

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Навчально-науковий фізико-технічний інститут

Кафедра прикладної фізики

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

_____ Геннадій МОНАСТИРСЬКИЙ

«19» червня 2024 р.

Дипломна робота

на здобуття ступеня бакалавра

зі спеціальності: 105 Прикладна фізика та наноматеріали

на тему: Моделювання процесів росту тонких плівок кремнію з дихлорсилану методом хімічного осадження з газової фази (ХОГФ) за низького тиску

Виконав:

студент IV курсу, групи ФФ-01

Кондрахін Михайло Вячеславович _____

Керівники:

доцент кафедри ПФ, к.ф.-м.н.,

Гільчук Андрій Володимирович _____

Рецензент:

доктор фіз.-мат. наук

Насека Юрій Миколайович _____

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авторів
без відповідних посилань.

Студент: Кондрахін М. В. _____

Київ 2024

ЗАВДАННЯ

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Навчально-науковий фізико-технічний інститут

Кафедра прикладної фізики

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність – 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

Освітньо-професійна програма «Прикладна фізика»

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

_____ Геннадій МОНАСТИРСЬКИЙ

«___» _____ 2024 р.

ЗАВДАННЯ

на дипломний проєкт студенту

Кондрахін Михайло Вячеславович

1. Тема проєкту: «Моделювання процесів росту тонких плівок кремнію з дихлорсилану методом хімічного осадження з газової фази (ХОГФ) за низького тиску», керівник проєкту Гільчук Андрій Володимирович, доцент кафедри ПФ, к.ф-м.н., затверджені наказом по університету від «03» червня 2022 р. № 861-с.

2. Термін подання студентом проєкту: *13.06.2024*

3. Вихідні дані до проєкту: Моделювання процесу росту тонких плівок кремнію відбувалася в програмі Ansys Fluent 2024, а модель об'єкта була взята з [10]. Графіки в розділі 3 були побудовані в Python.

4. Зміст дипломної роботи:

- Розглянути модель вирощування тонких плівок кремнію за Куном;
- Визначити, як можна вдосконалити дану модель для більш точного контролю росту плівки

- Імплементувати моделі розрахунку термофізичних параметрів газів, що беруть участь у реакціях росту плівки кремнію.
- Змодельовати результати у Ansys Fluent 2024.

5. Перелік графічного матеріалу (із зазначенням обов'язкових креслеників, плакатів, презентацій тощо)

6. Дата видачі завдання *15.04.2024*

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломного проєкту	Термін виконання етапів проєкту	Примітка
1	Огляд літератури з теми досліджень	01.01.2024 – 15.04.2024	Виконано
2	Вибір програмного пакету для моделювання	15.04.2024 – 29.04.2024	Виконано
3	Ознайомлення з Ansys Student	29.04.2024 – 06.05.2024	Виконано
4	Побудова геометрії та моделі ХОГФ	06.05.2024 – 13.05.2024	Виконано
5	Моделювання процесу та аналіз результатів	13.05.2024 – 01.06.2024	Виконано
6	Подання роботи на захист	01.06.2024 – 13.06.2024	Виконано

Студент

Михайло КОНДРАХІН

Керівник

Андрій ГІЛЬЧУК

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка дипломної роботи за обсягом становить 34 сторінки тексту, містить 20 ілюстрацій, 3 таблиці та 1 додаток. Для дослідження було використано 11 бібліографічних найменування.

Метою роботи є проведення огляду хімічного осадження з газової фази кремнію за Куном, пошуку можливих удосконалень даної моделі та імплементування результатів у Ansys Student, зокрема термодифузії.

Використання більш точних методів росту плівок кремнію необхідно для поліпшення характеристик транзисторів, що вимагають високої точності в розмірах та однорідності матеріалу. Також, дозволить робити більш ефективні сонячні панелі, і зокрема сприятиме розвитку новітніх технологій, таких як квантові комп'ютери та фотоніка, де кремнієві плівки відіграють ключову роль у створенні ефективних квантових бітів та інтегрованих фотонних вузлів.

Результати дослідження в Ansys Fluent показали, що термодифузія має значний вплив на швидкість росту плівки, а отже її врахування є важливим при моделюванні процесу росту плівок кремнію.

Ключові слова: *Кремній, Хімічне осадження з газової фази, Дихлорсилан*

SUMMARY

The diploma work explanatory message includes 34 pages of the text, 20 illustrations, 3 tables and 1 supplement. At the problem modern state analysis, overall 11 references were used.

The purpose of this work is to conduct a review of Coon's chemical vapor deposition of silicon, search for possible improvements of this model and implement the results in Ansys Student.

The use of more precise methods of growing silicon films is necessary to improve the characteristics of transistors, which require high precision in dimensions and homogeneity of the material. It will also allow for more efficient solar panels, and in particular will contribute to the development of new technologies such as quantum computers and photonics, where silicon films play a key role in creating efficient quantum bits and integrated photonic nodes.

The results of the study in Ansys Fluent showed that thermal diffusion has a significant effect on the growth rate of the film, and therefore its consideration is important when modeling the growth process of silicon films.

Keywords: *Silicon, Chemical vapor deposition, Dichlorosilane.*

ЗМІСТ

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ	7
ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	9
1.1 ВИБІРКОВЕ ЕПІТАКСІАЛЬНЕ ЗРОСТАННЯ (ВЕЗ)	9
1.2 ДИХЛОРСИЛАН	10
1.3 ХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ З ГАЗОВОЇ ФАЗИ (ХОГФ).....	11
1.3.1 Схема роботи	11
1.3.2 Переваги	12
1.3.3 Недоліки	13
1.4 ХОГФ ДИХЛОРСИЛАНУ ЗА НИЗЬКОГО ТИСКУ.....	14
1.4.1 Основні етапи вирощування на Si(111) 7×7	14
1.4.2 Епітаксіальна модель росту	15
1.4.3 Залежність швидкості росту від температури та тиску.....	19
1.4.4 Стаціонарні покриття воднем та хлором	21
1.4.5 Порівняння з даними Реголіні	22
РОЗДІЛ 2. КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХОГФ	25
2.1 ПРОГРАМНИЙ ПАКЕТ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ.....	25
2.2 ГЕОМЕТРІЯ ОБ'ЄКТУ	26
2.3 ОБРАХУНОК ТЕРМОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.....	27
2.4 ЗАДАНІ ПАРАМЕТРИ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ	28
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ.....	30
3.1 КОНТУРИ ПАРАМЕТРІВ У МОДЕЛІ ХОГФ.....	30
3.2 АНАЛІЗ РІВНОМІРНОСТІ РОСТУ ПЛІВКИ.....	32
3.2.1 Внесок термодифузії	32
3.2.2 Додавання обертання	33
3.2.3 Імплементування рівномірної температури	34
3.2.4 Порівняння результатів	35
ВИСНОВКИ	37
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	38
ДОДАТОК А.....	39

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

Скорочення:

ХОГФ – хімічне осадження з газової фази;

ВЕЗ - вибіркоче епітаксіальне зростання;

ЕБР – епітаксіальне бокове розширення;

ДХС – дихлорсилан (SiH_2Cl_2);

ФОГФ – фізичне осадження з газової фази.

Позначення величин:

T – температура, К

P – тиск, Па (торр)

θ – покриття поверхні, атом/ cm^2

ρ – густина газу, kg/m^3

\vec{u} – вектор швидкості, м/с

$\vec{\eta}$ – вектор в'язкості, $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$

\vec{g} – вектор прискорення вільного падіння, m^2/s

c_p – питома теплоємність за сталого тиску, $\text{Дж}/(\text{kg}\cdot\text{K})$

λ – теплопровідність, $\text{Вт}/(\text{m}\cdot\text{K})$

Y_i – об'ємна концентрація i -го газу, m^{-3}

\vec{J}_i – потік дифузії i -го газу, атом/ $(\text{m}^2\cdot\text{s})$

D_{AB} – коефіцієнт дифузії, m^2/s

$\alpha_{t,i}$ – коефіцієнт термодифузії i -го газу

M – молекулярна вага, $\text{kg}/\text{mоль}$

Ω_η – інтеграл зіткнення молекул для в'язкості

Ω_D – інтеграл зіткнення молекул для дифузії

X_i – частка молі у i -го газу

ВСТУП

Епітаксіальне вирощування кремнію є важливим етапом виготовлення інтегральних схем. Оскільки розміри пристрою продовжують зменшуватися, знання кінетики епітаксіального росту стає все більш важливим. Однією з цілей хімії обробки напівпровідників є досягнення контрольованого зростання атомарного шару за допомогою кінетики етапів адсорбції, реакції та десорбції, які відбуваються під час хімічного осадження з газової фази (ХОГФ).

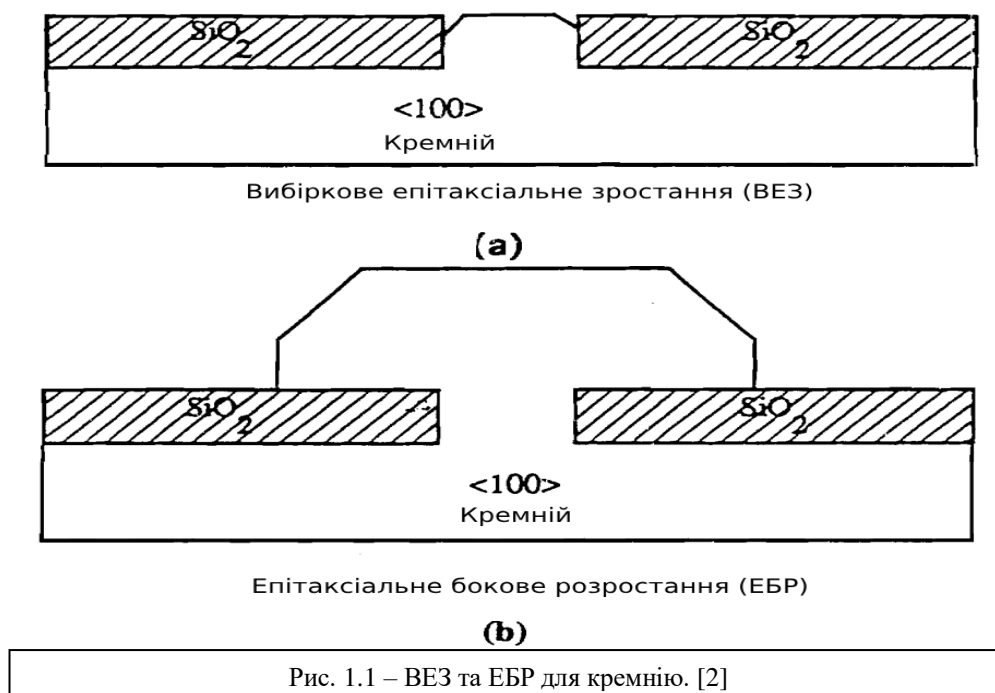
Кінетика епітаксіального росту кремнію в ХОГФ продиктована газовою фазою і кінетикою поверхні. Прекурсор кремнію повинен бути в газовій фазі та зіткнутися з кремнієвою підкладкою. Типовими прекурсорами для епітаксійного росту кремнію є силан (SiH_4), тетрахлорид кремнію (SiCl_4), трихлорсилан (SiHCl_3) і дихлорсилан (SiH_2Cl_2). [1]

ХОГФ є ключовим процесом для виробництва високоякісних тонких плівок. Прагнення до високої продуктивності за низької вартості вимагає розробки систем моделювання, здатних точно передбачити темпи зростання за різноманітних умов процесу. [9]

РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 ВИБІРКОВЕ ЕПІТАКСІАЛЬНЕ ЗРОСТАННЯ (ВЕЗ)

ВЕЗ формується шляхом відкриття областей, вільних від оксиду, на окисненій кремнієвій підкладці, яка зазвичай має орієнтацію $\langle 100 \rangle$. Краї цих областей вирівняні під кутом 45° до пластини вздовж напрямку $[100]$. Епітаксіальний ріст ініціюється вибірково в областях, вільних від оксиду, на відкритих ділянках (Рис. 1.1(a)). Зростання називається ВЕЗ, коли кремній обмежений стінками оксиду, і поки він не досягне рівня оксиду. Якщо ріст продовжується, кремній виростає із затравкового отвору та бічної сторони поверх маскуючого оксиду, утворюючи однокристалічний шар кремнію, який називається епітаксіальним боковим розростанням (ЕБР). Співвідношення вертикального та бокового ЕБР становить приблизно одиницю, як показано на малюнку 1.1(b). Процес хімічного механічного полірування використовується для вирівнювання ЕБР до бажаної кінцевої товщини. Це працює завдяки використанню відмінностей у швидкості травлення між кремнієм і оксидом або нітридом. [2]



1.2 ДИХЛОРСИЛАН

Дихлорсилан (SiH_2Cl_2 , ДХС) має високу швидкість осадження при помірних температурах і розкладається без додавання H_2 . Це робить його сприятливим прекурсором для осадження кремнію. Ще одна перевага ДХС полягає в тому, що він дозволяє вибіркоче епітаксіальне зростання без додавання HCl . Ріст кристалів залишається вибіркочним без утворення зародків без додавання HCl для температур в діапазоні від 650°C до 1000°C . У минулому було проведено багато експериментальних досліджень для оцінки констант швидкості реакції та домінуючих хімічних сполук, залучених до росту кремнію із суміші ДХС- H_2 . [3]

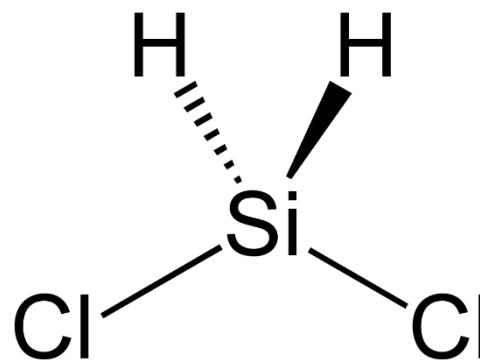


Рис. 1.2 – Хімічна сполука дихлорсилану.
[4]

У той час як більш низька температура може бути досягнута за допомогою силану або дисилану, однорідне зародження і повторне осадження з поверхонь камери призводять до неприйнятної щільності дефектів для більшості застосувань. У результаті хлорсилани є кращим прекурсором для кремнієвої епітаксії. З цього сімейства дихлорсилан є найпопулярнішим завдяки великій швидкості осадження при помірних температурах і простоті поводження та очищення. [6]

Вчений Моросану визначив швидкість росту кремнію для систем ДХС- H_2 , розділивши робочі температури на низькі, проміжні та високі діапазони температур. Він показав, що при всіх температурах, з низьким і нормальним парціальним тиском H_2 , швидкість зростання Si була пропорційна концентрації ДХС у газовій фазі. [3]

1.3 ХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ З ГАЗОВОЇ ФАЗИ

ХОГФ є першим із типів процесів, за допомогою яких твердий матеріал осаджується з газу за допомогою хімічної реакції, що відбувається на нормально нагрітій поверхні підкладки або поблизу неї. Отриманий твердий матеріал має форму тонкої плівки, порошку або монокристала. Змінюючи експериментальні умови, включаючи матеріал, температуру та склад реакційної газової суміші, потоки газу під загальним тиском тощо, можна вирощувати матеріали з широким діапазоном фізичних, трибологічних та хімічних властивостей. Характерною особливістю технології ХОГФ є її відмінна рівномірність покриття, що дозволяє отримувати покриття однакової товщини та властивостей із низькою пористістю навіть на матеріалах складної форми. Іншою важливою особливістю є можливість локалізованого або вибіркового осадження.

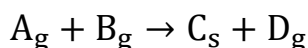
ХОГФ і споріднені процеси використовуються в багатьох сферах виробництва, включаючи діелектрики, провідники, пасиваційні шари, бар'єри проти окислення, термостійкі покриття та епітаксіальні шари для мікроелектроніки. Іншими застосуваннями ХОГФ є підготовка високотемпературних матеріалів (вольфрам, кераміка тощо) та виробництво сонячних елементів, високотемпературних волокнистих композитів і частинок чітко визначених розмірів. [5]

1.3.1 Схема роботи

У своєму найпростішому втіленні ХОГФ включає потік газу або газів в реактор, що містить один або більше нагрітих об'єктів, на які потрібно нанести покриття. На гарячих поверхнях і поблизу них відбуваються хімічні реакції, в

результаті чого на їх поверхні утворюється тонка плівка. Це супроводжується утворенням хімічних побічних продуктів, які виводяться разом із газами, що не прореагували. Це виконується при загальному тиску від 0.5 торр до вище 760 торр і при температурах, як правило, в межах 200-1600⁰С. Існує також різні покращені процеси ХОГФ, які передбачають використання плазми, іонів, фотонів, лазерів або реакцій горіння для збільшення швидкості осадження та/або зниження температур осадження. [7]

При ХОГФ тверді сполуки осідають за допомогою хімічної реакції в газовій фазі. Пристрій ХОГФ складається з трьох компонентів: подачі газу, реактора та утилізації газу.



Основний принцип ХОГФ схематично показано на малюнку 1.3. Два гарячі реагенти A_g і B_g (можливий один реагент) і газ-носіє (може бути

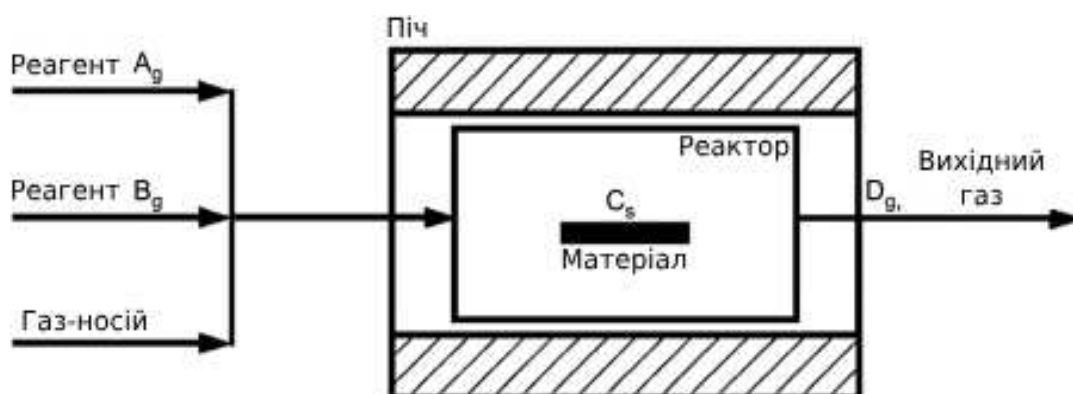


Рис. 1.3 – Загальна схема роботи ХОГФ. [8]

відсутній) подаються в реакційний простір (реактор), де вони реагують один з одним, і твердий продукт C_s осідає в особливо гарячих поверхнях матеріалу, а газоподібний продукт утилізується разом із вихідним газом D_g . [8]

1.3.2 Переваги

ХОГФ має ряд переваг як метод осадження тонких плівок. Одна з головних переваг полягає в тому, що в ХОГФ-плівках, як правило, товщина

плівки на бічних стінках деталей порівняна з товщиною зверху (thickness on the top). Це означає, що плівки можна наносити на деталі витонченої форми, включно з внутрішніми та нижніми сторонами (undersides) елементів, і що отвори з високим співвідношенням між глибиною та діаметром та інші елементи можуть бути повністю заповнені. Навпаки, методи фізичного осадження з газової фази (ФОГФ), такі як напилення або випаровування, як правило, вимагають прямої видимості між поверхнею, що покривається, та джерелом.

Ще одна перевага ХОГФ полягає в тому, що на додаток до широкого розмаїття матеріалів, які можна осадити, вони можуть бути осаджені з дуже високою чистотою. Це є результатом відносної легкості, з якою домішки видаляються з газоподібних реагентів за допомогою методів дистиляції. Інші переваги включають відносно високі швидкості осадження та той факт, що ХОГФ часто не вимагає такого високого вакууму, як процеси ФОГФ. [7]

1.3.3 Недоліки

Один з головних недоліків полягає у властивостях прекурсорів. В ідеалі прекурсори повинні бути леткими при температурах, близьких до кімнатної. Це нетривіально для багатьох елементів періодичної таблиці, хоча використання металоорганічних прекурсорів полегшило цю ситуацію. Реагенти ХОГФ також можуть бути високотоксичними ($\text{Ni}(\text{CO})_4$), вибуховими (B_2H_6) або корозійними (SiCl_4). Побічні продукти реакцій ХОГФ також можуть бути небезпечними (CO , H_2 або HF). Деякі з них, особливо металоорганічні, також можуть бути досить дорогими.

Іншим великим недоліком є те, що плівки зазвичай осаджують при підвищених температурах. Це накладає деякі обмеження на тип матеріалу, на

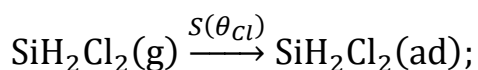
які можна наносити покриття. Що більш важливо, це призводить до напружень у плівках, нанесених на матеріали з різними коефіцієнтами теплового розширення, що може спричинити механічну нестабільність нанесених плівок. [7]

1.4 ХОГФ ДИХЛОРСИЛАНУ ЗА НИЗЬКОГО ТИСКУ

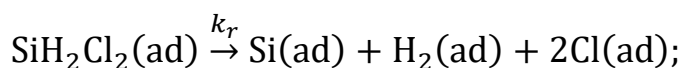
1.4.1 Основні етапи вирощування на Si(111) 7×7

Основні етапи вирощування кремнію за допомогою ДХС можна описати так:

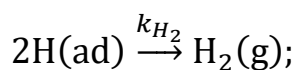
Адсорбція ДХС:



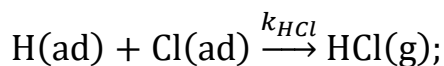
Реакція ДХС:



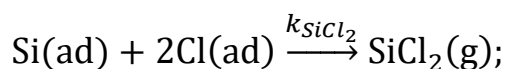
Виділення H_2 :



Виділення HCl :



Виділення SiCl_2 :



У наведених вище рівняннях $S(\theta_{Cl})$ – це коефіцієнт прилипання DCS як функція покриття поверхні хлором, k_r – константа швидкості реакції ДХС із поверхнею матеріалу, а k_{H_2} , k_{HCl} та k_{SiCl_2} – константи швидкості десорбції H_2 , HCl та $SiCl_2$ відповідно. [1]

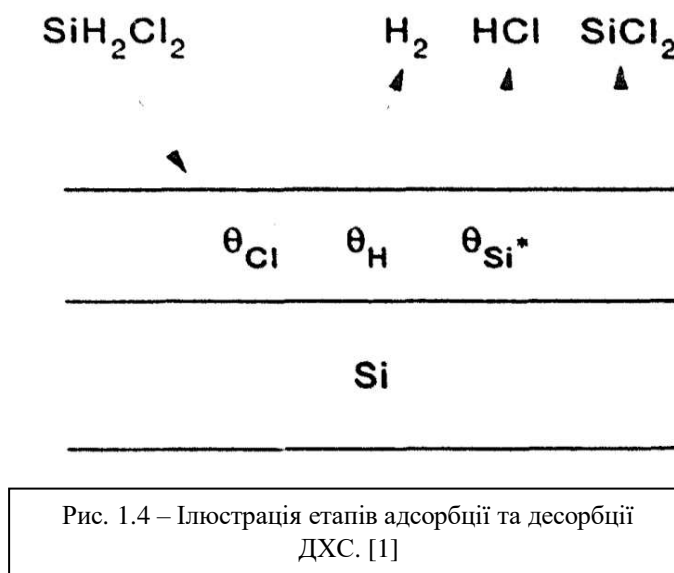


Рис. 1.4 – Ілюстрація етапів адсорбції та десорбції ДХС. [1]

1.4.2 Епітаксіальна модель росту

Епітаксіальний ріст кремнію під час ХОГФ за низького тиску можна змоделювати за допомогою кінетики адсорбції SiH_2Cl_2 і кінетики десорбції H_2 , HCl і $SiCl_2$. На рис. 1.4 представлено кінетичні процеси, задіяні в моделюванні епітаксіального росту. Спочатку SiH_2Cl_2 адсорбується на поверхню кремнію при температурах від 923 К до 1523 К. На основі потоку ДХС, що вдаряється з поверхнею, і коефіцієнта прилипання ДХС, на поверхні осідають водень θ_H , хлор θ_{Cl} , і кремній θ_{Si^*} . Позначення θ_{Si^*} використовується для представлення кремнію, який був нанесений з ДХС. Залежно від температури і покритті H_2 , HCl і $SiCl_2$ також десорбуються з поверхні. Зростання кремнію критично пов'язане зі швидкістю цих процесів адсорбції.

При тисках менше 10^{-3} торр у режимі молекулярної течії середня довжина вільного пробігу становить більше 5 см, а потік реагенту, що осідає на матеріал, пропорційний тиску реагенту. Багато моделей епітаксiального росту включають граничний шар у числове рішення. У ХОГФ-реакторах при проміжних тисках приблизно 1 торр обмеження граничного шару не настільки значні. Таким чином, ця модель припускає, що потік реагентів, що потрапляє на поверхню, пропорційний парціальному тиску ДХС.

Не всі молекули реагентів, які падають на поверхню, насправді прилипають до поверхні. В одній статті для SiH_2Cl_2 на $\text{Si}(111)$ було виміряно початковий коефіцієнт прилипання, S_0 , і коефіцієнт прилипання як функцію покриття поверхні хлором, $S(\theta_{\text{Cl}})$. Було виявлено, що початковий коефіцієнт прилипання ДХС зменшується зі збільшенням температури поверхні від 150 К до 850 К і відповідає моделі адсорбції, опосередкованої прекурсорами.

Хороша відповідність початкового коефіцієнта прилипання була отримана з:

$$S_0 = \frac{\alpha}{1 + \frac{k_d^0}{k_r^0} e^{-\frac{E_d - E_r}{RT}}}$$

де $\alpha = 0.36$ – ймовірність захоплення, $\frac{k_d^0}{k_r^0} = 600$, $E_d - E_r = 3.8 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$.

Константи швидкості десорбції та реакції з SiH_2Cl_2 були виражені за формулою Арреніуса як:

$$k_d = k_d^0 e^{-\frac{E_d}{RT}},$$

$$k_r = k_r^0 e^{-\frac{E_r}{RT}}$$

Ця модель адсорбції, опосередкованої прекурсорами, була розширена до температур від 923 К до 1523 К, щоб отримати початкові коефіцієнти прилипання між $4.7 \cdot 10^{-3}$ та $2.1 \cdot 10^{-3}$ відповідно.

Спостерігалось зменшення коефіцієнта прилипання SiH_2Cl_2 порівняно з покриттям поверхні хлоридом. Вимірювання покриття хлоридом порівняно з кількістю речовини SiH_2Cl_2 показало, що швидкість поглинання проти швидкості покриття хлором можна підібрати за допомогою

$$\frac{d\left(\frac{\theta_{Cl}}{\theta_s}\right)}{dt} = k\left(1 - \frac{\theta_{Cl}}{\theta_s}\right),$$

де $\theta_s = 1.1 \cdot 10^{14} \frac{\text{атом}}{\text{см}^2}$ – покриття насичення хлора, k – постійна Больцмана.

Враховуючи цю залежність швидкості поглинання хлору від θ_{Cl} , коефіцієнт прилипання був апроксимований наступним чином:

$$S(\theta_{Cl}) = S_0 \left(1 - \frac{\theta_{Cl}}{\theta_s}\right) \quad (1)$$

Вважатимемо, що цей коефіцієнт прилипання також діє при температурах від 923 К до 1523 К.

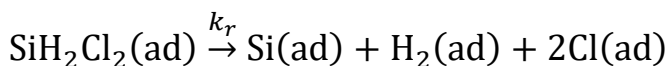
Потік SiH_2Cl_2 , що падає на поверхню матеріалу, контролює збільшення покриттів θ_H , θ_{Cl} та θ_{Si}^* протягом деякого інтервалу часу при конкретній температурі зростання. Потік, Φ , пропорційний парціальному тиску ДХС у камері:

$$\Phi = \frac{P_{\text{ДХС}}}{(2\pi m k T)^{\frac{1}{2}}}, \quad (2)$$

де m — маса молекули газу. Для заданого тиску потік ДХС обернено пропорційний кореню квадратному з температури газу $T = 300$ К.

Збільшення θ_H , θ_{Cl} та θ_{Si}^* було компенсовано десорбцією H_2 , HCl та SiCl_2 протягом одного інтервалу часу. Зростання кремнію є просто різницею між кількістю, покритою ДХС, і кількістю, десорбованою у вигляді SiCl_2 за крок часу.

Рівняння швидкості вирощування кремнію базуються на реакціях, наведених в початку цього підрозділу. Припускаючи, що реакція:



відбувається відразу після адсорбції ДХС, рівняння швидкості реакцій можна виразити так:

$$\frac{d\theta_H}{dt} = 2S(\theta_{Cl})\Phi - k_{HCl}\theta_{Cl}\theta_H - 2k_{H_2}\theta_H^2,$$

$$\frac{d\theta_{Cl}}{dt} = 2S(\theta_{Cl})\Phi - k_{HCl}\theta_{Cl}\theta_H - 2k_{SiCl_2}\theta_{Cl}^2,$$

$$\frac{d\theta_{Si^*}}{dt} = S(\theta_{Cl})\Phi - k_{SiCl_2}\theta_{Cl}^2$$

Константи швидкості десорбції H_2 , HCl і SiCl_2 представлені як k_{H_2} , k_{HCl} та k_{SiCl_2} , де $k_i = v_{2i} e^{-\frac{E_{d_i}}{RT}}$, E_d – бар'єр активації десорбції, а v_2 – передекспоненціальний множник десорбції другого порядку. Константи швидкості десорбції розраховані за значеннями, представленими в таблиці 1.1. [1]

Таблиця 1.1 – Параметри для десорбції H_2 , HCl , SiCl_2 з $\text{Si}(111) 7 \times 7$ [1]

	E_d , ккал/моль	v_2 , cm^2/c
H_2	62	91
HCl	72	2500
SiCl_2	67	3.2

1.4.3 Залежність швидкості росту від температури та тиску

Графіки зростання плівки кремнію при трьох тисках показані на рис. 1.5. Стаціонарні епітаксіальні швидкості росту були визначені при температурах поверхні між 923 і 1523 К. Парціальні тиски ДХС у розрахунках були $P_{\text{ДХС}} =$

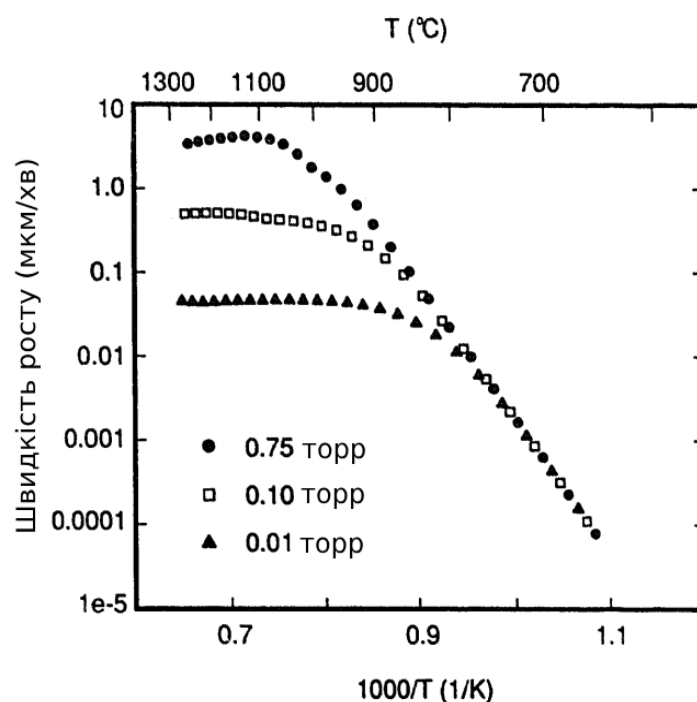


Рис. 1.5 – Епітаксіальне зростання кремнію з SiH_2Cl_2 при тисках 0.75, 0.1 та 0.01 торр як функція від температури. [1]

0.75, 0.1 і 0.01 торр при 300 К. Дані графіки показують два різні режими росту кремнію. При низькій температурі швидкість росту експоненціально зростає з підвищенням температури. Розрахунки показують, що ріст кремнію обмежений кінетикою поверхневої десорбції та наявністю вільних місць для адсорбції ДХС у цьому режимі. При більш високих температурах ріст припиняє збільшуватись і не залежить від температури. Моделювання показує, що падаючий потік ДХС на поверхню обмежує ріст кремнію в цій області. Ефективний активаційний бар'єр і передекспоненціальний множник для епітаксіального росту кремнію при низьких температурах можна отримати з нахилу та перетину графіка Арреніуса. Графіки дають бар'єр активації $E_a = 73.9 \pm 0.2$ ккал/моль і передекспоненціальний коефіцієнт $\nu = 2.5 \cdot 10^{13 \pm 0.2} \text{ с}^{-1}$ для даних при $P_{\text{ДХС}} =$

0.75 торр. Подібним чином дані при $P_{\text{ДХС}} = 0.1$ або 0.01 торр створюють бар'єри активації $E_a = 73.7 \pm 0.2$ або 73.7 ± 1.6 ккал/моль і передекспоненціальні множники $\nu = 2.2 \cdot 10^{13}$ або $1.5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ відповідно. Невизначеності представляють собою стандартне відхилення нахилу та перетину ординат, отриманих методом найменших квадратів.

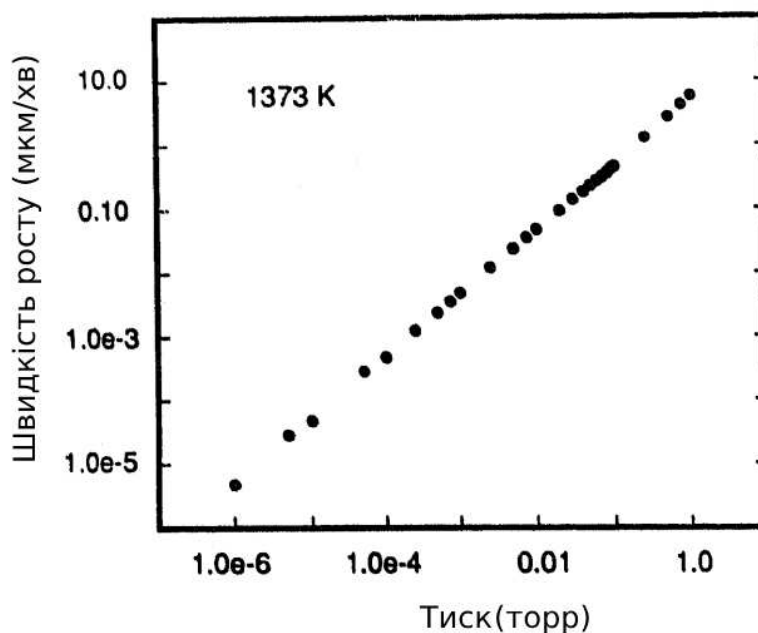


Рис. 1.6 – Епітаксіальне зростання кремнію з SiH_2Cl_2 при температурі 1373 К як функція від парціального тиску. [1]

При високих температурах швидкість росту кремнію вирівнюється та обмежується потоком ДХС, що падає на поверхню. Залежність швидкості росту кремнію від парціального тиску ДХС досліджували при 1373 К. Парціальний тиск змінювався між 10^{-6} та 1.0 торр за температури 300 К. Стаціонарна швидкість росту кремнію як залежність від тиску зображена на рис. 1.6. Видно, що швидкість росту кремнію пропорційна парціальному тиску. Ці розрахунки підтверджують, що зростання кремнію за допомогою ДХС обмежено швидкістю потоку молекул на поверхню в області росту з високою температурою. [1]

1.4.4 Стаціонарні покриття воднем та хлором

θ_H і θ_{Cl} як функція температури поверхні показані на рис. 1.7 з використанням парціального тиску $P_{ДХС} = 0.75$ торр. Ці стаціонарні покриття воднем та хлором залежать від кінетики адсорбції SiH_2Cl_2 і десорбції H_2 , HCl і $SiCl_2$. При низьких температурах, коли ріст кремнію контролюється кінетикою поверхневої десорбції, покриття хлором приблизно дорівнює покриттю насиченого хлору $\theta_{Cl,s} = 1.1 \cdot 10^{14}$ атомів/см². Враховуючи це, коефіцієнт прилипання ДХС є дуже малим згідно з рівн. (1). Тому ріст кремнію контролюється десорбцією HCl або H_2 , що забезпечує вільні ділянки для адсорбції ДХС. Вище 1373 К стаціонарні покриття водню та хлору швидко зменшуються. [1]

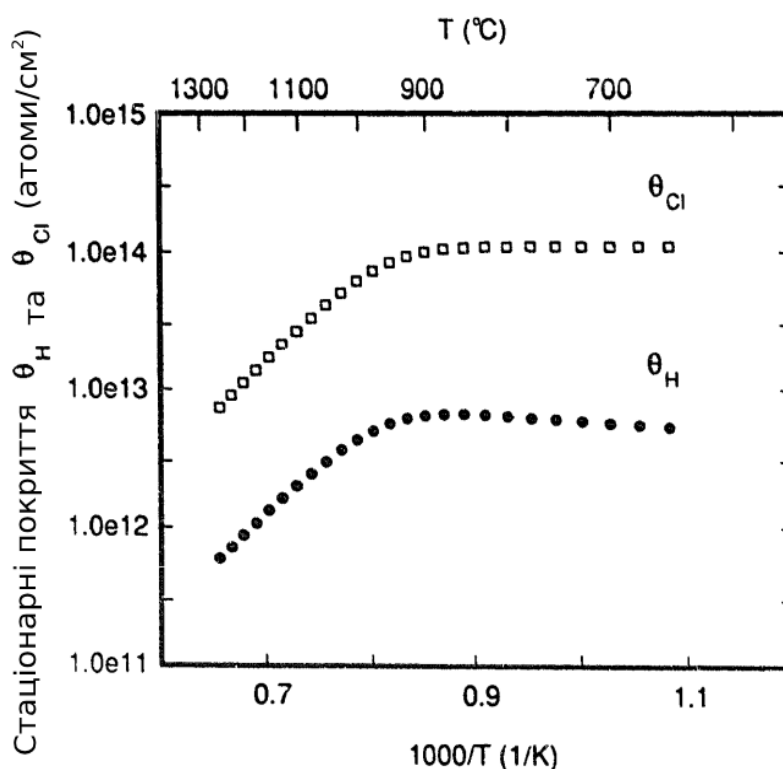


Рис. 1.7 – Стаціонарні покриття водню та хлору при тиску 0.75 торр як функція від температури. [1]

1.4.5 Порівняння з даними Реголіні

На рисунку 1.8 показано порівняння між розрахованою швидкістю росту кремнію при $P_{\text{ДХС}} = 0.1$ і 0.01 торр і вимірними швидкостями росту при аналогічних тисках ДХС, отримані Реголіні. Ці експериментальні дані були обрані, оскільки ці вимірювання проводилися при двох різних тисках і охоплюють найбільший температурний діапазон. Розраховані швидкості росту дуже близькі до експериментальних вимірювань. Незначні відмінності можна віднести до можливих помилок у залежному від покриття коефіцієнту прилипання ДХС при $\theta_{cl} = \theta_{cl,s}$ коли $S(\theta_{cl}) \approx 0$ згідно з рівн. (1). Згідно з експериментальними даними, ефективний бар'єр активації становить $E_a = 59$ ккал/моль. Однак визначення нахилу з використанням швидкості росту при найнижчих температурах дають вищий ефективний бар'єр активації $E_a = 70$ ккал/моль. Це експериментальне значення активаційного бар'єру в низькотемпературному режимі дуже близько до розрахункового значення $E_a = 74$ ккал/моль.

Незважаючи на цю подібність, ми зауважимо, що раніше виміряні бар'єри активації не всі добре узгоджуються. Повідомлялося про значення від приблизно 33 до 80 ккал/моль для вирощування кремнію з ДХС за низьких температур. Цей великий діапазон значень пояснюється різними температурними діапазонами, в яких вимірювалися нахили. Ефективний активаційний бар'єр у режимі низьких температур може являти собою один процес або комбінацію кількох процесів, які диктують наявність вільних ділянок для адсорбції ДХС.

На рис. 8 також порівнюються розраховані та виміряні швидкості росту кремнію при високих температурах поверхні. Розраховані значення передбачають виміряні швидкості росту кремнію при високих температурах поверхні. Розраховані значення добре передбачають виміряні швидкості росту

при цих температурах. При 1373 К та з тиском $P_{\text{ДХС}} = 0.1$ торр розрахована швидкість росту $G = 0.46$ мкм/хв. Виміряна швидкість росту $G = 0.46$ мкм/хв була отримана з парціальним тиском приблизно $P_{\text{ДХС}} = 0.1$ торр. Подібним чином зниження тиску пропорційно зменшувало швидкість росту. Розрахована швидкість росту при нижньому тиску $P_{\text{ДХС}} = 0.01$ торр склала $G = 0.047$ мкм/хв.

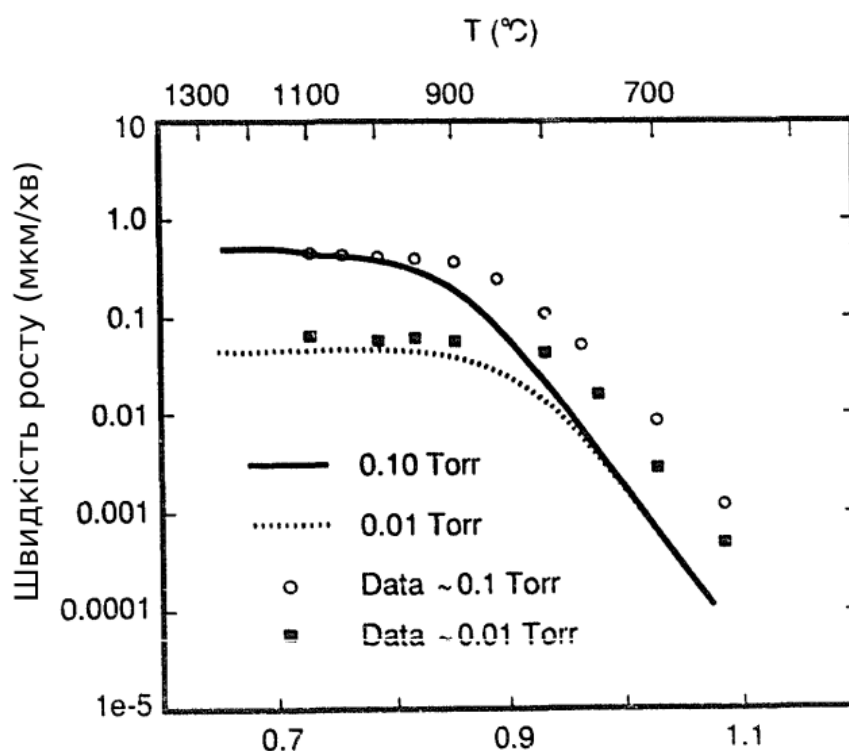


Рис. 1.8 - Порівняння між розрахованими швидкостями росту при тиску 0.1 та 0.01 торр з розрахунками Реголіні. [1]

Узгодженість між розрахованими та виміряними темпами росту та пропорційністю між ростом кремнію та тиском свідчить про те, що зростання кремнію при високій температурі визначається падаючим потоком ДХС на поверхню та початковим коефіцієнтом прилипання. Можливі ускладнення внаслідок зміни кінетики транспорту через граничний шар на поверхні матеріалу мають бути мінімальними. Лінійна залежність розрахованих швидкостей росту від тиску на рис. 6 також стверджує, що швидкість росту кремнію контролюється падаючим потоком реагентів при високій температурі поверхні. Відмінності між розрахованими темпами зростання узгоджуються з

різними потоками, що потрапляють на поверхню кремнію. Потік ДХС пропорційний парціальному тиску, як було показано у рівн. (2). [1]

Висновки до розділу 1

1. Проведений літературний огляд хімічного осадження з газової фази дихлорсилану за низького тиску. Розглянуті наступні аспекти: поняття вибіркового епітаксiального росту, сполука дихлорсилан, основний принцип роботи ХОГФ (хімічного осадження з газової фази), його переваги та недоліки, і застосування ХОГФ за низького тиску для вирощування тонких плівок кремнію з дихлорсилану.

2. Розглянуто основні реакції для ХОГФ кремнію з дихлорсилану: адсорбція та реакція ДХС, виділення H_2 , HCl і $SiCl_2$, а також коефіцієнти прилипання й швидкості росту кремнію, графіки залежності швидкості росту плівки Si від тиску та температури.

3. Залежність швидкості росту від тиску є лінійною, а від температури – приблизно константою за високих температур (більших ніж 1373 K), та експоненційно спадаючою при нижчих температурах.

4. Стаціонарні коефіцієнти покриття для хлору та водню швидко зменшуються при температурах більше 1373 K, але майже не змінюються за менших температур.

5. Дані порівняні з даними Реголіні, відмінності незначні.

РОЗДІЛ 2.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХОГФ

Метод з Куна є спрощений підхід, де вхідний параметр це тиск ДХС, для більш детального опису росту потрібно вирішувати систему рівнянь разом з рівняннями потоку і дифузії. Рівняння для неперервності, імпульсу, енергії та реагуючих частинок, взяті з [11], мають вигляд:

$$\begin{aligned}\nabla(\rho\bar{u}) &= 0, \\ \nabla(\rho\bar{u}\bar{u}) &= -\nabla p + \nabla\bar{\eta} + \rho\bar{g}, \\ c_p\nabla(\rho\bar{u}T) &= \nabla(\lambda\nabla T), \\ \nabla(\rho\bar{u}Y_i) &= -\nabla\bar{J}_i + k_i, \\ \bar{\Phi}_i &= -\rho D_{AB}\nabla Y_i - \alpha_t \frac{\nabla T}{T}\end{aligned}$$

Але для такого моделювання потрібно знати властивості реагентів, зокрема дихлорсилану.

2.1 ПРОГРАМНИЙ ПАКЕТ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ

Задача складається з двох етапів: моделювання системи та розрахунку термофізичних властивостей газів (враховуючи термодифузії), і потрібно було обрати програмний пакет, здатний виконувати обидві ці задачі. Тому було взято програмний пакет Ansys Student 2024, в якій було використано Ansys Fluent.

Ansys Fluent — це провідне програмне забезпечення для обчислювальної гідродинаміки (Computational Fluid Dynamics, CFD), яке входить до складу пакету Ansys. Воно використовується для моделювання та аналізу течії рідин і газів, теплопереносу, а також інших фізичних явищ, що супроводжують ці процеси.

Основні переваги Ansys Fluent порівняно з іншими програмами:

1. Підтримка як ламінарних, так і турбулентних потоків; моделювання мультифазних потоків, хімічних реакцій, теплопереносу.

2. Використання передових методів чисельного моделювання для досягнення високої точності результатів; випробувані та підтвержені алгоритми для різних фізичних моделей.

3. Інструменти для детальної візуалізації результатів моделювання, включаючи анімацію потоків, розподіл температури та інших параметрів; можливість створення звітів і презентацій безпосередньо з програмного забезпечення.

Усі графіки були зроблені в ПЗ Python (додаток А).

2.2 ГЕОМЕТРІЯ ОБ'ЄКТУ

За модель ХОГФ була взята схема з роботи Хабука [10], яка показана на рис. 2.1, але замінивши трихлорсилан (SiHCl_3) на дихлорсилан (SiH_2Cl_2).

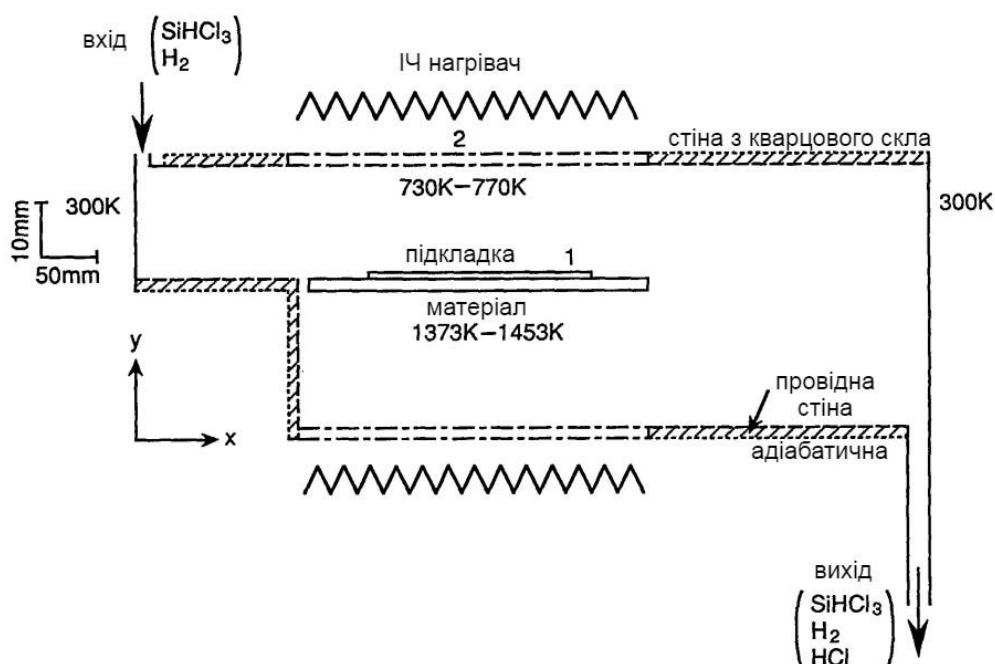


Рис. 2.1 – Горизонтальний реактор ХОГФ плівки кремнію за Хабука. [11]

На рис. 2.2 була побудована 2D геометрія моделі за схемою Хабука.

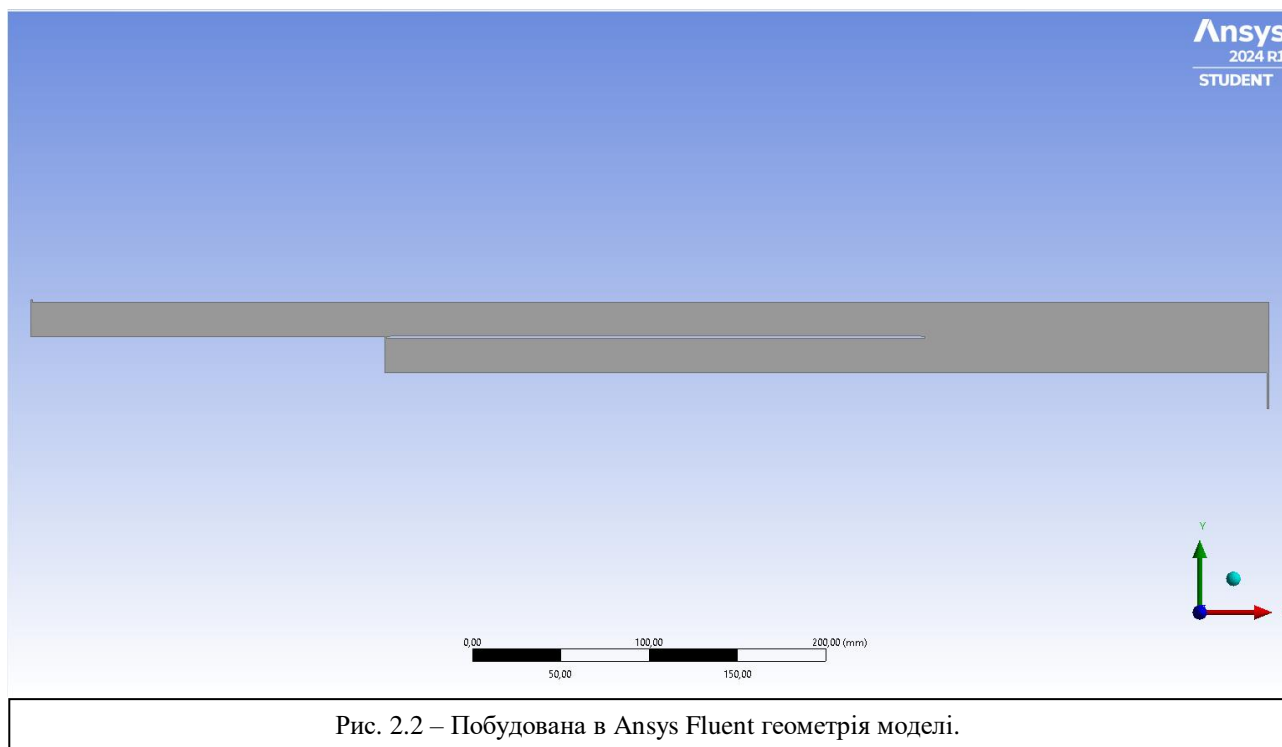


Рис. 2.2 – Побудована в Ansys Fluent геометрія моделі.

2.3 ОБРАХУНОК ТЕРМОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

У програмний пакет Ansys вбудовані формули для обрахунку різних термофізичних властивостей газів. Вважаємо потік ламінарним. Так, використовуючи для теплоємності за сталого тиску функцію *piecewise-polynomial*:

$$c_p = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3, 298 < T \leq 1500$$

$$c_p = b_1 + b_2T + b_3T^2 + b_4T^3, 1500 < T < 2100$$

А також функцію *kinetic theory* для інших властивостей, таких як:

В'язкість газів:

$$\eta = 2.67 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_\eta}$$

Теплопровідність:

$$\lambda = \frac{15 R}{4 M} \eta \left(\frac{4 c_p M}{15 R} + \frac{1}{3} \right)$$

Коефіцієнт дифузії:

$$D_{AB} = 0.00744 \frac{\left(T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^1 \right)^{\frac{1}{2}}}{P_{abs} (\sigma_A + \sigma_B)^2 \Omega_D}$$

Зокрема, важливим параметром є термодифузія. З одного боку вона має значний вплив на концентрацію реагентів, а з іншого в комерційних програмних пакетах таких як COMSOL Multiphysics нема імплементованих моделей для термодифузії. Маємо таку формулу для коефіцієнта термодифузії в Ansys Student:

$$\alpha_{t,i} = -2.59 \cdot 10^{-7} T^{0.659} \left(\frac{M_i^{0.511} X_i}{\sum_{i=1}^N M_i^{0.511} X_i} - Y_i \right) \left(\frac{\sum_{i=1}^N M_i^{0.511} X_i}{\sum_{i=1}^N M_i^{0.489} X_i} \right), \text{ де}$$

$N = 2$, бо реагують тільки два гази: ДХС та водень.

2.4 ЗАДАНІ ПАРАМЕТРИ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ

Задля моделювання процесу ХОГФ за низького тиску були встановлені також інші параметри, зазначені у табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Додаткові параметри для моделювання в Ansys Fluent.

Gas type (тип газу)	incompressible-ideal-gas
Mass flow rate (масова витрата), кг/с	0.002411
Operational pressure (заданий тиск), Па	8000
Gas temperature (температура газу), К	400
DCS mass fraction (масова частка ДХС)	0.16805

Висновки до розділу 2

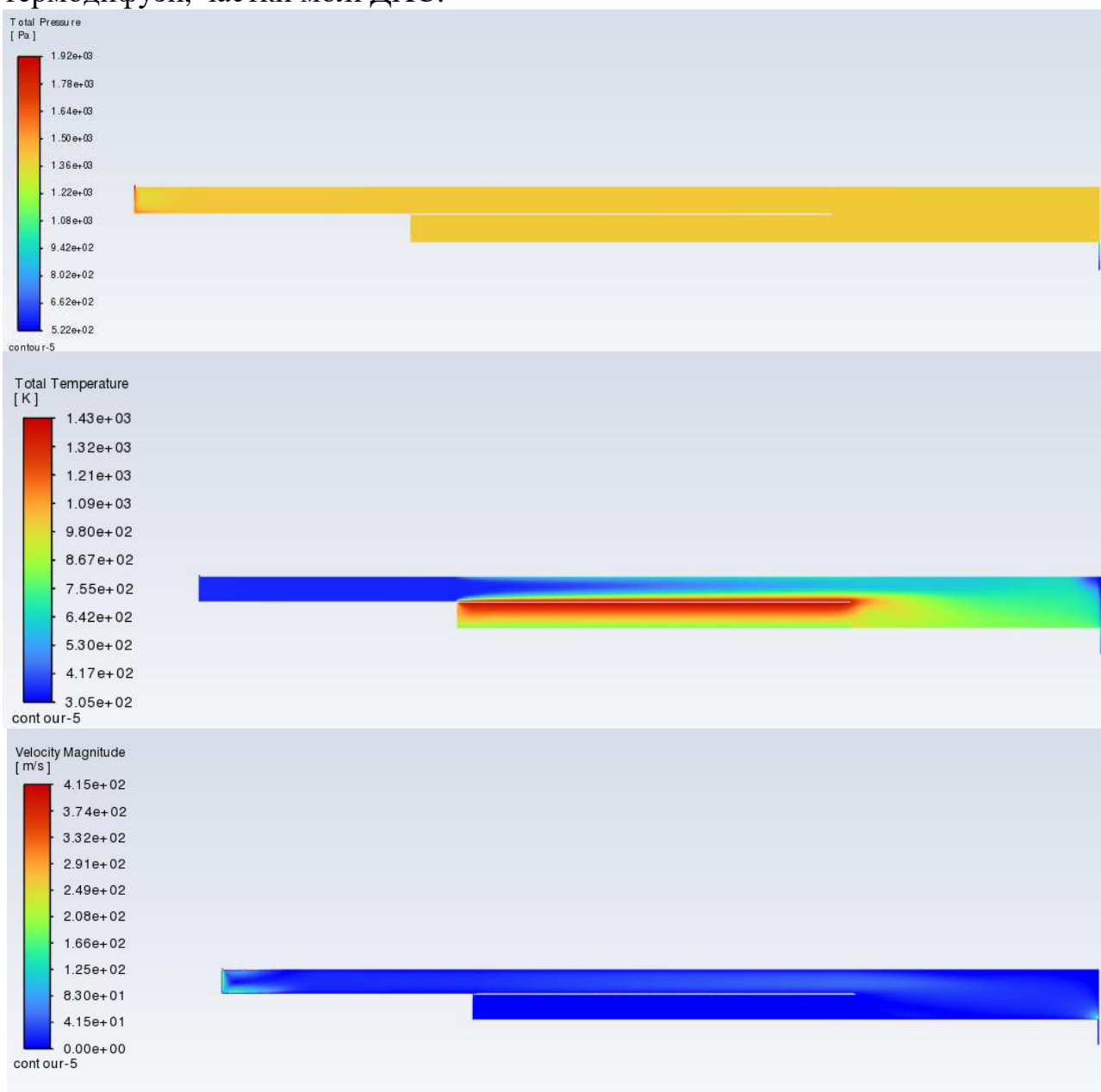
1. Був розглянутий програмний пакет Ansys для моделювання процесу ХОГФ.
2. Побудована геометрія моделі Хабука в Ansys Fluent.
3. Показані вбудовані в Ansys Fluent формули для визначення термофізичних властивостей газів, таких як теплоємність, в'язкість, теплопровідність, дифузія та термодифузія. А також були показані додаткові задані параметри, необхідні для моделювання процесу ХОГФ.

РОЗДІЛ 3.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

3.1 КОНТУРИ ПАРАМЕТРІВ У МОДЕЛІ ХОГФ

Програмою Ansys було обчислено поведінку газу $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2$ в моделі ХОГФ. Завдяки імплементованим в дану програму методам чисельного моделювання та візуального відображення, були побудовані контури різних параметрів системи. Результати подані нижче у вигляді контурів тиску, температури, швидкості, молекулярної в'язкості, коефіцієнту дифузії та термодифузії, частки молі ДХС.



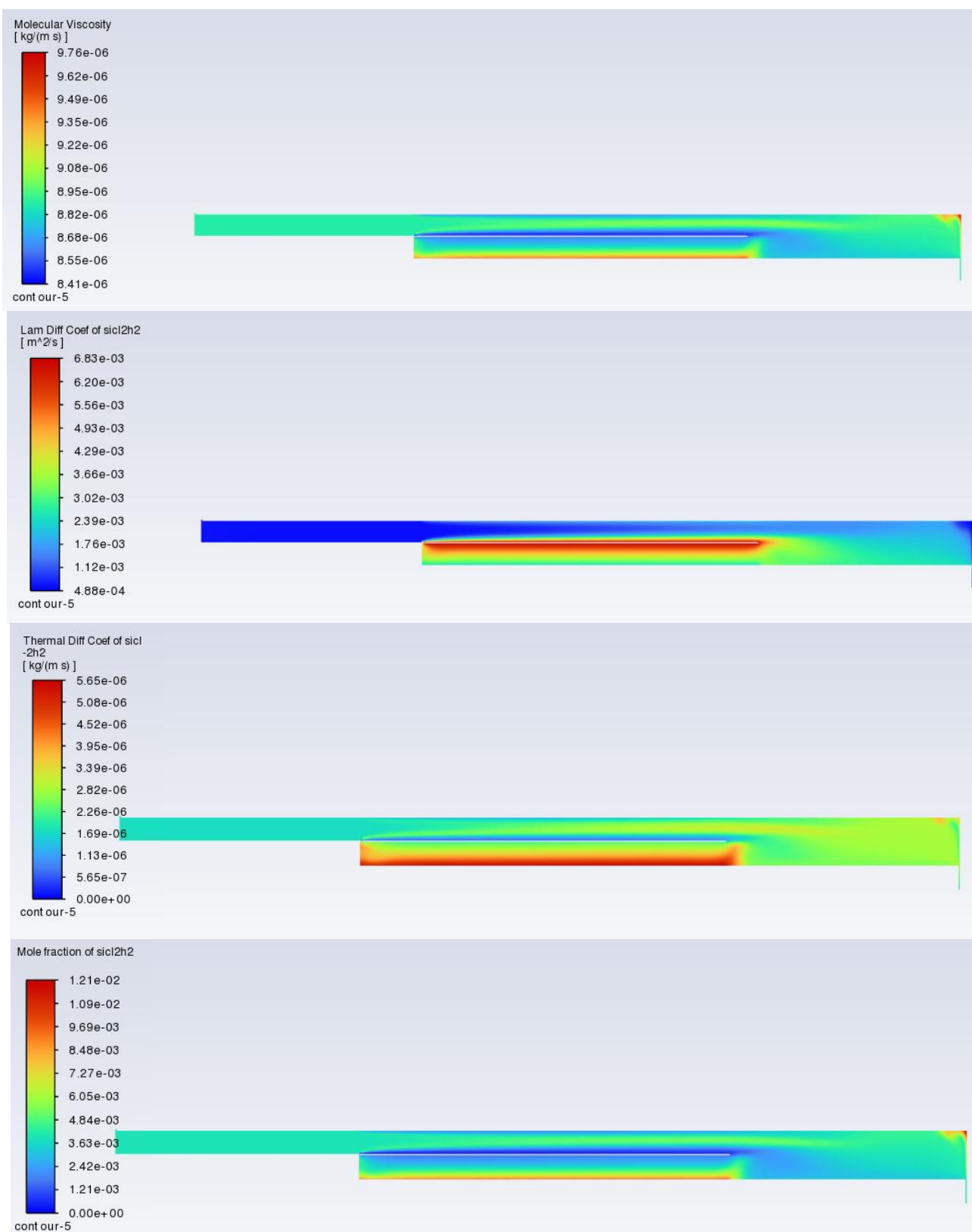


Рис. 3.1-3.7 – Контури параметрів моделі в Ansys: тиск, температура, швидкість, молекулярна в'язкість, коефіцієнт дифузії та термодифузії, частка молі ДХС.

3.2 АНАЛІЗ РІВНОМІРНОСТІ РОСТУ ПЛІВКИ

3.2.1 Внесок термодифузії

При моделюванні була врахована така термофізична властивість як термодифузія. На рис. 3.8 показаний графік залежності швидкості росту від координати півки, включаючи та виключаючи термодифузію, зроблений в Python. Як видно, при врахуванні термодифузії ріст півки за заданих умов є нерівномірним та меншим, тоді як без термодифузії зріст є доволі стабільним (за виключенням малих флуктуацій) та більшим в декілька разів. Це може бути пов'язано з тим, що через термодифузію частка моль ДХС є більш нерівномірно розподілена на поверхні півки.

Парціальний тиск з термодифузією варіювався $P_{p,thdif} \approx 4.67 \dots 7.8$ Па, а без термодифузії $P_{p,nthdif} \approx 37.4 \dots 38.4$ Па.

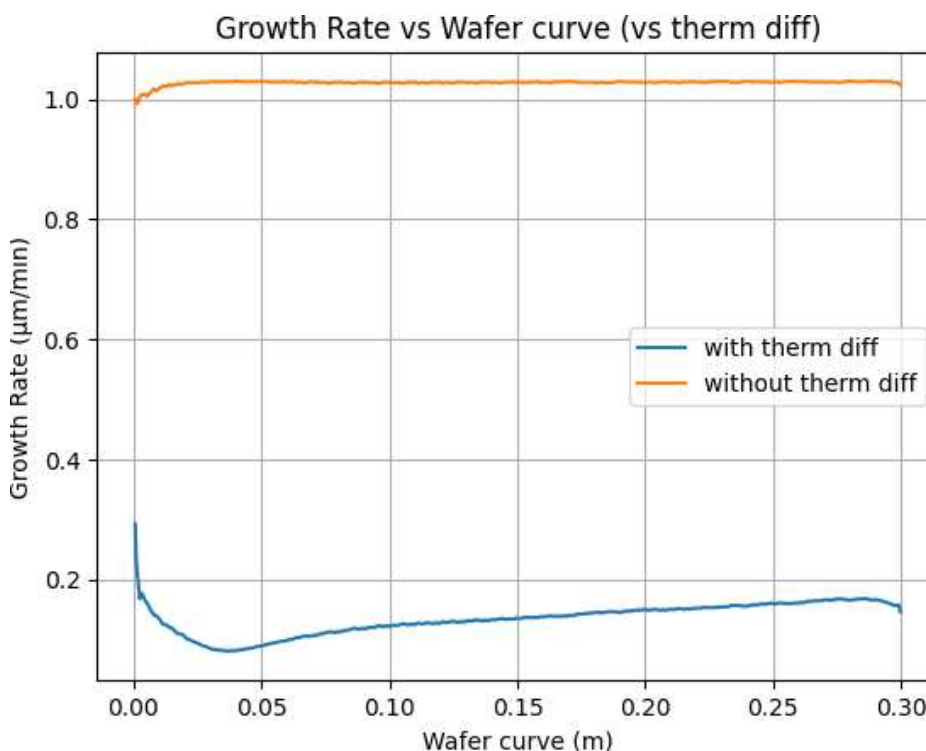


Рис. 3.8 – Графік залежності швидкості росту від координати півки з термодифузією та без термодифузії

3.2.2 Додавання обертання

Задля досягнення більш рівномірного зросту плівки пластина може підлягати обертанню навколо своєї осі. Оскільки у програмного пакеті Ansys Fluent передбачено обертання тільки на площині в 2D-геометрії, у програмі Python це було змодельовано через знаходження середнього арифметичного між двома точками, симетричними відносно центру плівки (0.15 м). Графік такої залежності показаний на рис. 3.9.

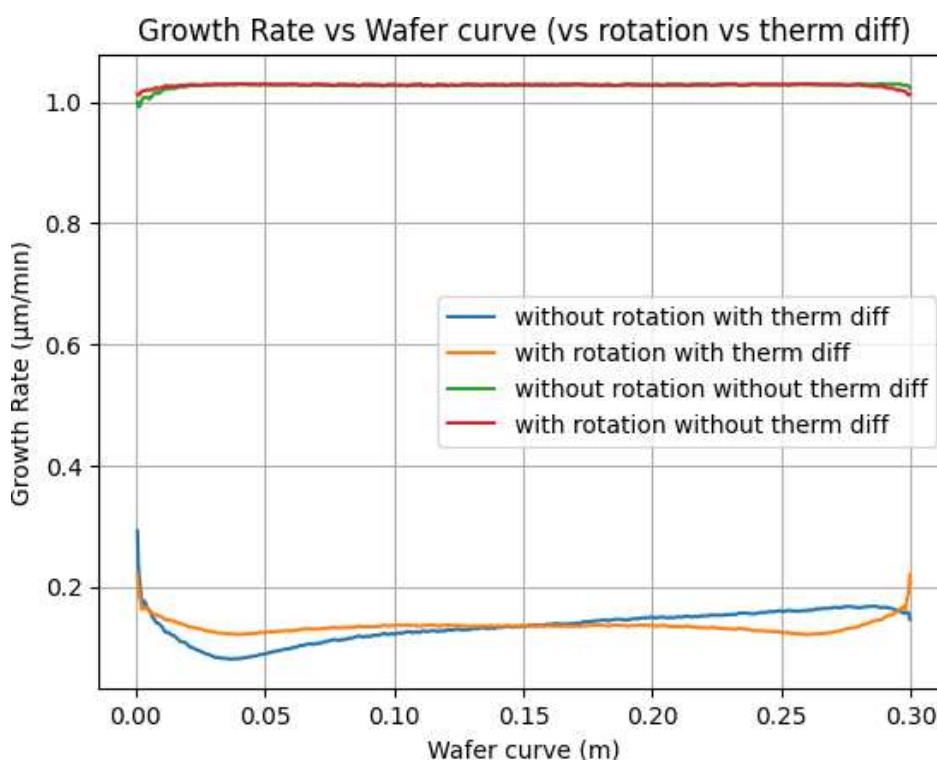


Рис. 3.9 – Графік залежності швидкості росту від координати плівки з обертанням/термодифузією та без

Як видно, обертання пластини дозволяє зрівнювати зріст плівки кремнію, отримуючи більш гладку поверхню.

3.2.3 Імплементування рівномірної температури

Додатково було перевірено, як змінюється швидкість росту плівки, якщо температура вздовж усієї плівки буде постійною. Така температура була обрана окремо для системи з термодифузією та без шляхом знаходження середньої температури на плівці. Таким чином, для моделі з термодифузією $T_{m1} = 1419.61$ К, а для моделі без термодифузії $T_{m2} = 1419.875$ К. Графік залежності показан на рис. 3.10.

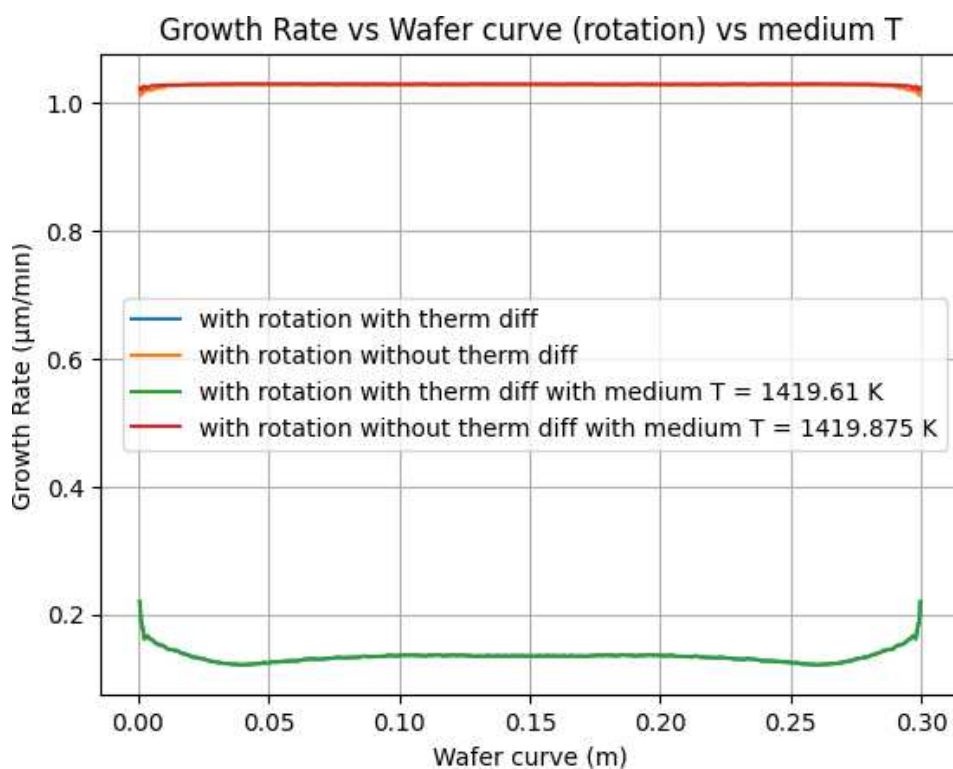


Рис. 3.10 – Графік залежності швидкості росту від координати плівки з обертанням та усередненою температурою

Як видно, залежності майже точно збігаються, бо, як було зазначено у розділі 1, швидкість росту плівки кремнію перестає залежити від температури після $T_{\text{гран}} \approx 1373$ К.

3.2.4 Порівняння результатів

У таблиці 3.1 показані такі дані: максимальна, мінімальна та середня швидкість росту плівки, відхилення середнього значення швидкості від максимальної та мінімальної, а також відхилення максимальної швидкості від мінімальної для результатів з термодифузією і обертанням та без. Видно, що обертання врівноважує швидкість росту плівки. Також помітно, що з врахуванням термодифузії плівка зростає більш нестабільно, аніж при її відсутності.

Таблиця 3.1 – Отримані результати та їх порівняння

G , мкм/хв	I	II	III	IV
G_{max}	0.292	0.220	1.030	1.030
G_{min}	0.081	0.121	0.992	1.011
G_{aver}	0.138	0.135	1.028	1.028
$\Delta(G_{max} - G_{aver})$	0.154	0.085	0.002	0.002
$\Delta(G_{aver} - G_{min})$	0.057	0.014	0.036	0.017
$\Delta(G_{max} - G_{min})$	0.211	0.099	0.038	0.019

де

I – результат без обертання, з термодифузією

II – результат з обертанням, з термодифузією

III – результат без обертання, без термодифузії

IV – результат з обертанням, без термодифузії

G_{max} – максимальна швидкість росту плівки

G_{min} – мінімальна швидкість росту плівки

G_{aver} – середня швидкість росту плівки

Висновки до розділу 3

1. Була імплементована модель ХОГФ за низького тиску у Ansys Fluent та отримані контури параметрів системи.

2. Побудовані графіки швидкості росту плівки кремнію від координати поверхні в програмі Python, з врахуванням термодифузії та змодельованого обертання, а також з врахуванням умов рівномірного розподілу температури.

3. Показані різні значення швидкості росту плівки та помічено, що обертання пластини врівноважує швидкість росту і обрахунок швидкості росту без термодифузії є більш стабільним та більшим в декілька разів, ніж з врахуванням термодифузії. Це може бути пов'язано з тим, що через термодифузій частка моль ДХС є більш нерівномірно розподіленою на поверхні плівки. Врахування термодифузії дозволить робити більш точні підрахунки темпів зростання плівок кремнію за різних умов процесу.

ВИСНОВКИ

1. Для моделювання росту тонких плівок кремнію з дихлорсилану методом хімічного осадження з газової фази (ХОГФ) за низького тиску була обрана модель Хабука з [10] та програмний пакет Ansys Fluent 2024. Була побудована геометрія моделі та задані параметри.
2. Після налаштування програми було проведено обрахунок термофізичних властивостей суміші $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2$ у моделі за тиском приблизно 10 торр. Було імплементовано два моделювання: враховуючи та нехтуючи термодифузію суміші $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2$
3. Використовуючи отримані дані з Ansys Fluent, були зроблені графіки швидкості росту кремнію від координати плівки (плівка має довжину 300 мм), з термодифузією та без. Отримавши нерівномірну плівку, було змодельоване обертання пластини методом усереднення в Python, що покращило рівномірність розподілу швидкості росту. Маємо такі значення для результатів з термодифузією (в мкм/хв):

$$G_{max1} = 0.220, G_{min1} = 0.081, G_{aver1} = 0.135, \Delta(G_{max1} - G_{min1}) = 0.099,$$

і такі значення для результатів без термодифузії:

$$G_{max2} = 1.030, G_{min2} = 1.011, G_{aver2} = 1.028, \Delta(G_{max2} - G_{min2}) = 0.019$$

Отримали дуже значну різницю значень. Відмінність значень можливо пояснити через нерівномірність розподілу частки моль ДХС на поверхні плівки при дії термодифузії.

4. Застосування термодифузії у моделюванні дозволить краще аналізувати та передбачати темпи росту плівок кремнію, тобто дозволить робити більш високоякісні плівки для сонячних панелей, що підвищить їх ефективність, а також може бути задіяно у виробництві мікроелектронних пристроїв, де важливим є точність товщини плівок.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. P. Coon, M. Wise, S. George, “Modeling silicon epitaxial growth with SiH_2Cl_2 ”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 130, p. 162-172, May 1992.
2. P. Kongetira, G. Neudeck, J. Denton. Modeling of growth rates of selective epitaxial growth (SEG) and epitaxial lateral overgrowth (ELO) of silicon in the $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{-HCl-H}_2$ system // *Purdue e-Pubs.* – 1994
3. I. Zaidi, Y. Jang, D. Ko, I. Im, “Numerical modeling study on the epitaxial growth of silicon from dichlorosilane”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 483, p. 1-8, Feb. 2018
4. Dichlorosilane // Wikipedia. Електронний ресурс. Режим доступу: <https://en.wikipedia.org/wiki/Dichlorosilane>
5. J. Carlsson, P. Martin. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition). – 2010
6. K. Knutson, R. Carr, W. Liu, S. Campbell. “A kinetics and transport model of dichlorosilane chemical vapor deposition” *Journal of Crystal Growth*, vol. 140, p. 191-204, Jun. 1994
7. J. Creighton and P. Ho. Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD). – 2001
8. J. Kriegesmann. Comprehensive Hard Materials. – 2014
9. D. Raciti, G. Calogero, D. Ricciarelli, R. Anzalone, G.e Morale, D. Murabito, I. Deretzis, G. Fisicaro, A. La Magna. “Multiscale atomistic modelling of CVD: From gas-phase reactions to lattice defects”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 167, Nov. 2023
10. H. Habuka, M. Katayama, M. Shimada, K. Okuyama. “Numerical Evaluation of Silicon-Thin Film Growth from $\text{SiHCl}_3\text{-H}_2$ Gas Mixture in a Horizontal Chemical Vapor Deposition Reactor”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 33, Num. 4R, Apr. 1994
11. Ramadan Z., Abdelmotalib H., Im I. “Modeling of Epitaxial Silicon Growth From the $\text{DCS-H}_2\text{-HCl}$ System in a Large Scale CVD Reactor”, *IEEE*, vol. 31, Jun. 2018

ДОДАТОК А

```

import numpy as np
from scipy.integrate import odeint
import matplotlib.pyplot as plt
import statistics

def sysODE(theta,t,S0, Phi, kH2, kHCl, kSiCl2, theta_s):
    dtheta=[2*S0*Phi*(1 - theta[1]/theta_s) - kHCl*theta[0]*theta[1] - 2*kH2*theta[0]**2,
            2*S0*Phi*(1 - theta[1]/theta_s) - kHCl*theta[0]*theta[1] - 2*kSiCl2*theta[1]**2]
    return dtheta

def read_matrices_from_pressure(filename):
    matrixX = []
    matrixP = []
    with open(filename, 'r') as file:
        for line in file:
            numbers = line.split()
            matrixX.append(float(numbers[0]))
            matrixP.append(float(numbers[1]))
    return matrixX, matrixP

def read_matrices_from_temperature(filename):
    matrixT = []
    matrixX1 = []
    with open(filename, 'r') as file:
        for line in file:
            numbers = line.split()
            matrixX1.append(float(numbers[0]))
            matrixT.append(float(numbers[1]))
    return matrixT

def rotation_average(matrixP,matrixT):

```

```

mid = len(matrixP) // 2
P_rotation = [0] * len(matrixP)
T_rotation = [0] * len(matrixT)
for i in range(mid):
    mean_valueP = (matrixP[i] + matrixP[-(i + 1)]) / 2
    mean_valueT = (matrixT[i] + matrixT[-(i + 1)]) / 2
    P_rotation[i], P_rotation[-(i + 1)] = mean_valueP, mean_valueP
    T_rotation[i], T_rotation[-(i + 1)] = mean_valueT, mean_valueT
return P_rotation, T_rotation

filename = 'pp1'
matrixX1, matrixP1 = read_matrices_from_pressure(filename)
filename = 't1'
matrixT1 = read_matrices_from_temperature(filename)
filename = 'pp2'
matrixX2, matrixP2 = read_matrices_from_pressure(filename)
filename = 't2'
matrixT2 = read_matrices_from_temperature(filename)
P_rotation1, T_rotation1 = rotation_average(matrixP1, matrixT1)
P_rotation2, T_rotation2 = rotation_average(matrixP2, matrixT2)

theta_H0 = 0
theta_C10 = 0
theta0 = [theta_H0, theta_C10]
theta_H_stationary1 = []
theta_C1_stationary1 = []
theta_C1_stationary2 = []
theta_C1_stationary3 = []
theta_C1_stationary4 = []
theta_C1_stationary5 = []

```

```

θ_C1_stationary6 = []
Growth_speed1 = []
Growth_speed2 = []
Growth_speed3 = []
Growth_speed4 = []
Growth_speed5 = []
Growth_speed6 = []
θ_s = 1.1*10**(14) # в атом/(см^2)
P1 = np.array(matrixP1)
x1 = np.array(matrixX1)
T1 = np.array(matrixT1)
P2 = np.array(matrixP2)
x2 = np.array(matrixX2)
T2 = np.array(matrixT2)
P_rot1 = np.array(P_rotation1)
T_rot1 = np.array(T_rotation1)
P_rot2 = np.array(P_rotation2)
T_rot2 = np.array(T_rotation2)
xT1 = statistics.median(T1)
xT2 = statistics.median(T2)
time = np.linspace(0, 1e8, 10000)
for i in range(0,len(P1)):
    S0 = 0.36/(1+600*np.exp(-(3.8*4184.8)/(8.31*T1[i])))
    kH2 = 91*np.exp(-62*4184.8/(8.31*T1[i]))
    kHCl = 2500*np.exp(-72*4184.8/(8.31*T1[i]))
    kSiCl2 = 3.2*np.exp(-67*4184.8/(8.31*T1[i]))

```

$\Phi 1 = P1[i] * 10^{**(-4)} / ((2 * np.pi * 101.0074 * 10^{**(-3)} * 1.38 * 10^{**(-23)} * 400 / (6.02 * 10^{** (23)}))^{** (1/2)})$ # $10^{**(-4)}$ - переводення з $1 / (M^2 * c)$ в $1 / (cm^2 * c)$, $T_DCS = 400$ K

`sol1 = odeint(sysODE,theta,time,args = (S0, Phi1, kH2, kHCl, kSiCl2, theta_s), mxstep = 5000)`

`theta_Cl_stationary1.append(sol1[-1, 1])`

`Growth1 = (S0*Phi1*(1 - theta_Cl_stationary1[-1]/theta_s)- kSiCl2*theta_Cl_stationary1[-1]**2)*(12.1/(6.02*10^{** (23)}))*10^{** (4)}*60`

`Growth_speed1.append(Growth1)`

`for i in range(0,len(P_rot1)):`

`S0 = 0.36/(1+600*np.exp(-(3.8*4184.8)/(8.31*T_rot1[i])))`

`kH2 = 91*np.exp(-62*4184.8/(8.31*T_rot1[i]))`

`kHCl = 2500*np.exp(-72*4184.8/(8.31*T_rot1[i]))`

`kSiCl2 = 3.2*np.exp(-67*4184.8/(8.31*T_rot1[i]))`

$\Phi 2 = P_rot1[i] * 10^{**(-4)} / ((2 * np.pi * 101.0074 * 10^{**(-3)} * 1.38 * 10^{**(-23)} * 400 / (6.02 * 10^{** (23)}))^{** (1/2)})$

`sol2 = odeint(sysODE,theta,time,args = (S0, Phi2, kH2, kHCl, kSiCl2, theta_s), mxstep = 5000)`

`theta_Cl_stationary2.append(sol2[-1, 1])`

`Growth2 = (S0*Phi2*(1 - theta_Cl_stationary2[-1]/theta_s)- kSiCl2*theta_Cl_stationary2[-1]**2)*(12.1/(6.02*10^{** (23)}))*10^{** (4)}*60`

`Growth_speed2.append(Growth2)`

`for i in range(0,len(P2)):`

`S0 = 0.36/(1+600*np.exp(-(3.8*4184.8)/(8.31*T2[i])))`

`kH2 = 91*np.exp(-62*4184.8/(8.31*T2[i]))`

`kHCl = 2500*np.exp(-72*4184.8/(8.31*T2[i]))`

`kSiCl2 = 3.2*np.exp(-67*4184.8/(8.31*T2[i]))`

$\Phi 3 = P2[i] * 10^{**(-4)} / ((2 * np.pi * 101.0074 * 10^{**(-3)} * 1.38 * 10^{**(-23)} * 400 / (6.02 * 10^{** (23)}))^{** (1/2)})$

`sol3 = odeint(sysODE,theta,time,args = (S0, Phi3, kH2, kHCl, kSiCl2, theta_s), mxstep = 5000)`

```

    theta_C1_stationary3.append(sol3[-1, 1])

    Growth3 = (S0*Phi3*(1 - theta_C1_stationary3[-1]/theta_s)-
kSiCl2*theta_C1_stationary3[-1]**2)*(12.1/(6.02*10**(23)))*10**(4)*60

    Growth_speed3.append(Growth3)
for i in range(0,len(P_rot2)):
    S0 = 0.36/(1+600*np.exp(-(3.8*4184.8)/(8.31*T_rot2[i])))
    kH2 = 91*np.exp(-62*4184.8/(8.31*T_rot2[i]))
    kHCl = 2500*np.exp(-72*4184.8/(8.31*T_rot2[i]))
    kSiCl2 = 3.2*np.exp(-67*4184.8/(8.31*T_rot2[i]))

    Phi4 = P_rot2[i]*10**(-4)/((2*np.pi*101.0074*10**(-3)*1.38*10**(-
23)*400/(6.02*10**(23))**(1/2))

    sol4 = odeint(sysODE,theta0,time,args = (S0, Phi4, kH2, kHCl, kSiCl2, theta_s),
mxstep = 5000)

    theta_C1_stationary4.append(sol4[-1, 1])

    Growth4 = (S0*Phi4*(1 - theta_C1_stationary4[-1]/theta_s)-
kSiCl2*theta_C1_stationary4[-1]**2)*(12.1/(6.02*10**(23)))*10**(4)*60

    Growth_speed4.append(Growth4)
for i in range(0,len(P_rot1)):
    S0 = 0.36/(1+600*np.exp(-(3.8*4184.8)/(8.31*xT1)))
    kH2 = 91*np.exp(-62*4184.8/(8.31*xT1))
    kHCl = 2500*np.exp(-72*4184.8/(8.31*xT1))
    kSiCl2 = 3.2*np.exp(-67*4184.8/(8.31*xT1))

    Phi5 = P_rot1[i]*10**(-4)/((2*np.pi*101.0074*10**(-3)*1.38*10**(-
23)*400/(6.02*10**(23))**(1/2))

    sol5 = odeint(sysODE,theta0,time,args = (S0, Phi5, kH2, kHCl, kSiCl2, theta_s),
mxstep = 5000)

    theta_C1_stationary5.append(sol5[-1, 1])

    Growth5 = (S0*Phi5*(1 - theta_C1_stationary5[-1]/theta_s)-
kSiCl2*theta_C1_stationary5[-1]**2)*(12.1/(6.02*10**(23)))*10**(4)*60

    Growth_speed5.append(Growth5)

```

```

for i in range(0,len(P_rot2)):
    S0 = 0.36/(1+600*np.exp(-(3.8*4184.8)/(8.31*xT2)))
    kH2 = 91*np.exp(-62*4184.8/(8.31*xT2))
    kHCl = 2500*np.exp(-72*4184.8/(8.31*xT2))
    kSiCl2 = 3.2*np.exp(-67*4184.8/(8.31*xT2))
    Φ6 = P_rot2[i]*10**(-4)/((2*np.pi*101.0074*10**(-3)*1.38*10**(-
23)*400/(6.02*10**(23)))**(1/2))
    sol6 = odeint(sysODE,θ0,time,args = (S0, Φ6, kH2, kHCl, kSiCl2, θ_s),
mxstep = 5000)
    θ_Cl_stationary6.append(sol6[-1, 1])
    Growth6 = (S0*Φ6*(1 - θ_Cl_stationary6[-1]/θ_s)-
kSiCl2*θ_Cl_stationary6[-1]**2)*(12.1/(6.02*10**(23)))*10**(4)*60
    Growth_speed6.append(Growth6)
plt.plot(x1, Growth_speed1, label = 'without rotation with therm diff')
plt.plot(x1, Growth_speed2, label = 'with rotation with therm diff')
plt.plot(x2, Growth_speed3, label = 'without rotation without therm diff')
plt.plot(x2, Growth_speed4, label = 'with rotation without therm diff')
plt.plot(x1, Growth_speed5, label = 'with rotation with therm diff with medium
T = 1419.61 K')
plt.plot(x2, Growth_speed6, label = 'with rotation without therm diff with
medium T = 1419.875 K')
plt.xlabel('Wafer curve (m)')
plt.ylabel('Growth Rate (μm/min)')
plt.title('Growth Rate vs Wafer curve (rotation) vs medium T')
plt.grid()
plt.legend()
plt.show()

```