

01; 05

© 1990 г.

## ВЛИЯНИЕ ОБМЕНА ПОДЛОЖКИ С ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ИЗ ГАЗОТРАНСПОРТНОЙ СИСТЕМЫ

*В. Л. Достов, Ю. В. Жилиев, И. П. Ипатова, А. Ю. Куликов*

Рассмотрены режимы роста, в которых скорость доставки реагирующих компонент газовым потоком к подложке сравнима со скоростью их встраивания в подложку. Для описания процессов массопереноса в объеме использована система газодинамических уравнений. Для учета взаимодействия подложки с газовой фазой предложены адиабатические граничные условия. Адекватность данного подхода показана на примере хлоридной системы выращивания арсенида галлия. Рассмотренный подход содержит в качестве предельных случаев приближения диффузионного и кинетического режимов роста.

Рост кристаллов в газотранспортных системах определяется процессами доставки газовым потоком реагирующих компонент и кинетикой процессов на подложке. Доставка реагентов к подложке описывается системой гидродинамических уравнений течения многокомпонентной неизотермической смеси газов. Для ряда технологических режимов концентрация реагентов в несущем газе достаточно мала и их влиянием на динамику потока можно пренебречь. Это позволяет упростить задачу, выделив расчет поля скоростей для течения смеси газов, и исследование массопереноса реагентов в полученном поле скоростей. Граничные условия для уравнений массопереноса оказываются разными для различных режимов роста.

В газотранспортных системах исследованы два предельных режима роста: диффузионный, в котором рост лимитируется процессами доставки компонент в газовой фазе [1, 2], и кинетический, в котором рост лимитируется процессами на поверхности [3]. При получении тонких слоев арсенида галлия в хлоридной газотранспортной системе (ХГТС) часто используют переходные режимы, когда скорость доставки реагентов сравнима со скоростью их встраивания в подложку, т. е. существенную роль играет взаимодействие газа с подложкой. В настоящей работе развит теоретический подход, учитывающий конечность и скорости доставки, и скоростей встраивания. Важное влияние процессов на подложке и процессов в газовой фазе описывается предложенным в работе граничным условием, связывающим диффузионный поток компонент в подложку с конечной скоростью их встраивания. Большие скорости релаксационных процессов в газовой фазе позволяют описывать газовую фазу локально-равновесными концентрациями реагентов. Эти локальные концентрации определяют скорость встраивания реагирующих компонент в подложку в данной точке.

Для указанного переходного режима в работе определено изменение скорости роста пленки вдоль подложки. Рассчитанные для ХГТС профили скорости роста согласуются с полученными в эксперименте, что позволяет говорить об адекватном описании переходных режимов уравнениями массопереноса с предложенным граничным условием.

Полученные уравнения описывают кинетический и диффузионный режимы роста в качестве предельных случаев.

Исследования газодинамики проточных газотранспортных реакторов [2, 4-6] показывают, что, несмотря на их простую конфигурацию и малую характерную скорость потока  $v_0$  ( $v_0 \ll a$ , где  $a$  — скорость звука), картина течения в таких реакторах зачастую оказывается весьма сложной. Основная причина этого состоит в появлении конвективных вихревых образований, связанных с изменением температуры потока и концентраций компонент. В ХГТС оказывается возможным выделить достаточно широкий диапазон технологических режимов, в которых влиянием конвекции на динамику потока можно пренебречь. Для этого рассмотрим уравнения Буссинеска для многокомпонентной смеси [7]

$$(\nu \nabla) \mathbf{v} = -\nabla p' / \rho_0 + \nu \Delta \mathbf{v} - \mathbf{g} \left[ \beta T' - \sum_i \gamma_i c'_i \right], \quad (1)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \quad (2)$$

$$D_i \Delta c'_i - \nu \nabla c'_i = 0, \quad (3)$$

$$\chi_i \Delta T' - \nu \nabla T' = 0, \quad (4)$$

где  $\rho_0 = (\rho_1 + \rho_2)/2$ ,  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — максимальная и минимальная плотности потока;  $T' = T - T_0$ , где  $T_0 = (T_1 + T_2)/2$ ;  $c'_i = c_i - c_{0i}$ , где  $c_{0i} = (c_{1i} + c_{2i})/2$ ;  $p' = p - p_0$ , где  $p_0$  — равновесное гидростатическое давление в системе;  $\beta$  и  $\gamma_i$  — коэффициенты температурного и концентрационного расширения;  $\nu$  — динамическая вязкость смеси;  $\chi$  — коэффициент теплопроводности смеси;  $D_i$  — коэффициент диффузии  $i$ -й компоненты;  $\mathbf{g}$  — ускорение свободного падения.

Выписывая уравнения (1)–(4), мы предположили, что объемные химические реакции являются медленными по сравнению с гетерогенными реакциями на подложке, что позволило пренебречь производством тепла и вещества в объеме. В уравнения непрерывности для  $i$ -й компоненты входят, вообще говоря, перекрестные члены, пропорциональные градиентам концентрации всех остальных реагирующих компонент и градиенту температуры. Тот факт, что перекрестные коэффициенты диффузии и коэффициент термодиффузии пропорциональны концентрациям компонент [7, с. 327; 8, с. 185], позволит в нашем случае ( $c_i \leq \leq 1\%$ ) считать эти члены пренебрежимо малыми.

Уравнения, входящие в систему (1)–(4), не являются независимыми из-за наличия в уравнении (1) последнего слагаемого, описывающего явление температурной и концентрационной конвекции. В работе [4] показано, что роль температурной конвекции можно описывать параметром

$$\xi_T = \beta \Delta T g H^2 / \nu_0 \nu \approx \frac{\Delta T}{T} g H^2 / \nu_0 \nu, \quad (5)$$

характеризующим отношение температурно-конвективного и вязкого членов в (1). Мы применили этот критерий к данным по численному моделированию течения в газотранспортных системах, газодинамически сходных с исследуемой [2, 5, 6], получив, что при  $\xi_T \ll \xi_K = 200$  влияние температурной конвекции на динамику потока незначительно. Для рассматриваемой нами ХГТС  $v_0 \geq \geq \sim 1$  см/с,  $\Delta T/T < 0.1$ ,  $H \sim 1$  см. Подставив эти значения в (5), получаем  $\xi \sim 20$ , что позволяет пренебречь температурной конвекцией. Для оценки роли концентрационной конвекции введем параметры  $\xi_{ci}$ , аналогичные  $\xi_T$ ,

$$\xi_{ci} = \gamma_i \Delta c_i g H^2 / \nu_0 \nu = \frac{m_i \Delta c_i}{m_{H_2} + \sum_i m_i c_i} \frac{g H^2}{\nu_0 \nu}, \quad (6)$$

где  $m_i$  — молекулярная масса соответствующего компонента.

Вследствие того, что  $m_i \gg m_{H_2}$ , критическое значение  $\xi_{ci} \approx \xi_K$  может достигаться при  $\Delta c_i / c_{i0} \sim 1$ , что для рассматриваемых переходных режимов является вполне достижимым.

В данной работе мы ограничимся случаем  $\xi_{ci}$ ,  $\xi_T \ll \xi_K$ . Тогда конвективным членом в (1) можно пренебречь, система (1)–(4) расщепляется на уравнение

течения несжимаемой жидкости для  $v$  и на уравнение диффузии с дрейфом (3) для  $c_i$ . Численное решение уравнения течения несжимаемой жидкости для исследуемой конфигурации реактора (рис. 1, а) показало [2], что поле скоростей в районе подложки хорошо описывается решением Пуазейля для течения в плоском двумерном канале

$$v_y = 6v_0x(x - H)/H^2, \quad (7)$$

$$v_x = v_z = 0, \quad (8)$$

где

$$v_0 = H^{-1} \int_0^H v_y dx. \quad (9)$$

Это позволило использовать простейшую модель реактора (рис. 1, б) в виде канала высотой  $H$  с помещенной в него подложкой длиной  $L$ .

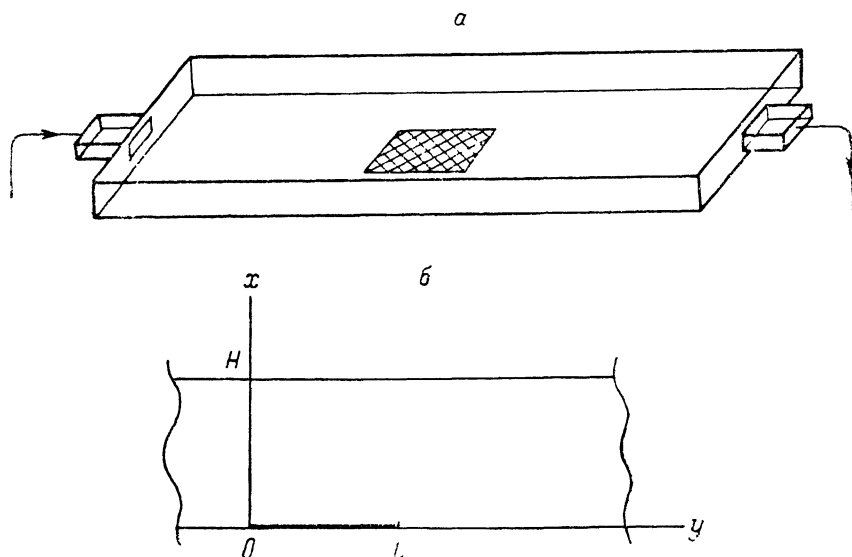


Рис. 1. Конструкция реактора (а) и двумерная модель (б).

### Граничные условия

К уравнениям диффузии (3) необходимо поставить граничные условия. На входе реактора концентрации компонент  $c_{iB}$  заданы. Это позволяет в нашей модели поставить граничное условие

$$c_i|_{y \rightarrow -\infty} = c_{iB}. \quad (10)$$

Далее предполагается, что осаждение компонент на стенках отсутствует. Этому соответствует равенство нулю нормальных потоков компонент

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial x} \right|_{\text{стен}} = 0. \quad (11)$$

Необходимо также задать граничное условие на подложке. Наличие адiabатического параметра, отражающего медленность кинетических процессов на поверхности по сравнению с релаксационными процессами в газовой фазе, приводит к тому, что газовая фаза над подложкой является локально-равновесной, не находясь при этом в химическом равновесии с подложкой. Это позволяет рассматривать подложку как сток для реагирующих компонент, обладающий конечной мощностью. Мощность стока в каждой точке определяется

макрокинетическими параметрами газовой фазы: локальными концентрациями компонент и температурой в данной точке  $\mathbf{r}$

$$Q_i(\mathbf{r}) = Q_i(c_1(\mathbf{r}), \dots, c_k(\mathbf{r}), T(\mathbf{r})), \quad (12)$$

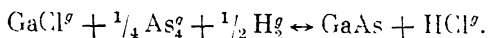
где мощность стока для  $i$ -й компоненты  $Q_i$ , по определению, есть число молекул  $i$ -го сорта, встраивающееся за единицу времени в единицу поверхности подложки.

Эта величина пропорциональна скорости роста  $w(\mathbf{r})$  в данной точке

$$Q_i = \mu_i w / \Omega, \quad (13)$$

где  $\Omega$  — объем элементарной кристаллической ячейки,  $\mu_i$  — стехиометрический коэффициент при  $i$ -й компоненте.

Для рассматриваемого хлоридного процесса общая реакция роста имеет вид



Соответственно мощность стоков для разных компонент связана стехиометрическим соотношением

$$Q_{\text{GaCl}} = 4Q_{\text{As}}, = 2Q_{\text{H}_2} = -Q_{\text{HCl}} = Q,$$

где  $Q = w/\Omega$ .

Уравнение непрерывности требует, чтобы в стационарном режиме мощность стока равнялась нормальной составляющей потока соответствующей компоненты в каждой точке. Это позволяет выразить потоки компонент из газовой фазы через соответствующие мощности стока и тем самым через концентрации компонент в данной точке подложки

$$-D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \Big|_{\text{подл}} = \mu_i Q(c_1, \dots, c_k, T). \quad (14)$$

Выражение (14) представляет собой граничное условие для уравнений массопереноса на подложке.

### Однокомпонентный режим

Явный вид зависимости  $Q(c_1, \dots, c_k, T)$  можно в принципе получить из решения кинетических уравнений для процессов на подложке. Эти зависимости и граничное условие (14) приобретают совсем простой вид для системы, содержащей всего одну реагирующую компоненту с концентрацией  $c$ . Для малых пересыщений, когда

$$\frac{c - c^0}{c^0} \ll 1, \quad (15)$$

где  $c^0$  — равновесная концентрация,  $Q(c^0, T) = 0$ , можно разложить  $Q(c, T)$  в ряд по малому параметру (15) и ограничиться первым ненулевым членом. Тогда

$$Q(c, T) = \frac{c - c^0}{\tau}, \quad (16)$$

где

$$1/\tau = \left( \frac{\partial Q}{\partial c} \right)_{c^0, T}.$$

При этом граничное условие (14) приобретает вид

$$-D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{\text{подл}} = \frac{c - c^0}{\tau}. \quad (17)$$

Чтобы получить безразмерные параметры, характеризующие поведение системы, удобно ввести следующие безразмерные переменные: скорость  $\tilde{v} = v/v_0$ , координаты  $\tilde{x} = x/H$ ,  $\tilde{y} = y/H$ , концентрацию  $\tilde{c} = (c - c^0)/(c_B - c^0)$  и ско-

рост  $\tilde{w} = \tilde{c}H/D\tau$ . В этих переменных уравнение (3) и граничные условия (10), (11), (14) принимают вид

$$\Delta \tilde{c} - \text{Pe} \tilde{v} \nabla \tilde{c} = 0, \quad (18)$$

$$\tilde{c} |_{y \rightarrow -\infty} = 1, \quad (19)$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{x}} \right|_{\text{стен}} = 0, \quad (20)$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{x}} \right|_{\text{подл}} = -S \tilde{c}. \quad (21)$$

Здесь безразмерная мощность стока  $S = H/D\tau$  определяет отношение высоты канала реактора  $H$  к характерному размеру области обеднения у подложки  $D\tau$ . Число Пекле  $\text{Pe} = \nu_0 H/D$  характеризует отношение дрейфового  $c_B \nu_0$  и диффузионного потоков в объеме реактора.

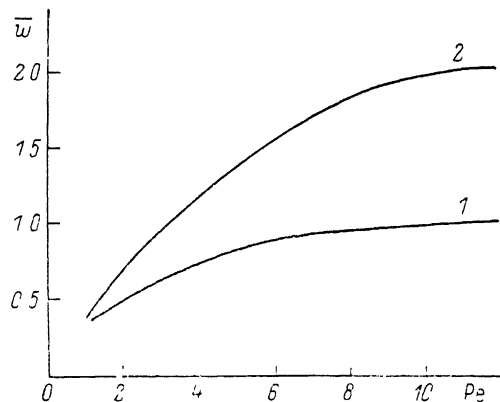
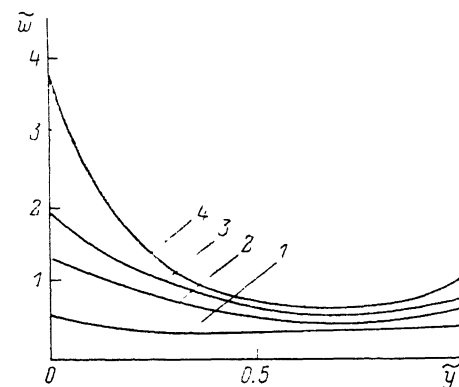


Рис. 2. Зависимость скорости роста от координаты вдоль подложки при  $\text{Pe} = 2.0$ .

1 —  $S = 0.5$ , 2 —  $3.0$ , 3 —  $5.0$ , 4 —  $S \rightarrow \infty$ .

Рис. 3. Зависимость средней скорости роста от числа  $\text{Pe}$ .

1 —  $S = 1.0$ , 2 —  $2.0$ .

На рис. 2 показаны зависимости безразмерной скорости роста от координаты вдоль подложки. При  $S \gg \text{Pe}$  обеднение газового потока за счет встраивания преобладает над доставкой компоненты путем массопереноса. При этом концентрация вдоль подложки сильно меняется. Соответственно велик и градиент скорости роста.

В предельном случае  $S \rightarrow \infty$  и  $\text{Pe} = \text{const}$  решение уравнения (18) можно искать в виде ряда по малому параметру  $S^{-1}$

$$\tilde{c}(S, x, y) = \sum_{k=0} S^{-k} c^{(k)}(x, y), \quad (22)$$

где  $c^{(k)}$  удовлетворяют уравнению, полученному подстановкой (22) в (18),

$$\Delta c^{(k)} - \text{Pe} \tilde{v} \nabla c^{(k)} = 0. \quad (23)$$

Граничное условие (21) также следует разложить по  $S^{(-k)}$ . Граничное условие в нулевом порядке имеет вид

$$c^{(0)} |_{\text{подл}} = 0$$

Оно означает, что подложка находится в равновесии с газом. Скорость роста в нулевом приближении равна нулю. Чтобы найти конечную скорость роста, необходимо записать граничное условие в первом порядке

$$\left. \frac{\partial c^{(0)}}{\partial x} \right|_{\text{подл}} = -c^{(1)}.$$

Скорость роста при этом определяется из (22)

$$\tilde{w} = - \left. \frac{\partial c^{(n)}}{\partial x} \right|_{\text{подл.}}$$

Эта скорость роста не зависит от  $S$ , что характерно для диффузионного режима роста.

Действительно, при большой мощности стока скорость роста лимитируется процессами массопереноса. Таким образом, наше граничное условие в пределе  $S \rightarrow \infty$  переходит в граничное условие диффузионного режима.

В случае малых  $S$  скорость встраивания в подложку мала по сравнению со скоростью массодоставки. Обеднение потока и градиент скорости роста малы. Граничное условие (21) в пределе  $S \rightarrow 0$  переходит в граничное условие непроницаемой стенки типа (12). При этом концентрация  $c$  во всех точках подложки одинакова и не зависит от  $Re$ ,  $S$ . Также одинакова во всех точках подложки скорость роста:  $\tilde{w} = S$ .

На рис. 3 приведены зависимости средней скорости роста от числа  $Re$ . Из них видно, что при  $Re \ll S$  скорость роста линейно зависит от  $Re$ , что ха-

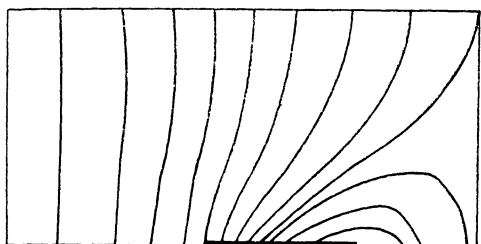


Рис. 4. Изолинии концентрации компоненты в реакторе.

$Re=2.0, S=2.0.$

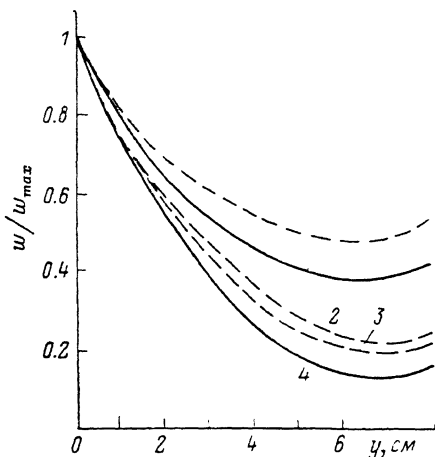


Рис. 5. Экспериментальные (пунктир) и расчетные (сплошные линии) зависимости скорости роста от координаты вдоль подложки.

Экспериментальные режимы роста согласно таблице.

актерно для диффузионного режима. При  $Re \gg S$  скорость роста не зависит от  $Re$ , что характерно для кинетического режима роста.

Следует специально отметить немонотонный характер зависимости скорости роста от координаты вдоль подложки. Из рассчитанной карты изолиний концентрации (рис. 4) видно, что обеднение потока в центре реактора, где скорость его велика, является незначительным. Вблизи подложки обеднение велико. Вследствие этого концентрация компонента за подложкой оказывается выше концентрации компонента вблизи подложки. Возникает диффузия вверх по потоку, приводящая к увеличению концентрации в конце подложки. Здесь же несколько увеличивается скорость роста.

В многокомпонентной системе также оказывается возможным выделить режим, допускающий простейшее описание, аналогичное приведенному выше. Так, экспериментальное измерение зависимостей скорости роста от концентраций компонент в ХГТС показало [9], что при высоких температурах ( $T \gg 750^\circ\text{C}$ ) в определенном диапазоне концентраций скорость роста линейно зависит от концентрации хлорида галлия  $C_{GaCl}$  и гораздо слабее зависит от концентрации остальных компонент. Это позволяет для скорости роста записать эмпирическое соотношение

$$w = Q_{GaCl}/\tau,$$

где коэффициент  $1/\tau$  есть функция температуры и слабо зависит от  $c_{As}$  и  $c_{HCl}$ . Его значение можно оценить из наклона экспериментальных зависимостей

$w$  ( $c_{\text{GaCl}}$ ). Подставив это соотношение в (13), получим выражением, сходное с (16),

$$Q = \frac{c_{\text{GaCl}}}{\tau}. \quad (24)$$

Скорость роста в различных точках подложки в таком квазиоднокомпонентном режиме можно определить, решая уравнение диффузии с дрейфом (3) для  $c_{\text{GaCl}}$  с граничным условием, полученным подстановкой (24) в (14),

$$\frac{\partial c_{\text{GaCl}}}{\partial x} = - \frac{1}{\tau D_{\text{GaCl}}} c_{\text{GaCl}}. \quad (25)$$

Математическая аналогия между (25), (3) и однокомпонентной задачей (18), (21) позволяет воспользоваться результатами исследования однокомпонентной задачи для описания рассмотренного режима ХГТС. При этом число  $Pe$  можно оценить по известным данным: высота канала  $H$ , скорости потока и коэффициенту диффузии. Число  $S$  подбиралось по наилучшему совпадению результатов расчета  $w(y)$  с экспериментальными значениями. Результат такого расчета приведен на рис. 5. Исследовался канал высотой  $H=7$  мм, температура зоны

Режимы эксперимента

Номер режима	$c_{\text{GaCl}}$ , %	$v_0$ , см/с	$Pe$
1	5.5	12.0	6.6
2	5.0	4.0	2.2
3	7.9	4.0	2.2

роста  $750^\circ\text{C}$ . Остальные параметры приведены в таблице. Оптимальному совпадению экспериментальных и расчетных зависимостей соответствует  $S \approx 3$ . По этой величине можно оценить  $\tau \approx 1$  с/см, что по порядку соответствует оценке по данным [9]. Из рисунка видно, что подбором одного параметра можно добиться удовлетворительного совпадения расчетной зависимости с экспериментальной. Экспериментально подтверждается также немонотонная зависимость скорости роста от координаты вдоль подложки. Это позволяет говорить об адекватном описании переходных режимов роста уравнениями массопереноса с предложенным в работе граничным условием.

Авторы благодарят Ю. Н. Макарова и Г. Р. Маркаряна за полезные обсуждения работы.

#### Список литературы

- [1] Всесветский И. Г., Жмакин А. И., Кадинский Л. А., Макаров Ю. Н. Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе. № 1094. Л., 1987. 25 с.
- [2] Бызовский А. Д., Жиляев Ю. В., Ипатов И. П. и др. Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе. № 1102. Л., 1987. 32 с.
- [3] Bylander E. G. // J. Electrochem. Soc. 1962. Vol. 109. N 5. P. 1171—1183.
- [4] Kusumoto Y., Hayashi T., Komiya S. // Jap. J. Appl. Phys. 1985. Vol. 24. N 5. P. 620—625.
- [5] Rhee S., Szekely J., Ilegbusi O. J. // J. Electrochem. Soc. 1987. Vol. 134. N 10. P. 2552—2559.
- [6] Westphal G. H., Shaw D. W., Hartzell R. A. // J. Crystal Growth. 1982. Vol. 56. N 1. P. 324—331.
- [7] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика. Л.: Наука, 1986. 733 с.
- [8] Алексева Б. В. Математическая кинетика реагирующих газов. М.: Наука, 1982. 417 с.
- [9] Shaw D. W. // J. Crystal Growth. 1975. Vol. 31. N 1. P. 130—141.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
7 июля 1988 г.

В окончательной редакции  
1 февраля 1989 г.