

ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СУПЕРКОМПЬЮТЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ИНЖЕНЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Лекция 10

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

Санкт-Петербургский Государственный
Политехнический Университет

boldyrev@phmf.spbstu.ru

Задачи газофазного синтеза в нанотехнологиях (продолжение)

2

- Процессы химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) относятся к одной из современных технологий XXI века в области материаловедения
- ХОГФ позволяет получать тонкие пленки нанометровой толщины, нанопорошки, наностержни, нановолокна и даже наноконпозиционные материалы
- Вещество в твердом состоянии получается за счет химических превращений нескольких реагентов, одновременно подаваемых в газообразном или плазменном состоянии в реакционный объем
- Экспериментальное исследование основных физико-химических закономерностей таких процессов чрезвычайно трудно

Модели химической кинетики

3

- При анализе и проектировании CVD-процессов кинетические скоростные параметры химических реакций являются важнейшими для прогнозирования скорости образования компонент смеси на поверхности подложки и компонент, ответственных за включение примесей
- Так как лишь для хорошо изученных систем экспериментально получены некоторые кинетические параметры, чаще всего приходится оценивать кинетические параметры с помощью разного рода методик

Два основных подхода к оценке кинетических параметров

4

- Эмпирический – выбирается небольшое число компонент, участвующих в простом механизме химических реакций, а затем выражение для скоростных параметров химических реакций определяется по экспериментальным данным
- Фундаментальные естественнонаучные методы – рассматриваются все вероятные компоненты смеси и реакции, при этом скоростные параметры оцениваются с использованием средств газофазной кинетики (статистическая термодинамика, теория переходного состояния)

Центральная проблема моделирования процессов CVD осаждения

5

- Необходимость определения средних скоростей химических реакций
- Зависимость скорости реакции от температуры является сильно нелинейной
- Попытка подстановки средней температуры в выражение для скорости реакции не позволяет получить значение средней скорости реакции, для ее расчета требуется специальная модель скорости химических реакций

Моделирование средней скорости реакции

6

- Подход направлен на приближенное определение средней скорости потребления (или образования) компонентов за счет всех химических реакций
- Подстановка средней скорости реакции в правую часть осредненного уравнения переноса компонентов позволяет решить указанное уравнение в требуемой области пространства и рассчитать поля средних концентраций
- Наиболее востребованной моделью этого направления является *модель дробления вихрей* (Eddy Break-Up Model)

Использование переменной смешения (mixture fraction)

7

- Это направление использует концепцию пассивного скаляра (переменной смешения) и позволяет определить концентрации требуемых компонентов без явного расчета скорости реакции
- Существенным образом уменьшается число решаемых уравнений переноса скалярных величин
- Подход реализован, например, в модели химического равновесия (Equilibrium Model)

Моделирование процесса ХОГФ тонких пленок GaAs, GaN и AlGaN

8

- Основные методы получения материалов
 - / хлоргидридный ($\text{NH}_3 - \text{Ga} - \text{HCl} - \text{H}_2$)
 - / плазмоактивированный ($\text{N}_2 - \text{Ga}(\text{CH}_3)_3$)
 - / с использованием металлоорганических соединений
($t\text{-H}_2\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9) - \text{Ga}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 - \text{Ga}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}_2$)
- Процесс газофазного синтеза в системах с металлоорганическими соединениями наиболее изучен. Реакционные смеси:
 - / МО ХОГФ GaAs рассматривалось в реакционной системе $\text{AsH}_3 - \text{Ga}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}_2$
 - / МО ХОГФ GaN рассматривалось в реакционной системе $\text{NH}_3 - \text{Ga}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}_2$
 - / МО ХОГФ AlGaN рассматривалось в реакционной системе $\text{NH}_3 - \text{Ga}(\text{CH}_3)_3 - \text{Al}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}_2$

Параметры и схемы реакций

9

Реакционная система AsH ₃ – Ga(CH ₃) ₃ – H ₂			
Реакции в объёме			
	A	b	E _a
Ga(CH ₃) ₃ => Ga(CH ₃) ₂ + CH ₃	1.6E17	0	30057
Ga(CH ₃) ₂ => Ga(CH ₃) + CH ₃	2.5E15	0	17883
CH ₃ + H ₂ => CH ₄ + H	1.2E9	0	6300
AsH ₃ + CH ₃ = AsH ₂ + CH ₄	9.7E8	0	900
Ga(CH ₃) ₃ + H = Ga(CH ₃) ₂ + CH ₄	5.0E10	0	5051
Ga(CH ₃) ₂ + H => Ga(CH ₃) + CH ₄	5.0E10	0	5051
2H + M = H ₂ + M	1.0E13	0	0
2CH ₃ = C ₂ H ₆	2.0E10	0	0
CH ₃ + H + M => CH ₄ + M	2.4E19	-1	0
Ga(CH ₃) ₃ + CH ₃ => ADDUCT + CH ₄	2.0E8	0	5051
Ga(CH ₃) => Ga + CH ₃	1.0E16	0	39052
Реакции на поверхности			
H + As ^(S) => H_As ^(S)	4.95E9	0.5	0
H + Ga ^(S) => H_Ga ^(S)	4.95E9	0.5	0
CH ₃ + Ga ^(S) = CH ₃ _Ga ^(S)	1.27E9	0.5	0
CH ₃ + As ^(S) = CH ₃ _As ^(S)	1.27E9	0.5	0
Ga(CH ₃) + As ^(S) = Ga(CH ₃)_As ^(S)	5.37E8	0.5	0
Ga(CH ₃) ₂ + As ^(S) => Ga(CH ₃)_As ^(S) + CH ₃	4.95E8	0.5	0
AsH + Ga ^(S) = AsH ^(S)	5.68E8	0.5	0
AsH ₂ + Ga ^(S) => AsH ^(S) + H	5.68E8	0.5	0
AsH ₃ + Ga ^(S) => AsH ^(S) + H ₂	5.68E8	0.5	0
CH ₃ + H_As ^(S) => CH ₄ + As ^(S)	1.26E8	0.5	0
CH ₃ + H_Ga ^(S) => CH ₄ + Ga ^(S)	1.26E8	0.5	0
H + CH ₃ _As ^(S) => CH ₄ + As ^(S)	4.94E8	0.5	0
H + CH ₃ _Ga ^(S) => CH ₄ + Ga ^(S)	4.94E8	0.5	0
H_As ^(S) + CH ₃ _Ga ^(S) => CH ₄ + As ^(S) + Ga ^(S)	1.0E16	0	5051
H_Ga ^(S) + CH ₃ _As ^(S) => CH ₄ + As ^(S) + Ga ^(S)	1.0E16	0	5051
H_Ga ^(S) + H_As ^(S) => H ₂ + As ^(S) + Ga ^(S)	1.2E16	0	10102
CH ₃ _Ga ^(S) + CH ₃ _As ^(S) => C ₂ H ₆ + As ^(S) + Ga ^(S)	1.0E16	0	10102
Ga(CH ₃)_As ^(S) + AsH ^(S) => CH ₄ + Ga ^(S) + As ^(S) + GaAs ^(B)	5.0E17	0	14801
Ga(CH ₃)_As ^(S) + As ^(S) => CH ₃ + Ga ^(S) + As ^(S) + GaAs ^(B)	5.0E17	0	10103
2AsH ^(S) => As ₂ + H ₂ + 2Ga ^(S)	1.0E16	0	19681
CH ₃ + AsH ^(S) => As ^(S) + CH ₄	1.28E8	0.5	10103
2As ^(S) = As ₂ + 2Ga ^(S)	1.0E17	0	15155
Ga(CH ₃) ₃ + As ^(S) => Ga(CH ₃)_As ^(S) + 2CH ₃	4.62E8	0.5	0
Ga + As ^(S) = Ga ^(S)	5.9E8	0.5	0
Ga ^(S) + As ^(S) => As ^(S) + Ga ^(S) + GaAs ^(B)	1.1E9	0	505

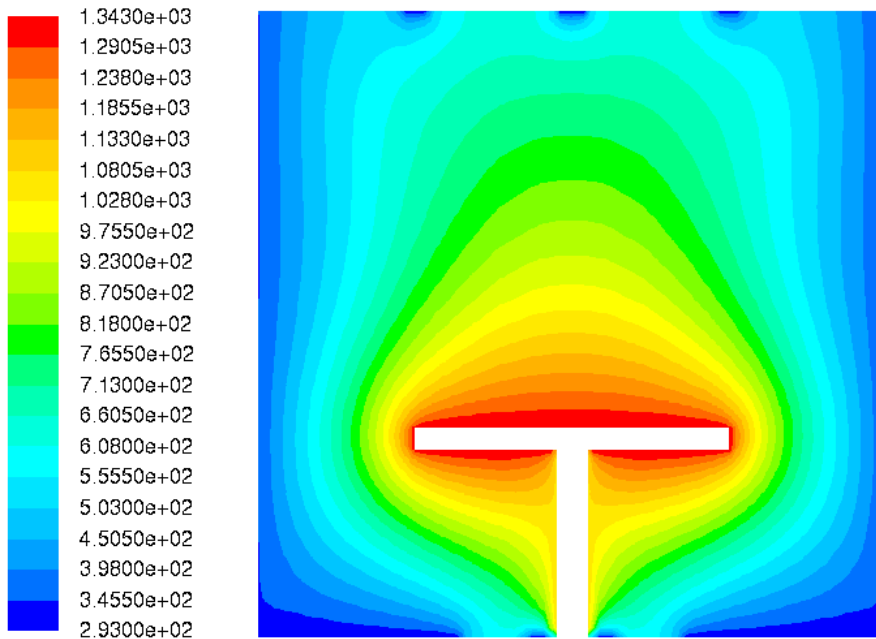
Параметры расчета

10

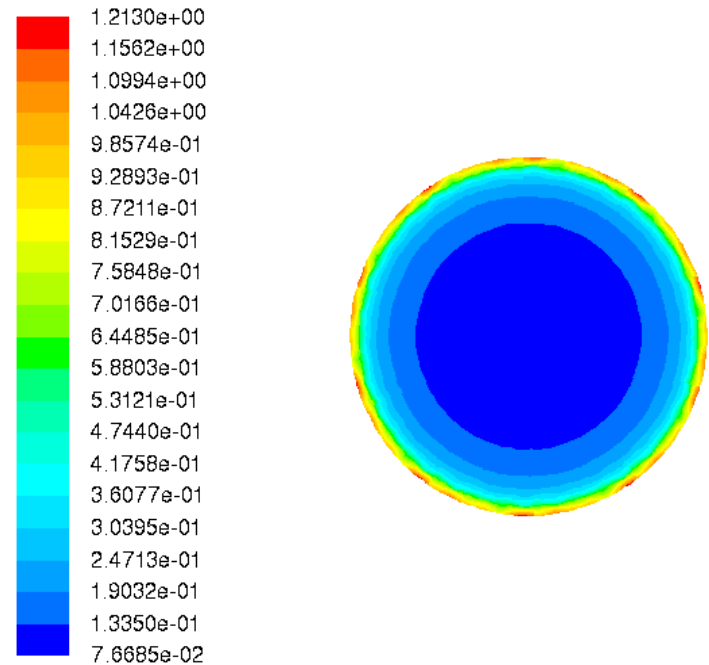
- Процессы осаждения осуществляются в вертикальном реакторе с вращающимся диском, на который происходит осаждение
- Геометрические размеры реактора (высота, диаметр, высота расположения диска), а также способ подачи газов в реактор (через отверстия (число, диаметр и способ расположения) выбираются пользователем
- Задаются температуры стенок реактора и диска, общее давление и поток газов через реактор, скорость вращения диска, концентрации реагентов
- В качестве результатов можно получать распределения по сечению реактора скорости газового потока, давления, температуры, концентраций как исходных веществ, так и продуктов реакций, а также распределение скорости пленки по площади диска, на котором происходит осаждение

Результаты

11



Contours of Static Temperature (k)

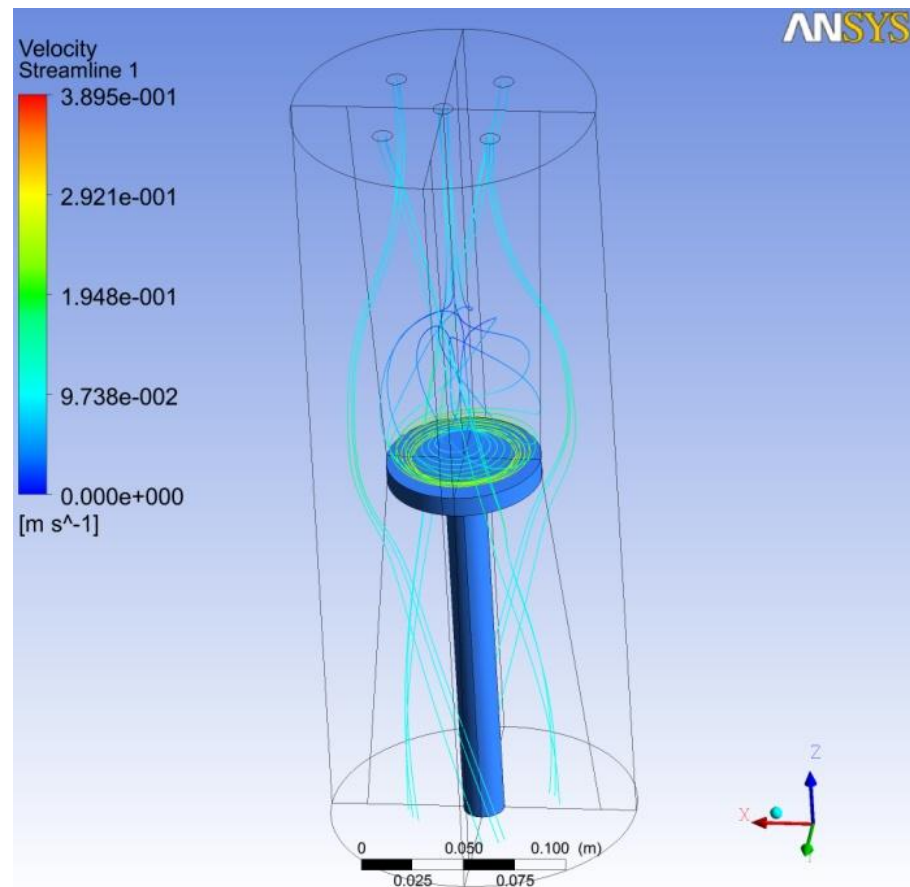
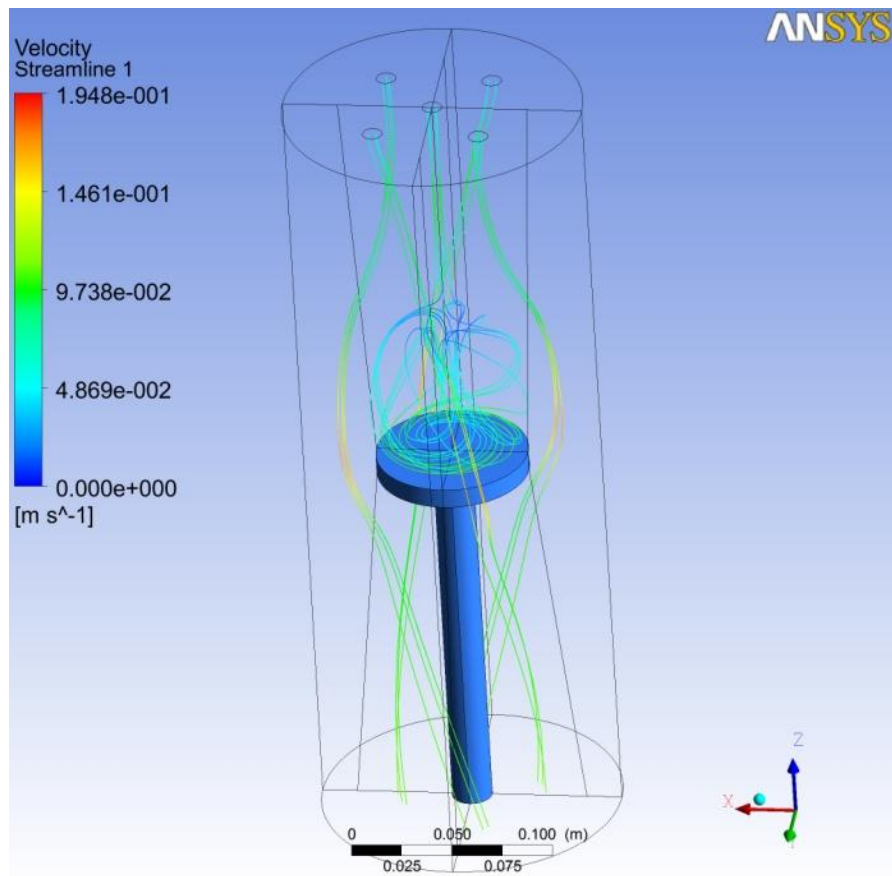


Contours of gan-deposition-rate_um-h

распределение температур по сечению реактора,
распределения скорости осаждения по подложке

Результаты

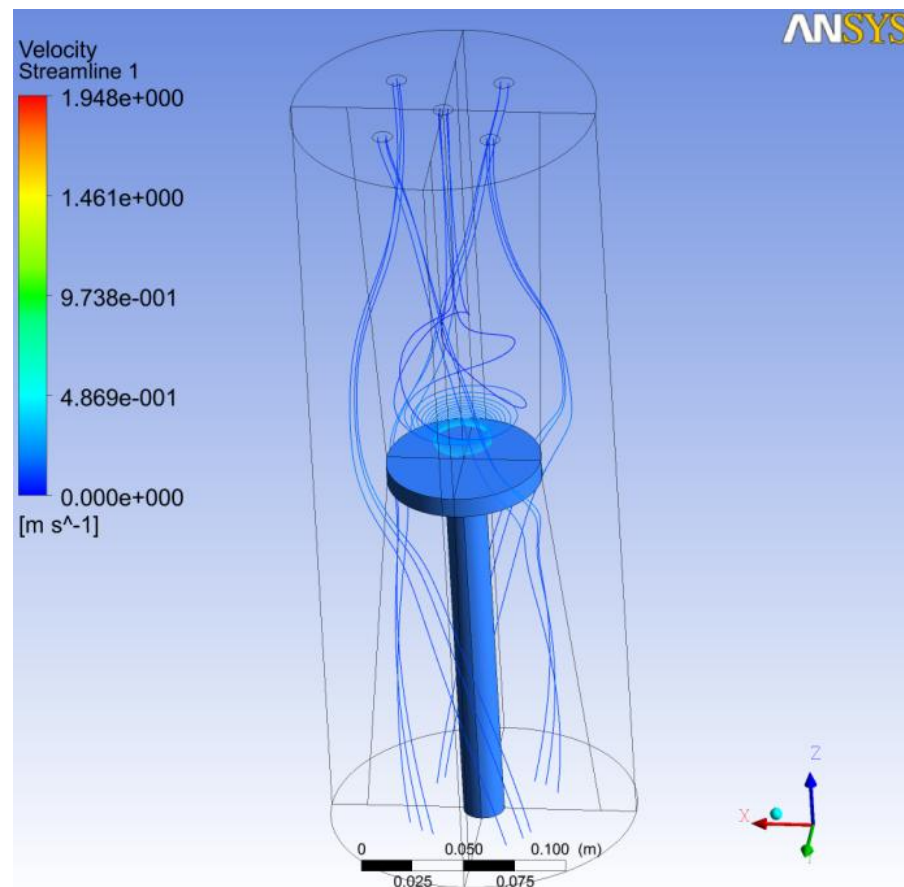
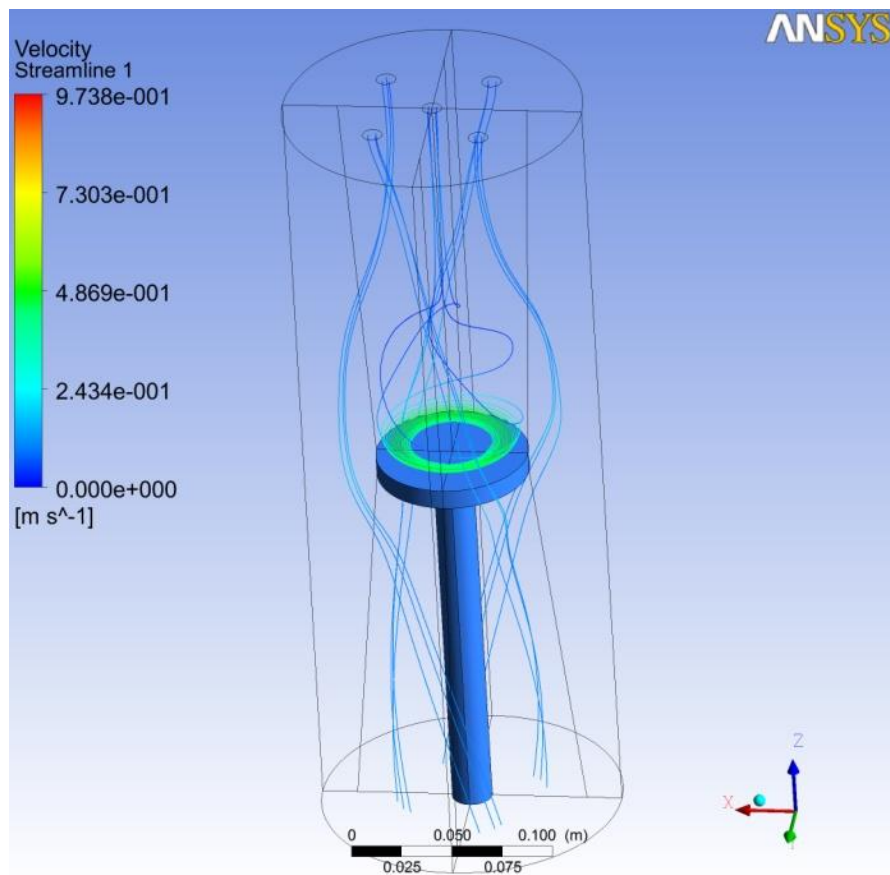
12



линии тока внутри реактора скорости вращения диска с
подложкой 50 и 100 об/мин

Результаты

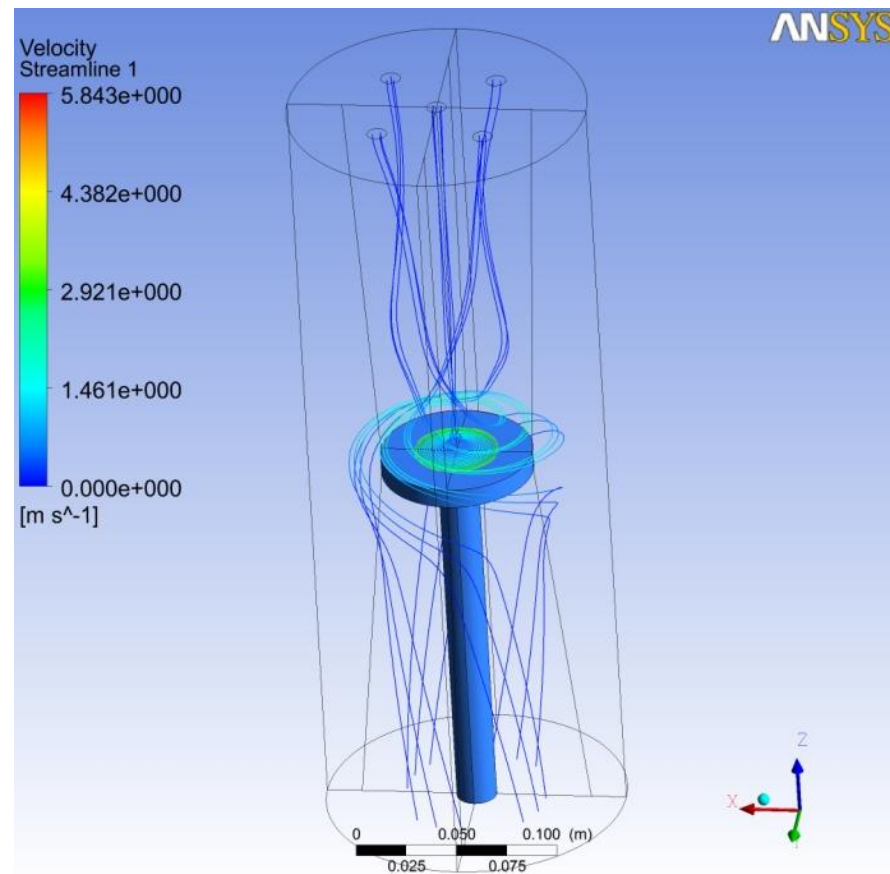
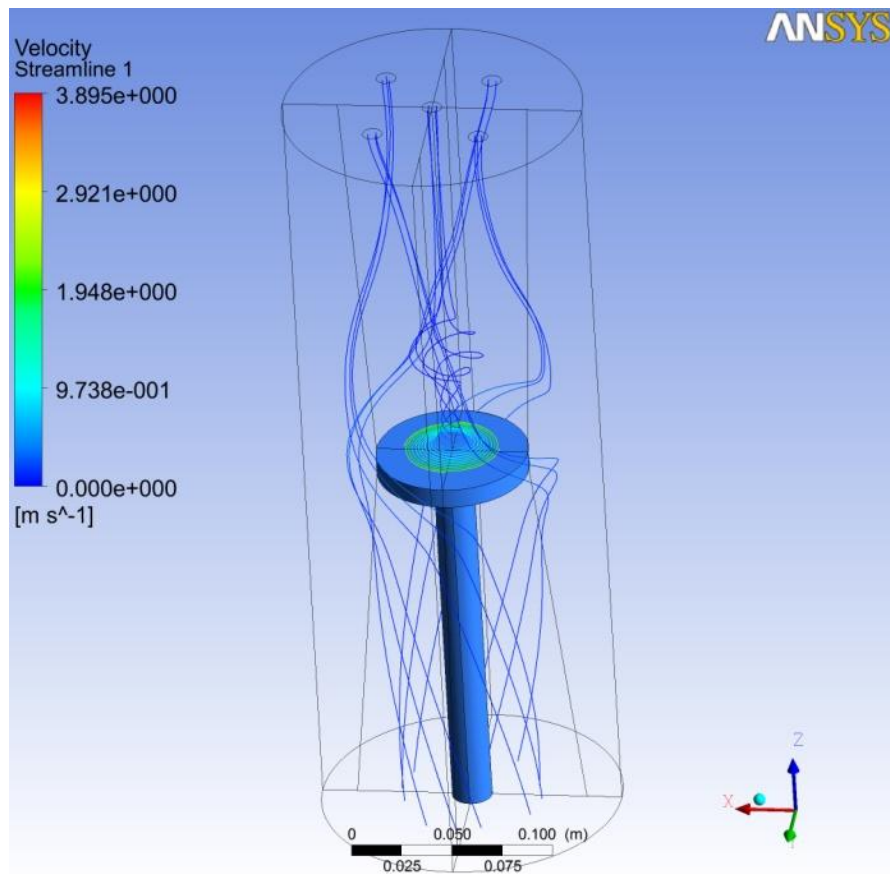
13



линии тока внутри реактора скорости вращения диска с
подложкой 250 и 500 об/мин

Результаты

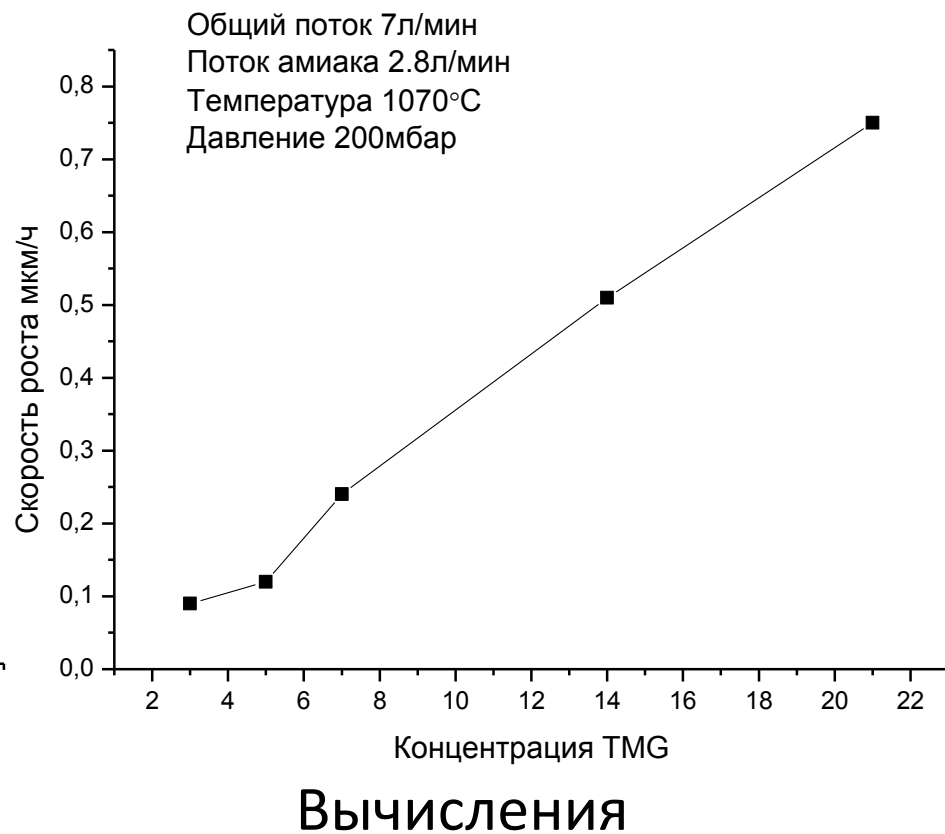
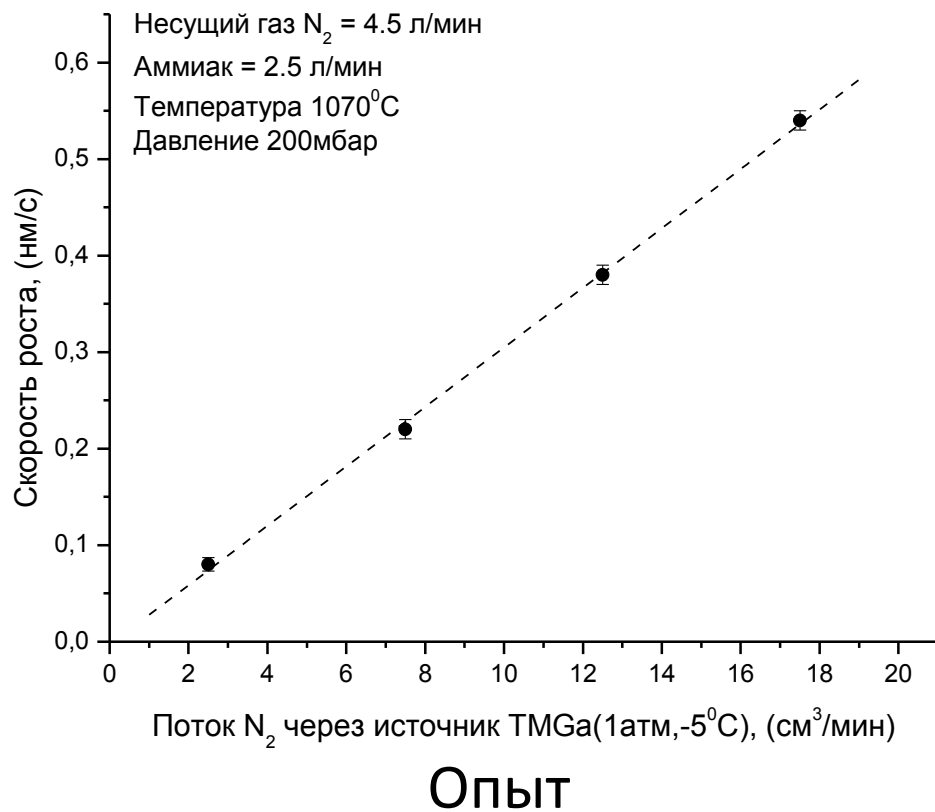
14



линии тока внутри реактора скорости вращения диска с
подложкой 1000 и 1500 об/мин

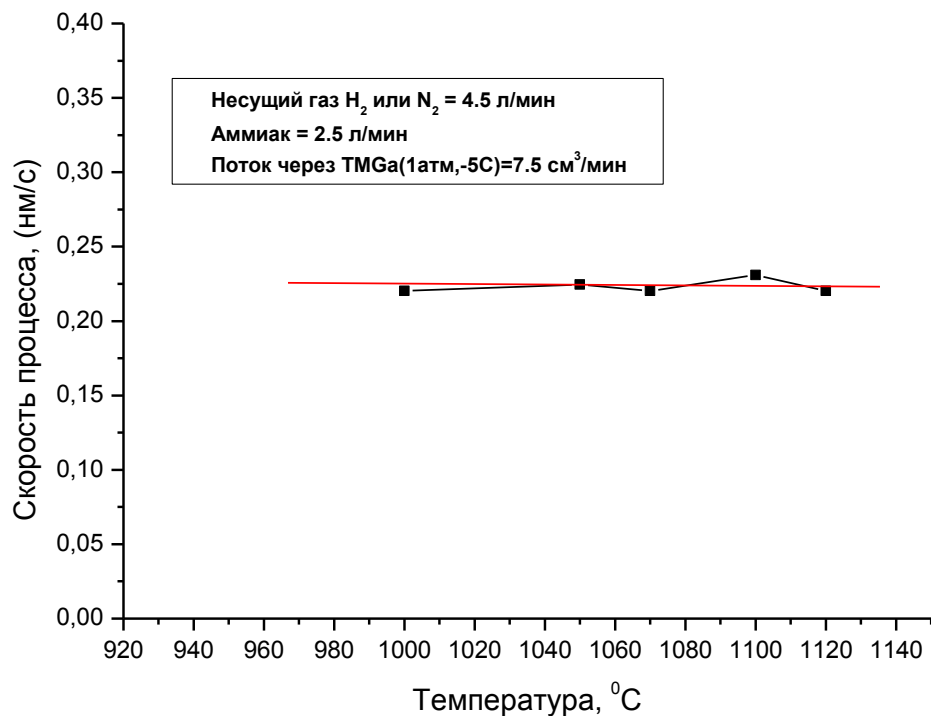
Сравнение с экспериментальными данными

15

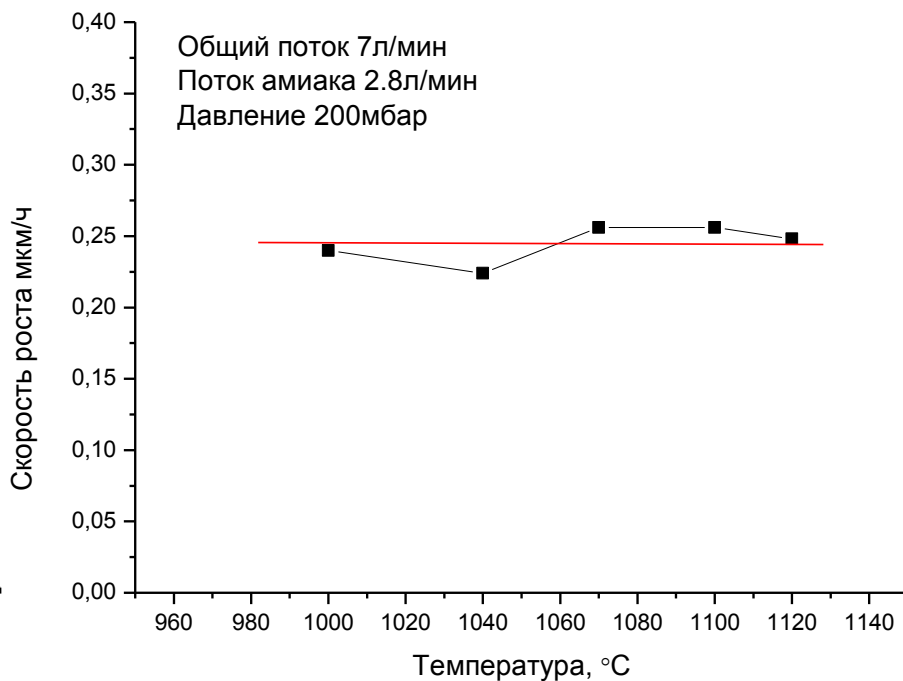


Сравнение с экспериментальными данными

16



Опыт



Вычисления

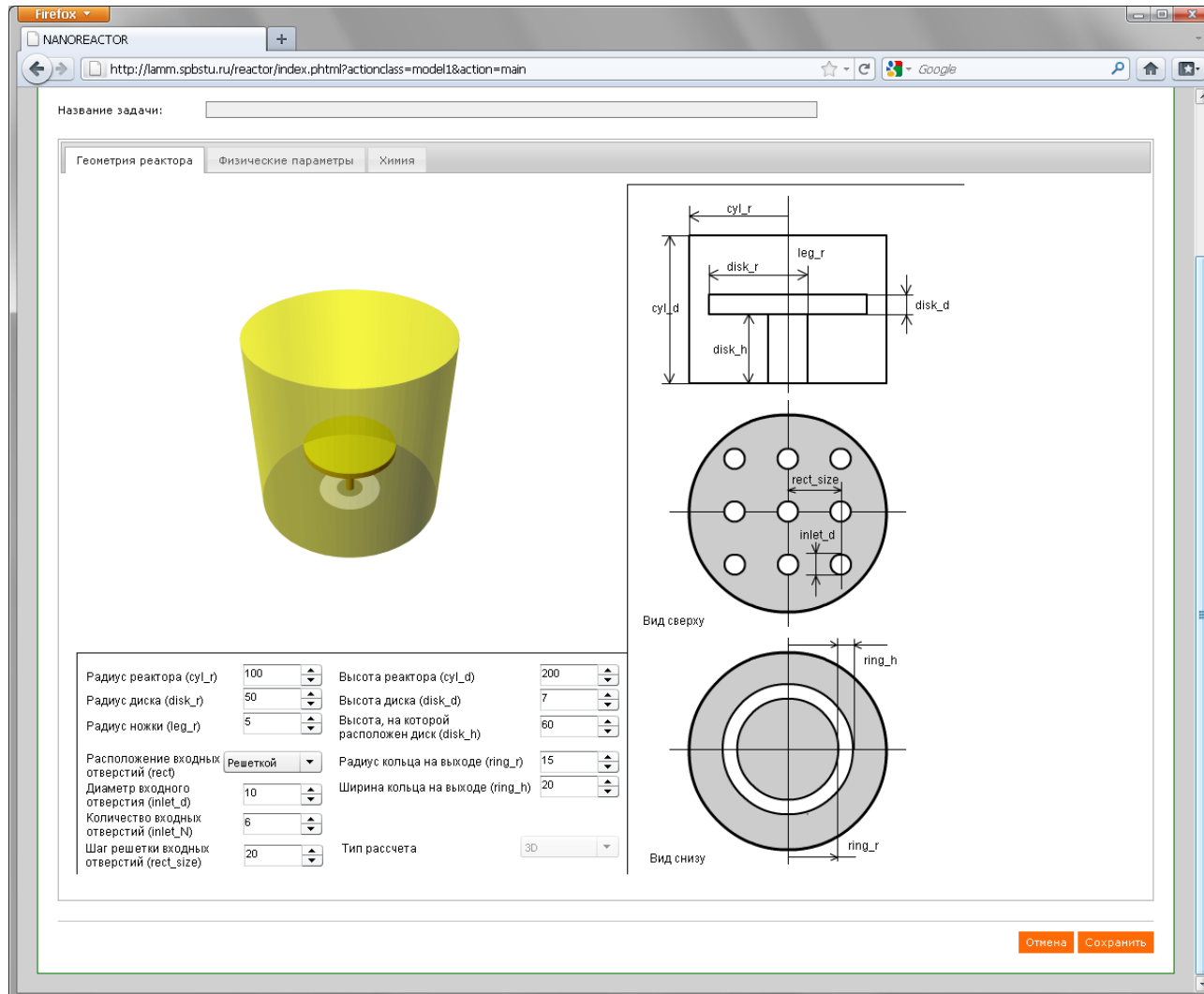
Программный комплекс

17

- Разработан многопользовательский многопроцессорный программный комплекс, предназначенный, в первую очередь, для проведения практических заданий для студентов
- Он-лайн интерактивный интерфейс управления задачами
 - / геометрии реактора
 - / физическими параметрами
 - / Химическими реакциями

Интерфейс управления параметрами задачи

18



Задание физических параметров

19

- Вводные данные, касающиеся физики протекающих в реакторе процессов:
 - / рабочее давление
 - / начальная температура
 - / скорость потока и т.д.
- Каждый из параметров контролируется WEB-приложением с целью недопущения выхода за разрешенные пределы значений. Пересчет вводимых пользователем данных для использования в комплексе ANSYS FLUENT осуществляется автоматически

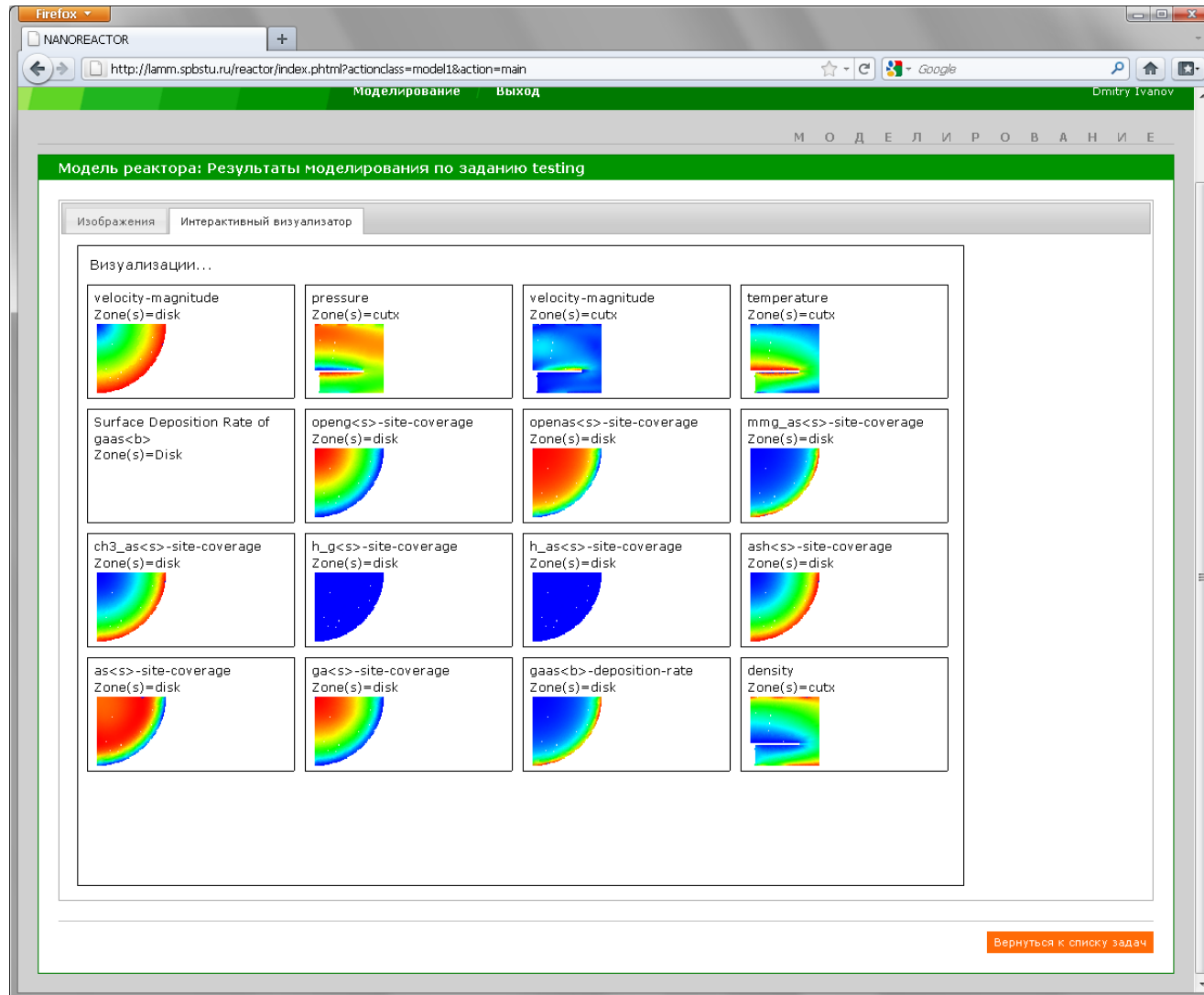
Раздел «Химия»

20

- Выбор химического набора, для которого следует производить моделирование процессов в реакторе
- Для каждого набора необходимо указать концентрации базовых компонентов. В качестве справочной информации также приведен список моделируемых реакций.
- Каждую новую задачу можно поименовать, либо воспользоваться автоматизированной системой формирования имени задачи. При решении группы задач с различными параметрами такой подход позволяет впоследствии легко найти результаты решения той или иной задачи

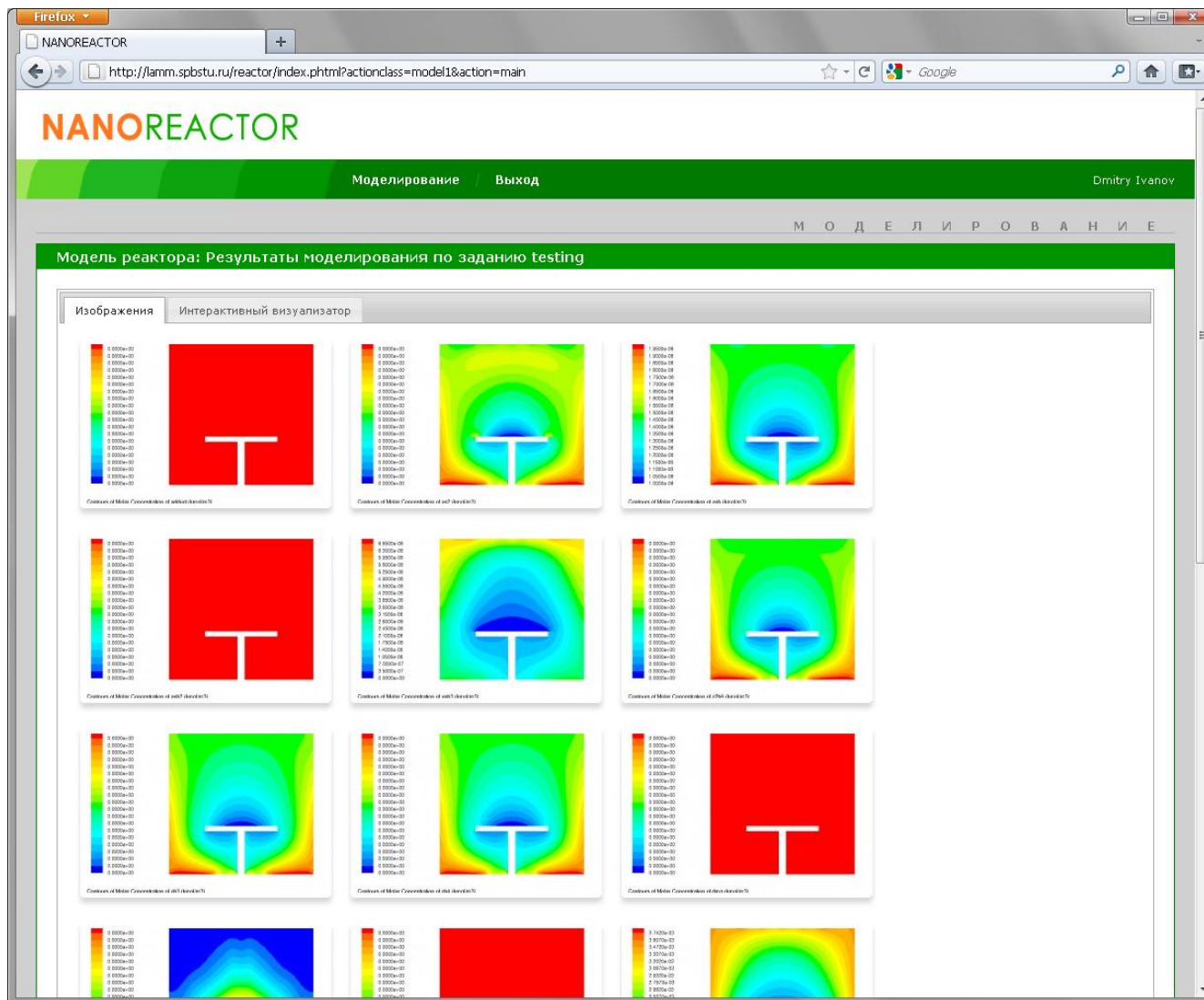
Визуализация результатов (интерактивный визуализатор)

21



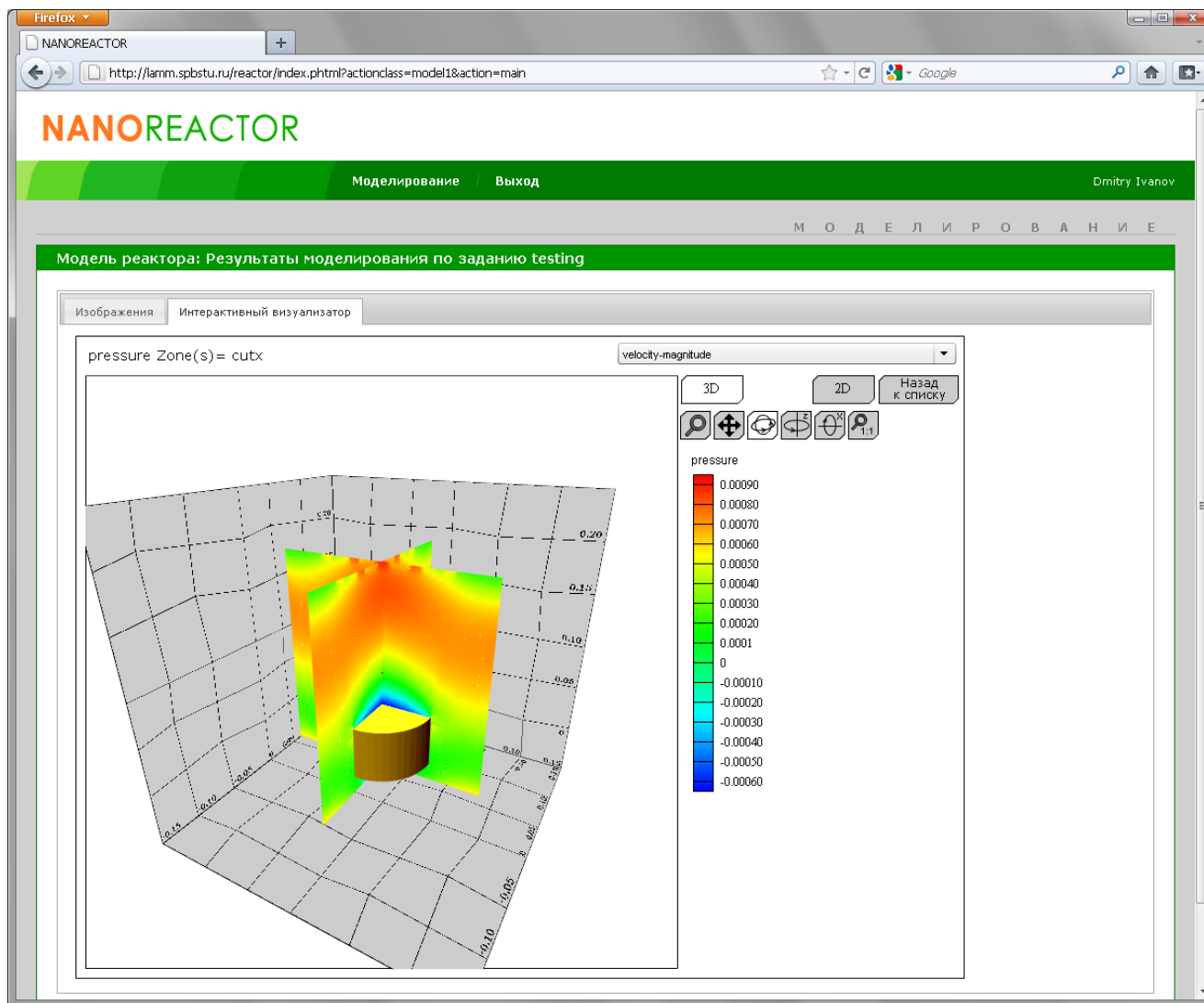
Растровые изображения результатов моделирования

22



Трёхмерная визуализация

23



Литература

24

- Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
- Hitchman, M.L. and Jensen, K.F. Chemical Vapor deposition: Principles and applications. Academic Press, London, 1993
- P.J. Robinson, K.A. Holbrook. Unimolecular Reactions. Wiley-Interscience, London. 1972.
- R. Arora, R. Pollard. J. Electrochem. 138, 1523. 1991
- Magnussen. B.F. On the Structure of Turbulence and a Generalized Eddy Dissipation Concept for Chemical Reaction in Turbulent Flow. Nineteenth AIAA Meeting, St. Louis, 1981.
- Gran I. R., Magnussen. B.F. A numerical study of a bluff-body stabilized diffusion flame. Part 2. Influence of combustion modeling and finite-rate chemistry. Combustion Science and Technology, 119:191, 1996.
-