

Д. т. н. В. А. ВОРОНИН, к. т. н. С. К. ГУБА,
к. ф.-м. н. В. Н. СИБЕРС

Украина, НУ “Львовская политехника”
E-mail: gubask@polynet.lviv.ua

Дата поступления в редакцию
25.05 2005 г.

Оппонент д. т. н. И. Е. МАРОНЧУК
(ХНТУ, г. Херсон)

ОБОБЩЕННЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К АНАЛИЗУ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ ЭПИТАКСИИ

Решение полученных уравнений для конкретных систем и реакторов позволяет определить неравновесные концентрации компонентов как функцию координат и времени в объеме реактора.

Теоретические проблемы химических газотранспортных процессов стали предметом исследования со времени появления монографии Г. Шефера [1] и первых работ Р. Фергусона, Т. Габора [2], Г. Менделя [3], Х. Секи [4], Д. Мизуно, Н. Ватанабе [5], Ф. Кузнецова, И. Марончука [6, 7], Е. Геваргизова [8], Я. Гринберга [9], В. Гондаря [10], Я. Кореца [11], С. Стрельченко, А. Матяша [12], В. Воронина [13]. В конце 1970-х годов появилась монография Д. Шоу [14], в которой были сформулированы основные подходы и принципы теоретических исследований газотранспортных процессов, широко используемых в технологии роста эпитаксиальных пленок полупроводниковых соединений. Однако только у Д. Шоу и — в дальнейшем — в работах Я. Кореца и С. Стрельченко и А. Матяша была сделана попытка разработать наиболее обобщенный подход к теоретическим исследованиям метода химических газотранспортных реакций. Эти теоретические исследования базировались на предположениях теории диффузионного массопереноса в квазиравновесном приближении (термодинамика равновесных процессов) и анализа активационных процессов на поверхности (классическая кинетика поверхностных реакций).

Но и в этом случае полученные результаты носили приближенный и — в большинстве случаев — оценочный характер. Это объясняется, в первую очередь, сложностью и многофакторностью процесса, который одновременно протекает на макро- и микроуровнях, а во-вторых, отсутствием необходимых термодинамических характеристик и кинетических параметров для проведения расчетов. Кроме того, неизвестна химическая природа процесса, а именно, атомные и молекулярные формы, принимающие участие в процессе, и, как следствие, возможные фазовые и химические превращения в исследуемой системе.

Попытки экспериментально определить полный состав высокотемпературной газовой смеси (масс-спектрометрия, УФ-спектрометрия) не дали желаемых результатов в связи с недостаточной разрешающей спо-

собностью этих методов и невозможностью корректно расшифровать молекулярные спектры [15, 16]. В связи с этим вводились упрощения и постадийное исследование процесса.

Наиболее распространенным подходом было экспериментальное определение лимитирующей стадии, которая определяла математический аппарат исследований и давала возможность разделить макропроцессы (массоперенос, химическая термодинамика) и микропроцессы (кинетика поверхностных реакций, процессы роста кристаллов) на отдельные стадии, причем вкладом одной из этих стадий часто пренебрегали для упрощения расчетов. При таком подходе результаты очень часто не отвечали реальной природе исследуемого процесса или носили приближенный, качественный характер. Это в свою очередь требовало проведения в процессе исследований большого количества экспериментов, что увеличивало трудоемкость и требовало больших финансовых и временных затрат. Особенно это проявлялось, когда исследовались новые, сложные по структуре, перспективные материалы.

Исторически в теоретических и экспериментальных исследованиях газотранспортных систем сложилась ситуация, когда макро- и микропроцессы рассматривались как отдельные стадии. Вместе с тем конечной целью исследований является получение кристаллов, совершенных по структуре, с заданными электрофизическими параметрами. То есть встал вопрос проведения оптимизационных процедур технологического процесса на базе знаний не только равновесных, но и реальных концентраций компонентов исследуемой транспортной системы.

Таким образом, целью данной статьи является разработка обобщенного теоретического подхода к анализу газофазных процессов эпитаксии при использовании сложных химических транспортных систем.

Определение химической природы транспортного процесса

Одной из основных проблем при анализе транспортных систем является определение химической природы процесса, т. е. учет всех возможных фазовых и химических превращений, которые происходят в конкретном реакторе при использовании конкретных транспортных систем.

Поставленная задача решается на основе представления конкретной химической системы в виде граф-

модели, которая определяется уровнем абстракции модели и выбором целевых функций. Граф-модели строятся на основе априорной информации о возможных типах фазовых и химических превращений, а также о физико-химических закономерностях исследуемой транспортной системы. Граф-модели, построенные для конкретных транспортных систем, названы нами структурно-топологическими матрицами (СТМ).

Абстрагируясь от конкретной физической сути, любой физико-химический процесс, независимо от его сложности и особенностей протекания, можно представить как систему, т. е. совокупность всевозможных элементов, объединенных определенными взаимодействиями и выступающих как единое целое. Такая система зависит от влияния внешних параметров, которые характеризуются вектором входных сигналов, и одновременно сама влияет на внешнюю среду в соответствии с вектором исходных параметров. СТМ фазовых и химических превращений можно представить как некоторую совокупность (множество) возможных составных веществ, объединенных определенными фазовыми и химическими превращениями. В таком случае в качестве входных величин могут быть начальные концентрации реагентов, давление и температура, в качестве выходных — равновесные или неравновесные концентрации составных веществ или их парциальные давления.

Превращение входных сигналов (\bar{Z}) в выходные (\bar{Y}) обычно представляется в виде оператора $\bar{Z} = A\{\bar{Y}\}$, где A означает любые математические операции (алгебраические, дифференцирование или интегрирование, решение системы линейных и нелинейных уравнений, а также совокупность возможных логических операций), которые отображают реальные физико-химические процессы перехода от входных сигналов к выходным.

В соответствии с вышесказанным на первом этапе построения СТМ многокомпонентных систем проводится анализ с целью выявления составных веществ, которые наиболее полно характеризуют взаимодействие в исследуемой системе, т. е. формирование вершин графа. Затем проводится систематизация фазовых и химических превращений, протекающих в данной транспортной системе, т. е. формируется множество ребер графа, которые проводятся независимо от того, известна или не известна связывающая их зависимость.

Таким образом, исследуемая система или подсистема (совокупность подсистем определяет свойства системы в целом) представляется в виде СТМ в форме функции

$$G = (C_1, \dots, C_N, T_1, \dots, T_R), \quad (1)$$

где C — определенное число вершин графа;
 T — число ребер, которые соединяют эти вершины;
 N — число столбцов в матрице размерностью $R \times N$;
 R — число строк в матрице.

Все элементы СТМ состоят из постоянных атомных композиций, отличаясь только структурой, и могут существовать как в газовой, так и в конденсатной фазах. Кроме того, переходы между внутренними элементами СТМ осуществляются разными маршрутами, которые характеризуются степенью вероятности их осуществления

$$p(m, n) \rightarrow (k, l), \quad (2)$$

где $m, k = 1, 2, \dots, K$;
 $n, l = 1, 2, \dots, N$;
 $R \times N$ — ранг СТМ.

Степень вероятности маршрута может быть рассчитана в рамках теории цепей Маркова. Различные комплексы промежутков определяют различные маршруты их создания или распада. Кроме того, некоторые комплексы могут быть нестабильными и даже не входить в структуру СТМ. Тогда полная вероятность образования того или иного комплекса может быть определена уравнением

$$P(N(k, l)) = \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^R p(m, n) \rightarrow (k, l), \quad (3)$$

где $m \neq k$, а $n \neq l$.

Равновесные процессы

Процессы газофазной эпитаксии осуществляются в реакторах открытого типа, где составные вещества системы переносятся не только за счет градиента концентраций и температур, но и газом-носителем (потоком водорода или инертного газа).

Очевидно, что фазовые и химические превращения, которые происходят в зоне источника, в газовом потоке и в зоне осаждения, являются неравновесными. Основой скорости роста кристалла (перенасыщение газовой фазы) является степень отклонения от равновесия при температуре кристаллизации. Это в свою очередь означает, что определение равновесных характеристик процесса — температурных зависимостей равновесных парциальных давлений компонентов транспортной системы — является важным и необходимым этапом исследования процесса.

Рассматривая СТМ как равновесную систему, можно видеть, что она отображает систему гетерогенных равновесий в пространстве фазовых и химических превращений. Химическое гетерогенное равновесие в системах со многими компонентами, которые находятся как в конденсатной, так и в газовой фазе, может быть представлено в виде химических реакций типа

$$\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^N a_{ij} b_j B_j = 0, \quad (4)$$

где $\sum_{j=1}^n b_j B_j = A_i$ — молекулярная формула i -го вещества, которое содержит N разных составных веществ;

$j = 1, \dots, n$;

$n = n_g + n_k$ — суммарное количество всевозможных типов атомов как в газовой, так и в конденсатной фазах;

$i = 1, \dots, N$;

b_{ij} — количество атомов типа B_j в молекуле A_j ;

a_{ij} — стехиометрические коэффициенты i -й компоненты в r -й реакции;

$r = 1, \dots, R$.

Как следует из (4), произведение (a_{ij}, b_{ij}) может быть представлено как элементы прямоугольной матрицы размерностью $R \times n$. Если элементы численных последовательностей A_i и B_j разместить в определенном порядке, то между химическими уравнениями и их стехиометрическими матрицами устанавливается

однозначное соответствие. Таким образом, вместо линейного пространства, которое отображает множество химических реакций, рассматривается изоморфное пространство соответствующих стехиометрических матриц.

Основной проблемой исследования химического равновесия в сложных многокомпонентных гетерогенных системах является определение базиса равновесия, т. е. определение числа линейно независимых реакций и числа компонентов системы. Решение задачи значительно упрощается при представлении системы уравнений химических реакций в матричном виде.

Для достижения основной цели – определения температурной зависимости парциальных давлений составных веществ гетерогенной системы — необходимо решить т. н. “прямую” и “обратную” задачи физической химии. Известно, что данному набору реакций однозначно отвечают N уравнений закона действующих масс (ЗДМ):

$$\prod_{i=1}^N P_i^{a_i} = K_r, \quad (5)$$

где P_i — парциальное давление i -й компоненты составного вещества;

K_r — константа равновесия r -й реакции,

и $N-R$ уравнений закона сохранения масс (ЗСМ):

$$x \sum_{j=1}^N b_{ij} P_j = C_j, \quad (6)$$

где $x=1/RT$; C_j — полное число молекул j -го компонента в системе.

Таким образом, для описания химического равновесия, т. е. нахождения состава газовой фазы, необходимо решить систему N нелинейных алгебраических уравнений (5), (6).

Нахождение решений указанной системы уравнений при известных значениях K_r и матрицы $\|b\|$ носит название прямой задачи химического равновесия. Сравнение значений функции равновесного состава, например $P_\Sigma = f(T)$ (суммарное давление в системе), измеренной экспериментально, с рассчитанными значениями путем нахождения минимума суммы квадратов отклонений в пространстве параметров b и j , K_r и C_j принято называть обратной задачей:

$$\sum \varpi [P_\Sigma - P_{\text{расч}}]^2 \rightarrow 0, \quad (7)$$

где ϖ — вес значений общего давления в каждой из измеряемых точек.

По величине минимума можно либо проводить дискриминацию сформулированной модели равновесия, либо, считая, что модель адекватно отображает физико-химическую сущность исследуемой системы, путем сходимости значений минимума функции (7) к уровню точности измерения экспериментального свойства системы вносить коррекцию в значение использованных для расчетов термодинамических функций.

Общий подход к численному решению прямой и обратной задачи химического равновесия сформулирован в [17, 18], где показано, что математические

модели могут служить основой для синтеза более сложных химических систем, создания цепочки “эксперимент—модель—эксперимент”, и базируется на статистическом анализе экспериментальных данных [19]. Без использования подобного подхода результаты анализа равновесных процессов в многокомпонентных транспортных системах газовой фазы эпитаксии будут носить оценочный характер и могут неадекватно отображать реальную природу объекта исследований.

Неравновесные процессы

Если рассматривать реактор как цилиндр с началом координат в зоне “источника” (лодочка с исходным компонентом или синтезированным соединением), который формирует газовую фазу при определенной температуре, то процесс переноса (транспорта) составных веществ газовой фазы в зону осаждения (подложки), где происходит наращивание (гомоэпитаксия или гетероэпитаксия) продукта, будет состоять из следующих стадий.

“Химический перенос” — эта стадия описывает рождение частички рассматриваемого вида в определенной точке объема реактора за счет одночастичной или двухчастичной реакций (реакции с образованием одновременно трех частиц маловероятны).

При построении математической модели рассматривается S_n ($n=1, 2, \dots, N$) частиц (вершины СТМ), причем атомы и молекулы того же вещества считаются разными частицами. Кроме того, следует заметить, что химические трансформации в границах СТМ происходят по разным маршрутам, вероятность которых определяется из (2), (3). Тогда реакции распада (синтеза) одно- или двухэлементной реакций могут быть записаны в виде

$$S_n = \sum_{\alpha=1}^{A_n} p(n; \alpha) \sum_{\mu=1}^{n_\alpha} S_{n,\alpha}(\mu); \quad (8)$$

$$S_n + S_m = \sum_{\alpha=1}^{A_m} p(m, n; \alpha) \sum S_{m,\alpha}(\mu), \quad (9)$$

где α — номер маршрута разложения;

A_n — количество маршрутов (вариантов распада);

$p(n; \alpha)$ — вероятность реализации маршрута;

n — количество других компонент, образующихся в результате разложения;

μ — элемент S_m , образующийся в результате диссоциации, протекающей по α -му маршруту;

n_α — количество элементов, образующихся в результате однокомпонентной реакции;

$S_{n,\alpha}$ — компоненты, которые образуются в результате разложения, $S_{n,\alpha} \in \{S_n\}$ содержит в себе все допустимые процессы частицы;

m — количество элементов, образующихся при двухкомпонентной реакции.

Таким образом, на первой стадии исследований определяется химическая природа процесса и наиболее вероятный маршрут его реализации в соответствии с предложенной СТМ.

Образованные элементы переносятся в зону источника (подложки) как за счет диффузии, которая обусловлена градиентом концентраций в объеме реактора ($C_n = C_n(\vec{r})$), так и дрейфовым переносом, который обусловлен пространственной зависимостью суммарного давления в рабочем объеме реактора.

Тогда кинетическое уравнение, которое связывает скорость изменения концентрации с условиями, описанными выше, будет иметь вид

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = \sum_{s=1}^{L(n)} C_{i_s} C_{j_s} \sigma_{i_s j_s} \overline{v_{i_s j_s}} \sum_{\alpha_{i_s j_s, n}} p(i_s, j_s; \alpha_{i_s j_s, n}) + \sum_{s=1}^{M(n)} \tau_{i_s}^{-1} p(i_s, \alpha_{i_s, n}) C_{i_s} - C_n \tau_n^{-1} - \sum_l C_l C_n \sigma_{l, n} + \overline{V} (D_n \overline{V} C_n) - \overline{V} (C_n \overline{v}), \quad (10)$$

где $L(n)$ — количество пар (S_{i_s}, S_{j_s}) частиц, которые в результате реакции $S_{i_s} + S_{j_s}$ могут породить (в числе других) частицу S_n ;

$\sigma_{i_s j_s}$ — эффективное пересечение этой реакции;

$\overline{v_{i_s j_s}}$ — среднее значение скорости относительного движения элементов S_{i_s} и S_{j_s} ;

$p(i_s, j_s; \alpha_{i_s j_s, n})$ — вероятность реализации $\alpha_{i_s j_s, n}$ -го маршрута, при котором порождается элемент вида S_n ;

$M(n)$ — количество видов элементов, при распаде которых порождается элемент S_n ;

$\tau_{i_s}^{-1}$ — среднее время жизни исходных элементов;

$p(i_s, \alpha_{i_s, n})$ — вероятность реализации $\alpha_{i_s, n}$ -го маршрута, при котором рождается элемент вида S_n ;

\overline{V} — набла-оператор;

D_n — коэффициент диффузии элемента вида S_n ;

\overline{v} — скорость потока газа в реакторе.

Необходимо отметить, что пространственно-временные зависимости характеризуются не только концентрацией элементов, величинами скоростей, временами жизни элементов, а и вероятностью реализации маршрутов. Поэтому система уравнений (10) недостаточна для описания эволюции системы. Эта система уравнений должна быть дополнена уравнениями, решение которых определяет пространственно-временную зависимость температуры, что равносильно плотности энергии.

Полная энергия включает такие составляющие:

— выделение или поглощение энергии за счет протекания эндотермических или экзотермических реакций;

— дополнительный диффузионный дрейфовый перенос за счет градиента температур.

Полная энергия может быть определена из уравнения

$$\epsilon(k; \alpha_1) = \sum_{\mu=1}^{n_{\alpha_1}} \epsilon(k; \alpha_1, \mu); \epsilon(k, l; \alpha_2) = \sum_{\mu=1}^{n_{\alpha_2}} \epsilon(k, l; \alpha_2, \mu), \quad (11)$$

где n_{α_1} и n_{α_2} — количество видов элементов, которые образуются при прохождении одно- или двух-элементной реакции, соответственно.

Кинетическое уравнение для плотности энергии $\epsilon(\vec{r}, t)$ теперь можно записать в виде

$$\frac{\partial \epsilon(\vec{r}, t)}{\partial t} = \sum_{n=1}^N \left[\sum_{\alpha_1}^{A_n} C_n \tau_n^{-1} p(n; \alpha_1) (\epsilon(n; \alpha_1) - \epsilon(n)) \right] + \sum_{l=1}^N \sum_{k=1}^N C_k C_l \overline{v_{kl}} \sigma_{kl} \left[\sum_{\alpha_2=1}^{A_{kl}} p(k, l; \alpha_2) (\epsilon(k, l; \alpha_2) - \epsilon(k) - \epsilon(l)) \right] + \overline{V} \left(\sum_{n=1}^N D_n \overline{V} (C_n \epsilon(n)) \right) - \overline{V} \left[\sum_{n=1}^N C_n \epsilon(n) \overline{v} \right]. \quad (12)$$

Значения символов, использованных в формуле (12), те же, что и в формулах (8)—(10); координатная зависимость концентраций для сокращения записи не отмечена; $\epsilon(n)$ — полная энергия частицы вида S_n .

Система уравнений (10), (12) нелинейна не только ввиду наличия членов вида $\{C_k C_l, k=1, 2, \dots, N\}$, но и вследствие зависимости транспортных и химических процессов от температуры (плотностей энергии), в то время как эти процессы сами существенно влияют на температурное поле. Решение этой системы уравнений аналитическим путем в замкнутом виде не может быть определено. Решение этой системы уравнений возможно в виде оценок методами последовательных приближений.

В процессах переноса энергии и массопереноса ключевую роль играют диффузионный и дрейфовый компоненты, операторное описание которых представлено двумя последними членами уравнений системы (10), (12). Поэтому в качестве исходного приближения можно использовать решение эволюционных уравнений только для этих компонентов. Наиболее удобным при этом представляется получение пространственно-временных зависимостей концентраций $\{C_n(\vec{r}, t)\}$ путем использования функций Грина для указанных уравнений, причем этой функции предоставляется содержание функции плотности вероятности перехода $(\vec{r}', t') \rightarrow (\vec{r}, t)$, где \vec{r} — геометрическая координата частицы. Эта интерпретация функции Грина $G(\vec{r}, t | \vec{r}', t')$ ((\vec{r}', t') — начальная, (\vec{r}, t) — конечная точка перехода) позволяет использовать для получения необходимых результатов хорошо разработанный формализм цепей Маркова [20].

Для получения возможно более адекватного описания процесса переноса целесообразно определить функцию Грина для обобщенного уравнения Фоккера-Планка, которое учитывает, в отличие от обычно используемого уравнения диффузии, конечное значение скорости частицы [21]:

$$\Delta G_i - v \frac{\partial G_i}{\partial z} - C_i^2 \frac{\partial^2 G_i}{\partial t^2} - a^2 \frac{\partial G_i}{\partial t} = -4\pi \delta(t-t') \delta(\vec{r}-\vec{r}'), \quad (13)$$

где Δ — оператор Лапласа;

v — скорость потока;

C_i — средняя тепловая скорость движения элемента i -го вида;

a_i^2 — коэффициент диффузии элемента i -го вида.

Здесь система координат цилиндрическая, ось OZ направлена вдоль оси полости реактора.

Краевые условия для функции имеют вид

$$\frac{\partial G_i}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, \quad \frac{\partial G_i}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0, \quad (14)$$

что отвечает условиям полного отражения элемента от торцевой и боковой поверхности реактора (R — радиус реактора).

Поскольку в уравнение (13) включены переходы ($r' \rightarrow r$), которые носят локальный характер, то для решения (13) используется метод, подобный методу интеграции по траекториям [22, 23]. Причем объем реактора описывается таким образом, чтобы

$V_p = \bigcup_{\lambda} \Delta v_{\lambda}$ находилась в границах физически малых

объемов Δv_λ , а величины C_i и a_i^2 были представлены средними значениями $C_{i\lambda}$ и $a_{i\lambda}^2$. Тогда функция плотности вероятности (ФПВ) перехода частицы через объем Δv_λ в заданном направлении определяется функцией $G_i(\bar{\Gamma}_\lambda, t_\lambda | \bar{\Gamma}'_\lambda, t'_\lambda)$, где $\bar{\Gamma}_\lambda$ и $\bar{\Gamma}'_\lambda$ — точки пересечения поверхности объема Δv_λ соответствующей траекторией, t_λ и t'_λ — время нахождения частицы на соответствующей траектории.

В этом случае ФПВ может быть представлена по выделенной траектории в виде

$$G_i(r, \bar{r} | r', \bar{r}') = \prod_{\lambda=1}^L G_i(\bar{\Gamma}_\lambda, t_\lambda | \bar{\Gamma}_{\lambda-1}, t_{\lambda-1}), \quad (15)$$

а суммарная ФПВ по всем возможным траекториям запишется как

$$G_i(\bar{r}, t | \bar{r}', t') = \sum_{\{\Gamma_\lambda\}} G_i(\bar{r}, t | \bar{r}', t'; \{\Gamma_\lambda\}). \quad (16)$$

Отметим, что уравнение (16) является Марковской цепью для конкретных траекторий перехода $(\bar{\Gamma}_{\lambda-1}, t_{\lambda-1}) \rightarrow (\bar{\Gamma}_\lambda, t_\lambda)$, которые локализованы в объеме Δv_λ .

При $\Delta v_\lambda \rightarrow 0$ сумма (16) переходит в интеграл, подобный интегралу Винера:

$$G_i(\bar{r}, t | \bar{r}', t') = \int_{\{\bar{\Gamma}_{\lambda-1}, t_{\lambda-1}\}} \prod_{\lambda} G_i(\bar{\Gamma}_\lambda, t_\lambda | \bar{\Gamma}_{\lambda-1}, t_{\lambda-1}) d\{\bar{\Gamma}_\lambda\}. \quad (17)$$

Если известна функция $G_i(\bar{r}, t | \bar{r}', t')$, можно построить интегральное уравнение для функции $C_i(\bar{r}, t)$. Области интеграции определяются геометрией реактора, расположением форсунки, источника и подложки, а также плотностью потока выходного реагента.

Построение общего интегрального уравнения базируется на следующих рассуждениях. Пусть в момент времени t_0 концентрация частиц i -го вида определяется функцией $C_i(\bar{r}', t_0)$, где \bar{r}' — произвольная точка в объеме реактора. В момент времени $t > t_0$ в

область, определяемую произвольной точкой \bar{r} , могут перейти только те частички, которые в момент времени t_0 находятся в объеме, ограниченном поверхностью с координатами $\Gamma_{i\text{lim}} : |\bar{r}' - \bar{\Gamma}_{i\text{lim}}| + |\bar{r} - \bar{\Gamma}_{i\text{lim}}| \leq c_i(t - t_0)$, где $\bar{\Gamma}_{i\text{lim}}$ — произвольная точка на поверхности. Аналогично частички, которые в момент t_0 находятся в окружении точки \bar{r} , к моменту времени t могут выйти за границы поверхности $\Gamma_{i\text{lim}}$.

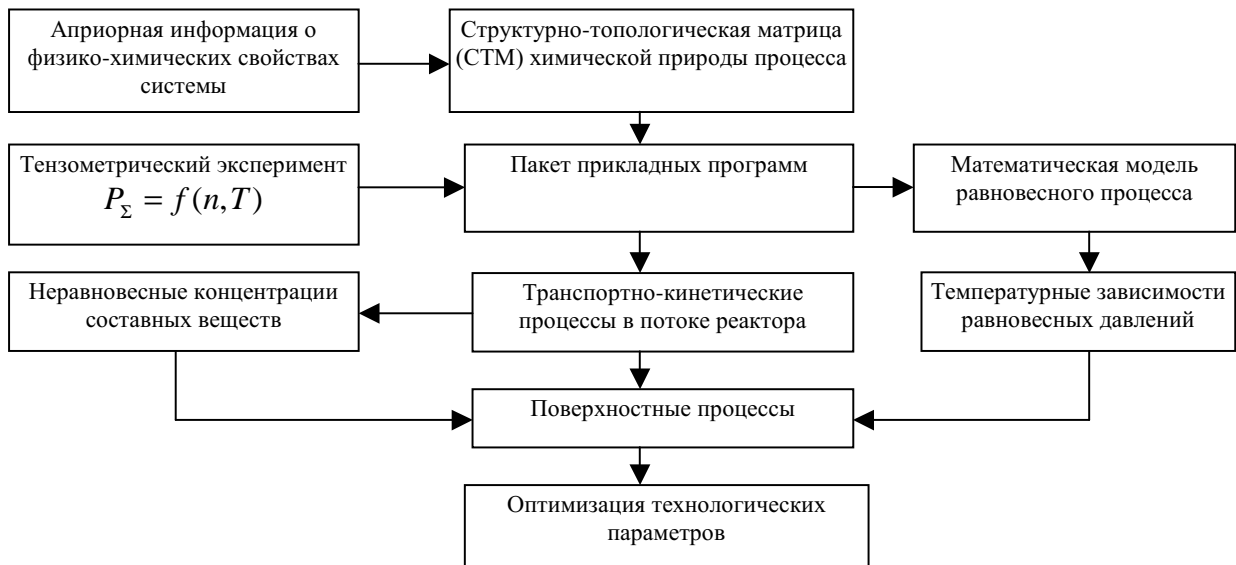
Таким образом, уравнение баланса имеет вид

$$C_i(\bar{r}, t) - C_i(\bar{r}, t_0) = \int_r^{\bar{\Gamma}_{i\text{lim}}} C_i(\bar{r}', t) G_i(\bar{r}, t | \bar{r}', t_0) d\bar{r}' - \int_{\bar{r}}^{\bar{\Gamma}_{i\text{lim}}} C_i(\bar{r}', t) G_i(\bar{r}', t | \bar{r}, t_0) d\bar{r}'. \quad (18)$$

Уравнение (18) получено для случая протекания только одночастичных реакций. При этом не принимаются во внимание химические превращения частицы при переходе $(\bar{r}', t') \rightarrow (\bar{r}, t)$.

Если же учесть возможности протекания реакций, которые приводят к появлению частиц i -го вида в области точки \bar{r} , то вместо уравнения (18) получим уравнение, подобное (10):

$$C_i(\bar{r}, t) - C_i(\bar{r}, t_0) = \int_{t_0}^t C_{i_s}(\bar{r}, t'') C_{j_s}(\bar{r}, t'') \bar{v}_{i_s j_s}(\bar{r}, t'') \sum_{\alpha_{i_s j_s}; i} P(i_s j_s; \alpha_{i_s j_s}; i) dt'' + \int_{t_0}^t \sum_{s=1}^{M(n)} \tau_{i_s}^{-1} p(i_s, \alpha_{i_s; i}) C_{i_s}(\bar{r}, t'') - \int_{t_0}^t C_i(\bar{r}, t'') \tau_i^{-1}(\bar{r}, t'') dt'' + \int_r^{\bar{\Gamma}_{i\text{lim}}} C_i(\bar{r}', t) G_i(\bar{r}, t | \bar{r}', t_0) d\bar{r}' - \int_{\bar{r}}^{\bar{\Gamma}_{i\text{lim}}} C_i(\bar{r}', t) G_i(\bar{r}', t | \bar{r}, t_0) d\bar{r}'. \quad (19)$$



Алгоритм исследования процессов газофазной эпитаксии

а для разницы плотности энергии — подобное уравнению (12) с заменой дифференциальных членов на интегральные:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\vec{r}, t) - \varepsilon(\vec{r}, t_0) = \\ = \sum_{n=1}^N \left(\int_{\vec{r}}^{\Gamma_{\text{lim}}} C_n(\vec{r}, t) \varepsilon(n) G_n(\vec{r}, t | \vec{r}, t_0) d\vec{r} - \right. \\ \left. - \int_{\vec{r}}^{\Gamma} C_n(r, t) \varepsilon(n) G_n(\vec{r}, t | \vec{r}, t) d\vec{r} \right). \end{aligned} \quad (20)$$

То есть использование функции Грина как ключевой позволяет заменить дифференциальные члены в уравнении (10) на интегральные, что существенно упрощает поиск его решения. Кроме того, функции Грина могут быть использованы для случаев, когда элемент определенного типа может трансформироваться за счет химического взаимодействия согласно вероятному маршруту, определенному СТМ. Количество взаимодействий элемента i -го типа с другими элементами в принципе не ограничено.

Исходя из этого выражение для функции $G_i(\vec{r}, t | \vec{r}', t')$ может определяться функциональным рядом:

$$G_i(\vec{r}, t | \vec{r}', t') = \sum_{M=0}^{\infty} G_i^{(M)}(\vec{r}, t | \vec{r}', t'). \quad (21)$$

Таким образом, предложенный подход к описанию химического транспорта веществ в потоке реактора с учетом градиента температур и наиболее вероятной химической природы процесса позволяет определить состав газовой смеси и реальные концентрации веществ в зоне подложки. Это может быть использовано в качестве краевых условий для моделирования поверхностных процессов и определения скорости роста конечного материала заданного состава и структуры. Алгоритм исследования процесса газовой эпитаксии представлен на **рисунке**.

Выводы

Разработан обобщенный теоретический подход к анализу равновесных и неравновесных условий протекания процесса газовой эпитаксии, которая осуществляется методом химических транспортных реакций.

На основе анализа физико-химических закономерностей транспортных химических систем предложена методика построения графа (структурно-топологической матрицы) всех возможных химических превращений в исследуемой системе.

Получен алгоритм расчета состава газовой фазы и реальных концентраций веществ в объеме реактора с применением обобщенного уравнения диффузии Фоккера–Планка к описанию переноса вещества в газовом потоке (в условиях градиента поля концентраций и температур).

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Шефер Г. Химические транспортные реакции.— М.: Мир, 1964.
2. Fergusson R. R., Gabor T. The transport of gallium arsenide in the vapor phase by chemical reaction // J. Electrochem. Soc.— Vol. 3, N 5—6.— P. 585—592.
3. Mendel G. Theoretical calculation of vapor transport of solid in the ZnS—HCl system // J. Chem. Phys.— Vol. 38, N 2.— P. 346—349.
4. Секи Х. Термодинамическое изучение переноса и эпитаксиального роста арсенида галлия в открытой системе GaAs—AsCl₃—H₂ // В кн.: Металлургия в электронике.— М.: Металлургия, 1970.— С. 135—141.
5. Mizuno D, Watanabe H. Vapor growth kinetics of III-V compounds in a hydrogen-inert gas mixed carrier system // J. Cryst. Growth.— 1975.— Vol. 30, N 2.— P. 240—248.
6. Кузнецов Ф. А., Марончук И. Е., Сидоров Ю. Г. К вопросу о количественном описании транспортных реакций // ФТТ.— 1964.— Т. 6, № 10.— С. 2981—2983.
7. Кузнецов Ф. А. Термодинамический анализ сложных газотранспортных систем. Возможности и общая методика // Изв. СО АН СССР. Сер. Химич. наук.— 1975.— № 2.— С. 5—24.
8. Гиваргизов Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара.— М.: Наука, 1977.
9. Гринберг Я. Х., Берякова В. А. Термодинамические свойства йодидов индия // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы.— 1976.— Т. 12, № 3.— С. 402—407.
10. Гонтарь В. Г. Статический анализ сложных химических равновесий // Вестн. Московск. университета. Сер. Химия.— 1976.— Т. 17, № 3.— С. 369—370.
11. Korec J. Flow-graph model of epitaxial growth of A³B⁵ compounds from the vapour phase // J. Crystal Growth.— 1979.— Vol. 46, N 5.— P. 655—664.
12. Стрельченко С. С., Матяш А. А. Кинетика осаждения эпитаксиальных слоев соединений A³B⁵ из газовой фазы // Электронная техника. Сер. Материалы.— Вып. 6.— 1979.— С. 55—64.
13. Воронин В. А., Голиусов В. А., Чучмарев С. К. Методика расчета равновесия в гетерогенных системах типа InP—GaP—HCl // Изв. вузов. Химия и хим. технология.— 1983.— Т. 26, № 10.— С. 1158—1163.
14. Shaw D. W. Kinetic aspects in the vapour phase epitaxy of III-V compounds // J. Crystal Growth.— 1975.— Vol. 31, N 1.— P. 130—141.
15. Ban V. S. Mass spectrometric studies of vapor phase crystal growth // J. Electrochem. Soc.— 1971.— Vol. 118, N 9.— P. 1473—1478.
16. Жилев Ю. В., Куликов А. Ю. Анализ состава газовой фазы в зоне источника методом УФ-поглощения при выращивании GaAs в хлоридной газотранспортной системе // ЖТФ.— 1990.— Т. 60, № 7.— С. 143—150.
17. Гонтарь В. Г. Математическое моделирование и анализ сложных химических равновесий. Математические проблемы химической термодинамики.— Новосибирск: Наука, 1980.
18. Белеванцев В. И., Пешевичкий Б. И. Общие принципы постановки задач по исследованию равновесий. Применение математических методов для описания и изучения химических равновесий.— Новосибирск: Наука, 1976.
19. Федоров В. Д. Теория оптимального эксперимента.— М.: Наука, 1971.
20. Марс Ф., Фешбах Г. Методы теоретической физики. Т. 1.— М.: Наука, 1958.
21. Тихонов А. Н., Самарский А. А. Уравнения математической физики.— М.: Наука, 1953.
22. Фейман Р., Хибс А. Квантовая механика и интегралы по траекториям.— М.: Мир, 1968.
23. Тихонов А. Н., Миронов М. А. Марковские процессы.— М.: Сов. радио, 1977.