

Модель управляемого роста и аналитическое решение уравнений Навье–Стокса для получения совершенных монокристаллов карбида кремния

В. И. Алтухов¹, А. В. Санкин¹, Д. В. Семенов²

¹ Северо-Кавказский федеральный университет

² Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (МГТУ)

E-mail: Zam-id@pfncfu.ru

Аннотация. Получены распределения температур и концентраций компонент смеси в ростовой камере. Определены радиальные профили скорости роста кристаллов на начальной и конечной стадиях роста. Оценка значений скорости роста кристалла согласуется с результатами численных расчетов других авторов и данных опытов. Получена система уравнений Навье–Стокса для диффузии компонент смеси газов и найдено приближенное аналитическое решение, описывающее стационарную стадию процесса роста совершенных монокристаллов SiC.

Ключевые слова: монокристаллы карбида кремния; управляемый рост монокристаллов; уравнения Навье–Стокса

I. ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа выполнена в связи с решением задач применения карбида кремния в силовой электронике и микро-наноэлектронике в соответствии с Государственной программой «Развития электроники и радиоэлектроники» до 2030 года. Карбид кремния и твердые растворы на его основе обладают уникальными свойствами: большой шириной запрещенной зоны (3.0 эВ для SiC и от 3.0 до 6.0 эВ для SiC-AlN), высокой химической стойкостью, тепловой устойчивостью (до 5000°С), высокими напряжениями электрического пробоя, механической прочностью, высокой теплопроводностью и другими важными электрическими и оптическими характеристиками. Монокристаллы карбида кремния являются незаменимыми материалами при изготовлении подложек диодов, светодиодов, буферных слоев, пленок и других элементов силовой электроники. Именно карбид кремния в ближайшей перспективе станет основным материалом силовой электроники нового поколения [1, 3, 4].

Однако синтез монокристаллов SiC обычно идет при высоких температурах (2500–2600°С) и поэтому нуждается в хорошо отлаженной системе автоматического регулирования – управления сложными технологическими процессами сублимации [3, 4, 5]. Проводится постоянный поиск более совершенной конструкции ростовой камеры, отрабатываются задачи моделирования сублимационных процессов тепло- и массопереноса в ячейке роста.

В работе найдена система уравнений Навье–Стокса, моделирующая процессы роста монокристаллов SiC. Для стационарного случая получены приближенные аналитические решения для распределения температуры и концентрации основных компонентов. Суть

приближения заключается в предположении стационарности режима роста кристалла на всем временном интервале процесса роста. Существенно, что аналитическое решение, в отличие от трудоемких численных расчетов позволяет проводить быструю оценку значений градиентов температур и концентраций компонент, скорости роста и других критических характеристик получения монокристаллов. Определены радиальные профили скорости роста на начальной и конечной стадиях выращивания. Полученные данные согласуются с результатами численных расчетов [1] и могут быть использованы при анализе сублимационных процессов получения других тугоплавких соединений и кристаллов (AlN, GaN и др.).

II. ПРОЦЕСС СУБЛИМАЦИИ

1. В качестве основных характеристик при описании процессов сублимации монокристаллов SiC, необходимо определить следующие данные:

- найти распределение полей температур $T(r, z)$ в цилиндрической ростовой камере, позволяющие оптимизировать условия роста кристаллов и снизить плотность дефектов и деформаций в них;
- определить влияние конвекции газовой смеси на распределение концентраций ее основных компонентов и, как следствие, на форму роста и форму фронта роста слитков SiC;
- выявить параметры системы управления процессом сублимации, позволяющих контролировать распределения полей температур, уровень графитизации и спекания исходной засыпки в ходе технологического цикла.

Конвекция газовой смеси реализуется в цилиндрической полости радиуса R наполненной инертным газом (аргоном) под давлением P . Расстояние от поверхности засыпанного порошка из SiC до затравки равно H (рис. 1).

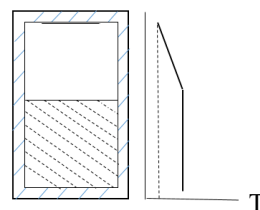


Рис. 1. Ростовая камера и начальное распределение градиента температуры в ней

Графитовый стакан помещается в печь высокотемпературного индукционного нагрева. Засыпка находится в области более высокой температуры T_0 , чем температура крышки с затравкой T_1 . Градиент температуры $\delta T/H = (T_0 - T_1)/H$ определяет условия сублимации засыпки с последующим конвекционным переносом реагентов к затравке и их осаждению на ней. Градиент температуры направлен вниз (против оси z). Газ в реакторе прозрачен и роль теплового излучения от графитовых стенок можно не рассматривать. Распределение температуры определяется механизмом теплопроводности и конвекции, а массоперенос реализуется за счет диффузии и конвекции. При относительно малых градиентах температуры δT , концентрации компонентов δC и давления δP ($T = T_0 + \delta T$, $C = C_0 + \delta C$, $P = P_0 + \delta P$) динамика газовой смеси в ростовой полости подобна свободной конвекции жидкости (см. подробнее [3, 4]). Динамику диффузии этой смеси газов можно описать системой уравнений теплопроводности Навье–Стокса и уравнений переноса каждого из компонентов газовой смеси ($C_i = C$, $D_i = D$, $\beta_i = \beta$, $i = 1, 2, 3$ – Si; Si₂C, SiC₂). Для ΔT , ΔC и ΔV получаем:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \bar{V}\nabla T = \chi\Delta T + \frac{\nu}{2C_p} \left(v'_{ik} + v'_{ki} \right)^2, \quad (i \neq k), \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \bar{V}\nabla C = D \left(\Delta C + \frac{k_T}{T} \delta T + \frac{k_P}{P} \delta P \right), \quad (2)$$

$$\frac{\partial \bar{V}}{\partial t} + \bar{V}\nabla \bar{V} = \nu\Delta \bar{V} - \nabla \frac{\delta P}{\rho} - \bar{g}(\beta_T \delta T + \beta_C \delta C). \quad (3)$$

Здесь $\nu = \eta/\rho$ – коэффициент кинетической вязкости, ρ – плотность, $\bar{V}(v_r, v_z)$ – скорость течения газа (пара), T – температура, $C = C_i$ – малая концентрация i -го компонента ($i = 1, 2, 3$), χ – коэффициент теплопроводности, $D = D_i$ – коэффициент диффузии, \bar{g} – ускорения свободного падения, Dk_T и Dk_P – коэффициенты термодиффузии и бародиффузии, β_T и β_C – коэффициенты температурного и концентрационного расширения соответственно, k_T и k_P – термодиффузионное и бародиффузионное отношения. Операторы ∇ , $(\bar{V}\nabla)\bar{V}$ и $v'_{ik} + v'_{ki}$ имеют вид:

$$\nabla u = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial z} = \text{grad}u,$$

$$v'_{ik} + v'_{ki} \equiv \frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i}, \quad i(k) = 1, 2, 3; \quad (4)$$

$$(\bar{V}\nabla)\bar{V} = \bar{V} \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \equiv \bar{V} \text{div} \bar{V}, \quad (5)$$

$\Delta = \nabla \cdot \nabla$ – оператор Лапласа.

При физическом требовании конечности скорости v и граничном условии $v(R) = 0$ получаем решение уравнения скорости течения смеси газов в ростовой камере в виде [2]:

$$v = v_z(r) = \frac{\langle \delta P \rangle R^2}{4\eta l} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \equiv 2\langle v \rangle \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right],$$

$$2\langle v \rangle = \frac{\langle \delta P \rangle R^2}{4\eta l},$$

$$\langle \delta P \rangle \equiv \delta P + \rho_l \cdot (G_T \delta T + G_C \delta C). \quad (6)$$

Согласно (14), в приближении скорость течения компонент распределена по сечению трубы по параболическому закону и зависит как от перепада давления δP , так и от наличия градиентов (постоянных в данном случае) δT и δC , определяющих обычно характерное течение в трубе в виде свободной конвекции компонентов газовой смеси ($C = C_i$, $i = 1, 2, 3$) [3 с. 81].

2. Условия течения газовой смеси одинаковы во всех сечениях трубы и распределение температуры получаем в виде $T = -Bz + f(r)$. При этом на начальной (пуазейлевской) стадии сублимации, когда числа Рейнольдса $R = \rho n l / \eta$ и Прандтля $P = \nu / \chi$ малы и полагая, что скорость натекания потока при некотором $r = \langle r \rangle$ равна $v_z = v = \langle v \rangle$ согласно получаем:

$$\frac{dT}{dz} = \left[\frac{P}{2C_p} \cdot \frac{16\nu^2 \langle r \rangle^2}{R^4} - \frac{\nu B}{\chi} \right] z - \frac{a}{\chi},$$

$$T = \left[\frac{P}{2C_p} \cdot \frac{16\nu^2 \langle r \rangle^2}{R^4} - \frac{\nu B}{\chi} \right] \cdot \frac{z^2}{2} - \frac{a}{\chi} z + b.$$

Поскольку $T(z=0) = T_0$, то $b = T_0$ и $T - T_0 = \delta T = -z(A - \alpha z)$, где

$$\begin{cases} A = \frac{a}{\chi} > 0, & \left(-B \rightarrow -\frac{a}{\chi} \Rightarrow -A \right); \\ \alpha = \frac{P}{2C_p} \cdot \frac{8\nu^2 \langle r \rangle^2}{R^4} - \frac{\nu B}{2\chi} > 0. \end{cases} \quad (7)$$

Полученные кривые изотермического распределения температуры представлены на рис. 2.

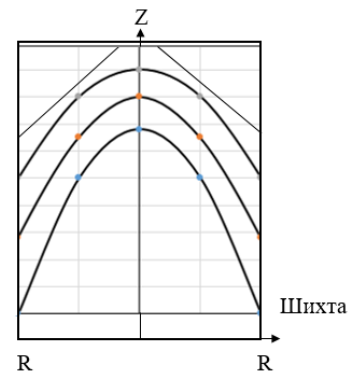


Рис. 2. Распределение температуры по радиусу реактора. Изотермы

3. С учетом полученного решения, опуская поправки по z^2 , теперь распределение температуры $T(z, r)$ можно искать в виде $T(z, r) = T(z) + f(r) \approx T_0 - Az + f(r)$, где $T_0 - Az$ – температура на оси и на стенке трубы (тигля), r – радиус (вектор) в цилиндрической системе координат. Малыми изменениями $T(z, r)$, за счет трения

компонент смеси, (вязкость ν) можно пренебречь и тогда согласно (1) для функции $f(r)$ получаем:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left(r \frac{df}{dr} \right) = \frac{\nu(r)}{\chi} \cdot \frac{d}{dz} T(z) = -\frac{2\langle \nu \rangle A}{\chi} \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]. \quad (8)$$

Решение (19), не имеющее особенностей при $r=0$ и удовлетворяющее условию $f(r=R)=0$, получаем в виде:

$$f(r) = \frac{\langle \nu \rangle AR^2}{2\chi} \cdot \left[\frac{3}{4} - \left(\frac{r}{R} \right)^2 + \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{r}{R} \right)^4 \right]. \quad (9)$$

III. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТ СМЕСИ В КАМЕРЕ

$C = C_i$ ($i=1,2,3 \rightarrow Si; Si_2C; SiC_2$). При получении кристаллов карбида кремния в ходе стационарного режима установившейся конвекции распределение компонент смеси $C(r)$ определяется уравнением (2) в виде:

$$\bar{v} \nabla C = D \left(\Delta C + \frac{k_T}{T} \delta T + \frac{k_P}{P} \delta P \right). \quad (10)$$

При этом согласно (10), опуская поправки по z^2 для $\varphi(r)$ получаем уравнение:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} r \left(\frac{d\varphi}{dr} \right) = \frac{2\langle \nu \rangle}{D} \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \cdot \frac{d}{dz} (A_0 z), \quad (11)$$

решение которого, не имеющее особенностей при $r=0$ и при условии $\varphi(r=R)=0$, имеет вид:

$$\varphi(r) = \frac{\langle \nu \rangle A_0 R^2}{2D} \cdot \left[\frac{3}{4} - \left(\frac{r}{R} \right)^2 + \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{r}{R} \right)^4 \right], \quad (A_0 > 0). \quad (12)$$

Таким образом:

$$C_i(z,r) = E \cdot z + \Psi_i(r) \quad (13)$$

При $i=3$ градиент концентрации SiC_2 на начальной стадии осаждения карбида кремния направлен снизу вверх (при $t=0, A_0 > 0$), что согласуется с численными расчетами [1]. На конечной стадии роста монокристалла при $t=t_k$ скорость течения смеси компонент уменьшается, и градиент концентрации меняет знак – направлен сверху вниз при $A_0 < 0$.

IV. ОЦЕНКА ЗНАЧЕНИЙ СКОРОСТИ РОСТА МОНОКРИСТАЛЛА SiC

Согласно (12) при $A < 0$ скорость роста V_p монокристаллов SiC определяется на стадии, когда лимитирующим процессом роста является массоперенос углеродсодержащих компонент. При этом по закону Фика (2)

$$V_p = Ms \left(\frac{J_c}{Pc} \right), \quad J_c = \sum_i \psi_i \frac{dC_i}{dz}, \quad C_i = (Si, Si_2C, SiC_2), \quad (i=1,2,3) \quad (14)$$

где $Ms = Ms_i$ – молярная масса карбида кремния, Pc – плотность монокристаллического SiC. Суммарный поток

газовых компонентов J_c , содержащих газы i : SiC_2, Si_2C, SiC , учтем, что бинарные коэффициенты i -го компонента в аргоне $\Psi_i(Ar)$ таковы, что $P(Ar) \gg P(Si); P(Si_2C) P(SiC_2); P(Si)$. Оценка градиента концентрации i -го компонента дает $dc/dz = E = 3 \cdot 10^{-7}$ (моль/см³) и коэффициент диффузии $\Psi_1 = (3/4) \cdot 10^5$ (мм/час) [2]. Поскольку для Si имеем $Ms = 40$ (г/моль), $Ps = 3$ (г/см³) и $J_c = \Psi_1 \cdot \Delta C_1 = (9/4) \cdot 10^{-2}$ (мм/час) · (моль/см³), то для $V_p = (Ms/Ps) J_c$ находим $V_p = 0.3$ (мм/час).

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана аналитическая модель процессов роста совершенных монокристаллов карбида кремния. Найдены приближенные аналитические выражения для распределения температур (7) и концентраций компонент (10, 11) газовой смеси в ячейке роста. Соответствующие решения уравнений Навье–Стокса в отличие от трудоемких численных расчетов позволили оценить градиенты температуры компонент газовой смеси, скорости роста и других критических характеристик процессов получения монокристаллов SiC на конечной и начальной стадии роста. Получена оценка численного значения скорости роста (V_r) порядка 0,3 мм/час, что согласуется с экспериментом.

Моделирование тепловых процессов проводилось для различных условий выращивания кристаллов SiC: давление аргона $P_{Ar} = 10^{-3} \div 1$ атм, температура роста $T = 2400 \div 2700$ К, осевой градиент температуры $gradT = 20 \div 30$ К/см. Проведенные расчеты показали, что для указанных условий роста и конфигурации реактора, используемого в реальной установке, влияние конвекции на теплообмен незначительно. Заметным это влияние становится при $P_{Ar} \geq 1.5$ атм. Изменение распределения температуры в процессе роста приводит к нелинейной зависимости осевого распределения температуры с параболической аппроксимацией. Высокая теплопроводность монокристаллического карбида кремния обуславливает незначительное отличие температуры фронта роста кристалла от температуры графитовых стенок реактора.

Таким образом, полученные значения скорости роста монокристаллов SiC соответствуют ее экспериментальным значениям и результату, полученному в численных расчетах по модели Кириллова [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Кириллов Б.А., Бакин А.С., Солнышкин С.Н., Таиров Ю.М. Моделирование тепло- и массопереноса в процессе роста монокристаллов карбида кремния. Физика и техника полупроводников, 1997, том 31, № 7. С.794-799.
- [2] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая Физика в 10т. Гидродинамика. Т. 6, Гл. 5,6. 736 с. М.: Физматлит, 2001-2005.
- [3] В.И. Алтухов, А.В. Санкин, Р.Х. Дадашев, А.С. Сигов, Н.И. Каргин, Г.Д. Кардашова. Технологии получения широкозонных материалов, гетероструктур, диодов на основе карбида кремния и расчет их характеристик. Грозный: Издательство Академии наук Чеченской Республики, 2019. 104 с.
- [4] Алтухов В.И., Санкин А.В. Модели и расчеты особенностей свойств материалов, их структур, элементов силовой электроники» (От SiC, SiC-AlN, GaN и до алмаза): Монография. Гл.1. Пятигорск: Изд-во «РИА-КМВ». 2021. 654 с.
- [5] Патент РФ на полезную модель №173041 / Санкин А.В., Алтухов В.И., Казаров Б.А., Касьяненко И.С., Осмоловский Л.М. Устройство для получения совершенных монокристаллов карбида кремния с дополнительными регулирующими контурами индукционного нагрева.