование потока жидкой фазы, в зоне II — эпитаксиальный рост, который может осуществляться как в релаксационном режиме с остановкой потока, так и в режиме непрерывного течения раствора в канале. Исползованный (отработанный) раствор попадает в зону III, процессы в которой уже не оказывают влияния на эпитаксию. Допустим, что ростовой канал симметричен относительно плоскости, перпендикулярной нормали между подложками и проходящей через ее середину. Это дает возможность рассматривать протекающие в нем явления лишь на участке от подложки до плоскости симметрии. В целом эпитаксиальное осаждение можно описать совокупностью следующих процессов: а) подача в ростовой канал исходного раствора, осуществляемая путем вынужденной конвекции в соответствии с задаваемыми временными параметрами; б) массоперенос компонентов осаждаемого вещества из объема раствора к подложкам; в) непосредственно эпитаксия, т.е. сток растворенного вещества на поверхности подложек, г) отвод из ростового канала обедненного раствора.

Описание процесса эпитаксии, таким образом, должно включать массоперенос в жидкости (естественную и вынужденную конвекцию, диффузию) и распределение компонентов осаждаемого вещества между исходной жидкой и кристаллизующейся твердой фазами в ходе эпитаксиального осаждения на подложку. Рассмотрим роль каждого из этих явлений в рассматриваемом процессе.

1) Естественная конвекция. Поскольку изменением температуры у границы раздела фаз в процессе эпитаксии можно пренебречь вследствие пренебрежимо малой величины скрытой теплоты фазового перехода, то рассматриваемый процесс можно считать изотермическим. Поэтому при оценке вероятности возникновения естественной конвекции следует принимать во внимание лишь концентрационные неоднородности в растворе. Анализ относительного вклада градиентов температуры и концентрации при ЖФЭ в устойчивость жидкой фазы к возникновению естественных конвективных потоков, выполненный в [7], подтверждает эту предпосылку. В условиях преобладающей роли концентрационных градиентов над тепловыми гидродинамическая устойчивость покоящейся жидкости определяется критерием Рэлея (Ra_c), применительно к нашему случаю выражаемым в следующей форме:

$$Ra_c = g\beta_c H_c^3 \Delta \tilde{N} / \nu D, \quad (1)$$

где g — ускорение свободного падения, $\beta_c = (\partial\rho/\partial C)\rho^{-1}$ — коэффициент концентрационной зависимости плотности раствора, H_c — толщина ростового канала, ΔC — изменение концентрации растворенного компонента, D — коэффициент его диффузии в жидкой фазе, ν — кинематическая вязкость раствора.

Пользуясь критериями подобия (Ra_c/H_c) для бинарных полупроводниковых систем $A^{III}-B^V$, приведенными в [7], можно в первом приближении оценить предельные толщины ростовых каналов, превышение которых способно привести к возникновению естественной конвекции в рассматриваемом варианте эпитаксии. При этом следует отметить, что поскольку значения критериев подобия в [7] получены для традиционно используемых при ЖФЭ соединений $A^{III}B^V$ температур эпитаксии, а температурный интервал охлаждения принят равным 30 К, то эти значения требуют существенной корректировки. Использование низкотемпературных режимов эпитаксии, проводимой из предварительно переохлажденных растворов в изотермических условиях, должно, по приближенным оценкам, уменьшить значения указанных критериев в 10–15 раз. Причина этого в том, что величина используемого при ЖФЭ исходного переохлаждения растворов, как правило [8], примерно в 3 раза меньше принятого в [7] интервала охлаждения; кроме того, для большинства систем $A^{III}-B^V$ в низкотемпературной области диаграмм состояния, приемлемой для решения рассматриваемой задачи, характерно относи-

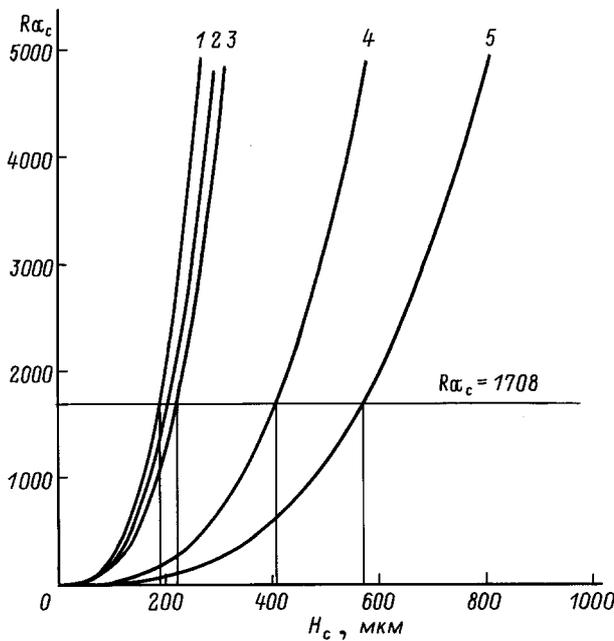


Рис. 2. Значения критерия Ra_c в зависимости от толщины ростового канала для различных бинарных систем In-InAs (1), In-InSb (2), Ga-GaAs (3), Ga-GaP (4), Ga-GaSb и In-InP (5).

тельное 3–5-кратное уменьшение $\partial \tilde{N} / \partial T$, что вызывает соответствующее уменьшение ΔC в (1).

Расчитанные с учетом этого зависимости Ra_c от H_c для различных систем $A^{III}-B^V$ приведены на рис. 2. Видно, что интервал толщин ростового канала, для которых соблюдается условие отсутствия естественной конвекции, в большинстве случаев лежит при значениях $H_c < (200-500 \text{ мкм})$. Однако поскольку режим стационарной регулярной конвекции, вызывающий существенные различия в скорости роста на верхней и нижней подложках, возникает только при $Ra_c > 10^5$, то даже при некотором превышении рассчитанных значений H_c вряд ли следует ожидать заметной естественной конвекции в рассматриваемом процессе.

Следует отметить, что наличие в капиллярном канале поверхности раздела двух растворов различного состава, предназначенных для попеременной подачи в ростовой канал, в принципе может вызвать условия появления другого вида естественной конвекции — межфазной (например, конвекции Марангони) [9]. Однако с учетом кратковременности такого контакта, малой его площади и, как правило, близости физико-химических характеристик растворов, используемых при создании гетерокомпозиций, явления межфазной конвекции в большинстве случаев можно отнести к процессам второго порядка малости и из рассмотрения исключить.

2) **В ы н у ж д е н н а я к о н в е к ц и я.** В условиях кратковременного контакта с подложками гидродинамические особенности потока раствора, поступающего в ростовой канал, играют исключительно важную роль в обеспечении однородности свойств оса-

ждаемых эпитаксиальных слоев. Однако до настоящего времени в литературе, посвященной процессам ЖФЭ, этим вопросам внимания практически не уделялось.

Характер потока раствора, попадающего в канал, определяется как физико-химическими параметрами жидкой фазы, так и скоростью потока. Критерием устойчивости здесь выступает число Ra_c , безразмерной характеристикой потока — число Рейнольдса ($Re_d = U_0 H_c / \nu$, где U_0 — средняя скорость течения раствора в канале). Связь между этими величинами определяет характер течения (рис. 3). Следует отметить, что характеристические значения и соотношения критериев получены из общих законов гидромеханики и не зависят от физических параметров системы и ее компонентов.

Из рис. 3 очевидны области параметров потока жидкости, наиболее приемлемые для использования в процессах ЖФЭ. Так, внешняя по отношению к кривым область нестационарного течения I непригодна для проведения эпитаксиальных процессов по своей сути. В области регулярного турбулентного течения II могут проводиться процессы, требующие интенсивного перемешивания жидкой фазы, например низкотемпературная эпитаксия при условиях плохой смачиваемости расплавом подложки. В этом случае канал эпитаксии представляет собой систему, близкую к реактору идеального смешения, так как, за исключением тонкой пристеночной области ламинарного подслоя, во всем объеме канала концентрации компонентов распределены равномерно [10]. Однако при значениях Re порядка 2000 и использовании даже относительно тонких каналов эпитаксии ($H_c \approx 300 \text{ мкм}$) скорости потока для этой области получаются очень большими ($U_0 > 100 \text{ см/с}$), что ведет к неоправданному расходу вещества. Поэтому такой режим может быть полезен только в исключительных ситуациях. При малых значениях критериев (зона III) поток ламинарен, профиль течения сохраняется во времени. Эта область может быть однозначно рекомендована для применения в ЖФЭ. Для описания этого режима используются зависимости теории пограничного слоя [10,11].

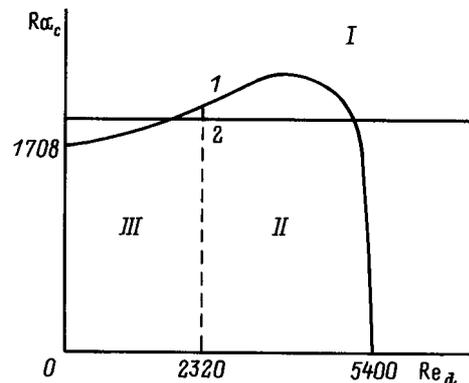


Рис. 3. Области устойчивости движущегося потока [10,11]. I, II — зоны нестационарного и стационарного турбулентного потока соответственно; III — зона ламинарного потока; волно-вой вектор: I — не равен 0, 2 — равен 0.

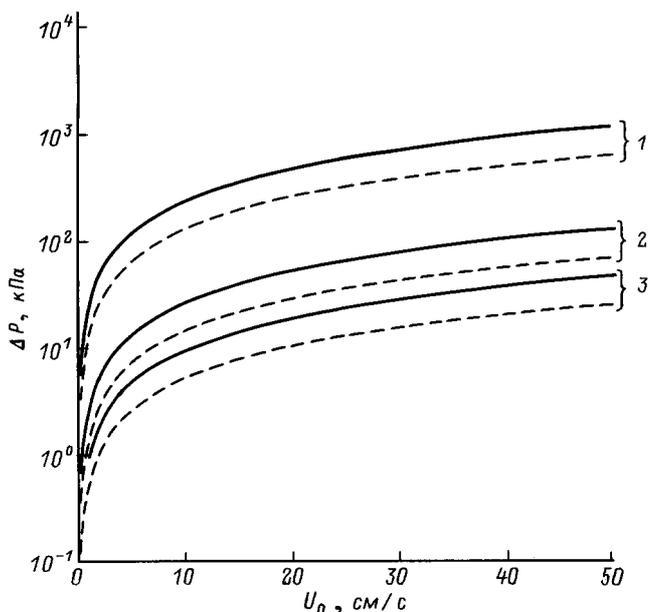


Рис. 4. Связь скорости потока жидкой фазы в ростовом канале с разностью давлений на его входе и выходе. Расчет для $T = 573 \text{ K}$, $L_+L_0 = 3 \text{ см}$ и $H_c = 100$ (1), 300 (2), 500 мкм (3); растворители для $A^{III}B^V$: сплошные линии — Ga; штриховые — In, Vi.

Можно показать, что средняя скорость течения жидкости в нашем случае определяется соотношением

$$U_0 = \Delta P H_c^2 / 32 \eta L, \quad (2)$$

где η — динамическая вязкость жидкости, ΔP — разность давлений на входе в капиллярный канал и его выходе.

Учитывая сильную степень разбавления растворов при низкотемпературной ЖФЭ для оценочных расчетов вязкость раствора можно принять равной вязкости используемых растворителей. На рис. 4 показаны зависимости $U_0(\Delta P, H_c)$ для основных растворителей, применяемых при эпитаксии полупроводников $A^{III}B^V$ (вязкость Ga, In и Vi рассчитана для $T = 573 \text{ K}$ на основе данных [12]). Видно, что уже при $\Delta P = 10^5 \text{ Па}$ в каналах толщиной $H_c > 200 \text{ мкм}$ развиваются достаточно высокие скорости потока, способные обеспечить многократную смену раствора в ростовом канале за малые промежутки времени.

Задача определения профиля скорости в канале не является прямой задачей теории пограничного слоя, но может быть решена ее методами. Здесь рассматривается так называемая внутренняя задача, т.е. течение внутри канала, причем приведенные ниже зависимости, в том числе полуэмпирические, справедливы для каналов любой формы, а не только для труб, для которых они были выведены [10]. При возрастании толщины пограничных слоев (за толщину пограничного слоя принимается расстояние по нормали от стенки канала до точки, где скорость изменяется не более чем на 1% по сравнению с областью потенциального течения) в канале происходит смыка-

ние таких слоев, образованных сопротивлением стенок канала. Длина участка гидродинамической стабилизации определяется как

$$L_0 = 0.065 \sqrt{\text{Re}_d H_c}. \quad (3)$$

Если L (рис. 1) больше этой величины, то течение стабилизировано и распределение скорости U по радиусу r канала (в данном случае r — расстояние от оси канала по нормали к поверхности роста) имеет вид

$$U_r = U_0 (1 - 4r^2 / H_c^2), \quad (4)$$

что соответствует профилю скорости Пуазейля. Как видно из (4), распределение скорости потока в канале не зависит от свойств жидкой фазы, она явно определяется только средней скоростью потока и геометрией канала.

Если $L < L_0$, то смыкания пограничных слоев у подложек не происходит и модель может быть представлена в виде двух независимых пластин, обтекаемых потоком раствора. Толщина пограничного слоя δ у каждой горизонтальной стенки канала вдоль координаты x [11]

$$\delta = 4.64x / \sqrt{\text{Re}_x}, \quad (5)$$

где $\text{Re}_x = U_0(L_0 + L) / \nu$.

Толщина пограничного слоя закономерно возрастает при удалении от входа в канал до своего предельного значения, соответствующего моменту смыкания пограничных слоев, образованных противоположными стенками канала. В этом случае имеет место следующее распределение скорости по координатам x и r [11]

$$U_{xy}(\chi) = 0.5 \chi U_0 (3 - \chi^2), \quad (6)$$

где $\chi = (H_c - 2r) / \delta$.

С увеличением расстояния от точки входа в канал увеличивается толщина пограничного слоя δ , а скорость течения уменьшается на равном расстоянии от поверхности подложек.

Данный режим хуже с точки зрения практической реализации обеспечивает однородность распределения толщины эпитаксиальных слоев по длине подложки, так как на участки, далее отстоящие от входа в канал, поступает более обедненный раствор и смена свежим замедлена. В расчетной модели, разработанной в настоящей работе, учитываются оба этих режима, как сформировавшегося, так и не сформировавшегося течения. Исключается только вариант, при котором профиль скорости заканчивает свое формирование на участке подложек, поскольку это приводит к высокой неоднородности не только толщины, но и состава эпитаксиальных слоев.

3) Д и ф ф у з и о н н ы й м а с с о п е р е н о с. Движущей силой диффузионного массопереноса в растворе являются градиенты концентрации, возникающие с началом кристаллизации. Для его описания используются уравнения диффузии в дифференциальной форме

$$D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + v \frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{\partial C_i}{\partial t}, \quad (7)$$

где D_i — коэффициент диффузии компонента i в расплаве, C_i — концентрация этого компонента, v — скорость перемещения межфазной границы по координате r для одномерного случая.

Граничные условия для рассматриваемой системы (рис. 1) следующие:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} \Big|_{r=+0.5H_c, t>0} = \frac{\partial C_i}{\partial t} \Big|_{r=-0.5H_c, t>0} = -f, \quad (8)$$

где f — скорость эпитаксии.

Пусть D_i не зависит от концентраций других компонентов раствора. Тогда число уравнений диффузии на единицу меньше числа компонентов. Полагая концентрационные градиенты в плоскостях, параллельных поверхности подложек, пренебрежимо малыми, правомерно ограничиться одномерным по пространственным координатам случаем.

4) Гетерогенные равновесия. Формирование упругонапряженных гетерокомпозиций изначально предполагает отсутствие релаксации напряженного состояния в эпитаксиальных слоях. Следствием этого является смещение гетерогенных равновесий в системе, вызванное изменением активностей компонентов в упругонапряженной твердой фазе и требующее учета при моделировании эпитаксиального процесса. Такой учет производится введением в уравнения, описывающие равновесие фаз [13], дополнительных членов для "упругой" составляющей коэффициентов активности.

Подробное описание методики расчета влияния упругих напряжений на процессы равновесия дано в [14]. Для рассматриваемого случая система уравнений для расчета активностей компонентов когерентно сопряженного с подложкой твердого раствора $A_{1-x-y}B_xC_yD$ имеет вид

$$\begin{aligned} RT \ln(\gamma_{AB}^s x_{AB}^s) &= RT \ln(1-x-y) + \alpha_{AB-AC}^s x^2 \\ &+ \alpha_{AB-AD}^s y^2 + (\alpha_{AB-AC}^s + \alpha_{AB-AD}^s - \alpha_{AC-AD}^s) xy \\ &+ \sigma(a-a_s)(2a_{AB} - a - a_s), \\ RT \ln(\gamma_{AC}^s x_{AC}^s) &= RT \ln(x) + \alpha_{AB-AC}^s (1-x-y)^2 \\ &+ \alpha_{AC-AD}^s y^2 + (\alpha_{AB-AC}^s + \alpha_{AC-AD}^s - \alpha_{AB-AD}^s) \\ &\times y(1-x-y) + \sigma(a-a_s)(2a_{AC} - a - a_s), \\ RT \ln(\gamma_{AD}^s x_{AD}^s) &= RT \ln(y) + \alpha_{AB-AD}^s (1-x-y)^2 \\ &+ \alpha_{AC-AD}^s x^2 + (\alpha_{AB-AD}^s + \alpha_{AC-AD}^s - \alpha_{AB-AC}^s) \\ &\times x(1-x-y) + \sigma(a-a_s)(2a_{AD} - a - a_s), \end{aligned} \quad (9)$$

где γ_{ij}^s, α^s — коэффициенты активности соответствующих бинарных компонентов и параметры их взаимодействия в твердой фазе, молярные доли и периоды кристаллической решетки соответствующих бинарных компонентов; a, a_s и a_{ij} — периоды решетки недеформированного твердого раствора, подложки и бинарного компонента соответственно.

Величина σ определяется соотношением [14]:

$$\sigma = \frac{3\tilde{N}_{44}(\tilde{N}_{11} + 2\tilde{N}_{12})N_A a}{2(\tilde{N}_{11} + 2\tilde{N}_{12} + 4\tilde{N}_{44})}, \quad (10)$$

где N_A — число Авогадро; a, C_{11}, C_{12} и C_{44} — упругие константы соответствующего материала.

Следует подчеркнуть, что уравнения (9) правомерно использовать лишь для эпитаксиальных слоев докритической толщины.

Построение математической модели процесса

Описанный совокупный процесс эпитаксии может быть представлен системой уравнений концентрации в декартовых координатах

$$\rho \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} + w_k \frac{\partial C_i}{\partial x_k} \right) = -\text{div} I + \mathfrak{N}_i, \quad (11)$$

где ρ — плотность жидкой фазы, C_i — концентрация i -компонента в жидкой фазе, w_k — скорость среды по координате k , $k \in \{x, y\}$, \mathfrak{N}_i — результирующий поток массообмена i -компонента со средой.

Суммарный поток диффузии компонентов I определяется как

$$I = -\rho \sum_{k=1}^n D_{ik} \nabla C_{ik}, \quad (12)$$

где n — число компонентов системы.

Имея в виду единичную матрицу коэффициентов диффузии и равенство нулю ортогональных направлению движения потока компонент скорости, получим

$$\rho \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} + w_x \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) = \rho D_i \Delta C_i + \mathfrak{N}_i. \quad (13)$$

Массовый сток i -компонента \mathfrak{N}_i определяется процессами эпитаксии и гидродинамического переноса вещества в канале эпитаксии.

Задавая соответствующие начальные и граничные условия для концентраций компонентов, получим корректную краевую задачу относительно концентраций входящих компонентов для процесса роста из однородной поступающей в ростовой канал жидкой фазы. Для роста следующего слоя необходимо задавать начальные условия как распределение компонентов в предшествующей жидкой фазе. Ввиду сложности такой постановки задачи (одним из граничных условий является процесс эпитаксии) весьма трудно получить точное аналитическое решение. Поэтому для составления модели целесообразно использовать конечно-разностное приближение, что в данном случае представляет собой наиболее простой путь.

Так как имеется несколько зависимых процессов в одной системе, то, разбивая весь интервал времени на малые промежутки, можно рассматривать процессы

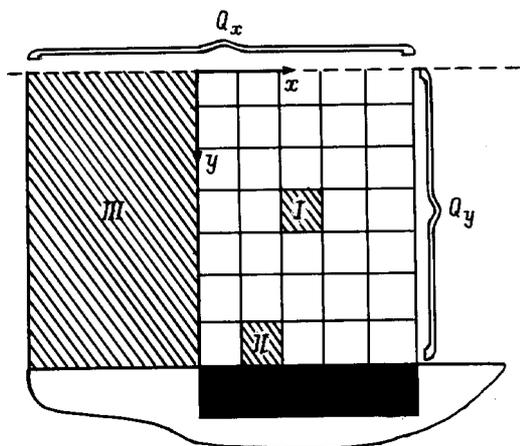


Рис. 5. Введение рабочей сетки в пространстве ростового канала от подложки до оси симметрии.

независимо, начиная с некоторого достаточно большого для обеспечения заданной точности выходных параметров числа таких разбиений. Так же можно поступить и с пространственными координатами.

Введем равномерную трехмерную пространственно-временную сетку размером $(Q_x; Q_y; Q_t)$, где τ — координата по времени. Пусть начало координат находится на оси симметрии ростового канала (рис. 5). Процессы по третьему пространственному измерению рассматривать нет необходимости, поскольку распределение всех параметров системы по нему однородно.

Введение сетки разбивает все интересующее пространство на множество ячеек, расположенных в трех характерных областях (рис. 5). В области I действуют молярный перенос вещества вынужденной конвекцией и молекулярный перенос за счет диффузии. Область II (поверхностный слой) подвержена, кроме этого, действию массового стока со стороны подложки или растущего эпитаксиального слоя. В области III, находящейся перед входом в ростовой канал, проявляется действие только молярного переноса. Количество шагов сетки Q_y по направлению нормали к подложкам определяется из решения модельных задач диффузии с полной релаксацией пересыщения в жидкой фазе. Приближение $\Delta y = \sqrt{D\Delta\tau}$ слишком грубо для данной модели, поэтому для определения времени релаксации целесообразно использовать результаты прямых расчетов релаксации методом баланса масс.

При последовательном моделировании процессов, происходящих в растворе и на поверхности подложки, для каждой продольной ячейки сетки в соответствии с их классами используются следующие подходы. Диффузия в области ростового канала рассматривается на основе уже существующего распределения концентраций компонентов в жидкой фазе. Учитываются только процессы, обусловленные ортогональными к подложкам градиентами концентраций. Эпитаксия представляет собой общее граничное условие уравнений диффузии. Совместное ре-

шение уравнений гетерогенного равновесия и диффузии используется для нахождения концентраций компонентов раствора в приграничных ячейках ростового канала, в осаждаемых эпитаксиальных слоях, а также толщины слоев, выросших за шаг по времени. Конвективный перенос вещества в ростовом канале рассматривается для двух гидродинамических режимов: сформировавшегося профиля течения, соответствующего профилю скорости Пуазейля, и независимого течения у подложек. Комбинированного варианта не допускается. Предусматривается возможность эпитаксиального осаждения как при непрерывном токе раствора в канале (режим непрерывной прокачки), так и с паузой для более полного снятия пересыщения ("релаксационный" режим).

Рассмотрим моделирование тех процессов, которые включены в схему. Итак, диффузионный массоперенос рассматривается только в направлении, ортогональном к подложкам для каждой из Q_x ячеек по длине подложки. Пусть i — пространственный индекс ячейки размером Δy , j — индекс, отражающий количество слоев по времени. Тогда можно построить аппроксимационное соотношение по явной или неявной двухслойной по j схеме. Использование явной схемы, где значения концентраций на каждом шаге $\Delta\tau$ по времени явно выражаются через соответствующие значения на предыдущем, накладывает ограничения на величину этого шага

$$\lambda_{Df} = D_e \Delta\tau / \Delta y^2 < 1/2. \tag{14}$$

Невыполнение этого условия влияет на сходимость метода. Аппроксимация (11) с помощью неявной схемы абсолютна устойчива [15], а из аппроксимации и устойчивости следует безусловная сходимость [16]. Рекуррентное соотношение такой разностной схемы для концентраций имеет вид [17]

$$\lambda C_{i-1}^{j+1} - (1 + 2\lambda) C_i^{j+1} + \lambda C_{i+1}^{j+1} = -C_i^j. \tag{15}$$

Замыкающие условия на границе без учета эпитаксиальных процессов, для бесстокового течения

$$\begin{aligned} C_{i-1}^{j+1} \Big|_{i \leq 1} &= C_i^{j+1}, \\ C_{i+1}^{j+1} \Big|_{i \geq Q_y} &= C_i^{j+1}. \end{aligned} \tag{16}$$

Система (15) с граничными условиями (16) и начальным известным распределением концентраций представляет собой трехдиагональное матричное уравнение, которое решается методом прогонки [16], модификацией метода Гаусса для систем трехдиагональных уравнений.

Решая систему (15), (16) для каждого из элементарных наборов Q_x и Q_y (рис. 5) ячеек при изменении времени τ , получаем распределение концентраций, которое изменяется только за счет диффузионного переноса массы.

При расчете гетерогенных равновесий решается "прямая задача", т. е. по данным концентрациям компонентов

в жидкой фазе определяются параметры твердой фазы и температуры ликвидуса. Этот процесс служит граничным диффузии с стороны межфазной поверхности. Для описания составов жидкой и твердой фаз на межфазной границе используется упомянутая выше система уравнений "когерентной" диаграммы состояния, которая замыкается уравнениями баланса масс на фронте кристаллизации [14]

$$x'_{\infty i} = x'_{0i} + N_G(x_{0i}^s - x'_{0i}), \quad (17)$$

где $x'_{\infty i}$, x_{0i}^s и x'_{0i} — атомные доли i -го компонента в соответствующих фазах (индексы 0 и ∞ относятся к межфазной границе и объему жидкой фазы соответственно), N_G — мольная доля осаждаемой твердой фазы.

В нашем случае получаем систему из шести уравнений, которая решается методом Ньютона–Канторовича линеаризацией через разложение в ряд Тейлора [17]. Решение определяется в каждой из Q_x элементарных поверхностных ячеек.

Поскольку процессы эпитаксии и диффузии считаются независимыми, то такой подход применим к дискретному поверхностному слою жидкой фазы. Толщина Δy такого слоя определяется из требуемой точности расчета, а зависящее от нее время полной релаксации такого слоя можно выразить как

$$\tau_{\text{relax}} = k\Delta y^2/D^{\text{min}}, \quad (18)$$

где k — коэффициент, определяемый по результатам описанного расчета, D^{min} — минимальный из коэффициентов диффузии компонентов раствора.

Это время релаксации и принимаем за шаг по времени: $\Delta\tau = \tau_{\text{relax}}$.

Используемый для смены растворов процесс вынужденной конвекции проходит в соответствии с заданными временными параметрами. Он накладывает ограничение на шаг Δx по продольной, сонаправленной с вектором скорости, координате. Этот шаг должен быть таким, что за время $\Delta\tau$ элементарная ячейка, расположенная у подложки (т.е. где скорость потока минимальна), переместится на Δx . Тогда все остальные ячейки переместятся на большее расстояние. Здесь действует аддитивность перемещения, т.е. если за время $\Delta\tau$ раствор не успевает переместиться на целое число ячеек, то это учитывается при следующем шаге по времени, что повышает точность расчета.

Граничным условием вынужденной конвекции является поступление потока раствора, концентрации в котором известны заранее (область III на рис. 5). До начала процесса по геометрической конфигурации канала эпитаксии с помощью (3) определяется стадия формирования профиля скорости. По (4) в случае сформировавшегося профиля или по (6) в случае несформировавшегося строится распределение скорости потока расплава по пространственным координатам сетки. Каждой из (Q_x ; Q_y) элементарных ячеек соответствует своя линейная скорость потока, причем в случае профиля Пуазейля она зависит только от вертикальной координаты.

Заключение

Таким образом, выполнен анализ относительной роли различных видов массопереноса в жидкости применительно к изотермическому варианту "капиллярной" ЖФЭ с принудительной гидравлической сменой растворов в ростовом канале. Показана важная роль характера вынужденных конвективных потоков в достижении однородности параметров эпитаксиальных слоев. Для ряда систем $A^{III}-B^V$ произведены расчетные оценки гидродинамической устойчивости потока растворов при движении в тонких каналах и установлены пределы толщин ростовых каналов и скоростей течения, обеспечивающих ламинарность потоков.

Разработана расчетная модель, позволяющая моделировать условия создания упругонапряженных гетерокомпозиций. Она включает в себя учет диффузионного и конвективного массопереноса в жидкости при различных режимах ее течения в капилляре и эффекта смешения гетерогенных равновесий под влиянием упругих напряжений.

Модель предусматривает введение пространственно-временной координатной сетки (x, y, τ), позволяющей рассматривать процессы, протекающие в ростовом канале, с требуемой точностью по указанным координатам. При решении расчетных задач используется конечно-разностное приближение.

Последовательность реализации рассмотренных процессов в модели может быть любая. Проведенные тестовые измерения взаимных погрешностей, возникающих при циклической перестановке процессов, показали, что перестановка приводит к эквивалентным до погрешности округления результатам.

Список литературы

- [1] *Osborn G.S.* // J. Vac. Sci. Technol. 1984. Vol. 2. N 2. P. 176–178.
- [2] *Kuo C.P., Vong S.K., Cohen R.M.* et al. // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 57. N 12. P. 5428–5432.
- [3] *Kurtz S.R., Biefeld R.M., Dawson L.R.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 53. N 20. P. 1961–1963.
- [4] *Алферов Ж.И., Андреев В.М., Воднев А.А.* и др. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. Вып. 18. С. 1089–1093.
- [5] *Андреев В.М., Ивентьева О.О., Конников С.Г.* и др. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12, Вып. 9. С. 533–537.
- [6] *Айтиева Г.Т., Бессолов В.Н., Денисова А.Т.* и др. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 5. С. 910–913.
- [7] *Полежаев В.И., Бунз А.В., Верезуб Н.А.* и др. Математическое моделирование конвективного тепло-массообмена на основе уравнений Навье–Стокса. М.: Наука, 1987. 270 с.
- [8] *Уфимцев В.Б., Акчурин Р.Х.* Физико-химические основы жидкофазной эпитаксии. М.: Металлургия, 1983, 224 с.
- [9] *Гидродинамика межфазных поверхностей* (сб. статей). М.: Мир, 1984, 210 с.
- [10] *Кирпиков В.А., Шорин Г.Н.* Введение в теорию пограничного слоя. М.: МИХМ, 1974. 285 с.

- [11] Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 392 с.
- [12] *Landolt-Bornstein*. New Series. Berlin: Springer Verlag, 1984. Vol. 17d.
- [13] Jordan A.S., Pegems M. // J. Phys. Chem. Sol. 1975. Vol. 36. N 4. P. 329–342.
- [14] Кузнецов В.В., Москвин П.П., Сорокин В.С. Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. М.: Metallurgia, 1991. 175 с.
- [15] Математические модели, аналитические и численные методы в теории переноса (сб. научн. тр.) / Под ред. А.А.Самарского. Минск: Изд-во АН БССР, 1982. 173 с.
- [16] Годунов С.К., Рябенкий В.С. Разностные схемы. Введение в теорию. М.: Наука, 1977. 439 с.
- [17] Турчак Л.И. Основы численных методов. М.: Наука, 1987. 318 с.