



ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
УПРАВЛЕНИЕ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЯ
КВАЛИФИКАЦИИ

Кафедра «Физика»

Монография
по дисциплине

«Материаловедение»

Авторы
Благин А.В.,
Щербакова Е.Е.,
Князев С.Ю.

Ростов-на-Дону, 2022

Аннотация

В монографии приведены различные способы построения моделей миграции жидких включений в кристалле в поле температурного градиента, анализируются возможности расширения этих моделей с учетом основных технологически важных физических явлений и факторов, сопровождающих термомиграцию включения в кристалле.

Книга предназначена для научных работников, исследователей и инженеров, занимающихся применением градиентной жидкофазной эпитаксии как для выращивания совершенных кристаллических слоев, гетерогенных структур, так и для физических и физико-химических исследований процессов роста кристаллов.

Авторы

д.ф.-м.н., проф. каф. «Физика»

Благин А.В.

доц. каф. «ТСИИТ», к.ф.-м.н.

Благина Л.В.

ст.преп.каф. «Физика и электроника»

Нефедова Н.А.

д.т.н., проф., зав.каф. «Математика»

Князев С.Ю.

к.т.н., доц., дек.каф. «ФиПМ»

Щербакова Е.Е.



Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ГЛАВА 1. ГРАДИЕНТНАЯ ЖИДКОФАЗНАЯ ЭПИТАКСИЯ: БАЗОВАЯ ТЕОРИЯ	7
1.1 Вводные замечания	7
1.2. Механизм градиентной жидкости эпитаксии	10
1.3. Приближение Тиллера	18
ГЛАВА 2. ОДНОМЕРНЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ГРАДИЕНТНОМ ПОЛЕ	33
2.1. Стационарность процесса и построение одномерной модели движения жидкой зоны.....	34
2.2. Компьютерные вычисления	49
2.3. Диффузионно-тепловая задача градиентной эпитаксии.....	64
2.4. Пороговые эффекты в процессе градиентной жидкофазной эпитаксии.....	73
2.5. Одномерная модель конвекции в условиях градиентной жидкофазной эпитаксии	81
ГЛАВА 3. ДВУМЕРНЫЕ КОНЕЧНО–РАЗНОСТНЫЕ МОДЕЛИ ГРАДИЕНТНОЙ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ.....	88
3.1. Построение базовой модели и выбор численного метода	88
3.2. Общая схема моделирования процесса градиентной жидкофазной эпитаксии.....	102
3.3. Построение конечно - разностной сетки и разностная аппроксимация производных	104
Глава 4. ЭВОЛЮЦИЯ ЖИДКОЙ ЗОНЫ В ГРАДИЕНТНОМ ПОЛЕ.....	112
4.1. Построение конечно-разностной схемы для задачи о массопереносе	112
4.2. Решение систем линейных алгебраических уравнений	118
4.3. Применение конечно-разностной схемы для расчета теплого и концентрационного полей	120
4.4. Оценка погрешности решения задачи.....	124
4.5. Моделирование эволюции жидкой зоны в	

полупроводниковой матрице.....	125
4.6. Учет влияния анизотропии кристалла и поверхностных эффектов.....	132
Глава 5. ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ «РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ».....	143
5.1. Задача Стефана для жидкофазной эпитаксии в полупроводниковых системах	143
5.2. Моделирование структуры межфазных границ в процессе градиентной эпитаксии полупроводниковых структур	151
5.3. Морфологическая устойчивость плоской зоны раствора-расплава в условиях градиентной жидкофазной эпитаксии полупроводниковых систем A_3B_5 и A_4B_6	161
Вещество	184
Вещество	187
Глава 6. ПРОЦЕССЫ РОСТА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ: ЭКСПЕРИМЕНТ.....	193
6.1. Морфология эпитаксиальных слоев твердых растворов A_3B_5	193
6.2. Скорость роста как функция геометрических и термодинамических параметров и состава жидкой зоны.....	198
6.3. Влияние высокотемпературного отжига жидкой зоны на кинетику процесса	203
6.4. <i>Задача о распределении компонентов</i>	209
6.4. <i>в эпитаксиальном слое</i>	209
6.5. Особенности кристаллизации, структурное совершенство и состав твердых растворов $InAsSbBi$ и $InGaAsSbBi$	213
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	223
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:.....	225

ПРЕДИСЛОВИЕ

Актуальной потребностью современного развития электроники является развитие новых подходов в теории и практике получения кристаллических структур с необходимыми для приборной реализации физическими свойствами. Создание новых конструкционных материалов с наперёд заданными свойствами и характеристиками в твердотельной микроэлектронике зачастую основано на использовании многокомпонентных твёрдых растворов, что обуславливает актуальность их изучения.

Одним из основных методов получения оптоэлектронных гетероструктур является жидкофазная эпитаксия. Метод градиентной эпитаксии [1,2] наиболее технологичен среди жидкофазных эпитаксиальных методов, так как для него характерны малое пересыщение на фронте кристаллизации, высокая изотермичность и низкие значения концентрационного переохлаждения, что позволяет выращивать совершенные эпитаксиальные слои. Выбор той или иной системы и использование метода градиентной жидкостной эпитаксии (ГЖЭ) для получения твёрдых растворов определяются зонной структурой (типом межзонных переходов, шириной запрещённой зоны) и кристаллохимической природой (близостью параметров решётки, энергией химической связи), что соответствует термодинамическим свойствам растворов и характеру фазовых равновесий в данных системах.

Несмотря на широкую известность и достаточную изученность ГЖЭ, разработка новых полупроводниковых приборов и материалов для электронной техники, поиски более производительных способов применения и повышения эффективности технологических процессов требуют новых и более тонких экспериментальных исследований, причем в короткое время и с меньшими затратами.

Базовым процессом ГЖЭ является последовательная перекристаллизация твердой подложки расплавом, состав которого может значительно отличаться от состава подложки. Одним из удачных терминов является "термомиграция жидкой зоны". Следует подчеркнуть, что макроскопическое перемещение вещества, связанное с диффузией и конвективным переносом, незначительно – "движется" (мигрирует), собственно, состояние – межфазные границы. В связи со сложностью обеспечения термомиграции жидких включений в полупроводниковом кристалле необходимой материальной базой и аппаратно-методическим оформлением, а также с длительностью проведения экспериментов зачастую до-

вольно трудно добиться воспроизводимых результатов а, следовательно, увеличивается значимость более подходящих и менее дорогостоящих научных методов, связанных с заменой реального физического процесса его теоретической моделью. Опыт ведущих в электронике фирм показывает, что реальные (натурные) эксперименты в настоящее время конкурируют с численными, для осуществления которых необходимы адекватные математические модели.

Применение теоретической модели подразумевает использование математических уравнений, однозначно описывающих состояние системы в любой промежуток времени с учетом принятых упрощений, и их последующую замену на основе численных методов алгоритмом, преобразуемым в итоге в программу, с помощью которой и производятся все основные вычисления на компьютере. Средства вычислительной техники значительно облегчают процесс обработки результатов, а также способствуют сокращению времени проведения экспериментов и делают возможным изучение таких физических явлений или эффектов, практическое исследование которых затруднено или невозможно в реальном эксперименте по объективным причинам.

Важность численного моделирования связана еще и с тем, что рассматриваемые процессы, как правило, описываются многими параметрами. Реальный эксперимент не всегда позволяет установить влияние только одного параметра или их комбинации. Численный эксперимент является как раз таким инструментом, который позволяет изучать влияние отдельных параметров, познавая сложные явления и процессы и устанавливая влияние каждого или совокупности факторов на рассматриваемый процесс.

Задачей настоящей книги является разработка алгоритмов построения моделей термомиграции жидких включений в кристалле, учитывающих влияние большинства физических процессов, определяющих закономерности и технологически важные особенности термомиграции. Книга не претендует на исчерпывающую информацию по построению моделей. Основное внимание уделено двумерной модели термомиграции жидких включений и результатам проведения на ее основе численных экспериментов.

В книге также обсуждаются результаты экспериментальных исследований, подтверждающих эффективность разрабатываемых моделей. Обобщаются некоторые исследования последних лет авторов в сотрудничестве с коллегами – профессорами В.Н. Лозовским, Л.С. Луниным, В.П. Поповым, И.А. Сысовым, ведущими

сотрудниками школы полупроводникового материаловедения ЮРГПУ (НПИ) А.В. Малибашевым и Л.Я. Малибашевой, Б.М. Серединым. Свое отражение в работе нашли итоги многолетнего сотрудничества авторов с такими организациями, как Научно-образовательный центр фотовольтаики и нанотехнологии (НОЦ ФН) Северо-Кавказского федерального университета (г. Ставрополь) и Южный научный центр РАН (г. Ростов-на-Дону), ведущую научную лабораторию которого ("Кристаллы и структуры твердотельной электроники") возглавлял один из авторов, А.В.Благин (2004-2010 гг).

Результаты представленных в монографии исследований могут быть применены для расчета и исследования термодинамических и кинетических свойств квазиравновесных многокомпонентных растворов, что особенно важно для таких сфер науки и техники, как твердотельная микро- и наноэлектроника, химия, технология, металлургия..

ГЛАВА 1. ГРАДИЕНТНАЯ ЖИДКОФАЗНАЯ ЭПИТАКСИЯ: БАЗОВАЯ ТЕОРИЯ

1.1 Вводные замечания

Градиентная жидкофазная эпитаксия (ГЖЭ)[1], или, по другой терминологии, зонная плавка с градиентом температуры (ЗПГТ)[2-4] заключается в последовательном переплавлении частей твердого тела жидкой зоной, движущейся под действием градиента температуры. Еще один термин – термомиграция жидких зон[5] – эти термины будут использоваться в настоящей работе. Метод ЗПГТ нашел применение для выращивания монокристаллов, эпитаксиальных слоев, очистки и легирования локальных областей полупроводников и в физико-химических исследованиях. "Наряду с этим изучение основ зонной плавки с градиентом температуры показало, что она представляет собой весьма распространенное явление, встречающееся в природе в любом масштабе, начиная с микроскопического и кончая, пожалуй, географическим"[2]. Первоначально с эффектом ЗПГТ столкнулись при выяснении причины постепенного самоопреснения арктического льда. Исследователями установлено, что опреснение объясняется миграцией капель рассола в толще льда под действием естественного градиента температуры. Идея применить ЗПГТ к полупроводниковым кристаллам впервые предложена и осуществлена в 1955 г. В. Д. Пфанном [2].

В этой главе приводится краткая теория ГЖЭ на основе [1,5,6].

Существует несколько вариантов ГЖЭ, различающихся составом зон, их формой и направлением движения относительно поверхности кристалла. Наиболее изучены варианты ГЖЭ с использованием двухкомпонентных и квазибинарных зон.

По форме объема жидкой фазы различают ГЖЭ на основе плоских, линейных и точечных зон. Применяются зоны и более сложной конфигурации. Такие зоны могут рассматриваться состоящими из перечисленных простых.

Плоская зона является слоем расплава, толщина которого l значительно меньше размеров зоны в двух других измерениях R . На рис. 1.1 приведены простейшие примеры плоских зон.

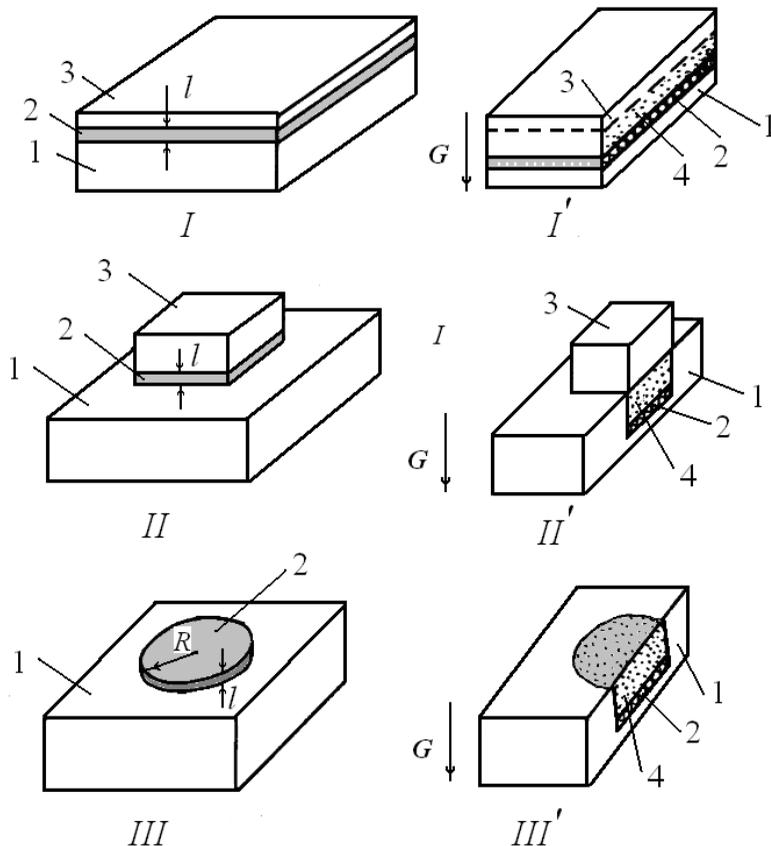


Рис. 1.1. Плоские зоны до (I, II, III) и после () погружения в кристалл: 1 – кристалл; 2 – зона; 3 – затравочный кристалл; 4 – перекристаллизованный слой; l – толщина зоны; G – градиент тем-

пературы.

Без затравки плоская зона может погружаться в кристалл лишь при соблюдении специальных температурных, геометрических и ориентационных условий (рис. 1, III). Обычно используется трехслойная структура кристалл-зона-затравка (рис. 1, I и II). Выращенный слой 4 имеет ориентацию затравки и может достигать значительных размеров.

Линейные зоны легко погружаются в кристалл без затравки (рис. 1.2). Зона помещается в специальный паз 2 или наносится в виде тонкой полоски на поверхность кристалла 3. При движении линейной зоны выращивается эпитаксиальный слой, встроенный в основной кристалл. Этот слой может иметь значительные размеры только в двух измерениях.

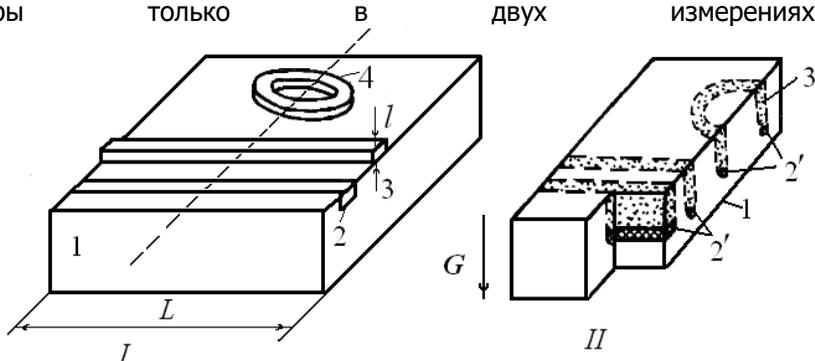


Рис. 1.2. Линейные зоны до (I) и после (II) погружения в кристалл (без затравки): 1 – кристалл; 2 – зона, помещенная в паз; 3 – зона, нанесенная на поверхность кристалла; 4 – замкнутая зона; – положение зоны внутри кристалла; – легированный слой кристалла.

Точечные зоны, имеющие малый размер в трех измерениях, погружаются в кристалл без затравки (рис. 1.3).

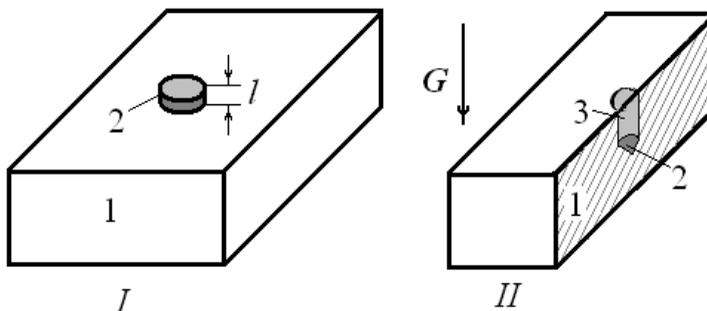


Рис. 1.3. Точечная зона до (I) и после (II) погружения в кристалл: 1 – кристалл; 2 – зона; 3 – перекристаллизованный слой.

При движении точечных зон образуется канал перекристаллизованного вещества, отличающегося от исходного кристалла содержанием и распределением примесей.

Если плоская или линейная зона движется вдоль поверхности кристалла, возникает поверхностный эпитаксиальный слой. При аналогичном движении точечной зоны эпитаксиальный слой представляет собой узкую полоску перекристаллизованного вещества.

Под теорией ГЖЭ в узком смысле понимается аналитическое описание скорости стационарного движения зоны внутри кристалла как функции температуры, ее градиента, толщины зоны и величин, связанных с диаграммой состояния используемой системы.

Везде в дальнейшем под толщиной зоны любой формы подразумевается ее линейный размер вдоль направления движения (величина на рис. 1.1–1.3). Наиболее употребительны толщины от 10⁻⁴ до 10⁻¹ см. При выращивании крупных кристаллов применяются и более толстые зоны (до 1 см). В этом случае загрузка помещается в специальный контейнер, предотвращающий вытекание расплава.

1.2. Механизм градиентной жидкости эпитаксии

Рассмотрим движение плоской зоны состава $A + B$ через слиток вещества A (рис. 1.4).

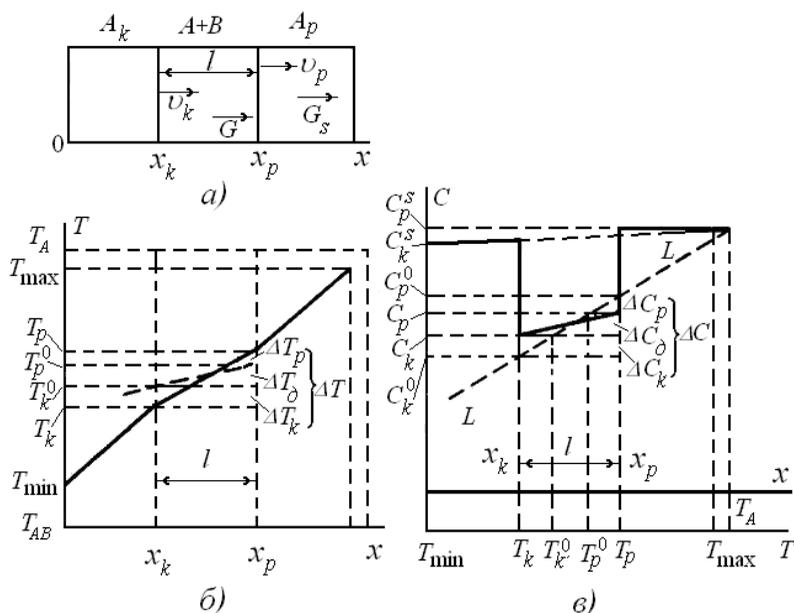


Рис. 1.4. Распределение температуры и концентраций в жидкой зоне:

a) схематическое изображение растворяющегося (A_p) и растущего (A_k) кристалла и зоны ($A + B$); *б)* распределение действительной (сплошная линия) и равновесной (пунктир) температур в жидкой и твердой фазах; *в)* равновесное LL (пунктир) и действительное (сплошная линия) распределение концентрации компонента A в зоне.

Предположим, что растворяющаяся (x_p) и кристаллизующаяся (x_k) границы зоны перпендикулярны оси слитка и вектору градиента температуры G . Движение зоны будем характеризовать скоростями перемещения ее границ растворения и кристаллизации v_p, v_k соответственно. В изотропном веществе направления векторов v_p, v_k и G совпадают.

Неравенство величин v_p и v_k отражает изменение тол-

щины зоны l при ее движении. Зона имеет тенденцию расширяться с увеличением растворимости вещества A по мере перемещения зоны в область все более высоких температур. Расхождение атомов B на легирование кристаллизующихся слоев, а в некоторых случаях – испарение компонентов зоны приводят к ее сокращению. В итоге возможны неравенства $v_k < v_p$ и $v_k > v_p$. Обычно $v_k \approx v_p$.

Предположим, что растворимость твердой загрузки в жидкой зоне зависит от температуры, как это представлено на рис. 1.4,в, отрезком ликвидуса LL .

Пусть T_{AB} – температура плавления вещества зоны исходного состава. Если всю систему нагреть так, что на границах зоны установятся температуры T_k и T_p , причем $T_k > T_{AB}$, то зона станет жидкой, а в расплаве возникнет градиент температуры со средним значением

$$G = \frac{T_p - T_k}{l} = \frac{\Delta T}{l} \quad (1.1)$$

Температурам T_k и T_p соответствуют равновесные концентрации C_k^0 и C_p^0 атомов A в расплаве AB , причем $C_k^0 < C_p^0$ (см. рис. 1.4,в). Следовательно, в зоне возникает градиент концентрации компонента A . Обусловленные этим градиентом явления массопереноса, исключают возможность установления равновесной концентрации компонентов вблизи границ зоны. Величины концентраций C_k и C_p удовлетворяют условиям $C_k > C_k^0$ и $C_p < C_p^0$ (см. рис. 1.4,в). Поэтому на более нагретой границе расплава непрерывно поддерживается процесс растворения, а на холодной – процесс кристаллизации, и зона перемещается в направлении температурного градиента.

Скорость движения низкотемпературной границы зоны определяется величиной пересыщения перед фронтом кристаллизации $\Delta C_k = C_k - C_k^0$ или соответствующей величиной пере-

охлаждения $\Delta T_k = T_k^0 - T_k$, где T_k^0 – равновесная температура, соответствующая концентрации C_k по ликвидусу LL (см. рис. 1.4,б и рис. 1.4,в).

При нормальном механизме роста скорость перемещения границы кристаллизации определяется соотношением

$$v_k = \mu_k \Delta T_k, \quad (1.2)$$

где μ_k – атомно-кинетический коэффициент кристаллизации. Скорость перемещения высокотемпературной границы определяется величиной перегрева на границе растворения

$\Delta T_p = T_p - T_p^0$ и соответствующим скачком концентрации $\Delta C_p = C_p^0 - C_p$ (см. рис. 4,б и в). При однородном движении границы раздела

$$v_p = \mu_p \Delta T_p, \quad (1.3)$$

где μ_p – атомно-кинетический коэффициент растворения.

Скорость массопереноса v_δ при заданной толщине зоны определяется перепадом концентраций $\Delta C_\delta = C_p - C_k$ и соответствующим ему скачком $\Delta T_\delta = T_p^0 - T_k^0$ (см. рис.1.4,б и в). В простейшем случае единственно важной является концентрационная диффузия. Однако имеет место также термодиффузия, а при известных условиях – конвекция. В настоящем параграфе достаточно принять, что

$$v_\delta = D \frac{dC}{dx} = D \frac{dC}{dT} \frac{\Delta T_\delta}{l}, \quad (1.4)$$

где D , $\frac{dC}{dx}$ – коэффициент диффузии и градиент концентрации атомов в расплаве соответственно.

Очевидно, что в стационарном режиме скорости растворения, диффузионного переноса атомов и кристаллизации согласованы между собой. Если толщина зоны в процессе ее перемещения не изменяется, то $v_\delta = v_p = v_k = v$. Найдем из

уравнений (1.2), (1.3) и (1.4) величины ΔT_k , ΔT_p , ΔT_d и сложим их. Учитывая, что

$$\Delta T = \Delta T_p + \Delta T_k + \Delta T_d = Gl$$

(см. рис. 1.4,б), получим следующее выражение для скорости движения зоны:

$$v = \frac{Gl}{\frac{1}{\mu_p} + \frac{l}{D} \frac{dT}{dC} + \frac{1}{\mu_k}}. \quad (1.5)$$

Уравнение (1.5) отражает тот факт, что при ГЖЭ непосредственной движущей силой является общий скачок температуры в зоне (ΔT), а при постоянной толщине l – градиент температуры G . Как следует из уравнения (1.5), диффузионный и кинетические члены, относящиеся соответственно к растворению и кристаллизации, равноправно входят в выражение для скорости движения зоны. Из уравнения (1.5) следует также, что величины

$$R_p = \frac{1}{\mu_p}; \quad R_d = \frac{l}{D} \frac{dT}{dC}; \quad R_k = \frac{1}{\mu_k} \quad (1.6)$$

можно рассматривать как последовательно включенные сопротивления, ограничивающие скорость миграции зоны при заданной движущей силе $\Delta T = Gl$. Следовательно, выражение (1.5) может быть представлено в виде

$$v = \frac{\Delta T}{R_p + R_d + R_k}. \quad (1.7)$$

Если

$$R_d \ll R_p + R_k, \quad (1.8)$$

то имеет место диффузионный режим ГЖЭ, т.е. скорость движения зоны ограничивается процессом диффузии в расплаве. Для кинетического режима

$$R_d \ll R_p + R_k, \quad (1.9)$$

и возможны три случая $R_p \approx R_k$; $R_p \ll R_k$ и $R_p \gg R_k$.

Иными словами, в кинетическом режиме скорость движения зоны может ограничиваться процессами растворения и кристаллизации в сравнимой степени или каким-то из этих процессов в особенности.

Кинетические сопротивления R_k и R_p не зависят от толщины зоны. Однако диффузионное сопротивление R_D пропорционально толщине слоя расплава, через который диффундируют атомы кристаллизующегося вещества. Поэтому в общем случае скорость движения зоны зависит от ее толщины. Характер этой зависимости легко проанализировать, если при изменении толщины зоны остается постоянным либо градиент температуры ($G = \text{const}$), либо ее скачок ($\Delta T = \text{const}$).

Как следует из рис. 1.5,а и уравнения (1.5), увеличение толщины зоны при $\Delta T = \text{const}$ приводит к уменьшению ее скорости, если $l \rightarrow \infty$. Это объясняется уменьшением градиента температуры в зоне и ослаблением диффузионного потока с увеличением ее толщины при неизменном общем скачке температуры в расплаве.

Описанный эффект резко проявляется в диффузионном и смешанном режиме ГЖЭ (области II и III на рис. 5,а). Роль диффузии в кинетическом режиме (область I на рис. 5,а) исчезающе мала. Поэтому зависимость скорости перемещения зоны от ее толщины в области малых толщин при $\Delta T = \text{const}$ отсутствует. Математически это соответствует случаю, когда второе слагаемое в знаменателе уравнения (1.5) может быть опущено и уравнение примет вид

$$v = \frac{\Delta T}{\mu_p^{-1} + \mu_k^{-1}}. \quad (1.10)$$

Если $G = \text{const}$, то в диффузионном режиме (область II на рис. 1.5,б) изменение толщины зоны не приводит к ослаблению диффузионного потока и скорость движения зоны оказывается независимой от ее толщины. Как следует из уравнения (1.5), при достаточно толстых зонах можно записать

$$v = D \frac{dC}{dT} G. \quad (1.11)$$

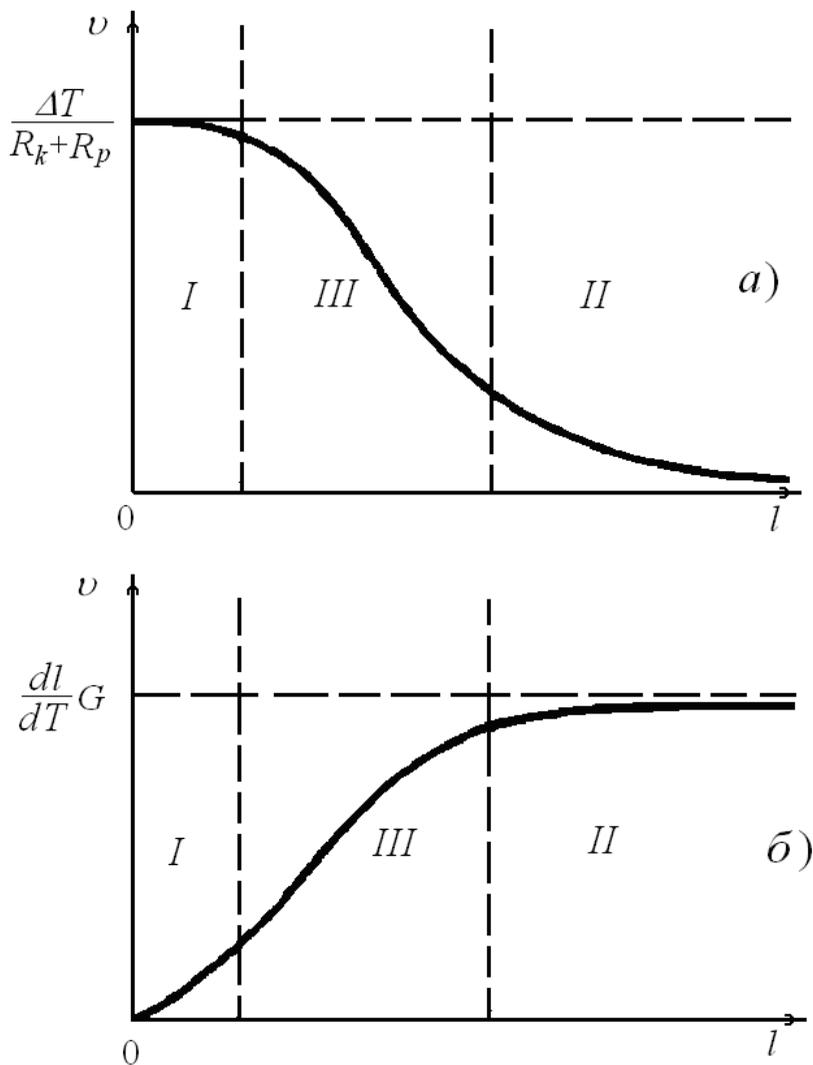


Рис. 1.5. Зависимость скорости движения зоны от толщины:

а) $\Delta T = const$; б) $G = const$

В кинетическом режиме (область I на рис. 1.5, б) поддержание постоянным градиента температуры означает уменьшение скачков температуры в зоне (ΔT) и на ее границах

($\Delta T_p, \Delta T_k$) с уменьшением l . Таким образом, в кинетическом режиме с уменьшением l должны уменьшаться скорости кристаллизации и растворения, а следовательно, и скорость движения зоны в целом.

В условиях ГЖЭ легко поддерживается постоянным общий перепад температуры в композиции кристалл-зона-затравка ($\Delta T_{общ} = T_{max} - T_{min}$ на рис. 1.4, б). В таком случае для самой зоны выполняется условие $G = const$. Это объясняется тем, что толщина зоны обычно гораздо меньше толщины кристалла. Кроме того, теплопроводность расплава полупроводника, как правило, выше теплопроводности вещества в твердом состоянии. В итоге изменение толщины зоны слабо влияет на величину общего скачка температуры на всей композиции, толщину этой композиции и величину градиента температуры в твердой и жидкой фазах. Поэтому в дальнейшем при анализе механизма ГЖЭ будет подробно рассматриваться лишь случай, когда $G = const$ и реализуется зависимость скорости от толщины зоны, изображенная на рис. 1.5, б.

Выше обсужден механизм простейшего варианта ГЖЭ, когда зона плоская, испарение компонентов расплава и конвекция в жидком слое отсутствуют, а скорость кристаллизации пропорциональна переохлаждению. Если заметно испаряется компонент B , то перед фронтом кристаллизации возникает дополнительное пересыщение раствора компонентом A и скорость кристаллизации увеличивается. Если интенсивнее испаряется компонент A , то скорость кристаллизации падает. Конвекция приводит к перемешиванию жидкой фазы. В результате уменьшаются диффузионное сопротивление R_d и скачок температуры в расплаве ΔT . Для жидкостей с высокой теплопроводностью (металлы, полупроводники) в большей степени изменяется величина R_d , что приводит к увеличению скорости зоны. Конвекция не влияет на скорость зоны в кинетическом режиме ГЖЭ. В этом случае $R_d \ll R_p + R_k$ и дальнейшее уменьшение R_d не может изменить величину скорости.

Плоские зоны движутся в кристалле благодаря растворению на высокотемпературной межфазной границе, массопе-

реносу в расплаве и кристаллизации на низкотемпературной границе. Движение сферической зоны может, помимо того, вызываться диффузией атомов вдоль границы зоны от ее передней части к задней, а также встречной диффузией вакансий в твердом теле. Проведенный анализ показал, что скорость движения сферы диаметром l за счет поверхностной диффузии пропорциональна l^{-1} . Если движение зоны обусловлено объемной диффузией вакансий, то скорость зоны не зависит от l .

Эти выводы справедливы и для миграции линейных зон. Эффекты переноса по поверхности зоны или в твердой фазе могут иметь практическое значение для газообразных и твердых включений и незначительны для жидких зон.

1.3. Приближение Тиллера

Теория ГЖЭ - ЗПГТ, учитывающая как диффузионные, так и кинетические эффекты, впервые построена Тиллером [7]. Им использованы следующие предположения; 1) зона двухкомпонентная; 2) взаимодействие между газовой фазой и расплавом зоны отсутствует; 3) перемещение зоны настолько медленное

$\left(\frac{vl}{D} \ll 1 \right)$, что влиянием движения поверхности раздела фаз

на диффузию в расплаве можно пренебречь; 4) диффузия в твердую фазу отсутствует; 5) перенос вещества за счет термодиффузии пренебрежимо мал.

Совокупность перечисленных условий назовем приближением Тиллера.

Предположение о двухкомпонентности системы значительно упрощает теорию и позволяет провести ее сравнение с многочисленными экспериментальными результатами, полученными главным образом на зонах простого состава.

Испарение компонентов зоны может существенно повлиять на скорость ее движения, однако имеется много систем, для которых испарение не играет заметной роли. Кроме того, жидкая зона в процессе ГЖЭ часто оказывается полностью погруженной в кристалл, и испарение исключено. Для точечных зон это имеет место всегда.

Если справедливо условие $\frac{vl}{D} \ll 1$, то распределение

концентрации и температуры в зоне можно считать линейным. В таком случае равенство (1.1) будет достаточно точно выражать значение градиента температуры в любом сечении зоны вдоль оси x (см. рис. 1.4,б), а градиент концентрации можно представить соотношением

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_p - C_k}{l}. \quad (1.12)$$

Неравенство $\frac{\nu l}{D} \ll 1$ обычно выполняется при ГЖЭ в си-

стемах, экспериментально изученных к настоящему времени.

Скорость диффузии вещества зоны в твердой фазе значительно меньше скорости диффузии в расплаве. Поэтому влияние диффузии атомов зоны в кристалл на скорость ее движения, как правило, пренебрежимо мало. Только весьма тонкая зона из вещества с высоким коэффициентом диффузии в твердой фазе может потерять значительную часть своих атомов на диффузионное легирование кристалла за время проведения процесса ГЖЭ.

В теории Тиллера [7] непосредственно не учтено неравенство удельных объемов атомов в твердой и жидкой фазах и предполагается, что на растворяющейся и кристаллизующейся границах зоны механизм атомных процессов одинаков. Эти недостатки теории не носят принципиального характера и легко устраняются.

При рассмотрении кинетики ГЖЭ необходимо учесть отличие градиента температуры в жидкой зоне G от градиента G_S в кристалле, который непосредственно измеряется в экспериментах. Неравенство $G \neq G_S$ обусловлено двумя причинами: во-первых, различием теплопроводности расплава зоны и кристалла и, во-вторых, – тепловыми эффектами на границах зоны.

Тиллер [6] показал, что для плоских зон

$$G = \frac{k_s}{k_l} G_S - \frac{\nu_k \chi}{k_l}, \quad (1.13)$$

для цилиндрических зон

$$G = \frac{2k_s}{k_s + k_l} G_s - \frac{v_k \chi}{k_s + k_l}, \quad (1.14)$$

для сферических зон

$$G = \frac{3k_s}{2k_s + k_l} G_s - \frac{v_k \chi}{2k_s + k_l}. \quad (1.15)$$

Здесь χ – удельная теплота растворения; k_s, k_l – коэффициент теплопроводности твердой и жидкой зоны соответственно.

Как следует из соотношений (1.13) - (1.15), градиент температуры в зоне убывает с увеличением скорости ее движения v_k . Зависимость $G(v_k)$ можно представить следующим образом:

$$\Lambda G = g k_s G_s \left(1 - \frac{v_k \chi}{g k_s G_s} \right) = g k_s G_s f \left(\frac{v_k \chi}{g k_s G_s} \right). \quad (1.16)$$

Для плоских зон $g = 1, \Lambda = k_l$; для цилиндрических $g = 2, \Lambda = k_s + k_l$; для шара $g = 3, \Lambda = 2k_s + k_l$. Величины g, Λ, k_s и χ являются постоянными при заданных условиях проведения ГЖЭ. Поэтому зависимость градиента температуры в зоне от скорости ее движения всецело определяется зависимостью от v_k множителя f в выражении (1.16). График функции

$f \left(\frac{v_k \chi}{g k_s G_s} \right)$ представлен на рис. 1.6. Сверху приведен масштаб для скоростей движения зон применительно к системам

на основе кремния. При вычислении величины $\frac{v_k \chi}{g k_s G_s}$ теп-

лота растворения кремния в расплаве χ принималась равной $6,7$ ккал/(г-атом), коэффициент теплопроводности $k_s = 24$ Вт/(м-град), градиент температуры $G_s = 10$ град/см. Заштрихованная область – диапазон скоростей,

полученных различными экспериментаторами при исследовании ЗПГТ в системах на основе кремния.

Как видно на рис. 1.6, только при скоростях $v_k > 10$ мм/ч Тепловыделение на границах зоны может заметно повлиять на величину градиента температуры в расплаве.

На рис. 1.6 видно также, что достигнутые экспериментально значения скоростей движения зон в системах на основе кремния обычно не удовлетворяют приведенному неравенству. Это имеет место и для других систем.

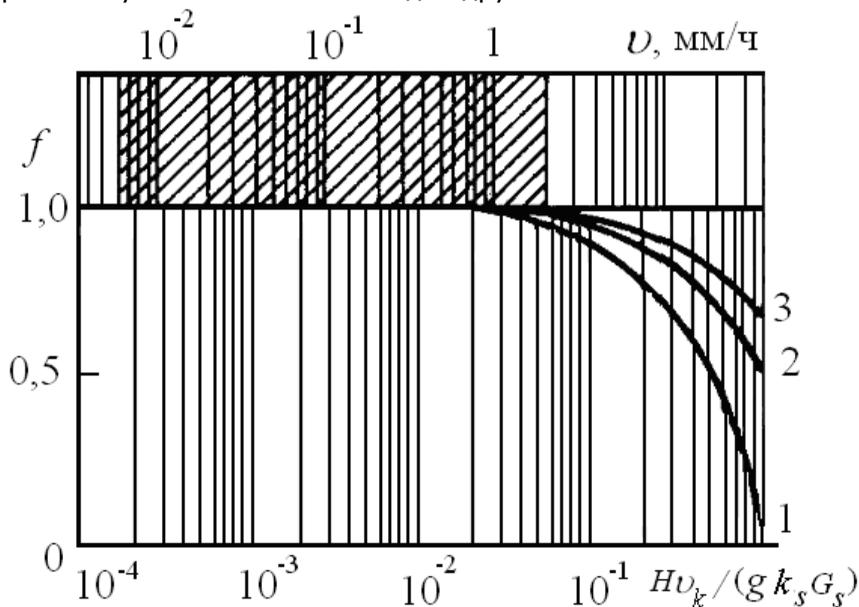


Рис. 1.6. График для вычисления множителя

$$f\left(\frac{\chi v_k}{gk_s G_s}\right)$$

в формуле (1.16) для зон:

1 – плоской; 2 – цилиндрической; 3 – сферической.

Изложенное показывает, что выражения (1.13) – (1.15) могут быть с достаточной точностью представлены в следующем виде:

для плоской зоны

$$G = \frac{k_s}{k_l} G_s, \quad (1.17)$$

для цилиндрических зон

$$G = \frac{2k_s}{k_s + k_l} G_s, \quad (1.18)$$

для сферических зон

$$G = \frac{3k_s}{2k_s + k_l} G_s, \quad (1.19)$$

Соотношения (1.17) – (1.19) между градиентами температуры в кристалле и расплаве зоны использованы Тиллером [6] при построении теории ГЖЭ.

Условие сохранения компонента A на кристаллизующейся границе может быть представлено в виде (см. рис. 1.4, *а* и *в*):

$$v_k (C_k^s - C_k) = D \left(\frac{dC}{dx} \right)_k = D \left(\frac{dC}{dT} \right)_k G, \quad (1.20)$$

где C_k^s – концентрация компонента A в растущем кристалле.

Аналогичным образом для растворяющейся границы имеем

$$v_k (C_p^s - C_p) = D \left(\frac{dC}{dx} \right)_p = D \left(\frac{dC}{dT} \right)_p G, \quad (1.21)$$

где C_p^s – концентрация компонента A в растворяющемся кристалле.

Если распределение концентрации и температуры в зоне линейно, то уравнения (1.20) и (1.21) можно переписать в виде:

$$v_k = \frac{DG}{C_k^s - C_k} \left(\frac{dC}{dT} \right)_k = \frac{DG}{C_k^s - C_k} \frac{C_p - C_k}{T_p - T_k}, \quad (1.22)$$

$$v_p = \frac{DG}{C_p^s - C_p} \frac{C_p - C_k}{T_p - T_k}. \quad (1.23)$$

В диффузионном режиме ГЖЭ кинетические скачки концентраций на границах расплава ΔC_k и ΔC_p близки к нулю, т. е. величины C_k и C_p совпадают со своими равновесными значениями C_k^0 и C^0 (см. рис. 4,в). В этом случае производная dC/dT не зависит от скорости движения зоны и находится по линии ликвидуса диаграммы состояния системы AB . Следовательно, для диффузионного режима выражения (1.22) и (1.23) являются окончательными.

В кинетическом режиме величины C_k и C_p не равны своим равновесным значениям и зависят от скорости движения соответствующей границы раздела фаз. Зависимости C_k и C_p от

v_k и v_p определяются механизмом атомных процессов на границах зоны. Тиллер [7] рассмотрел три случая: однородное перемещение границы раздела, рост (растворение) кристаллических слоев за счет механизма винтовых дислокаций и кристаллизацию на двумерных зародышах. Каждому из перечисленных механизмов, как известно, соответствует своя функциональная зависимость скорости движения границы раздела фаз от величины переохлаждения. Для однородного, нормального наращивания кристаллизующихся слоев эта зависимость является линейной, т.е. применительно к рассматриваемой задаче можно записать

$$v_k = \mu_k^{(1)} (T_k^0 - T_k) = \mu_k^{(1)} \frac{dT}{dC} (C_k - C_k^0), \quad (1.24)$$

$$v_p = \mu_p^{(1)} \frac{dT}{dC} (C_p^0 - C_p). \quad (1.25)$$

Обычно $1 < \mu^{(1)} < 10^3 \text{ см}/(\text{с} \cdot \text{K})$. Для дислокационного механизма кристаллизации и растворения

$$v_k = \mu_k^{(2)} \frac{dT}{dC} (C_k - C_k^0)^2, \quad (1.26)$$

$$v_p = \mu_p^{(2)} \frac{dT}{dC} (C_p^0 - C_p)^2. \quad (1.27)$$

Обычно $10^{-5} < \mu^{(2)} < 10^{-1} \text{ см}/(\text{с} \cdot \text{K}^2)$, но может достигать и единицы.

Для механизма двумерных зародышей

$$v_k = \mu_k^{(3)} \exp\left(-\frac{\mu_k^{(4)}}{C_k - C_k^0} \frac{dC}{dT}\right), \quad (1.28)$$

$$v_p = \mu_p^{(3)} \exp\left(-\frac{\mu_p^{(4)}}{C_p^0 - C_p} \frac{dC}{dT}\right). \quad (1.29)$$

Обычно $1 < \mu^{(4)} < 10^4 K$ и $10 < \mu^{(3)} < 10^4 \text{ см/с}$.

Из выражений (1.24) и (1.25), (1.26) и (1.27), (1.28) и (1.29) можно найти разность $C_p - C_k$ как функцию скорости движения зоны и равновесных концентраций C_p^0 и C_k^0 .

Для однородного, нормального смещения границ раздела

$$C_p - C_k = \frac{dC}{dT} \left(\frac{v_k}{\mu_k^{(1)}} + \frac{v_p}{\mu_p^{(1)}} \right) + C_p^0 - C_k^0, \quad (1.30)$$

для роста на винтовых дислокациях

$$C_p - C_k = \frac{dC}{dT} \left[\left(\frac{v_k}{\mu_k^{(1)}} \right)^{0,5} + \left(\frac{v_p}{\mu_p^{(1)}} \right)^{0,5} \right] + C_p^0 - C_k^0, \quad (1.31)$$

для механизма двумерных зародышей

$$C_p - C_k = C_p^0 - C_k^0 + \frac{dC}{dT} \left(\frac{\mu_k^{(4)}}{\ln v_k / \mu_k^{(3)}} + \frac{\mu_p^{(4)}}{\ln v_p / \mu_p^{(3)}} \right) \quad (1.32)$$

После подстановки соотношений (1.30), (1.31) и (1.32) в (1.22) и (1.23) получим выражения для скоростей кристаллизации и растворения в процессе ГЖЭ.

При однородном перемещении границы раздела

$$v_k = \frac{Gl}{\frac{l(C_k^s - C_k)}{D} \frac{dT}{dC} + \frac{1}{\mu_k^{(1)}} + \frac{1}{\mu_p^{(1)}} \frac{v_p}{v_k}} \quad (1.33)$$

Для механизма винтовых дислокаций

$$v_k = \frac{Gl}{\frac{l(C_k^s - C_k)}{D} \frac{dT}{dC} + \frac{1}{\sqrt{v_k}} \left(\frac{1}{\sqrt{\mu_k^{(2)}}} + \frac{1}{\sqrt{\mu_p^{(2)}}} \sqrt{\frac{v_p}{v_k}} \right)} \quad (1.34)$$

Для механизма двумерных зародышей

$$v_k = \frac{Gl}{\frac{l(C_k^s - C_k)}{D} \frac{dT}{dC} + \frac{1}{v_k} \left(\frac{\mu_k^{(4)}}{\ln \frac{\mu_k^{(3)}}{v_k}} + \frac{\mu_p^{(4)}}{\ln \frac{\mu_p^{(3)}}{v_p}} \right)}. \quad (1.35)$$

Аналогичным образом можно найти выражения для скорости перемещения растворяющейся границы зоны v_p . Соотношение между v_p и v_k получается непосредственно из уравнений (1.22) и (1.23):

$$\frac{v_p}{v_k} = \frac{C_k^s - C_k}{C_p^s - C_p} = \frac{C_k}{C_p^s - C_p} (k_A - 1), \quad (1.36)$$

где k_A – коэффициент распределения компонента A на границе кристалл-расплав ($k_A > 1$).

Из уравнения (1.36) вытекает, что принципиально возможно любое из неравенств: $v_p > v_k$ или $v_p < v_k$ (рис. 1.7).

Если используют чистые кристаллы ($C_p^s \approx 1$), тонкие зоны из вещества, слабо растворяющегося в кристаллизующихся слоях ($C_k^s \approx 1$), и не (слишком большие градиенты температуры ($G < 100 \text{ град/см}$), то $v_p \approx v_k$. Этот случай встречается при ГЖЭ наиболее часто. В последующих главах, при описании моделей термомиграции будет использоваться $C_p^s = C_k^s = 1$.

Выражение (1.33) совпадает по структуре с уравнением (1.5), полученным при качественном рассмотрении механизма ГЖЭ. Интерпретация уравнения (1.5), изложенная ранее, полностью справедлива и по отношению к выражению (1.33). В выра-

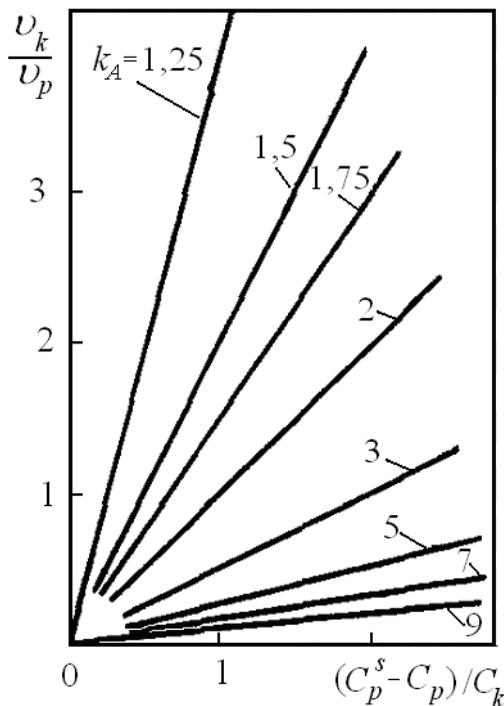


Рис. 1.7. График зависимости отношения скорости перемещения кристаллизующейся и растворяющейся границ зоны от безразмерного концентрационного параметра $(C_p^s - C_p)/C_k$ для нескольких значений коэффициента распределения k_A .

ческого режима ГЖЭ к диффузионному в заданных температурных условиях можно осуществить увеличением толщины зоны. Если $G = \text{const}$, то при $l \rightarrow \infty$ уравнения (1.33) – (1.35) преобразуются к виду

$$v_k = \frac{D}{C_k^s - C_k} \frac{dC}{dT} G. \quad (1.37)$$

В отличие от выражения (1.22) здесь dC/dT равно-

жениях (1.34) и (1.35) аналогичным образом числитель $Gl = \Delta T$ можно рассматривать как движущую силу, а члены в знаменателях – как диффузионное и кинетическое сопротивление этому движению.

Однако скорость кристаллизации для дислокационного и зародышевого механизмов нелинейно зависит от переохлаждения ΔT_k . Поэтому при выборе в качестве движущей силы величины ΔT_k кинетические сопротивления R_k и R_p сами оказываются зависящими от скорости перемещения зоны.

Из выражения (1.33), (1.34) и (1.35) следует, что переход от кинетического

весная величина, которая может быть найдена непосредственно по диаграмме состояния системы AB при температуре термомиграции.

Из уравнений (1.33) – (1.35) легко получить критерии применимости выражения (1.37). Этими критериями являются неравенства:

для нормального роста

$$\frac{l(C_k^s - C_k)}{D} \frac{dT}{dC} \gg \frac{1}{\mu_k^{(1)}} + \frac{1}{\mu_p^{(1)}} \frac{v_p}{v_k}, \quad (1.38)$$

для дислокационного роста

$$l \sqrt{\frac{(C_k^s - C_k)}{D} \frac{dT}{dC}} \gg \left(\frac{1}{\sqrt{\mu_k^{(2)}}} + \frac{1}{\sqrt{\mu_p^{(2)}}} \sqrt{\frac{v_p}{v_k}} \right), \quad (1.39)$$

для механизма двумерных зародышей

$$Gl \gg \frac{\mu_k^{(4)}}{\ln \frac{\mu_k^{(3)}}{v_k}} + \frac{\mu_p^{(4)}}{\ln \frac{\mu_p^{(3)}}{v_p}}. \quad (1.40)$$

В формуле (1.40) величины v_p и v_k задаются выражением (1.37) и аналогичным ему выражением для величины v_p . Неравенства (1.38) – (1.40) существенно упрощаются, если из двух кинетических процессов один является более затрудненным. Например, если более затруднена кристаллизация, то

критерий (1.40) принимает вид

$$\frac{DG}{C_k^s - C_k} \frac{dC}{dT} \square \mu_k^{(3)} \exp\left(-\frac{\mu_k^{(4)}}{Gl}\right). \quad (1.41)$$

При $l \rightarrow 0$ и $G = \text{const}$ из уравнений (1.33) – (1.35) следуют выражения, описывающие ЗПГТ в кинетическом режиме: для нормального роста

$$v_k = Gl \left(\frac{1}{\mu_k^{(1)}} + \frac{1}{\mu_p^{(1)}} \frac{v_p}{v_k} \right)^{-1}, \quad (1.42)$$

для дислокационного механизма

$$v_k = G^2 l^2 \left(\frac{1}{\sqrt{\mu_k^{(2)}}} + \frac{1}{\sqrt{\mu_p^{(2)}}} \sqrt{\frac{v_p}{v_k}} \right)^{-2}, \quad (1.43)$$

для зародышевого механизма

$$v_k = \mu_k^{(3)} \exp\left(-\frac{\mu_k^{(4)}}{Gl}\right). \quad (1.44)$$

Формула (1.44) записана для случая, когда более затруднен механизм кристаллизации. Критерии применимости выражений (1.42) – (1.44) практически совпадают с неравенствами, противоположными неравенствам (1.38) – (1.41).

Проведенный анализ предельных случаев ($l \rightarrow \infty$ и $l \rightarrow 0$) показывает, что графики $v_k(l)$ для всех трех рассмотренных механизмов кристаллизации имеют параллельную оси абсцисс асимптоту и проходят через начало координат (рис. 1.8). Характер и область резкого спада величины v_k при уменьшении толщины зоны зависят от механизма атомно-кинетических процессов на ее границах и от параметров, входящих в уравнения (1.33) – (1.35).

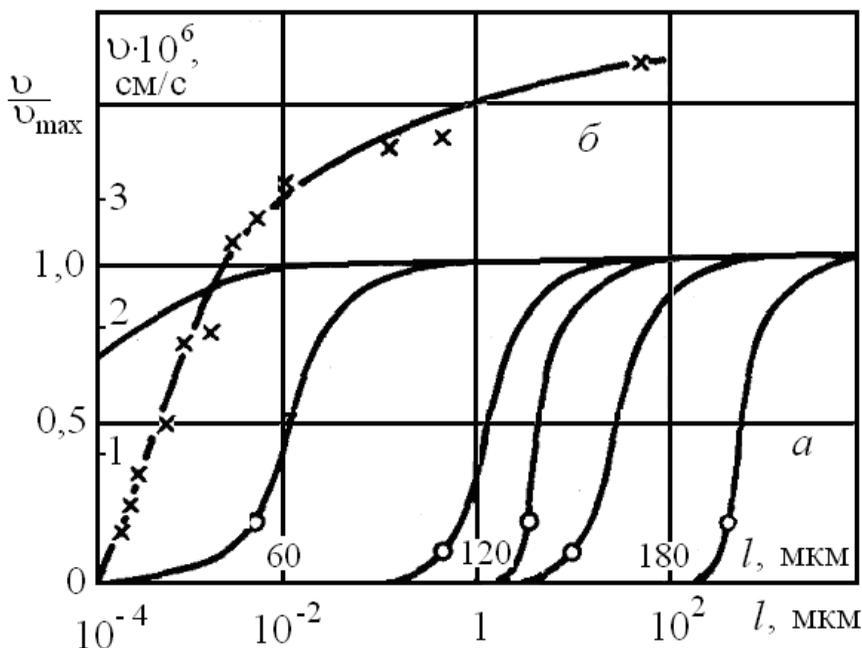


Рис. 1.8. Зависимость скорости движения зоны от ее толщины:

а – для различных механизмов кристаллизации; б – зависимость $v(l)$, построенная с помощью формулы (1.38) в предположении, что $D = 2,5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $\mu_k^{(2)} = 7,7 \cdot 10^{-3}$ см/(с

град²); $\mu_p^{(2)} \gg \mu_k^{(2)}$; $\frac{dC}{dT} = 9,4 \cdot 10^{-4}$ 1/К (масштаб внутри

рамки рисунка); экспериментальные точки относятся к системе Si–Al ($T=1000^\circ\text{C}$, $G = 100$ град/см).

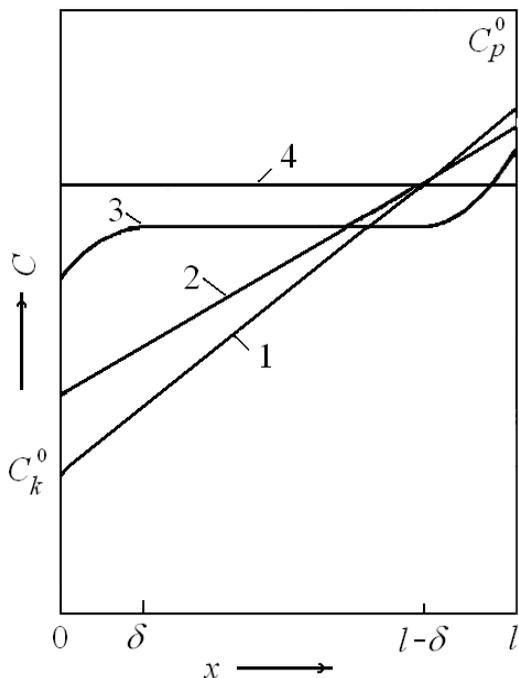


Рис. 1.9. Зависимость концентрации C в зоне от расстояния до фронта кристаллизации x : 1 – при бесконечно большой скорости кинетических процессов на границе раздела фаз и отсутствии перемешивания в расплаве; 2 – при конечной скорости и отсутствии перемешивания; 3 – при конечной скорости и частичном перемешивании; 4 – при конечной скорости и полном перемешивании.

ном перемешивании концентрация во всей зоне должна стать постоянной, что соответствует кинетическому режиму ГЖЭ, когда скорость движения зоны описывается выражениями (1.42) –

На рис. 1.8,а представлены зависимости $v_k(l)$, соответствующие величинам D и dC/dT системы $Si-A1$ при $1000^\circ C$ и различным значениям атомно-кинетических коэффициентов μ .

Сопоставление выражений (1.17) – (1.19) и (1.33) – (1.35) указывает на следующее соотношение между скоростями плоской ($v_{пл}$), цилиндрической ($v_{ц}$) и сферической ($v_{сф}$) зон

при равных толщинах и одинаковом внешнем градиенте температуры G_s :

$$v_{пл} < v_{ц} < v_{сф},$$

если $k_s < k_l$,

$$v_{пл} > v_{ц} > v_{сф},$$

если $k_s > k_l$.

Предыдущее рассмотрение справедливо при отсутствии конвекции в расплаве. При полном же конвективном

(1.44).

Если в слоях толщиной δ , прилегающих к границам раздела фаз, конвективное перемешивание не проявляется, то выравнивание концентрации происходит только в среднем слое расплава толщиной $l \approx 2\delta$ (рис. 1.9). В этом случае в диффузионном члене соотношений (1.33)–(1.35) необходимо заменить l на 2δ . Например, соотношение (1.33) переписывается в следующем виде

$$v_k = \frac{Gl}{\frac{2\delta(C_k^s - C_k)}{D} \frac{dT}{dC} + \frac{1}{\mu_k^{(1)}} + \frac{1}{\mu_p^{(1)}} \frac{v_p}{v_k}}$$

Если $\delta \rightarrow l/2$, то из приведенного соотношения получаем уравнение (1.33), а при $\delta \rightarrow 0$ приходим к равенству (1.42). Из этого же выражения следует, что конвективное перемешивание приводит к возрастанию скорости перемещения зоны. Это справедливо, только если расплав обладает высокой теплопроводностью и частичное перемешивание жидкой фазы не снижает существенно скачок температуры в зоне ($\Delta T = Gl$).

ГЛАВА 2. ОДНОМЕРНЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ГРАДИЕНТНОМ ПОЛЕ

Базовая математическая модель термомиграции жидких включений в объеме кристалла, предложенная Тиллером [6] и ставшая уже классической, является одномерной. Эта модель строится при неявном использовании следующих допущений [3,6]: 1) зона является плоской и двухкомпонентной, 2) влияние движения межфазной границы на распределение концентрации и температуры в объеме композиции кристалл-зона несущественно, 3) диффузия в твердую фазу отсутствует, 4) диффузионный теплоперенос и термодиффузия, а также конвекция в расплаве зоны отсутствуют, 5) тепловые эффекты на межфазных границах не изменяют градиента температуры в объеме зоны, 6) механизм кинетических процессов на растворяющейся и кристаллизующейся границах зоны одинаков, 7) удельные объемы кристалла и расплава одинаковы, 8) средняя температура зоны при термомиграции остается постоянной, 9) пороговые эффекты отсутствуют

(движение зоны происходит при любых сколь угодно малых градиентах температуры).

Некоторые из отмеченных допущений можно учесть в рамках теории Тиллера. Например, можно не использовать предположение об одинаковости кинетических процессов на межфазных границах. В результате, для скорости миграции зоны будет получено выражение, значительно более громоздкое, чем соответствующая формула теории Тиллера. При этом принципиально новых результатов о кинетике термомиграции получено не будет. В рамках теории Тиллера можно частично учесть наличие конвекции в расплаве [3, 7]. Более полный и строгий учет влияния конвекции в рамках теории Тиллера невозможен. То же можно сказать и относительно большого числа других допущений. Частично некоторые допущения можно учесть в рамках теории Тиллера после ее доработки. Если не ориентироваться на получение результата в аналитическом виде, то можно попытаться построить численную модель термомиграции, для которой одно из перечисленных выше предположений, или несколько из них, не являются обязательными. При построении такой модели также необходимо использовать соответствующие упрощающие предположения. Здесь и в дальнейшем при построении двухмерных моделей мы будем действовать следующим образом: сначала будет строиться простейшая, базовая численная модель, основанная на допущениях теории Тиллера, а затем построенную модель будем модифицировать путем включения в нее дополнительных факторов, учитываемых моделью.

Рассмотрим сначала построение одномерной модели термомиграции, учитывающей влияние температурных колебаний в объеме зоны на кинетику процесса. Для определенности будем считать, что кристалл – кремний, а основной компонент зоны – алюминий. Такой выбор оправдан тем, что термомиграция в системе $Si-Al$ является наиболее типичной и практически значимой.

2.1. Стационарность процесса и построение одномерной модели движения жидкой зоны

В большинстве случаев практическая реализация разнообразных ростовых процессов, в том числе процессов, родственных термомиграции, осуществляется в стационарных температурных условиях [3,6,8]. Эти стационарные условия обеспечиваются целенаправленно, либо предполагаются таковыми. Однако полностью исключить нестационарные процессы при термомиграции

невозможно, так как, например, невозможно полностью исключить температурные флуктуации в ростовой зоне с амплитудой порядка 0,1 К, которые значительно превосходят типичные значения переохлаждения (перегрева) на межфазной границе ростовой ячейки. Актуальность анализа влияния нестационарных температурных условий на процесс термомиграции очевидна и неоднократно отмечалась в литературе [4,8-11]. Она обусловлена как прикладными возможностями использования нестационарных температурных условий на процесс термомиграции, например, для активации кинетики [11], для управления легированием перекристаллизованных слоев [12], анализа атомно-кинетических процессов на межфазных границах [10], для повышения стабильности процесса [13], так и необходимостью учета нестационарных факторов на перекристаллизацию в стационарном температурном поле.

На практике полностью исключить температурные флуктуации в зоне не представляется возможным, поэтому возникает вопрос о корректности применения теории стационарной термомиграции к реальным условиям процесса. Прежде чем переходить к описанию численных моделей процесса термомиграции в переменном тепловом поле рассмотрим сначала эти условия [8].

Отметим, что условием корректного применения теории Тиллера не следует считать требование того, чтобы амплитуда температурных колебаний T_A была меньше перепада температуры Gl на толщине l жидкой фазы (G – градиент температуры в расплаве зоны)[3]. Это условие является излишне жестким и практически никогда не выполняется. Конечно, если $Gl \ll T_A$, то влиянием температурных колебаний на кинетику процесса можно пренебречь и считать движение зоны стационарным. Но даже если $Gl > T_A$, то при достаточно низких частотах колебаний температуры кинетика процесса не будет заметно отличаться от кинетики стационарного режима.

В переменном тепловом поле скорость движения границ зоны совершает колебания. Пусть амплитуда этих колебаний U_A , а частота колебаний ω . Если U_A много меньше средней скорости термомиграции, т.е. если выполняется условие

$$v_A \ll v, \quad (2.1)$$

то влиянием таких слабых колебаний скорости на кинетику процесса можно пренебречь и считать движение зоны стационарным. Поэтому соотношение (2.1) можно рассматривать как условие стационарности термомиграции. Получим это условие в виде, удобном для анализа.

Направим ось x перпендикулярно к межфазной границе вглубь зоны, совместив начало координат с границей кристаллизации. Концентрация основного компонента зоны (вещества кристалла) в расплаве $C(x,t)$ удовлетворяет уравнению диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

с граничными условиями

$$\frac{D}{1-C} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0,l} = v_{k,p}(t), \quad (2.3)$$

где D – коэффициент диффузии основного компонента в растворе-расплаве зоны, $v_{k,p}$ – скорость перемещения границ кристаллизации и растворения зоны соответственно. Здесь и далее индексы k и p относятся соответственно к границам кристаллизации и растворения, координаты которых $x_k = 0$, $x_p = l$. Концентрация компонента в твердой фазе полагается равной единице.

Колебания температуры расплава зоны вызывают периодические изменения скоростей перемещения межфазных границ зоны. Предположим, что колебания скоростей межфазных границ происходят в противофазе с одинаковыми амплитудами:

$$v_{k,p}(t) = v \pm v_A e^{i\omega t}, \quad (2.4)$$

где v – средняя скорость термомиграции.

Решение уравнения диффузии (2.2) с граничными условиями (2.3), (2.4) можно искать в виде

$$C(0, t) = C_0 + C_A e^{i(\omega t + \varphi)},$$

где C_A – амплитуда концентрации у межфазной границы, φ – сдвиг по фазе между колебаниями концентрации границы зоны и ее скоростью.

В результате найдем, что амплитуда C_A и амплитуда скорости v_A связаны между собой соотношением

$$v_A = \frac{2\sqrt{D\omega}}{1-C} \left| th \frac{1+i}{2} \sqrt{\frac{\omega}{2D}} l \right| C_A. \quad (2.5)$$

С учетом соотношения (2.5) условие стационарности термомиграции (2.1) принимает вид

$$\frac{2\sqrt{D\omega}}{1-C} \left| th \frac{1+i}{2} \sqrt{\frac{\omega}{2D}} l \right| \Delta C \ll v. \quad (2.6)$$

Используя выражение (2.6), получим соотношения, которые могут быть использованы для проверки стационарности термомиграции при различных условиях процесса.

На практике средняя скорость зоны v не сильно отличается от скорости диффузионного режима, так как обычно реализуется диффузионный или смешанный режимы ГЖЭ[2,3]. Поэтому в выражении (2.6) среднюю скорость v можно заменить на скорость диффузионного режима

$$v_D = \frac{DG}{1-C} \frac{dC}{dT}. \quad (2.7)$$

Здесь dC/dT – наклон линии ликвидуса. Кроме того, для любых частот амплитуда колебаний концентрации на границах зоны удовлетворяет соотношению

$$C_A < \frac{dC}{dT} T_A.$$

Учитывая последнее выражение, условие (2.6) может быть заменено более жестким требованием

$$2 \sqrt{\frac{\omega}{D}} \frac{T_A}{G} \left| \operatorname{th} \left(\frac{1+i}{2} \sqrt{\frac{\omega}{2D}} l \right) \right| \ll 1. \quad (2.8)$$

Если частота колебаний температуры настолько мала, что

$$\omega \ll \frac{2D}{l^2}, \quad (2.9)$$

то условие стационарности термомиграции принимает вид

$$\omega T_A \ll \frac{DG}{l}. \quad (2.10)$$

Если колебания температуры происходят с большой частотой и соотношение (2.9) не выполняется, то, заменяя в (2.8) гиперболический тангенс на единицу, получим условие стационарности в виде

$$2\sqrt{\frac{\omega}{D} \frac{T_A}{G}} \ll 1. \quad (2.11)$$

Более точный анализ условия стационарности требует учета влияния межфазных процессов на границах зоны. Однако можно ожидать, что это не приведет к значительному изменению количественных оценок условий стационарности термомиграции.

Для типичных при термомиграции алюминиевых включений в кремнии значениях параметров условие (2.9) выполняется для частот $\nu \ll 1 \text{ Гц}$. В этом случае из выражения (2.10) следует, что, например, при $\nu \ll 0,1 \text{ Гц}$ условие стационарности выполняется, если амплитуда температурных колебаний $T_A \ll 40 \text{ К}$.

Очевидно, что на практике обеспечить выполнение этого требования не представляет сложности. Так как с ростом частоты амплитуда температурных колебаний обычно убывает, например, вследствие тепловой инерции нагревательной системы [9], то обеспечение стационарности термомиграции при относительно больших частотах также не представляет больших трудностей. С другой стороны, из соотношений (2.10) и (2.11) следует, что условия стационарности, если не принять специальных мер, легко могут нарушаться или, напротив, создаваться для целенаправленного применения на практике особенностей термомиграции в переменном температурном поле.

Таким образом, условия стационарности термомиграции жидкого включения в объеме кристалла могут не выполняться, поэтому представляет интерес исследовать влияние переменного температурного поля на кинетику процесса ГЖЭ. Построим одномерную численную модель, описывающую миграцию в кристалле плоской двухкомпонентной зоны раствора - расплава при наличии в объеме зоны и на ее границах температурных колебаний. Предполагается, что все условия теории Тиллера, за исключением стационарности температуры, выполняются. На самом деле колебания температуры на межфазных границах могут вызвать значительные колебания скоростей растворения и кристаллизации границ зоны, что потребует учета влияния движения межфазных границ и тепловых эффектов (выделение и поглощение теплоты плавления и кристаллизации) на границах зоны. Однако на пер-

вых этапах построения модели эти эффекты можно не учитывать.

Для средней скорости термомиграции U при типичных значениях ее параметров выполняется условие

$$\frac{\nu l}{D} \ll 1. \quad (2.12)$$

Будем рассматривать миграцию зоны в системе координат, движущейся со скоростью U . Начало координат совместим со средним положением границы кристаллизации. Вследствие колебаний скорости положение кристаллизующейся границы колеблется около начала координат. Соответственно, положение растворяющейся границы зоны испытывает колебания около точки с координатой l . Пусть максимальная скорость межфазных границ зоны равна U_{\max} . Если выполняется условие

$$\nu_{\max} \Pi \ll l,$$

где Π – период температурных колебаний, то можно считать, что толщина зоны в переменном тепловом поле практически не меняется. Для численного решения поставленной задачи зона разбивается на небольшие участки с шагом h , причем от величины h зависит точность решения. Если при данном значении шага h , т.е. при данной точности вычислений выполняется условие

$$\nu_{\max} \Pi \ll h, \quad (2.13)$$

то влияние движения межфазных границ можно не учитывать.

Чем выше точность вычислений, тем более жестким является условие (2.13). Напротив, если требования к точности вычислений не очень высоки, то условие (2.13) будет выполняться и влияние движения межфазных границ можно не учитывать.

Предположим, что условие (2.13) выполнено. В дальнейшем будет рассмотрен также случай невыполнения этого условия. Тепловыделением на межфазных границах зоны можно пренебречь, если справедливо соотношение

$$k_l G \gg \chi \nu_{\max},$$

(2.14)

где k_l – коэффициент теплопроводности раствора-расплава зоны, χ – удельная теплота плавления кристалла в расплаве зоны. Подставив в (2.14) типичные значения параметров термомиграции в кристалле кремния алюминиевых включений, получим, что это условие выполняется, если максимальная скорость кристаллизации (растворения) $v_{\max} \leq 10^4$ мкм/с. Разумеется, это условие практически во всех мыслимых ситуациях выполняется, поэтому влияние выделения теплоты плавления (кристаллизации) на скорость миграции зоны можно не учитывать.

При сделанных допущениях концентрация вещества кристалла (кремния) в зоне будет описываться уравнением (2.2) с граничными условиями (2.3).

Скорости движения межфазных границ v_k и v_p зависят от разности между фактическим и равновесным значениями концентрации у соответствующей границы зоны, т.е. от величины пересыщения ΔC_k на кристаллизующейся границе зоны и, соответственно, недосыщения ΔC_p на растворяющейся границе.

Конкретный вид зависимости v_k и v_p от пересыщения (недосыщения) определяется механизмом межфазных процессов на границах зоны. Этот механизм может быть линейным или нелинейным. Линейным является нормальный механизм кристаллизации и растворения [2, 38 – 40]. Для этого механизма связь между скоростью кристаллизации (растворения) и пересыщением (недосыщением) определяется соотношением

$$v_{k,p} = \mu_{k,p}^{(1)} \Delta C_{k,p} \frac{dT}{dC}, \quad (2.15)$$

где $\mu_{k,p}^{(1)}$ – атомно-кинетические коэффициенты для нормального механизма кристаллизации (растворения); dT/dC – обрат-

ный наклон линии ликвидуса для рассматриваемой системы кристалл-расплав.

К нелинейным механизмам межфазных процессов следует в первую очередь отнести дислокационный механизм и механизм двумерных зародышей. Зависимость между скоростью кристаллизации (растворения) и пересыщением (недосыщением) на межфазной границе для дислокационного механизма имеет вид

$$v_{k,p} = \pm \mu_{k,p}^{(2)} (\Delta C_{k,p})^2 \left(\frac{dT}{dC} \right)^2, \quad (2.16)$$

а для механизма двумерных зародышей

$$v_{k,p} = \pm \mu_{k,p}^{(3)} \exp \left(- \mu_{k,p}^{(4)} / \left(\Delta C_{k,p} \frac{dT}{dC} \right) \right). \quad (2.17)$$

Здесь $\mu_{k,p}^{(2)}$ – атомно-кинетические коэффициенты для дислокационного, $\mu_{k,p}^{(3)}$, $\mu_{k,p}^{(4)}$ – эти же коэффициенты для зародышевого механизмов кристаллизации и растворения. Выбор индекса k или p у атомно-кинетических коэффициентов и знака «плюс» или «минус» в формулах (2.15) – (2.17) определяется знаком пересыщения (недосыщения) ΔC . Положительному значению ΔC соответствует индекс k и знак «плюс», отрицательному – индекс p и знак «минус».

Для нахождения средней скорости термомиграции, ее зависимости от толщины зоны и других характеристик процесса термомиграции необходимо решить уравнение диффузии (2.2) с граничными условиями (2.3), учитывая соотношения (2.15) – (2.17). Так как равновесная концентрация зависит от температуры в данной точке зоны, то для решения задачи (2.2) – (2.3) необходимо знать температуру на межфазных границах зоны в любой момент времени. В общем случае для этого необходимо совместно с

задачей (2.2) – (2.3) решить соответствующую тепловую задачу. Так как коэффициент температуропроводности раствора-расплава зоны значительно превышает коэффициент диффузии, то при выполнении соотношения (2.12) будет выполняться и соответствующее соотношение для уравнения теплопроводности. Если, кроме того, выполняется условие (2.14), то выделение тепла кристаллизации и растворения на межфазных границах зоны несущественно. В этом случае тепловая и концентрационная задача разделяются и их можно решать независимо. Сначала при данном расположении зоны в композиции, решая уравнение теплопроводности, находят температуру на границах зоны, после чего решается задача (2.2) – (2.3). В случае термомиграции плоской зоны в заданном переменном температурном поле температуру кристаллизующейся и соответственно растворяющейся границ зоны можно задать по формуле

$$T_{k,p}(t) = T_{k,p}^0 + T_{Ak,p} \sin(\omega t + \varphi_{k,p}^*),$$

где $T_{k,p}^0$ – средняя температура, $T_{Ak,p}$, $\varphi_{k,p}^*$ – соответственно амплитуды температуры и начальные фазы переменного теплового поля на границах кристаллизации и растворения, ω – циклическая частота температурных колебаний на межфазных границах зоны. Если амплитуды температурных колебаний не очень велики, то зависимости равновесной концентрации от температуры в окрестностях точек $T_{k,p}^0$ можно считать линейными. В этом случае зависимость пересыщения (недосыщения) на границах зоны будет определяться выражением

$$\Delta C_{k,p}(t) = \Delta C_{k,p}^0 \pm T_{Ak,p} \frac{dC}{dT} \sin(\omega t + \varphi_{k,p}^*), \quad (2.18)$$

где $\Delta C_{k,p}^0$ – значения пересыщения и недосыщения, соответствующие средней температуре кристаллизации и растворения; знак «плюс» относится к кристаллизующейся, а «минус» – к растворяющейся границам зоны.

Рассмотренная задача решается аналитически только для некоторых предельных случаев: для бесконечно больших частот [14,15], для миграции зоны без учета влияния межфазных ограничений и движения межфазных границ [9], для некоторых других случаев. В более общем виде задача может решаться только численно.

Одним из универсальных методов численного решения подобных задач является метод конечных разностей (МКР) [5, 16-18].

Введем прямоугольную разностную сетку с равномерными шагами по координате h и времени τ . Шаг по времени должен быть намного меньше периода температурных колебаний, т.е. должно выполняться соотношение

$$\tau \ll T. \quad (2.19)$$

Величина шагов по координате и времени определяется желаемой точностью вычислений.

Так как граничные условия в общем случае являются нелинейными, то для успешного решения задачи необходимо сначала произвести их линеаризацию. Возможны различные способы линеаризации. Наиболее простой и эффективный способ заключается в том, чтобы на каждом временном уровне t_j , где j – номер уровня, использовать скорости $v_{k,p}$, вычисленные на предыдущем временном шаге. Для того чтобы возникающая при этом ошибка не была значительной, а решение задачи было устойчивым, необходимо выполнение условия

$$|\delta v_{k,p}| \ll |v_{k,p}|, \quad (2.20)$$

где $\delta v_{k,p}$ – изменение скорости за один шаг по времени:

$$\delta v_{k,p}(t_j) = v_{k,p}(t_j) - v_{k,p}(t_j - \tau).$$

В дальнейшем, если в этом не будет необходимости, для упрощения записи получаемых выражений будем опускать индексы k и p .

Получим условие устойчивости (2.20) в удобном для анализа виде. Обозначим величину пересыщения (недосыщения) ΔC у межфазной границы через θ , т.е. $\Delta C = \theta$. Тогда изменение скорости δv за один шаг по времени можно представить в виде

$$\delta v \approx \frac{dv}{d\theta} \frac{d\theta}{dt} \tau.$$

Если пресыщение (недосыщение) меняется со временем в соответствии с формулой (2.18), то амплитудное значение $\frac{d\theta}{dt}$ равно

$$T_A \frac{dC}{dt} \omega = T_A \frac{dC}{dt} 2\pi\nu.$$

Так как частота колебаний ν связана с периодом колебаний температуры Π соотношением $\nu = 1/\Pi$, то для изменения скорости за один шаг по времени δv можно использовать оценку

$$\delta v \approx 2\pi \frac{dv}{d\theta} \frac{dC}{dT} T_A \frac{\tau}{\Pi}.$$

Тогда условие устойчивости численного решения рассматриваемой задачи (2.20) с учетом последнего соотношения принимает вид

$$2\pi \frac{dv}{d\theta} \frac{dC}{dT} T_A \frac{\tau}{\Pi} \ll \nu. \quad (2.21)$$

В случае дислокационного механизма межфазных процессов скорость термомиграции включения описывается соотношением (2.16). Найдем

$$\frac{d\nu}{d\theta} = 2\mu^2 \Delta C \left(\frac{d\Gamma}{dC} \right)^2 = 2 \frac{\nu}{\theta}.$$

Теперь соотношение (2.21) преобразуется к виду

$$4\pi \frac{1}{\theta} \frac{dC}{dT} T_A \frac{\tau}{\Pi} \ll 1. \quad (2.22)$$

Для зон движущихся в кинетическом или смешанном режиме можно использовать оценку

$$\theta \approx \frac{1}{2} Gl \frac{dC}{dT}. \quad (2.23)$$

Подставляя соотношение (2.23) в условие (2.22), получим

$$\tau \ll \frac{Gl}{8\pi T_A} \Pi. \quad (2.24)$$

Для зародышевого механизма аналогичным образом найдем, что условие устойчивости (2.20) принимает вид

$$\tau \ll \frac{(Gl)^2}{8\pi\mu^{(4)} T_A} \Pi. \quad (2.25)$$

Так как обычно $\mu^{(4)} > Gl$, то отсюда следует, что зародышевый механизм накладывает значительно более жесткие ограничения на шаг по времени τ , чем дислокационный механизм кристаллизации и растворения.

Как отмечалось выше, линейризацию граничных условий можно производить различными способами. В отличие от рассмотренного способа в качестве граничных условий можно использовать значения концентраций, вычисленных по известным

значениям скоростей границ зоны, найденных на предыдущем временном шаге. Для этого кинетические соотношения (2.16) – (2.17) необходимо обратить, выразив пересыщение (недосыщение) через скорость кристаллизации (растворения)

$$\Delta C_{k,p} = \Delta C_{k,p}(v_{k,p}). \quad (2.26)$$

Следует отметить, что для корректного использования соотношения (2.26) в качестве граничного условия в него необходимо подставлять скорости, вычисленные с помощью формулы (2.3). В противном случае соотношения (2.16) – (2.17) и (2.26) дают кольцевую связь между величинами $\Delta C_{k,p}$ и $v_{k,p}$, что делает невозможным численное решение задачи.

На временном уровне t_j в правую часть граничного условия (2.26) подставляем скорость

$$v_{k,p}(t_{j-1}) = \frac{D}{1-C} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=x_{k,p}} \approx v_{k,p}(t_j) - \frac{D}{1-C} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \Big|_{x=x_{k,p}} \tau$$

Очевидно, что возникающая при этом погрешность будет минимальной, если выполнится соотношение

$$\delta v_{k,p} = \left| v_{k,p}(t_{j-1}) - v_{k,p}(t_j) \right| \approx \frac{D}{1-C} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \Big|_{x=x_{k,p}} \tau \ll v \quad (2.27)$$

Одновременно с колебаниями температуры в зоне происходят колебания градиента температуры. Если амплитуда колебаний градиента температуры равна G_A , то для градиента концентрации можно использовать оценку

Материаловедение

$$\frac{\partial C}{\partial x} \approx G_A \frac{dC}{dT} \sin \omega t$$

Продифференцировав по времени последнее соотношение, найдем его амплитудное значение

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \approx G_A \omega \frac{dC}{dT}. \quad (2.28)$$

Подставляя соотношение (2.28) в формулу (2.27), определим условие корректности рассматриваемого способа линеаризации граничных условий

$$\delta v \approx \frac{D}{1-C} G_A \omega \frac{dC}{dT} \tau \ll v.$$

Используя выражение для скорости термомиграции в диффузионном режиме v_D (см. формулу (2.7)), последнее соотношение можно преобразовать к виду

$$2\pi \frac{G_A}{G} \frac{\tau}{\Pi} v_D \ll v. \quad (2.29)$$

Здесь учтено, что $\omega = 2\pi v = 2\pi / \Pi$. Амплитуду колебаний градиента температуры в зоне можно приближенно оценить по формуле

$$G_A \approx \frac{2T_A}{l}.$$

С учетом этого условие корректности линеаризации при выполнении соотношения (2.29) примет вид

$$\tau \approx \frac{1}{4\pi} \frac{Gl}{T_A} \frac{\nu}{\nu_D} \Pi. \quad (2.30)$$

Из сравнения соотношений (2.30) с (2.24) и (2.25) следует, что условие (2.30) является более жестким. Таким образом, первый из рассмотренных способов линеаризации граничных условий является более предпочтительным. Численный эксперимент подтверждает этот вывод.

Следует еще раз отметить, что возможны также и другие способы линеаризации граничных условий, отличные от рассмотренных ранее. Однако не для каждого из этих способов возможно проведение строгого теоретического анализа устойчивости решаемой задачи. С другой стороны, при проведенном ранее анализе устойчивости использовались оценки параметров, усиливающие условие устойчивости. Поэтому полученные формулы, например (2.24), (2.30), не дают точного представления об условиях устойчивости, и использовать результаты анализа устойчивости для сравнения эффективности различных разностных схем не всегда будет корректным. Окончательный вывод может быть сделан только после всесторонних численных экспериментов.

2.2. Компьютерные вычисления

Пусть плоская зона толщиной l движется в температурном поле при наличии колебаний температуры с амплитудой T_A и циклической частотой ω . Для простоты считаем, что амплитуды и фазы колебаний температуры на кристаллизующейся и растворяющейся границах зоны одинаковы. Как отмечалось выше, для реальных задач эти параметры находят в процессе решения соответствующей тепловой задачи, в которой учитываются особенности нагревательного устройства, режим подвода теплоты и т.д. Так как учет этих особенностей не изменяет принципа построения численной модели, то их сейчас рассматривать не будем. Предположим также, что процессы растворения и кристаллизации на границах зоны происходят по нелинейному, дислокационному механизму с известными атомно-кинетическими коэффициентами

$\mu_{k,p}^{(2)}$. Пусть, кроме условия (2.12), выполняется также условие (2.13). Последнее из этих условий следует проверять в процессе численного решения. Если условие (2.13) окажется невыполнен-

ным, то алгоритм численного решения необходимо изменять, о чем будет изложено ниже.

Построим разностную сетку, как это описано в п. 2.3, с равномерным шагом по координате h и времени τ . Линеаризацию граничных условий будем производить по первому из описанных в п. 2.3 способов. Поэтому для шага по времени τ будет требоваться одновременное выполнение условий (2.19) и (2.24). С помощью численной модели необходимо найти значения концентрации C_i^j во всех узлах зоны (с номером i) для произвольного временного уровня ($t_j = j\tau$). Значения C_i^0 определяются по начальному распределению концентрации вещества кристалла в зоне. Для времени $t = 0$ значение $C_i^0 = C(ih, 0)$. Обычно выбор начального распределения концентрации не принципиален. Это связано с тем, что наибольший интерес при моделировании термомиграции представляет режим установившегося движения зоны. Этот режим, как показывают численные эксперименты, устанавливается в течение времени, за которое зона проходит расстояние порядка своей толщины, независимо от характера начального распределения концентрации в зоне. Поэтому выбор начального распределения концентрации при численном моделировании термомиграции производится из удобства решения. Проще всего задать начальную концентрацию в зоне, равной равновесной концентрации, соответствующей средней температуре зоны. Можно также положить начальное распределение концентрации равным распределению концентрации в зоне при ее миграции в стационарном температурном поле при отсутствии колебаний температуры. В этом случае можно было бы ожидать, что выход на стационарный режим должен произойти за меньшее число шагов по времени и, следовательно, потребует меньше затрат машинного времени. Однако вычислительная практика показывает, что возникающий вследствие такого выбора начального распределения выигрыш во времени не столь значителен и часто его можно не брать в расчет. Следует заметить, что при выборе начального распределения концентрации следует проявлять определенную осторожность. Практика показывает, что если начальное распределение концентрации сильно отличается от распределения в установившемся режиме, то может проявиться (особенно при больших амплитудах и частотах температурных колебаний) неустойчивость численного решения, устранить кото-

рую путем изменения шагов по координате и времени не всегда удается.

Пусть концентрация C_0 вещества кристалла в зоне в начальный момент времени равна равновесной концентрации, соответствующей средней температуре зоны. Это означает, что значения сеточной функции C_i^0 на нулевом временном уровне известны. Изменим смысл величин C_i^j , считая, что C_i^j определяет теперь отклонение концентрации в узле i на j -м временном уровне от ее среднего значения в зоне C_0 . Это позволит сделать некоторые из последующих уравнений более компактными.

Метод конечных разностей позволяет построить систему линейных алгебраических уравнений, с помощью которых, зная значения сеточной функции C_i^{j-1} на некотором произвольном временном уровне $j-1$, найти неизвестные значения сеточной функции на следующем временном уровне j . Для построения такой системы уравнений (разностной схемы МКР) необходимо для каждого узла зоны аппроксимировать уравнение диффузии (2.2) (для внутренних узлов зоны) и граничные условия (2.3) (для граничных узлов) соответствующими разностными уравнениями. Такая аппроксимация может производиться различными способами, в соответствие с этим может быть создано множество разностных схем, обладающих различными свойствами устойчивости и точности решения. Остановимся на неявной разностной схеме [5,16,19], позволяющей получать приближенное решение при любом шаге по времени. Необходимо также учитывать требования (2.19) и (2.24). Ограничения, накладываемые на шаг по времени этими соотношениями, при больших амплитудах и частотах температурных колебаний могут оказаться сопоставимыми с соответствующими ограничениями для явной разностной схемы. В этом случае явная разностная схема может оказаться более предпочтительной.

Узел, совмещенный с границей кристаллизации, имеет номер $i = 1$, а узел, совмещенный с растворяющейся границей – номер $i = n$, где n – есть полное число узлов, размещенных в зоне. Для узла $i = 1$ аппроксимируем граничное условие (2.3) разностным уравнением

$$\frac{D}{1 - C_0} \frac{C_2^j - C_1^j}{h} = v_k. \quad (2.31)$$

Здесь проведена замена концентрации C_i^j в знаменателе на среднюю концентрацию C_0 . Отклонения концентрации в зоне от ее среднего значения настолько мало отличаются от единицы, что такая замена не вызовет появления заметной ошибки. Действительно, амплитуда отклонения концентрации от его среднего значения ΔC_A ограничена условием

$$\Delta C_A \leq T_A \frac{dC}{dT}.$$

Так как наклон линии ликвидуса близок к 10^{-3} K^{-1} , то отсюда следует, что условие $|\Delta C_A| \ll 1$ будет выполняться для температурных колебаний с амплитудой, меньшей 100 К. Очевидно, что это справедливо для подавляющего числа практически значимых процессов нестационарной термомиграции.

Скорость v_k в правой части уравнения (2.31) вычисляется по известным значениям концентрации C_i^{j-1} на предыдущем временном уровне с номером $j-1$. Для рассматриваемого дислокационного механизма процессов кристаллизации необходимо воспользоваться соотношением (2.16), которое для кристаллизующейся границы принимает вид

$$v_k = \pm \mu_{k,p} \left(C_1^{j-1} - \frac{1}{2} Gl \frac{dC}{dT} - T_A \frac{dC}{dT} \sin(\omega(j-1)\tau) \right)^2 \left(\frac{dT}{dC} \right)^2. \quad (2.32)$$

Здесь использованы равенства амплитуд и начальных фаз колебаний температуры для кристаллизующейся и растворяющейся границ зоны. Знак «плюс» или «минус» в (2.32) и, соответ-

ственно индексы k или p у атомно-кинетических коэффициентов μ , берутся в соответствии со знаком выражения в скобках в правой части формулы (2.32).

Для всех внутренних узлов уравнение диффузии (2.2) по неявной разностной схеме аппроксимируем разностными уравнениями

$$\frac{C_i^j - C_i^{j-1}}{\delta t} = \frac{D}{h^2} (C_{i-1}^j - 2C_i^j + C_{i+1}^j), \quad 2 \leq i \leq n-1. \quad (2.33)$$

Для узла $i = n$ (границы растворения) аппроксимируем граничное условие (2.3) разностным уравнением

$$\frac{D}{1 - C_0} \frac{C_n^j - C_{n-1}^j}{h} = v_p. \quad (2.34)$$

В правой части уравнения (2.34) скорость v_p , как и в случае границы кристаллизации, вычисляется по известным значениям концентрации C_i^{j-1} на предыдущем временном уровне с номером $j-1$. Для процесса растворения соотношение (2.16) принимает вид

$$v_p = \pm \mu_{p,k} \left(\frac{1}{2} Gl \frac{dC}{dT} + T_A \frac{dC}{dT} \sin(\omega(j-1)\tau) - C_n^{j-1} \right)^2 \left(\frac{dT}{dC} \right)^2. \quad (2.35)$$

Знак и индекс у коэффициента μ в (2.35) выбирается по тем же правилам, что и для формулы (2.32).

Соотношения (2.31)–(2.35) образуют систему n линейных уравнений относительно неизвестных величин C_i^j . Матрица этой

системы является трехдиагональной, поэтому для решения системы можно использовать метод прогонки [52 – 55].

Описанный алгоритм численного решения задачи термомиграции плоской зоны может быть легко скорректирован для его использования при других условиях процесса. Например, если механизм межфазных процессов является нормальным или зародышевым, то вместо соотношения (2.16) для получения уравнений (2.32) и (2.35) необходимо использовать формулу (2.15) или (2.17). Можно учесть также различие амплитуд и фаз колебаний температуры на границах зоны. Это приведет только к необходимости изменения соотношений (2.32) и (2.35), с помощью которых вычисляются скорости межфазных процессов.

Для того чтобы провести проверку адекватности разработанной численной модели, необходимо тщательно ее тестировать, сравнивая результаты модели, например, с точным аналитическим решением задачи. В общем случае такое решение получить не удастся. Однако, в случае предельно больших частот аналитическое решение задачи возможно. При этом, как будет показано ниже, некоторые качественные особенности влияния нестационарных температурных условий на кинетику термомиграции, полученные для этих случаев, выполняются и для реальных условий процесса [15].

Пусть частота температурных колебаний в жидкой зоне настолько велика, что амплитуда колебания концентрации основного компонента зоны C_A у ее границы мала по сравнению со средним пересыщением (недосыщением) ΔC , т.е.

$$C_A \ll \Delta C. \quad (2.36)$$

Используя соотношение (2.5), условие (2.36) может быть записано в виде

$$\frac{1-C}{2\sqrt{D\omega}} \left| \operatorname{cth} \left\{ \frac{1+i}{2} \sqrt{\frac{\omega}{2D}} l \right\} \right| \nu_A \ll \Delta C.$$

При больших частотах

$$\omega \approx \frac{4D}{l^2},$$

для жидких включений, движущихся в кинетическом режиме, когда

$$\Delta C = \frac{1}{2} Gl \frac{dC}{dT},$$

оно равнозначно неравенству

$$\frac{dT}{dC} \frac{1-C}{\sqrt{D\omega}} v_A \approx Gl. \quad (2.37)$$

Значение амплитуды скорости v_A в выражении (2.37) зависит от амплитуды колебаний температуры T_A в зоне, причем характер зависимости $v_A(T_A)$, как уже отмечалось выше, определяется механизмом процессов кристаллизации и растворения на границах зоны. Для заданного значения амплитуды колебаний температуры условие (2.37) будет выполняться при достаточно больших частотах. В дальнейшем будем предполагать, что условие (2.37), а, следовательно, и условие (2.36), выполняются.

Рассмотрим кинетику движения плоскопараллельной жидкой зоны при периодических скачкообразных изменениях температуры с амплитудой T_A . Тогда половину периода переохлаждение у кристаллизующейся границы равно $(\delta T_k + T_A)$, где δT_k – среднее переохлаждение у границы. Скорость движения границы зоны в это время равно $v_k(\delta T_k + T_A)$, где зависимость функции v_k от ее аргументов определяется механизмом межфазных процессов у кристаллизующейся границы. В следующую половину периода переохлаждение у кристаллизующейся границы равно $\delta T_k - T_A$, а скорость движения границы равна $v_k(\delta T_k - T_A)$. Средняя за период скорость кристаллизующейся границы, т.е.

средняя скорость термомиграции, равна

$$v = \frac{1}{2} (v_k (\delta T_k + T_A) + v_k (\delta T_k - T_A)). \quad (2.38)$$

Аналогичным образом, рассматривая движение растворяющейся границы зоны, получим для нее среднюю скорость термомиграции

$$v = \frac{1}{2} (v_p (\delta T_p + T_A) + v_p (\delta T_p - T_A)), \quad (2.39)$$

где δT_p – средний перегрев у растворяющейся границы, а зависимость функции v_p от ее аргументов определяется механизмом межфазных процессов у растворяющейся границы.

Кроме того, среднюю скорость ГЖЭ можно вычислить, используя выражение

$$v = \frac{D}{1 - C_0} \frac{dC}{dT} \frac{Gl - \delta T_k - \delta T_p}{l}, \quad (2.40)$$

так как среднее значение градиента концентрации в зоне равно

$$\frac{dC}{dT} (Gl - \delta T_k - \delta T_p).$$

Совместное решение уравнений (2.38) – (2.40) позволяет найти среднюю скорость термомиграции и величины δT_k и δT_p при заданной амплитуде температурных колебаний T_A .

Проведем анализ кинетики термомиграции в переменном

тепловом поле для трех механизмов процессов кристаллизации и растворения – нормального, дислокационного и зародышевого.

При нормальном механизме межфазных процессов зависимость скорости кристаллизации (растворения) от пересыщения (перегрева) определяется формулой (2.15). Перепишем эту формулу в виде зависимости скорости от переохлаждения (перегрева)

$$\delta T_{k,p}$$

$$v_{k,p} = \mu_{k,p}^{(1)} \delta T_{k,p}.$$

При нормальном механизме межфазных процессов температурные колебания, как будет показано ниже, изменяют среднюю скорость миграции зоны только в случае неравенства атомно-кинетических коэффициентов кристаллизации $\mu_k^{(1)}$ и растворения $\mu_p^{(1)}$. Если амплитуда температурных колебаний не превышает среднего переохлаждения δT_k и перегрева δT_p , т.е.

$$T_A < \delta T_{\min} = \min(\delta T_k, \delta T_p),$$

то средняя скорость зоны не изменяется и ее значение можно определить из формулы Тиллера для стационарного режима [2]:

$$v_{\min} = \frac{Gl}{(1 - C_0)l \frac{dT}{dC} + \frac{1}{\mu_k^{(1)}} + \frac{1}{\mu_p^{(1)}}}. \quad (2.41)$$

Если амплитуда температурных колебаний превышает среднее переохлаждение и перегрев, т.е.

$$T_A > \delta T_{\max} = \max(\delta T_k, \delta T_p),$$

то с помощью формул (2.38) – (2.40) найдем

$$v_{\max} = \frac{Gl}{\frac{(1-C_0)l}{D} \frac{dT}{dC} + \frac{4}{\mu_k^{(1)} + \mu_p^{(1)}}}. \quad (2.42)$$

При изменении амплитуды температурных колебаний от δT_{\min} до δT_{\max} средняя скорость термомиграции изменяется от значения, соответствующего формуле Тиллера (2.41), до значения (2.42) по линейному относительно T_A закону.

Если атомно-кинетические коэффициенты кристаллизации и растворения равны, то результат, полученный с помощью формулы (2.42), будет в точности совпадать с результатом формулы Тиллера, так как в этом случае задача становится линейной. Уменьшение скорости при понижении переохлаждения у кристаллизующейся границы в точности компенсируется увеличением скорости при возрастании переохлаждения. В результате средняя скорость движения кристаллизующейся границы не изменяется (также как и средняя скорость растворяющейся границы). Напротив, если кинетические коэффициенты кристаллизации и растворения не равны друг другу и амплитуда температурных колебаний превышает среднее переохлаждение и перегрев, то результат, полученный с помощью формулы (2.42), будет превышать результат формулы Тиллера. Следовательно, в этом случае должно наблюдаться увеличение средней скорости термомиграции по сравнению со скоростью стационарного режима, а средняя скорость термомиграции остается меньше скорости диффузионного режима (см. формулу (2.7)).

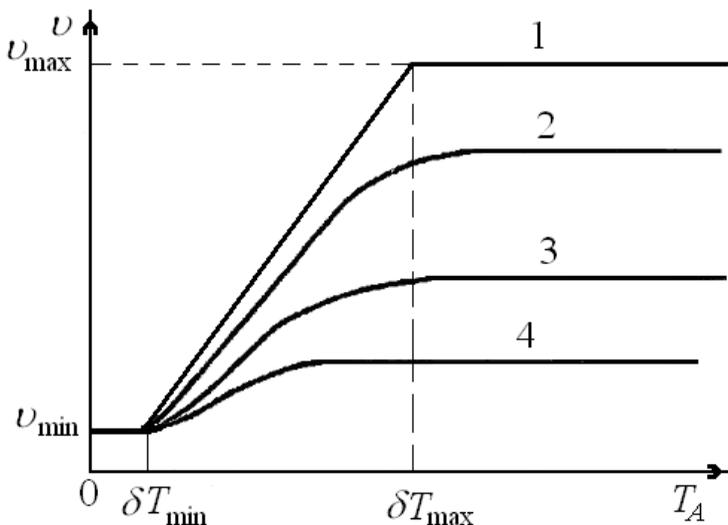


Рис. 2.1. Зависимость скорости термомиграции от амплитуды температурных колебаний при нормальном механизме межфазных процессов.

На рис. 2.1 приведены графики зависимости средней скорости термомиграции от амплитуды температурных колебаний, полученные аналитически по формулам (2.41), (2.42) (кривая 1) и путем численного решения при частотах 200 Гц, 100 Гц и 10 Гц (кривые 2- 4). Вычисления проводились для следующих значений параметров: $l = 20$ мкм, $D = 9 \cdot 10^{-5}$ см²/с; $C_0 = 0,5$;

$$\frac{dC}{dT} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}; \quad G = 13,7 \text{ К/см}; \quad \mu_k = 10^{-4} \text{ см}/(\text{с}\cdot\text{К});$$

$$\mu_p = 10^{-3} \text{ см}/(\text{с}\cdot\text{К}).$$

Анализ результатов, приведенных на рис. 2.1, показывает, что с ростом частоты температурных колебаний средняя скорость термомиграции возрастает и стремится к значению, определяемому выражением (2.42).

При дислокационном и зародышевом механизмах атомно-кинетических процессов изменение скорости миграции зоны в переменном температурном поле происходит и при отсутствии анизотропии скоростей растворения и кристаллизации. Поэтому в дальнейшем будем считать, что кинетические коэффициенты на

границах кристаллизации и растворения равны.

При дислокационном механизме кристаллизации и растворения зависимость скорости кристаллизации (растворения) от пересыщения (перегрева) определяется формулой (2.16). Представим эту формулу в виде зависимости скорости от переохлаждения (перегрева) $\delta T_{k,p}$:

$$v_{k,p} = \pm \mu^{(2)} (\delta T_{k,p})^2. \quad (2.43)$$

Знак в правой части формулы (2.43) соответствует знаку величины $\delta T_{k,p}$.

Решая уравнения (2.38) – (2.40), (2.43) с учетом того, что в рассматриваемом случае $\delta T_k = \delta T_p$, получим среднюю скорость термомиграции

$$v = \frac{Gl}{\frac{(1-C_0)l}{D} \frac{dT}{dC} + \frac{1}{\mu^{(2)} T_A}}. \quad (2.44)$$

На рис. 2.2 приведен график зависимости средней скорости термомиграции от амплитуды температурных колебаний, рассчитанный с помощью формулы (2.44) (кривая 1) и полученные численно для частот 100 Гц, 10 Гц и 1 Гц (кривые 2, 3 и 4 соответственно). Вычисления проводились при тех же значениях параметров термомиграции, что и в случае нормального механизма и $\mu_k^{(2)} = \mu_p^{(2)} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ см}/(\text{сК}^2)$.

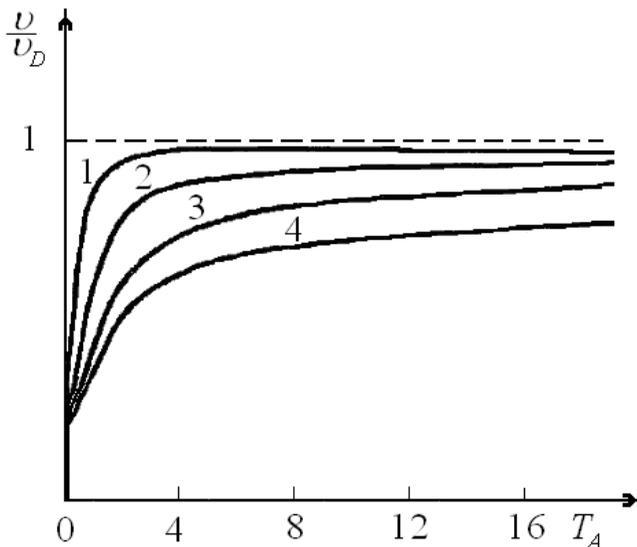


Рис. 2.2. Зависимость относительной скорости термомиграции от амплитуды температурных колебаний, полученная в результате численных вычислений при дислокационном механизме межфазных процессов.

Из графиков на рис. 2.2 видно, что при увеличении амплитуды температурных колебаний средняя скорость ГЖЭ стремится к скорости диффузионного режима, определяемой по формуле (2.7) (пунктирная линия на рис. 2.2), причем, чем выше частота температурных колебаний, тем сильнее зависимость $v(T_A)$ приближается к кривой, описываемой соотношением (2.44).

В случае зародышевого механизма зависимость скорости кристаллизации (растворения) от пересыщения (перегрева) определяется формулой (2.17). Представим ее в виде зависимости скорости от переохлаждения (перегрева) $\delta T = \delta T_k = \delta T_p$:

$$v = \pm \mu^{(3)} \exp(-\mu^{(4)} / (\delta T)). \quad (2.45)$$

Если амплитуда температурных колебаний значительно превосходит среднее переохлаждение (перегрев), т.е.

$T_A \gg \delta T$ и $\mu^{(4)} \frac{\delta T}{(T_A)^2} \ll 1$, то, решая систему уравнений

(2.38) – (2.40), (2.45) получим аналитическое выражение для средней скорости термомиграции в виде

$$v = \frac{Gl}{\frac{(1-C_0)l}{D} \frac{dT}{dC} + \frac{2(T_A)^2}{\mu^{(3)} \mu^{(4)}} \exp\left(\frac{\mu^{(4)}}{T_A}\right)}. \quad (2.46)$$

Графики зависимостей $v(T_A)$, рассчитанные с помощью формулы (2.46), имеют вид кривых с максимумом при $T_A \approx \mu^{(4)}$ (кривая 1 на рис. 2.3). Причина максимума заключается в следующем. Если перегрев или переохлаждение у межфазной границы намного превосходит значения атомно-кинетического коэффициента $\mu^{(4)}$, то скорость растворения (кристаллизации) будет равна значению атомно-кинетического коэффициента $\mu^{(3)}$.

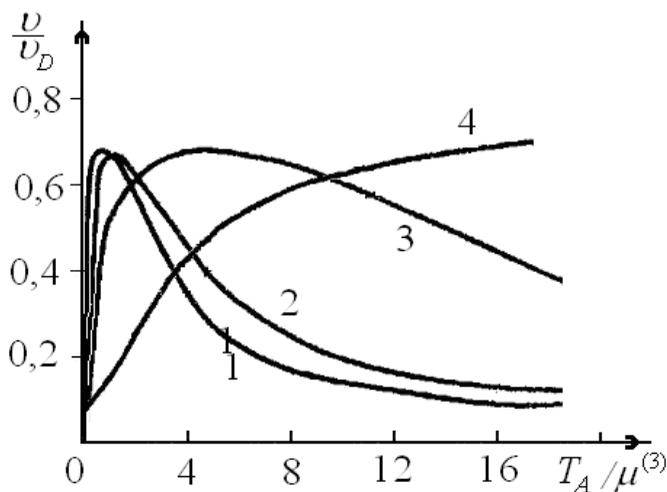


Рис. 2.3. Зависимость относительной скорости термомиграции от амплитуды температурных колебаний,

полученная аналитически с помощью формулы (2.44) для зародышевого механизма межфазных процессов.

Поэтому при колебаниях температуры с амплитудой $T_A \ll \mu^{(4)}$ скорость движения межфазной границы попеременно принимает одинаковое по величине значение $\mu^{(3)}$ как в положительном, так и отрицательном направлении оси x , в результате чего средняя скорость движения межфазной границы обращается в ноль. Напротив, если амплитуда температурных колебаний $T_A \ll \mu^{(4)}$, то при увеличении переохлаждения на кристаллизующейся границе на величину, равную T_A , увеличение скорости кристаллизации превосходит по величине уменьшение скорости кристаллизации при уменьшении переохлаждения на величину амплитуды температурных колебаний T_A . Поэтому в этом случае наличие температурных колебаний приводит к увеличению средней скорости кристаллизации (растворения). Таким образом, при $T_A \ll \mu^{(4)}$ средняя скорость v растет с ростом T_A , а при $T_A \ll \mu^{(4)}$ она обращается в ноль. Отсюда следует, что при $T_A \ll \mu^{(4)}$ должен наблюдаться максимум в зависимости $v(T_A)$.

Численное решение уравнения диффузии также представляет зависимости $v(T_A)$ в виде кривых с максимумом, положение которого с уменьшением частоты смещается в сторону больших амплитуд T_A (кривые 2 – 4 на рис. 2.3). При достаточно больших частотах численное решение хорошо согласуется с формулой (2.45) (кривая 2 на рис. 2.3). Если кинетический коэффициент $\mu^{(4)}$ имеет большое значение, а частота температурных колебаний мала, то при реальных условиях термомиграции максимум зависимости $v(T_A)$ наблюдаться не будет, так как он будет приходиться на большие значения амплитуды температурных колебаний (например, сотни Кельвин). В этом случае будет наблюдаться монотонный рост средней скорости термомиграции с ростом амплитуды температурных колебаний (кривая 4 на рис. 2.3).

Численное решение находилось при прежних значениях параметров и $\mu^{(3)} = 10^{-4}$ см/с, $\mu^{(4)} = 5 \cdot 10^{-3}$ К. Кривые 2 – 4 на рис. 2.3 получены при частотах 100 Гц, 10 Гц и 1 Гц соответственно.

Таким образом, из изложенного выше видно, что для нестационарных температурных условий качественные особенности аналитического решения уравнения диффузии для бесконечно больших частот согласуются с численным решением данной задачи для конечных частот колебаний температуры. Это позволяет применять полученные аналитические выражения для анализа влияния нестационарных факторов на кинетику термомиграции. С другой стороны, качественное согласие предельного аналитического и численного решений подтверждает адекватность используемой численной модели.

2.3. Диффузионно-тепловая задача градиентной эпитаксии

Рассмотренная выше одномерная модель термомиграции позволяет численно исследовать зависимость средней скорости миграции зоны от амплитуды и частоты температурных колебаний. Однако в реальных условиях термомиграции амплитуда и частота температурных колебаний не являются независимыми параметрами. Параметры температурных колебаний определяются способом их создания в объеме расплава зоны. Наиболее часто для поддержания заданной температуры процесса термомиграции и создания в объеме композиции подложка-зона-источник градиента температуры используют резистивные нагреватели. В этом случае температурные колебания в зоне возникают вследствие колебаний подводимой к нагревательному устройству мощности, возникающих, например, при флуктуациях напряжения в сети при термомиграции в стационарном режиме или при питании нагревательного устройства от источника переменного тока заданной частоты при проведении термомиграции в нестационарном режиме.

Построим математическую модель процесса, учитывающую как ослабление температурных колебаний тепловой инертностью нагревателя, так и затухание температурных колебаний вглубь перекристаллизуемой пластины.

Пусть плоский резистивный нагреватель имеет теплоемкость единицы поверхности равную C_H , а температура поверхности нагревателя T_H . Мгновенная мощность единицы поверх-

ности нагревателя в момент времени t есть $P(t)$. Нагреватель излучает тепло в соответствии с законом Стефана-Больцмана. В свою очередь, на поверхность нагревателя падает тепловое излучение, испускаемое с обращенной к нагревателю поверхности композиции источник-зона-подложка. Наличие дополнительных тепловых экранов не учитывается.

Здесь и далее для простоты считается, что степень черноты излучаемых тел равна единице. Это ограничение не является принципиальным и при необходимости отклонение степени черноты излучающих тел от единицы легко может быть учтено при вычислениях. В худшем случае это предположение приведет к некоторому изменению численных значений для рассчитываемых величин, но не сильно скажется на характере зависимости амплитуды температурных колебаний от параметров системы. Это обусловлено тем, что степень черноты материалов, из которого обычно изготавливают нагреватели для проведения термомиграции (молибден) и подложка (кремний), при температурах процесса не сильно отличаются от единицы.

Считаем, что толщины пластин источника и подложки одинаковы и равны L . Это упрощающее предположение не является принципиальным и легко может быть снято. Направим ось x перпендикулярно к поверхностям пластин композиции в сторону нагревателя, совместив начало координат с кристаллизующейся границей зоны, толщина которой l . Температура поверхности источника, обращенной к нагревателю $T_{II} = T((L + l), t)$, а температура противоположной поверхности композиции $T_{II} = T(-L, t)$.

За бесконечно малый промежуток времени dt количество теплоты, выделяемое с единицы поверхности нагревателя при прохождении по нему электрического тока, равно $P(t)dt$, а количество теплового излучения, падающего со стороны композиции, равно $\sigma_c T_{II}^4$, где σ_c – постоянная Стефана-Больцмана. За это же время единица поверхности нагревателя теряет тепло на излучение, равное $2\sigma_c T_H^4$, так как у нагревателя две поверхности: внутренняя - обращенная к композиции и внешняя. Таким образом, результирующее количество теплоты, выделяемое с единицы поверхности нагревателя за бесконечно малый промежуток времени dt , равно

$$(P(t) + \sigma_c T_H^4 - 2\sigma_c T_H^4) dt . \quad (2.47)$$

Выделение этого тепла вызывает повышение температуры нагревателя на величину, равную dT_H . Для этого требуется тепло, равное $c_H dT_H$. Уравнение теплового баланса имеет вид

$$c_H \frac{dT_H}{dt} = P(t) + \sigma_c T_H^4 - 2\sigma_c T_H^4 . \quad (2.48)$$

Оно представляет собой дифференциальное уравнение, описывающее изменение температуры нагревателя со временем. Если нагревание осуществляют путем пропускания через нагреватель переменного электрического тока с циклической частотой ω , то, в соответствии с законом Джоуля-Ленца, мощность нагревателя будет меняться со временем по закону

$$P(t) = P_0 (1 + \sin(2\omega t)) , \quad (2.49)$$

где P_0 - средняя мощность единицы площади нагревателя.

Уравнение (2.48) должно быть дополнено тепловой задачей для композиции источник-зона-подложка. Распределение температуры в композиции описывается уравнениями теплопроводности

$$\frac{\partial T_{s,l}}{\partial t} = a_{s,l} \frac{\partial^2 T_{s,l}}{\partial x^2} . \quad (2.50)$$

Здесь $a_{s,l}$ - коэффициенты температуропроводности кристалла (индекс s) и раствора-расплава зоны (индекс l), T_s , T_l -

температура в кристалле (источнике или подложке) и в расплаве зоны соответственно.

Уравнения теплопроводности необходимо дополнить граничными условиями. На поверхности источника, обращенной к нагревателю, выполняется граничное условие

$$k_s \left. \frac{\partial T_s}{\partial x} \right|_{x=L+l} = \sigma_c \left(T_H^4 - T_s^4 \right) \Big|_{x=L+l}, \quad (2.51)$$

где k_s – коэффициент теплопроводности кристалла.

На противоположной поверхности композиции выполняется следующее граничное условие:

$$k_s \left. \frac{\partial T_s}{\partial x} \right|_{x=-L} = \sigma_c T_s^4 \Big|_{x=-L}. \quad (2.52)$$

На границах зоны, кроме непрерывности температуры, выполняются условия непрерывности теплового потока. Если пренебречь теплотой кристаллизации и плавления, выделяющейся или поглощающейся на межфазных границах зоны, то условия на кристаллизующейся границе зоны запишутся в виде

$$T_s \Big|_{x=0} = T_l \Big|_{x=0}, \quad (2.53)$$

$$k_s \left. \frac{\partial T_s}{\partial x} \right|_{x=0} = k_l \left. \frac{\partial T_l}{\partial x} \right|_{x=0}. \quad (2.54)$$

Аналогично на растворяющейся границе зоны выполняются условия

$$T_s \Big|_{x=l} = T_l \Big|_{x=l}, \quad (2.55)$$

$$k_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=l} = k_l \frac{\partial T_l}{\partial x} \Big|_{x=l}. \quad (2.56)$$

Соотношения (2.48) – (2.56) составляют математическую модель рассматриваемой тепловой задачи. Решая эту задачу, можно установить динамику изменения температурного поля в объеме композиции источник- зона-подложка, и, главное, динамику изменения температуры на межфазных границах зоны. Следует отметить, что в соотношениях (2.51) – (2.56) не учитывается изменение положения межфазных границ зоны, изменение ее толщины, а также толщин источника и подложки, в процессе миграции зоны. При необходимости этот недостаток может быть легко устранен.

Для получения полной математической модели термомиграции тепловая задача должна быть дополнена соответствующей задачей массопереноса в объеме зоны. Как отмечалось ранее, этой задаче соответствует уравнение диффузии (2.2) с граничными условиями (2.3).

Скорости межфазных процессов $U_{k,p}$ в правых частях граничных условий (2.3) зависят от величин пересыщения на границах зоны, причем связь между величиной пересыщения и скоростью в зависимости от механизма межфазных процессов выражается формулами (2.15) – (2.17).

Предположим для определенности, что на границах зоны реализуется дислокационный механизм кристаллизации и растворения. Тогда граничные условия (2.3) необходимо дополнить соотношениями (2.16).

Пересыщение у кристаллизующейся границы есть разность между фактической и равновесной концентрациями

$$\Delta C_k = C(0, t) - C_k^0. \quad (2.57)$$

Здесь равновесная концентрация C_k^0 зависит от температуры у кристаллизующейся границы

$$C_k^0 = C^0(T(0, t)) \quad (2.58)$$

и определяется по линии ликвидуса диаграммы состояния. Для растворяющейся границы можно записать соотношения, аналогичные (2.57) – (2.58):

$$\Delta C_p = C_p^0 - C(l, t), \quad (2.59)$$

$$C_p^0 = C^0(T(l, t)). \quad (2.60)$$

Соотношения (2.2), (2.3), (2.15) – (2.17) и (2.57), (2.60) образуют математическую модель для задачи диффузионного массопереноса в расплаве зоны. Полная математическая модель термомиграции образуется при объединении задачи диффузионного массопереноса в зоне с тепловой задачей (2.48) – (2.56).

Даже для рассматриваемой упрощенной формулировки термомиграции сформулированная задача оказывается достаточно сложной. Основная трудность, возникающая при этом, связана с нелинейностью задачи. Однако, учитывая конкретные особенности термомиграции плоских зон, эту трудность можно преодолеть, произведя линеаризацию соотношений (2.3), (2.15) – (2.17), (2.48), (2.51) – (2.52). Для этого можно, например, при численном решении задачи четвертую степень температуры для момента времени $t = t_j$ в уравнении (2.48) и граничные условия (2.51) –

(2.52) записывать в виде $T^4 \approx T^3(t_{j-1})T(t_j)$. Более целесообразно поступить по-другому. Так как амплитуда температурных колебаний обычно не превышает нескольких градусов, что значительно меньше средней температуры термомиграции, превышаю-

щей 1000 К, то температуру композиции удобно представить в виде

$$T_{s,l} = T_0 + U_{s,l}, \quad (2.61)$$

где T_0 – средняя температура композиции, $U_{s,l}$ – величина отклонения температуры в данной точке кристалла или зоны от среднего значения T_0 . В соответствии с вышеизложенным справедливо соотношение $U_{s,l} \ll T_0$. Поэтому будет справедливым приближенное равенство

$$T_{s,l}^4 \approx T_0^4 \left(1 + 4 \frac{U_{s,l}}{T_0} \right) = T_0^4 + 4T_0^3 U_{s,l}. \quad (2.62)$$

Необходимо отметить, что замена (2.61) позволяет не только упростить решаемую задачу, но и значительно повысить точность вычислений. Это связано с тем, что младшим разрядам цифр в компьютерном представлении чисел $U_{s,l}$ соответствуют величины на два-три порядка меньше, чем представляют младшие разряды чисел $T_{s,l}$. В результате точность представления чисел $U_{s,l}$ оказывается на два-три порядка выше точности представления чисел $T_{s,l}$.

Если при решении диффузионной задачи концентрацию вещества кристалла в зоне отсчитывать от ее среднего значения, т.е. в соотношениях (2.2), (2.3), (2.16) произвести замену по правилу

$$C(x,t) = C_0 + U_C(x,t), \quad (2.63)$$

где C_0 – средняя концентрация в зоне, $U_c(x, t)$ – величина отклонения концентрации от ее среднего значения в зоне, то такая замена также на несколько порядков повышает точность вычислений.

Алгоритм решения задачи термомиграции жидкого включения в переменном тепловом поле можно представить следующим образом. Сначала положим частоту температурных колебаний равную нулю, что соответствует стационарному режиму термомиграции. В этом случае тепловая задача (2.48) – (2.56) становится стационарной, решая которую можно найти среднюю температуру как функцию от средней мощности нагревателя P_0 . Если композиция источник-зона-подложка является достаточно тонкой, то при оценке средней температуры композиции можно приближенно считать температуры поверхностей источника T_H и подложки T_{II} равными: $T_H = T_{II} = T_0$. Тогда условие баланса между тепловыми потоками, падающими на композицию и испускаемыми с ее поверхности, опишется соотношением

$$\sigma_c T_H^4 = \sigma_c T_H^4 + \sigma_c T_{II}^4 = 2\sigma_c T_0^4.$$

Совместно с уравнением (2.48), которое принимает вид

$$P_0 + \sigma_c T_0^4 - 2\sigma_c T_H^4 = 0,$$

оно позволяет найти среднюю температуру кристалла

$$T_0 = \sqrt[4]{\frac{P_0}{3\sigma_c}}. \tag{2.64}$$

Таким же образом можно оценить величину среднего значения градиента температуры в расплаве зоны

$$G = \frac{P_0}{3k_l}.$$

(2.65)

Следует отметить, что, несмотря на грубость оценки температуры кристалла (см. формулу (2.64)), использование этой оценки не ведет к появлению вычислительной ошибки, а только изменяет точку отсчета для температуры композиции.

Учитывая небольшое значение амплитуды колебаний температуры, равновесную концентрацию в зоне C^0 представляем в виде

$$C^0(T) \approx C_0 + \frac{dC}{dT} T, \quad (2.66)$$

где $C_0 = C^0(T_0)$ – равновесная концентрация, соответствующая средней температуре T_0 . Ее можно использовать в качестве средней концентрации при замене, описываемой соотношением (2.63). И в этом случае не появится вычислительной ошибки, а только изменится точка отсчета для концентрации.

Также, как и в п. 2.2, численное решение диффузионно-тепловой задачи термомиграции жидких включений состоит в нахождении температуры и концентрации в узлах разностной сетки для последовательных шагов по времени. Для этого используется алгоритм, описанный в п. 2.3: с помощью соотношений (2.48) – (2.56), (2.61) строится соответствующая разностная схема, которая приводится к системам линейных алгебраических уравнений, имеющим трехдиагональные матрицы. На очередном шаге по времени, зная температуру в узловых точках композиции для момента времени t_{j-1} , решается соответствующая система уравнений

и находится температура в узловых точках для момента t_j , т.е. спустя время τ . По найденным температурам в граничных точках зоны, с помощью соотношения (2.66) определяются равновесные концентрации у кристаллизующейся и растворяющейся границах зоны. Далее решается система разностных уравнений, соответствующих диффузионной задаче (2.2) – (2.3), (2.57) – (2.60), (2.63) и определяется концентрация в узловых точках зо-

ны для момента времени t_j . Затем с помощью соотношения (2.16) вычисляются скорости кристаллизующейся и растворяющейся границ зоны и переходят к вычислениям на следующем временном уровне с номером $j + 1$.

2.4. Пороговые эффекты в процессе градиентной жидкофазной эпитаксии

Рассмотренный выше процесс термомиграции при наличии в расплаве колебаний температуры можно считать частным случаем более широкого класса процессов нестационарной ГЖЭ. Класс этих процессов чрезвычайно обширен. Некоторые важные этапы ГЖЭ по своей сущности являются нестационарными. Здесь можно назвать начальный этап ГЖЭ, во время которого включение (зона) формируется, погружается в кристалл, изменяется по объему и форме. Эта нестационарная фаза термомиграции может быть продолжительной по времени и, в любом случае, оказывать существенное влияние на все последующие этапы процесса. Другим важнейшим нестационарным этапом термомиграции является окончание процесса. Особую важность этот этап принимает в том случае, если процесс ГЖЭ завершается выходом включения на поверхность кристалла. Последствия этого этапа могут оказаться катастрофическими для формируемых методом ГЖЭ кристаллических структур. Миграция включения в объеме кристалла также в большом числе случаев является нестационарной. Эта нестационарность может быть неустраиваемой, обусловленной, например, нестабильностью процесса ГЖЭ. В этом случае даже в идеально стационарных условиях малейшие флуктуации приводят к нарастанию нестационарных процессов в объеме включения и на его границах.

Нестационарность термомиграции может быть обусловлена, как показано выше, температурными флуктуациями. Неравномерное распределение примеси в объеме кристалла, наличие кристаллических дефектов также вызывает разнообразные нестационарные процессы в ростовой зоне. Можно назвать множество других причин, обуславливающих нестационарность ГЖЭ на всех ее этапах. Стационарный режим ГЖЭ может осуществляться лишь в исключительных случаях, при выполнении некоторых условий (см. п. 2.1), однако часто эти условия либо неизвестны, либо заведомо нарушаются. В связи с этим исследование нестационарной ГЖЭ, в том числе с помощью численных компьютерных моделей, приобретает особую важность.

Рассмотрим возникновение колебательных процессов на межфазных границах зоны, обусловленные явлением пороговости [20-22], которое заключается в том, что зоны, толщина которых меньше некоторого порогового значения l^* , в данном силовом поле остаются неподвижными. Очевидно, что пороговость термомиграции обусловлена пороговостью атомно-кинетических процессов кристаллизации и растворения на межфазных границах зоны и объясняется ненулевыми значениями пороговых скачков концентрации ΔC_k^* и ΔC_p^* на границах кристаллизации и, соответственно, растворения. Если, согласно [22], считать, что потоки растворения и осаждения линейно зависят от соответствующих скачков концентрации на границах зоны ΔC_p и ΔC_k , то для скорости термомиграции получается выражение

$$v = \frac{V_s}{V_l} \frac{D\mu V_l (l - l^*)}{DdC/dT + \mu V_s l dT} G. \quad (2.83)$$

Здесь V_s и V_l - атомный объем в твердой фазе и в жидкости; μ - относительный атомно-кинетический коэффициент, который определяется соотношением

$$\mu = \frac{\mu_k \mu_p}{\mu_k + \mu_p}.$$

Зависимость скорости от толщины зоны $v(l)$ (2.83) хорошо согласуется с экспериментальными зависимостями термомиграции жидких включений в объеме кристалла. Для пороговой толщины зоны l^* получается выражение

$$l^* = \frac{\Delta C_k^* + \Delta C_p^*}{(dC/dT)G}.$$

Формула (2.83) получена для стационарного режима поро-

говости. Однако следствием пороговости термомиграции могут явиться колебания скорости кристаллизации и растворения даже при постоянных внешних условиях процесса. Одной из причин, вызывающей колебания скорости термомиграции, может являться наличие в жидкой зоне поверхностно активных примесей [23,24]. Адсорбция примеси кристаллической поверхностью может вести к возникновению «мертвой зоны», вследствие чего кристалл в пределах некоторого интервала пересыщений не растет (соответственно, не растворяется) [24]. Величины этих интервалов соответствуют пороговым скачкам концентрации ΔC_k^* и ΔC_p^* .

Экспериментально установлена неоднозначность ряда параметров, определяющих кинетику ГЖЭ [1,3-5,25]. Скорость термомиграции может существенно зависеть не только от условий процесса, но и от его предшествующего состояния. Эта неоднозначность может, в частности, проявиться в неоднозначности пороговой толщины зоны при термомиграции. А именно, пороговая толщина для движущейся зоны может оказаться существенно меньше пороговой толщины для неподвижных зон. Это вызывает необходимость удвоить число пороговых скачков концентрации, введя минимальные $\Delta C_k^{*\min}$, $\Delta C_p^{*\min}$ и максимальные $\Delta C_k^{*\max}$, $\Delta C_p^{*\max}$ пороговые скачки. Жидкая зона в условиях ГЖЭ будет оставаться неподвижной, пока скачок концентрации на кристаллизующей границе зоны ΔC_k остается меньше порогового скачка $\Delta C_k^{*\max}$, а скачок концентрации на растворяющейся границе ΔC_p остается меньше порогового скачка $\Delta C_p^{*\max}$. Напротив, движущаяся зона будет продолжать двигаться, пока скачки концентрации на кристаллизующей и растворяющейся границах зоны остаются больше пороговых скачков $\Delta C_k^{*\min}$ и $\Delta C_p^{*\min}$.

Если скачки концентрации на границах движущейся зоны становятся меньше $\Delta C_k^{*\min}$ и $\Delta C_p^{*\min}$, то зона останавливается. При этом концентрация в зоне начинает выравниваться, а скачки концентрации на границах зоны – возрастать, пока не

окажутся равными (или больше) $\Delta C_k^{*\max}$ и $\Delta C_p^{*\max}$. Тогда зона снова приходит в движение, а скачки концентрации на границах зоны снова начинают уменьшаться. Этот процесс может повторяться и приводить к колебаниям скорости термомиграции.

Распределение основного компонента в зоне определяется уравнением диффузии (2.2). Пренебрегая растворимостью основного компонента зоны в твердой фазе, граничные условия для уравнения диффузии запишем в виде

$$\left. \frac{D}{1-C} \frac{\partial C}{\partial x} \right|_k = v_k (\Delta C_k), \quad (2.84)$$

$$\left. \frac{D}{1-C} \frac{\partial C}{\partial x} \right|_p = v_p (\Delta C_p). \quad (2.85)$$

Зависимость скорости кристаллизации v_k и скорости растворения v_p от скачков концентрации ΔC_k и ΔC_p определяется механизмами межфазных процессов. Для линейного механизма, например, при нормальном механизме кристаллизации и растворения, эта зависимость имеет следующий вид:

если граница зоны неподвижна, то есть находится в «фазе покоя», то

$$v_k = 0 \quad \text{при} \quad \Delta C_k \leq \Delta C_k^{*\max}, \quad (2.86)$$

$$v_p = 0 \quad \text{при} \quad \Delta C_p \leq \Delta C_p^{*\max}; \quad (2.87)$$

если граница зоны движется, то есть находится в «фазе движе-

ния», то

$$v_k = \mu_k \frac{dT}{dC} \Delta C_k \quad \text{при} \quad \Delta C_k \geq \Delta C_k^{*\min}, \quad (2.88)$$

$$v_p = \mu_p \frac{dT}{dC} \Delta C_p \quad \text{при} \quad \Delta C_p \geq \Delta C_p^{*\min}. \quad (2.89)$$

При нарушении условий (2.86) – (2.89) режим движения границы меняется. «Фаза покоя» сменяется «фазой движения» или наоборот.

Здесь приведено численное решение задачи (2.2) с граничными условиями (2.84), (2.85) для линейного механизма межфазных процессов. Численная модель строилась в соответствии с п. 2.3. Вычисления проводились в предположении:

$$\Delta C_k^{*\max} = \Delta C_p^{*\max} = \Delta,$$

$$\Delta C_k^{*\min} = \Delta C_p^{*\min} = \delta,$$

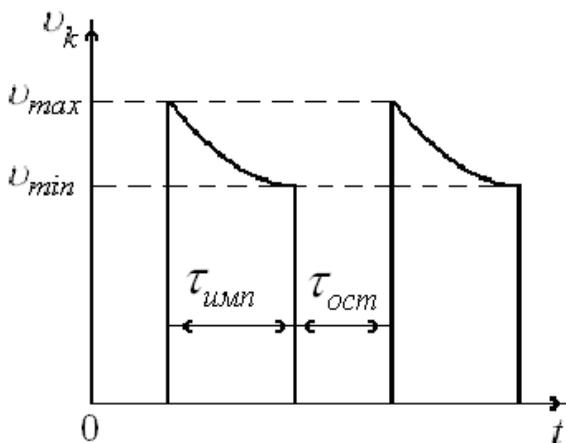
$$\mu_k = \mu_p = \mu,$$

где Δ , δ – пороговые пересыщения.

В этом случае ненулевая скорость термомиграции возможна только для зон, толщина / которых больше пороговой толщины:

$$l^* = 2 \frac{dT}{dC} \frac{\Delta}{G}.$$

Анализируя условия возникновения колебательного движения границ зоны, можно показать, что если толщина зоны $b_{0,5}$, движущейся со скоростью, равной половине скорости диффузионного режима v_D (при отсутствии пороговых эффектов) и ми-



нимальное пороговое пересыщение δ удовлетворяет соотношению

$$\delta \geq \frac{1}{2} Gl_{0,5} \frac{dC}{dT}, \quad (2.90)$$

то для любых зон толщиной $l > l^*$ должен наблюдаться колебательный режим движения.

Если условие (2.90) не выполняется, т.е. если параметр

$$\xi = \frac{2\delta}{Gl_{0,5}} \frac{dT}{dC} < 1,$$

то в дополнение к пороговой толщине l^* можно ввести вторую пороговую толщину

$$L^* = \frac{\xi}{1-\xi} l_{0,5}.$$

Тогда при $L^* < l^*$ колебания скорости отсутствуют. В противном случае зоны, толщина которых находится в интервале от l^* до L^* , движутся в колебательном режиме.

Рис. 2.6. График зависимости скорости кристаллизующейся

границы включения от времени при колебательном режиме термомиграции.

Типичный вид зависимости скорости кристаллизующейся зоны от времени в колебательном режиме приведен на рис. 2.6.

В течение промежутка времени длительностью $\tau_{\text{умн}}$ скорость границы зоны меняется от $v_{\text{max}} = \mu \Delta \frac{dC}{dT}$ до

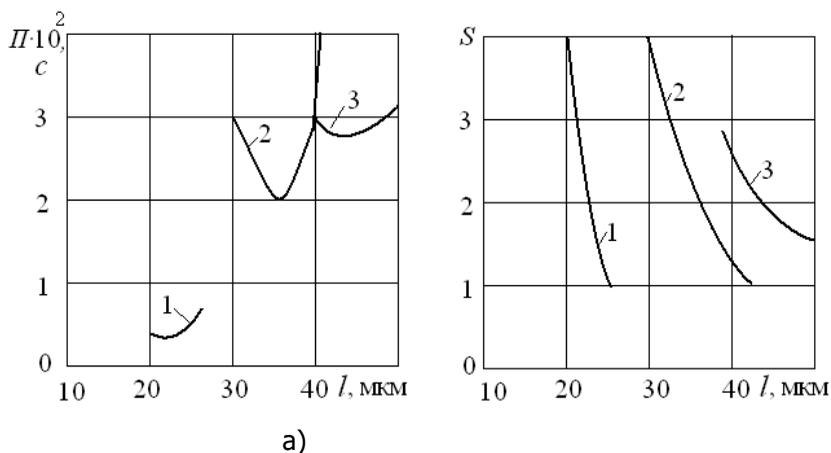
$$v_{\text{min}} = \mu \delta \frac{dC}{dT}.$$

В течение промежутка времени $\tau_{\text{ост}}$ движение границы зоны отсутствует. Период колебаний $\Pi = \tau_{\text{умн}} + \tau_{\text{ост}}$ и скважность $S = \Pi / \tau_{\text{умн}}$ меняются с толщиной зоны.

На рис. 2.7 приведены графики зависимостей от толщины зоны периода $\Pi(l)$, скважности колебаний $S(l)$ и средней скорости границы зоны $v(l)$, рассчитанные для следующих значений параметров термомиграции: $D = 9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $\mu = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ см/с К}$, $\frac{dC}{dT} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$, $G = 13,7 \text{ К/см}$. Кривые 1 рассчитаны

при $\Delta = 1,37 \cdot 10^{-2} \text{ К}$, $\delta = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ К}$; кривые 2 – при $\Delta = 2,055 \cdot 10^{-2} \text{ К}$, $\delta = 1,55 \cdot 10^{-2} \text{ К}$; кривые 3 – при $\Delta = 2,47 \cdot 10^{-2} \text{ К}$, $\delta = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ К}$; кривая 4 соответствует теории Тиллера при отсутствии пороговых эффектов.

Из рис. 2.7,а видно, что в области допустимых толщин зоны период колебаний может изменяться в широких пределах, вне области этих толщин колебания отсутствуют. Абсолютные значения периода колебаний при типичных для ЗПГТ кремния условиях находятся в пределах от тысячных долей до нескольких секунд.



б)

Рисунок 2.7. Графики зависимости периода (а) и скважности (б) колебаний температуры от толщины зоны.

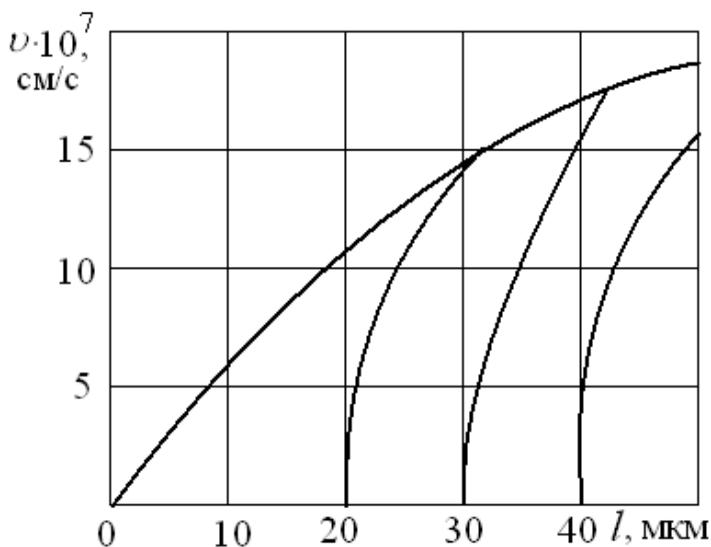


Рисунок 2.8. График зависимости средней скорости движения границы зоны от ее толщины.

Скважность колебаний (рис. 2.7,б) с ростом толщины зоны монотонно убывает, изменяясь в широком интервале значений: от много больших единицы при минимально возможной толщине зо-

ны до единицы.

Колебания скорости изменяют характер зависимости средней скорости зоны v от ее толщины l (рис. 2.8). При отсутствии колебаний значение v соответствует скорости термомиграции для нормального механизма кристаллизации и растворения.

Из рис. 2.8 следует, что наличие колебаний приводит к уменьшению средней скорости от значения, соответствующего $v(l)$ для нормального механизма (при толщине зоны, равной L^*), до нуля (при толщине зоны l^*). В интервале толщин от l^* до L^* средняя скорость зоны с достаточной точностью удовлетворяет соотношению

$$v = \frac{1}{2S} \mu(\Delta + \delta) \frac{dC}{dT}.$$

Необходимо отметить, что аналогичным образом пороговость кинетических процессов на межфазной границе кристалл-раствор может способствовать колебаниям скорости и для других методов кристаллизации из жидкой фазы.

2.5. Одномерная модель конвекции в условиях градиентной жидкофазной эпитаксии

В зоне в процессе термомиграции может происходить конвективное движение раствора-расплава. Причины развития конвекции в зоне могут быть различными. Это может быть вынужденная конвекция, обусловленная нестабильностью процесса. Конвекция может стимулироваться различными нестационарными процессами, например, колебаниями температуры в объеме зоны. Если градиент температуры направлен вертикально вниз, то это может привести к развитию в объеме зоны естественной конвекции. При этом нижние, более нагретые слои раствора-расплава с меньшей плотностью под действием Архимедовой силы выталкивания поднимаются вверх. Верхние же, более холодные и, следовательно, более тяжелые слои раствора напротив, опускаются вниз. Конвективное движение приводит к перемешиванию раствора-расплава интенсифицируя массоперенос в объеме зоны. В рамках теории Тиллера конвективное перемешивание учитывают, предполагая, что оно происходит в среднем слое толщиной $l - 2\delta$. В прилегающих к межфазной границе слоях тол-

щиной δ массоперенос является чисто диффузионным [26]. За рамками теории остается вопрос о значении величины δ и ее зависимости от параметров процесса. Слишком грубыми является также предположения о полном перемешивании в конвективном слое $l - 2\delta$ и о полном отсутствии перемешивания в диффузионных слоях толщиной δ . Вследствие этого вопрос о влиянии конвекции на кинетику термомиграции сохраняет свою актуальность.

Построим одномерную модель термомиграции, учитывающую конвективное перемешивание в зоне толщиной l . Оценим сначала скорость конвективного движения в растворе-расплаве зоны. Предположим, что конвекция происходит в пределах ячейки размером $L \times l$. Работа силы Архимеда в единицу времени компенсируется работой сил вязкости в единицу времени, поэтому

$$f_A v_\theta = f_\theta v_\theta + f_z v_z, \quad (2.91)$$

где v_θ – скорость подъема расплава; v_z – скорость течения расплава вдоль поверхности кристалла; f_A – сила Архимеда, действующая на расплав ячейки; f_θ и f_z – силы вязкости при вертикальном и, соответственно, горизонтальном движении раствора-расплава (рис. 2.9). Используя условие непрерывности потока раствора-расплава

$$v_\theta L = v_z L, \quad (2.92)$$

запишем соотношение (2.91) в виде

$$f_A = f_\theta + \frac{L}{l} f_z. \quad (2.93)$$

Произведем грубую оценку сил, входящих в выражение (2.93). Сила Архимеда равна

Материаловедение

$$f_A = \Delta\rho g V_\Omega \quad (2.94)$$

Здесь $V_\Omega = lLn$ – объем ячейки расплава, g – ускорение свободного падения, n – протяженность ячейки в направлении, перпендикулярном ее сечению, $\Delta\rho$ – изменение плотности раствора-расплава, которое определяется соотношением

$$\Delta\rho = \rho\alpha_V GL, \quad (2.95)$$

где ρ – плотность раствора-расплава; α_V – коэффициент объемного расширения раствора-расплава

$$\alpha_V = \frac{1}{V_\Omega} \frac{dV_\Omega}{dT}.$$

Силы вязкости по порядку величины равны

$$f_\epsilon = \eta_\epsilon \frac{v_\epsilon}{L} ln. \quad (2.96)$$

где η_ϵ – динамическая вязкость раствора-расплава.

Используя соотношение (2.92), получим

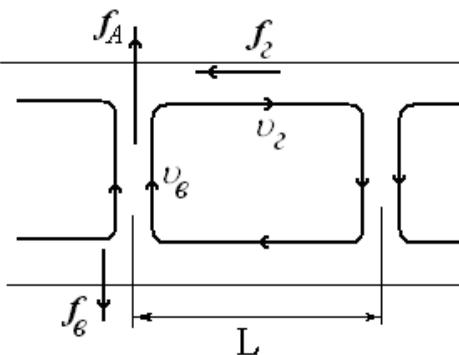


Рис. 2.9. Схематическое изображение конвективного перемешивания в зоне

$$f_z = \eta_\epsilon \frac{v_z}{l} Ln = \eta_\epsilon \frac{L^2}{l^2} v_\epsilon n \quad (2.97)$$

После подстановки (2.94), (2.96) и (2.97) в (2.93), с учетом (2.95) имеем

$$\alpha_V Gl = v_\epsilon v_\epsilon \left(\frac{1}{L^2} + \frac{L^2}{l^4} \right), \quad (2.98)$$

где $v_\epsilon = \eta_\epsilon / \rho$ – кинематическая вязкость раствора - расплава.

Максимальное значение для скорости конвективного движения $v_{\epsilon \max}$ получается в том случае, когда выражение $(1/L + L^2/l^4)$ в (2.98) имеет минимум, равный $2/l^2$. В результате для оценки $v_{\epsilon \max}$ окончательно получим

$$v_{\epsilon \max} = \frac{\alpha_V G g}{2v_\epsilon} l^3. \quad (2.99)$$

Оценим численное значение скорости конвективного течения раствора-расплава в объеме зоны. Если подставить в (2.99) $v_\epsilon = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, $G = 2,5 \cdot 10^3 \text{ К/м}$, $\alpha_{V\Omega} = 2 \cdot 10^{-4}$ (типичные значения параметров для расплавленных металлов), то получим

$$v_{\epsilon \max} = 5 \cdot 10^{-9} l_{10}^3 \text{ (м/с)}, \quad (2.100)$$

где $l_{10} = l/10^{-5}$ - толщина зоны (в десятках микрометров).

Отсюда видно, что для зон толщиной в несколько десятков мкм скорость конвективного течения может быть сравнимой со скоростью миграции зоны в кристалле (и даже значительно превосходить ее) и поэтому оказывать существенное влияние на процесс ГЖЭ.

Следует подчеркнуть, что формула (2.99) носит грубый оценочный характер. Однако вывод о необходимости учета конвекции должен быть принят во внимание. Из формулы (2.99) следует также, что скорость конвективного течения расплава резко возрастает с толщиной зоны. Этот факт наблюдается экспериментально при толщинах зоны, превышающей сотни микрон [27,28].

Для конвективного течения жидкости характерна нерегулярность. В каждой точке зоны восходящее течение раствора-расплава через некоторое время сменяется нисходящим течением. Скорость течения $v_g(t)$ будет меняться со временем. Массо-перенос в объеме зоны в этом случае можно описать уравнением конвективной диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_g \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.101)$$

с граничными условиями

$$\left. \frac{D}{1-C} \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0,l} = v_{k,p}(t). \quad (2.102)$$

Для решения задачи (2.101) – (2.102) необходимо определить вид функции $v_g(t)$. Простейший способ моделирования конвективного течения в рассматриваемой одномерной задаче состоит в задании постоянной скорости, т.е. считая $v_g = v_{g_0}$, определяемой в соответствии с формулой (2.99), которая периодически, через промежутки времени τ_v , меняет свой знак

на противоположный. В этом случае одномерная модель термомиграции дополняется двумя параметрами: величиной скорости конвективного течения v_{e0} и периодом τ_v смены направления течения.

Более адекватная модель должна учитывать нерегулярность конвекции. Это можно сделать, представив скорость конвективного течения и период смены направления течения в виде

$$v_e = v_{e0} + \delta v_e,$$

$$\tau_v = \tau_0 + \delta \tau,$$

где δv_e , $\delta \tau$ – случайные величины с нулевым средним значением, которые определяют величину разброса значений скорости и периода. Необходимо знать закон распределения этих случайных величин. Однако численный эксперимент показывает, что в довольно широком диапазоне изменения параметров задачи средняя скорость миграции зоны оказывается слабо зависящей от значений величин δv_e и τ_v . Поэтому влияние конвекции в рамках рассматриваемой модели определяется в основном величиной средней скорости конвективного течения раствора-расплава в объеме зоны, которую можно оценить с помощью формулы (2.99).

На рис. 2.10 приведены графики зависимости средней скорости термомиграции жидких включений от толщины зоны, рассчитанные при различных значениях кинематической вязкости расплава. Кривая 1 соответствует вязкости $\nu_1 = 10^{-6}$ см²/с, кривая 2 рассчитана для кинематической вязкости $\nu_2 = 0,4 \cdot 10^{-4}$ см²/с (вязкости *Ge* при температуре 1300° С и *Si* при температуре 1585° С), кривая 3 – для кинематической вязкости $\nu_3 = 10^{-4}$ см²/с (вязкость *Se* при температурах 526° С), кривая 4 – для вязкости *Si* при температуре 1500°С, кривая 5 – для вязкости *Ge* при температуре 1190° С, кривая 6 соответствует случаю отсутствия конвекционных потоков.

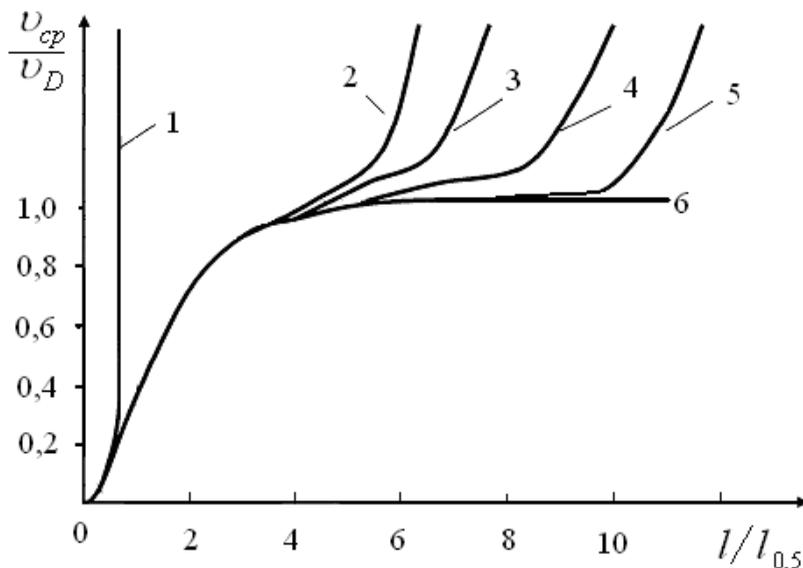


Рис. 2.9. График зависимости средней скорости термомиграции жидкого включения от его толщины при различной вязкости вещества зоны.

Из этих зависимостей видно, что при малых толщинах зоны средняя скорость термомиграции соответствует скорости стационарной миграции зоны, при отсутствии в расплаве зоны конвекции. Это связано с тем, что, в соответствии с формулой (2.99), при малых толщинах зоны скорость конвективного течения оказывается значительно меньше скорости миграции зоны, поэтому влияние конвекции в этом случае незначительно.

С ростом толщины зоны скорость конвективного течения увеличивается (пропорционально кубу толщины) и, соответственно, влияние конвекции возрастает. При некоторой критической толщине это влияние становится заметным. При дальнейшем увеличении толщины зоны средняя скорость конвективного течения резко возрастает. В соответствии с формулой (2.99) значения критической толщины пропорциональны вязкости раствора-расплава. Для типичных параметров ГЖЭ в кремнии критические толщины зоны равны 500 мкм или более. Описанный ход зависимости $U(l)$ качественно согласуется с результатами эксперимента. Значения критических толщин зон, оцененные с помощью рас-

смаатриваемой модели конвективной термомиграции также согласуются с данными экспериментов. Учитывая простоту рассматриваемой модели, такое согласие с экспериментом следует рассматривать как весьма удовлетворительное.

ГЛАВА 3. ДВУМЕРНЫЕ КОНЕЧНО–РАЗНОСТНЫЕ МОДЕЛИ ГРАДИЕНТНОЙ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ

3.1. Построение базовой модели и выбор численного метода

С увеличением размерности задачи трудности создания эффективной численной модели термомиграции жидких включений в кристалле в условиях ГЖЭ резко возрастают. Поэтому при построении двумерных, а тем более – трехмерных моделей процесса термомиграции необходимо сначала построить простейшую базовую модель и в последующем расширять ее возможности, включая в нее дополнительные факторы, не учитываемые в базовой модели. Построим двумерную базовую модель термомиграции [25, 29-32].

Пусть в кристалле S мигрирует жидкое линейное включение L , содержащее раствор-расплав вещества кристалла в основном компоненте включения (рис.3.1).

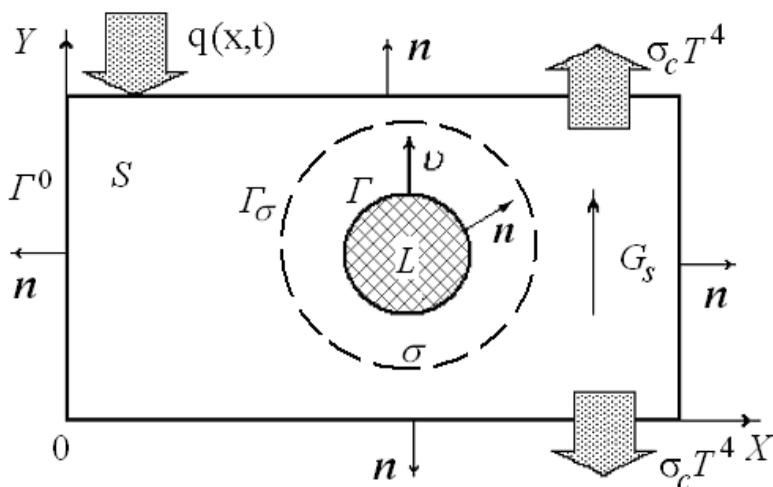


Рис. 3.1. Двумерная модель среды: Γ^0 – внешняя граница кристалла, Γ – граница кристалл-включение, Γ_σ – граница сокращенной области численного решения, \mathbf{n} – нормаль к границе, $q(x,t)$ – тепловой поток от нагревателя, $\sigma_c T^4$ – поток излучения единицей поверхности кристалла, v – скорость перемещения межфазной границы, G_s – градиент температуры в кристалле, σ – сокращенная область численного решения.

Как и в предыдущей главе, для определенности при выборе параметров задачи для численных расчетов считаем, что кристалл – кремний (Si), а включение – расплав кремния в основном компоненте включения – алюминии (Al), т.е. рассматривается система $Si-Al$. Следует заметить, что построенная базовая модель может быть в дальнейшем использована для моделирования миграции газообразных, пустотных и твердофазных включений.

Базовая модель строится в предположении, что основной движущей силой процесса ГЖЭ является градиент температуры в объеме включения, а точнее, скачки между равновесными и фактическими температурами на межфазных границах включения Γ (см. рис. 3.1). Эти скачки температуры в зависимости от их знака являются переохлаждением или перегревом.

Модель допускает возможность учета и других, дополнительных движущих сил, например, электроперенос, термодиффузию, в общем случае – градиент химического потенциала [33,34]. Как и в случае построения одномерной модели (гл. 2), будем использовать упрощающие предположения. Это, прежде всего, допущения теории Тиллера за исключением требования, чтобы зона была плоской. Наиболее важными предположениями для построения базовой двумерной модели являются: а) кристалл однороден и изотропен; б) включение двухкомпонентное; в) массоперенос в объеме включения диффузионный (другие механизмы массопереноса – термодиффузия, конвекция и т.д. несущественны); г) процессы растворения и кристаллизации на межфазной границе кристалл - включение происходят в соответствии с одним из основных механизмов (нормальным, дислокационным или зародышевым).

Двумерную модель термомиграции можно использовать для описания миграции линейных зон, в которых массо- и

теплоперенос вдоль оси зоны отсутствует. Это условие может не выполняться при нестабильной миграции линейных зон. Поэтому для корректного использования двумерных моделей необходимо проводить анализ устойчивости процесса термомиграции. Этот анализ также можно проводить с помощью соответствующих двумерных моделей термомиграции. При некоторых ограничениях двумерные модели можно также использовать для описания миграции плоских зон.

Введем систему координат, направив ось Z вдоль линейной зоны, а оси X и Y вдоль соответствующих внешних границ кристалла (см. рис. 3.1). При этом предполагается, что кристалл имеет прямоугольное сечение в плоскости OXY .

Тепловые условия на внешних границах кристалла обеспечивают создание в объеме включения температурного градиента, в результате которого на более нагретых участках межфазной границы кристалл растворяется, вещество твердой фазы диффундирует в объеме жидкого включения и кристаллизуется на более холодных участках межфазной границы.

Массоперенос в объеме зоны описывается уравнением диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (3.1)$$

с граничными условиями

$$\frac{D}{1-C} \frac{\partial C}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = v_n (C^0 - C)_{\Gamma}. \quad (3.2)$$

Здесь $C^0(T|_{\Gamma})$ – равновесная концентрация при температуре T , v_n – нормальная составляющая скорости перемещения межфазной границы, которая зависит от величины недосыщения

(пересыщения) расплава $\Delta C = C^0 - C$ (все величины относятся к фиксированной точке межфазной границы Γ). Направление нормали предполагается внешним по отношению к включению. Зависимость нормальной составляющей скорости межфазной границы от величины недосыщения (пересыщения) $v_n(\Delta C)$ определяется механизмом межфазных процессов. Как и в предыдущей главе, будут рассматриваться три механизма межфазных процессов: нормальный, дислокационный и зародышевый. Вид зависимости $v_n(\Delta C)$ для этих механизмов соответствует формулам (2.15) – (2.17). В случае нормального механизма эта зависимость имеет вид

$$v_n = \mu_{p,k}^{(1)} \Delta C \frac{dT}{dC}, \quad (3.3)$$

для дислокационного

$$v_n = \pm \mu_{p,k}^{(2)} (\Delta C)^2 \left(\frac{dT}{dC} \right)^2, \quad (3.4)$$

для зародышевого

$$v_n = \pm \mu_{p,k}^{(3)} \exp \left(-\mu_{p,k}^{(4)} \left| \Delta C \frac{dT}{dC} \right| \right). \quad (3.5)$$

В формулах (3.4), (3.5) знак «плюс» берется при положительном значении недосыщения, индекс p атомно-кинетических коэффициентов относится к растворению; в противном случае берется знак «минус» и индекс k (он относится к кристаллизации).

Для рассматриваемой модели существенна только линейность или нелинейность механизма межфазных процессов. В качестве линейного механизма используется нормальный механизм

растворения и кристаллизации (см. формулу (3.3)). Особенности же термомиграции при нелинейном механизме межфазных процессов можно рассматривать на примере дислокационного механизма растворения и кристаллизации (см. формулу (3.4)). Механизм двумерного зародышеобразования реализуется аналогично.

Для решения диффузионной задачи (3.1), (3.2) необходимо знать равновесную концентрацию C_0 и, следовательно, температуру во всех точках межфазной границы. Распределение температуры в объеме композиции кристалл-включение найдем, решая соответствующие уравнения теплопроводности для температуры кристалла T_s и включения T_l :

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = a_s \left(\frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_s}{\partial y^2} \right), \quad (x, y) \in S, \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial T_l}{\partial t} = a_l \left(\frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_l}{\partial y^2} \right), \quad (x, y) \in L, \quad (3.7)$$

где a_s, a_l – коэффициенты теплопроводности кристалла и раствора-расплава включения соответственно.

Для постановки краевой задачи уравнения (3.6), (3.7) дополняют граничными условиями на межфазной границе Γ и на внешней границе Γ^0 . Условия на внешней границе в общем случае можно записать в виде

$$\left(\alpha \frac{\partial T}{\partial n} + \beta T \right) \Big|_{\Gamma^0} = \gamma \Big|_{\Gamma^0}. \quad (3.8)$$

Здесь α, β, γ – величины, значения которых определяются конкретными особенностями процесса, например, способом

создания заданного температурного режима. Они зависят от положения точки на внешней границе и в общем случае могут меняться со временем. Можно, как это показано в п. 2.3 для одномерных моделей термомиграции, расширить рассматриваемую модель, включив в нее также и нагревательные устройства, тепловые экраны и т.д. Такая модель позволила бы в процессе решения задачи вычислять коэффициенты α, β, γ и использовать их при дальнейших расчетах. Однако такое расширение задачи делает ее лишь излишне громоздкой и не содержит элементов, принципиальных для модели. Поэтому в тех случаях, когда это допускает решаемая задача, коэффициенты α, β, γ выбирают таким образом, чтобы условие (3.8) обеспечивало заданные температуры на поверхности кристалла, обращенной к нагревателю и на противоположной поверхности кристалла, а через боковые поверхности – нулевой тепловой поток.

На межфазной границе Γ должно выполняться условие непрерывности тепловых потоков и условие непрерывности температурного поля

$$\left(k_l \frac{\partial T_l}{\partial n} - k_s \frac{\partial T_s}{\partial n} \right) \Big|_{\Gamma} = \nu_n \chi, \quad (3.9)$$

$$T_s(x, y, t) \Big|_{\Gamma} = T_l(x, y, t) \Big|_{\Gamma}, \quad (3.10)$$

где χ – удельная теплота кристаллизации. Как отмечалось в гл. 2, выделение скрытого тепла кристаллизации практически не влияет на кинетику термомиграции и им можно пренебречь. Поэтому далее при построении модели будем полагать $\chi = 0$. Однако при необходимости это ограничение можно исключить, практически не изменяя разрабатываемую модель.

Соотношения (3.1) – (3.9) образуют простейшую базовую математическую модель рассматриваемого процесса термомиграции жидкого включения в кристалле. Ее необходимо дополнить начальными условиями распределения температуры и concentra-

ции в системе кристалл-включение

$$T_{s,l}(x, y, 0) = T_0(x, y), \quad (3.11)$$

$$C(x, y, 0) = C_0(x, y). \quad (3.12)$$

Однако использование начальных условий (3.11), (3.12) существенно только при моделировании переходных процессов термомиграции. В большинстве случаев рассматриваются установившиеся фазы миграции. В этом случае начальные условия могут задаваться практически в произвольном виде. К начальным условиям следует отнести также начальное положение и форму межфазной границы. Это условие записывается в виде

$$\Gamma(0) = \Gamma_0(0). \quad (3.13)$$

Модель (3.1) – (3.13) является простейшей. Уже сейчас область ее применения можно было бы расширить, сняв некоторые из принятых предположений. Например, учитывать неоднородность раствора-расплава, а, следовательно, неодинаковость значений коэффициента диффузии в различных точках включения $D = D(x, y)$. В этом случае уравнение диффузии следовало бы записать в виде

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right).$$

Однако уточнение, обобщение численной модели на этом этапе только затруднит ее последующее построение и анализ.

Построенная математическая модель термомиграции может быть реализована только численно. При этом необходимо учитывать особенности термомиграции, позволяющие упростить численный алгоритм решения, например, уменьшив пространствен-

ную область. Для тепловой задачи эта область не обязательно должна охватывать все сечение кристалла. Численное решение можно искать в области σ , пространственные размеры которой лишь в несколько раз превышают размеры включения. Область σ выбирается таким образом, чтобы значения температуры на ее границе Γ_{σ} практически не отличались от температуры при отсутствии в кристалле включения (см. рис. 3.1). В этом случае сначала находится распределение температуры в однородном кристалле, не содержащем включения, при заданных граничных (3.8) и начальных (3.11) условиях. Обычно эту задачу без труда можно решить аналитически. Найденное распределение температуры в кристалле используется для определения температуры на границе области σ . Эти значения температуры используются в дальнейшем в качестве граничных условий для численной модели температурного поля в области σ .

Такой подход с выбором уменьшенной области численного решения оправдан, если размеры включения малы в сравнении с размером кристалла. Так как при практическом использовании термомиграции диаметр сечения линейных зон не превышает несколько десятков микрометров, а кристаллы имеют вид пластин, толщиной порядка 1 мм и диаметром несколько сантиметров, то это условие обычно выполняется.

Если размеры включения сравнимы с размерами кристалла, то в этом случае область численного решения σ будет совпадать с сечением кристалла S и не возникает необходимости в ее сокращении.

Оценим размеры области численного решения для линейной зоны. Пусть эта область ограничена окружностью радиуса R , центр которой совмещен с началом координат, совпадающим с центром массы включения. Первоначальная форма сечения жидкого включения – окружность радиуса r_0 . Если кристалл рассматривать как бесконечно протяженный (это допустимо при размерах кристалла намного превышающих размеры включения), то распределение температуры в кристалле, содержащем цилиндрическое включение радиуса r_0 , будет определяться выражением [23]:

$$T(\mathbf{r}) = T_0 + \mathbf{r} \cdot \mathbf{G}_s + \kappa \frac{r_0^2}{r^2} \mathbf{r} \cdot \mathbf{G}_s ,$$

$$(3.14)$$

где T_0 – температура в центре включения, \mathbf{G}_s – градиент температуры в кристалле при отсутствии включения, коэффициент K выражается через коэффициенты теплопроводности вещества зоны k_l и кристалла k_s в соответствии с формулой

$$K = \frac{k_l - k_s}{k_l + k_s}, \mathbf{r} - \text{радиус-вектор, проведенный от центра включения}$$

до рассматриваемой точки в кристалле. Третье слагаемое в правой части соотношения (3.14) отражает искажение, которое вносит включение в температурное поле однородного кристалла. Это слагаемое становится малым в сравнении со вторым слагаемым в правой части (3.14) уже на расстоянии, равном нескольким радиусам включения. Можно предположить, что этот вывод остается справедливым также для деформированных в процессе миграции включений. Поэтому радиус области численного решения можно положить равным, например,

$$R = 5r_0.$$

Если форма включения симметрична относительно оси OO' , проходящей через его центр в направлении градиента температуры, кристалл изотропен, а граничные условия также не нарушают симметрию задачи, то в этом случае область численного решения может быть дополнительно уменьшена в два раза. Достаточно использовать часть области σ с какой либо одной стороны, например, справа от оси OO' . При этом на границе OO' используется условие

$$\left. \frac{\partial T_{l,s}}{\partial n} \right|_{OO'} = 0. \quad (3.15)$$

Область численного решения не обязана быть жестко связанной с неподвижным кристаллом. Напротив, более целесообразно связать ее с мигрирующим включением. При этом центр включения должен оставаться неподвижным по отношению к области численного решения. Это значительно упрощает численный

алгоритм решаемой задачи, так как тогда граница включения слабо изменяет свое положение по отношению к разностной сетке, покрывающей область численного решения. Включение по отношению к связанной с ним областью численного решения задачи не движется, а только деформируется со временем. При выходе на стационарный режим, если это происходит, граница включения занимает фиксированное положение.

Следует отметить, что если для средней скорости миграции включения радиусом r выполняется условие $vr/D \ll 1$ (соответствующее условию (2.12) в гл. 2), то при переходе в систему координат, связанную с мигрирующим включением, уравнение диффузии, а тем более уравнение теплопроводности, начальные и граничные условия задачи не изменяются.

Сокращение области численного решения позволяет уменьшить число узлов разностной сетки при данном ее шаге, т.е. при данной точности вычислений и, что еще более важно, позволяет использовать разностную сетку с постоянным шагом, так как известно [35], что разностные схемы с постоянным шагом имеют более высокий порядок точности вычислений.

Сокращенная область численного решения позволяет также переформулировать математическую модель процесса для новых искомым величин, что позволяет значительно упростить модель, а также повысить точность вычислений.

Пусть $T(\mathbf{r}, t)$ – решение задачи (3.6) – (3.8) для однородного кристалла, не содержащего включения, а $T_{s,l}(\mathbf{r}, t)$ – искомое решение задачи (3.6) – (3.10). На границе Γ_σ области численного решения, согласно правилу построения области σ , выполняется приближенное равенство

$$T(\mathbf{r}, t) \Big|_{\Gamma_\sigma} = T_s(\mathbf{r}, t) \Big|_{\Gamma_\sigma}. \quad (3.16)$$

Введем новые переменные

$$U_s(\mathbf{r}, t) = T_s(\mathbf{r}, t) - T(\mathbf{r}, t), \quad (x, y) \in S,$$

$$(3.17)$$

$$U_l(\mathbf{r}, t) = T_l(\mathbf{r}, t) - T(\mathbf{r}, t), \quad (x, y) \in L .$$

$$(3.18)$$

Для переменных $U_{s,l}$ уравнения теплопроводности (3.6) и (3.7) примут вид

$$\frac{\partial U_s}{\partial t} = a_s \left(\frac{\partial^2 U_s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U_s}{\partial y^2} \right), \quad (x, y) \in S ,$$

$$(3.19)$$

$$\frac{\partial U_l}{\partial t} = a_l \left(\frac{\partial^2 U_l}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U_l}{\partial y^2} \right) + F(x, y, t), \quad (x, y) \in L$$

$$(3.20)$$

где

$$F(x, y, t) = (a_l - a_s) \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right)$$

$$(3.21)$$

известная функция координат и времени.

На границе Γ_σ выполняется однородное граничное условие

$$U_s(x, y, t) \Big|_{\Gamma_\sigma} = 0 ,$$

$$(3.22)$$

а условие на межфазной границе Γ (см. формулу (3.9)) принимает

вид

$$\left(k_l \frac{\partial U_l}{\partial n} - k_s \frac{\partial U_s}{\partial n} \right) \Big|_{\Gamma} = v_n \chi + \varphi . \quad (3.23)$$

Здесь φ – функция, определяемая соотношением

$$\varphi = (k_s - k_l) \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma} . \quad (3.24)$$

Условие непрерывности температуры для межфазной границы (3.10) в новых переменных принимает вид

$$U_s(x, y, t) \Big|_{\Gamma} = U_l(x, y, t) \Big|_{\Gamma} . \quad (3.25)$$

Функция φ зависит от формы межфазной границы Γ и ее положения. Поэтому она должна корректироваться в процессе решения задачи.

Замены (3.17) и (3.18) позволяют резко повысить точность численного решения. Действительно, характерные температуры термомиграции кремния находятся в пределах 1000 К – 1500 К. В то же время перепад температуры в пределах включения не превышает 0,1 К. Это означает, что замены (3.17), (3.18) позволяют сохранять в памяти компьютера значения величин U с точностью на 3 – 4 порядка выше, чем значения величин T .

Как отмечалось в гл. 2, концентрацию в объеме включения удобно отсчитывать от ее среднего значения, равного C_0 . Введем новую переменную для концентрационной задачи

$$U_C(x, y, t) = C(x, y, t) - C_0 .$$

(3.26)

С новой переменной U_c диффузионная задача (3.1), (3.2) представится соотношениями

$$\frac{\partial U_c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 U_c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U_c}{\partial y^2} \right), \quad (3.27)$$

$$\frac{D}{1 - C_0} \frac{\partial U_c}{\partial n} \Big|_G = v_n (\Delta C)_G, \quad (3.28)$$

в которых величина недосыщения (пересыщения) расплава в данной точке границы ΔC определяется как

$$\Delta C = C^0(T|_G) - C_0 - U_c|_G. \quad (3.29)$$

Вследствие малости величин U_c замена в левой части условия (3.28) концентрации C на ее среднее значение C_0 не ведет к заметным ошибкам.

Формулы (3.3) – (3.5), связывающие недосыщение ΔC и нормальную составляющую скорости межфазной границы $v_n(\Delta C)$, сохраняют свой вид.

Рассмотренная задача термомиграции линейных зон приводит к решению системы в общем случае нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных второго порядка. При этом граничные условия задаются на движущихся межфазных границах, положение которых неизвестно (за исключением начального момента времени) и определяется в процессе решения задачи. Таким образом, рассматриваемая задача относится к

классу задач Стефана [36-38]. Единственный эффективный путь решения такого рода задач (за исключением некоторых частных случаев, допускающих аналитическое решение для включений правильной геометрической формы) состоит в использовании численных методов.

Универсальными и эффективными методами приближённого численного решения задач математической физики являются метод конечных элементов (МКЭ) [5, 39] и метод конечных разностей (МКР) [16-19].

В МКЭ рассматриваемая область разбивается на совокупность конечных элементов, опирающихся на систему опорных точек. Наиболее широкое распространение получили треугольные конечные элементы. В случае решения задач с изменяющимися, движущимися границами (задач Стефана) применение метода конечных элементов нецелесообразно, так как изменение положений границы требует постоянного перестроения системы конечных элементов. Триангуляция (разбиение области определенной формы на систему взаимно непересекающихся треугольников) является достаточно трудозатратной процедурой и требует продолжительного компьютерного времени.

Более эффективным методом решения задач Стефана является МКР [38]. Это связано с тем, что большая часть узлов, являющихся регулярными узлами модели, остаются неизменными на протяжении всех выполняемых расчетов, а меняются только положения нерегулярных узлов на движущейся границе. Суть МКР состоит в замене области непрерывного изменения аргументов дискретным аналогом (множеством точек или узлов сетки). Вместо непрерывно изменяющихся функций рассматриваются функции дискретного аргумента, определённые в узлах сетки (сеточные функции). Производные, входящие в дифференциальное уравнение, начальные и граничные условия, аппроксимируются разностными операторами, при этом решение дифференциального уравнения или системы дифференциальных уравнений сводится к решению системы линейных (иногда нелинейных) алгебраических уравнений (СЛАУ).

Основная трудность при использовании МКР связана с движением межфазной границы кристалл-включение. Это движение приводит не только к изменению положения границы относительно узлов разностной сетки, но и к изменению числа регулярных узлов, расположенных внутри включения и нерегулярных узлов на его границе. Это создает определенные трудности при программировании метода.

Определенную привлекательность для решения поставленной задачи имеет также метод граничных элементов [40-42], другие численные методы.

3.2. Общая схема моделирования процесса градиентной жидкофазной эпитаксии

Как показано выше, движение включения в кристалле описывается системой уравнений (3.19), (3.20), (3.27), с начальными и граничными условиями (3.22), (3.23), (3.25), (3.28), решение которых позволяет найти распределение теплового и концентрационного полей.

Для решения этой задачи может быть использована следующая последовательность расчетов [5]. Решая уравнение теплопроводности для однородного кристалла с исходными граничными условиями (3.8), (3.9), (3.10) находим температурное поле $T(\mathbf{r}, t)$ в кристалле, не содержащем включения. Обычно это не вызывает особых затруднений. Например, если на поверхности пластины кристалла толщиной L , обращенной к нагревателю, поддерживается температура T_1 , а температура противоположной поверхности кристалла равна T_2 , то температурное поле в однородном кристалле будет, как следует из (3.14), определяться выражением

$$\tilde{T}(\mathbf{r}) = T_0 + \mathbf{r} \cdot \mathbf{G}_s, \quad (3.30)$$

где $T_0 = (T_1 - T_2) / 2$ – температура в центре включения, $G_s = (T_1 - T_2) / L$ – градиент температуры в кристалле при отсутствии включения.

В кристалле фиксируется исходное положение включения и строится область численного решения задачи, центр которой совмещен с центром включения. Рассматриваемая область разбивается на регулярные узлы с заранее определенными равноотстоящими шагами между ними. Затем находится местоположение нерегулярных узлов границы кристалл-включение, расположенные на пересечениях межфазной границы с ребрами регулярной разностной сетки. После этого применяется МКР для решения

тепловой задачи и определения распределения теплового поля в кристалле, включении и на границе кристалл-включение.

Далее по кривой ликвидуса, по найденным значениям температуры определяются значения равновесных концентраций в узлах границы кристалл-включение. Эти концентрации входят в граничные условия задачи распределения концентраций, и, как уже отмечалось, обеспечивают связь теплового и концентрационного полей. Расчет концентрационного поля осуществляется только внутри включения и на границе кристалл-включение. Методом конечных разностей формируется СЛАУ на основе уравнений массопереноса (3.27). При формировании строк системы, соответствующих граничным условиям (3.28), учитывается механизм кинетических процессов на границах включения. Решение СЛАУ выполняется итерационным методом, например методом Зейделя с учетом значения релаксационного параметра, рассчитанного для уравнений параболического типа. После решения задачи массопереноса рассчитываются равновесные и действительные концентрации на границе кристалл-включение.

Следующим этапом решения является смещение положения включения, вызванное новым распределением концентрации внутри включения и на его границе. Для этого на границе раздела фаз определяется величина недосыщения расплава, после чего с помощью формул (3.3) – (3.5), в зависимости от механизма роста, определяется скорость смещения нерегулярных узлов границы включения, а по ней, с учетом шага по времени τ , координаты нового положения узлов границы кристалл-включение. После определения центра масс смещенного включения область численного решения задачи переносится в новое положение, совмещая центр области с центром масс жидкого включения. Затем определяются координаты нерегулярных граничных узлов в смещенной области. Так как положение области численного решения относительно кристалла изменяется, то изменяется величина температуры $T(\mathbf{r}, t)$ на границах области. Это необходимо учитывать при использовании соотношений (3.17), (3.18) и функций (3.21), (3.24).

Для выполнения следующего сдвига включения необходимо вновь, на основе граничных условий и параметров модели в предыдущий момент времени, последовательно рассчитать распределение теплового и концентрационного полей в последующий момент времени, скорость смещения граничных узлов и перемещать жидкое включение в объеме кристалла.

3.3. Построение конечно - разностной сетки и разностная аппроксимация производных

Так как тепловая и концентрационная задачи описываются сходными дифференциальными уравнениями и решение их проводится на одинаковой регулярной сетке, то при построении операторов конечно - разностной схемы используется обобщенная функция $U : U \equiv U_s, U \equiv U_l$ для температурного поля соответственно в кристалле и в объеме включения, $U \equiv U_c$ для концентрационного поля. Аналогичным образом, для единообразной записи уравнений теплопроводности и диффузии вводится параметр $a = a_s, a = a_l$ - для уравнения теплопроводности в кристалле и во включении соответственно, $a = D$ - для уравнения диффузии. Это позволяет использовать одни и те же конечно-разностные операторы для решения задач теплопроводности и массопереноса. Смысл величин U и a будет ясен из контекста или будет оговариваться особым образом.

Для построения конечно-разностной сетки введем в рассматриваемой области декартову систему координат OXY , совместив левый нижний угол области численного решения (ОЧР) с началом координат. Тогда рассматриваемая система кристалл-включение будет расположена в прямоугольнике, диагональ которого является отрезок, соединяющий точки с координатами $(0,0)$ и (L_x, L_y) .

Для построения пространственной сетки введем на плоскости OXY два семейства прямых линий

$$x = x_i = ih, \quad y = y_j = jh, \quad i = \overline{1, N}, \quad j = \overline{1, M}, \quad (3.31)$$

где h - постоянный шаг разностной сетки, одинаковый для осей X и Y ; i, j - константы, определяющие совокупность линий, перпендикулярных оси OX и OY соответственно; N и M количество линий вдоль оси X и Y соответственно. Точки пересечения таких линий образуют узлы регулярной сетки.

Так как рассматриваемая задача является нестационарной, то в конечно-разностной схеме используется понятие временного

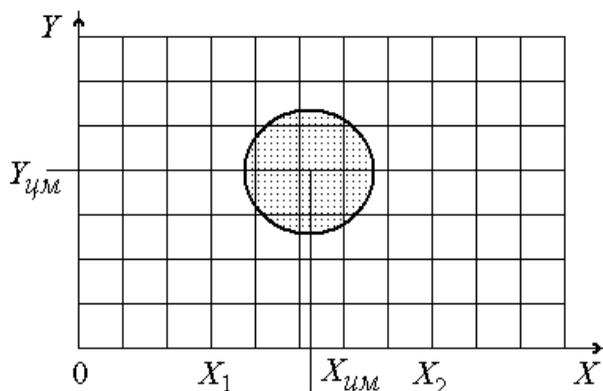


Рис. 3.2. Расположение включения на начальном временном слое.

слоя, понимая под ним совокупность узлов сетки, лежащих в определенной временной плоскости $t = t_k = k\tau = const$, где τ – шаг по времени.

На каждом временном слое выделены направления – линии, вдоль которых меняется только одна пространственная координата. Узлы сетки, попавшие на внешние границы кристалла и границу кристалл-включение, считаются граничными узлами, а все остальные узлы – внутренними. Узлы сетки, для которых расстояние до ближайшего граничного узла вдоль линий разностной сетки меньше h , будем называть приграничными узлами.

При построении конечно-разностных аппроксимаций производных в узле сетки будет использовано одно и то же фиксированное количество соседних узлов, образующих строго определенную геометрическую конфигурацию – шаблон разностной схемы. Узлы, для которых разностная схема записана на шаблоне, являются регулярными узлами модели, остальные узлы – нерегулярными. При анализе движения включения в кристалле координаты его центра массы $x_{цм}$, $y_{цм}$ располагаются в центре обла-

сти численного решения (ОЧР), т.е. $x_{цм} = \frac{L_x}{2}$ и $y_{цм} = \frac{L_y}{2}$

(рис. 3.2). Выбор такого положения включения обусловлен уменьшением влияния краевых эффектов расчета теплового поля на движение включения, проявляющихся в возможном изменении формы включения или смещения траектории его движения.

В зависимости от удобства математической записи выраже-

ний, каждый узел и, соответственно, сеточная функция характеризуется либо одним индексом U_k , где k – порядковый номер узла, либо двумя индексами линий координатной сетки U_{ij} , где i – номер вертикали (абсцисса узла), j – номер горизонтали, которым принадлежал узел (ордината узла). Связь между индексами k и парами индексов (i, j) должна быть взаимнооднозначной и зависеть от того, в каком направлении происходит перемещение узлов при последовательном возрастании индекса k . Если при последовательном возрастании индекса k узлы перемещаются по горизонталям слева на право, причем по достижении крайнего правого узла происходит перемещение в начало следующей горизонтали, то в этом случае связь между индексами k и парами индексов (i, j) определяется формулой

$$k = (j - 1)M + i.$$

Характер взаимосвязи между индексами k и парами индексов (i, j) существенен при использовании разностных схем расщепления.

Для обозначения пространственного положения узла используются нижние индексы, а временные слои обозначаются верхними индексами, например, U_k^j означает, что пространственно узел занимает положение k и находится на временном слое j .

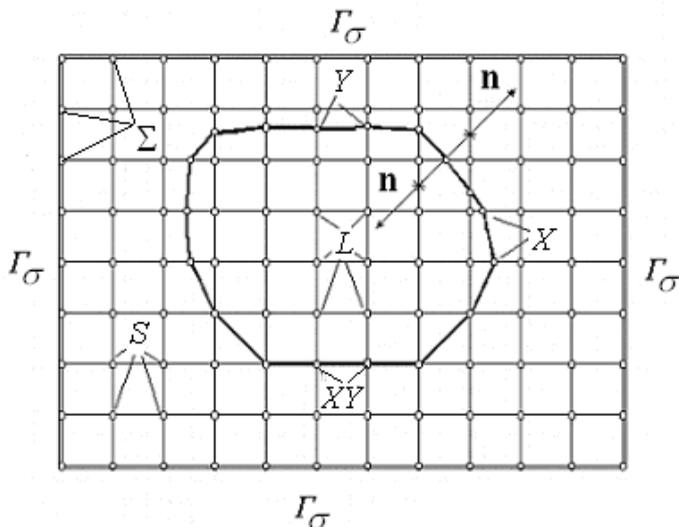


Рис. 3.3. Узлы, используемые при решении тепловой задачи методом конечных разностей.

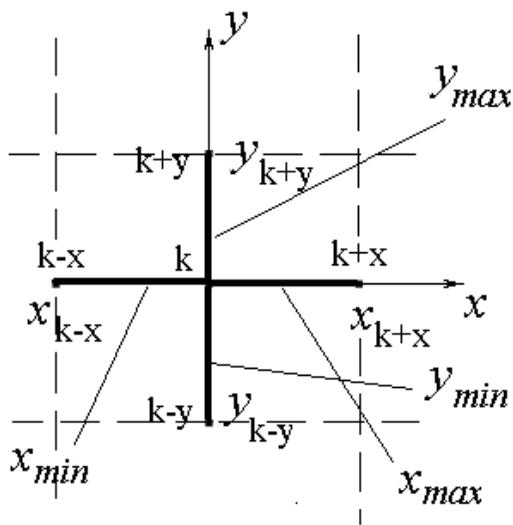
Для расчета теплового поля в конечно-разностной схеме были выделены узлы шести типов (рис 3.3):

- узлы типа Σ относятся к точкам пересечения сетки с внешними границами ОЧР Γ_σ ;
- узлы типа X , Y соответствуют точкам пересечения контура включения Γ с горизонтальными и вертикальными линиями сетки соответственно;
- узлы типа XY соответствуют совпадению узла контура включения с узлом сетки;
- узлы типа S и L являются внутренними узлами соответственно кристалла и включения.

В соответствии с геометрическим положением узла (типом узла) и математическим соотношением в узле для каждого из них применяется свой шаблон. Для ускорения формирования строк СЛАУ соответствующей конечно-разностной модели и контроля правильности нахождения узлов нерегулярной сетки в модели удобно применять ребра, определяющие порядок соединения узлов на каждом временном слое (рис. 3.4).

Рассмотрим порядок построения ребер для узла с индексом k . В соответствие с принципами МКР он лежит на пересечении

горизонтали x и вертикали y . Обозначим ближайшие узлы на



горизонтали слева и справа соответственно индексами $k - x$ и $k + x$. Аналогично введем ближайшие по вертикали узлы $k + y$ и $k - y$, расположенные вдоль оси y выше и, соответственно, ниже узла k . Ребра, соединяющие эти узлы обозначим x_{\min} , x_{\max} , y_{\min} , y_{\max} (см. рис. 3.4).

Рис. 3.4. Ребра и окружающие узлы на каждом временном слое

Очевидно, что для узлов разного типа количество узлов окружи будет разное. Так, например, для узлов типа XY , L , S обязательно должны существовать все окружающие узлы, а для узлов типа X не должны существовать узлы с индексами $k + y$ и $k - y$.

При решении диффузионной задачи, расчет поля осуществляется только внутри включения и на границе кристалл - включение, поэтому в этом случае в расчете участвовали только узлы типа L , X , Y и XY .

В основе всех конечно-разностных операторов, аппроксимирующих дифференциальные уравнения, входящие в физико-математическую модель, лежат разностные представления первой и второй производных. Точность расчетов зависит от погрешности разностной аппроксимации уравнений модели и, поэтому, для каждого оператора оценивается и по возможности повышается точность приближения.

При построении конечно-разностной схемы для рассматриваемой задачи используются по возможности классические разностные представления дифференциальных операторов на традиционных конечно-разностных шаблонах [5,18]. Для аппроксима-

ции первых производных некоторой скалярной функции U одного аргумента x в узле k применяются следующие разностные схемы:

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{U_k - U_{k-1}}{x_k - x_{k-1}} - \frac{h^2}{2} U''(x) + O(h^3), \quad (3.32)$$

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{U_{k+1} - U_k}{x_{k+1} - x_k} + \frac{h^2}{2} U''(x) + O(h^3), \quad (3.33)$$

где $h = x_k - x_{k-1}$ или $h = x_{k+1} - x_k$ – разностный шаг между узлами, $O(h^3)$ – величина пропорциональная h^3 (рис. 3.5). Необходимо отметить, что в аппроксимациях (3.32) и (3.33) аргументом x могут быть любые величины, как пространственные координаты x, y , так и время t .

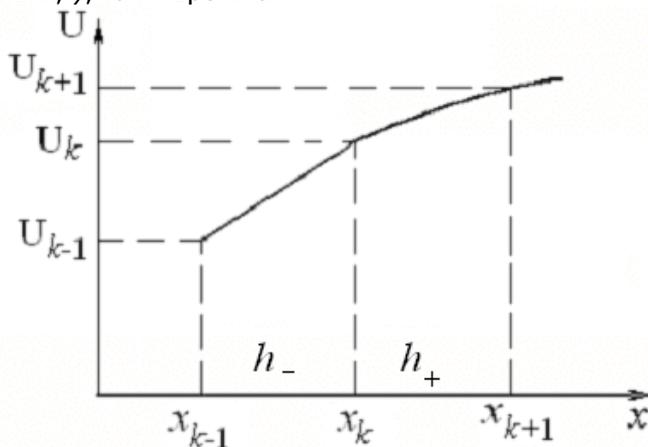


Рис. 3.5. Взаимное положение узлов при построении разностных операторов первого и второго порядка.
Оценка невязки

$$\varphi = U'_x - \frac{U_k - U_{k-1}}{x_k - x_{k-1}}$$

полученного разностного оператора первого порядка (3.32) проводится с использованием разложения функции $U(x)$ в ряд Тейлора в окрестности точки $x \in (x - h_0, x + h_0)$, $h < h_0$, где h_0 – граница области сходимости ряда Тейлора:

$$U_{k-1} = U(x - h) = U(x) - h_- U'(x) + \frac{h_-^2}{2} U''(x) - \frac{h_-^3}{6} U'''(x) + O(h_-^4), \quad (3.34)$$

$$U_{k+1} = U(x + h) = U(x) + h_+ U'(x) + \frac{h_+^2}{2} U''(x) + \frac{h_+^3}{6} U'''(x) + O(h_+^4), \quad (3.35)$$

где $h_+ = x_{k+1} - x_k$, $h_- = x_k - x_{k-1}$. Различие в шагах h_+ и h_- может наблюдаться для приграничных узлов. Для других внутренних узлов, в соответствие со сделанным ранее предположением $h_+ = h_- = h$. Возможные различия в шагах h_+ и h_- будут учитываться и далее.

Выражая из (3.34) величину U_{k-1}/h и подставляя ее в невязку φ , получим погрешность порядка $O(h)$. Аналогично, погрешность конечно-разностной аппроксимации (3.33) также порядка $O(h)$.

Для аппроксимации пространственных производных 2-го порядка, входящих в уравнения теплопроводности и массо- переноса, используется

интерполяционный полином Лагранжа 2-й степени, записанный на неравномерной сетке (неравномерность существенна для приграничных узлов) по трем последовательным узлам (x_{k-1}, U_{k-1}) , (x_k, U_k) , (x_{k+1}, U_{k+1}) , причем $x_{k-1} < x_k < x_{k+1}$ (см. рис. 3.5).

Полином Лагранжа $L(x)$, аппроксимирующий функцию $U(x)$, имеет вид

$$L(x) = U_{k-1} \frac{(x-x_k)(x-x_{k+1})}{(x_{k-1}-x_k)(x_{k-1}-x_{k+1})} + U_k \frac{(x-x_{k-1})(x-x_{k+1})}{(x_k-x_{k-1})(x_k-x_{k+1})} + U_{k+1} \frac{(x-x_k)(x-x_{k-1})}{(x_{k+1}-x_k)(x_{k+1}-x_{k-1})}.$$

Вторая производная от полинома Лагранжа $L(x)$ равна:

$$L''(x) = \frac{2U_{k-1}}{(x_{k-1}-x_k)(x_{k-1}-x_{k+1})} + \frac{2U_k}{(x_k-x_{k-1})(x_k-x_{k+1})} + \frac{2U_{k+1}}{(x_{k+1}-x_k)(x_{k+1}-x_{k-1})}. \quad (3.36)$$

Погрешность аппроксимации соотношения (3.36) оценивается также через невязку

$$\varphi = L''(x) - U''(x)$$

замены дифференциального оператора второго порядка разностным аналогом по полиному Лагранжа. Пользуясь разложением функций U_{k-1} (см. формулу (3.34)) и U_{k+1} (см. формулу (3.35)) в ряд Тейлора и, считая для упрощения оценки невязки

$h_- = h_+ = h$, получим

$$\begin{aligned} \varphi &= L''(x) - U''_{xx}(x) = \frac{U_{k-1}}{h^2} - \frac{2U_k}{h^2} + \frac{U_{k+1}}{h^2} = \\ &= \frac{1}{h^2} \left[U(x) - hU'(x) + \frac{h^2}{2}U''(x) - \frac{h^3}{6}U'''(x) + O(h^4) \right] - 2\frac{U(x)}{h^2} + \\ &+ \frac{1}{h^2} \left[U(x) + hU'(x) + \frac{h^2}{2}U''(x) + \frac{h^3}{6}U'''(x) + O(h^4) \right] = O(h^2), \end{aligned}$$

где $h = \max(|x_{k+1} - x_k|, |x_k - x_{k-1}|)$, а погрешность аппроксимации составляет $O(h^2)$.

Таким образом, разностная аппроксимация первых производных осуществляется с точностью не хуже $O(h)$, а вторых производных по пространственным переменным с

погрешностью порядка $O(h^2)$. Добиваться улучшения точности аппроксимации первых производных не целесообразно, т.к. они участвуют в образовании конечно-разностных производных на внешних границах кристалла (см. рис. 3.1), расположенных далеко от включения. Если область численного решения не выходит на границы кристалла, то необходимость в аппроксимации производных первого порядка по координате в рамках рассматриваемой задачи не возникает. Точность аппроксимации первой производной по времени, входящей в уравнение теплопроводности и массопереноса, будет повышена применением дополнительной интерполяции

ГЛАВА 4. ЭВОЛЮЦИЯ ЖИДКОЙ ЗОНЫ В ГРАДИЕНТНОМ ПОЛЕ

4.1. Построение конечно-разностной схемы для за- дачи о массопереносе

Концентрационная задача решается только внутри включения и на границе кристалл – включение, поэтому используются

только узлы типа L , X , Y и XY (см. рис. 3.3), причем все граничные узлы являются нерегулярными узлами модели.

Для внутренних узлов включения используется конечно-разностный оператор, построенный для уравнения теплопроводности (3.37), так как математически задачи массопереноса и распределения температуры в сплошной среде описываются дифференциальными уравнениями одного и того же вида.

Однако воспользоваться конечно-разностным оператором, построенным для граничных условий тепловой задачи, невозможно, так как вне границы кристалл - включение узлов концентрационной задачи не существует, т.е. эта граница является внешней. Более того, разностный оператор концентрационной задачи должен реализовывать все механизмы роста (см. формулы (3.3) – (3.5)). Следовательно, для окончательного формирования разностной схемы концентрационной задачи достаточно построить конечно-разностный оператор для граничного условия кристалл-включение.

При формировании краевой задачи массопереноса, все граничные условия необходимо по возможности линеаризовать, что позволит свести все механизмы роста к одному разностному оператору.

Для нормального механизма растворения и кристаллизации (см. формулы (3.3)) граничное условие задачи массопереноса (3.28) с учетом введенного отклонения от средней концентрации (3.26) примет вид

$$\frac{D}{C_S - C} \frac{\partial U_c}{\partial n} = \mu_1 (C_p - C_0 - U_c) \frac{dT}{dC}.$$

После перегруппирования слагаемых имеем

$$\frac{D}{C_S - C} \frac{\partial U_c}{\partial n} + \mu_1 U_c \frac{dT}{dC} = \mu (C_p - C_0) \frac{dT}{dC} \quad (4.1)$$

где C_S – концентрация основного компонента в кристалле. Обычно $C_S = 1$.

В случае реализации механизма винтовых дислокаций, линеаризуем правую часть условия (3.2), используя нормальную

компоненту скорости v_n в точке границы кристалл-включение с предыдущего положения включения. Если $v_n > 0$ и $\mu_2 = \mu_p^2$, то

$$\mu_2 (C_p - C)^2 \left(\frac{dT}{dC} \right)^2 = v_n,$$

откуда

$$(C_p - C) \left(\frac{dT}{dC} \right) = \sqrt{\frac{v_n}{\mu_2}}. \quad (4.2)$$

Соотношение (3.2) с учетом выражения (4.2) примет вид

$$\frac{D}{C_s - C} \frac{\partial C}{\partial n} = \sqrt{\mu_2} (C_p - C) \left(\frac{dT}{dC} \right) \sqrt{v_n}. \quad (4.3)$$

Преобразуем соотношение (4.3), учитывая замену (3.26). Тогда равенство (4.4) сводится к смешанному граничному условию вида

$$\frac{D}{C_s - C} \frac{\partial U_c}{\partial n} + \sqrt{\mu_2} \left(\frac{dT}{dC} \right) \sqrt{v_n} U_c = \sqrt{\mu_2} (C_p - C_0) \left(\frac{dT}{dC} \right) \sqrt{v_n}. \quad (4.4)$$

В случае механизма двумерных зародышей нормальная компонента скорости в узле с предыдущего временного положения включения равна

$$v_n = \pm \mu_3 \exp \left(- \frac{\mu_4}{|C_p - C|} \frac{dC}{dT} \right),$$

$$(4.5)$$

здесь знак минус определяет направление движения точек границы. Если $(C_p - C) > 0$, то берется знак «+», в противном случае знак «-». Логарифмируя последнее соотношение, получим

$$\ln \left| \frac{v_n}{\mu_3} \right| = - \frac{\mu_4}{|C_p - C|} \frac{dC}{dT}. \quad (4.6)$$

Определим концентрацию на границе C из выражения (4.6)

$$C = C_p \mp \frac{\mu_4}{\ln \left| \frac{v_n}{\mu_3} \right|} \frac{dC}{dT}. \quad (4.7)$$

(в формуле (4.7) знак «-» соответствует $v_n > 0$, а «+» – условию $v_n < 0$).

Преобразуем формулу (4.7) с учетом (4.1), получим

$$U_C = C_p \mp \frac{\mu_4}{\ln \left| \frac{v_n}{\mu_3} \right|} \frac{dC}{dT} - C_0. \quad (4.8)$$

Формула (4.8) содержит в знаменателе v_n , которая для некоторых граничных точек может быть равна нулю, а, следовательно, логарифм для таких точек не существует. Введем критическое значение нормальной компоненты скорости v_n^* . Если скорость $|v_n| < v_n^*$, то добавка в правую часть формулы (4.8), считается равной нулю. В результате все три механизма

движения жидкого включения будут сведены к граничному условию смешанного типа, которое необходимо реализовать в узлах нерегулярной сетки

$$\alpha(x, y, t) \frac{\partial U}{\partial n} + \beta(x, y, t) U = \gamma(x, y, t), \quad (4.9)$$

где $\alpha(x, y, t)$, $\beta(x, y, t)$, $\gamma(x, y, t)$ – некоторые функции, определяемые из уравнения соответствующего механизма роста. Индекс C в U_C здесь и далее опущен. При вычислении величин α , β и γ необходимо учитывать зависимость атомно-кинетических коэффициентов μ от знака скорости U_n

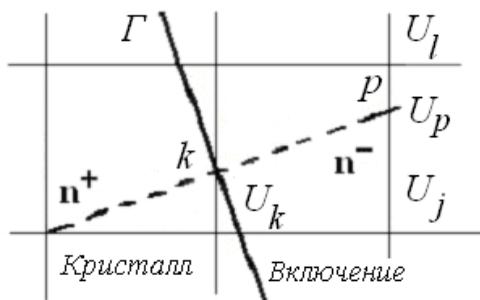


Рис. 4.1. Шаблон границы кристалл-включение для концентрационной задачи.

Так как граничные узлы включения могут как совпадать с узлами регулярной сетки, так и попадать на ребра, соединяющие эти узлы, то, как и при формировании разностных операторов границы кристалл-включение для тепловой задачи, рассмотрим два варианта построения конечно-разностного оператора для k -го узла модели,

расположенного на границе Γ кристалл-включение.

В случае выпуклой формы границы контура включения отрицательное направление нормали n^- всегда обеспечивает наличие в модели узла с индексом p , расположенного внутри включения и лежащего на направлении нормали (рис 4.1).

Пусть узел p совпадает с узлом регулярной сетки внутри включения. Подставим разностный аналог первой производной

(3.32), в конечно-разностное представление производной, входящей в уравнение (4.9), получим

$$\alpha(x, y, t) \frac{U_k - U_p}{r} + \beta(x, y, t) U_k + O(r) = \gamma(x, y, t) \quad , \quad (4.10)$$

где r – расстояние от граничного узла k до узла включения p (см. рис. 4.1). Из соотношения (4.10) следует, что

$$\left[\frac{\alpha(x, y, t)}{r} + \beta(x, y, t) \right] U_k - \frac{\alpha(x, y, t)}{r} U_p + O(r) = \gamma(x, y, t) \quad . \quad (4.11)$$

Уравнение (4.11) применяется, если узел p совпадает с узлами регулярной сетки внутри включения. Если же нормаль пересекает ребро регулярной сетки, но не попадает в узел (см. рис. 4.1), то для расчета значения поля в точке p , как и при реализации граничных условий распространения теплового поля, применяется линейная интерполяция по двум близлежащим узлам l и j , образующим ребро, с которым пересекается нормаль и где находится точка p . Если точка находится на горизонтальном ребре, то

$$U_p = U_l \frac{(x_p - x_j)}{(x_l - x_j)} + U_j \frac{(x_p - x_l)}{(x_j - x_l)} \quad (4.12)$$

Подставляя в соотношение (4.11) линейную интерполяцию (4.12), получим разностный оператор, аппроксимирующий краевое условие задачи массопереноса в случае, если узлы l и j определяют горизонтальное ребро сетки

$$\left[\frac{\alpha(x, y, t)}{r} + \beta(x, y, t) \right] U_k - \left[\frac{\alpha(x, y, t)}{r} \frac{(x_p - x_j)}{(x_l - x_j)} \right] U_l +$$

$$+ \left[\frac{\alpha(x, y, t)}{r} \frac{(x_p - x_l)}{(x_j - x_l)} \right] U_j + O(r) = \gamma(x, y, t) .$$

(4.13)

Аналогичный разностный оператор для вертикального ребра сетки примет вид

$$\left[\frac{\alpha(x, y, t)}{r} + \beta(x, y, t) \right] U_k - \left[\frac{\alpha(x, y, t)}{r} \frac{(y_p - y_j)}{(y_l - y_j)} \right] U_l +$$

$$+ \left[\frac{\alpha(x, y, t)}{r} \frac{(y_p - y_l)}{(y_j - y_l)} \right] U_j + O(r) = \gamma(x, y, t) .$$

(4.14)

Погрешность аппроксимации граничного условия концентрационной задачи складывается из погрешности разностной замены производной и погрешности линейной аппроксимации поля в узле и составляет $O(r)$ (см. уравнения (4.13) и (4.14)).

4.2. Решение систем линейных алгебраических уравнений

Значения температуры и концентрации в узлах конечно-разностной сетки находятся решением СЛАУ. Так как матрица A вида

$$Ax = B, \tag{4.15}$$

получаемая при реализации метода конечных разностей, является слабо заполненной и имеет ленточную структуру, то для решения СЛАУ могут применяться итерационные методы.

Итерационные методы, используемые при решении полученной СЛАУ, могут строиться на базе модифицированной схемы метода Зейделя с применением релаксации (релаксационного параметра ω), для последовательного уменьшения абсолютной величины невязки значения каждого неизвестного

$$\varphi = \tilde{x} - x^*,$$

где \tilde{x} – приближенное решение системы, x^* – точное [5,17].

Если предыдущее значение переменной в узле равно U_i^S , а результат метода Зейделя \tilde{U}_i^{S+1} , то значение искомой функции ($U \equiv T$ или $U \equiv C$) после $S + 1$ итерации в i -м узле принимается равным

$$U_i^{S+1} = U_i^S + \omega \left(\tilde{U}_i^{S+1} - U_i^S \right). \quad (4.16)$$

При $\omega = 1$ формула (3.79) соответствует методу Зейделя. Если $\omega > 1$, то итерационный алгоритм совпадает с методом верхней релаксации, а при $\omega < 1$ – с методом нижней релаксации.

Скорость сходимости итерационного процесса определяется величиной релаксационного параметра ω . Нами доказано [5], что сходимость возможна при $0 < \omega < 2$, причем для задач на основе уравнений теплопроводности и массопереноса оптимальное значение находится в диапазоне $1 < \omega < 2$.

Уточнение значения параметра ω осуществляется минимизацией количества итераций метода Зейделя для достижения одного и того же порядка погрешности при расчете теплового поля в некоторый момент времени, например, $t = 10$ с. На рис. 4.2 представлен график зависимости числа итераций от значений релаксационного параметра ω , полученный при проведении численных экспериментов.

Как видно из рис. 4.2, для используемой разностной сетки оптимальное значение релаксационного параметра $\omega = 1,4$, поэтому и все дальнейшие расчеты проводятся с этим значением

параметра, позволяющим значительно ускорить процесс решения СЛАУ.

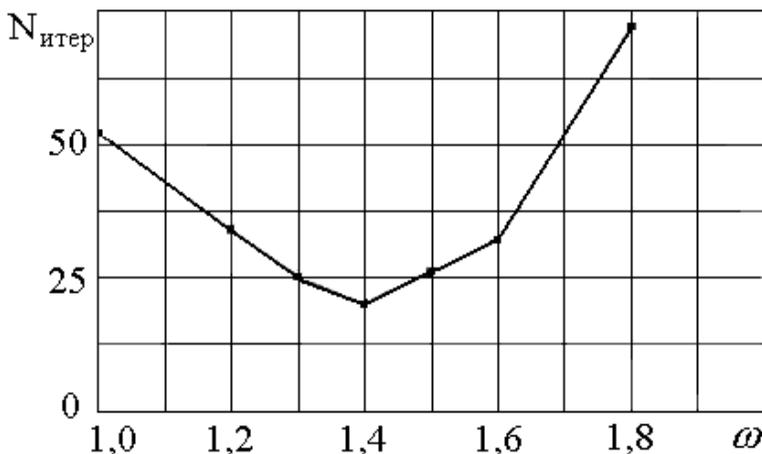


Рис. 4.2. Зависимость числа итераций от величины релаксационного параметра ω .

Следует заметить, что в случае расчета начального распределения температуры и концентрации по краевой задаче, построенной на базе уравнения Лапласа

$$\frac{\partial^2 U_{l,s}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U_{l,s}}{\partial y^2} = 0,$$

итерационной схемы решения СЛАУ не существует (матрица A (см. соотношение (4.15)) не является оператором сжатия), и в этом случае применяются прямые методы решения. Таким методом может быть выбран метод Гаусса по схеме Халецкого, оптимизированный для расчета систем большой размерности и требующий выполнения $\approx n(2n-1)$ математических операций вместо традиционных $\approx 2n^3 / (3+n^2)$, где n – размерность СЛАУ[43].

4.3. Применение конечно-разностной схемы для расчета теплового и концентрационного полей

В описанном варианте ГЖЭ тепловая задача решается как для установившегося поля на основе уравнения Лапласа

(начальный расчет теплового поля), так и для определения распределения температуры в кристалле и во включении в процессе его движения на базе уравнения теплопроводности (см. формулы (3.19), (3.20)).

При формировании СЛАУ, соответствующей тепловой задаче, используются введенные ранее (см. п. 3.3) узлы шести типов (см. рис. 3.3).

Формирование СЛАУ осуществляется на основании построенных конечно-разностных операторов для каждого типа узла с учетом физических параметров модели и геометрического расположения узлов в пространстве. Каждая строка СЛАУ соответствует одному узлу, причем, в силу разреженности получаемой системы, рассчитываются только ненулевые элементы строк матрицы.

При решении тепловой задачи в объеме кристалла и включения необходимо рационально выбрать шаг по времени τ , чтобы обеспечить эффективность решения задачи, выполнение асимптотической устойчивости, устранить накопление погрешности, поскольку время термомиграции жидких включений, как правило, продолжительно.

Устойчивость по начальным данным и асимптотическая устойчивость конечно-разностной схемы решения тепловой задачи анализируется с применением метода разделения переменных и энергетических неравенств [5,35]. Так как построенная разностная схема неявная, то она безусловно устойчива, однако, для обеспечения асимптотической устойчивости на шаг по времени τ необходимо наложить ограничение [35]

$$\tau < \frac{Lh}{\pi a},$$

где L – максимальный геометрический размер модели среды.

Оценим время τ , исходя из типичных условий задачи для системы Si-Al: $k_s = 100$ Вт/(м·К); $\rho = 2,5 \cdot 10^3$ кг/м³, $c = 10^3$ Дж/(кг·К) $h \approx 10 \cdot 10^{-6}$ м. Подстановка этих значений в последнее соотношение для типичных размеров кристалла дает $\tau = 0,2$ мкс.

Дополнительным ограничением на шаг по времени является обеспечение сходимости итерационного метода решения СЛАУ. Для этого матрица A системы (4.15) должна быть оператором сжатия. Для оценки шага по времени используется условие

сходимости итерационного метода Зейделя – преобладание элемента главной диагонали над всеми остальными элементами [44]

$$\sum_{i \neq j} |a_{ij}| \leq |a_{ii}|, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (4.17)$$

Для условий на внешней границе кристалла всегда выполняется условие равенства элементов главной диагонали сумме всех остальных элементов строки. Аналогичное условие выполняется и для строк СЛАУ, соответствующих узлам границы кристалл-включение. Следовательно, условие сходимости должны обеспечить только строки СЛАУ, соответствующие внутренним узлам кристалла и включения (узлам типа L и S).

В обобщенном виде элемент главной диагонали строки СЛАУ, соответствующей конечно-разностному оператору [5], имеет вид

$$\frac{2}{h_{x1}h_{x2}} + \frac{2}{h_{y1}h_{y2}} + \frac{1}{a\tau}.$$

Можно показать, что сумма всех остальных коэффициентов строки СЛАУ равна

$$\frac{2}{h_{x1}h_{x3}} + \frac{2}{h_{x2}h_{x3}} + \frac{2}{h_{y1}h_{y3}} + \frac{2}{h_{y2}h_{y3}} = \frac{2}{h_{x1}h_{x2}} + \frac{2}{h_{y1}h_{y2}}$$

Таким образом, величина коэффициента сжатия оператора определяется слагаемым $\frac{1}{a\tau}$.

Для простоты анализа будем считать горизонтальные и вертикальные шаги сетки одинаковыми $h_{x1} = h_{x2} = h_{y1} = h_{y2} = h$, тогда, вводя в модель коэффициент сжатия Ω , $\Omega \in (0, 1)$, определяющий норму

строки матрицы, которую необходимо обеспечить для СЛАУ,

$$\frac{4/h^2}{4/h^2 + 1/a\tau} = \Omega$$

получим второе ограничение на шаг по времени

$$\tau \leq \frac{h^2}{4a} \frac{\Omega}{(1-\Omega)}. \quad (4.18)$$

При $\Omega = 1$ элемент главной диагонали строки СЛАУ равен сумме всех остальных ее элементов (это соответствует реализации расчета начального теплового поля на основе уравнения Лапласа, которое не зависит от времени). Если $\Omega < 1$, то строка СЛАУ является оператором сжатия.

Используя выражение (4.18), оценим время τ , исходя из типичных условий задачи: $k_s = 100$ Вт/(м·К); $\rho = 2,5 \cdot 10^3$ кг/м³, $c = 10^3$ Дж/(кг·К) $h \approx 10 \cdot 10^{-6}$ м. В табл. 4.1 приведены значения шага по времени тепловой задачи, при которой применимы итерационные методы решения.

Таблица 4.1 - Значения шага по времени для определенных значений

	коэффициента сжатия						
Ω	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95	0,9 9
τ , мкс	0,003 125	0,06 562	0,12 81	0,19 06	0,25 31	0,31 56	0,3 781

Предельно большой шаг по времени при решении тепловой задачи, обеспечивающий и сходимость решения системы линейных алгебраических уравнений и асимптотическую устойчивость имеет значение порядка $\tau = 0,3$ мкс.

Каждая строка СЛАУ формируется для соответствующего

порядкового номера регулярного или нерегулярного узла модели. Ненулевые элементы строки определяются с учетом ребер модели.

Результатом решения СЛАУ являются значения добавки к температуре $U_{s,l}$, рассчитанные в узлах модели среды в момент времени, отстоящий от текущего на величину τ . Таким образом, решение тепловой задачи методом конечных разностей сведено к решению итерационным методом разреженной СЛАУ, размерность которой совпадает с общим числом узлов модели.

Решение концентрационной задачи, как уже отмечалось, осуществляется внутри включения, а в расчетах участвуют узлы конечно-разностной сетки типа L . При формировании строк СЛАУ для этих узлов используются конечно - разностные шаблоны[5]. Конкретные значения коэффициентов граничных условий (4.9) определяются механизмом движения включения.

Расчет шага по времени, обеспечивающего асимптотическую устойчивость и сходимости конечно-разностных операторов и итерационного метода решения СЛАУ для концентрационного поля, проводятся аналогично тепловой задаче и, в соответствии с соотношением (4.18), $\tau_c \approx 1$ с.

В силу того, что шаги по времени концентрационной и тепловой задач отличаются практически на 6 порядков, то, очевидно, что тепловое поле достигает установившихся значений гораздо быстрее концентрационного, следовательно, при рассмотрении стационарных внешних тепловых потоков можно считать тепловое поле в каждый момент времени установившимся.

Таким образом, применение метода конечных разностей позволило свести задачу расчета концентрационного поля к решению разреженной СЛАУ, дающей значения относительной концентрации в узлах модели среды в заданный момент времени.

4.4. Оценка погрешности решения задачи

Одним из этапов моделирования является тестирование построенной модели с целью выявления ее адекватности реальным процессам, а также оценка погрешности решения. Для рассматриваемого случая точность и эффективность моделирования зависят от правильного выбора числа узлов разбиения по подобластям модели, что определяет детальность движения включения и погрешность решения задачи. Для определения оптимального числа узлов необходимо выполнить ряд

контрольных расчетов при фиксированной геометрии модели среды с удвоением числа узлов конечно-разностной сетки. Тестирование проводилось для термомиграции цилиндрического включения диаметром 50 мкм, что соответствует наиболее широко применяемым на практике размерам линейных зон. Погрешность решения оценивалась путем сравнения значений добавки температуры U (см. выражения (3.17), (3.18)) в одних и тех же точках среды, соответствующих узлам каждого типа при удвоении числа узлов конечно-разностной сетки.

На рис. 4.3 представлены графики зависимости относительной погрешности от числа узлов квадратной сетки, из которых следует, что наиболее критичными с точки зрения погрешности являются узлы границы кристалл-включение.

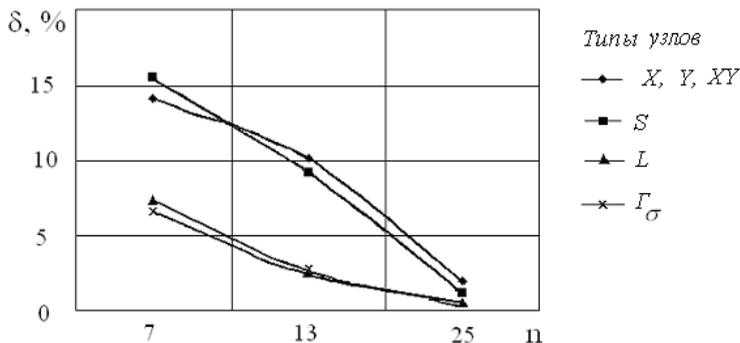


Рис. 4.3. Зависимость относительной погрешности расчетов теплового поля в узлах различных типов от числа узлов n конечно-разностной сетки.

Начиная с разбиения модели примерно на 25x25 узлов, максимальная относительная погрешность не превышала двух процентов, что оказалось приемлемым для численных экспериментов.

4.5. Моделирование эволюции жидкой зоны в полупроводниковой матрице

Одним из важных технологических параметров ГЖЭ является скорость жидкого включения, которая зависит от ряда факторов: градиента температуры, толщины зоны расплава, его состава и температуры. В первую очередь экспериментально изучается зависимость скорости перемещения зоны U от ее

толщины l , поскольку знание зависимости $v(l)$ позволяет выбирать такие условия проведения технологических процессов, при которых реализуется любой режим термомиграции (диффузионный, смешанный, кинетический). По величине скорости определяется продолжительность операции термомиграции жидких включений в технологии изготовления полупроводниковых приборов. Поэтому адекватность построенной двумерной модели термомиграции проверялась в численных экспериментах по исследованию зависимости скорости движения линейной зоны от ее радиуса [5,32]. Результаты этих экспериментов сравнивались с известными аналитическими зависимостями [5,6,23], а их корреляция позволила подтвердить адекватность построенной модели.

Для цилиндрических зон радиуса R при нормальном механизме кристаллизации теоретическая зависимость $v(R)$ описывается выражением [23,45]:

$$v = \frac{2k_s}{k_s + k_l} \frac{2G_s R}{\frac{2R(1-C)}{D} \cdot \frac{dT}{dC} + \frac{2}{\mu_1}}, \quad (4.19)$$

а при дислокационном механизме роста

$$v = \frac{2k_s}{k_s + k_l} \frac{2G_s R}{\frac{2R(1-C)}{D} \frac{dT}{dC} + \frac{1}{\sqrt{v}} \frac{2}{\sqrt{\mu_2}}}, \quad (4.20)$$

где R – радиус включения; C – концентрация растворенного в жидкой зоне вещества; G_s – градиент температуры в кристалле вдали от включения. $\mu_1 = \mu_k^{(1)} = \mu_p^{(1)}$, $\mu_2 = \mu_k^{(2)} = \mu_p^{(2)}$.

Значение градиента температуры в кристалле рассчитывалось

по формуле

$$G_s = \frac{\sigma (T_0)^4}{k_s}, \quad (4.21)$$

где T_0 – средняя температура композиции кристалл-включение. Диапазон изменения радиуса зоны R позволил рассмотреть все режимы ГЖЭ: кинетический, смешанный и диффузионный.

Вычисления проводились при следующих параметрах композиции, соответствующих системе $Si-Al$: $T_0 = 1400$ К ($C = 0,5$), $T_0 = 1250$ К ($C = 0,35$); $k_l = 150$ Вт/(м·К); $k_s = 30$ Вт/(м·К); $\frac{dC}{dT} = 10^{-3} K^{-1}$; $\mu_1 = 10^{-6}$ м/(с·К); $\mu_2 = 10^{-6}$ м/(с·К); $D = 10^{-8}$ м²/с [5].

Графики зависимости скорости миграции линейных включений от их радиуса R для нормального и дислокационного механизмов роста приведены на рис. 4.4, из которых следует, что результаты численных экспериментов практически совпадают с теоретическими, наблюдаемое расхождение не превышает нескольких процентов.

Результаты компьютерных экспериментов согласуются также с данными, полученными в реальном эксперименте [46].

Таким образом, полученные зависимости $v(R)$ подтверждают адекватность построенной модели термомиграции жидких включений, что позволяет применять ее для численных экспериментов по изучению кинетики и стабильности движения линейных зон в условиях ГЖЭ.

Поведение границ движущегося жидкого включения является результатом действия множества факторов. В общем случае при термомиграции форма жидкого включения изменяется, а характер этих изменений весьма важен при формировании полупроводниковых структур с заданными свойствами.

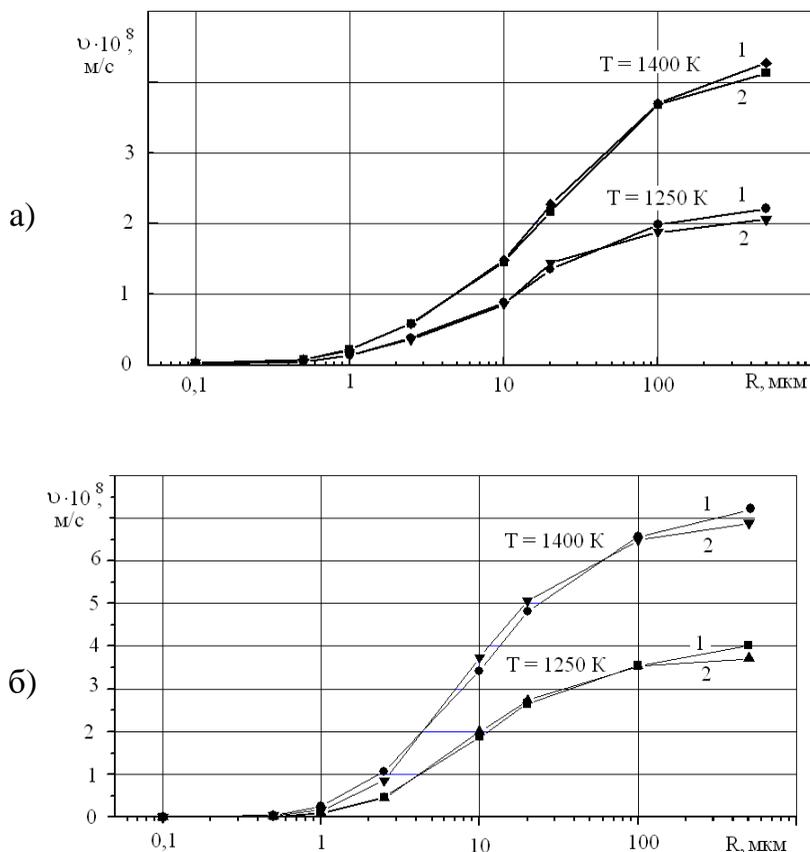


Рис. 4.4. Проверка модели ГЖЭ по зависимости $v(R)$ для линейных зон при нормальном механизме роста (а), дислокационном механизме роста (б): 1 – расчет по формулам (4.19) или (4.20), 2 – численный эксперимент.

Разработанная модель термомиграции жидкого включения связана с необходимостью совместного решения уравнений теплопроводности и массопереноса, которые в итоге дают возможность найти распределение концентрации растворенного вещества в зоне и, соответственно, ее положение в следующий момент времени. Как показано экспериментально и теоретически в работе [23], цилиндрические включения с круглым сечением не изменяют свою форму в процессе миграции в кристалле при

линейном механизме межфазных процессов и равенстве атомно-кинетических коэффициентов кристаллизации и растворения. Если атомно-кинетические коэффициенты кристаллизации и растворения не равны, то круговая форма сечения линейного включения при его миграции в кристалле меняется.

На рис. 4.5 приведены сечения включений и изотермы в кристалле и расплаве жидкого включения при ЗПГТ для двух различных соотношений коэффициентов теплопроводности и равных значений коэффициентов μ_k и μ_p [47]. Разрежение изолиний теплового поля внутри сечения жидкого включения является результатом лучшей теплопроводности расплава по сравнению с окружающим его кристаллом (рис. 4.5,б), а сгущение линий изотерм, наоборот, указывает на лучшую теплопроводность кристалла (рис. 4.5,в). После перемещения цилиндрической зоны в направлении градиента температуры G_s в кристалле на расстояние $S \sim 10R$ форма ее поперечного сечения практически не изменялась (см. рис. 4.5,б и рис. 4.5,в).

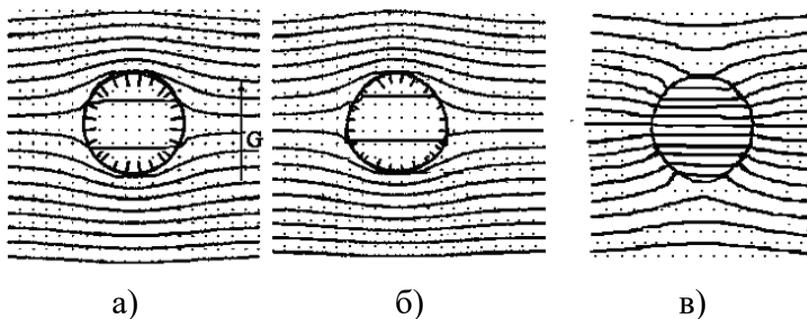


Рис. 4.5. Первоначальная *а*) и установившиеся *б*) и *в*) формы зоны диаметром 100 мкм при $k_l / k_s = 4$ (*б*) и $k_l / k_s = 0,2$ (*в*), ($S \sim 10R$); зона двигалась вверх. Линиями здесь и на последующих рисунках обозначены изотермы, указаны также нормали к межфазной границе.

Небольшое отличие сечения зоны от первоначальной формы – окружности – можно объяснить накоплением погрешности вычислений как вследствие дискретного характера описания распределения концентраций в жидкой зоне (т.е. погрешностью метода), так и погрешностью округления, связанной с конечной разрядностью представления чисел на ЭВМ.

Деформация также может являться результатом влияния близких границ кристалла (в работе [4] исследовалось движение включения в бесконечном кристалле). В рассматриваемом случае небольшие изменения поперечных размеров сечения зоны (порядка 3–4% от первоначального диаметра) привели, в конечном счете, к суммарной погрешности изменения формы контура включения $\sim 7\%$. Для других отношений k_l / k_s форма сечения зоны также мало изменялась. Кроме того, было подтверждено, что деформация зоны не зависит от соотношения коэффициентов теплопроводностей включения и кристалла. Точность вычислений можно повысить, используя при расчетах более мелкую сетку.

Полученные результаты согласуются с литературными данными аналогичных исследований, приведенных в работах [23,48], что является основанием считать построенную модель адекватной физике процесса ГЖЭ.

При получении электрически гетерогенных структур с использованием дискретных включений расплава методом термомиграции стабильность их формы определяет как качество структур, так и воспроизводимость технологических операций [3-5]. В реальных условиях атомно-кинетические коэффициенты на разных участках межфазной границы кристалл – включение могут сильно отличаться и, тем более, не всегда должны быть равными значения кинетических коэффициентов кристаллизации и растворения. Поэтому для получения более полной информации о построенной двумерной модели необходимо рассмотреть вопрос о эволюции формы жидкого включения при различных скоростях растворения и кристаллизации и $\mu_p \neq \mu_k$. Согласованность результатов численного эксперимента с натурным позволит судить об адекватности модели процессу термомиграции жидких включений в кристалле.

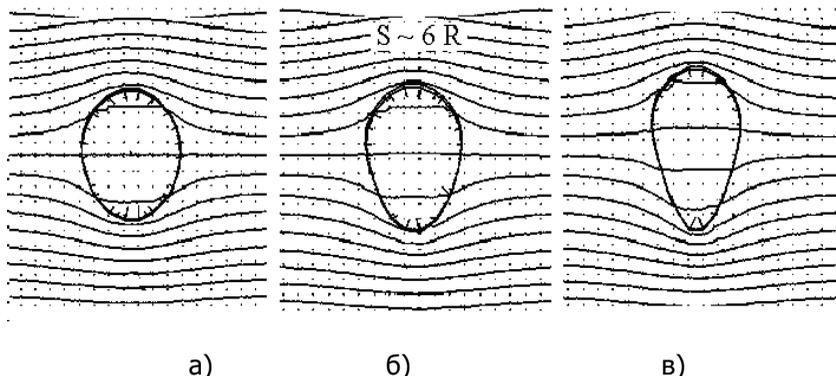


Рис. 4.6. Установившиеся формы сечения зоны в процессе миграции при $k_l > k_s$: а) $\mu_p / \mu_K = 1,5$; б) $\mu_p / \mu_K = 2$; в) $\mu_p / \mu_K = 3$. Зона двигалась вверх, первоначальный диаметр зоны 50 мкм.

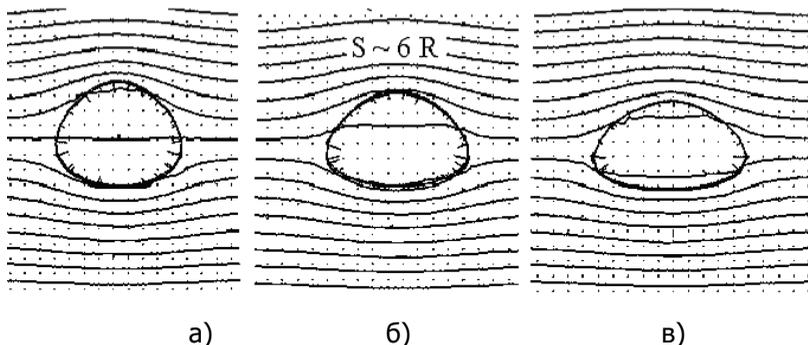


Рис. 4.7. Установившиеся формы сечения зоны в процессе миграции при $k_l > k_s$: а) $\mu_K / \mu_p = 1,5$; б) $\mu_K / \mu_p = 2$; в) $\mu_K / \mu_p = 3$. Зона двигалась вверх, первоначальный диаметр зоны 50 мкм.

На рис. 4.6 и 4.7 приведены установившиеся формы жидкого включения для различных соотношений атомно-кинетических коэффициентов при движении жидкого включения в полупроводниковом кристалле.

Вычисления проводились для нормального механизма

межфазных процессов. Индекс «1» у атомно-кинетического коэффициента здесь и далее будет опускаться. В результате численных экспериментов установлено, что если $\mu_p > \mu_k$, то зона вытягивается в направлении градиента температуры и тем больше, чем больше отношение μ_p / μ_k (см. рис. 4.6), и наоборот, если $\mu_k > \mu_p$, то зона сжимается в направлении градиента температуры и тем сильнее, чем больше отношение μ_k / μ_p (см. рис. 4.7). Установлено также, что наиболее выражено изменение формы у включений,двигающихся в кинетическом режиме, наименее выражено у включений,двигающихся в диффузионном режиме (наши работы [49,50]).

Проведенные эксперименты показали, что форма жидкого включения весьма чувствительна к соотношениям между атомно-кинетическими коэффициентами растворения и кристаллизации. Изменение формы сечения зоны происходит на пути в 2–3 толщины расплава и завершается установлением стационарной формы. Полученные результаты эволюции сечения линейной зоны согласуются с общей теорией ГЖЭ [4,5,7] и подтверждаются экспериментами других исследователей [23,51,52].

4.6. Учет влияния анизотропии кристалла и поверхностных эффектов

Анизотропия кристаллов является одним из наиболее значимых факторов, влияющих на изменение формы включения в процессе его движения. Знание установившейся (стационарной) формы зоны необходимо для определения многих параметров полупроводниковой структуры. Это, например, геометрические размеры активных областей и связанные с ними допустимые значения напряжений, токов и т.д. [2,4–6]. При известной глубине внедрения легированных или очищенных областей требуется точный прогноз формы и размеров этих областей и задание технологических условий их получения.

Движение дискретного жидкого включения в объеме кристалла подвергнуто влиянию анизотропии кристалла, которая проявляется в зависимости скоростей растворения и кристаллизации от кристаллографических направлений в кристалле [53,54]. В построенной двумерной модели термомиграции влияние анизотропии кристалла на процесс движения жидких включений можно учесть зависимостью атомно-

кинетических коэффициентов растворения и кристаллизации μ от угла φ направления движения точки границы кристалл-включение, отсчитываемого от горизонтали. Эти зависимости могут быть заданы аналитически или рассчитаны, исходя из кристаллографической структуры кристалла.

Считается, что скорости движения включения зависят от кристаллографических направлений, поскольку различным кристаллографическим направлениям соответствуют различные плотности упаковки атомов[57]. Чем больше эта плотность, тем больше атомов необходимо подвести из жидкой фазы для формирования очередного кристаллографического слоя, тем меньше скорость кристаллизации (растворения) и, следовательно, величина атомно-кинетического коэффициента. Скорость миграции процессов зависит также от межплоскостного расстояния d , соответствующего данному кристаллографическому направлению. Чем больше d , тем больше скорость кристаллизации (растворения) и величина атомно-кинетического коэффициента.

Если считать, что скорость кристаллизации (растворения) пропорциональна межплоскостному расстоянию $d(\varphi)$, соответствующему направлению φ , то атомно-кинетический коэффициент кристаллизации (растворения) $\mu(\varphi)$ можно определить по формуле

$$\mu(\varphi) = \mu_0 \frac{d(\varphi) n_0}{n(\varphi) d_0},$$

где μ_0, n_0, d_0 – соответственно атомно-кинетический коэффициент, ретикулярная плотность и межплоскостное расстояние для направления $\varphi = 0$.

Как уже отмечалось, численные эксперименты проводятся с системой кремний - алюминий. Решетка кристалла кремния (рис. 4.8) относится к алмазоподобной – кубической гранцентрированной [57]. Число атомов, приходящихся на единицу площади поверхности кристалла или его сечения, можно определить по методике, изложенной в [58,59]. Для исследований выбраны сечения кристаллической решетки кремния вдоль плоскостей с малыми индексами (100), (110), (111), $(11\bar{2})$.

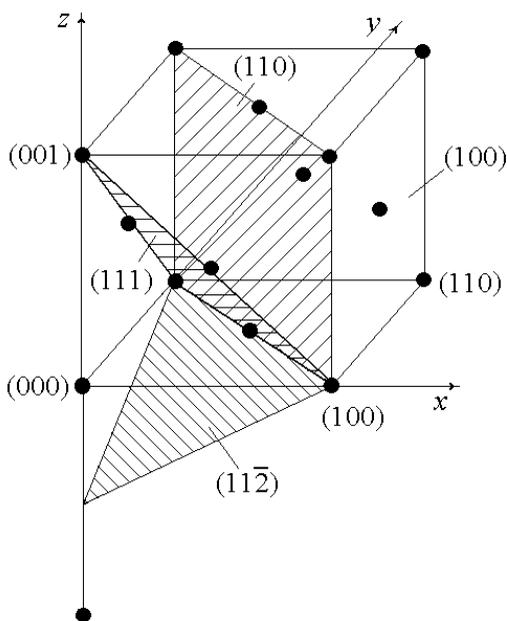
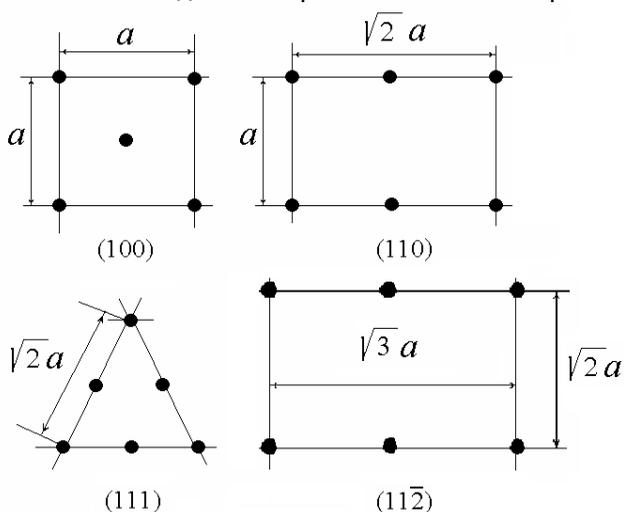


Рис. 4.8. Модель кристаллической решетки крем-



ния.

Рис. 4.9. Сечения кристаллической решетки кремния

Атомы, лежащие на этих сечениях определяют соответствующую ретикулярную плотность. Площадь сечения решетки

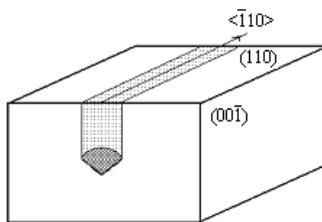
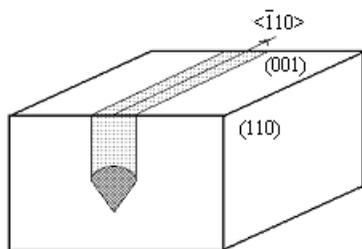
Материаловедение

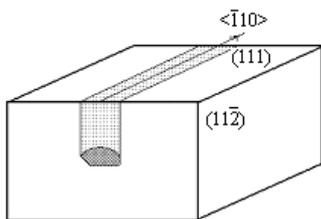
вычислялась в единицах длины ребра куба a . Расположение атомов в выбранных сечениях решетки показано на рис. 4. 9.

В табл. 4.2 приведены значения величин, используемых для вычисления относительных скоростей растворения кристаллографических плоскостей с малыми индексами Миллера.

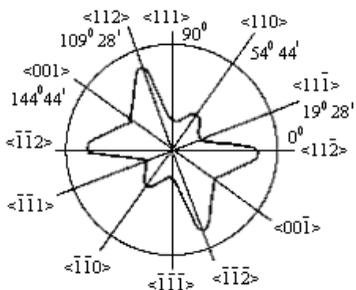
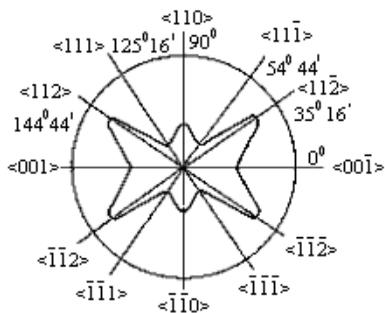
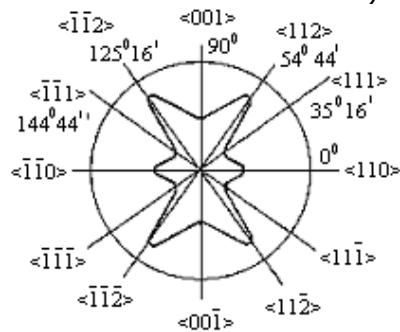
Таблица 4.2 - Основные характеристики кристаллографических плоскостей в кремнии

Плоскость кристалла	(100)	(110)	(111)	(11 $\bar{2}$)
Площадь сечения решетки	a^2	$\sqrt{2} a^2$	$\sqrt{3} a^2 / 2$	$\sqrt{6} a^2$
Ретикулярная плотность	$2/a^2$	$\sqrt{2}/a^2$	$4/(\sqrt{3} a^2)$	$2/(\sqrt{6} a^2)$
Межплоскостное расстояние	a	$\sqrt{2} a / 2$	$\sqrt{3} a / 3$	$\sqrt{6} a / 3$
Относительная скорость	2,0	2,0	1,0	4,0

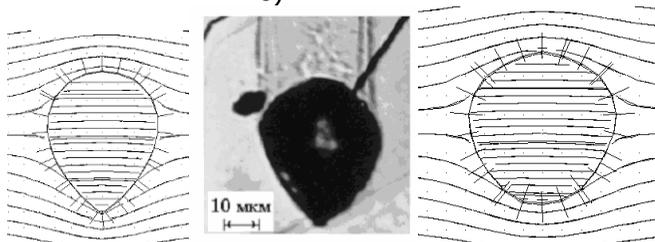




a)



б)



Материаловедение

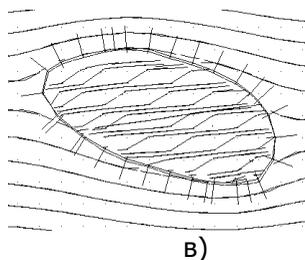


Рис. 4.10. Установившиеся формы сечения линейных зон (а), рассчитанные упрощенные диаграммы зависимости атомно-кинетических коэффициентов от φ для кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в кристалле кремния (б), эволюция формы сечений линейных зон диаметром 50 мкм, движущихся в кристалле кремния в указанных направлениях (в). Здесь же приведена форма сечения жидкого включения натурального эксперимента.

Плоскость (111), имеющая наибольшую ретикулярную плотность, выбрана в качестве базовой в определении относительных скоростей растворения или кристаллизации.

В случаях движения линейных зон, ориентации которых для различных направлений движения в кристалле кремния схематично показаны на рис. 4.10,а), были получены зависимости $\mu(\varphi)$ [59] для направлений с малыми индексами Миллера. Рассчитанные диаграммы эволюции зон по указанным направлениям приведены на рис. 4.10, б).

На рис. 4.10, в) показаны результаты численного эксперимента по влиянию на форму жидкого включения атомно-кинетических коэффициентов. Первоначальная форма сечений жидких включений была круглой. Движение зон осуществлялось вниз: нижняя часть контура сечений соответствует границе растворения, верхняя – кристаллизации. Пунктирные линии внутри сечений зон соответствуют изоконцентрационным линиям, а за пределами сечений зон (в кристалле) – линиям изотерм. На границах включения указаны направления нормалей, вдоль которых осуществляется растворение или кристаллизация.

Форма сечений линейных зон, мигрирующих в различных кристаллографических направлениях (см. рис. 4.10), развивается в соответствии с зависимостями $\mu(\varphi)$. С ростом диаметра

линейных зон огранка их границ не проявляется из-за снижения роли анизотропии кристалла при общем повышении скорости перемещения межфазных границ.

Технологически важным при формировании полупроводниковых структур методом термомиграции жидких включений в полупроводниковом кристалле является изменения его формы в зависимости от размеров дискретных включений. Численные эксперименты проводились для трех режимов: кинетического, смешанного и диффузионного (диаметр линейного включения соответственно 5 мкм, 50 мкм и 500 мкм). Форма сечения жидкого включения фиксировалась после прохождения им в кристалле последовательно 1, 2, 3, 4, 5 и 6 своих толщин. Проведенные численные эксперименты показали, что стационарная форма включения устанавливалась после прохождения им в кристалле расстояния порядка двух - трех диаметров включения, что согласуется с экспериментом.

Разработанная модель ГЖЭ позволяет изучать эволюцию формы сечения линейных зон в процессе их движения. В условиях действующей модели термомиграции установлено, что тонкие зоны (кинетический режим), мигрирующие в направлении $\langle 111 \rangle$, подвергались не только сжатию, но и некоторому повороту около своей оси, что обуславливается несимметричным расположением кристаллографических плоскостей с малыми индексами Миллера относительно направления движения зон. Более толстые зоны (смешанный режим) сжимались меньше и не испытывали боковых смещений, передняя их граница становилась плоской и наклонной к направлению градиента температуры. В толстых зонах (диффузионный режим) действие анизотропии кристалла незначительное, даже когда зона проходит пять и более своих толщин [4,60-62]. С увеличением диаметра линейной зоны уменьшается влияние анизотропии кристалла.

Форма сечений линейных зон, мигрирующих в других кристаллографических направлениях, например $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, также развивалась в соответствии с расположением в кристалле трудно растворимых плоскостей с малыми индексами.

Полученные результаты численного эксперимента согласуются с известными данными натуральных исследований влияния анизотропии кристалла на форму сечения дискретных зон при ГЖЭ [3,4,25,60].

В общем случае перемещение жидкого включения в кристалле может быть обеспечено результирующим действием нескольких факторов: градиентом температуры, электрическим

полем, градиентом поля упругих напряжений, градиентом концентрации вакансий и т.д. Поэтому помимо прямых диффузионных потоков через объем включения, не исключаются, в частности, движения атомов вдоль поверхности включения – поверхностная диффузия. В некоторых случаях, например, при миграции твердотельных или пустотных дискретных включений в кристалле поверхностная диффузия является основной движущей силой термомиграции. Вклад поверхностной диффузии в скорость термомиграции жидкого включения зависит от размера включения и кривизны межфазных границ: поток по поверхности включения пропорционален длине окружности (для цилиндрического включения) $2\pi R$, а поток, приходящийся на единицу площади (деленный на πR^2) обратно пропорционален радиусу включения R .

В предлагаемой модели процесса термомиграции поверхностная диффузия вещества учитывалась внесением дополнительного соотношения, определяющего закон перераспределения концентраций по поверхности кристалл - включение. В случае линейных включений – это уравнение диффузии вида

$$\frac{\partial^2 C_{нов}}{\partial L^2} = \frac{1}{D_{нов}} \frac{\partial C_{нов}}{\partial t}, \tag{4.22}$$

где L – элемент контура границы кристалл-включение, $D_{нов}$ – коэффициент поверхностной диффузии, $C_{нов}$ – концентрация вещества в зоне в приповерхностном с кристаллом слое жидкой фазы. Считаем ее равной концентрации у межфазной границы включения.

Таким образом, поверхностную диффузию можно учесть добавлением к уравнению (3.1), описываемом массоперенос в базовой модели, уравнения (4.22) без изменения начальных и граничных условий [63].

Проведенные численные эксперименты показали, что, как и следовало ожидать, с ростом диаметра цилиндрических включений влияние поверхностной диффузии на скорость их миграции уменьшается. Если коэффициент поверхностной

диффузии становится больше коэффициента объемной диффузии ($D_{нов} > D$), то скорость движения жидкой зоны увеличивается и определяется, в основном, поверхностной диффузией во всех режимах, а зависимость $v(l)$ спрямляется, что согласуется с теорией [6]. Модифицированная базовая модель, таким образом, позволяет изучать роль поверхностной диффузии в процессах термомиграции жидкого включения.

На динамику изменения формы сечения мигрирующей через кристалл линейной зоны существенное влияние оказывают поверхностные эффекты, проявляющиеся в зависимости равновесной концентрации от кривизны межфазной границы.

Для линейного жидкого включения изменение равновесной температуры плавления описывается уравнением Гиббса-Томсона [64]

$$\Delta T_{равн} = T_{равн} - T_{пл} = \frac{\gamma_{\text{э}}}{\Delta S} \chi_k, \quad (4.23)$$

где $T_{пл}$ – температура плавления на плоской границе, $\gamma_{\text{э}}$ – свободная поверхностная энергия на границе кристалл-включение, ΔS – изменение энтропии при фазовом переходе (плавлении), χ_k – кривизна поверхности, которая считается положительной для поверхности раздела фаз, вогнутой в кристалл.

Из (4.23) следует, что равновесная температура на поверхности линейного включения равна

$$T_{равн} = T_{пл} + \frac{\gamma_{\text{э}}}{\Delta S} \frac{1}{r}, \quad (4.24)$$

где r – радиус кривизны межфазной границы.

В рассматриваемой физико-математической модели поверхностные эффекты учитываются изменением равновесной концентрации C_p на границе включения в зависимости от радиуса кривизны r межфазной границы:

$$C_p = C_p^0 + \frac{\eta}{r}, \quad (4.25)$$

где C_p^0 – равновесная концентрация у плоской границы, η – постоянная величина, которую удобно представить в виде $\eta = (1 - C_p^0)r_0$.

Здесь r_0 – критический радиус кривизны поверхности границы [63]. При $|r| \gg r_0$ поверхностные эффекты можно не учитывать.

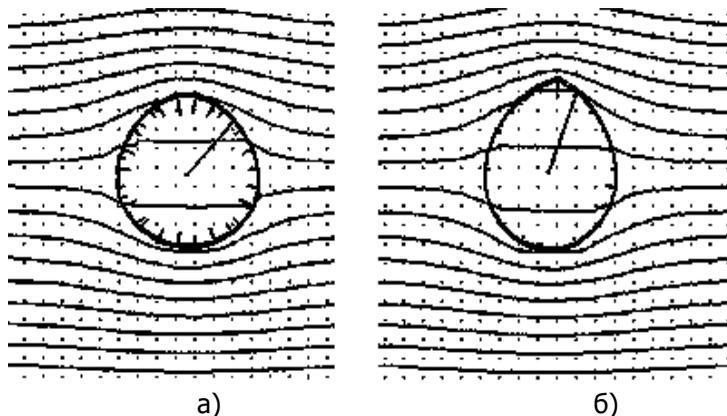


Рис. 4.11. Форма сечения линейной зоны с учетом (а) и без учета (б) действия кривизны границ.

Численно изучалось установление равновесной формы сечения линейной зоны с учетом действия кривизны поверхности и без ее учета при прохождении зоной одного и того же расстояния в анизотропном кристалле (рис. 4.11,а и 4.11,б). Установлено, что поверхностные эффекты стабилизируют форму сечения зоны, близкой к круговой. При использовании зон различного диаметра (10 – 100 мкм) установлено, что форма сечения относительно толстых зон мало подвержена влиянию Гиббсо-Томсоновского эффекта. Для получения структур сложной конфигурации через кристалл под действием градиента температуры необходимо перемещать совокупность дискретных

зон [3-6]. Если состав их одинаков, а используемый кристалл однороден, то свойства слоев, формируемых в процессе термомиграции, идентичны. Изменяя состав зон, можно формировать слои с различными электрофизическими свойствами. Известно, что миграция ансамбля зон может сопровождаться двумя видами траекторной неустойчивости [6]: монотонное изменение траектории зон, возникающее из-за несимметричной огранки переднего фронта зоны труднорастворимыми плоскостями (анизотропии скорости растворения) и скачкообразная, вызванная пересечением одной из граней переднего фронта зоны скопления дислокаций или других неоднородностей в кристалле [61, 48,65]. Кроме указанных особенностей ГЖЭ с применением ансамбля включений следует отметить неустойчивость траекторий, возникающую под действием неоднородностей поля температурного градиента, которые являются следствием различия теплопроводности кристалла и жидких включений. Под действием таких неоднородностей траектории включений могут не только искривляться, но даже сливаться (рис. 4.12).

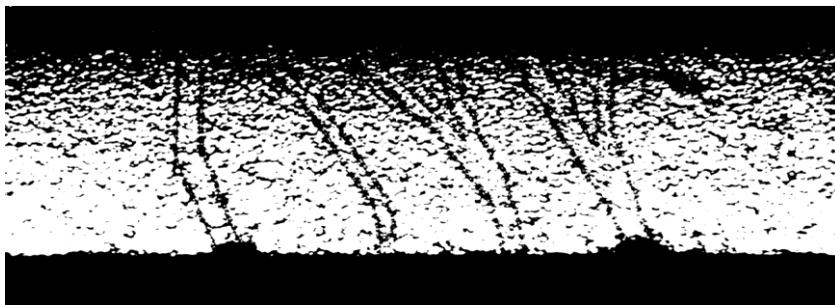


Рис. 4.12. Поперечное сечение кремниевой пластины, перекристаллизованной ансамблем из шести линейных алюминиевых зон.

С помощью численного эксперимента на основе усовершенствованной базовой модели может изучаться стабильность миграции нескольких близкорасположенных линейных зон. Полученные результаты могут быть обобщены на миграцию ансамблей зон. Исследования проводились для различных соотношений коэффициентов теплопроводностей кристалла и расплава и различного взаимного расположения зон в кристалле [124] в условиях, подходящих для ГЖЭ в системе $Si - Al$:

средняя температура композиции $T = 1250$ К, диаметр зон $R = 50$ мкм, атомно-кинетические коэффициенты процессов растворения и кристаллизации одинаковые. Численный эксперимент показывает, что дискретные зоны, кроме деформации формы сечения, проявляют тенденцию к сближению, если $k_l > k_s$, и удалению друг от друга при противоположном соотношении между теплопроводностями, т.е. при $k_l < k_s$.

ГЛАВА 5. ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ «РАСПЛАВ- КРИСТАЛЛ»

5.1. Задача Стефана для жидкофазной эпитаксии в полупроводниковых системах

Рассмотрим основные вопросы существующих теоретических описаний эволюции межфазных границ в процессе роста кристаллов из жидкой фазы. Как отмечалось в п.3.1., исследования динамики межфазных границ относятся к классу задач Стефана [1, 36-38,66], которые поддаются точному решению только для простых симметричных поверхностей: плоскости, сферы, цилиндра. Для решения подобных задач пользуются или различного рода приближениями, или численными методами, или комбинацией тех и других.

Под названием задачи Стефана объединён целый класс задач о тепломассопереносе, основанных на дифференциальном уравнении диффузии с подвижной или свободной границей. Задачи о росте кристаллов, будь то стационарные или нестационарные процессы и независимо от того, известно или неизвестно движение межфазовой границы, удобно рассматривать как задачи Стефана. К ним относятся: задачи о потоке тепла в перегретом расплаве; задачи о потоке тепла в переохлажденном расплаве; задачи о диффузии вещества. Другие факторы и процессы (кристаллографическая анизотропия, поверхностная кинетика или зарождение) также играют большую роль в процессе кристаллизации, однако, прежде чем рассматривать процесс кристаллизации в целом, следует выяснить, какова в данном конкретном случае роль теплопередачи и диффузии вещества. Хорвей [67] разделил задачи Стефана на три группы в соответствии с тем, какие

из следующих трех параметров известны: форма фронта кристаллизации, температура (концентрация) на фронте, скорость кристаллизации. В традиционной формулировке задачи форма и температура считаются заданными, а скорость подлежит вычислению. Модифицированная задача Стефана, иначе называемая обратной, посвящена расчету температуры фронта кристаллизации при заданных форме фронта и скорости его перемещения. Последний вариант задачи — определение формы фронта, если известна его температура и еще скорость фронта в какой-нибудь его точке, например на вершине дендрита.

Задачи Стефана принадлежат к наиболее сложным граничным задачам математической физики из-за того, что, во-первых, положение границы, на которой должны быть заданы краевые условия, неизвестно, а определение ее положения есть часть задачи, и, во-вторых, отвечающая задаче система уравнений нелинейна, так что решение для нее нельзя найти посредством суперпозиции. Поскольку нас интересует процесс ГЖЭ, при котором кристаллизация расплава происходит на плоской границе с твердой фазой, рассмотрим задачу Стефана в применении к данному случаю согласно [67]. Вначале обратимся к упрощенной задаче, а затем будем вводить некоторые усложняющие факторы, характерные для данного процесса. Пусть координатная ось x направлена перпендикулярно к плоской границе кристаллизации. Тогда уравнения теплопроводности в изотропном кристалле и расплаве запишутся следующим образом:

$$\frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} = \frac{\rho c_L}{\lambda_L} \frac{\partial T_L}{\partial t}, \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial^2 T_S}{\partial x^2} = \frac{\rho c_S}{\lambda_S} \frac{\partial T_S}{\partial t}, \quad (5.2)$$

где T_L и T_S – температура жидкой и твердой фазы соответственно; λ_L и λ_S – теплопроводности; c_L, c_S – удельные теплоёмкости; ρ – плотность обеих фаз, которую для упрощения задачи будем считать одинаковой, то есть не будем учитывать гидродинамические эффекты, обусловленные неодинаковостью плотностей.

Температура поверхности раздела кристалл - расплав с координатой $x = X(t)$ предполагается равной температуре плавления:

Материаловедение

$$T_L(X) = T_S(X) = T_{nl} \quad (5.3)$$

Условие непрерывности теплового потока имеет вид

$$\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} - \lambda_L \frac{\partial T_L}{\partial x} = L\rho \frac{dX}{dt}, \quad (5.4)$$

где L – скрытая теплота плавления. Предположим, что расплав находится при одинаковой температуре T_∞ . В соответствии с этим запишем граничные условия нашей задачи

$$T_L \rightarrow T_\infty \quad \text{при} \quad x \rightarrow \infty, \quad (5.5)$$

и начальные условия

$$X = 0 \quad \text{при} \quad t = 0, \quad (5.6)$$

$$T_L = T_\infty \quad \text{при} \quad t = 0. \quad (5.7)$$

Пользуясь соображениями размерности, можно записать

$$T_L(x, t) = T_L(S_L), \quad (5.8)$$

где

$$S_L = x \left(\frac{\lambda_L}{\rho c_L} \right)^{\frac{1}{2}} t^{-\frac{1}{2}}. \quad (5.9)$$

С учетом этих выражений получим

$$\frac{\partial^2 T_L}{\partial S_L^2} = -\frac{S_L}{2} \frac{\partial T_L}{\partial S_L}. \quad (5.10)$$

$$\mu = \frac{\partial T_L}{\partial S_L}$$

Обозначив и проинтегрировав, найдём

$$T_L(S_L) - T_L(\infty) = -\int_{S_L}^{\infty} \mu(\zeta) d\zeta = -A_1 \operatorname{erfc}\left(\frac{S_L}{2}\right), \quad (5.11)$$

где A_1 – некоторая постоянная, а

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi. \quad (5.12)$$

Введём в рассмотрение коэффициенты температуропровод-

ности $\vartheta_L = \frac{\lambda_L}{\rho c_L}$, $\vartheta_S = \frac{\lambda_S}{\rho c_S}$. С учётом этих обозначений, распределения температуры в расплаве и кристалле выражаются формулами:

$$T_L\left(\frac{x}{\sqrt{\vartheta_L t}}\right) = T_\infty - A_1 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\vartheta_L t}}\right); \quad (5.13)$$

$$T_S = B_1 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\vartheta_S t}}\right). \quad (5.14)$$

Используя граничное условие (5.3), при $x = X$ получим

$$B_1 \operatorname{erf}\left(\frac{X}{2\sqrt{\vartheta_S t}}\right) = T_\infty - A_1 \operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{\vartheta_L t}}\right) = T_{nl} = \text{const}. \quad (5.15)$$

Следовательно, расстояние X пропорционально \sqrt{t} , то есть

$$X = 2k_1 \sqrt{\vartheta_S t}, \quad (5.16)$$

где k_1 – постоянная роста. Предположим далее, что расплав находится при температуре $T_\infty \geq T_{nl}$, а в момент времени $t = 0$ температура его поверхности мгновенно понижается до $T = 0$, что соответствует граничному условию

$$T_S \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad x \rightarrow 0. \quad (5.17)$$

Тогда, подставляя (5.16), (5.14) и (5.13) в условие непрерывности (5.4), получим следующее выражение, связывающее постоянную роста с физическими характеристиками вещества и степенью перегрева расплава $T_\infty - T_{nl}$:

$$\frac{\exp(-k_1^2)}{\operatorname{erf}(k_1)} \frac{\lambda_L \sqrt{\vartheta_S} (T_\infty - T_{nl}) \exp(-\vartheta_S k_1^2 / \vartheta_L)}{\lambda_S \sqrt{\vartheta_L} T_{nl} \operatorname{erfc}(k_1 \sqrt{\vartheta_S} / \vartheta_L)} = \frac{k_1 L \sqrt{\pi}}{c_S T_{nl}}. \quad (5.18)$$

Следовательно, при заданном значении постоянной роста k_1 температуры кристалла и расплава выражаются формулами:

$$T_S = \frac{T_{nl}}{\operatorname{erf}(k_1)} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\mathcal{G}_S t}}\right); \quad (5.19)$$

$$T_L = T_\infty - \frac{(T_\infty - T_{nl}) \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{\mathcal{G}_L t})}{\operatorname{erfc}(k_1 \sqrt{\mathcal{G}_S / \mathcal{G}_L})}. \quad (5.20)$$

Рассмотрение задачи о плавлении полубесконечного объёма кристалла, находящегося в контакте с перегретым расплавом, приводит к аналогичным зависимостям.

Если температура расплава меньше температуры плавления ($T_\infty < T_{nl}$), то уже при $t = 0$ начинает образовываться тонкий слой кристалла, температура которого во всех точках равна T_{nl} , так что теплоотвод через кристалл отсутствует, и всё тепло отбирается расплавом, который от этого нагревается. Условие (5.17) при этом заменяется условием

$$T_S = T_{nl} \quad \text{при} \quad 0 \leq x \leq X(t), \quad (5.21)$$

а в остальном система уравнений, отвечающая новой задаче, совпадает с системой (5.3) – (5.7). Решение системы имеет вид:

$$X = 2k_2 \sqrt{\mathcal{G}_L t}, \quad (5.22)$$

$$T_S = T_{nl}, \quad (5.23)$$

$$T_L = T_\infty + \frac{k_2 L \sqrt{\pi}}{c_L \exp(-k_2^2)} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\mathcal{G}_L t}}\right).$$

(5.24)

Константа роста в данном случае удовлетворяет уравнению

$$k_2 \exp(k_2^2) \operatorname{erfc}(k_2) = (T_{nl} - T_\infty) \frac{c_L}{L \sqrt{\pi}}. \quad (5.25)$$

Имеется несколько типов усложняющих факторов, которые можно ввести в уже рассмотренную упрощённую задачу Стефана. Усложнения вводятся для того, чтобы привести выбранную модель в более точное соответствие с действительностью. Среди таких факторов необходимо отметить следующие: влияние кинетических явлений или поверхностной энергии на температуру движущейся границы раздела фаз, концентрацию на ней и форму этой границы; влияние гидродинамических потоков в расплаве (перемешивание или естественная конвекция из-за разности плотностей) на условия теплопередачи или диффузии; влияние примесей на температуру поверхности раздела фаз или на концентрацию на ней и ее форму; совместное действие потоков тепла и вещества при росте из концентрированных растворов; наконец, влияние силовых полей, приложенных к кристаллизующейся системе. Как уже отмечалось, задача Стефана даже в упрощённом виде представляет собой довольно сложную граничную задачу математической физики. Введя в рассмотрение хотя бы один из перечисленных процессов, можно получить задачу, для которой нельзя найти точного решения.

До сих пор в задачах рассматривался только процесс теплопередачи. Считалось, что кристалл растёт из чистого расплава. Однако процесс кристаллизации может определяться совместным действием двух процессов переноса – теплопереноса и массопереноса. В частности, расплав, из которого растёт кристалл, может содержать примесь в таком количестве, что она, накапливаясь на фронте кристаллизации, приведет к снижению на нем температуры плавления. При кристаллизации из раствора температура у фронта роста может из-за выделения теплоты кристаллизации повыситься настолько, что равновесная концентрация там изменится. Теплоперенос и диффузия вещества описываются одинаковыми дифференциальными уравнениями типа (5.1), решения которых должны удовлетворять сходным граничным условиям. При одновременном учете обоих процессов значения температуры и концентрации, входящие в граничные условия, меняются, хотя форма граничных условий остается прежней. Уравнения переноса также сохраняют свой вид, если верно предположение о независимости коэффициентов диффузии и температуропроводности от состава и температуры среды.

В работе [67] исследовалась кристаллизация шара, растущего из переохлажденного расплава по закону \sqrt{t} в присутствии примеси, которая снижает T_{n2} на поверхности

раздела фаз на величину $K_i C_S$, где C_S есть концентрация примеси в расплаве у фронта роста, а K_i - постоянная. Как показывает решение задачи для конкретного числового примера, даже если концентрация примеси в объеме расплава невелика, то примесь все же способна накапливаться у фронта кристаллизации в заметном количестве, поскольку коэффициент диффузии мал. В итоге равновесная температура у фронта роста существенно понизится, что приведет к снижению эффективного переохлаждения и в свою очередь замедлит рост кристалла. Такая ситуация складывается, когда кристалл слабо захватывает или вовсе не захватывает примесь. Из-за малой подвижности примеси ее концентрация у фронта роста возрастает, так что равновесная температура там снижается. В итоге перед фронтом кристаллизации формируется слой расплава с концентрацией легкоплавкого компонента выше равновесной, который вследствие этого оказывается переохлажденным, хотя на большом удалении от поверхности кристалла расплав перегрет, а температура на самой этой поверхности остается равновесной. Это явление называют концентрационным переохлаждением в отличие от обычного переохлаждения, связанного с понижением температуры.

Гидродинамические потоки в расплаве или пересыщенном растворе могут иметь различное происхождение: так, тепловая конвекция возникает из-за различия плотностей разных участков среды, которое в свою очередь вызвано неоднородностью температуры; неоднородность концентрации тоже приводит к появлению разности плотностей и соответственно концентрационных токов; гидродинамические потоки создаются путем принудительного перемешивания; они сопровождают кристаллизацию и в том случае, когда плотность кристалла отлична от плотности жидкой среды.

Рассмотрим влияние на рост кристалла различия плотностей жидкой и твердой фаз в рамках задачи Стефана. Ясно, что при кристаллизации из расплава, когда для образования кристалла данного объема обычно требуется на несколько процентов больший объем расплава, должен существовать поток жидкой фазы по направлению к кристаллу. Этот поток вещества может влиять на распределение температуры, даваемое решением задачи Стефана. Подобный эффект в случае плоского фронта затвердевания исследовался в работе [68]. Если кристаллизация происходит из переохлажденного расплава, то

уравнение теплопроводности (5.1) в этом случае запишется в виде

$$\frac{\partial T_L}{\partial t} + u \frac{\partial T_L}{\partial x} = g_L \frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2}, \quad (5.26)$$

где u – скорость течения жидкости.

Движение жидкости, которая считается несжимаемой, описывается двумя дополнительными уравнениями: уравнением непрерывности

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (5.27)$$

и уравнением Навье-Стокса

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} = \nu \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{\rho_L} \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (5.28)$$

где p – давление жидкости, ρ_L – её плотность, ν – кинематическая вязкость. Наряду с условием непрерывности теплового потока (5.4) на фронте кристаллизации должно выполняться условие баланса масс

$$\rho_s \frac{dX}{dt} = \rho_L \left(\frac{dX}{dt} - u(X) \right), \quad (5.29)$$

где ρ_s – плотность кристалла.

Решение сформулированной задачи показывает, что граница кристалла при росте смещается по закону

$$X = 2\gamma \sqrt{g_L t}. \quad (5.30)$$

Постоянная роста γ выражается в виде $\gamma = \gamma' / (1 + \varepsilon)$; γ' находится решением уравнения

$$c_L (T_{nl} - T_\infty) = L \sqrt{\pi} \gamma' \exp(\gamma'^2) \operatorname{erfc}(\gamma'), \quad (5.31)$$

полностью совпадающего по форме с уравнением (5.25).

Параметр ε , отражающий различие плотностей твёрдой и жидкой фаз, равен $\varepsilon = \rho_S / \rho_L - 1$. Из решения данной задачи следует, что давление жидкости при направленной кристаллизации очень велико, поскольку начальная скорость жидкости (при $t = 0$) бесконечно велика, так же как и скорость фронта кристаллизации при $t \rightarrow 0$. При последующем уменьшении скорости от этой бесконечной величины поток ослабевает, приводя к некоторым высоким (положительным) давлениям, откуда следует неприменимость предположения о несжимаемости жидкости. Совершенно иным оказался характер изменения давления при кристаллизации цилиндра и шара: давление около кристаллов такой формы может принимать отрицательные значения, что может привести к кавитации и зарождению новых центров кристаллизации.

5.2. Моделирование структуры межфазных границ в процессе градиентной эпитаксии полупроводниковых структур

Теоретическое исследование эволюции межфазных границ в процессе ГЖЭ затруднено из-за наличия одновременно двух границ раздела фаз – кристаллизации и растворения.

Поэтому представляет интерес математическое моделирование тепломассопереноса в технологическом процессе, отдельные стадии которого описываются известными закономерностями. При построении математической модели будем исходить из того, что кристаллы двухкомпонентны и одинаковы; жидкая зона состоит из растворителя и двух компонентов, образующих кристалл-подложку и кристалл-источник (трехкомпонентна). Растворитель практически не захватывается кристаллом при ГЖЭ (используется так называемый пассивный растворитель).

Типичная толщина композиции порядка 1 мм; ее размер вдоль жидкой зоны – порядка нескольких сантиметров, а толщина жидкой зоны - порядка сотых или десятых долей миллиметра. Композиция располагается в вакууме и нагревается излучением двух или одного нагревателя, токовые спирали которых расположены сверху и снизу композиции. Образующееся внутри композиции температурное поле вызывает перемещение жидкой зоны в сторону более высоких температур. Коэффициент поглощения излучения в кристаллах определяется природой кристаллов и спектральным составом излучения. Будем предполагать, что всё излучение поглощается на внешних границах композиции.

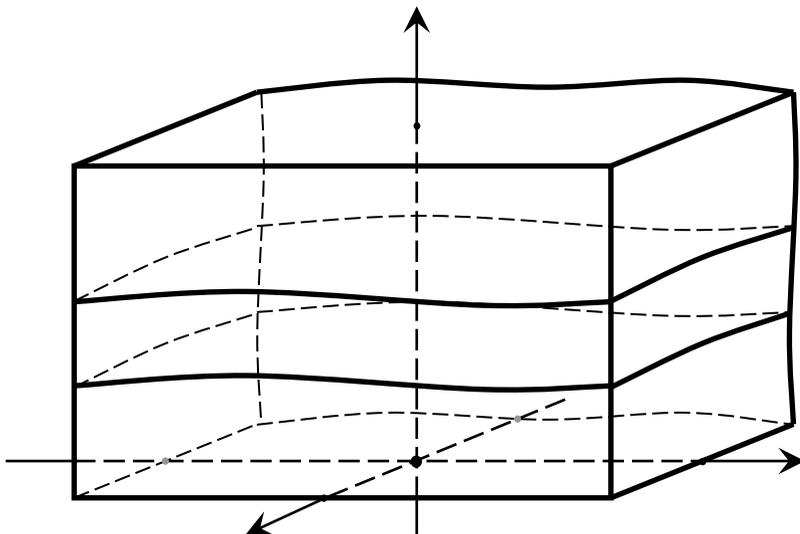


Рис.5.1. Схема композиции в условиях ГЖЭ с использованием плоской зоны. 1 – область кристалла-подложки; 2 – область зоны раствора-расплава (жидкая зона); 3 - область кристалла-источника.

В этом случае распределения температуры в композиции и концентрации компонентов жидкой зоны будут удовлетворять, соответственно, однородным нестационарным уравнениям теплопроводности и диффузии:

$$\theta \left(\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_1}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial T_1}{\partial \tau'} ; \quad (5.32)$$

$$\theta \left(\frac{\partial^2 T_3}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_3}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_3}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial T_3}{\partial \tau'} ; \quad (5.33)$$

$$\left(\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_2}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial T_2}{\partial \tau'} ; \quad (5.34)$$

$$D_j \left(\frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial C_j}{\partial \tau'} , \quad (5.35)$$

где $j = 1, 2$ – номер компонента в жидкой зоне; x, y, z – безразмерные координаты, отнесенные к размеру композиции z_0 ; $\tau' = \frac{t \mathcal{G}_l}{z_0^2}$ – безразмерное время, отнесенное ко времени

релаксации температурного поля; t – время; $\theta = \frac{\mathcal{G}_s}{\mathcal{G}_L}$, \mathcal{G}_s и \mathcal{G}_L –

коэффициенты температуропроводности кристаллов и раствора-расплава; $D_j = \frac{d_j}{\mathcal{G}_l}$, d_j – коэффициент взаимной диффузии в жидкой зоне. Коэффициенты температуропроводности кристалла и раствора-расплава определяются выражением

$$\mathcal{G} = \frac{\lambda}{c \rho} ,$$

(5.36)

где λ – коэффициент теплопроводности; c – удельная теплоемкость; ρ – плотность. Коэффициент взаимодиффузии j -го компонента в случае n -компонентной системы определяется выражением

$$d_j = \sum_{k=1}^n d_{jk} \frac{grad C_k}{grad C_j} .$$

(5.37)

Учтём, что зависимости теплопроводностей твердой и жидкой фаз от температуры очень малы, и считаем уравнение теплопроводности линейным. Поскольку переохлажденная жидкая зона характеризуется наличием крупных ассоциатов атомов, то есть, находится в квазикристаллическом состоянии [69], то конвекционными процессами в ней можно пренебречь.

Сформулируем теперь граничные и начальные условия. На внешних границах композиции должны выполняться условия баланса потоков излучения и тепла. Принято считать, что для энергетической светимости внешних поверхностей кристаллов справедлив закон Стефана-Больцмана с поправкой в виде

коэффициента черноты, задающего отличие кристаллов от абсолютно черного тела [70]:

$$Q_i = \alpha \sigma \bar{T}_i^4 \quad (5.38)$$

где \bar{T}_i - некоторая эффективная температура нагревателя.

В дальнейшем будем предполагать, что одномерная симметрия температурного поля вблизи внешних границ не нарушается. В таких случаях на границах композиции можно использовать более простые граничные условия, задавая постоянную температуру [71]:

$$T \Big|_{z=0} = T' \text{ и } T \Big|_{z=1} = T'' \quad (5.39)$$

На границах кристаллизации и растворения должны выполняться условия непрерывности температур, непрерывности нормальных составляющих теплового потока и потока вещества. Эффектами, связанными с различием атомных объемов в кристалле и жидкой зоне, можно пренебречь. При этих условиях жидкая зона будет в механическом равновесии с кристаллами, которое выразится равенством давлений в разных фазах вблизи возмущенных границ с учетом эффекта Гиббса-Томсона.

Поверхностное натяжение будем считать изотропным, а межфазную поверхностную кинетику изотропной и бесконечно быстрой. В таком случае на межфазных границах реализуется локальное химическое равновесие, что позволяет приравнять химические потенциалы растворенных компонентов в разных фазах вблизи границ кристаллизации и растворения. Таким образом, можно записать граничные условия на фронте кристаллизации и растворения. На границе кристаллизации они имеют вид:

$$z = \hat{z}_1(x, y, \tau'') \quad (5.40)$$

$$T_1 = T_2 \quad (5.41)$$

$$\theta \left\{ \frac{\partial T_1}{\partial z} - \frac{\partial \bar{z}_1}{\partial x} \frac{\partial T_1}{\partial x} - \frac{\partial \bar{z}_1}{\partial y} \frac{\partial T_1}{\partial y} \right\} - \frac{\partial T_2}{\partial z} + \frac{\partial \bar{z}_1}{\partial x} \frac{\partial T_2}{\partial x} - \frac{\partial \bar{z}_1}{\partial y} \frac{\partial T_2}{\partial y} + = T^* \frac{\partial \bar{z}_1}{\partial \tau'} \quad (5.42)$$

$$D \left\{ \frac{\partial C_1}{\partial z} - \frac{\partial \bar{z}_1}{\partial x} \frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{\partial \bar{z}_1}{\partial y} \frac{\partial C_1}{\partial y} \right\} = (\rho - C_1) \frac{\partial \bar{z}_1}{\partial \tau'} \quad (5.43)$$

$$D \left\{ \frac{\partial C_2}{\partial z} - \frac{\partial z_1}{\partial x} \frac{\partial C_2}{\partial x} - \frac{\partial z_1}{\partial y} \frac{\partial C_2}{\partial y} \right\} = (\rho - C_2) \frac{\partial z_1}{\partial \tau}$$

(5.44)

$$\mu_1^{\mathcal{K}}(P_2, T, C_1, C_2) = \mu_1^{T0}(P_1, T) \quad (5.45)$$

$$\mu_2^{\mathcal{K}}(P_2, T, C_1, C_2) = \mu_2^{T0}(P_1, T) \quad (5.46)$$

$$-P_2 + P_1 = \frac{\gamma}{z_0} \cdot N_1 \quad (5.47)$$

На границе растворения:

$$z = \hat{z}_2(x, y, \tau'') \quad (5.48)$$

$$T_2 = T_3 \quad (5.49)$$

$$\theta \left\{ \frac{\partial T_3}{\partial z} - \frac{\partial \bar{z}_2}{\partial x} \frac{\partial T_3}{\partial x} - \frac{\partial \bar{z}_2}{\partial y} \frac{\partial T_3}{\partial y} \right\} - \frac{\partial T_2}{\partial z} + \frac{\partial \bar{z}_2}{\partial x} \frac{\partial T_2}{\partial x} - \frac{\partial \bar{z}_2}{\partial y} \frac{\partial T_2}{\partial y} + = T^* \frac{\partial \bar{z}_2}{\partial \tau'} ;$$

(5.50)

$$D \left\{ \frac{\partial C_1}{\partial z} - \frac{\partial z_2}{\partial x} \frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{\partial z_2}{\partial y} \frac{\partial C_1}{\partial y} \right\} = (\rho - C_1) \frac{\partial z_2}{\partial \tau'} ;$$

(5.51)

$$D \left\{ \frac{\partial C_2}{\partial z} - \frac{\partial z_2}{\partial x} \frac{\partial C_2}{\partial x} - \frac{\partial z_2}{\partial y} \frac{\partial C_2}{\partial y} \right\} = (\rho - C_2) \frac{\partial z_2}{\partial \tau'} ;$$

(5.52)

$$\mu_1^{\mathcal{K}}(P_2, T, C_1, C_2) = \mu_1^{T0}(P_3, T) ;$$

(5.53)

$$\mu_2^{\mathcal{K}}(P_2, T, C_1, C_2) = \mu_2^{T0}(P_3, T) ;$$

(5.54)

$$P_2 - P_3 = \frac{\gamma}{z_0} \cdot N_2 ,$$

(5.55)

где

$$T^* = \frac{L}{C_m} \quad ;$$

(5.56)

L – молярная теплота фазового перехода; C_m – теплоемкость раствора-расплава; N_1 и N_2 – средняя кривизна границ кристаллизации и растворения соответственно; $\mu_i^{\text{ж}}$ – химический потенциал i -го компонента, растворенного в жидкой фазе; μ_i^{T0} – химический потенциал i -го компонента в двухкомпонентных источнике и подложке; P_1 и P_3 – механическое напряжение в кристалле вблизи межфазных границ; P_2 – давление в жидкой фазе; $\hat{z}_1(x, y, \tau'')$ и $\hat{z}_2(x, y, \tau'')$ – функции, описывающие форму границ соответственно кристаллизации и растворения; ρ – плотность кристалла; γ – коэффициент поверхностного натяжения межфазных границ.

Начальные условия для рассматриваемого случая имеют вид:

$$T(x, y, z) = T_0, \quad \text{где} \quad T' \leq T_0 \leq T'' \quad ;$$

(5.57)

$$C_1 = C_{10} \quad ;$$

(5.58)

$$C_2 = C_{20} \quad ;$$

(5.59)

$$z_1(x, y, 0) = z_{10}(x, y) \quad ;$$

(5.60)

$$z_2(x, y, 0) = z_{20}(x, y).$$

(5.61)

Применительно к условиям ГЖЭ, сформулированная начально-краевая задача может быть упрощена. При тех характерных размерах, которые имеет рельеф межфазных границ, и типичных значениях коэффициента поверхностного натяжения, эффект Гиббса-Томсона, следствием которого являются выражения (5.47) и (5.55), сравнительно невелик. Типичные значения величины

$$\frac{(T'' - T')}{T'} = \delta'$$

(5.62)

составляют $\sim 10^{-2} \div 10^{-3} \ll 1$, поэтому отклонение температуры и концентрации растворенных компонентов от их начальных значений (5.57)-(5.59), установившихся в финале процесса формирования жидкой зоны, малы. В силу этого химические потенциалы можно разложить в ряд Тейлора вблизи начальных значений T_0 , C_{10} , C_{20} и P_2 и ограничиться линейными членами.

Учитывая, что

$$\frac{\partial \mu_i^{T0}}{\partial P} = \frac{\partial \mu_i^{\mathcal{J}}}{\partial P} = \Omega_i \quad ;$$

(5.63)

$$S_i^T = - \frac{\partial \mu_i^{T0}}{\partial T} \quad ;$$

(5.64)

$$S_i^{\mathcal{J}} = - \frac{\partial \mu_i^{\mathcal{J}}}{\partial T} \quad ,$$

(5.65)

где Ω_i – мольный объем i -го компонента, растворенного в жидкой фазе (считаем одинаковым в твердой и жидкой фазе); S_i^T , $S_i^{\mathcal{J}}$ – молярные энтропии i -го компонента в твердой и жидкой фазе соответственно, из (5.45)-(5.47) и (5.53)-(5.55) получим

Материаловедение

$$(5.66) \quad -\frac{\gamma \Omega_i N_1}{z_0 L_i} = \frac{T - T_0}{T_0} - \frac{m_i}{T_0} \frac{C_i - C_{i0}}{\rho} ;$$

$$(5.67) \quad \frac{\gamma \Omega_i N_2}{z_0 L_i} = \frac{T - T_0}{T_0} - \frac{m_i}{T_0} \frac{C_i - C_{i0}}{\rho} ;$$

$$(5.68) \quad L_i = T_0 (S_i^{\mathcal{K}} - S_i^T) ;$$

$$(5.69) \quad m_i = -\frac{T_0}{L_i} \frac{\partial \mu_i}{\partial C_i} = \frac{\partial T}{\partial C_i} ,$$

где L_i - мольная теплота растворения i -го компонента; m_i - наклон линии ликвидуса i -го компонента.

Как и при моделировании динамики межфазных границ в случае двухкомпонентной системы [67,68,71], для упрощения решения задачи перейдем к безразмерным переменным и введем новые обозначения:

$$(5.70) \quad F = \frac{T - T'}{T'' - T'} ;$$

$$(5.71) \quad \Phi_i = \frac{C_i - C_{i0}}{C_{i0} \eta_i} ;$$

$$(5.72) \quad \eta_i = \frac{\nu' \psi_i}{1 - \nu' F^0} ;$$

$$(5.73) \quad \nu' = \frac{T'' - T'}{T'} ;$$

$$(5.74) \quad \psi_i = \frac{T_0 \rho}{m_i C_{i0}} ;$$

$$(5.75) \quad \tau = \theta \tau' ;$$

$$a_i = \frac{C_{i0}}{\rho - C_{i0}} \quad ;$$

(5.76)

$$R = \frac{T^* 1}{T_0 \nu} \quad ;$$

(5.77)

$$\Gamma_i' = \frac{\gamma \Omega_i}{z_0 L_i} \quad ;$$

(5.78)

$$\nu = \frac{\nu'}{1 + \nu' F^0} \quad .$$

(5.79)

Начально-краевая задача в новых переменных примет вид:

$$\Delta F_i = \frac{\partial F_i}{\partial \tau} \quad , \quad \text{при} \quad i = 1, 3 \quad ;$$

(5.80)

$$\Delta F_2 = \theta \frac{\partial F_2}{\partial \tau} \quad ;$$

(5.81)

$$\Delta \Phi_j = \frac{\theta}{D_j} \frac{\partial \Phi_j}{\partial \tau} \quad ;$$

(5.82)

$$F_1 \Big|_{z=0} = 0 \quad ;$$

(5.83)

$$F_3 \Big|_{z=1} = 1 \quad ,$$

(5.84)

где $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ - оператор Лапласа.

Условия на границе кристаллизации:

$$F_1 \Big|_{z=\hat{z}_1(x,y,\tau)} = F_2 \Big|_{z=\hat{z}_1(x,y,\tau)} \quad ;$$

(5.85)

$$\theta \left[\frac{\partial F_1}{\partial z} - \frac{\partial \bar{z}_1}{\partial x} \frac{\partial F_1}{\partial x} - \frac{\partial \bar{z}_1}{\partial y} \frac{\partial F_1}{\partial y} \right] - \frac{\partial F_2}{\partial z} + \frac{\partial \bar{z}_1}{\partial x} \frac{\partial F_2}{\partial x} + \frac{\partial \bar{z}_1}{\partial y} \frac{\partial F_2}{\partial y} = \theta R \frac{\partial \bar{z}_1}{\partial \tau}$$

;

(5.86)

$$\frac{\partial \Phi_j}{\partial z} - \frac{\partial \bar{z}_1}{\partial x} \frac{\partial \Phi_j}{\partial x} - \frac{\partial \bar{z}_1}{\partial y} \frac{\partial \Phi_j}{\partial y} = \frac{\theta}{\eta a d} (1 - \eta a \Phi_j) \frac{\partial \bar{z}_1}{\partial \tau} \quad ;$$

(5.87)

$$-\frac{\Gamma_j'}{\nu} N_1 = F - F^0 - \Phi_j .$$

(5.88)

Условия на границе растворения:

$$F_2 \Big|_{z=\hat{z}_2(x,y,\tau)} = F_3 \Big|_{z=\hat{z}_2(x,y,\tau)} \quad ;$$

(5.89)

$$\theta \left[\frac{\partial F_3}{\partial z} - \frac{\partial \bar{z}_2}{\partial x} \frac{\partial F_3}{\partial x} - \frac{\partial \bar{z}_2}{\partial y} \frac{\partial F_3}{\partial y} \right] - \frac{\partial F_3}{\partial z} + \frac{\partial \bar{z}_2}{\partial x} \frac{\partial F_3}{\partial x} + \frac{\partial \bar{z}_2}{\partial y} \frac{\partial F_3}{\partial y} = \theta R \frac{\partial \bar{z}_2}{\partial \tau}$$

;

(5.90)

$$\frac{\partial \Phi_j}{\partial z} - \frac{\partial \bar{z}_2}{\partial x} \frac{\partial \Phi_j}{\partial x} - \frac{\partial \bar{z}_2}{\partial y} \frac{\partial \Phi_j}{\partial y} = \frac{\theta}{\eta a d} (1 - \eta a \Phi_j) \frac{\partial \bar{z}_2}{\partial \tau} \quad ;$$

(5.91)

$$\frac{\Gamma_j'}{\nu} N_2 = F - F^0 - \Phi_j \quad .$$

(5.92)

Начальные условия:

$$F \Big|_{\tau=0} = F^0 < 1 \quad ;$$

(5.93)

$$(5.94) \quad \Phi_i \Big|_{\tau=0} = 0 \quad ;$$

$$(5.95) \quad \widehat{z}_1 \Big|_{\tau=0} = z_{10} \quad ;$$

$$(5.96) \quad \widehat{z}_2 \Big|_{\tau=0} = z_{20} \quad .$$

5.3. Морфологическая устойчивость плоской зоны раствора-расплава в условиях градиентной жидко-фазной эпитаксии полупроводниковых систем A_3B_5 и A_4B_6

В общем случае точное аналитическое решение сформулированной задачи невозможно существующими методами, а ее численное решение затруднено. Однако в большинстве практически важных случаев некоторые параметры, входящие в задачу, малы, так что можно найти приближенное аналитическое решение в виде асимптотических рядов по степеням малых параметров или упростить первоначальную задачу, сведя ее в нашем случае к начально-краевой задаче только для функций \widehat{z}_1 и \widehat{z}_2 .

В типичных для ГЖЭ условиях безразмерные параметры, входящие в задачу (5.80)-(5.96), имеют следующие порядки величин: $\psi_i = O(1)$, $a_i = O(1)$, $R = O(1)$, $\eta_i \sim \nu$, $d_i \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$, $\nu \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$, $\Gamma_i \sim 10^{-6} \div 10^{-7}$. Кроме того, следует отметить малость средней начальной толщины жидкой зоны $L_0 = z_{20} - z_{10} \sim 10^{-1}$. Амплитуда отклонений межфазных границ от их средних положений сравнима или много меньше средней толщины жидкой зоны. Также может быть малой величиной и характерный размер рельефа межфазных границ вдоль жидкой зоны.

Для решения (5.80)-(5.96) воспользуемся методом асимпто-

Материаловедение

тических разложений. Для того, что бы установить соотношения между малыми величинами, входящими в данные уравнения, введем в рассмотрение некоторый произвольный малый параметр ε , определяющий соотношения:

$$(5.97) \quad v = \beta \varepsilon^m \quad ;$$

$$(5.98) \quad \eta_i = \psi_i \beta \varepsilon^m ;$$

$$(5.99) \quad \beta = O(1);$$

$$(5.100) \quad d_i = e \varepsilon^l ;$$

$$(5.101) \quad e = O(1);$$

$$(5.102) \quad \Gamma' = \Gamma \varepsilon^n ;$$

$$(5.103) \quad \Gamma = O(1);$$

$$(5.104) \quad L_0 = l_0 \varepsilon^k ;$$

$$(5.105) \quad l_0 = O(1);$$

$$(5.106) \quad \theta = \theta_0 \varepsilon^\lambda ;$$

$$(5.107) \quad \theta_0 = O(1).$$

Обозначим характерный размер рельефа межфазных границ вдоль жидкой зоны через ε^j ($j \geq 1$) и введём новые координаты и масштаб времени.

$$(5.108) \quad \bar{x} = \frac{x}{\varepsilon^j} ;$$

Материаловедение

$$\bar{y} = \frac{y}{\varepsilon^j};$$

(5.109)

$$\bar{\tau} = \frac{\tau}{\varepsilon^p}.$$

(5.110)

Новые координаты \bar{x} и \bar{y} таковы, что сохраняют информацию о рельефе при предельном переходе $\varepsilon \rightarrow 0$ (\bar{x} , \bar{y} - фиксированы), а $\bar{\tau}$ - о временной динамике процесса. Решение (5.80)-(5.96) будем искать в виде:

$$\bar{z}_1 = q + \varepsilon^k V(\bar{x}, \bar{y}, \bar{\tau}, \varepsilon);$$

(5.111)

$$\bar{z}_2 = q + \varepsilon^k U(\bar{x}, \bar{y}, \bar{\tau}, \varepsilon);$$

(5.112)

$$V = V_0 + \varepsilon V_1 + \varepsilon^2 V_2 + \dots;$$

(5.113)

$$U = U_0 + \varepsilon U_1 + \varepsilon^2 U_2 + \dots;$$

(5.114)

$$q = q(\bar{\tau}, \varepsilon).$$

(5.115)

где q и p определяют среднее положение жидкой зоны с точностью до ε^{k-1} .

Очевидно, что решения для F должны сильно затухать по мере удаления от жидкой зоны. Таким образом, в системе выделяются области, в которых решения для F резко отличаются по характеру: область жидкой зоны и ее окрестности на расстояние порядка ε^j , и области в кристаллах, расположенные вдали от неё. Это предположение позволяет применить для решения задачи метод сращивания асимптотических разложений. Необходимо выписать две задачи: внешнюю и внутреннюю, и определить процедуру сращивания их решения.

Сращивание должно начинаться с нулевого порядка асимптотических рядов и проводиться последовательно в каждом порядке. В общем случае для сращивания в порядке l необходимо

выполнение соотношений:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{F_{1r}^{in} - F_{1r}^{out}}{\varepsilon^r} = 0 ;$$

(5.116)

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{F_{3r}^{in} - F_{3r}^{out}}{\varepsilon^r} = 0 ,$$

(5.117)

где F_{ir}^{in} - член r -го порядка в асимптотическом ряду для F_i во внутренней задаче; F_{ir}^{out} - член r -го порядка в асимптотическом ряду для F_i во внешней задаче.

Учитывая симметрию температурного поля вдали от жидкой зоны, запишем для F_1 и F_3 уравнения, вытекающие из (5.80)

$$\frac{\partial^2 F_i}{\partial z^2} = \varepsilon^{m+l-p} \psi e \beta a \frac{\partial F_i}{\partial \tau} , \quad \text{при } i=1,3.$$

(5.118)

Одними из граничных условий для (5.118) являются (5.83), (5.84), другими - условия сращивания решения внешней задачи (5.118) с решением внутренней, к формулировке которой мы и переходим. В общем случае удобно ввести свои координаты для каждой из частей внутренней области системы, то есть тех частей, которые лежат в кристалле-источнике, жидкой зоне и кристалле-подложке.

Первая область – кристалл-подложка:

$$\tilde{z}_1 = \frac{z - q - \varepsilon^k V}{\varepsilon^j} ;$$

(5.119)

$$\bar{x} = \frac{x}{\varepsilon^j} ;$$

(5.120)

$$\bar{y} = \frac{y}{\varepsilon^j} ;$$

(5.121)

$$\frac{\partial^2 F_1}{\partial \tilde{z}_1^2} + \frac{\partial^2 F_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F_1}{\partial y^2} = \varepsilon^{k-j} \left[2 \frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial^2 F_1}{\partial \tilde{z}_1 \partial x} + 2 \frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial^2 F_1}{\partial \tilde{z}_1 \partial y} + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right) \frac{\partial F_1}{\partial \tilde{z}_1} \right] + \varepsilon^{m+l+j-p} \psi e \beta a \left[- \frac{\partial q}{\partial \tau} \frac{\partial F_1}{\partial \tilde{z}_1} + \varepsilon^j \frac{\partial F_1}{\partial \tau} - \varepsilon^k \frac{\partial V}{\partial \tau} \frac{\partial F_1}{\partial \tilde{z}_1} \right] \quad (5.122)$$

Вторая область – жидкая зона:

$$\tilde{z} = \frac{z - q - \varepsilon^k V}{\varepsilon^k}; \quad (5.123)$$

$$\bar{x} = \frac{x}{\varepsilon^k}; \quad (5.124)$$

$$\bar{y} = \frac{y}{\varepsilon^k}; \quad (5.125)$$

$$\frac{\partial^2 F_2}{\partial \tilde{z}^2} = \varepsilon^{2 \times (k-j)} \left[- \frac{\partial^2 F_2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 F_2}{\partial y^2} + 2 \frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial^2 F_2}{\partial \tilde{z} \partial x} + 2 \frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial^2 F_2}{\partial \tilde{z} \partial y} + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right) \frac{\partial F_2}{\partial \tilde{z}} \right] + \varepsilon^{m+l+k+\lambda-p} \theta \psi e \beta a \left[- \frac{\partial q}{\partial \tau} \frac{\partial F_2}{\partial \tilde{z}} + \varepsilon^k \left(\frac{\partial F_2}{\partial \tau} - \frac{\partial V}{\partial \tau} \frac{\partial F_2}{\partial \tilde{z}} \right) \right] ; \quad (5.126)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial \tilde{z}^2} = \varepsilon^{2 \times (k-j)} \left[- \frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial y^2} + 2 \frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial \tilde{z} \partial x} + 2 \frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial \tilde{z} \partial y} + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right) \frac{\partial \Phi_i}{\partial \tilde{z}} \right] + \varepsilon^{m+l+k+\lambda-p} \theta \psi \beta a \left[- \frac{\partial q}{\partial \tau} \frac{\partial \Phi_i}{\partial \tilde{z}} + \varepsilon^k \left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial \tau} - \frac{\partial V}{\partial \tau} \frac{\partial \Phi_i}{\partial \tilde{z}} \right) \right] ; \quad (5.127)$$

Третья область – кристалл-источник:

$$\tilde{z}_2 = \frac{z - q - \varepsilon^k U}{\varepsilon^j}; \quad (5.128)$$

$$\bar{x} = \frac{x}{\varepsilon^j}; \quad (5.129)$$

$$\bar{y} = \frac{y}{\varepsilon^j};$$

(5.130)

$$\frac{\partial^2 F_3}{\partial \bar{z}_2^2} + \frac{\partial^2 F_3}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F_3}{\partial y^2} = \varepsilon^{k-j} \left[2 \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial^2 F_3}{\partial \bar{z}_2 \partial x} + 2 \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial^2 F_3}{\partial \bar{z}_2 \partial y} + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right) \frac{\partial F_3}{\partial \bar{z}_2} \right] + \varepsilon^{m+l+j-p} \psi e \beta a \left[-\frac{\partial q}{\partial \tau} \frac{\partial F_3}{\partial \bar{z}_2} + \varepsilon^j \frac{\partial F_3}{\partial \tau} - \varepsilon^k \frac{\partial U}{\partial \tau} \frac{\partial F_3}{\partial \bar{z}_2} \right]$$

(5.131)

Граничные условия имеют вид:

$$\bar{z}_1 = 0, \quad \bar{z} = 0;$$

(5.132)

$$F_1 = F_2;$$

(5.133)

$$\begin{aligned} & \theta \varepsilon^{k-j+\lambda} \left\{ \frac{\partial F_1}{\partial \bar{z}_1} - \varepsilon^{k-j} \left(\frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial F_1}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial F_1}{\partial y} \right) + \varepsilon^{2 \times (k-j)} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 \right] \frac{\partial F_1}{\partial \bar{z}_1} \right\} = \\ & = \frac{\partial F_2}{\partial \bar{z}} - \varepsilon^{2 \times (k-j)} \left\{ \frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial F_2}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial F_2}{\partial y} - \left[\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 \right] \frac{\partial F_2}{\partial \bar{z}} \right\} + \\ & + \varepsilon^{k+l-p+\lambda} \theta e R \left(\frac{\partial q}{\partial \tau} + \varepsilon^k \frac{\partial V}{\partial \tau} \right) \end{aligned}$$

; (5.134)

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \Phi_i}{\partial \bar{z}} + \varepsilon^{2 \times (k-j)} \left\{ -\frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial \Phi_i}{\partial x} - \frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial \Phi_i}{\partial y} + \left[\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 \right] \frac{\partial \Phi_i}{\partial \bar{z}} \right\} = \\ & = \varepsilon^{k-p+\lambda} \theta \left(1 - \psi a \beta \varepsilon^m \Phi_i \right) \left(\frac{\partial q}{\partial \tau} + \varepsilon^k \frac{\partial V}{\partial \tau} \right) \end{aligned}$$

; (5.135)

$$\begin{aligned}
 & \frac{\Gamma}{\beta} \varepsilon^{n-m+k-2 \times j} \left\{ \left[1 + \varepsilon^{2 \times (k-j)} \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 \right] \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - 2 \varepsilon^{2 \times (k-j)} \frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} + \right. \\
 & \left. + \left[1 + \varepsilon^{2 \times (k-j)} \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 \right] \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right\} / \left\{ 1 + \varepsilon^{2 \times (k-j)} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 \right] \right\}^{\frac{3}{2}} = F - F^0 - \Phi_i \\
 & ; \quad (5.136)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \tilde{z}_2 = 0, \quad \bar{z} = U - V; \\
 & (5.137)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & F_2 = F_3; \\
 & (5.138)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \theta \varepsilon^{k-j+\lambda} \left\{ \frac{\partial F_3}{\partial \tilde{z}_2} - \varepsilon^{k-j} \left(\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial F_3}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial F_3}{\partial y} \right) + \varepsilon^{2 \times (k-j)} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 \right] \frac{\partial F_3}{\partial \tilde{z}_2} \right\} = \\
 & \frac{\partial F_2}{\partial \tilde{z}} + \varepsilon^{2 \times (k-j)} \left\{ \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial F_2}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial F_2}{\partial y} + \left[\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial y} \right] \frac{\partial F_2}{\partial \tilde{z}} \right\} + \\
 & + \varepsilon^{k+l-p+\lambda} \theta e R \left(\frac{\partial q}{\partial \tau} + \varepsilon^k \frac{\partial U}{\partial \tau} \right) \\
 & ; \quad (5.139)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \Phi_i}{\partial \tilde{z}} + \varepsilon^{2 \times (k-j)} \left\{ - \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial \Phi_i}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial \Phi_i}{\partial y} + \left[\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial y} \right] \frac{\partial \Phi_i}{\partial \tilde{z}} \right\} = \\
 & = \varepsilon^{k-p+\lambda} \theta \left(1 - \psi a \beta \varepsilon^m \Phi_i \right) \left(\frac{\partial q}{\partial \tau} + \varepsilon^k \frac{\partial U}{\partial \tau} \right) \\
 & ; \quad (5.140)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\Gamma}{\beta} \varepsilon^{n-m+k-2 \times j} \left\{ \left[1 + \varepsilon^{2 \times (k-j)} \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 \right] \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - 2 \varepsilon^{2 \times (k-j)} \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + \right. \\
 & \left. + \left[1 + \varepsilon^{2 \times (k-j)} \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 \right] \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right\} / \left\{ 1 + \varepsilon^{2 \times (k-j)} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 \right] \right\}^{\frac{3}{2}} = \\
 & = F - F^0 - \Phi_i
 \end{aligned}
 \tag{5.141}$$

Как отмечалось выше, смещение жидкой зоны на расстояние $O(1)$ происходит за время $\tau = O(1)$, то есть $p=0$. Соответственно смещение жидкой зоны на расстояние $O(\varepsilon^k)$, то есть на расстояние порядка толщины зоны будет происходить за время $\tau = O(\varepsilon^k)$, так что для описания эволюции формы надо будет использовать время с $p=k$.

При сращивании решений внутренней и внешней задач для использования (5.116) в первой области необходимо ввести промежуточные переменные:

$$z_{1\delta} = -\frac{z - \tilde{z}_1}{\delta(\varepsilon)};$$

(5.142)

$$z = \tilde{z}_1 - \delta(\varepsilon) z_{1\delta};$$

(5.143)

$$\tilde{z}_1 = -\frac{\delta(\varepsilon)}{\varepsilon^j} z_{1\delta};$$

(5.144)

Аналогично для третьей области, применяя (5.117), необходимо использовать переменные:

$$z_{2\delta} = \frac{z - \tilde{z}_2}{\delta(\varepsilon)};$$

(5.145)

$$z = \tilde{z}_2 + \delta(\varepsilon) z_{2\delta};$$

(5.146)

Материаловедение

$$\tilde{z}_2 = \frac{\delta(\varepsilon)}{\varepsilon^j} z_{2\delta}$$

(5.147)

Подобная процедура сращивания строго пригодна, если форма межфазных границ периодична или почти периодична по координатам. Однако, как указано в [71], этого достаточно для получения эволюционных уравнений форм межфазных границ в низших порядках асимптотических разложений в случаях непериодичных форм межфазных границ. В условиях ГЖЭ полупроводниковых систем основные параметры модели имеют следующие соотношения:

$$\Gamma' = \Gamma \varepsilon^8 ;$$

(5.148)

$$v = \beta \varepsilon^4 ;$$

(5.149)

$$\eta_i = \psi_i \beta \varepsilon^4 ;$$

(5.150)

$$d_i = e \varepsilon^3 ;$$

(5.151)

$$L_0 = l_0 \varepsilon^2 ;$$

(5.152)

$$\theta = \theta_0 \varepsilon^0 ;$$

(5.153)

$$\bar{x} = \frac{x}{\varepsilon^2} ;$$

(5.154)

$$\bar{y} = \frac{y}{\varepsilon^2} ;$$

(5.155)

$$\bar{\tau} = \frac{\tau}{\varepsilon^2} .$$

(5.156)

В соответствии с этим функции \tilde{z}_1 и \tilde{z}_2 имеют вид:

$$\hat{z}_1 = q_0(\bar{\tau}) + \varepsilon q_1(\bar{\tau}) + \varepsilon^2 q_2(\bar{\tau}) + \varepsilon^3 [q_3(\bar{\tau}) + V_1(\bar{x}, \bar{y}, \bar{\tau})] + \dots; \quad (5.157)$$

$$\hat{z}_2 = q_0(\bar{\tau}) + \varepsilon q_1(\bar{\tau}) + \varepsilon^2 p_2(\bar{\tau}) + \varepsilon^3 [p_3(\bar{\tau}) + U_1(\bar{x}, \bar{y}, \bar{\tau})] + \dots; \quad (5.158)$$

$$\text{где} \quad \langle U_1 \rangle = \langle V_1 \rangle = 0; \quad (5.159)$$

В линейном приближении выполняется принцип суперпозиции, поэтому достаточно исследовать эволюцию отдельных гармоник Фурье-представлений функций V_i и U_i , причём, не ограничивая общности, в данной изотропной модели можно считать, что V_i и U_i зависят только от одной пространственной переменной, в качестве которой для удобства выберем

$$\tilde{x} = k \bar{x}, \quad (5.160)$$

где k – волновое число произвольно выбранной Фурье-гармоники.

Тогда функции \hat{z}_1 и \hat{z}_2 можно записать в виде

$$\hat{z}_1 = q_0 + \varepsilon q_1 + \varepsilon^2 q_2 + \varepsilon^3 [q_3 + A \cos(\tilde{x})] + \dots; \quad (5.161)$$

$$\hat{z}_2 = q_0 + \varepsilon q_1 + \varepsilon^2 p_2 + \varepsilon^3 [p_3 + B \cos(\tilde{x})] + \dots, \quad (5.162)$$

где A и B – соответствующие амплитуды возмущений.

Во внутренней задаче перейдём к переменным

$$r_1 = k \tilde{z}_1, \quad r_2 = k \tilde{z}_2, \quad r = k \tilde{z}, \quad r \equiv \bar{r}. \quad (5.163)$$

Тогда из (5.119)-(5.141) получим:

$$\frac{\partial^2 F_i}{\partial z^2} = \varepsilon^5 \frac{\partial F_i}{\partial \tau}, \quad \text{при} \quad i=1,3; \quad (5.164)$$

$$\frac{\partial^2 F_1}{\partial r_1^2} + \frac{\partial^2 F_1}{\partial \tilde{x}^2} = \varepsilon k \left\{ 2[-A \sin(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial^2 F_1}{\partial r_1 \partial \tilde{x}} + [-A \cos(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial F_1}{\partial r_1} \right\} +$$

$$+ \varepsilon^7 \psi \beta e a \left\{ -k(\dot{q}_0 + \varepsilon \dot{q}_1 + \varepsilon^2 \dot{q}_2) \frac{\partial F_1}{\partial r_1} + \varepsilon^2 \frac{\partial F_1}{\partial \tau} - \varepsilon^3 k(\dot{q}_3 + \dot{A} \cos(\tilde{x}) + \dots) \frac{\partial F_1}{\partial r_1} \right\}$$

; (5.165)

$$\frac{\partial^2 F_2}{\partial r_1^2} + \frac{\partial^2 F_2}{\partial \tilde{x}^2} = \varepsilon k \left\{ 2[-A \sin(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial^2 F_2}{\partial r_1 \partial \tilde{x}} + [-A \cos(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial F_2}{\partial r_1} \right\} +$$

$$+ \varepsilon^7 \psi \beta e a \left\{ -k(\dot{q}_0 + \varepsilon \dot{q}_1 + \varepsilon^2 \dot{q}_2) \frac{\partial F_2}{\partial r_1} + \varepsilon^2 \frac{\partial F_2}{\partial \tau} - \varepsilon^3 k(\dot{q}_3 + \dot{A} \cos(\tilde{x}) + \dots) \frac{\partial F_2}{\partial r_1} \right\}$$

; (5.166)

$$\frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial r_1^2} + \frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial \tilde{x}^2} = \varepsilon k \left\{ 2[-A \sin(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial r_1 \partial \tilde{x}} + [-A \cos(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial \Phi_i}{\partial r_1} \right\} +$$

$$+ \varepsilon^4 \theta \beta a \left\{ -k(\dot{q}_0 + \varepsilon \dot{q}_1 + \varepsilon^2 \dot{q}_2) \frac{\partial \Phi_i}{\partial r_1} + \varepsilon^2 \frac{\partial \Phi_i}{\partial \tau} - \varepsilon^3 k(\dot{q}_3 + \dot{A} \cos(\tilde{x}) + \dots) \frac{\partial \Phi_i}{\partial r_1} \right\}$$

; (5.167)

$$\frac{\partial^2 F_3}{\partial r_2^2} + \frac{\partial^2 F_3}{\partial \tilde{x}^2} = \varepsilon k \left\{ 2[-B \sin(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial^2 F_3}{\partial r_2 \partial \tilde{x}} + [-B \cos(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial F_3}{\partial r_2} \right\} +$$

$$+ \varepsilon^7 \psi \beta e a \left\{ -k(\dot{q}_0 + \varepsilon \dot{q}_1 + \varepsilon^2 \dot{p}_2) \frac{\partial F_3}{\partial r_2} + \varepsilon^2 \frac{\partial F_3}{\partial \tau} - \varepsilon^3 k(\dot{p}_3 + \dot{B} \cos(\tilde{x}) + \dots) \frac{\partial F_3}{\partial r_2} \right\}$$

; (5.168)

$$(5.169) \quad r_1 = 0, \quad F_1 = F_2;$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial F_2}{\partial r_1} - \varepsilon k[-A \sin(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial F_2}{\partial \tilde{x}} + \varepsilon^2 k^2 [A^2 \sin^2(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial F_2}{\partial r_1} = \\
 & = \theta \left\{ \frac{\partial F_1}{\partial r_1} - \varepsilon k[-A \sin(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial F_1}{\partial \tilde{x}} + \varepsilon^2 k^2 [A^2 \sin^2(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial F_1}{\partial r_1} \right\} - \\
 & - \theta e R \phi^3 \{ \dot{q}_0 + \varepsilon \dot{q}_1 + \varepsilon^2 \dot{q}_2 + \varepsilon^3 [\dot{q}_3 + \dot{A} \cos(\tilde{x})] \} \\
 & ; \quad (5.170)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \Phi_i}{\partial r_1} - \varepsilon k[-A \sin(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial \Phi_i}{\partial \tilde{x}} + \varepsilon^2 k^2 [A^2 \sin^2(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial \Phi_i}{\partial r_1} = \\
 & = \frac{\theta}{k} (1 - a\beta \varepsilon^4 \Phi_i) \{ \dot{q}_0 + \varepsilon \dot{q}_1 + \varepsilon^2 \dot{q}_2 + \varepsilon^3 [\dot{q}_3 + \dot{A} \cos(\tilde{x})] \} \\
 & (5.171) \quad ;
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{\Gamma}{\beta} \varepsilon^3 \frac{k^2 A \cos(\tilde{x})}{[1 + \varepsilon^2 k^2 A^2 \sin^2(\tilde{x}) + \dots]^{3/2}} = F - F^0 - \Phi_i \\
 & (5.172) \quad ;
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & r_2 = 0, \quad r_1 = kl + \varepsilon k \{ p_3 - q_3 + [B - A] \cos(\tilde{x}) \} + \dots, \quad l = p_2 - q_2, \\
 & F_2 = F_3; \quad (5.173)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial F_2}{\partial r_1} - \varepsilon k[-B \sin(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial F_2}{\partial \tilde{x}} + \varepsilon^2 k^2 [AB \sin^2(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial F_2}{\partial r_1} = \\
 & = \theta \left\{ \frac{\partial F_3}{\partial r_2} - \varepsilon k[-B \sin(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial F_3}{\partial \tilde{x}} + \varepsilon^2 k^2 [B^2 \sin^2(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial F_3}{\partial r_2} \right\} - \\
 & - \theta e R \phi^3 \{ \dot{q}_0 + \varepsilon \dot{q}_1 + \varepsilon^2 \tilde{p}_2 + \varepsilon^3 [\dot{p}_3 + \dot{B} \cos(\tilde{x})] \} \\
 & ; \quad (5.174)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \Phi_i}{\partial r_1} - \varepsilon k [-B \sin(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial \Phi_i}{\partial \tilde{x}} + \varepsilon^2 k^2 [AB \sin^2(\tilde{x}) + \dots] \frac{\partial \Phi_i}{\partial r_1} = \\ & = \frac{\theta}{k} (1 - a \beta \varepsilon^4 \Phi_i) \{ \dot{q}_0 + \varepsilon \dot{q}_1 + \varepsilon^2 \tilde{p}_2 + \varepsilon^3 [\dot{p}_3 + \dot{B} \cos(\tilde{x})] \} \end{aligned} \quad ;$$

(5.175)

$$\frac{\Gamma}{\beta} \varepsilon^3 \frac{k^2 B \cos(\tilde{x})}{[1 + \varepsilon^2 k^2 B^2 \sin^2(\tilde{x}) + \dots]^{\frac{3}{2}}} = F - F^0 - \Phi_i \quad ;$$

(5.176)

Точка над величиной обозначает дифференцирование по времени.

Далее нас будут интересовать члены асимптотических разложений по порядку ε^3 включительно. Из (5.164) следует, что внешнее разложение имеет вид

$$F_1 = z + \varepsilon a_1 z + \varepsilon^2 a_2 z + \varepsilon^3 a_3 z + \dots, \quad ;$$

(5.177)

$$F_3 = z + \varepsilon b_1 (z - 1) + \varepsilon^2 b_2 (z - 1) + \varepsilon^3 b_3 (z - 1) + \dots$$

(5.178)

Для внутренней задачи

$$F_i = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k F_{ik} \quad \text{при} \quad i=1,2,3;$$

(5.179)

$$\Phi_j = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k \Phi_{jk} \quad \text{при} \quad i=1,2,3.$$

(5.180)

Для получения краевых задач, которым удовлетворяют F_{ik} и Φ_{jk} , надо подставить (5.179) и (5.180) в (5.165) - (5.176) и приравнять члены при одинаковых степенях ε в правой и левой частях уравнений. Проводя последовательно решение краевой задачи в каждом порядке и сращивание с внешним разложением (5.177), (5.178) с помощью выражений (5.116), (5.117) с учетом (5.142) – (5.147) получим следующее:

Материаловедение

$$F_{10} = F_{20} = F_{30} = q_0;$$

(5.181)

$$\Phi_0 = q_0 - F^0;$$

(5.182)

$$q_0 = q_0(0) = \bar{q}_0;$$

(5.183)

$$F_{11} = F_{21} = F_{31} = \Phi_1 = 0;$$

(5.184)

$$q_1 = 0;$$

(5.185)

$$a_1 = b_1 = 0;$$

(5.186)

$$F_{12} = A_2 + \frac{r_1}{k};$$

(5.187)

$$F_{32} = A_2 + \theta l_0 + \frac{r_2}{k};$$

(5.188)

$$F_{22} = \Phi_2 = A_2 + \frac{\theta r_1}{k};$$

(5.189)

$$A_2 = q_2 + a_2 q_0;$$

(5.190)

$$q_2 = \bar{\tau};$$

(5.191)

$$p_2 = l_0 + \bar{\tau};$$

(5.192)

$$(1 - \theta)l_0 = a_2 q_0 - b_2 (q_0 - 1);$$

(5.193)

$$p_3 = q_3 = 0;$$

(5.194)

$$l = l_0;$$

(5.195)

$$F_{13} = q_3 + a_3 q_0 + A \cos(\tilde{x}) + a_{13} \exp(r_1) \cos(\tilde{x});$$

(5.196)

$$F_{33} = p_3 + b_3(q_0 - 1) + B \cos(\tilde{x}) + b_{33} \exp(-r_2) \cos(\tilde{x});$$

(5.197)

$$F_{23} = q_3 + a_3 q_0 + \theta A \cos(\tilde{x}) + [\alpha_3 \exp(r_1) + \beta_3 \exp(-r_1)] \cos(\tilde{x});$$

(5.198)

$$\Phi_3 = q_3 + a_3 q_0 + \theta A \cos(\tilde{x}) + [\gamma_3 \exp(r_1) + \delta_3 \exp(-r_1)] \cos(\tilde{x}),$$

(5.199)

где a_2, b_2, a_3, b_3 – функции времени \bar{t} , которые определяются при рассмотрении высших приближений, а величины $a_{13}, b_{33}, \alpha_3, \beta_3, \gamma_3, \delta_3, A, \dot{A}, B, \dot{B}$ удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\gamma_3 - \delta_3 = \frac{\theta}{k} \dot{A};$$

(5.200)

$$\gamma_3 \exp(kl) - \delta_3 \exp(-kl) = \frac{\theta}{k} \dot{B};$$

(5.201)

$$\alpha_3 - \beta_3 = \theta a_{13};$$

(5.202)

$$\alpha_3 \exp(kl) - \beta_3 \exp(-kl) = -\theta b_{33};$$

(5.203)

$$\alpha_3 + \beta_3 - \gamma_3 - \delta_3 = -\frac{\Gamma k^2}{\beta} A;$$

(5.204)

$$\alpha_3 \exp(kl) + \beta_3 \exp(-kl) - \gamma_3 \exp(kl) - \delta_3 \exp(-kl) = \frac{\Gamma k^2}{\beta} B;$$

(5.205)

$$\alpha_3 + \beta_3 = a_{13} + (1 - \theta) A;$$

(5.206)

$$\alpha_3 \exp(kl) + \beta_3 \exp(-kl) = b_{33} + (1 - \theta)B \quad (5.207)$$

Решая систему уравнений (5.200) – (5.207) относительно $a_{13}, b_{33}, \alpha_3, \beta_3, \gamma_3, \delta_3, A, \dot{A}, B, \dot{B}$, получаем выражения, содержащие параметры A и B . Два из этих выражений представляют собой искомые эволюционные уравнения для амплитуд:

$$\frac{\theta}{k \operatorname{sh}(kl)} [\dot{B} - \dot{A} \operatorname{ch}(kl)] = \frac{\theta(1 - \theta)B}{(1 + \theta^2) \operatorname{sh}(kl) + 2\theta \operatorname{ch}(kl)} + \left\{ \frac{\theta[1 - \theta][\operatorname{ch}(kl) + \theta \operatorname{sh}(kl)]}{(1 + \theta^2) \operatorname{sh}(kl) + 2\theta \operatorname{ch}(kl)} + \frac{\Gamma k^2}{\beta} \right\} A \quad ; \quad (5.208)$$

$$\frac{\theta}{k \operatorname{sh}(kl)} [\dot{B} \operatorname{ch}(kl) - \dot{A}] = \frac{\theta(1 - \theta)A}{(1 + \theta^2) \operatorname{sh}(kl) + 2\theta \operatorname{ch}(kl)} + \left\{ \frac{\theta[1 - \theta][\operatorname{ch}(kl) + \theta \operatorname{sh}(kl)]}{(1 + \theta^2) \operatorname{sh}(kl) + 2\theta \operatorname{ch}(kl)} - \frac{\Gamma k^2}{\beta} \right\} B \quad ; \quad (5.209)$$

Перейдем в выражениях (5.208), (5.209) к первоначальным параметрам и переменным по формулам:

$$k = K \varepsilon^2; \quad (5.210)$$

$$l = \frac{L}{\varepsilon^2}; \quad (5.211)$$

$$\Gamma = \frac{\Gamma'}{\varepsilon^8}; \quad (5.212)$$

$$\beta = \frac{\nu}{\varepsilon^4}; \quad (5.213)$$

$$A = \frac{\tilde{A}}{\varepsilon^3};$$

(5.214)

$$B = \frac{\tilde{B}}{\varepsilon^3};$$

(5.215)

$$\tau = \tau \varepsilon^2;$$

(5.216)

$$b = \sqrt{\frac{\Gamma'}{\nu \theta}};$$

(5.217)

$$k = Kb;$$

(5.218)

$$\xi = \frac{L_0}{b};$$

(5.219)

$$\tilde{\tau} = \frac{\tau}{b}.$$

(5.220)

Окончательно из (5.208), (5.209) с учетом (5.210) – (5.220) получим:

$$\frac{\tilde{B} - \tilde{A} \operatorname{ch}(\tilde{k} \xi)}{\tilde{k} \operatorname{sh}(\tilde{k} \xi)} = \frac{(1 - \theta) \tilde{B}}{(1 + \theta^2) \operatorname{sh}(\tilde{k} \xi) + 2\theta \operatorname{ch}(\tilde{k} \xi)} + \left\{ \frac{[1 - \theta] [\operatorname{ch}(\tilde{k} \xi) + \theta \operatorname{sh}(\tilde{k} \xi)]}{(1 + \theta^2) \operatorname{sh}(\tilde{k} \xi) + 2\theta \operatorname{ch}(\tilde{k} \xi)} + \tilde{k}^2 \right\} \tilde{A} ;$$

(5.221)

$$\frac{\tilde{B} \operatorname{ch}(\tilde{k} \xi) - \tilde{A}}{\tilde{k} \operatorname{sh}(\tilde{k} \xi)} = \frac{(1-\theta)\tilde{A}}{(1+\theta^2)\operatorname{sh}(\tilde{k} \xi) + 2\theta \operatorname{ch}(\tilde{k} \xi)} + \left\{ \frac{[1-\theta][\operatorname{ch}(\tilde{k} \xi) + \theta \operatorname{sh}(\tilde{k} \xi)]}{(1+\theta^2)\operatorname{sh}(\tilde{k} \xi) + 2\theta \operatorname{ch}(\tilde{k} \xi)} - \tilde{k}^2 \right\} \tilde{B} ;$$

(5.222)

Выражения (5.221), (5.222) представляют собой систему двух линейных обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Решение (5.221), (5.222) будем искать в виде:

$$\tilde{A} = \tilde{A}_0 \exp(\sigma \tilde{\tau}) ;$$

(5.223)

$$\tilde{B} = \tilde{B}_0 \exp(\sigma \tilde{\tau}) .$$

(5.224)

Окончательно получим характеристическое уравнение

$$\sigma^2 + 2\sigma \tilde{k}^3 \operatorname{ch}(\tilde{k} \xi) + \tilde{k}^6 - \frac{(1-\theta)^2 \tilde{k}^2}{1+\theta^2 + 2\theta \operatorname{cth}(\tilde{k} \xi)} = 0 .$$

(5.225)

Оно имеет два корня σ_1 и σ_2 :

$$\sigma_1 = \left\{ -\tilde{k}^2 \operatorname{cth}(\tilde{k} \xi) + \sqrt{\frac{\tilde{k}^4}{\operatorname{sh}^2(\tilde{k} \xi)} + \frac{(1-\theta)^2}{1+\theta^2 + 2\theta \operatorname{cth}(\tilde{k} \xi)}} \right\} \tilde{k} ;$$

(5.226)

$$\sigma_2 = \left\{ -\tilde{k}^2 \operatorname{cth}(\tilde{k} \xi) - \sqrt{\frac{\tilde{k}^4}{\operatorname{sh}^2(\tilde{k} \xi)} + \frac{(1-\theta)^2}{1+\theta^2 + 2\theta \operatorname{cth}(\tilde{k} \xi)}} \right\} \tilde{k} ,$$

(5.227)

представляющих собой две ветви дисперсионной кривой.

Очевидно, что ветвь $\sigma_2(\tilde{k})$ целиком лежит в отрицательной полуплоскости $\sigma(\tilde{k}) - \tilde{k}$, то есть существует некоторая комбинация амплитуд \tilde{A} и \tilde{B} , стремящихся к 0 при условии $\tilde{\tau} \rightarrow \infty$. Что касается ветви $\sigma_1(\tilde{k})$, то она пересекает ось k , принимая как положительные, так и отрицательные значения. На рис.5.2. представлены зависимости $\sigma_1(\tilde{k})$ и $\sigma_2(\tilde{k})$ при различных ξ . Видно, что существует некоторое критическое значение \tilde{k}_* , при котором длинноволновые гармоники с волновым числом меньше \tilde{k}_* прогрессируют ($\sigma_1(\tilde{k})|_{\tilde{k} < \tilde{k}_*} > 0$), а коротковолновые с волновым числом больше \tilde{k}_* затухают ($\sigma_1(\tilde{k})|_{\tilde{k} > \tilde{k}_*} < 0$). Зависимость критической величина волнового вектора \tilde{k}_* от параметра ξ приведена на рис. 5.3. и может быть найдена из уравнения

$$\tilde{k}_*^4 = \frac{(1-\theta)^2}{1+\theta^2 + \text{cth}(\tilde{k}_* \xi)}.$$

(5.228)

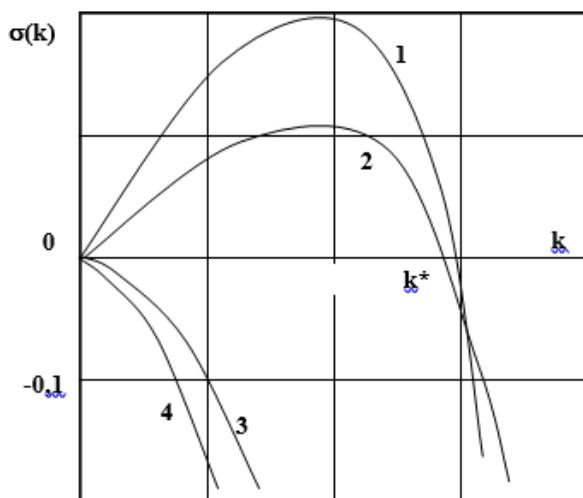


Рис. 5.2 Общий вид зависимостей $\sigma_1(\tilde{k})$ и $\sigma_2(\tilde{k})$. Кривые 1, 2 - $\sigma_1(\tilde{k})$; 3, 4 - $\sigma_2(\tilde{k})$; 1, 3 соответствуют ξ_1 ; 2, 4 - ξ_2 . ($\xi_1 > \xi_2$).

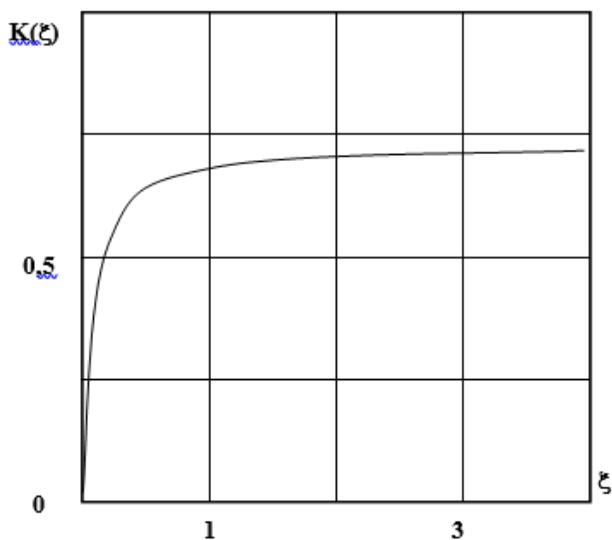


Рис. 5.3 Общий вид зависимости критического волнового вектора от параметра ξ .

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в общем случае жидкая зона неустойчива относительно произвольного возмущения. Однако существует некоторый критический размер возмущения, который оценивает предельные релаксирующие геометрические неоднородности межфазных границ. Кроме этого, очевидно, что

$$\lim_{\tilde{k} \rightarrow 0} \{\sigma_1(\tilde{k})\} = 0, \quad (5.229)$$

то есть в области малых значений \tilde{k} , как видно из рис.5.2, величина $\sigma_1(\tilde{k})$ мала и стремится к нулю. Поэтому можно сделать вывод, что при характерных размерах возмущений фронта кристаллизации и растворения вдоль жидкой зоны много больше критического (превосходящего или сравнимого с размером композиции вдоль жидкой зоны), эволюция этих возмущений будет протекать крайне медленно и можно сказать, что имеет место метастабильное состояние системы.

В случае если возмущение межфазных границ имеет волновой вектор, слабо отличающийся от критического \tilde{k}_* , в этой области можно провести нелинейный анализ структурной динамики системы. Будем считать, что

$$\tilde{k} = \tilde{k}_* + \varepsilon k.$$

(5.230)

Тогда, используя рассуждения, аналогичные приведенным выше, но учитывая в асимптотических рядах, описывающих форму межфазных границ, первые нелинейные относительно ε члены, получим

$$\dot{\tilde{A}} = -\sigma \tilde{A} + \delta \tilde{A}^3,$$

(5.231)

где

$$\sigma = \frac{2}{ch(\xi)} (\tilde{k} - \tilde{k}_*);$$

(5.232)

$$\delta = \frac{1}{4ch(\xi)} \left\{ - \frac{[\exp(\xi) + 1][\exp(2\xi) + 1]}{\xi} - \frac{2[\exp(\xi) - 5\exp(-3\xi)]}{5sh(2\xi)} - \frac{\exp(\xi)}{4} + \frac{\exp(3\xi)}{4} + \frac{13\exp(-3\xi)}{4} \right\} \quad (5.233)$$

Качественный анализ (5.231) показывает, что можно выделить следующие наиболее характерные области:

1) при $\tilde{k} < (\tilde{k}_* - \omega)$ будет иметь место неравенство $\dot{\tilde{A}} = \frac{\partial \tilde{A}}{\partial \tilde{\tau}} > 0$, то есть система потеряет устойчивость;

2) при $\tilde{k} > (\tilde{k}_* + \omega)$ будет иметь место неравенство $\dot{\tilde{A}} = \frac{\partial \tilde{A}}{\partial \tilde{\tau}} < 0$, то есть в системе будет наблюдаться релаксация возмущений;

3) при $|\tilde{k} - \tilde{k}_*| < \omega$ (ω - произвольный, достаточно малый параметр, характеризуемый отклонением волнового вектора воз-

мущения от критического значения) $\dot{\tilde{A}} = \frac{\partial \tilde{A}}{\partial \tilde{\tau}}$ может принимать как положительные, так и

отрицательные значения, что определяется знаками δ и σ , а также их соотношениями. В системе будет существовать

стационарная точка $\tilde{A}^* = \sqrt{\left| \frac{\sigma}{\delta} \right|}$.

Таким образом, можно сделать вывод, что в области малых отклонений волнового вектора возмущения от его критической величины структурная динамика системы определяется амплитудой возмущения межфазной границы.

Используя решение исходной системы дифференциальных уравнений методом асимптотических разложений и дисперсионные кривые, описывающие характер динамики возмущенной системы, применим полученные результаты к реальным гетеросистемам InSb<Bi>/InSb, GaP<Bi>/GaP и PbSnTe/PbTe. Для этого

перейдем к естественным переменным по формулам:

$$\xi = \frac{\bar{L}_0}{z_0 b};$$

(5.234)

$$b = \sqrt{\frac{\Gamma'}{\nu \theta}};$$

(5.235)

$$\nu \approx \nu' = \frac{G_T z_0}{T_0};$$

(5.236)

$$\Gamma' = \frac{\gamma \Omega}{z_0 L};$$

(5.237)

$$\tilde{k} = \bar{K} z_0 b,$$

(5.238)

где \bar{L}_0 - средняя толщина жидкой зоны раствора-расплава; z_0 - средняя толщина композиции; G_T - градиент температуры; T_0 - средняя температура композиции; L - капиллярная длина; \bar{K} - размерное волновое число.

Таким образом, величина критического возмущения, определяемая выражением

$$\Delta = \frac{2\pi}{\bar{K}},$$

(5.239)

в общем случае будет зависеть от геометрических параметров: толщины жидкой зоны раствора-расплава; характерного размера композиции; технологических (температурных) параметров процесса (градиента температуры и средней температуры системы); и физико-химических – теплоемкости, теплопроводности, плотности твердой и жидкой фаз.

Будем считать, что теплоемкость раствора-расплава удовлетворяет правилу аддитивности Коппа-Неймана[67]:

$$C_P = \sum_i z_i C_{Pi}$$

(5.240)

При систематизации исходных данных будем считать капиллярную длину слабо зависящей от остальных параметров и примем равной $1,488 \times 10^{-8}$ кг \times м/моль. Характерный размер композиции 10^{-4} м. Остальные используемые при расчетах параметры приведены в таблицах 5.1-5.6.

Результаты расчетов приведены на рис. 5.4-5.9. Видно, что с ростом градиента температуры происходит снижение величины критического возмущения, то есть система становится более чувствительной к возмущениям межфазных границ. Изменение толщины жидкой зоны слабо влияет на величину критического возмущения (с ростом толщины происходит незначительный рост величины критического возмущения).

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 5.4, 5.6, 5.8 позволяют утверждать, что построенная модель процесса ГЖЭ адекватно оценивает реальные процессы и удовлетворительно согласуется с экспериментами. Заштрихованная область соответствует переходу системы от стабильного состояния к неустойчивой эволюции межфазных границ.

На рис. 5.10, 5.11 приведены фотографии слоев при устойчивом и квазистационарном режимах роста соответственно. В первом случае наблюдается полная релаксация возмущения фронта кристаллизации. Во втором – форма возмущения сохраняется в процессе роста, что соответствует квазистационарному режиму.

Таблица 5.1. Удельные плотности веществ в твёрдом состоянии, кг/м³[72]

<i>Вещество</i>	Плотность, $\times 10^3$
<i>В_i</i>	9,78
In	7,31
Sb	6,68
P (бел.)	1,82

Материаловедение

P (кр.)	2,0-2,4
P (ч.)	2,25-2,69
InSb	5,76
GaP	4,14
Pb	11,344
Sn (α)	5,75 (пер. в β при 18 °С)
Sn (β)	7,28 (пер. в γ при 160 °С)
Sn (γ)	6,54
Te	6,25
PbTe	8,16

Таблица 5.2. Удельные плотности веществ в жидком состоянии, кг/м³[73,74]

Вещес тво	Плотность, $\times 10^3$
Bi	10,27
In	8,3
Sb	6,65
P	1,75
Pb	10,922
Sn	6,38
Te	5,8

Таблица 5.3. Удельные теплопроводности веществ в твёрдом состоянии, Вт/(м·К), [73-75]

Веще ство	Температура, К				
	300	400	600	800	1000
Bi	7,9	7	-	-	-
In	10,5	9,7	8	-	-

Материаловедение

Pb	35	34	31	-	-
Sn	52	48	-	-	-
Te	3,4	2,8	2,3	-	-
P	12	-	-	-	-
GaP	140	140	140	140	140
InSb	18	10,6	9,1	-	-
PbTe	2	2	2	2	2

Таблица 5.4. Удельные теплопроводности веществ в жидком состоянии λ , Вт/(м·К), [73-75]

Вещество	Температура, К				
	600	700	800	900	1000
Bi	15,1	11,7	12,4	13,0	13,7
In	-	14,6	16	17,3	19
Pb	-	11,3	11,6	12,0	13,3
Sn	23,8	25,3	26,7	28,1	29,6
P	-	0,18	0,16	-	-

Таблица 5.5. Удельные теплоемкости веществ в твердом состоянии,

$$C_p = a + bT - cT^{-2}, \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К}), [73-75]$$

Вещество	a	b	c	Погрешность, %	Интервал температур, °С
Bi	110,2	0,049	-	1	0-271
In	50,2	-	-	3	0-300
P (желт.)	744,1	-	-	5	0-44

Р(кр асн.)	28,4	0,243	-	10	0-199
Sb	189,8	0,061	-	2	0-630
Pb	115,9	0,044	-	0,5	0-327,4
Sn	178,1	0,169	-	2	0-231,8
Te	253	-	-	-	100-Тпл
GaSb	260	-	-	-	-
GaP	440	-	-	-	-
PbTe	150	-	-	-	-

Таблица 5.6. Удельные теплоемкости веществ в жидком состоянии,

$$C_p = a + bT - cT^{-2} \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К}), [73-75]$$

<i>Вещество</i>	a	b	c	Погрешность %	Интервал температур, °С
Bi	153	-	-	5	271-1000
In	71	-	-	-	300-1000
P	894	-	-	10	44-100
Sb	246	-	-	5	630-100

Pb	138	-	-	5	327,4- 1000
Sn	233	-	-	10	231,8- 1000
Te	295	-	-	-	-

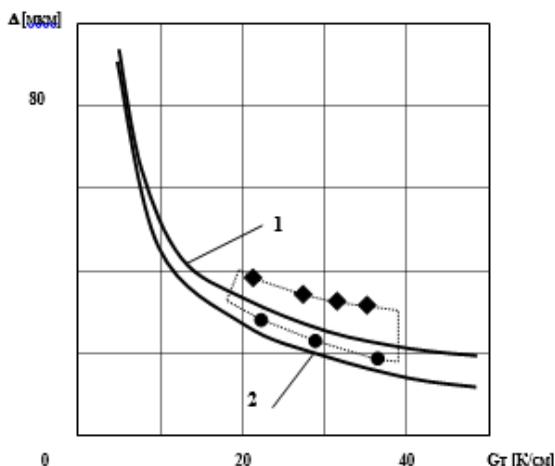


Рис. 5.4. Расчетная зависимость величины критического возмущения Δ гетеросистемы $\text{InSb-Bi}/\text{InSb}$ от градиента температуры при 1 - $T=740$ К; 2 - $T=700$ К. Толщина жидкой зоны 100 мкм. Экспериментальные точки при $T=740$ К: \bullet - устойчивый и \blacklozenge - неустойчивый рост.

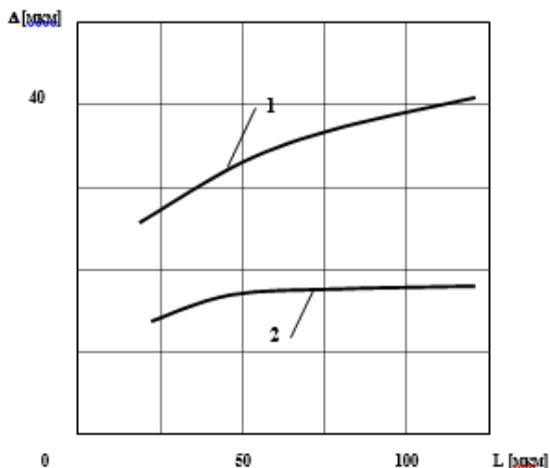


Рис.5.5. Расчетная зависимость величины критического возмущения Δ гетеросистемы $\text{InSb-Bi}/\text{InSb}$ от толщины жидкой зоны при градиентах температуры 1 - $T=10$ К/см; 2 - $T=30$ К/см. Средняя температура композиции 700 К.

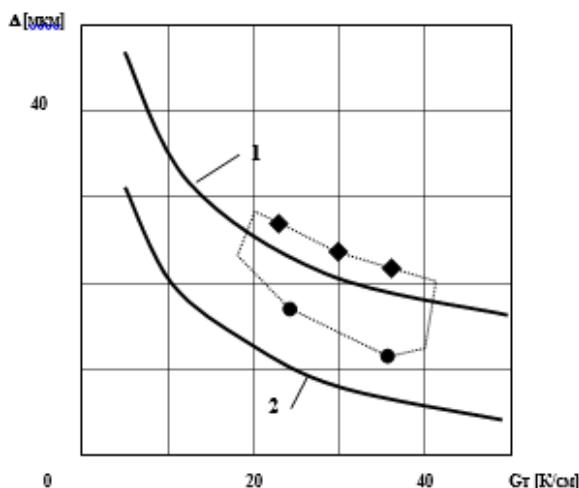


Рис.5.6. Расчетная зависимость величины критического возмущения Δ гетеросистемы GaP<Bi>/GaP от градиента температуры при 1 - $T=1300$ К; 2 - $T=1200$ К. Толщина жидкой зоны 100 мкм. Экспериментальные точки при $T=1300$ К: • - устойчивый и ♦ - неустойчивый рост.

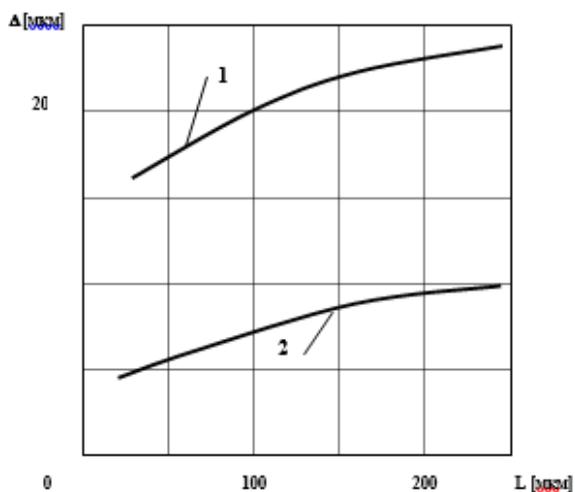


Рис. 5.7. Расчетная зависимость величины критического возмущения Δ гетеросистемы GaP<Bi>/ GaP от толщины жидкой зоны при градиентах температуры 1 - $T=10$ К/см; 2 - $T=30$ К/см. Средняя температура композиции 1200 К.

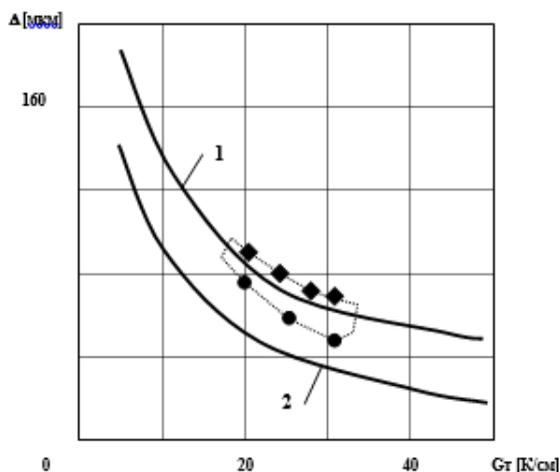


Рис. 5.8. Расчетная зависимость величины критического возмущения Δ гетеросистемы PbSnTe/PbTe от градиента температуры при 1 - $T=800$ К; 2 - $T=750$ К. Толщина жидкой зоны 100 мкм. Экспериментальные точки при $T=800$ К: \bullet - устойчивый и \blacklozenge - неустойчивый рост.

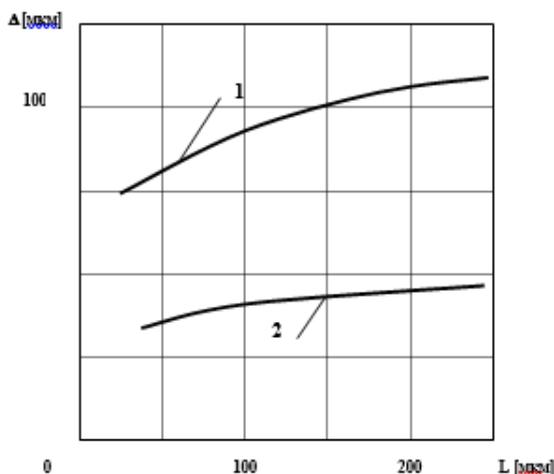


Рис. 5.9. Расчетная зависимость величины критического возмущения Δ гетеросистемы PbSnTe/PbTe от толщины жидкой зоны при градиентах температуры 1 - $T=20$ К/см; 2 - $T=25$ К/см. Средняя температура композиции 760 К.

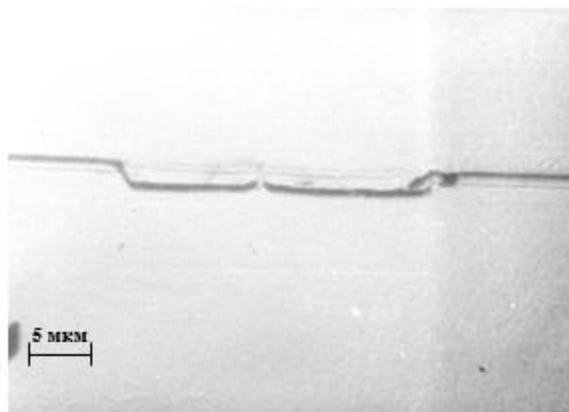


Рис. 5.10. Фотография поперечного скола образца $\text{InSb}<\text{Bi}>/\text{InSb}$ - полная релаксация возмущения границы кристаллизации.

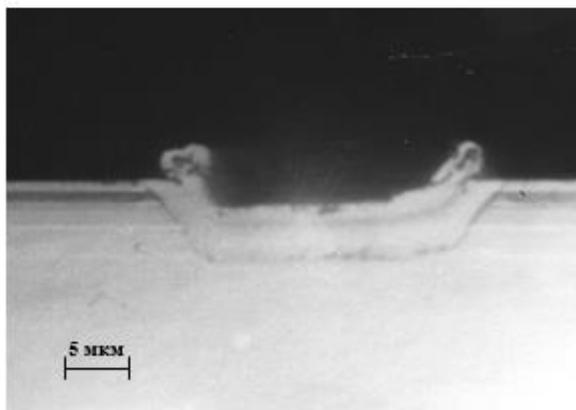


Рис.5.11. Фотография поперечного скола образца $\text{InSb}<\text{Bi}>/\text{InSb}$ - квазистационарный режим развития возмущения границы кристаллизации.

ГЛАВА 6. ПРОЦЕССЫ РОСТА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ: ЭКСПЕРИМЕНТ

6.1. Морфология эпитаксиальных слоев твердых растворов АЗВ5

В предыдущих главах отмечалось, что в числе важнейших теоретических и экспериментальных проблем динамики кристаллизации важное место занимают устойчивость движения линейных зон и дефектообразование в твердых растворах. Рассмотрим результаты экспериментов по исследованию преобразований геометрии жидкой зоны и контактирующих с ней поверхностей твердой фазы. В качестве объекта исследований были выбраны системы АЗВ5, содержащие висмут.

Эти системы представляют особый интерес в силу неоднозначной роли висмута как в процессе градиентной кристаллизации материалов, содержащих Bi , так и в работе приборов на их основе. Висмут, являясь полуметаллом, способствует уменьшению энергии запрещенной зоны легируемых им твердых растворов и смещает диапазон их fotocувствительности в инфракрасную область спектра; подобно кремнию и германию, в состоянии расплава имеет наибольшую плотность; повышает морфологическую стабильность фронта кристаллизации и уменьшает отклонение твердых растворов от стехиометрии. А такие уникальные свойства Bi , как малая эффективная масса и аномально высокое значение средней длины свободного пробега электронов, делают этот компонент чрезвычайно важным для изучения квантовых размерных эффектов.

Техника эксперимента изложена в [1,4,6,25]. Локальные зоны формируются из плоской зоны раствора-расплава толщиной $5 \div 20$ мкм, которую создают между вспомогательной подложкой антимионида индия и пластиной-источником, предварительно последовательно покрытой перфорированным слоем оксида алюминия толщиной 0,1 мкм и слоем поликристаллического $InSb$

или твердого раствора InSbBi толщиной 10÷15 мкм. Задается движение зоны через источник описанной топологии в градиенте $G \approx 25 \text{ K/cm}$ (рис.6.1).

Для нанесения поликристаллического слоя InSb использовался метод близкого переноса. Защитной маской служит оксид алюминия, который практически не растворяется в расплаве зоны. В результате перекристаллизация источника происходит только под окнами в оксидном слое и, таким образом, образуются эпитаксиальные области различной формы в соответствии с топологией рисунка в слое Al_2O_3 .

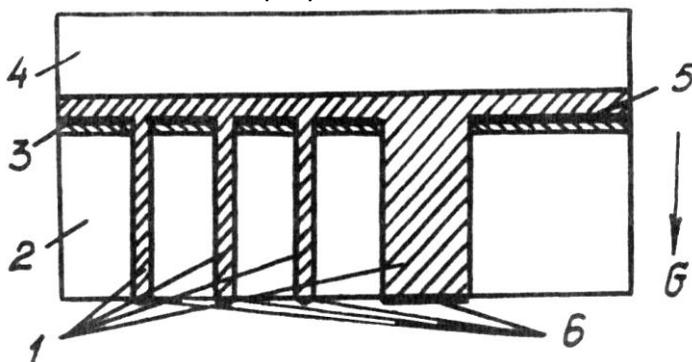


Рис. 6.1. Схема образования локальных зон из плоской для формирования гетероструктуры со сложной геометрией эпитаксиальных каналов:

- 1 – эпитаксиальные каналы, 2 – пластина-источник, 3 – слой Al_2O_3 с окнами, 4 – вспомогательная пластина-затравка (InSb или InSbBi),**
- 5 – остатки плоской зоны, 6 – локальные зоны**

Применение этого метода к системе Al-In-Sb-Bi позволило формировать области-каналы различной геометрии с минимальным размером и шагом до 10 мкм (максимальный размер сечения канала ограничивается площадью пластины-источника).

На рис 6.2,а) приведена фотография комплекса линейных зон, сформированных фотолитографическим способом, на стадии смачивания. При быстром погружении линейной зоны ($u_k = 2,7 \text{ мкм/мин}$, рис. 6.2,б)) имеет место расслоение вещества источника и на «холодных» внешних границах зоны происходит его кристаллизация. При еще более быстром погружении линейной

зоны ($u_k = 3 \text{ мкм/мин}$) происходит вытеснение вещества источника на поверхность выросшей пленки (рис. 6.2,в)).

При медленном погружении зоны ($u_k = 0,8 \text{ мкм/мм}$, рис. 6.2,г)) происходит ее двусторонняя деформация. На рис. видно, что равновесное положение границы зоны соответствует положению границы кристалл-источник.

Перекристаллизация источника AlInSb широкой (50 мкм) линейной зоной состава $\text{In}_{0,35}\text{Bi}_{0,65}$ позволяет получить твердый раствор состава $\text{Al}_{0,22}\text{In}_{0,78}\text{Sb}_{0,995}\text{Bi}_{0,005}$, идентичный по структуре источнику рис. 6.3,а). Травление раствором- расплавом выявило гетерограницу (на рис. показана стрелкой). В результате релаксации упругих напряжений возникают микротрещины, повторяющиеся с периодом $L \approx 20 \text{ мкм}$ нормально к гетерогранице. Химическое травление выявило их транспортную функцию: капиллярное перемещение избыточного вещества зоны по микротрещинам приводит к формированию «дельта» на внешней границе.

Фигуры блоков избыточного вещества свидетельствуют об эффекте очистки источника висмутсодержащей линейной зоной от инертных примесей — в местах их расположения видны пустоты, вызванные несмачиванием примесей расплавом.

Быстрое погружение индий-висмутовой жидкой зоны (3,5 мкм/мин, рис. 6.3,б)) в матрицу AlInSb приводит к формированию пирамидальных фигур роста с периодом $L \approx 20 \text{ мкм}$. Пирамидальный вид имеет и фигура остатков расплава индий-висмутовой зоной на рис. 6.3,в). Однако в этом случае смачивание затруднено — видны полости, вызванные дефектами травления.

Весьма интересные кинетические эффекты наблюдаются при перекристаллизации линейными зонами двойных гетероструктур (ДГС). В экспериментах, проведенных нами, выращивались ДГС $\text{AlInSb-InSB-AlInSb}$. При $T = 713 \text{ К}$ и $G = 20 \text{ К/см}$ висмутовая зона погружалась в объем кристалла.

Травление вещества кристалла происходило на всем протяжении ДГС (рис. 6.4, а)). Образующийся твердый раствор AlInSbBi повторял строение ДГС, хотя значительно отличался по составу (в отдельных образцах содержание галлия достигало 11%, висмута – до 1,5 об %, рис. 6.4, б).

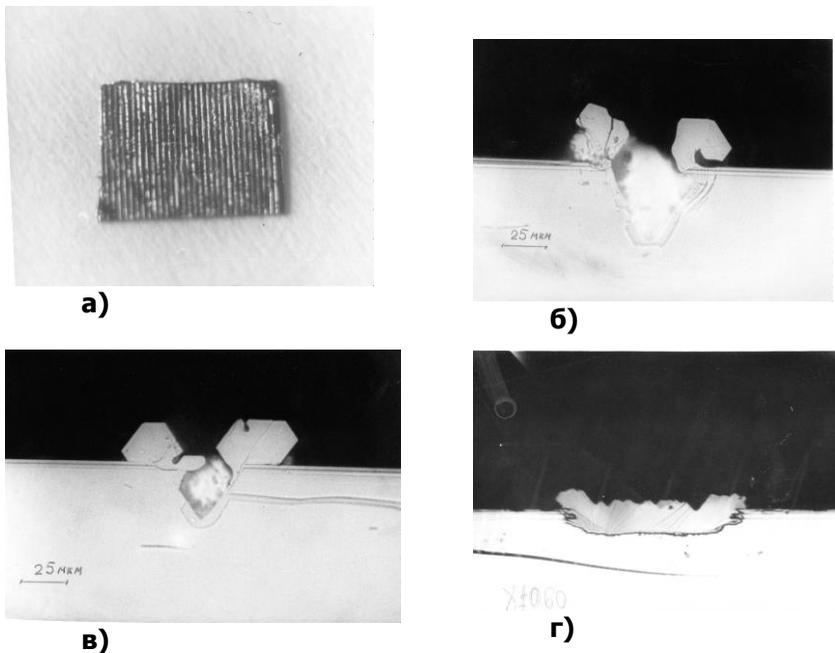


Рис. 6.2. Линейные зоны в процессе перекристаллизации источника:

а) комплекс линейных зон состава Ga-Bi 1:3 на стадии смачивания

структуры GaAsP, предварительно выращенной из плоской зоны

Ga-P через источник GaAs;

б) вид структуры при быстром погружении линейной зоны

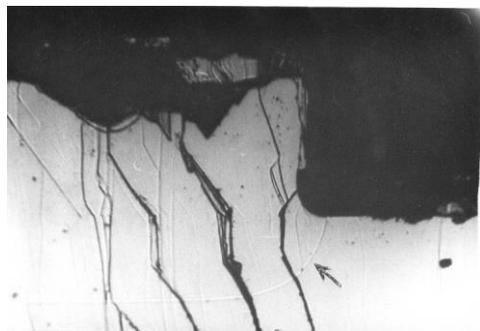
в кристалл ($u_k=2.7$ мкм/мин);

в) вытеснение вещества источника при

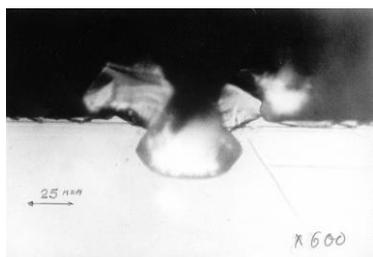
погружении зоны со скоростью $u_k=3$ мкм/мин;

г) вид структуры при медленном погружении линейной

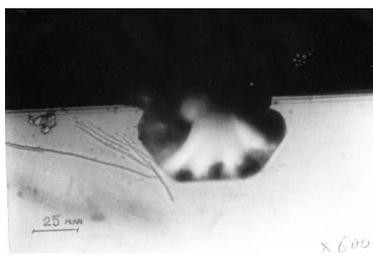
зоны в кристалл ($u_k=0.8$ мкм/мин)



(а)



(б)



(в)

Рис. 6.3. Морфология гетероструктуры $AlInSbBi/InSb$ при перекристаллизации линейными зонами:
а) область структуры, перекристаллизованной широкой (60 мкм) зоной;
б) пирамидальный рост твердого раствора $AlInSbBi$. $v_{пор}=3,5$ мкм/мин;
в) перекристаллизованная область после выхода линейной зоны начального состава $In_{0.35}Bi_{0.65}$ на поверхность источника

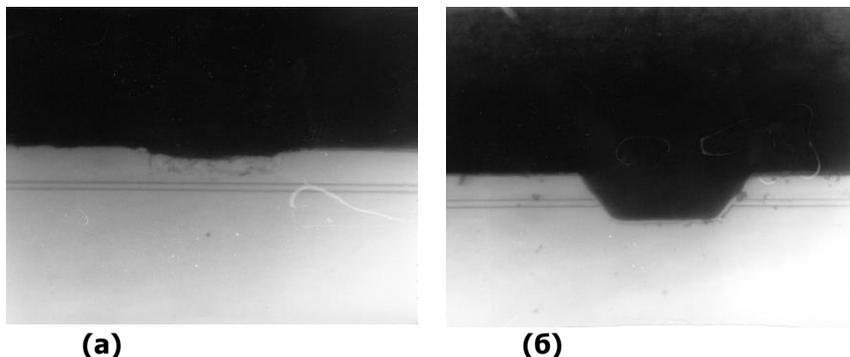


Рис. 6.4. Формирование двойной гетероструктуры с помощью линейных жидких зон:
а) начальная стадия погружения линейной зоны $Ga_{0.4}Bi_{0.6}$ в кристалл $InSb$ с ДГС $AlInSb-InSb-AlInSb$;
б) морфология твердого раствора на основе ДГС $AlInSb-InSb-AlInSb$

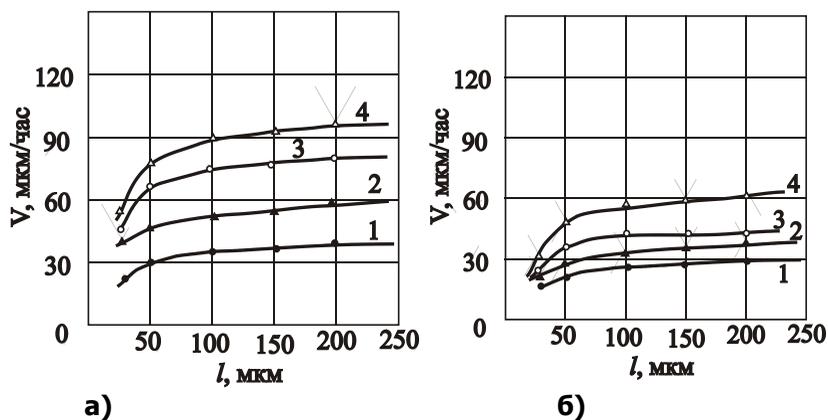
Таким образом, экспериментальные исследования позволяют дать общее представление о сущности кинетических явлений, имеющих место в условиях ГЖЭ, а также выявить входные параметры технологических процессов, при установлении которых многокомпонентная гетеросистема попадает в область неравновесных явлений.

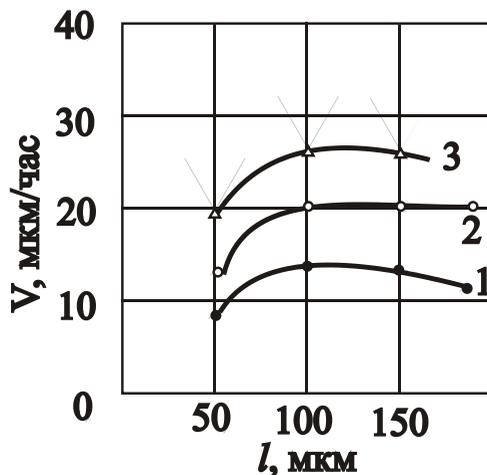
6.2. Скорость роста как функция геометрических и термодинамических параметров и состава жидкой зоны

Развитие новых теоретических представлений о физике многокомпонентных расплавов не может быть успешным без проведения феноменологических исследований макроскопических параметров кинетики кристаллизации. Незавершенность физики

жидкого состояния, как указывает ряд авторов – начиная с классической монографии Френкеля [76], и заканчивая современными работами [77-79], связана, в первую очередь, со структурной неоднородностью даже чистых веществ в жидком состоянии. В многокомпонентных расплавах указанная неоднородность становится определяющим фактором кинетики и морфологии среды, испытывающей фазовые переходы I и II рода.

Кроме того, с практической точки зрения важнейшими задачами технологии получения многокомпонентных полупроводников методом ГЖЭ являются управление составом и скоростью роста эпитаксиальных слоев, что обеспечивает возможность выращивания совершенных монокристаллических структур и хорошую морфологию их поверхности. Поэтому кинетические зависимости скорости роста эпитаксиальных слоев от температуры, градиента температуры, состава и толщины жидкой зоны должны быть подробно проанализированы. Скорость роста эпитаксиальных структур соединений АЗВ5 в большой степени зависит от температуры.





в)

Рис. 6.5 Экспериментальные зависимости скорости движения жидкой зоны от ее толщины, температуры и градиента температуры для твердых растворов:

а) $InSb_{1-x}Bi_x$, состав зоны $In-Bi$ 1:3, 1 – $T=690$ K, $G=15$ K/см, 2 – $T=703$ K, $G=20$ K/см, 3 – $T=723$ K, $G=20$ K/см, 4 – $T=753$ K, $G=25$ K/см;

б) $Al_yIn_{1-y}Sb_{1-x}Bi_x$, состав зоны $Al-In-Bi$ 1:3:5, 1 – $T=703$ K, $G=15$ K/см, 2 – $T=703$ K, $G=20$ K/см, 3 – $T=725$ K, $G=20$ K/см, 4 – $T=773$ K, $G=25$ K/см;

в) $GaAs_xP_{1-x}<Bi>$, перекристаллизация зоной $Ga-Bi$ 2:3 предварительно выращенного твердого раствора $GaAsP/GaP$, 1 – $T=1300$ K, $G=30$ K/см,

2 – $T=1323$ K, $G=20$ K/см, 3 – $T=1350$ K, $G=35$ K/см

В практике ГЖЭ используется обычно небольшой диапазон температур, так как при низких температурах затруднено растворение источника, при высоких температурах возникает нестабильность в движении жидкой зоны, а также появляется большая вероятность интенсивного испарения летучих компонентов[4,6,25]. Экспериментально выбирают такую температуру, при которой возможно полное взаимное растворение компонентов в жидкой фазе.

Зависимость $u_k(l)$, как отмечалось в предыдущих главах, является основой механизма кристаллизации и дает возможность

оценить коэффициент диффузии, скорость испарения летучих компонентов и других динамических параметров. Поэтому зависимость $u_k(l)$ при выращивании исследуемых нами гетеросистем была исследована в широком диапазоне толщин зон (рис. 6.5, а)-в)).

На рисунках видно, что скорость зоны увеличивается с ростом толщины зоны, температуры и ее градиента, стремясь к некоторому стационарному при данном содержании компонентов в зоне и прочих равных условиях значению. Можно выделить область роста ($l < 50-100$ мкм) и область малого изменения кривизны кривых u_k при больших толщинах зон ($l > 100$ мкм), что соответствует $l > l_{нас}$, где $u_k : u_{kmax} \approx 0.9$. Согласно теории ГЖЭ [1,4,6], в первой области рост лимитируется процессами на межфазных границах зоны (кинетический режим), при больших толщинах зон скорость движения зоны может несколько уменьшаться (переходный режим), стремясь при этом к стационарному значению, когда процесс кристаллизации лимитируется преимущественно диффузией компонентов в расплаве (диффузионный режим). Таким образом, совокупность экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что при $l > 50$ мкм скорость роста ЭС полностью определяется диффузией в расплаве.

В диффузионном режиме скорость роста практически не зависит от ориентации подложек, образующих технологическую гетерокомпозицию (сэндвич). Проводились эксперименты по выяснению роли процесса растворения на "горячей" границе. Оказалось, что более значимым фактором является ориентация подложки-затравки, нежели ориентация пластины-источника, что совпадает с нашими данными [4]. Отсюда можно заключить, что процесс кристаллизации в большей мере определяет кинетику процесса ГЖЭ, чем процесс растворения. Известно [80,81], что в кинетическом режиме ГЖЭ скорость роста определяется скоростью перемещения низкотемпературной границы зоны. Поэтому полученные из анализа зависимости $u_k(l)$ сведения о механизме атомно-кинетических процессов на границе кристалл-расплав часто используются для описания роста многокомпонентных ЭС.

При очень малых толщинах ($l < 30$ мкм) стабильного движения зоны достичь не удалось, она распадалась на "капли" или блокировалась. Известно, что если разность химических потенциалов межфазных границ существенна (20% и более), на фронте кристаллизации возникает дополнительное кинетическое

сопротивление[4]. На наш взгляд, именно оно является причиной блокировки зоны на старте. Возмущения зоны, вызываемые микронеровностями поверхности подложки, также приводят к ее распаду. Кроме того, если между зоной и кристаллом происходит обмен частицами, ее толщина также может изменяться. Если в зоне имеется летучий компонент (As, Sb), l растет. Влияние этого эффекта можно уменьшить, если сэндвич изолировать от окружающей среды (герметичная или закрытая технологическая кассета) и в реакторе создать избыточное давление $\sim 1.5\text{--}2.5$ атм.

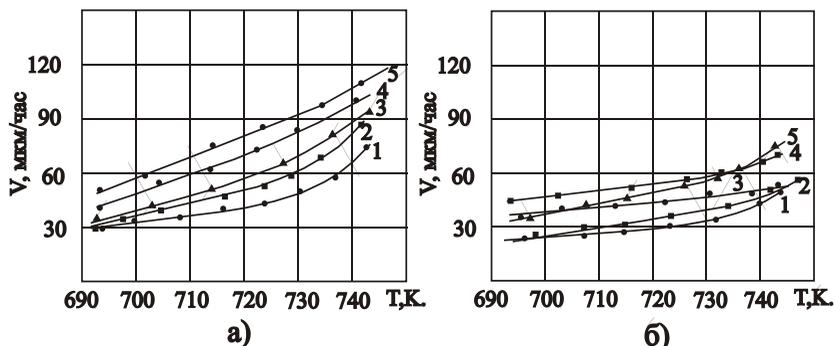


Рис. 6.6 Экспериментальные зависимости скорости движения жидкой зоны от технологической температуры процесса ГЖК для твердых растворов:

а) $InSb_{1-x}Bi_x$, состав зоны $In-Bi$ 1:3, 1 – $l = 60$ мкм, $G = 15$ К/см;

2 – $l = 60$ мкм, $G = 20$ К/см; 3 – $l = 100$ мкм, $G = 20$ К/см;

4 – $l = 200$ мкм, $G = 25$ К/см; 5 – $l = 300$ мкм, $G = 35$ К/см;

б) $Al_\gamma In_{1-\gamma} Sb_{1-x} Bi_x$, состав зоны $Al-In-Bi$ 1:3:5, 1 – $l = 100$ мкм, $G = 20$ К/см;

2 – $l = 100$ мкм, $G = 25$ К/см; 3 – $l = 200$ мкм, $G = 25$ К/см;

4 – $l = 200$ мкм, $G = 35$ К/см; 5 – $l = 300$ мкм, $G = 35$ К/см

При добавлении алюминия принципиальных изменений кинетических механизмов не наблюдается, на что указывает вид кривых (рис. 6.5, б)), при этом фактор решеточного несоответствия становится более значимым и скорость роста в целом снижается. На рис. 6.6, а), б) изображены кривые зависимости скорости движения зоны от температуры

процесса в гетеросистемах InSbBi-InSb, AlInSbBi-InSb. Видно, что в системах на основе антимонида индия с увеличением технологической температуры процесса скорость движения зон растет почти монотонно. Температурные зависимости кинетических параметров движения зон в гетеросистемах на основе GaP имеют ряд особенностей, которые обсуждаются ниже.

6.3. Влияние высокотемпературного отжига жидкой зоны на кинетику процесса

Нами показано [82,83], что высокотемпературная обработка жидкой зоны существенно влияет на скорость ее перемещения при более низких температурах. Были проведены обстоятельные исследования этого влияния - выяснение его характера и масштаба. Рассмотрим особенности влияния температуры отжига и последующей ГЖЭ на примере гетеросистемы Ga-As-P-Bi.

Особенность методики состояла в том, что после подготовки шихты жидкая зона подвергалась воздействию более высокой температуры, чем последующие температуры процесса ГЖЭ. Термообработка производилась в однородном тепловом поле для исключения возможного сдвига зоны из первоначального положения. Были использованы температуры отжига 1100, 1150, 1200°C. Такой выбор обусловлен необходимостью исследования влияния предварительного при различной температуре на скорость ее перемещения. Более низкую температуру, чем 1100°C применять нецелесообразно, так как низкотемпературная граница, при которой скорость перемещения обогащенной висмутом зоны в твердой фазе становится ощутимой, ограничена температурой отжига 1000°C. Верхняя граница лимитируется явлением бурного протекания большого объема жидкостей фазы за счет расплавления значительных частей образца и затравки, и, кроме того, наблюдается интенсивное испарение компонентов жидкостей фазы. Все это затрудняет проведение количественных исследований. Время высокотемпературной обработки изменялось от 5 до 20 минут, меньшее время отжига использовать не удастся из-за тепловой инерционности нагревателя.

После отжига проводился процесс ГЖЭ непосредственно путем создания градиентного теплового поля, или после промежуточной стадии «замораживания» жидкой зоны при

охлаждении ее до комнатной температуры. Последнее необходимо для того, чтобы выяснить, сохраняется ли влияние отжига при охлаждении жидкой зоны до затвердевания и как это скажется на скорости ее движения при последующем проведении ГЖЭ.

Результаты исследования температурной зависимости скорости движения зон состава Ga-Bi 1:2 с использованием предварительного отжига фазы при 1100, 1150 и 1200°C в течение 5 минут приведены на рис. 6.7. Из этих данных видно, что скорость перемещения зоны оказывается зависящей от ее

термической предыстории. Графики функции $\lg V(\frac{1}{T})$, построенные по данным, полученным при использовании высокотемпературного отжига жидкой зоны, располагаются заметно выше графиков, снятых без отжига. Причем термообработка резко изменяет не только абсолютную величину скорости движения зоны, но также

наклон зависимости $\lg V(\frac{1}{T})$.

Аппроксимация температурной зависимости скорости экспонентой дает значения для «энергии активации» 80,5; 65,0 и 34,5 кДж/моль соответственно при температурах отжига 1100, 1150 и 1200°C.

Таким образом выяснилось, что для гетеросистемы Ga-As-P-Bi зависимость скорости перемещения зоны от температуры обнаруживает гистерезис. Подобный гистерезис может, по-видимому, иметь место, если при высокотемпературной обработке жидкой зоны в структуре последней происходит «квазинеобратимые», т.е. медленно устранимые при охлаждении изменения[84]. Очевидно, подобная особенность должна существовать и у температурной зависимости параметров диффузионных процессов в растворе-расплаве системы на основе InSb.

Серия отжигов длительностью 5-20 мин для гетеросистемы In-Sb-Bi, однако, резкую гистерезисную картину не показала; расхождение кривых, соответствующих различным температурам отжига, в логарифмическом масштабе, лежит в пределах погрешности определения скорости перемещения зоны.

Выявленные особенности говорят в пользу современной квазикристаллической теории пересыщенного расплава[85] и согласуются с установленными нами в

лаборатории “Кристаллы и структуры твердотельной электроники” Южного научного центра РАН (2004-2007 гг) закономерностями фазовых переходах в многокомпонентных гетеросистемах, ковалентные радиусы компонентов в которых имеют резкие различия. Указанное различие в системе Ga-As-P-Bi наиболее заметно, поскольку радиус атомов P составляет $1,3 \text{ \AA}$, Bi – $1,82 \text{ \AA}$ [210]. При сопоставлении кривой 1 (движение зоны в отсутствие отжига) и кривой 4 (соответствующей максимальной температуре отжига) наблюдается рост скорости более, чем на 50%.

Большой объем экспериментальных данных позволяет с высокой вероятностью интерпретировать гистерезис температурной зависимости скорости движения жидкой зоны как активационный кинетический эффект, обусловленный образованием квазикристаллов и кластеров в объеме жидкой зоны, содержащей компоненты с резким различием ковалентных радиусов. Такая субструктура расплава разрушается отжигом.

Обнаружение активационного эффекта дало основания для постановки серии экспериментов по кристаллизации твердых растворов AlInSbBi/InSb, содержащих высокосегрегирующий компонент – алюминий, который образует гомогенные кластеры атомов в расплаве при температурах, весьма близких к рабочей температуре процессов ГЖЭ[4]. Результаты представлены на рис. 6.8.

Различие активационных порогов менее выражено, чем в гетеросистеме Ga-As-P-Bi, однако приводит к оценке энергии активации 35 кДж/моль при $T_{OTЖ} = 723 \text{ K}$ и $22,5 \text{ кДж/моль}$ при $T_{OTЖ} = 773 \text{ K}$. Наблюдается рост скорости более чем на 100%. Данные эксперимента рис. 6.8 хорошо согласуются с результатами предварительных исследований влияния кратковременного высокотемпературного отжига на скорость кристаллизации.

Представляется важным выяснить, сохраняются ли свойства термообработанной жидкой зоны при охлаждении ее до кристаллизации и как это повлияет на кинетическую последующего процесса ГЖЭ. На рис. 6.9 приведены результаты измерения температурной зависимости скорости движения зоны состава Ga-Bi, полученные при термообработке расплава при 1200°C и при охлаждении жидкой фазы до затвердевания перед процессом ГЖЭ. Как видно из рисунка, заметное перемещение зоны наблюдается при 1250°C . Более того, в пределах ошибок измерений значения скорости движения в интервале температур

980-1300°C совпадают с соответствующими значениями при проведении ГЖЭ с использованием высокотемпературной обработки (1200°C), но без стадии «замораживания» жидкой зоны.

Высокая воспроизводимость полученных результатов свидетельствует, по-видимому, о том, что про отжиге расплава зоны в структуре последней происходят существенные изменения даже при охлаждении до затвердевания. Мы полагаем, что изменение структуры жидкой фазы идет в сторону увеличения гомогенизации расплава и в основном за счет разрушения при высокой температуре отжига неоднородностей, которые не восстанавливаются при последующей кристаллизации жидкой зоны, то есть, являются метастабильными. Это приводит к сохранению однородности закристаллизовавшегося вещества зоны.

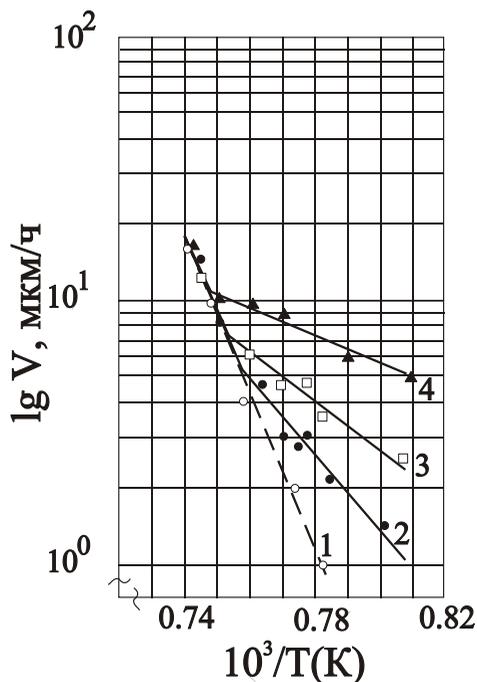


Рис. 6.7. Температурная зависимость скорости перемещения жидкой зоны Ga-Bi для гетеросистемы Ga-As-P-

Ві: 1-вариант ГЖЭ без термообработки;

2-с применением кратковременного отжига при 1100°C; 3-4-то же при температурах отжига 1150°C и 1200°C соответственно

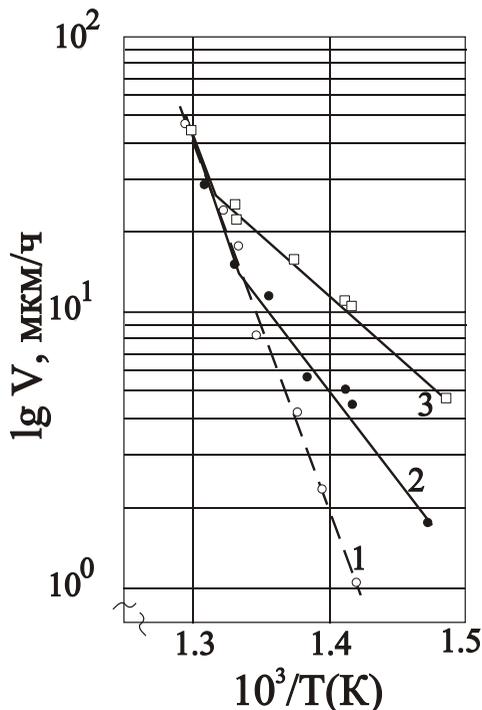


Рис. 6.8. Зависимость $\lg V$ от обратной температуры для

гетеросистемы Al-In-Sb-Vi:

1- ГЖЭ без термообработки; 2 и 3-с применением кратковременного отжига жидкой зоны In-Vi, движущейся через предварительно выращенный твердый раствор AlInSb, температура отжига 450°C и 500°C соответственно

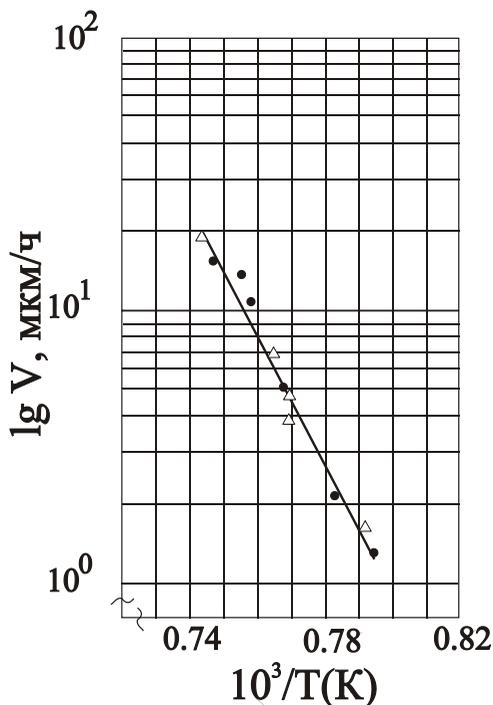


Рис. 6.9. Температурная зависимость скорости перемещения жидкой зоны

Ga-Bi для гетеросистемы Ga-As-P-Bi: • - при термообработке расплава,

Тотж = 1200 °С; Δ- при охлаждении расплава до затвердевания перед процессом ГЖЭ

Рассмотренные здесь результаты экспериментальных исследований показывают, что возникновение гистерезиса температурной зависимости скорости движения висмутсодержащих зон в кристаллических твердых растворах АЗВ5 в принципе может быть связано с разрушением обширных гомогенных кластеров атомов, как сильно различающихся по величине ковалентного радиуса (P, Bi), так и высокосегрегирующих компонентов (Al). Указанные явления лежат в основе возможных механизмов ограничения скорости диффузионных процессов в объеме жидких зон, движущихся в поле градиента температуры.

6.4. Задача о распределении компонентов в эпитаксиальном слое

Ряд особенностей кинетики ГЖЭ обнаруживается при исследовании распределения компонентов в гетеросистемах на основе фосфида галлия. Концентрационные профили были получены с помощью рентгеновского спектрального анализатора "Camebax" с разрешающей способностью 1 мкм и точностью 0,1%. Именно в этих пределах оценивается содержание висмута в твердом растворе $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, поэтому индекс у символа "Bi" отсутствует. Однако содержание основного бинарного компонента – GaP в указанной системе в значительной степени изменяется при изменении состава жидкой зоны.

Использование плоских зон в условиях ГЖЭ позволяет получать твердые растворы $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ с профилем распределения компонентов по толщине слоя, отраженным на рис. 6.10. Кривые 1,2 получены при движении зон состава Ga-Bi 3:5, при температуре 1050°C и градиентах температуры 25 и 30 К/см соответственно. Основные компоненты убывают к тыльной стороне слоя практически экспоненциально, причем, примерно вдвое на каждые 25 мкм слоя; структура содержит в значительной степени арсенид галлия.



Рис. 5.10 Распределение концентрации фосфида

галлия в эпитаксиальных слоях
GaAs_xP_{1-x}<Bi>, выращенных из источника GaP,

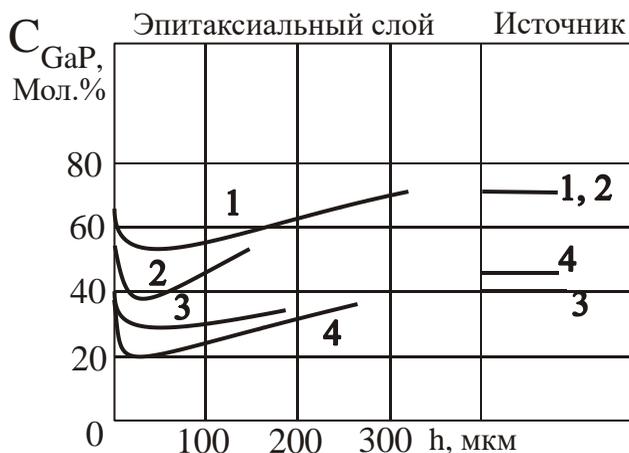
1 – T=1050°C, состав зоны Ga_{0.25}As_{0.05}Bi_{0.7} . G = 30 К/см. ℓ = 100 мкм;
2 – T= 1000 °C, состав зоны Ga_{0.33}As_{0.02}Bi_{0.65} . G = 25 К/см. ℓ = 150 мкм;
3 – T=980°C, состав зоны Ga_{0.2}As_{0.05}Bi_{0.75} . G = 25 К/см. ℓ = 150 мкм;
4– T=980°C, состав зоны Ga_{0.25}As_{0.1}Bi_{0.65} . G = 20 К/см. ℓ = 100 мкм


Рис. 6.11 Распределение концентрации фосфида галлия в эпитаксиальных слоях GaAs_xP_{1-x}<Bi>, выращенных из источника GaP при быстром подъеме температуры, зона Ga-As-Bi, примерного состава 3:1:9

1 – T=1100°C, ℓ = 250 мкм, G = 35 К/см; 2 – T=980°C, ℓ = 300 мкм, G = 35 К/см; 3 – T=1100°C, ℓ = 200 мкм, G = 30 К/см;
4 – T=1100°C, ℓ = 300 мкм, G = 25 К/см

Присутствие фосфида галлия на уровне, достаточном для диапазона требуемых значений фотоэлектрических характеристик, достигается при перекристаллизации предварительно выращенного твердого раствора GaAs_{0.4}P_{0.6} зоной, обогащенной висмутом (Ga-Bi 1:3) (кривая 3 на рис. 6.10), T= 1100°C, градиент G = 30 К/см. Видно, что увеличение температуры процесса ГЖЭ приводит к росту содержания фосфора в структуре. Если в качестве

перекристаллизуемого источника использовать подложки чистого фосфида галлия, а мышьяк использовать в составе шихты (GaAs) таким образом, чтобы зона Ga-As-Bi имела примерный состав 3:1:9, то составом растущего слоя можно в определенных пределах управлять, меняя процентное содержание компонентов в расплаве и температурные условия. Это проиллюстрировано рис. 6.11.

Важным условием является медленность подъема температуры – времена установления теплового τ_T и диффузионного τ_D равновесия определяются выражениями [80] $\tau_T = l^2/(\pi^2 \cdot \kappa) - 1$ и $\tau_D = l^2/(\pi^2 \cdot D) - 1$ где κ , D – коэффициенты температуропроводности и диффузии соответственно, l – толщина жидкой зоны. На рисунках видно, что состав твердого раствора не зависит от толщины слоя, за исключением переходной области и отличается от состава источника. Причиной независимости состава растущего слоя от его толщины является обеспечение стационарности движения жидкой зоны; толщина ее практически оставалась постоянной, т.е. скорость диффузионной подпитки из расплава и источника по компонентам с высокими коэффициентами сегрегации (As,P) соответствовала скорости перемещения зоны в условиях ГЖЭ. Таким образом, в каждый момент времени в системе успевает устанавливаться тепловое и диффузионное равновесие.

При нагревании композиции в поле температурного градиента происходит одновременное растворение источника и подпитка до полного насыщения расплава в соответствии с диаграммой состояния системы [85]. Толщина области переменного состава в целом соответствует толщине жидкой зоны.

Совершенно иной характер имеют профили распределения компонентов по толщине слоя при быстром подъеме температуры, соответственно, высоких значениях градиента температуры и больших значениях толщины жидкой зоны (рис. 6.12). Скорость подпитки по фосфиду галлия имеет опережающий характер; кривые же, описывающие распределение концентрации GaP в растущем твердом растворе, имеют характерный минимум, природа которого может быть интерпретирована следующим образом. При достаточно быстром, в предельном случае – мгновенном подъеме температуры, распределение концентрации растворяющихся в расплаве компонентов “не успевает” за изменением температуры. Поэтому кристаллизация гетероэпитаксиального слоя на подложке

начинается в условиях, когда состав расплава не является стационарным, а продолжает изменяться в процессе ГЖЭ. Поскольку GaAs начинает растворяться в обогащенной висмутом галлиевой зоне (с малой добавкой мышьяка) при значительно более низких температурах, чем GaP, и скорость растворения 1-го соответственно больше, чем 2-го, то расплав на данной стадии процесса в значительной степени обогащен мышьяком. На кривой, описывающей распределение фосфида индия, возникает указанный выше минимум, обусловленный избыточным, по сравнению со стационарной стадией процесса ГЖЭ, когда темпы подпитки мышьяком приходят в соответствие со скоростью движения зоны. В дальнейшем состав расплава будет изменяться в сторону увеличения концентрации тугоплавкого компонента, и, следовательно, состав растущего твердого раствора будет стремиться к стационарному.

Из рис. 6.12 также следует, что темп нарастания концентрации фосфида галлия с толщиной слоя зависит от толщины жидкой зоны. Чем толще зона, тем быстрее нарастает концентрация GaP, и наклон соответствующей кривой больший.

Как указывалось ранее, температура ГЖЭ влияет на состав растущего слоя. Это подтверждает специальный эксперимент с изменением температуры в ходе технологического процесса. На рис. 6.13 приведены концентрационные профили (распределение фосфида галлия) в твердом растворе $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. Кривые 1 и 2 получены при резком изменении температуры от 1100 оС до 980 оС. Видно, что резкое снижение температуры в процессе роста приводит к скачкообразному изменению состава растущего слоя в сторону увеличения в нем содержания арсенида галлия, который является более легкоплавким компонентом твердого раствора. Кривые 3 и 4 получены при медленном увеличении температуры роста от 980 оС до

1100 оС. При этом состав растущего твердого раствора плавно меняется в сторону увеличения в нем содержания фосфида галлия. Результаты, представленные в настоящем разделе, демонстрируют возможности управления кинетикой кристаллизации и составом, а, следовательно, и свойствами выращиваемых структур в поле температурного градиента.

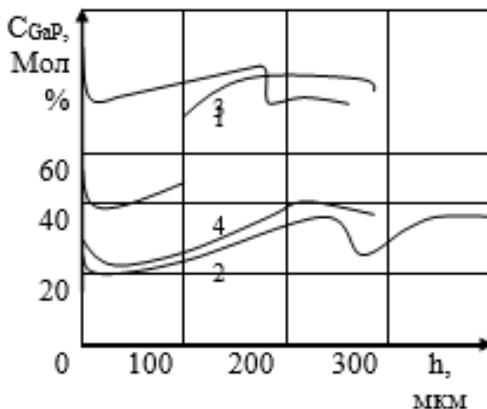


Рис. 6.13. Распределение концентрации фосфида галлия по толщине эпитаксиальных слоев $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}\langle\text{Bi}\rangle$, в процессе роста которых изменялась температура: 1 – резкое изменение температуры от 1100°C до 980°C , источник $\text{GaAs}_{0,34}\text{P}_{0,66}$; 2 – резкое изменение температуры от 1100°C до 980°C , источник $\text{GaAs}_{0,55}\text{P}_{0,45}$; 3 – плавное изменение температуры от 980°C до 1100°C , источник $\text{GaAs}_{0,32}\text{P}_{0,68}$; 4 – плавное изменение температуры от 980°C до 1100°C , источник $\text{GaAs}_{0,5}\text{P}_{0,5}$. Во всех случаях состав зоны Ga-Bi 3:5

Состав твердой фазы выращенных твердых растворов определялся на рентгеноспектральном микроанализаторе "EDAX" с использованием линий As K_{α} , Sb K_{α} , In K_{α} , Ga K_{α} , и Bi L_{α} . На основе эксперимента можно заключить, что разработанная авторами методика управления температурно - временным режимом с учетом особенностей технологии получения твердых растворов, изопериодных с подложками InSb, позволяет с хорошей воспроизводимостью выращивать варизонные слои InAsSb, InAsSbBi и InGaAsSbBi с убывающим содержанием мышьяка толщиной до 175 мкм, а также однородные слои InGaAsSbBi/InSb толщиной до 120 мкм.

6.5. Особенности кристаллизации, структурное совершенство и состав твердых растворов InAsSbBi и InGaAsSbBi

Главной особенностью кристаллизации твердых растворов на основе *InSb* в поле температурного градиента является низкая температура плавления антимонида индия, что ухудшает процесс гомогенизации расплава, когда выращивание кристалла осуществляется в едином технологическом цикле. В первой серии экспериментов процесс шел совместно - гомогенизация расплава при температурах от 750 до 780 К в течение 3, 4 и 6 часов и кристаллизация при $713 \leq T \leq 750$ К. Оказалось целесообразным разделить этапы гомогенизации и собственно ГЖЭ. Первый этап проводился при $T = 850 - 950$ К в отсутствие подложек *InSb*, рабочий диапазон температур 2-го этапа - роста эпитаксиальных слоев (680-723 К) был определен на основе визуального наблюдения процесса растворения кристаллов в слитке шихты. Обнаружено заметное влияние температуры гомогенизации на результаты экспериментов: при высокотемпературной гомогенизации количество поликристаллических включений на 10 мкм длины шлифа гораздо меньше, чем в случае совместных процессов первой серии.

Еще одна особенность кристаллизации твердых растворов *InAsSbBi* и *InGaAsSbBi* на подложке *InSb* определяется высоким коэффициентом распределения мышьяка (до значений $K_{As}=400$), что затрудняет введение его в твердую фазу. Для гетеросистем *InAsSbBi/InSb* подпитка растущего слоя из источника в большинстве составов и во всем исследованном нами диапазоне толщин жидкой зоны не компенсирует в полной мере обеднение по мышьяку. Как показал эксперимент, в большинстве случаев образовывался слой переменного состава толщиной до 30-50 мкм, к концу слоя (при толщинах более 100 мкм) состав с погрешностью измерений на микроанализаторе "EDAXA" (~ 0.2 массовых %, или 0.11 ат. %) совпадал с подложкой. Однородность слоя на протяжении 100 - 120 мкм была достигнута в пятикомпонентном твердом растворе (ПТР) $In_{0.94}Ga_{0.06}As_{0.03}Sb_{0.95}Bi_{0.02}/InSb$ при использовании индий-висмутовой зоны и источника $InAs_{0.6}Sb_{0.4}$. Повышение содержания галлия в жидкой фазе в ПТР *InGaAsSbBi* приводит к уменьшению K_{As} до значений $4.5 \div 5.5$.

Поскольку рост многокомпонентных твердых растворов на основе арсенида индия из обогащенного висмутом расплава в условиях ГЖЭ был осуществлен впервые, особое внимание было уделено исследованиям морфологии поверхности и дефектообразования в эпитаксиальных слоях твердых растворов на основе арсенида индия с применением оптической и электронной

микроскопии. Использовался оптический микроскоп МИМ-2004 с цифровым выходом и компьютерной обработкой изображения, разработанный в лаборатории "Кристаллы и структуры твердотельной электроники".

На рис. 6.14 показан участок поверхности слоя $\text{GaInAs}_{<\text{Bi}>}/\text{InAs}$, выращенного в поле температурного градиента. В нижней части фотографии видны слои, сформированные в условиях неконтролируемого снижения температуры после окончания процесса. Отсутствие террас, холмиков и более мелких морфологических дефектов говорит в пользу того, что в данном случае реализовался послойный механизм роста.

На следующей фотографии (рис. 6.15) видны пирамидки роста ЧТП $\text{GaInAs}_{<\text{Bi}>}/\text{InAs}$, сформированные при больших значениях градиента температуры ($G > 75 \text{ K/cm}$). Рис. 6.16 иллюстрирует поверхность поликристаллической пленки $\text{GaInAs}_{<\text{Bi}>}/\text{InAs}$.

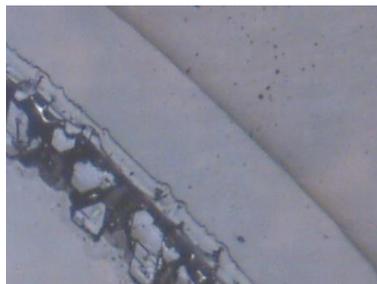


Рис. 6.14. Участок поверхности выращенного слоя $\text{GaInAs}_{<\text{Bi}>}/\text{InAs}$.
Увеличение $\times 300$



Рис. 6.15. Пирамидки роста ЭС $\text{GaInAs}_{<\text{Bi}>}/\text{InAs}$ при $G > 75 \text{ K/cm}$
Увеличение $\times 300$

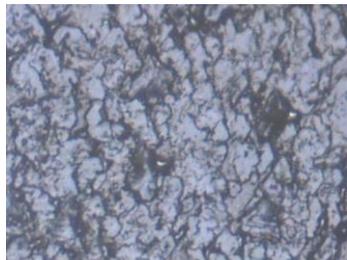


Рис. 6.16. Поверхность поликристаллической пленки GaInAs<Bi>/InAs. Увеличение $\times 350$

Рис. 6.17. Поверхность слоя GaInAs<Bi>/InAs с точками "растрава фона". Увеличение $\times 350$

Такую структуру можно использовать в качестве фотосопротивления. Пленка выращена на подложках арсенида индия, прошедших только химическую обработку, механическая дефектность поверхности привела к "наследованию" шероховатости – пленка состоит из зерен с характерным размером порядка 0,05 мкм. Видны также включения основных компонентов расплава 2-х сортов – мелкие, обогащенные, судя по их блеску при комнатной температуре сканирования, галлием, и темные, более крупные, где осталось много сурьмы. На рис. 6.17 показана зеркальная поверхность слоя GaInAsSb/InAs, полученного при температуре $T=855$ К. Хорошо заметны некоторые из точек "растрава фона"[4], возникших в местах выхода винтовых дислокаций на поверхность твердого раствора. Была осуществлена серия экспериментов по росту твердых растворов GaInAsSb/InAs в температурном диапазоне 840÷920 К с целью выяснения влияния температуры на качество эпитаксиальных слоев. Градиент температуры варьировался в интервале $G = 35 \div 50$ К/см.

В первой серии экспериментов время роста составляло 10 мин при температуре $T = 913$ К; был получен сплошной слой GaInAs<Bi>/InAs толщиной 12 мкм с зеркальной поверхностью. Скорость роста была порядка 1 мкм/мин. После травления поверхность слоя была исследована с помощью микроскопа МИМ-2004 с увеличением $\times 500$. Центральная область слоя приведена на рис. 6.18. Однако при исследовании различных участков поперечного скола полученной гетероструктуры (рис. 6.19) установлена размытость гетерограницы практически на всем протяжении подложки. Такая ситуация может объясняться наличием взаимного перекрестного легирования "подложка - слой" при температурах, близких к температуре деградации (ликвидуса, смещенного избыточным давлением паров мышьяка в гетерокомпозиции).

На втором этапе процесс эпитаксии длился 40 мин при температуре $T_2 = 880$ К, оценка скорости - около 0,6 мкм/мин. В результате эксперимента был сформирован эпитаксиальный слой GaInAs<Bi>/InAs толщиной около 50 мкм.

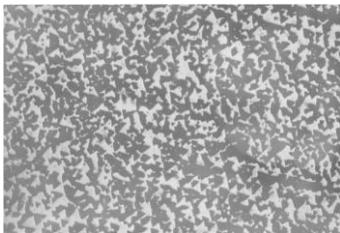


Рис. 6.18. Центральная область гетероструктуры GaInAs<Bi>/InAs, полученной методом ЗПГТ при температуре $T = 913$ К. Увеличение $\times 500$

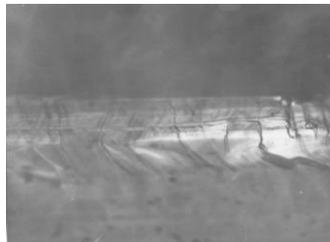


Рис. 6.19. Скол гетероструктуры GaInAs<Bi>/InAs, полученной методом ЗПГТ. Температура $T = 880$ К. Увеличение $\times 500$

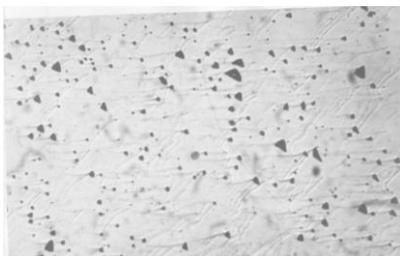


Рис. 6.20. Центральная область гетероструктуры GaInAs<Bi>/InAs, полученной методом ЗПГТ при температуре $T = 880$ К. Увеличение $\times 500$

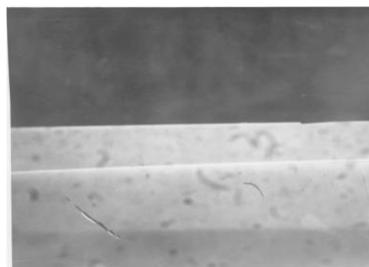


Рис. 6.21. Скол гетероструктуры GaInAs<Bi>/InAs, полученной методом ЗПГТ при температуре $T = 855$ К. Увеличение $\times 500$

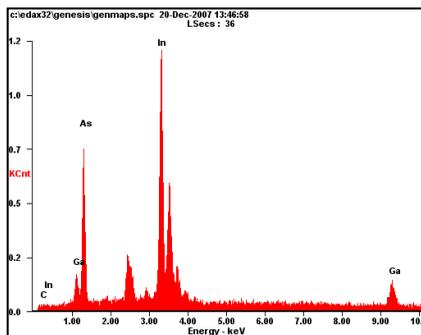
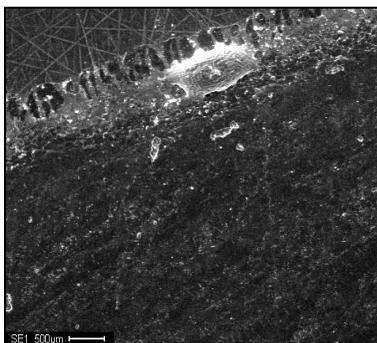
Плотность ямок травления в центральной части пленки (рис. 6.20) была значительно ниже, чем в предыдущем случае. При сканировании различных участков поперечного скола выра-

щенной гетероструктуры (увеличение прежде) было установлено, что гетерограница слой–подложка представляет собой резкий металлургический переход ближе к краю подложки в отличие от центра, где переход плавный.

Лучшее качество эпитаксиального слоя GaInAs<Bi>/InAs была получено при снижении температуры до $T=855$ К. Процесс длился 0,5 часа. Поверхность показана выше – на рис. 6.17, а скол слоя (толщиной 22 мкм) приведен на рис. 6.21. Исследование гетерограницы показало наличие резкого металлургического перехода. Результаты травления показали, что качество слоев не зависит от толщины. Этот вывод свидетельствует о перспективности использования полученных гетероструктур GaInAs<Bi>/InAs в оптоэлектронике ближнего ИК-диапазона.

Весьма интересные результаты были получены в экспериментах по росту твердых растворов на основе InAs из висмутсодержащего раствора-расплава с различным составом жидкой фазы. В центре верхней части рис. 6.22 при большем увеличении ($\times 700$) видна характерная фигура роста – вокруг нерастворимого включения формируются террасы. Остатки растворителя образуют “хребет”, в котором наблюдаются параллельные трещины, образованные на стадии охлаждения микропотоками легкоплавкой составляющей – галлия. Элементный анализ, выполненный с помощью системы “EDAXA”, показал высокое содержание висмута вдали от остатков растворителя, что свидетельствует о наличии кластеров, обогащенных висмутом до 4,5 ат. % (рис. 6.23)

Структурное совершенство является важнейшим фактором, определяющим пригодность эпитаксиальных слоев для их практического применения, так как оно во многом ответственно за электрофизические и люминесцентные свойства полученных структур. Поскольку дислокации, декорированные примесями, ухудшают фоточувствительность образцов [86], с точки зрения практической реализации многокомпонентных гетероструктур важно иметь слои с низкой плотностью дислокаций.



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
CK	03.24	21.47
InL	45.16	31.27
GaK	06.41	07.32
AsK	33.41	35.46
BiL	11.77	04.48
Matrix	Correction	ZAF

Рис. 6.22. Поверхность слоя МТР GaInAs<Bi>/InAs. Ув. $\times 700$

Рис. 6.23. Результаты исследования состава в периферийной части образца МТР GaInAs<Bi>/InAs системы EDAXA.

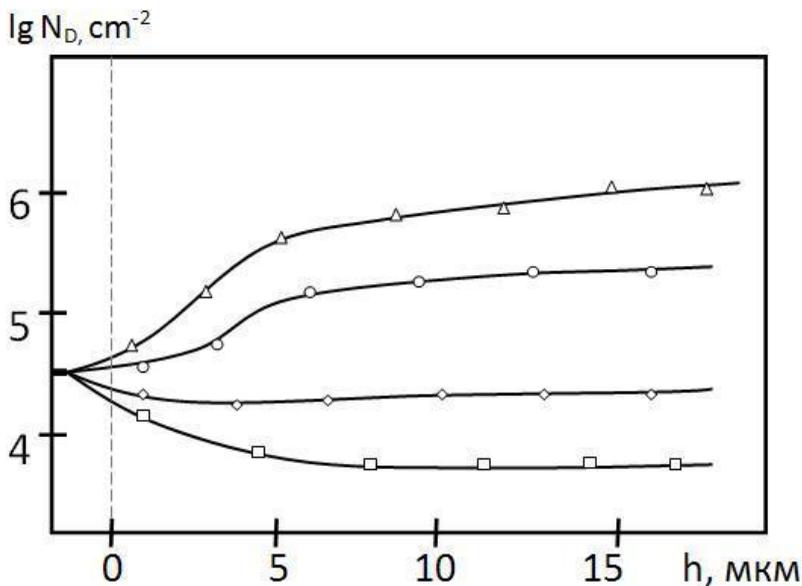
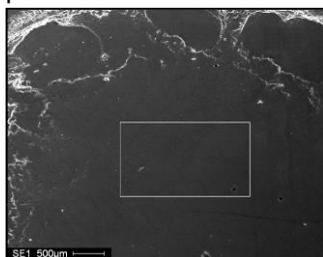


Рис. 6.24. Плотность дислокаций в GaInAs<Bi>/InAs, знаки экспериментальных точек на кривых соответствуют: Δ - G = 25 К/см, X^{Bi} = 0.3; ○ - G = 30 К/см, X^{Bi} = 0.45; ◇ - G = 30 К/см, X^{Bi} = 0.55; □ - G = 30 К/см, X^{Bi} = 0.75. Температура во всех случаях T_{ГЖЭ} = 855 К

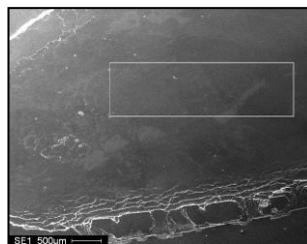
Исследование распределения дислокаций по толщине эпитаксиальных слоев GaInAs<Bi>/InAs, выращенных методом ГЖЭ с использованием линейных зон и твердого источника, проводилось методом послойного травливания образцов. Для этого исследуемые гетероструктуры после механической полировки обрабатывались полирующим травителем HCl:HNO₃ = 1 : 1 в течение 2 мин., а затем раствором HCl : Cr₂O₃ = 4 : 1 при t = 70°C в течение 45 с для выявления дислокаций. При содержании висмута в расплаве 60÷75 мол. % плотность дислокаций на гетерогранице и в слое понижается до значений ~ (5÷7)10⁴ см⁻² (рис. 6.24).

Изменение градиента температуры незначительно влияло на структуру поверхности слоев GaInAs<Bi>/InAs (состав твердой фазы также практически не изменялся, содержание Ga – на уровне 10% в подрешетке А3 и висмута – 0,6÷0,8 % в подрешетке полуметаллов) – рис. 6.25,а)-г). Во всех случаях поверхность была зеркальной, с низким содержанием дефектов с разме-

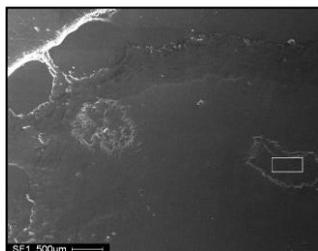
ром 100 мкм и более.



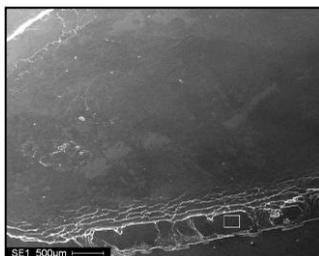
(а)



(б)



(в)



(г)

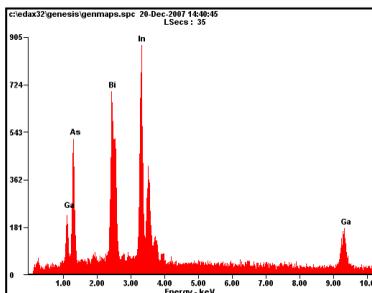
Рис. 6.25. Поверхность образцов структур GaInAs<Bi>/InAs,

полученных методом ГЖЭ,

а)-Тзпгт = 855 К, G = 25 К/см, $X^{L_{Bi}} = 0.65$; б)-Тзпгт = 850 К, G = 30 К/см, $X^{L_{Bi}} = 0.60$;

в)-Тзпгт = 857 К, G = 35 К/см, $X^{L_{Bi}} = 0.70$; г)-Тзпгт = 850 К, G = 40 К/см, $X^{L_{Bi}} = 0.75$.

Увеличение во всех случаях $\times 500$.



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>t%</i>	<i>A</i>
<i>InL</i>	38.50		36.58
<i>GaK</i>	08.30		12.98
<i>AsK</i>	24.26		45.32
<i>BiL</i>	28.93		5.10
<i>Matrix</i>	Correction		ZAF

Рис. 6.26. Результаты исследования состава части образца $\text{Ga}_{0.26}\text{In}_{0.78}\text{As}_{0.91}\langle\text{Bi}\rangle_{0.09}/\text{InAs}$: высокое содержание Bi по толщине скола (антиструктурное внедрение)

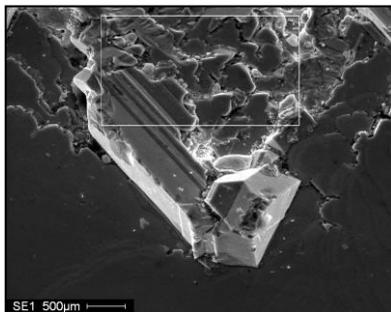
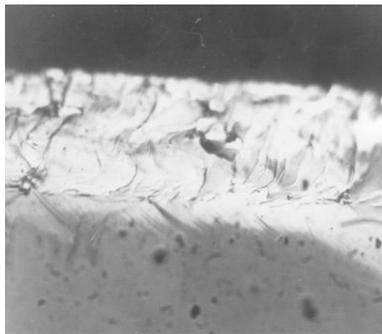


Рис. 6.27. Скол гетероструктуры $\text{GaInAs}\langle\text{Bi}\rangle/\text{InAs}$, полученной методом ЗПГТ ($T_{\text{ЗПГТ}} = 850 \text{ K}$, $G = 30 \text{ K/см}$, $X^{\text{Bi}} = 0.45$). Увеличение $\times 250$.

Рис. 6.28. Элемент поверхности гетероструктуры $\text{GaInAs}\langle\text{Bi}\rangle/\text{InAs}$, полученной методом ЗПГТ ($T_{\text{ЗПГТ}} = 850 \text{ K}$, $G = 30 \text{ K/см}$, $X^{\text{Bi}} = 0.45$). Увеличение $\times 500$.

Превышение концентрации приводит к антиструктурному внедрению висмута в решетку твердых растворов (данные поэлементного состава, см. рис. 6.26), а снижение – к падению устойчивости системы по отношению к возмущениям межфазных границ, на что указывают результаты оптического сканирования образцов (скол слоя $\text{GaInAs}\langle\text{Bi}\rangle/\text{InAs}$ с деградацией гетерограницы, увеличение $\times 250$ и его поверхность с четко выраженной огранкой микрокристаллов InAs и галлиевыми включениями, увеличение $\times 500$, приведены соответственно на рис. 6.27 и 6.28).

Ряд результатов как в области математического моделирования, так и в экспериментальных исследованиях, получен в ходе выполнения Н.А. Нефедовой диссертационной работы. Ею, в частности, определены условия устойчивого роста эпитаксиальных слоев узкозонных полупроводниковых структур на основе сложных соединений индия и галлия; описан механизм

кристаллизации многокомпонентных полупроводниковых систем; исследована морфология эпитаксиальных слоев на основе соединений InSb и InAs.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный в работе материал, отражающий важные вопросы моделирования термомиграции жидких включений в кристалле в одномерном и двумерном случаях, позволяет повысить эффективность технологических процессов, не требуя проведения дорогостоящих, энергозатратных и длительных экспериментальных исследований. Однако этим не исчерпываются все возможности моделирования термомиграции. Очевидно, что более интересным и важным является трехмерное моделирование с учетом дополнительных факторов, существенно влияющих на процесс термомиграции, а следовательно, на геометрию и свойства формируемых этим методом полупроводниковых структур. Не исключаются возможности использования разработанных алгоритмов моделирования термомиграции жидких включений в область нановключений, что позволит существенно расширить практические возможности метода градиентной жидкофазной эпитаксии и выявить новые области ее применения.

Термодинамическое рассмотрение эволюции многокомпонентных твердых растворов с заметным различием свойств компонентов показывает, что переход к устойчивым структурным формам происходит через последовательность квазиравновесных состояний, характеризующихся предельными равновесными распределениями быстрых компонентов в среде неравновесных медленных. Показано, что в тройных растворах с крупномасштабной неоднородностью в распределении малоподвижного компонента возможны неравновесные фазовые переходы с критической температурой, имеющей локальный характер. В этих системах существует температурный интервал, в котором одновременно протекают как процессы гомогенизации, так и процессы формирования границ раздела фаз. Теоретически исследована устойчивость тройного квазиравновесного раствора к бесконечно малым флуктуациям состава.

Сформулированная математическая модель процесса градиентной эпитаксии твердых растворов в поле температурного градиента и аналитическое решение, полученное методом

асимптотических разложений, позволяет оценить морфологическую стабильность межфазных границ кристаллизации и растворения. Установлено, что морфологическая устойчивость плоских межфазных границ при ГЖЭ нарушается в том случае, если характерный размер возмущений вдоль жидкой зоны превысит некоторый критический предел. При характерных размерах возмущений фронта кристаллизации и растворения вдоль жидкой зоны много больше критического, их эволюция будет протекать крайне медленно и можно считать, что имеет место метастабильное состояние системы. В области малых отклонений волнового вектора возмущения от его критической величины структурная динамика системы определяется амплитудой возмущения межфазной границы.

Рассмотрен эффект стабилизации периода решетки, который является универсальным эффектом, в той или иной степени присущим любым полупроводниковым структурам при гетероэпитаксии на неизопериодических подложках. Необходимое условие его проявления – когерентность границы раздела ЭС и подложки. Показано, что стабилизацию не следует воспринимать как полное отсутствие реакции гетерогенной системы на изменение условий кристаллизации, а лишь как более плавное изменение дилатационного несоответствия в гетероструктуре при изменении состава кристаллизационной среды по сравнению с изменениями, предсказываемыми равновесной фазовой диаграммой.

Изучены зависимости скорости перемещения зоны от ее толщины в системах In-Sb-Bi, Ga-In-SbBi, Al-In-Sb-Bi, Ga-As-P и Ga-As-P-Bi; определены нижние границы толщины зон, соответствующие диффузионному режиму ГЖЭ. Установлено, что высокотемпературный отжиг жидких зон зоны сдвигает область насыщения графика функции $V(l)$ в сторону больших значений l и увеличивает скорость движения; установлен возможный механизм кристаллизации в висмутсодержащих системах многокомпонентных твердых растворов A3B5 в условиях ГЖЭ. Обнаружено, что температурная зависимость скорости движения зоны при ГЖЭ в системах Al-In-Sb-Bi и Ga-As-P-Bi обладает гистерезисом, что приводит к зависимости кинетики движения зон от максимальной температуры отжига расплава зоны. Отмечено сохранение влияния термообработки на скорость при охлаждении жидкой зоны до затвердевания.

Явление возникновения гистерезиса температурной зависимости скорости движения висмутсодержащих зон в кри-

сталлических твердых растворах АЗВ5 связывается с разрушением обширных гомогенных кластеров атомов, резко различающихся по величине ковалентного радиуса (P , Bi), а также комплексов компонентов с высоким коэффициентом сегрегации (Al).

Результаты представленных в монографии исследований могут быть применены для расчета и исследования термодинамических и кинетических свойств квазиравновесных многокомпонентных растворов, что особенно важно для таких сфер науки и техники, как твердотельная микро- и нанoeлектроника, химия, технология, металлургия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Лунин Л.С., Благин А.В., Алфимова Д.Л., Попов А.И., Разумовский П.И. Физика градиентной эпитаксии полупроводниковых гетероструктур. Ростов-на-Дону: изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ, 2008. 212 с.: ил.

2. Пфанн, В. Зонная плавка: пер. с англ. / В. Пфанн. – М.: Мир, 1970. – 366 с.

3. Лозовский В.Н. Зонная плавка с градиентом температуры / В.Н. Лозовский. – М.: Металлургия, 1972. – 240 с.

4. Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Благин А.В. Градиентная жидкофазная кристаллизация многокомпонентных полупроводниковых материалов. – Ростов-на-Дону: издательство СКНЦ ВШ, 2003. -376 с.

5. Князев С.Ю., Лозовский В.Н., Малибашев А.В. Компьютерное моделирование термомиграции. - Ростов-на-Дону: изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ, 2007. 192 с.: ил.

6. Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Попов В.П. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия, 1987. – 232 с.

7. Tiller, W.A. Migration of a Liquid Zone through a Solid/ J. Appl. Phys. –1963. – V. 34, № 9. – P. 2757–2762.

8. Князев С.Ю., Нефедов А.С., Юрьев А.В. Условия стационарности при зонной перекристаллизации градиентом // Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. научн. тр. / Новочерк. политехн. ин-т. – Новочеркасск, НГТУ, 1996. – С. 11–14.

9. Гершанов В.Ю., Гармашов С.И. О кинетике процесса зонной перекристаллизации градиентом температуры в нестационарных тепловых условиях // Кристаллография.– 1992. – т. 37. вып. 1. – С. 34–42.

10. Гершанов В.Ю., Гармашов С.И. Нелинейные нестационарные

нарные эффекты при термомиграции// Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. научн. тр. / Новочерк. политехн. ин-т. – Новочеркасск: ЮРГТУ 2003. – С. 18–30.

11. Лозовский В.Н., Князев С.Ю. Интенсификация скорости зонной перекристаллизации градиентом температуры в нестационарных тепловых условиях// Актуальные процессы технологии микроэлектроники: Межвед. тем. сб//ТРТИ. – Таганрог, 1985. – С. 23–39.

12. Князев С.Ю. Неравновесный захват примеси при зонной перекристаллизации градиентом температуры в нестационарных тепловых условиях// Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. научн. тр./НПИ. – Новочеркасск, 1985. – С. 133–135.

13. Майстренко В.Г., Палий Н.Д. О влиянии нестационарных тепловых условий на кинетику и стабильность движения жидких включений в кристаллах// Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. научн. тр. / НПИ. – Новочеркасск, 1985. – С. 78–83.

14. Лозовский В.Н., Журнаджян В.С., Князев С.Ю. Влияние вынужденной конвекции на скорость роста при зонной перекристаллизации градиентом температуры // Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. научн. тр. / Новочерк. политехн. ин-т. – Новочеркасск: НПИ. – 1981. – С. 3–9.

15. Князев С.Ю., Журнаджян В.С., Нефедов А.С. Численное моделирование кинетики миграции жидкой зоны методом зонной перекристаллизации градиентом температуры в переменном тепловом поле// Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. научн. тр. /НПИ. – Новочеркасск, 1996. – С. 94–99.

16. Самарский А.А. Теория разностных схем. – М.: Наука, 1989. – 616 с.

17. Норри Д. Введение в метод конечных разностей. – М.: Мир, 1981. – 304 с.

18. Самарский А.А. Численные методы решения многомерных задач математической физики// ЖВМ и МФ. – 1980. – т. 29, № 6. – С. 1416–1464.

19. Пасконов В.П., Полежаев В.И., Чудов Л.А. Численное моделирование процессов тепло – и массопереноса. – М.: Наука, 1971, 552 с.

20. Князев С.Ю., Лозовский С.В., Балюк А.В., Середин Л.М.. Колебательные процессы на межфазных границах при зонной перекристаллизации градиентом температуры в стационарном тепловом поле// Известия Вузов Физика. – 1995. – № 3. – С. 68.

21. Гегузин Я.С., Кружанов В.С. Изучение процессов роста и растворения методом движущегося жидкого включения//

Рост кристаллов. – 1988. – т. 17. – С. 130–142.

22.Гегузин Я.С., Кружанов В.С., Старухина Л.В. О пороговости движения ограниченных жидких включений в монокристаллах // Кристаллография. – 1988. – т. 33, вып. 4. – С. 990–993.

23.Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А. Движение микроскопических включений в твердых телах. – М.: Металлургия, 1971. – 344 с.

24.Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. – М.: Наука.-1979. – 343 с.

25.Благин А.В., Калинин В.В., Лебедев В.И., Луин Л.С. Физика кристаллизации и дефектов твердотельных структур на микро- и наноуровне. - Ростов-на-Дону: изд-во ЮНЦ РАН. – 2009. - 270 с.

26.Tiller W.A. Migration of a Liquid Zone through a Solid// J. Appl. Phys. – 1965. – V. 36, № 1. – P. 261–265.

27.Лозовский В.Н., Зурнаджян В.С. Эффект вынужденной конвекции при зонной перекристаллизации градиентом температуры// Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. научн. тр. / НПИ. – Новочеркасск, 1978. – С. 110–114.

28.Лозовский, В.Н., Зурнаджян, В.С. Эффект вынужденной конвекции при зонной перекристаллизации градиентом температуры// Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. научн. тр. / НПИ. – Новочеркасск, 1978. – С. 110–114.

29.Князев С.Ю., Лозовский В.Н., Малибашев А.В. Компьютерное моделирование кинетики движения жидкой зоны при термомиграции// Изв. Вуз. Сев.-Кавказ. региона. Техн. науки. – 2002. – Спецвыпуск. – С. 49–52.

30.Князев С.Ю., Малибашев А.В. Построение математической модели термомиграции жидкого включения// Математические методы в технике и технологиях: сб. тр. XV Междунар. науч. конф; в 10 т./ под общ. ред. В.С. Балакирева. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2002. – т. 3. Секция 3. – С. 134–137.

31.Князев С.Ю., Малибашев А.В. Численное моделирование миграции линейной зоны в кристалле в поле температурного градиента// Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. науч. тр. / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск: Набл, 2003. – С. 61–64.

32.Лозовский В.Н., Князев С.Ю., Малибашев А.В. Кинетика миграции линейных зон в кристалле кремния при ЗПГТ// Конф. «Кремний 2002». – Новосибирск, 2002. – С. 32.

33.Лозовский В.Н., Константинова Г.С., Калинин А.И. Термодинамический аспект зонной перекристаллизации градиентом

температуры// Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. / НПИ. – Новочеркасск, 1977. – вып. 4 – С. 13–26.

34. Lozovski V.H., Konstantinova G.C. Growth form high – temperatures solution effected

by chemical potential gradients// Cryst. Growth. – 1981. – V. 52, № 2. – P 327–331.

35. Калиткин Н.Н. Численные методы – М.: Наука, 1978. – 512 с.

36. Самарский А.А., Моисеенко Б.Д. Экономичная схема сквозного счета для многомерной задачи Стефана// Журн. вычислит. математики и математ. физики. – 1955. – т. 5, № 5, – С. 816–827.

37. Бакирова О.И. О некоторых методах решения задач Стефана// Дифференц. уравнения – 1983. – т. 19, № 3. – С. 491–500.

38. Васильев Ф.П. О методе конечных разностей для решения однофазной задачи Стефана// Журн. вычисл. математики и математ. физики. – 1963. – т. 5, № 5. – С. 218–225.

39. Князев С.Ю., Щербакоева Е.Е. Применение численных фундаментальных решений в методе точечных источников поля// Вестник Донского государственного технического университета. – 2016. Т. 16. № 4 (87). С. 118–125.

40. Бреббия К., Телес Ж., Вроубел Л. Методы граничных – М.: Мир, 1987. – 524 с.

41. Власов Е.А., Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н. Приближенные методы математической физики. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. – 700 с.

42. Князев С.Ю., Малибашев А.В. Применение метода конечных разностей для анализа кинетики миграции линейной зоны при зонной перекристаллизации градиентом температуры// Изв. вузов Сев.-Кавказ. регион. Техн. науки. – 2002. – Спецвыпуск. – С. 67–69.

43. Владимиров В.С. Уравнения математической физики. – М.: Наука, 1971. – 512 с.

44. Турчак Л.Н. Основы численных методов. – М.: Наука, 1987. – 320 с.

45. Дзюба А.С. Движение макроскопических включений в поле структурной неоднородности в кристалле// ФТТ. – 1977. – т. 19. – С. 78–82.

46. Константинова Г.С. Влияние легирующей примеси в твердой фазе на процесс растворения в условиях ЗПГТ// Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. / Новочерк. политехн. ин-т. – Новочеркасск: НПИ, 1987. – С. 23–30.

47. Князев С.Ю., Малибашев А.В., Маминов П.В. Изменение формы линейной зоны при ЗПГТ// Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. науч. тр. / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск: Набла, 2003. – С. 73–75.

48. Cline E.H., Anthony T.R. The Thermomigration of Liquid Droplets through grown boundaries in Silicon// Acta Metal. – 1975. – V. 19. – P. 491–495.

49. Благин А.В., Благина Л.В., Малибашев А.В., Нефедова Н.А. Тепло- и массоперенос в технологическом процессе градиентной эпитаксии с использованием линейных зон// Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки - 2015. – № 2. – С. 96-100.

50. Благин А.В., Благина Л.В., Лозовский С.В., Малибашев А.В., Нефедова Н.А. Влияние анизотропии кристалла на форму движущегося в градиентном поле жидкого включения в технологии синтеза полупроводниковых материалов// Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки - 2015. – № 3. – С. 98-106.

51. Благин А.В., Благина Л.В., Жлоба Ю.А., Нефедов В.В., Нефедова Н.А. Сложные системы электронной техники на основе антимионида галлия: исследование характеристик в условиях градиентной жидкофазной эпитаксии//Современные наукоемкие технологии. 2016. - № 8-2. – С. 199-204.

52. Попов В.П., Малибашева Л.Я. Влияние температурных условий на форму жидкого включения в анизотропном кристалле// Изв. Сев.-Кавк. науч. центра высш. шк., Естест. науки. – 1975. – № 2. – С. 40–42.

53. Уиттекер Э. Кристаллография. – М.: Мир, 1983. – 268 с.

54. Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю.О., Касаткин А.П.. Выращивание кристаллов из растворов – Л.: Недра, 1983. – 200 с.

55. Князев С.Ю., Щербакова Е.Е. Решение задач тепло- и массопереноса с помощью метода точечных источников поля // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2006. – № 4. – С. 43-47.

56. Knyazev S.Yu., Shcherbakova E.E. Method for Numerical Solution of the Stationary Schrödinger Equation // Russian Physics Journal. 2017. T. 59. № 10. С. 1616-1622.

57. Sigmund H., Giselbrecht W. Anisotropie der Auflösung vor Silizium – Kristall durch Aluminium Schmelze// Z. Angew. Phys. – 1966. – V. 22. – P. 2–7.

58. Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и плено: ч. I. – Новосибирск: Изд-во «Наука», 1977. – 328 с.

59. Малибашев А.В. Влияние анизотропии кристалла на форму жидкого включения, движущегося в поле температурного

градиента// Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. науч. тр. / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск: Набла, 2003. – С. 38–43.

60. Лозовский В.Н., Попов В.П., Малибашева Л.Я. Форма жидких включений, движущихся в твердых телах // ФТТ. – 1975. – Т. 17, вып. 7. – С. 1903–1906.

61. Лозовский В.Н., Попов В.П., Малибашева Л.Я. О траектории термомиграции жидких включений в анизотропном кристалле// Кристаллография. – 1975. – т. 20, вып. 5. – С. 991–994.

62. Константинова Г.С. Влияние легирующей примеси в твердой фазе на процесс растворения в условиях ЗПГТ// Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. / Новочерк. политехн. ин-т. – Новочеркасск: НПИ, 1987. – С. 23–30.

63. Князев С.Ю., Малибашев А.В. Роль поверхностной диффузии при ЗПГТ дискретными зонами расплава// Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. науч. тр. / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск: Набла, 2003. – С. 125–127.

64. Корил С., Паркер Р. Кинетические явления на поверхности раздела и устойчивость формы сферического кристалла, растущего из расплава // Проблемы роста кристаллов: пер с англ. под ред. Н.Н. Шефталы, Е.И. Гиваргизова. – М.: Мир, 1968. – С. 146–156.

65. Cline E.H., Anthony T.R. Thermomigration of aluminum-rich Liquid wires through Silicon// Appl. Phys. – 1976. – V. 47, № 6. – P. 2332–2338.

66. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. -М.: Мир, 1974. -540с.

67.Кулинич Н.В. Эволюция межфазных границ в процессе зонной перекристаллизации в поле температурного градиента с учетом гидродинамических эффектов: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. - Новочеркасск, 1998. – 126 с.

68.Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твёрдых тел. -М.: Наука, 1964

69.Литвак А.М., Чарыков Н.А. Новый термодинамический метод расчета фазовых диаграмм двойных и тройных систем, содержащих In, Ga, As и Sb // Неорг. материалы. - 1991. - Т.27, №2. С.225-230.

70.Крапухин В.В., Соколов И.А., Кузнецов Г.Д. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия, 1982. – 352 с.

71.Овчаренко А.Н. Нелинейные явления в процессе эволюции межфазных границ при зонной перекристаллизации в поле

температурного градиента: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. - Новочеркасск, 1988. – 175 с.

72. Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Николаева Е.А. // Изв. АН СССР: Неорган. Материалы. 1975. Т.11 С.7

73. Лунина О.Д. Варизонные гетероструктуры $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, выращенные в поле температурного градиента, и их свойства: дис. ... канд. ф.-м. наук. – Новочеркасск, 1982.

74. Благин А.В. Зонная перекристаллизация градиентом температуры в многокомпонентных гетеросистемах на основе антимонида индия: дис.... к.т.н. – Новочеркасск, 1996.

75. Лозовский В.Н., Лунина О.Д. Эпитаксия варизонных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в поле температурного градиента // Изв. АН СССР: Неорган. материалы. – 1980. Т.16. №2. С. 213-216.

76. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. / Собр. избран. тр. – Л.: Наука, 1975.

77. Анцыпина Т.Н., Слюсарев В.А., Чижко К.А. Особенности поведения теплоемкости распадающихся твердых растворов $3\text{Ne} - 4\text{He}$ // ФТТ. — 1998. — Т. 40. — Вып. 2. — С. 355-361.

78. Слезов В.В., Шмельцер Ю. Максимальное число частиц новой фазы, зарождающихся при распаде твердых растворов// ФТТ. — 1997.-Т. 39. — Вып. 12. — С. 2210-2216.

79. Слезов В.В., Рогожкин В.В., Абызов А.С. Конкуренция фаз на поздней стадии диффузионного распада// ФТТ. – 1998 – Т. 40. — Вып. 4.

80. Марьев В.Б., Попов В.П. Жидкостная эпитаксия $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ при постоянной температуре //Кристаллография.1974.Т.19. Вып.1.С.193-194.

81. Марьев В.Б. Зонная плавка с градиентом температуры в системах GaP и GaAsP: дис. ...канд. ф.-м. наук. - Новочеркасск, 1974.

82. Благин А.В., Баранник А.А., Киреев Е.И., Лунина М.Л. Особенности кинетики миграции жидких зон в процессах кристаллизации висмутсодержащих твердых растворов//Изв. Вузов. Северо- Кавказский регион. Техн. Науки. 2006. № 2. С. 55-58.

83. Благин А.В., Баранник А.А., Киреев Е.И., Лунина М.Л. Кинетика Кристаллизации в висмутсодержащих гетеросистемах Al-In-Sb-Bi и Ga-As-P-Bi // Неорганические материалы. - 2008. - Т. 44, № 12. - С. 1430-1433

84. Лозовский В.Н., Константинова Г.С. Изотермический вариант метода движущегося растворителя // Кристаллография. 1978. Т.23. Вып.1. С. 288 – 229.

85. Бовин Л.Д., Александров С.В. Кинетика кристаллизации в

двойных полупроводниковых системах. Санкт-Петербург-Киев. Наукова думка, 2002. 216 с.

86. Андреев В. М., Долгинов Л. М., Третьяков Д. Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. - М., 1975, 320 с.