

Моделирование процесса роста нанопленок методом химического осаждения из газовой фазы

Ю.Я. Болдырев, К.Ю. Замотин, Е.П. Петухов

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

Большинство задач, которые связаны со многими аспектами развития нанотехнологий по своей природе существенно междисциплинарны. Одним из наиболее характерных примеров этого является проблематика применения газофазного синтеза в нанотехнологиях. По своему существу такие технологии являются реализацией процессов химического осаждения вещества из газообразного состояния, подаваемого в реакционную зону, в твердое состояние. Междисциплинарность, рассматриваемых в газофазном синтезе процессов порождает серьезные трудности при их изучении. При этом, в рамках традиционного физического эксперимента, не удастся получить хорошего результата, так как такой эксперимент: не является наглядным, не позволяет изучать зависимость конечного материала от различных физических параметров системы, занимает много времени, дорог. По этому, естественно, искать пути решения задач на базе математического моделирования, которое лежит в основе виртуального эксперимента.

В основе работы лежит разработка и апробация технологий математического моделирования с использованием высокопроизводительных вычислений в области процессов газофазного синтеза наноразмерных структур и наноматериалов с целью изучения и обеспечения визуализации протекающих физико – химических процессов.

Химическое осаждение из газовой фазы – получение твердых веществ с помощью химических реакций, реагенты подаются в реакционную зону в газообразном или плазменном состоянии [1]. Используют для получения текстурированных покрытий, монокристаллов, эпитаксиальных и монокристаллических пленок, нитевидных монокристаллов, порошков, барьерных слоев др. Выражение «химическое осаждение из газовой фазы» является наиболее точным переводом с английского языка термина *chemical vapor deposition* (общепринятая аббревиатура - CVD), который был впервые введен Blocher в 1966 году и с тех пор общепринят во всем мире.

Появление и бурное развитие микроэлектроники придало мощный импульс для разработки разнообразных CVD технологий. Этим методом получают тонкие пленки металлов, диэлектриков и полупроводников, выращивают монокристаллы и эпитаксиальные пленки. Особо следует подчеркнуть, что необходимость получения пленок заданного состава и с требуемым комплексом физических и химических слоев для применения в электронике обусловила проведение тщательных исследований физико-химических закономерностей процессов, что с неизбежностью привело к более глубокому пониманию сущности и механизмов CVD процессов.

К настоящему времени в мировой практике накоплен большой экспериментальный материал по результатам исследования разнообразных процессов химического осаждения из газовой фазы тонких пленок, нанопорошков, нановолокон, наностержней и наноструктур. Однако, несмотря на тот факт, что исследованию некоторых конкретных технологических процессов, посвящены сотни и даже тысячи публикаций, их детерминированные модели, достоверно и однозначно описывающие физико-химические закономерности, отсутствуют. Это обусловлено чрезвычайной сложностью механизма CVD процессов, характеризующихся многомаршрутностью химических реакций, присутствием нескольких гомогенных и гетерогенных стадий, а также многоступенчатостью превращений [2,3]. Используя современные вычислительные технологии удастся надежно описывать лишь процессы массо- и теплопереноса, что, в ряде случаев, позволяет успешно оптимизировать и разрабатывать конструкции реакционных камер, при-

меняемых для реализации процессов ХОГФ [4]. Именно на основе таких расчетов, принимая во внимание экспериментально полученные сведения о кинетических закономерностях некоторых конкретных процессов ХОГФ, осуществляется проектирование промышленных реакторов в крупных международных корпорациях (Applied Materials, Samsung Electronics и др.).

Для успешного исследования и моделирования CVD систем необходимы строгие представления о схемах используемых на практике установок, технологических параметрах и их влиянии на условия синтеза, о химии, физике и физико-химии элементарных явлений, сопровождающих синтез, и характер их взаимодействия, иметь экспериментальные данные о процессах и возможности их управления [5]. Схематично CVD процесс может быть проиллюстрирован рисунком 1.

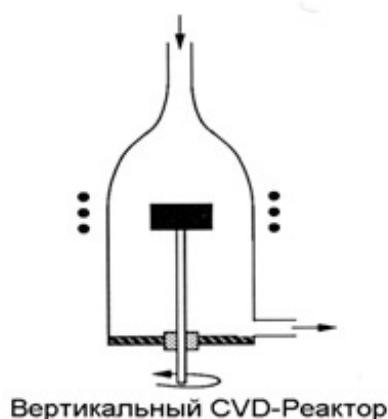


Рис. 1 — Схематическое изображение CVD реактора

Моделирование CVD-процессов базируется на системе уравнений газовой динамики, - уравнениях Навье-Стокса, записанной для многокомпонентной реагирующей среды [6]. Кроме того, требуется построение «подмоделей», описывающих химические реакции, турбулентность и теплообмен за счет излучения.

Задача осложняется требованиями расчета температуры и состава смеси, которые сводятся к решению уравнений для компонентов смеси и температуры. Последние остаются незамкнутыми, поскольку требуют определения величины средней скорости реакции. Таким образом, ее расчет является основной целью химической модели.

Поскольку современные программные комплексы позволяют решать весьма широкий круг междисциплинарных задач, для проведения численного моделирования был выбран программный комплекс ANSYS FLUENT [7]. В случае решения уравнения сохранения для химических веществ, этот комплекс получает значение локальной массовой доли каждого вещества Y_i через решение уравнения конвекции-диффузии для i вещества. Запишем уравнение сохранения для i -компоненты в следующем общем виде:

$$\frac{\partial}{\partial t}(pY_i) + \nabla \cdot (p\vec{v}Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i + S_i \quad (1)$$

где R_i является нетто-коэффициентом воспроизводства i -компоненты вещества в результате химической реакции, а S_i скорость воспроизводства от добавления из дисперсной фазы с учетом дополнительных источников, задаваемых пользователем. Уравнение такого вида должно решаться для $N-1$ химических веществ, где N есть общее число химических компонент, представленных в газовой фазе. Поскольку сумма массовых долей всех компонент должна быть тождественно равна единице, то массовая доля N -ого компонента будет равна единице минус сумма массовых долей первых $N-1$ веществ. Чтобы свести к минимуму численные ошибки, в согласии со стандартными подходами N -м веществом должен быть выбрана компонента с наибольшей массовой долей, например N_2 в случае, когда окислителем является воздух.

Отдельно остановимся на проблеме вычислений потока диффузии. В уравнении (1), \vec{J}_i есть поток диффузии компоненты i , который возникает в результате появления градиентов

концентраций. По умолчанию, комплекс ANSYS FLUENT использует так называемую "слабую" аппроксимацию, при которой поток диффузии можно записать в виде:

$$\vec{J}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i \quad (2)$$

где $D_{i,m}$ коэффициент диффузии для i -й компоненты смеси. Подобное приближение не всегда может быть приемлемым, когда требуется моделирование полной многокомпонентной диффузии. В таких случаях, к системе может быть добавлено и решено уравнение Максвелла-Стефана.

Скорости реакции, которые появляются в качестве источников членов в уравнении (1) вычисляются по следующей модели: эффект турбулентных флуктуаций игнорируется, и скорость реакции определяется формулой Аррениуса [1]. В рамках данной ламинарной модели конечной скорости вычисляются химические источники в терминах выражения Аррениуса и игнорируются эффекты турбулентных флуктуаций. Модель является точной для ламинарных течений, но, как правило, неточна для турбулентных течений из-за высокой нелинейной химической кинетики Аррениуса. Ламинарная модель, однако, может быть приемлемым для процессов с относительно медленно протекающими реакциями и малыми турбулентными флуктуациями.

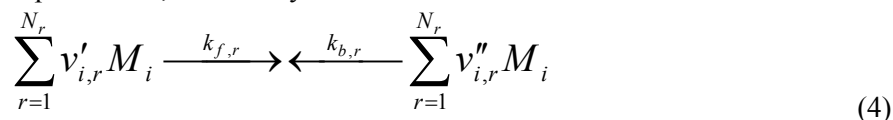
Чистый источник химического вещества i определяется как Аррениусовская сумма по N_R реакциям, в которую данное вещество входит:

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_r} \hat{R}_{i,r} \quad (3)$$

где $M_{w,i}$ это молекулярная масса вещества i , а $\hat{R}_{i,r}$ Аррениусовская молярная скорость притока / оттока вещества i в реакции r [12]. При этом, реакция может происходить:

- в непрерывной фазе;
- между веществами в непрерывной фазе;
- на поверхности стенки в результате осаждения;
- в результате развития данной фазы.

Рассмотрим некоторую реакцию r , записанную в общем виде:



где N - количество химических веществ в системе

$v'_{i,r}$ - стехиометрический коэффициент для i реагента в реакции r

$v''_{i,r}$ - стехиометрический коэффициент для i продукта в реакции r

M - символ, обозначающий i вещество

$k_{f,r}$ - константа скорости прямой реакции r

$k_{b,r}$ - константа скорости обратной реакции r .

Уравнение (4) справедливо как для обратимых, так и необратимых реакций, заметим, что по умолчанию реакции не являются обратимыми. Для необратимых реакций константа обратной скорости $k_{b,r}$ опускается.

Суммирование в уравнении (4) производится для всех химических веществ, участвующих в процессе. Но только вещества, которые появляются в качестве реагентов или продуктов будут иметь ненулевые стехиометрические коэффициенты. Таким образом, элементы, которые не участвуют в реакции, выпадают из уравнения.

Для необратимых реакций, молярная скорость притока / оттока материала i в реакции r ($\hat{R}_{i,r}$ в уравнении (3)) дается следующей формулой:

$$\hat{R}_{i,r} = \Gamma (v_{i,r}'' - v_{i,r}') \left(k_{f,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{n_{j,r}'' + n_{j,r}'} \right) \quad (5)$$

где $C_{j,r}$ - молярная концентрация j-го элемента в реакции г (кмоль/м³),

$\eta_{j,r}'$ - экспонента скорости для j-го реагента в реакции г ,

$\eta_{j,r}''$ - экспонента скорости для j-го продукта в реакции г ,

Для обратимой реакции молярная скорость создания / уничтожения материала i в реакции г определяется:

$$\hat{R}_{i,r} = \Gamma (v_{i,r}'' - v_{i,r}') \left(k_{f,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{n_{j,r}'} - k_{b,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{n_{j,r}''} \right) \quad (6)$$

Отметим, что показатель скорости для обратной части реакции в уравнении (5) всегда равен стехиометрическому коэффициенту вещества ($v_{j,r}''$). Величина Γ учитывает влияние от присутствия третьих тел в реакции на ее скорость. Третьи тела - вещества, которые не являются реагентами в данной реакции, но влияют на ее протекание. Данный член определяется из следующего соотношения:

$$\Gamma = \sum_j^N \gamma_{j,r} C_j \quad (7)$$

где $\gamma_{j,r}$ является коэффициентами влияния третьего тела j-го элемента в г-ой реакции. По умолчанию, комплекс ANSYS FLUENT не включает эффекты влияния третьего тела в процессе расчета скоростей реакций. Можно, однако, принудительно включать в учет влияние третьих тел, когда имеются основания их учитывать.

Переходя к скорости прямой реакции г – величине $k_{f,r}$, укажем, что она вычисляется с использованием уравнения Аррениуса:

$$k_{f,r} = A_r T^{\beta_r} e^{-E_r/RT} \quad (8)$$

где A_r - предэкспоненциальный множитель (размерная единица)

β_r - температурный показатель экспоненты (безразмерная величина)

E_r - энергия активации (Дж/кмоль)

R - универсальная газовая постоянная (Дж/кмоль-К)

Константы реакций уравнения Аррениуса приведены в таблице 1.

Для корректной постановки задачи необходимо знать (или получить из базы данных) значения для $v_{i,r}'$, $v_{i,r}''$, $\eta_{j,r}'$, $\eta_{j,r}''$, β_r , A_r , E_r , $\gamma_{j,r}$. В том случае, если реакция обратима, константа скорости обратной реакции $k_{b,r}$ вычисляется через скорость прямой реакции по следующему соотношению [12]:

$$k_{b,r} = \frac{k_{f,r}}{K_r} \quad (9)$$

где K_r константа равновесия г-ой реакции, вычисляемая по формуле:

$$K_r = \exp \left(\frac{\Delta S_r^0}{R} - \frac{\Delta H_r^0}{RT} \right) \left(\frac{P_{atm}}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^N (v_{i,r}'' - v_{i,r}')} \quad (10)$$

В этой формуле величина p_{atm} обозначает атмосферное давление (101325 Па). Показатель степени (в круглых скобках) экспоненциальной функции представляет собой изменение свободной энергии Гиббса, и его компоненты рассчитываются следующим образом [7]:

$$\frac{\Delta S_r^0}{R} = \sum_{i=1}^N (v_{i,r}'' - v_{i,r}') \frac{\Delta S_i^0}{R} \quad (11)$$

$$\frac{\Delta H_r^0}{RT} = \sum_{i=1}^N (v_{i,r}'' - v_{i,r}') \frac{h_i^0}{RT} \quad (12)$$

где величины S_i^0 и h_i^0 стандартные состояния энтропии и энтальпии (теплоты образования). Эти значения определяются в комплексе ANSYS FLUENT как свойства смеси материала. Свойства энтропии и энтальпии для использованных в работе материалов задавались в полиномиальном формате CHEMKIN [9] и были получены из термодинамического справочника [10].

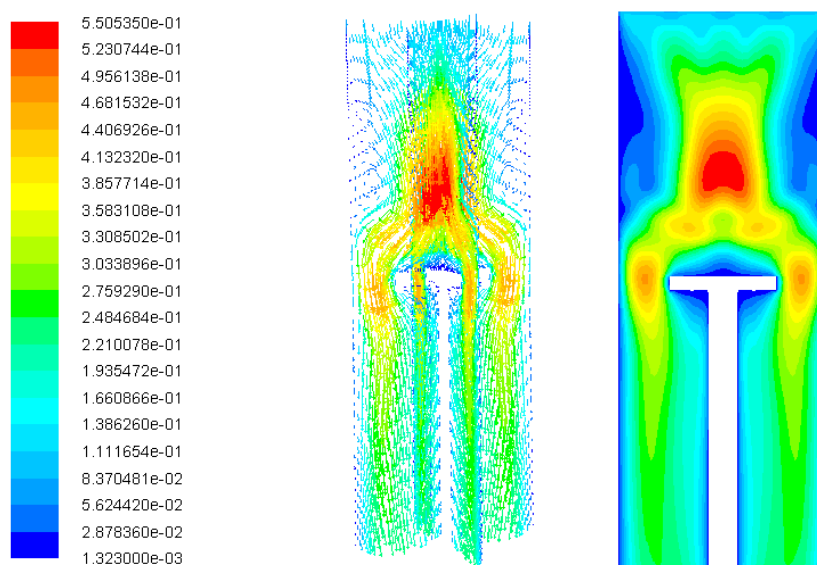
Для моделирования процесса металлорганического процесса химического осаждения из газовой фазы (МО ХОГФ) тонких пленок была выбрана система материалов GaAs в реакционном наборе. Выбор материалов обуславливается тем, что данные полупроводниковые материалы широко используются при получении наногетероструктур, на основе которых создаётся множество приборов (полевые транзисторы, лазеры, светодиоды и фотоприемники и др.). Приведенная реакционная система уравнений (11-12) отличается большим количеством реакций протекающих в объеме и на поверхности. Для каждой реакции должны быть указаны следующие (были взяты из общедоступных источников, таблица 1) значения параметров:

- предэкспоненциальный множитель (A),
- показатель температуры (b),
- энергия активации (E) для скорости реакции в Аррениусовом виде (9)

Таблица 1 Параметры скоростей реакций

Объемные реакции	A	b	E
TMG => DMG + CH3	1.6E17	0	30057
DMG => MMG + CH3	2.5E15	0	17883
CH3 + H2 => CH4 + H	1.2E9 0	6300	
ASH3 + CH3 = ASH2 + CH4	9.7E8 0	900	
TMG + H = DMG + CH4	5.0E10	0	5051
DMG + H => MMG + CH4	5.0E10	0	5051
2H + M = H2 + M	1.0E13	0	0
2CH3 = C2H6	2.0E10	0	0
CH3 + H + M => CH4 + M	2.4E19	-1	0
TMG + CH3 => ADDUCT + CH4	2.0E8 0	5051	
MMG => GA + CH3	1.0E16	0	39052
Поверхностные реакции			
H + OPENAS (S) => H_AS (S)	4.95E9	0.5	0
H + OPENG (S) => H_G (S)	4.95E9	0.5	0
CH3 + OPENG (S) = CH3_G (S)	1.27E9	0.5	0
CH3 + OPENAS (S) = CH3_AS (S)	1.27E9	0.5	0
MMG + OPENAS (S) = MMG_AS (S)	5.37E8	0.5	0
DMG + OPENAS (S) => MMG_AS (S) + CH3	4.95E8	0.5	0
ASH + OPENG (S) = ASH (S)	5.68E8	0.5	0
ASH2 + OPENG (S) => ASH (S) + H	5.68E8	0.5	0
ASH3 + OPENG (S) => ASH (S) + H2	5.68E8	0.5	0
CH3 + H_AS (S) => CH4 + OPENAS (S)	1.26E8	0.5	0
CH3 + H_G (S) => CH4 + OPENG (S)	1.26E8	0.5	0
H + CH3_AS (S) => CH4 + OPENAS (S)	4.94E8	0.5	0
H + CH3_G (S) => CH4 + OPENG (S)	4.94E8	0.5	0
H_AS (S) + CH3_G (S) =>			
CH4 + OPENAS (S) + OPENG (S)	1.0E16	0	5051
H_G (S) + CH3_AS (S) =>			
CH4 + OPENAS (S) + OPENG (S)	1.0E16	0	5051

H_G(S) + H_AS(S) => H2 + OPENAS(S) + OPENG(S)	1.2E16	0	10102
CH3_G(S) + CH3_AS(S) =>			
C2H6 + OPENAS(S) + OPENG(S)	1.0E16	0	10102
MMG_AS(S) + ASH(S) =>			
CH4 + OPENG(S) + OPENAS(S) + GAAS(B)	5.0E17	0	14801
MMG_AS(S) + AS(S) =>			
CH3 + OPENG(S) + OPENAS(S) + GAAS(B)	5.0E17	0	10103
2ASH(S) => AS2 + H2 + 2OPENG(S)	1.0E16	0	19681
CH3 + ASH(S) => AS(S) + CH4	1.28E8	0.5	10103
2AS(S) = AS2 + 2OPENG(S)	1.0E17	0	15155
TMG + OPENAS(S) => MMG_AS(S) + 2CH3	4.62E8	0.5	0
GA + OPENAS(S) = GA(S)	5.9E8	0.5	0
GA(S) + AS(S) =>			
OPENAS(S) + OPENG(S) + GAAS(B)	1.1E9	0	505



Velocity Vectors Colored By Velocity Magnitude (m/s)

Рис. 2 — Скорость потока внутри реактора

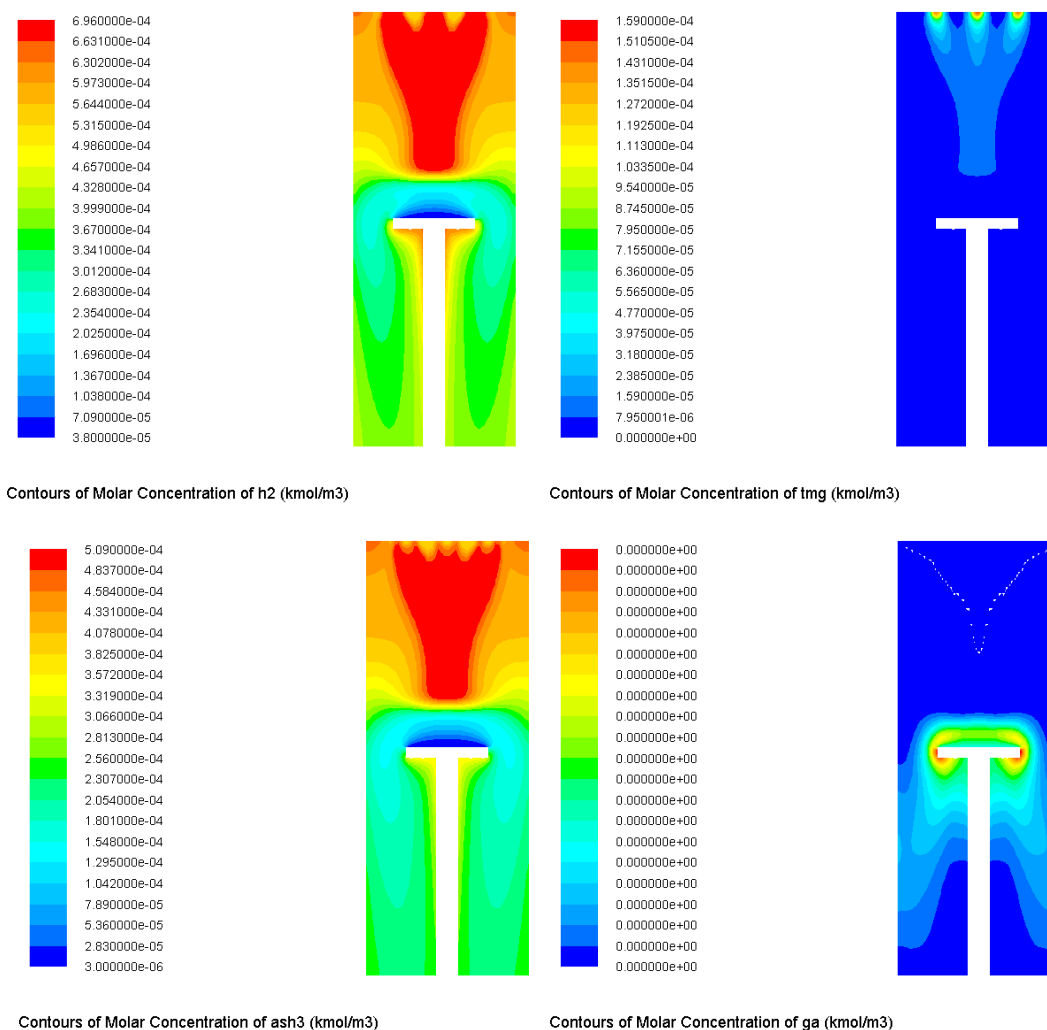


Рис. 3 — Молярные концентрации компонент смеси

В данной работе моделирование осаждения нанопленок осуществляются в реакторе вертикального типа с вращающимся диском (рис.1). Все геометрические размеры реактора (высота, диаметр, высота расположения диска, способ подачи газов в реактор), а также физические (температуры стенок реактора и диска, рабочее давление в реакторе, скорость вращения подложки, расходы газов через входные отверстия) были выбраны в соответствии с данными приведенными в работе [8]. Такой выбор данных позволил обеспечить верификацию полученных результатов, которые представлены на рисунках 2-4, с экспериментальными данными.

Задача решалась с применением программного комплекса Ansys Fluent 12.1 на вычислительном кластере СПбГПУ (64 узла: 2x AMD Opteron 280, 8Гб ОЗУ, 1В 4x SDR). В связи с относительно небольшим размером расчетной сетки задачи, для одного расчета использовался только один вычислительный узел. Для получения исчерпывающей информации о физических зависимостях протекающих в реакторе процессов требовалось проведение массовых расчетов. Для этого уже были задействовано до 16 узлов кластера. Всего было решено и исследовано более 1000 расчетных случаев.

Представляется, что главным достижением применяемых технологий математического моделирования является получение всего спектра физических значений (рисунки 2,3) реагирующего газового потока внутри реактора: компоненты скорости, давление, температура, концентрации как исходных, так и результирующих веществ-реагентов. Кроме того, основным результатом моделирования можно считать получение распределения скорости осаждения пленки по

площади подложки, представленные на рисунке 4, находящейся на вращающемся диске, на котором происходит осаждение.

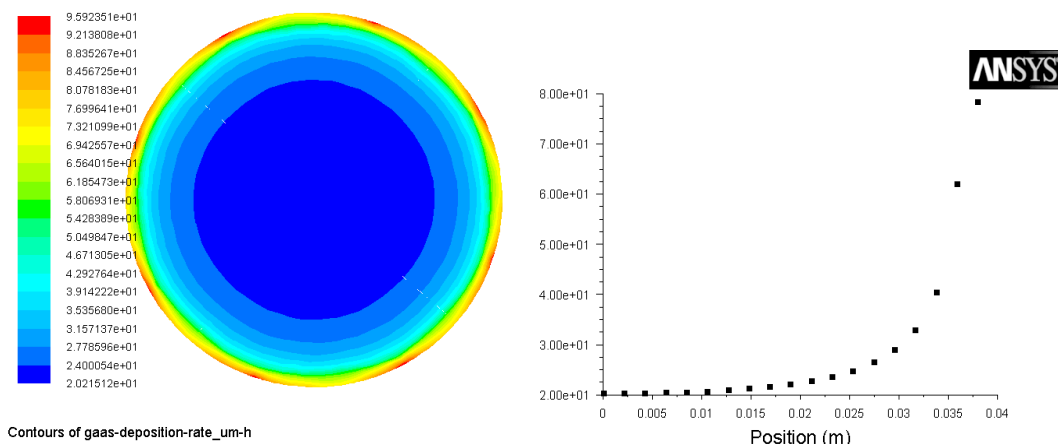


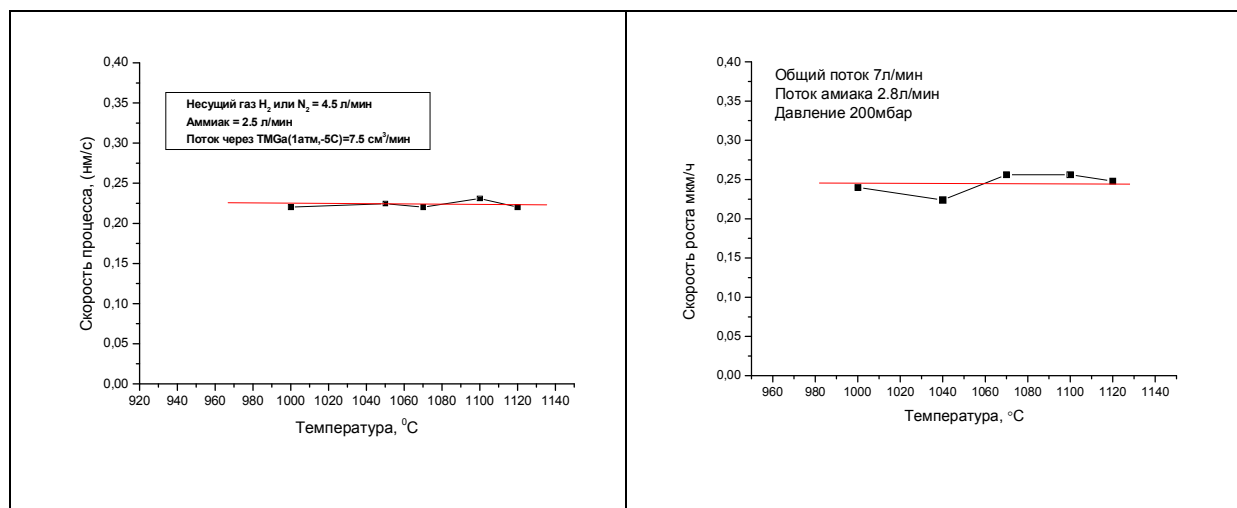
Рис. 4 — Скорость осаждения арсенида галлия

Вместе с тем, несмотря на положительные результаты данного исследования, отсутствие детерминированных моделей, достоверно и однозначно описывающие физико-химические закономерности является существенной проблемой. Как уже отмечалось, данное обстоятельство обусловлено чрезвычайной сложностью механизма CVD процессов, характеризующихся многомаршрутностью химических реакций, присутствием нескольких гомогенных и гетерогенных стадий, а также многоступенчатостью превращений.

Согласованность результатов вычислений с опытным экспериментом демонстрирует таблица 2. Был выполнен ряд расчетов для вертикального реактора с варьируемыми параметрами: концентрацией триметилгаллия и температурой подложки. По полученным массивам данных построена зависимость скорости осаждения. Сравнение результатов расчета с экспериментом показывает полное качественное, а также достаточно хорошее количественное совпадение полученных зависимостей. Что является, несомненно, лучшим подтверждением адекватности выбранных моделей при решении задач химического осаждения тонких пленок из газовой фазы.

Таблица 2 Сравнение результатов вычислений с экспериментом

Результаты опытного эксперимента	Результаты вычислений
<p>Несущий газ $N_2 = 4.5$ л/мин Аммиак = 2.5 л/мин Температура 1070°C Давление 200мбар</p> <p>Скорость роста, (nm/c)</p> <p>Поток N_2 через источник TMGa(1атм,-5°C), ($cm^3/мин$)</p>	<p>Общий поток 7л/мин Поток амиака 2.8л/мин Температура 1070°C Давление 200мбар</p> <p>Скорость роста мм/ч</p> <p>Концентрация TMG</p>



Заключение

По результатам исследования можно утверждать, что выбранные модели физико-химических процессов адекватно описывают реагирующее течение газовой среды и тех инструментов, на основе которых реализуется синтез наноразмерных структур и наноматериалов (подложки). Результаты моделирования осаждения GaAs легко согласуются с экспериментальными данными [8] как количественно, так и качественно.

Использование высокопроизводительных вычислительных технологий позволило расширить круг решаемых задач в области нанотехнологий путем математического моделирования различного технологических инструментов (оборудования) (установки химического осаждения из газовой фазы), технологических параметров (температуры подложки, рабочего давления и др.), а также различных материалов (пленки, порошки и др.).

Использование технологий математического моделирования на базе – высокопроизводительных вычислений позволяет получать информацию о процессе ХОГФ и полученном продукте за достаточно короткое время (в пределах несколько лабораторных работ) и не требует применения дорогостоящего оборудования, которое отсутствует в большинстве учебных заведениях. При этом отметим, что весьма важную роль в образовательном процессе с использованием виртуальных лабораторных практикумов играют технологии удаленного доступа к среде моделирования [11].

Статья подготовлена в рамках выполнения государственного контракта с Министерством образования и науки № 16.647.12.2020 от 25 ноября 2010 г.

Литература

1. Chemical Vapour Deposition. Precursors, Processes and Application / Eds. A.C. Jones, M.L. Hitchman, London: RSC Publishing, 2009, 582 с.
2. В.С. Протопопова, С.Е. Александров Химическое осаждение из газовой фазы слоев π из бис - (этилциклопентадиенил) никеля/ СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, Научно-Технические ведомости СПбГПУ Физико-математические науки.
3. А.А. Уваров, С.Е. Александров. Химическое осаждение из газовой фазы диэлектрических пленок политетрафторэтилена/ СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, Научно-Технические ведомости СПбГПУ Физико-математические науки.
4. Александров С.Е. Технология материалов электронной техники. Процессы химического осаждения из газовой фазы: Учеб. пособие. / СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2005, 92 с.
5. Chemical Vapor Deposition, Principals and Application / Eds. Hitchman M.I. and Jencen K.F. London: Academic Press, 1993, 678 p.
6. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. Учеб. для вузов. Изд. 6-е, перераб. и доп. М.: Наука, 1987, 600 с.
7. FLUENT 6.3 User's Guide

8. S. Mazumder and S. Lowry, The importance of predicting rate-limited growth for accurate modeling of commercial MOCVD reactors, *J. Crystal Growth*, 224 (2001) 165
9. CHEMKIN/CHEMKIN-PRO Input Manual (August 2010)
10. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition, M. Chase Monograph No. 9: 1998, 1952 pages, 2 volumes, hardcover, ISBN 1-56396-831-2
11. Д.И. Иванов, Н.В. Захаревич, И.А. Цикин. Визуализация результатов моделирования процессов газофазного синтеза наноразмерных структур при сетевом доступе к кластерному вычислителю/ СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, Научно – технические ведомости (в печати).
12. Laidler, K. J. *Chemical Kinetics*, Third Edition, Benjamin-Cummings, 1997.