

Modeling and simulation of substrate temperature effect on surface reaction kinetics in GaAs thin films growth prepared via Chemical Vapor Deposition method

Mohammad Hossein Ehsani^{1*}
Mahmoud Jalali Mehrabad¹

Received: 2015-11-24

Accept: 2018-03-14

Abstract

In this paper, GaAs thin film growth prepared by the CVD Method was simulated using COMSOL Multiphysics software. A mixed multi-physics model was used for this purpose. In order to compare the simulation results with those from experiment, all of the steps and details regarding the GaAs growth reactions were utilized on the basis of the results of an existing experimental research. Simulation steps including model designing, mesh analysis, chemical and thermodynamic relations and complete sets of chemical reactions were investigated. Crucial parameters such as the flow rate, pressure and the temperature distribution within the chamber were studied and the graphical results were presented for analyzing. Then, the effect of substrate temperature on growth rate and mass distribution of thin film was investigated. Comparison between the simulation results and experimental data determines the accuracy of the represented model and also provides a promising description for dependency of film growth on substrate temperature.

Keywords: *CVD Method, Growth Rate, Thin Film, Simulation.*

¹ Department of Physics, Semnan University, Iran.

* Corresponding Author; E-mail: ehsani@semnan.ac.ir

مدل سازی و شبیه سازی تأثیر دمای زیر لایه در واکنش های سطحی در رشد لایه نازک GaAs به روش تبخیر شیمیایی^۱

محمد حسین احسانی^{۲*}، محمود جلالی مهرآباد^۲

تاریخ ارسال: ۹۴/۹/۳

تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۱۲/۲۳

چکیده

در این کار، شبیه سازی رشد لایه نازک GaAs به کمک روش تبخیر شیمیایی در محیط نرم افزار COMSOL Multiphysics انجام شده است. به منظور مقایسه نتایج شبیه سازی با نتایج تجربی، تمامی جزئیات شبیه سازی و واکنش های مربوط به تشکیل GaAs بر مبنای یک آزمایش تجربی و نتایج آن صورت گرفت. جزئیات مراحل تعریف واکنش ها، طراحی محفظه، مطالعه روابط شیمیایی و ترمودینامیکی مربوط و تحلیل مش ها شرح داده شد. پارامترهایی از قبیل سرعت شار بخار، فشار آن و توزیع دما درون محفظه لایه نشانی بررسی شده و به منظور مطالعه و تحلیل، نتایج آن به صورت نمودارهای مناسب ارائه شد. همچنین، وابستگی دمای زیر لایه روی نرخ رشد ماده و الگوی توزیع جرم در نمونه لایه نازک بررسی شد. با مقایسه نتایج شبیه سازی و داده های آزمایشگاهی، علاوه بر

^۱ شناسه دیجیتال (DOI): 1022051/jap.2018.7508.1014

^۲ دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، ایران.

* نویسنده مسئول: ehsani@semnan.ac.ir

بررسی دقت مدل ارائه شده می‌توان توصیفی مناسب از ارتباط بین نرخ تشکیل لایه با دمای زیرلایه یافت.

واژه‌های کلیدی: لایه‌نشانی تبخیر شیمیایی (CVD)، نرخ رشد، لایه نازک، شبیه‌سازی.

۱. مقدمه

در فناوری ساخت نیم‌رساناها از لایه‌نشانی بخار شیمیایی (Chemical Vapor Deposition - CVD) معمولاً برای ساخت لایه‌های با خلوص زیاد به طور گسترده استفاده می‌شود. طیف وسیعی از مواد شامل دی‌الکتریک‌ها، مواد تک‌بلوری، سیلیکن، مواد پلیمری و فلزی با این روش قابل لایه‌نشانی می‌باشد. در این فرآیند معمولاً یک یا چند گاز در فشار کم وارد راکتور شده و در نتیجه تحت شرایط کنترل‌شده، بر روی سطح یا نزدیک زیرلایه، بین آن‌ها واکنش صورت می‌گیرد [۱]. بسته به مرتبه فشار در واکنش‌های شیمیایی، لایه‌نشانی تبخیر شیمیایی به چند شیوه لایه‌نشانی در فشار اتمسفر (APCVD)، کم‌فشار (LPCVD) و پرفشار (HVCVD) تقسیم می‌شوند. مهم‌ترین بخش در روش لایه‌نشانی CVD، واکنش‌های شیمیایی است که بین گازهای ایجادشده از فرآیند رخ می‌دهد که بر اثر این واکنش‌ها، ماده جامد مورد نظر روی سطح زیرلایه ایجاد می‌شود. واکنش‌های شیمیایی ممکن است بر اثر گرما (CVD)، انرژی (RF:PECVD) یا از طریق نور (PHCVD) باشند. در دهه‌های اخیر روش‌های متفاوتی از جمله CVD با درجه حرارت میانی (MTCVD)، استفاده از پلاسما (PECVD) و اخیراً استفاده از لیزر (LASER CVD) مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. از مهم‌ترین کاربردهای این روش می‌توان به ساخت رنگ‌دانه‌ها اشاره کرد. لایه‌های نازک ترکیباتی نظیر TiO_2 ، SiO_2 ، Al_2O_3 ، Si_3N_4 و کربن سیاه معمولاً با روش CVD ساخته می‌شوند [۱-۳].

برخی مزیت‌های روش CVD بر روش‌های دیگر عبارت است از:

- امکان ایجاد لایه‌های برآراستی (Epitaxy) کامل با خلوص زیاد و با آرایش ملکولی کامل.
- امکان لایه‌نشانی بر روی زیرلایه‌های حفره‌دار.
- مستقل بودن ضخامت لایه از شکل بستر.
- سرعت لایه‌نشانی نسبتاً زیاد ($10-100\text{nm/s}$).
- چسبندگی بهتر لایه به زیرلایه در مقایسه با لایه‌های ساخته‌شده با روش‌های فیزیکی.
- مناسب بودن این روش برای ایجاد ساختارهای چندلایه‌ای.

با وجود این، این روش معایب و نقطه ضعف‌هایی نیز دارد:

- نیاز به درجه حرارت بالا برای انجام واکنش؛ با توجه به این که واکنش‌های قابل قبول در درجه حرارت‌های پایین به ندرت قابل انجام است، لذا در این روش، انجام واکنش‌ها نیاز به درجه حرارت بالایی دارد که سبب ایجاد تنش‌های حرارتی می‌شود که عاملی منفی بر روی لایه و زیرلایه قلمداد می‌شود.
- امکان تخریب زیرلایه؛ در بعضی واکنش‌های لایه‌نشانی به دلیل استفاده از بخارهای خورنده امکان تخریب زیرلایه نیز وجود دارد.
- کنترل واکنش‌ها و در نتیجه کنترل یکنواختی بسیار مشکل است.
- جزئیات ترمودینامیک در این روش بسیار پیچیده و کنترل آن‌ها گاهی بسیار سخت می‌شود.
- امکان بروز واکنش‌های ناخواسته در این روش وجود دارد که گاهی ممکن است موجب اشکالات جدی در لایه‌نشانی یا داخل راکتور شود.
- امکان ایجاد خطر انفجار هیدروژنی در راکتور وجود دارد. اکثر مواد واکنش‌دهنده گران هستند.

در لایه‌نشانی با روش شیمیایی مانند روش‌های فیزیکی پارامترهای متعددی روی لایه تأثیر می‌گذارند. از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به مواردی از قبیل دمای زیرلایه، غلظت مواد واکنش، فشار گاز و نرخ جریان گاز اشاره نمود [۲-۴]. به دلیل کاربردهای گسترده‌ای که فیلم‌های نازک گالیم آرسناید در طراحی و بهبود بازده سلول‌های خورشیدی دارند، مطالعات تجربی و نظری بسیاری بر روی خواص و روش‌های رشد آن‌ها انجام شده است [۵-۷].

اما به دلیل سمی بودن گاز آرسنیک و همچنین هزینه‌های بالای روش CVD، تاکنون روش‌های مختلفی برای شبیه‌سازی فرآیند رشد فیلم‌های GaAs و مطالعه شرایط بهینه لایه‌نشانی آن به کار گرفته شده‌اند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به روش مونت کارلوی جنبشی (KMC)، دینامیک ملکولی (MD)، روش‌های شبیه‌سازی عددی، TCAD و ... اشاره کرد [۸، ۹].

در این مقاله، لایه‌نشانی فیلم نازک ترکیب GaAs به روش تبخیر شیمیایی شبیه‌سازی شده است. برای این منظور از نرم‌افزار COMSOL Multiphysics 5.0 استفاده شد. نرم‌افزار COMSOL ابزاری قدرتمند در محاسبات و شبیه‌سازی‌های مرتبط با علوم مختلف از قبیل ریاضیات، فیزیک جامدات، ترمودینامیک، الکترومغناطیس، پلاسما و فیزیک شاره‌هاست و دارای کتابخانه جامعی از اطلاعات عناصر، ترکیبات، روابط و معادلات مرتبط با حوزه‌های مختلف تحقیقاتی است. قابلیت

مطالعه همزمان حوزه‌های مختلف علمی در شبیه‌سازی‌ها، از ویژگی‌های بارز این نرم‌افزار است. اطلاعات و مرجع کامل این نرم‌افزار در وبگاه رسمی آن موجود است [۱۰]. در این شبیه‌سازی با ایجاد یک محیط ترکیبی از شیمی واکنش (RE)، انتقال حرارت در شماره‌ها (HTF)، ترابرد اجزاء رقیق (TDS) و جریان خطی (LF) واکنش‌های مربوط به تشکیل GaAs تعریف شده و امکان مطالعه اثر دمای زیرلایه بر جریان گاز، نرخ رشد فیلم و واکنش‌های سطحی بر روی زیرلایه فراهم شده است.

نویسندگان در این کار، شبیه‌سازی محیط ترکیبی از شیمی واکنش (RE)، انتقال حرارت در شماره‌ها (HTF)، ترابرد اجزاء رقیق (TDS) و جریان خطی (LF) واکنش‌های مربوط به تشکیل GaAs را انجام داده‌اند و به کمک معادلات ترمودینامیکی موجود در این نرم‌افزار به تجزیه و تحلیل شرایط رشد و معرفی برخی از پارامترهای کنترلی و نقش آن‌ها پرداخته‌اند. همچنین، نتایج به دست آمده را با یک کار تجربی مشابه که در مرجع [۷] به آن اشاره شده است، مقایسه کرده‌اند. تفاوت بارز این کار با کار تجربی مورد استفاده تجزیه و تحلیل دقیق فرآیند ترمودینامیکی رشد و تشکیل فاز می‌باشد که به کمک نمودارهای مربوط امکان‌پذیر بوده که در کارهای تجربی اصولاً کار بسیار سخت است و معمولاً به صورت کیفی ارائه می‌شود.

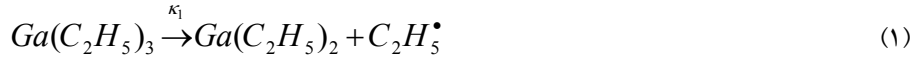
مراحل طراحی هندسه مسئله، ایجاد مش‌ها، شرایط مرزی، واکنش‌های شیمیایی، روابط دما و غلظت و واکنش‌های سطحی مربوط به لایه‌نشانی در بخش‌های بعدی توضیح داده شده‌اند. همچنین تأثیر دمای زیرلایه روی نرخ رشد لایه GaAs بررسی شده است. توصیفی برای مشاهدات و نتایج شبیه‌سازی ارائه شده که مقایسه بین نتایج شبیه‌سازی با داده‌های تجربی تطابق خوبی مدل شبیه‌سازی ارائه شده با نتایج آزمایشگاهی را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در مقدمه اشاره شد، برای شبیه‌سازی و حل عددی از یک محیط ترکیبی در نرم‌افزار COMSOL استفاده شده است. در مرحله اول، تمامی واکنش‌های مربوط به تشکیل GaAs در یک محیط تحلیلگر Reaction Engineering که در برگرنده معادلات انرژی، جرم، تکانه، فازهای گازی مختلف مواد، انرژی‌های فعال‌سازی و واکنش‌های سطحی مرتبط با تشکیل لایه‌ها می‌باشد، تعریف شده‌اند.

۲. واکنش‌های شیمیایی مربوط به تشکیل GaAs

در شبیه‌سازی کار حاضر، از توصیف کامل واکنش‌های شیمیایی مربوط به رشد GaAs که توسط اینگل و همکارانش مطالعه شده است، استفاده شده است [۷]. در فرآیند تشکیل لایه‌های GaAs،

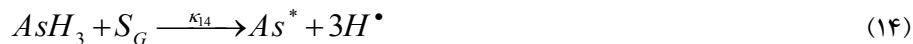
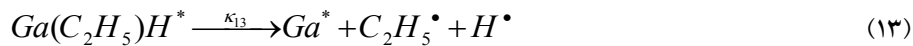
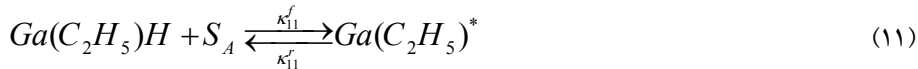
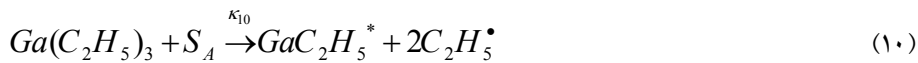
ابتدا ترکیب تری اتیل گالیوم، $Ga(C_2H_5)_3$ ، طی ۳ واکنش برگشت ناپذیر تجزیه شده و وارد فاز گازی می‌شود. سازوکار این واکنش‌ها به صورت زیر است:



تعدادی واکنش رادیکالی نیز در فاز گاز رخ می‌دهند که در ادامه ذکر می‌شود:



در واقع رشد لایه جامد GaAs بر روی سطح زیرلایه، نتیجه جذب اجزای فاز گازی روی سطح زیرلایه و واکنش‌های متوالی تشکیل ملکول‌های متصل به سطح روی زیرلایه است. واکنش‌های ۱۰-۱۴، واکنش‌های سطحی مربوط به Ga و As را نشان می‌دهند. در این واکنش‌ها، نمادهای S_A و S_G اصطلاحاً محل‌های خالی مربوط به پیوندهای خالی بین اتم‌های آرسنیک و گالیوم موجود بر روی زیرلایه هستند.

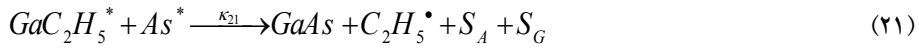


واکنش‌های سطحی بین کربن و هیدروژن به صورت زیر انجام می‌شود:





و در نهایت، واکنش های سطحی منجر به رشد بلور GaAs به صورت زیر خواهند بود:



نرخ واکنش های شیمیایی ۱ تا ۲۲ (بر حسب $\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}$) بر طبق قانون جرمی زیر می باشد:

$$r_j = k_j^f \prod_{i \in \text{react}} c_i^{-\nu_{ij}} - k_j^r \prod_{i \in \text{prod}} c_i^{-\nu_{ij}} \quad (23)$$

در این جا، k_j^r و k_j^f به ترتیب نرخ واکنش در جهت رفت و برگشت را نشان می دهند. غلظت ماده نام (بر حسب mol/m^3) با نماد c_i نشان داده شده است. ضرایب استوکیومتری با نماد ν_{ij} نشان داده است و واکنش دهنده ها با علامت منفی و برای محصولات واکنش با علامت مثبت تعریف می شوند.

وابستگی نرخ واکنش ها به دما از طریق مدل آرهنیوس برای نرخ واکنش تعریف می شوند:

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E}{R_g T}\right) \quad (24)$$

در این رابطه، A نشان دهنده فاکتور بسامد، T دما بر حسب کلونین، n مرتبه توانی دما، E انرژی فعال سازی (بر حسب J/mol)، و R_g ثابت جهانی گازها (8.314 J/mol.K) می باشد. واحد فاکتور بسامد α^{-1}/s (m^3/mol) می باشد که α نشان دهنده مرتبه واکنش است.

انرژی جنبشی فرآیند جذب نیز می تواند بر نرخ کلی واکنش اثر بگذارد. نرخ جذب ماده نام بر روی سطح زیرلایه به صورت زیر است:

$$r_i = c_i \sqrt{\frac{R_g T}{2\pi M_i}} x_s \exp\left(-\frac{E}{R_g T}\right) \alpha - 1 \quad (25)$$

که c_i نشان دهنده غلظت ماده نام (بر حسب mol/m^3)، M_i جرم ملکولی (بر حسب kg/m^3)، x_s کسر سایت های موجود بر روی سطح، و E انرژی فعال سازی (بر حسب J/mol) می باشد.

در این شبیه‌سازی، ترکیبات شیمیایی شرکت‌کننده در واکنش‌های معرفی شده (واکنش‌های ۱-۲۲) و نمادهایی که در نرم‌افزار از آن‌ها استفاده شده در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. هر ترکیبی که در نام آن از عبارت S_A استفاده شده، نشان‌دهنده ماده‌ای است که در محل‌های خالی آرسنیک موجود بر روی سطح زیرلایه جذب شده است، و هر ترکیبی که در نام آن از عبارت S_G استفاده شده، نشان‌دهنده ماده‌ای است که در محل‌های خالی گالیوم موجود بر روی سطح زیرلایه جذب شده است. از این نمادگذاری‌ها در نمودارهای مربوط به واکنش‌ها یا روابط استوکیومتری ترکیبات مورد مطالعه در این مقاله استفاده شده است.

جدول ۱ نمادگذاری ترکیبات شرکت‌کننده در واکنش‌ها در شبیه‌سازی

نماد استفاده شده	ترکیب	نماد استفاده شده	ترکیب
ethane	C_2H_6	gaet3	$Ga(C_2H_5)_3$
et	$C_2H_5^\bullet$	gaet2	$Ga(C_2H_5)_2$
ethene	C_2H_4	Gahet	$Ga(C_2H_5)H$
methane	CH_4	gah2	GaH_2
met	CH_3^\bullet	SAGahet	$Ga(C_2H_5)H^*$
h2	H_2	SAGaet	$GaC_2H_5^*$
h	H^\bullet	Saga	Ga^*
SAet, SGet	$C_2H_5^*$	ash3	AsH_3
SAh, SGh	H^*	SGas	As^*
		Gaas	$GaAs$

تمامی واکنش‌های معرفی شده (واکنش‌های ۱-۲۲) در نرم‌افزار COMSOL Multiphysics در یک محیط Reaction Engineering با استفاده از نمادگذاری معرفی شده در جدول ۱ تعریف شدند. در این محیط، امکان لحاظ نمودن تمامی روابط مرتبط با واکنش‌های شیمیایی از جمله روابط ۲۳، ۲۴ و ۲۵ وجود داشته و همچنین مشخصات و پارامترهای مرتبط با مواد شرکت‌کننده در واکنش‌ها نیز در کتابخانه نرم‌افزار موجود می‌باشند.

در ادامه، با این فرض که همه مواد شرکت‌کننده در واکنش‌ها در یک محیطی ایده‌آل با یکدیگر واکنش می‌دهند، تعادل‌های مربوط به انرژی‌های جنبشی و همچنین موازنه‌های جرم بررسی شد. در نرم‌افزار COMSOL، استفاده از یک محیط Reaction Engineering این امکان را فراهم می‌آورد تا از روابط از پیش تعریف شده برای تغییرات جرم و انرژی مواد در حین واکنش‌ها بهره برد. نویسندگان نیز در این مقاله، با تعریف واکنش‌های مربوط و لحاظ کردن روابط و معادلات توصیف‌کننده واکنش‌ها، به مطالعه تشکیل لایه نازک GaAs پرداخته‌اند. الگوی به کار رفته در این مقاله برای شبیه‌سازی فرآیند رشد فیلم GaAs را می‌توان به منظور مطالعه سایر ترکیبات

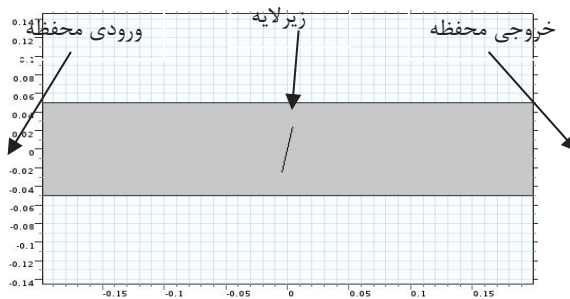
مشابه نیز به کار برد. البته خاطر نشان می شود که استفاده از محیط Reaction Engineering به منظور مطالعه آن دسته از لایه نشانی هایی مناسب است که بر مبنای واکنش های شیمیایی باشند (برای مثال، تبخیر شیمیایی). مطالعه سایر روش های لایه نشانی در این نرم افزار نیازمند تعریف هندسه مخصوص به خود، لحاظ کردن روابط فیزیکی و شیمیایی مربوط و مطالعه مش جداگانه خواهد بود.

پس از تکمیل این مراحل، هندسه کوره واکنش تعریف شده و اثرات جذب و واکنش های سطحی مطالعه شده است.

۳. تعریف هندسه محفظه لایه نشانی

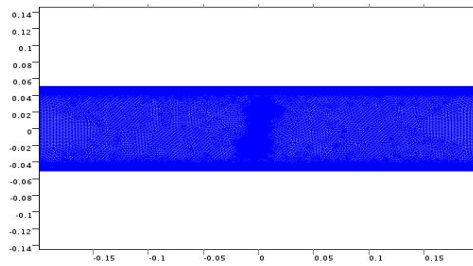
پس از تعریف و مطالعه واکنش ها، هندسه مربوط به محفظه لایه نشانی تبخیر شیمیایی به صورت شکل ۱ در محیط نرم افزار تعریف شد. محفظه به صورت مستطیلی به طول ۴۰cm و عرض ۱۰cm بوده و زیرلایه ای به طول ۵cm که با محور عمودی زاویه ۱۰ درجه می سازد، در آن قرار گرفته است. قسمت های مختلف محفظه در شکل معرفی شده اند. اجزای مختلف محفظه شامل جنس دیواره ها، جنس زیرلایه، ورودی و خروجی محفظه در شکل معرفی شده اند. اجزای مختلف محفظه شامل جنس دیواره ها، جنس زیرلایه، ورودی و خروجی محفظه در شکل معرفی شده اند. اجزای مختلف محفظه شامل جنس دیواره ها، جنس زیرلایه، ورودی و خروجی محفظه در شکل معرفی شده اند. [۷].

به منظور بالابردن دقت شبیه سازی و جلوگیری از اثرات لبه ها، مش های طولی در محفظه ایجاد و مطالعه شدند، که این مش ها در شکل ۲ نشان داده شده است. مش های ایجاد شده نسبت به ابعاد محفظه بسیار کوچک طراحی شده اند تا دقت محاسبات افزایش یابد.



شکل ۱ هندسه محفظه لایه نشانی.

گازهای شرکت کننده در واکنش، با سرعت ۴m/s و فشار ۴۰۰۰Pa از سمت چپ وارد محفظه شده، پس از واکنش، محصولات گازی از سمت راست محفظه خارج می شوند.



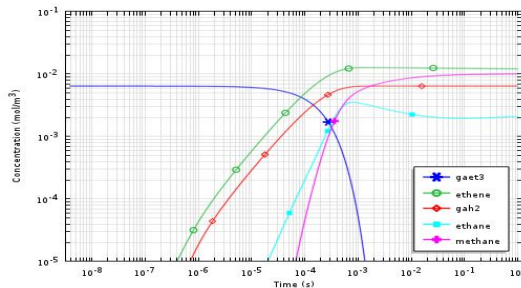
شکل ۲ مش‌های ایجاد شده.

۴. ایجاد محیط شبیه‌سازی ترکیبی

به منظور مطالعه اثر دمای زیرلایه بر جریان گاز، نرخ رشد فیلم و واکنش‌های سطحی بر روی زیرلایه، محیطی ترکیبی از شیمی واکنش (RE)، انتقال حرارت در شاردها (HTF)، ترابرد اجزاء رقیق (TDS) و جریان خطی (LF) واکنش‌های مربوط به تشکیل GaAs تعریف شد. گاز واکنشی، با سرعت 0.4 m/s و دمای اولیه 300 K از سمت چپ محفظه و خروجی آن‌ها از قسمت راست محفظه تعریف شد. دمای اولیه زیرلایه 900 K تعیین شد. پس از تعریف تمامی روابط ترمودینامیکی و شیمیایی مربوط، شبیه‌سازی راه‌اندازی شد.

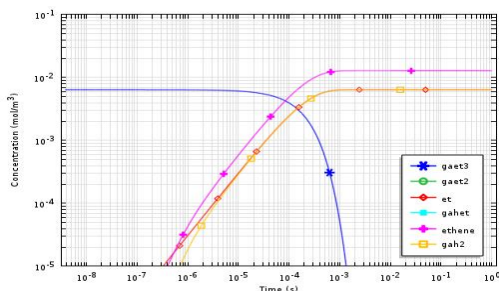
۵. نتایج شبیه‌سازی

همان‌طور که اشاره شد، مرحله اول شبیه‌سازی، تحلیل تمامی واکنش‌های فازهای گازی (واکنش‌های ۱ تا ۹) می‌باشد. غلظت مولی ترکیبات شرکت‌کننده در این واکنش‌ها، بر حسب زمان، برای حالتی که همه آن‌ها در یک کوره ایده‌آل با دمای 900 K (دمای زیرلایه) قرار گرفته‌اند، در شکل ۳ نشان داده شده است. مقیاس محورها به صورت لگاریتمی است. نامگذاری ترکیبات با استفاده از جدول ۱ صورت گرفته است.



شکل ۳ واکنش‌های فاز گازی، شامل واکنش‌های تجزیه ترکیبات گالیوم و واکنش‌های ناپایدار (واکنش‌های ۴ تا ۹). این واکنش‌ها در یک کوره ایده‌آل با دمای ثابت 900 K روی می‌دهند. محصولات ناپایدار واکنش‌ها در شکل نشان داده نشده‌اند.

در آزمایش‌های تجربی مربوط به تشکیل GaAs، مشاهده شده است که با صرف نظر کردن از واکنش‌های ناپایدار در محاسبات، یعنی واکنش‌های ۴ تا ۹، تغییرات ناچیزی در نتایج محاسبات مربوط به تجزیه ترکیبات گالیوم صورت می‌گیرد [۷].



شکل ۴ واکنش‌های فاز گازی. فقط واکنش‌های مربوط به تجزیه ترکیبات گالیوم در شکل نشان داده شده‌اند. این واکنش‌ها نیز در یک کوره‌ی ایده‌آل با دمای ثابت ۹۰۰K روی می‌دهند.

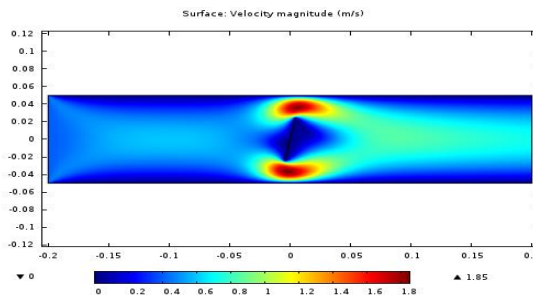
برای بررسی این موضوع، ابتدا فقط واکنش‌های پایدار تجزیه فاز گازی، یعنی واکنش‌های ۱ تا ۳، مطالعه شدند و از واکنش‌های ناپایدار صرف نظر شد. نتایج این کار در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، صرف نظر کردن از واکنش‌های ناپایدار فاز گازی، تأثیر بسیار اندکی در واکنش‌های ترکیبات گالیوم داشته است. با وجود این، صرف نظر کردن از واکنش‌های ناپایدار فاز گازی، تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر توزیع ترکیبات کربن خواهد داشت. در صورت صرف نظر کردن از واکنش‌های ناپایدار، محصولات کربنی اصلی واکنش‌های تجزیه، اتیلن و اتان خواهند بود، اما در صورت در نظر گرفتن تمامی واکنش‌ها، محصولات اصلی اتان و متان خواهند بود.

این دو دسته محصول مختلف، با توجه به واکنش‌های سطحی و فرآیند جذب، خواص متفاوتی در لایه تشکیل شده ایجاد خواهند نمود [۷]. علاوه بر این، غلظت خالص کربن، در حالتی که تمامی واکنش‌ها در نظر گرفته شوند، نسبت به حالتی که فقط واکنش‌های پایدار در نظر گرفته شوند، بیشتر می‌باشد.

هر دو موردی که اشاره شد، می‌توانند بر نحوه رشد لایه بر روی سطح زیرلایه تأثیرگذار باشند. در این مقاله، برای افزایش دقت شبیه‌سازی، تمامی واکنش‌ها در نظر گرفته شده‌اند. هرچند این موضوع منجر به افزایش زمان شبیه‌سازی به میزان قابل ملاحظه‌ای گردید.

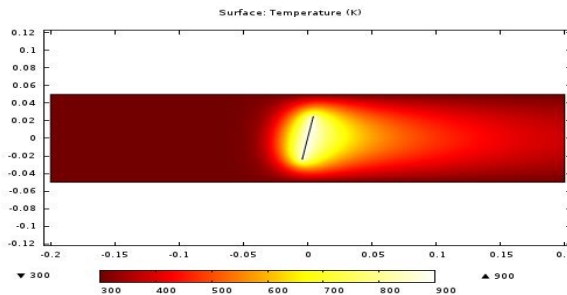
سرعت شار ترکیبات فاز گازی و همچنین توزیع دمایی درون محفظه لایه نشانی به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده‌اند. گازهای شرکت‌کننده در واکنش، با سرعت ۰/۴ m/s و دمای

۳۰۰K از سمت چپ محفظه (ورودی محفظه) وارد محفظه لایه نشانی می شوند. دمای زیرلایه در تمام نقاط آن یکنواخت بوده و در ۹۰۰K ثابت نگه داشته شده است. تأثیر شدید زیرلایه با دمای بالا بر دمای گاز ورودی به خوبی در شکل ۶ مشاهده می شود. افزایش دمای گاز در مجاورت زیرلایه، و پس از عبور از آن، باعث انبساط گاز می گردد. اثر این موضوع بر روی میانگین سرعت گاز قابل مشاهده است، که باعث شده تا جریان رو به پایین گاز، پس از عبور از زیرلایه افزایش یابد. دمای بالای سطح زیرلایه در واقع تأمین کننده انرژی فعال سازی واکنش بوده و باعث تشکیل لایه های GaAs بر روی زیرلایه می شود.

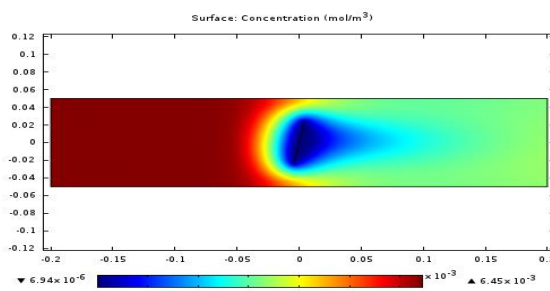


شکل ۵ توزیع سرعت گازهای ورودی پس از عبور از زیرلایه.

توزیع غلظت تری اتیل گالیوم در داخل محفظه لایه نشانی در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده می شود، ترکیب تری اتیل گالیوم پس از رسیدن به زیرلایه، به دلیل دمای بالای آن شروع به تجزیه می کند. غلظت تری اتیل گالیوم پس از عبور از زیرلایه به دلیل رسوب بخشی از آن بر روی زیرلایه، در داخل محفظه کاهش یافته است. یکی از محصولات آن، یعنی گالیوم هیدرید، با رسوب بر روی زیرلایه و واکنش با آرسنیک، لایه های GaAs را تشکیل می دهند.



شکل ۶ نحوه توزیع دما درون محفظه لایه نشانی. اثر شدید دمای بالای زیرلایه بر دمای گاز به خوبی مشاهده می شود.



شکل ۷ توزیع غلظت تری اتیل گالیوم داخل محفظه لایه‌نشانی.

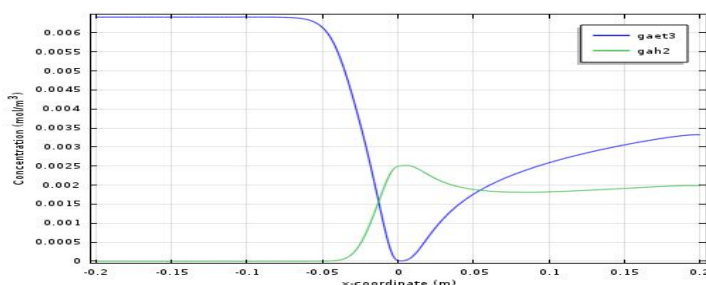
برای مشاهده بهتر این موضوع، نمودار توزیع غلظت تری اتیل گالیوم و گالیوم هیدرید در طول محفظه لایه‌نشانی در شکل ۸ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، غلظت تری اتیل گالیوم پس از ورود به محفظه و تا رسیدن به نزدیکی زیرلایه ثابت بوده و بیشترین مقدار خود را دارد، در حالی غلظت گالیوم هیدرید در این نواحی صفر می‌باشد. پس از نزدیک شدن به زیرلایه با دمای بالا، تری اتیل گالیوم شروع به تجزیه شدن می‌کند و گالیوم هیدرید که یکی از محصولات این واکنش می‌باشد، تولید می‌شود. در نقطه طولی صفر، که مرکز محفظه و محل قرار گیری زیرلایه داغ است، تمامی تری اتیل گالیوم تجزیه شده و غلظت آن به صفر می‌رسد. غلظت گالیوم هیدرید در این نقطه به بیشینه مقدار خود می‌رسد.

بخشی از گالیوم هیدرید تولید شده، با ترکیبات آرسنیک وارد واکنش شده و با رسوب بر روی زیرلایه، لایه‌های GaAs را تشکیل می‌دهند. این امر موجب کاهش غلظت گالیوم هیدرید پس از عبور از زیرلایه شده است.

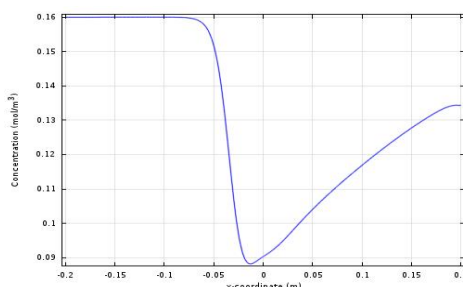
از طرفی غلظت تری اتیل گالیوم پس از عبور از زیرلایه، با عبور از منطقه با دمای بالا، از صفر شروع به افزایش یافتن نموده است. دلیل این موضوع، برگشت پذیر بودن واکنش تجزیه تری اتیل گالیوم است. در واقع با کاهش دما در نواحی بعد از زیرلایه، واکنش تجزیه تری اتیل گالیوم در جهت معکوس شروع به انجام شدن نموده و با هرچه بیشتر شدن فاصله از زیرلایه و به همان نسبت با سردتر شدن دمای محیط محفظه، تری اتیل گالیوم بیشتری تشکیل گردیده است. این افزایش غلظت به خوبی در شکل ۸ مشاهده می‌شود.

اما فقط بخشی از تری اتیل گالیوم تجزیه شده مجدداً تشکیل می‌شود و نمودار غلظت آن به مقدار بیشینه قبل از رسیدن به زیرلایه باز نمی‌گردد. این موضوع به علت رسوب مداوم بخشی از محصولات واکنش تجزیه آن در نزدیکی زیرلایه است. در واقع تری اتیل در دمای ۳۰۰K در

حالت پایدار قرار دارد. اما با نزدیک شدن به زیرلایه داغ، به سرعت تجزیه می شود [۷]. توزیع غلظت آرسنیک در طول محفظه لایه نشانی در شکل ۹ نشان داده شده است. بر خلاف گالیوم تری اتیل، این ترکیب به فاز گازی تجزیه نمی شود. کاهش غلظت در نزدیکی مرکز محفظه، به علت جذب آرسنیک بر روی سطح زیرلایه و واکنش آن جهت تشکیل لایه های GaAs می باشد. اما همانطور که در شکل دیده می شود، غلظت آن در نزدیکی زیرلایه به صفر نمی رسد. پس از عبور از زیرلایه و کاهش دمای گاز، غلظت آن افزایش می یابد.



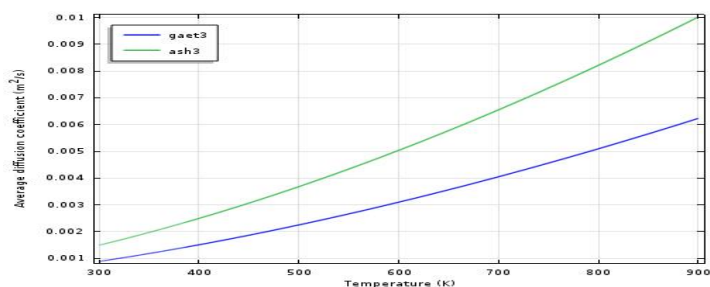
شکل ۸ توزیع غلظت تری اتیل گالیوم (خط آبی) و گالیوم هیدرید (خط سبز) در طول محفظه لایه نشانی.



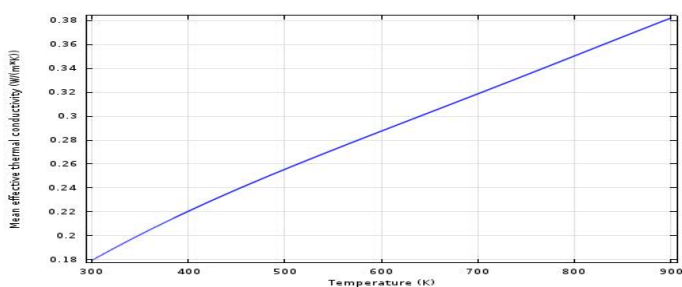
شکل ۹ توزیع غلظت آرسنیک در محفظه لایه نشانی.

تغییرات برخی پارامترهای مرتبط با تراورد جرم در شکل های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده است. در شکل ۱۰، ضرایب پخش گالیوم تری اتیل (منحنی پایین) و آرسنیک (منحنی بالا) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، ضریب پخش آرسنیک نسبت به گالیوم تری اتیل، با افزایش دما، افزایش بیشتری داشته است. در شکل ۱۱، رسانایی گرمایی حامل های گاز هیدروژن بر حسب دما نشان داده شده است، که افزایش دما، افزایش یافته است.

۱۸ / مدل سازی و شبیه سازی تأثیر دمای زیرلایه در واکنش های سطحی در رشد لایه نازک ...



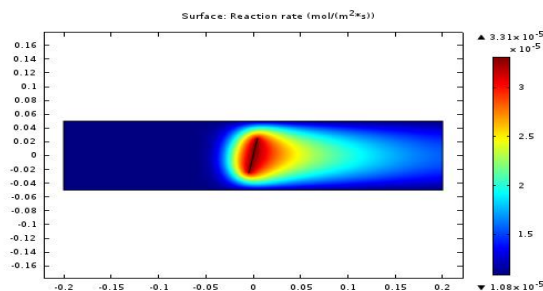
شکل ۱۰ ضرایب پخش گالیوم تری اتیل (منحنی پایین) و آرسنیک (منحنی بالا) بر حسب دما.



شکل ۱۱ رسانایی گرمایی حامل های گاز هیدروژن بر حسب دما.

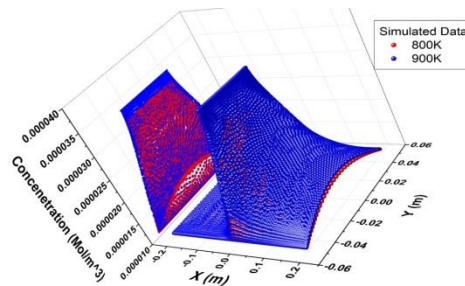
توزیع غلظت GaAs تشکیل شده در محفظه در شکل ۱۲ نشان داده شده است. در مجاورت زیرلایه که دما بیشترین مقدار خود را دارد، نرخ تشکیل این ترکیب بیشترین مقدار خود را نشان می دهد.

رسوب این ترکیب و تشکیل لایه های آن بر روی سطح زیرلایه، به صورت تشکیل لایه نازک آن بر روی سطح زیرلایه خواهد بود. با دور شدن از زیرلایه به سمت خروجی محفظه (سمت راست) به تدریج با کاهش دما، GaAs تشکیل شده تجزیه شده و در نتیجه غلظت آن کاهش می یابد.



شکل ۱۲ توزیع غلظت GaAs تشکیل شده در محفظه.

در ادامه، به منظور مطالعه اثر دمای زیرلایه بر نرخ رشد لایه‌های GaAs، شبیه‌سازی انجام شده برای دماهای دیگر زیرلایه، از ۶۵۰K تا ۹۵۰K تکرار گردید. نتایج این شبیه‌سازی برای تغییرات غلظت GaAs در محفظه لایه‌نشانی برای دو دمای ۸۰۰K و ۹۰۰K در نمودار سه‌بعدی شکل ۱۳ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش دمای زیرلایه، نرخ رشد لایه‌های GaAs افزایش می‌یابد.



شکل ۱۳ نرخ رشد لایه GaAs در محفظه در دماهای مختلف زیرلایه.

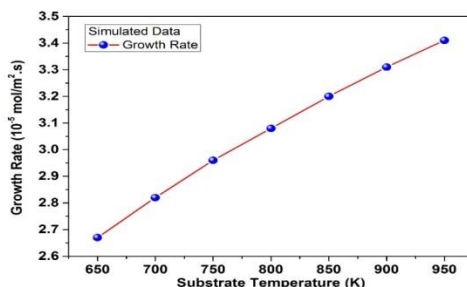
برای مشاهده بهتر این افزایش، تصویر منحنی غلظت بر روی صفحه YZ در شکل ۱۳ نشان داده شده است. اختلاف غلظت GaAs بر روی زیرلایه در این دما به خوبی از روی اختلاف ارتفاع تصویرهای آن‌ها بر روی صفحه XY دیده می‌شود. البته این افزایش نرخ رشد تا دمای مشخصی اتفاق می‌افتد. اینکگل و همکارانش در بررسی‌های تجربی خود مشاهده نمودند که نسبت افزایش نرخ رشد لایه با افزایش دمای زیرلایه، به تدریج کاهش می‌یابد تا جایی که در دماهای بالاتر (دماهای بالاتر از ۱۱۰۰K)، با افزایش بیشتر دمای زیرلایه، نرخ رشد کاهش خواهد یافت [۷]. علت این کاهش رشد در دماهای بالا می‌تواند این موضوع باشد که به تدریج با افزایش دما، محل‌های خالی مربوط به آرسناید بیشتر توسط کربن پر می‌شوند و این امر باعث کاهش نرخ تشکیل GaAs می‌شود.

تغییرات نرخ تشکیل لایه GaAs بر حسب دما محاسبه گردیده و در شکل ۱۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اگرچه با افزایش دما از ۶۵۰K تا ۹۵۰K نرخ واکنش افزایش یافته، به تدریج با افزایش دما، نرخ این افزایش در حال کاهش است. این موضوع در نتایج تحقیقات تجربی نیز مشاهده شده است [۷].

در واقع بهترین دمای زیرلایه پیشنهاد شده برای رشد فیلم‌های GaAs به روش تبخیر شیمیایی، حدود ۹۰۰K است که در این شبیه‌سازی نیز بررسی شده است [۷]. یکی از مزیت‌های محاسبه

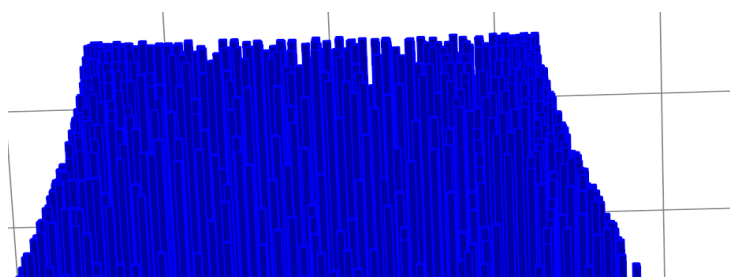
۲۰ / مدل‌سازی و شبیه‌سازی تأثیر دمای زیرلایه در واکنش‌های سطحی در رشد لایه نازک ...

بهترین دمای زیرلایه برای تشکیل لایه‌های GaAs، کنترل توزیع جرم و تخلخل در لایه‌های رشد یافته است. اینگل و همکارانش پیشنهاد کردند که با افزایش دمای زیرلایه و همچنین یکنواخت کردن دما در همه جای زیرلایه، می‌توان یکنواختی توزیع جرم بر روی سطح زیرلایه را افزایش داد [۷].



شکل ۱۴ تغییرات نرخ تشکیل لایه‌های GaAs بر حسب دمای زیرلایه.

این موضوع به خوبی در شکل ۱۵ که توزیع جرم لایه GaAs بر روی زیرلایه در دمای ۹۰۰K را نشان می‌دهد، مشاهده می‌شود.



شکل ۱۵ توزیع جرم و تخلخل لایه GaAs در دمای ۹۰۰K.

این موضوع به عنوان روشی برای برطرف کردن نایکنواختی لایه‌ها که یکی از معایب لایه‌نشانی فیلم‌های نازک است، به شمار می‌رود. روش‌های دیگری نیز برای کنترل یکنواختی و بهینه کردن شرایط رشد لایه‌ها وجود دارند که از جمله مهمترین آن‌ها می‌توان به ایجاد لرزش در زیرلایه، تغییر فاصله زیرلایه تا چشمه، تقارن محل قرارگیری زیرلایه نسبت به چشمه، کنترل زاویه قرارگیری زیرلایه نسبت به چشمه و... اشاره کرد [۱۱-۱۷]. بررسی پارامترهایی از قبیل کنترل زاویه زیرلایه نسبت به چشمه و مطالعه اثر آن بر رشد فیلم نازک GaAs نیز در این محیط قابل انجام

است. اما باید اثرات دیگری مانند اثر سایه‌اندازی (Shadow Effect) که معمولاً در حالتی‌هایی دیده می‌شود که زاویه زیرلایه نسبت به چشمه بیش از 60° باشد، در ملاحظات شبیه‌سازی در نظر گرفته شود [۶].

۶. نتیجه‌گیری

با استفاده از طراحی یک محیط ترکیبی برای شبیه‌سازی فرآیند رشد فیلم نازک GaAs، واکنش‌های شیمیایی و مراحل تشکیل لایه‌های GaAs مطالعه شد. علاوه بر بررسی شرایط بهینه یکنواختی لایه، وابستگی نرخ رشد لایه به دمای زیرلایه مطالعه شد. نتایج به دست آمده از طریق شبیه‌سازی، با مطالعات تجربی صورت گرفته بر روی ترکیب مقایسه شد. تطابق نتایج شبیه‌سازی با مطالعات تجربی انجام شده، علاوه بر بررسی دقت شبیه‌سازی، امکان استفاده از این شبیه‌سازی برای مطالعه وابستگی شرایط رشد بهینه لایه‌های GaAs به سایر پارامترهای مرتبط نیز تأیید می‌شود. علاوه بر این، با در نظر گرفتن تطابق مطلوب نتایج این شبیه‌سازی با مطالعات تجربی، می‌توان از الگوی به کار گرفته در این مقاله برای مطالعه رشد لایه نازک GaAs در نرم‌افزار COMSOL، به منظور مطالعه ترکیبات مشابه دیگر، که به روش تبخیر شیمیایی تشکیل می‌شوند نیز بهره برد.

مراجع

- [1] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) Principles, Technology and Applications*, 2th Ed, Noyes Publications Park Ridge, (2001).
- [2] J. H. Park, T. S. Sudarshan, *Chemical vapor deposition (Surface Engineering Series, V. 2)-ASMI*, 1st Ed. (2001).
- [3] D. Dobkin, M. K. Zuraw, *Principles of Chemical Vapor Deposition Kluwer Academic*, Springer Netherlands (2003).
- [4] K. S. Lau, J. A. Caulfield, K. K. Gleason, "Structure and Morphology of Fluorocarbon Films Grown by Hot Filament Chemical Vapor Deposition", *Chemistry of Materials* 12 (10), 3032-3037 (2000).
- [5] H. Kräutle, H. Roehle, A. Escobosa, H. Beneking, D. H. Reep, and S. K. Ghandhi, "Investigations on low temperature mo-cvd growth of GaAs", *Journal of Electronic Materials* 12 215-222 (1983).
- [6] D. H. Reep, S. K. Ghandhi, "Deposition of GaAs Epitaxial Layers by Organometallic CVD: Temperature and Orientation Dependence", *J. Electrochem. Soc.* 130 No. (3) 675-680 (1983).
- [7] N. K. Ingle, C. Theodoropoulos, T. J. Mountziaris, R. M. Wexler and F. T. J. Smith, "Reaction kinetics and transport phenomena underlying the low-pressure

metalorganic chemical vapor deposition of GaAs”, *J. Crystal Growth* **167** 543-556 (1996).

[8] C. Heyn and M. Harsdorff, “Simulation of GaAs growth and surface recovery with respect to gallium and arsenic surface kinetics”, *Phys. Rev. B* **55** 7034-7038 (1997).

[9] J. E. Moussa, S. M. Foiles, P. A. Schultz, “Simulation and modeling of the electronic structure of GaAs damage clusters”, *Journal of Applied Physics* **113** 093706-093710 (2013).

[10] <https://www.comsol.com>.

[11] J. B. Oliver, D. Talbot, “Optimization of Deposition Uniformity for Large-aperture National Ignition Facility Substrates in a Planetary Rotation System”, *Appl. Opt.* **45** (13) 3097-3105 (2006).

[12] E. N. Kotlikov, V. N. Prokashv, V. A. Ivanov, and A. N. Tropin, “Thickness Uniformity of Films Deposited on Rotating Substrates”, *J. Opt. Technol.* **76** (2) 100-103 (2009).

[13] F. Wang, R. Crocker, and R. Faber, “Large-area Uniformity in Evaporation Coating through a New Form of Substrate Motion”, *Optical Interference Coatings* (OIC) (2010).

[14] D. J. Woodland, E. Mack Jr, “The Effect of curvature of surface on surface energy. Rate of evaporation of liquid droplets. Thickness of saturated vapor films”, *J. Am. Chem. Soc.* **55** (8) 3149-3161 (1933).

[15] R. Schmidt, M. Parlak, and A. W. Brinkman, “Control of the thickness distribution of evaporated functional electroceramic NTC thermistor thin films”, *Journal of materials processing technology* **199** 412-416 (2008).

[16] O. Piot, A. Malaurie, and J. Machet, “Experimental and theoretical studies of coating thickness distributions obtained from high rate electron beam evaporation sources”, *Thin Solid Films* **293** 124-132 (1997).

[17] D. J. Srolovitz, “Shadowing effects on the microstructure of obliquely deposited films”, *Journal of applied physics* **91** 1963-1972 (2002).