

64. Kamitsos E.I., Kapoutsis J.A., Culeac I.P., Iovu M.S. // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – **101**. – P. 11061.
65. Tanaka Ke. // *Phys. Rev. B.* – 1987. – **39**. – P. 1270.
66. Phillips J.C. “Phase transitions” in disordered solids. In: *Physics of Disordered Materials* (Ed. D. Adler, H. Fritzsche, S.R. Ovshinsky) – New York and London: Plenum Press, 1985. – P. 159.
67. Thorpe M.F. Rigidity percolation. In: *Physics of Disordered Materials* (Ed. D. Adler, H. Fritzsche, S.R. Ovshinsky). – New York and London: Plenum Press, 1985. – P. 55.
68. Tichy L., Ticha H. // *Phil. Mag. B.* – 1999. – **79**. – P. 373.
69. Boolchand P., Feng X., Selvanathan D., Bresser W.J. Rigidity transition in chalcogenide glasses. In: *Rigidity theory and applications* (Ed. M.F. Thorpe and P.M. Duxbury). – New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. – P. 1.
70. Skordeva E.R., Arsova D.D. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1995. – **192–193**. – P. 665.

УДК.539.291.1

В.О. Воронін, В.Н. Сіверс, С.К. Губа
 НУ “Львівська політехніка”,
 кафедра напівпровідникової електроніки

МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ ГАЗОФАЗНОЇ ЕПІТАКСІЇ

© Воронін В.О., Сіверс В.Н., Губа С.К., 2002

V.O. Voronin, V.N. Sivers, S.K. Gyba

KINETICK MODELLING OF GAS PHASE EPITAXY

© Voronin V.O., Sivers V.N., Gyba S.K., 2002

У статті запропонована методологія узагальненого підходу до моделювання кінетичних процесів формування газової фази, перенесення складових речовин у полі нерівноважних концентрацій в умовах неоднорідного температурного поля. Для вирішення поставленого завдання використовували імовірнісні методи розрахунку характеристик енерго- та масопереносу, які базуються на розв’язуванні узагальненого рівняння Фоккера-Планка з врахуванням кінцевої швидкості рухаючих частинок. Знайдено аналітичні вирази для ключової функції густини імовірності у вигляді функції Гріна, що дозволило представити систему рівнянь дифузії в інтегральному вигляді. Розв’язок отриманих рівнянь для конкретних систем і реакторів дозволяє визначити нерівноважні концентрації компонентів як функцію координат і часу в об’ємі реактора.

The generalized methodology for kinetic modeling processes of gas phase formation and transport processes in chemical systems at the field of no nequilibrium species as well as in the energy field is proposed. The probability methods of

accounting the characteristics of energy- and mass-transport process based on the decision of Fokker – Plank common diffusion equation are used to solve this task. Therefore final rates of particles transport are taken into account. Analytical expression of key density probability function is found as Green's function. It has allowed presenting the system of the diffusion equations in an integrated form. The solution of the given equations for concrete transport system and reactors allows determining species real concentration as well as spacial-temporal dependencies in the volume of reactor.

Вступ

Теоретичні проблеми хімічних газотранспортних процесів стали предметом дослідження, починаючи з середини 60-х років, з часу появи монографії Г. Шефера [1] і перших робіт Р. Фергусона, Т.Габора [2], Г. Менделя [3], Х. Секі [4], Д. Мизуно і Н. Ватанабе [5], Ф. Кузнецова [6], Є. Геваргізова [7], Я. Грінберга [8], В. Гонтаря [9], Я. Кореца [10], С. Стрельченко і А. Матяша [11], В. Вороніна [12]. В кінці 70-х років з'явилася монографія Д. Шоу [13], в якій були сформульовані основні підходи і принципи теоретичних досліджень газотранспортних процесів, які широко використовувалися в технології росту епітаксійних плівок напівпровідникових сполук. Однак тільки у Д. Шоу і надалі в роботах Я. Кореца і С. Стрельченко та А. Матяша була зроблена спроба розробити узагальнений підхід до теоретичних досліджень методу хімічних газотранспортних реакцій. Ці теоретичні дослідження базувалися на припущеннях теорії дифузійного масопереносу в квазі-рівноважному наближенні (термодинаміка рівноважних процесів) і аналізу активаційних процесів на поверхні (класична кінетика поверхневих реакцій). Однак і в цьому випадку отримані результати носили наближений і здебільшого оцінювальний характер. Це пояснюється, по-перше, складністю і багатофакторністю процесу, який одночасно протікає на макро – і мікрорівнях, і по-друге, відсутністю необхідних як термодинамічних характеристик, так і кінетичних параметрів для проведення розрахунків. Крім того, невідомий хімізм процесу, а саме атомні і молекулярні форми, які беруть участь у процесі, і як наслідок, можливі фазові і хімічні перетворення в досліджуваній системі. Спроби експериментально визначити повний склад високотемпературної газової суміші (мас-спектроскопія, УФ-спектроскопія) не дали бажаних результатів у зв'язку з недостатньою роздільною здатністю використовуваних методів і неможливістю коректно розшифрувати молекулярні спектри [14,15].

У зв'язку з цим вводилися спрощення і постадійне дослідження процесу. Найпоширенішим підходом було експериментальне визначення лімітуючої стадії, яка визначала математичний апарат досліджень і давала можливість розділити макропроцеси (масоперенос, хімічна термодинаміка) і мікропроцеси (кінетика поверхневих реакцій, процеси росту кристалів) на окремі стадії, причому вкладом однієї з цих стадій часто нехтували для спрощення розрахунків. При такому підході через причини, про які було вказано вище, остаточні результати дуже часто не відповідали реальній природі досліджуваного процесу, або носили наближений, якісний характер. Це в свою чергу вимагало проведення під час досліджень великої кількості постановочних експериментів, що робило його трудомістким і потребувало великих фінансових вкладень і затрат часу. Це твердження особливо справедливе, коли об'єктом досліджень були нові, складні по структурі перспективні матеріали.

Історично в теоретичних і експериментальних дослідженнях газотранспортних систем склалася ситуація, коли макро- і мікропроцеси розглядалися як окремі стадії. У той же час кінцевою метою досліджень є отримання кристала, досконалого по структурі з заданими електрофізичними параметрами. Постало питання про проведення оптимізаційних процедур технологічного процесу на базі знань не тільки рівноважних, але і реальних концентрацій компонентів досліджуваної транспортної системи.

Отже, метою даної статті є розробка узагальненого теоретичного підходу до аналізу газозфазних процесів епітаксії при використанні складних хімічних транспортних систем.

Визначення хімізму транспортного процесу

Як витікає з вищенаведеного, однією з основних проблем при аналізі транспортних систем є визначення хімізму процесу, тобто необхідно врахувати всі можливі фазові і хімічні перетворення, які відбуваються в конкретному реакторі при використанні конкретних транспортних систем.

Поставлена задача розв'язується на основі представлення конкретної хімічної системи у вигляді граф-моделі зі структурою, яка визначається рівнем абстракції моделі і вибором цільових функцій. Граф-моделі будуються на підставі апріорної інформації про можливі типи фазових і хімічних перетворень, а також фізико-хімічних закономірностей досліджуваної транспортної системи. Граф-моделі, побудовані для конкретних транспортних систем, названі нами структурно-топологічними матрицями (СТМ).

Абстрагуючись від конкретної фізичної суті, будь-який фізико-хімічний процес незалежно від його складності і особливостей протікання, можливо представити як систему, тобто сукупність будь-яких елементів, об'єднаних визначеними взаємодіями і які розглядаються як єдине ціле. Така система підлягає як впливу зовнішніх параметрів, які характеризуються вектором вхідних сигналів, так і сама система впливає на зовнішнє середовище відповідно до вектора вихідних параметрів.

СТМ фазових і хімічних перетворень можна представити як деяку сукупність (множину) можливих складових речовин, об'єднаних визначеними фазовими і хімічними перетвореннями. У такому разі, в якості вхідних величин можуть бути початкові концентрації реагентів, тиск і температура, вихідних – поточні рівноважні або нерівноважні концентрації складових речовин або їх парціальні тиски.

Перетворення вхідних сигналів (\vec{Z}) в вихідні (\vec{Y}), звичайно представляються у вигляді оператора $\vec{Z} = A\{\vec{Y}\}$, де A означає будь-які математичні операції (алгебраїчні, диференціювання або інтегрування, розв'язки системи лінійних і нелінійних рівнянь, а також сукупність можливих логічних операцій), які відображають реальні фізико-хімічні процеси переходу від вхідних сигналів до вихідних.

Відповідно до вищенаведеного на першому етапі побудови СТМ в багатокомпонентних системах проводиться аналіз з метою виявлення складових речовин, які найповніше характеризують взаємодію в досліджуваній системі, тобто формування вершин графа. Після того проводиться систематизація фазових і хімічних перетворень, які протікають в даній транспортній системі, тобто формується множина ребер графа, які проводяться незалежно від того відома чи невідома зв'язуюча їх залежність.

Отже, досліджувана система або підсистема (сукупність підсистем визначають властивості системи загалом) представляється у вигляді СТМ у формі функції

$$G = (C_1, \dots, C_N, T_1, \dots, T_R), \quad (1)$$

де C – є визначена кількість вершин графа, а T – кількість ребер, які з'єднують ці вершини, N – кількість стовпців, а R – кількість рядків у матриці розмірністю $R \times N$.

Для прикладу розглянемо транспортну систему А-Г-Н, зображену на рис. 1.

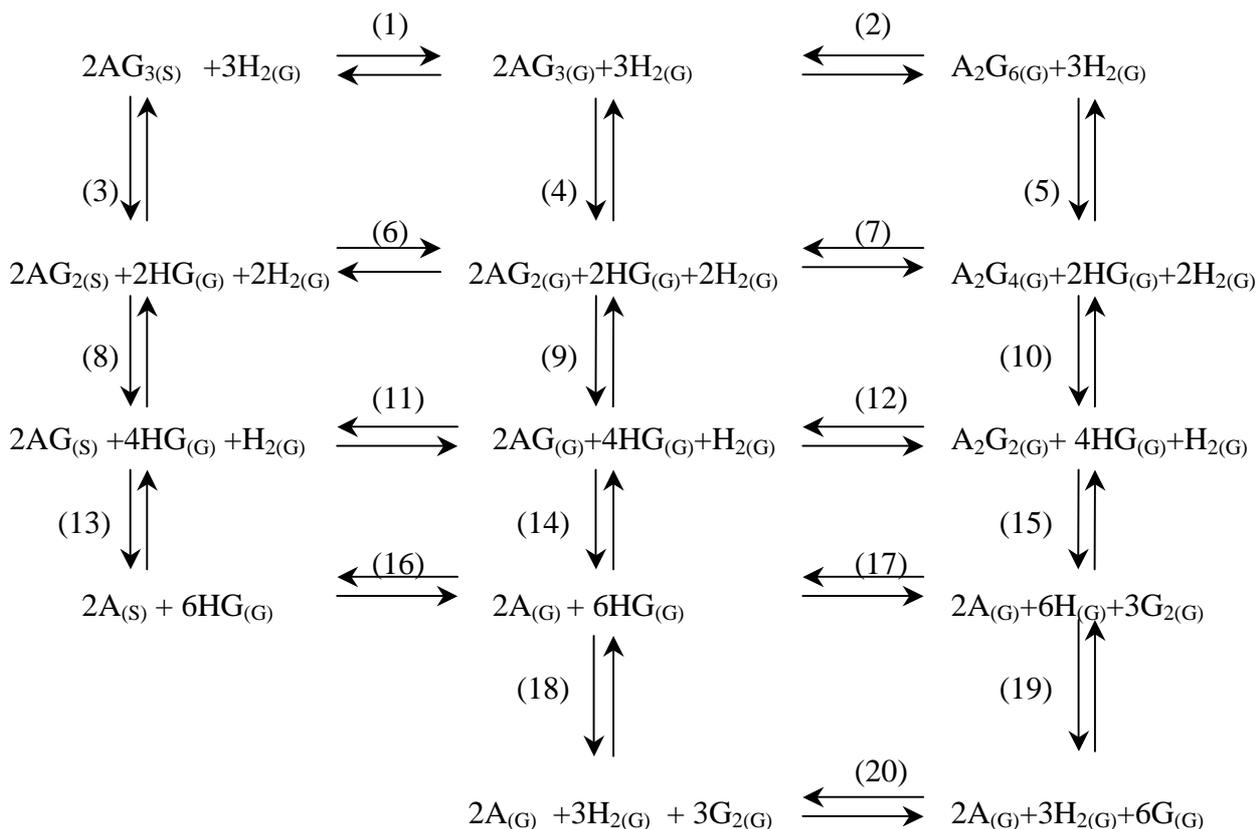


Рис. 1 Структурно-топологічна матриця транспортної системи типу А-Г-Н,
де А – Al, Ga, In; Г – Cl₂, Br₂, I₂; Н – Н₂

Принцип побудови цієї матриці такий, що по вертикалі зверху вниз розміщені реакції, перегрупування, які відбуваються з пониженням валентності в конденсованій і газовій фазах. Фазові перетворення з подальшими реакціями димеризації в газовій фазі представлені в СТМ зліва направо в горизонтальному напрямку. Номера в дужках належать до реакцій, які відображають всі можливі фазові і хімічні перетворення в системі А-Г-Н, де А, в нашому випадку, елемент третьої групи Періодичної системи (Al, Ga, In), Г – галогени (Cl₂, Br₂, I₂), Н – молекулярний водень.

Оскільки, як вказувалося вище, ребра графа проводяться незалежно від того відомі чи невідомі зв'язуючі їх фізико-хімічні перетворення, то їх можна розглядати як імовірні маршрути перетворення вхідних сигналів у вихідні.

Всі елементи СТМ складаються з постійних атомних композицій і відрізняються тільки структурою і можуть існувати як в газовій, так і в конденсованій фазах. Крім того

переходи між внутрішніми елементами СТМ здійснюються різними маршрутами, які характеризуються ступенем імовірності їх здійснення

$$p(m, n) \rightarrow (k, l), \quad (2)$$

де $m, k = 1, 2, \dots, K$; $n, l = 1, 2, \dots, N$, $R \times N$ – ранг СТМ.

Ступінь імовірності маршруту можна розрахувати в межах теорії ланцюгів Маркова. Різні проміжкові комплекси визначають різні маршрути їх створення або розпаду. Крім того деякі комплекси можуть бути нестабільні і навіть не входити в структуру СТМ. Тоді повну імовірність утворення того чи іншого комплексу можна визначити за рівнянням

$$P(N(k, l)) = \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^R p(m, n) \rightarrow (k, l), \quad \text{де } m \neq k, \text{ а } n \neq l. \quad (3)$$

Рівноважні процеси

Процеси газозафазної епітаксії здійснюються в реакторах відкритого типу, де складові речовини системи переносяться не тільки за рахунок градієнта концентрацій і температур, але і газом-носієм (потік водню або інертного газу).

Очевидно, що фазові і хімічні перетворення, які відбуваються в зоні джерела, газовому потоці і в зоні осадження, є суттєво нерівноважними. Рухомою силою росту кристала (пересичення газової фази) є ступінь відхилення від рівноваги при температурі кристалізації. Це в свою чергу означає, що визначення рівноважних характеристик процесу – температурних залежностей рівноважних парціальних тисків компонентів транспортної системи – є важливим і необхідним етапом дослідження процесу.

Розглядаючи СТМ як рівноважну систему, можна бачити, що вона відображає систему гетерогенних рівноваг у просторі фазових і хімічних перетворень. Хімічну гетерогенну рівновагу в системах з багатьма компонентами, які знаходяться як в конденсованій, так і в газовій фазі, можна представити у вигляді хімічних реакцій типу

$$\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^N a_{ij} b_{ij} B_j = 0, \quad (4)$$

де $A_i = \sum_{j=1}^n b_{ij} B_j$ – молекулярна формула i -ї речовини, яка містить N різних складових речовин; $j = 1, \dots, n$; $i = 1, \dots, N$; $r = 1, \dots, R$; a_{r_i} – стехіометричні коефіцієнти i -ї компоненти в r – реакції; b_{ij} – кількість атомів типу B_j в A_i молекулі; $n = n_{\Gamma} + n_{\text{К}}$ – сумарна кількість різних типів атомів як у газовій, так і в конденсованій фазах.

Як витікає з (4), добуток $(a_{ij} b_{ij})$ можна представити як елементи прямокутної матриці розмірністю $R \times n$. Якщо елементи числових послідовностей A_i і B_j розмістити в певному визначеному порядку, то між хімічними рівняннями і їх стехіометричними матрицями встановлюється однозначна відповідність. Отже, замість лінійного простору, який відображає множину хімічних реакцій, розглядається ізоморфний простір відповідних стехіометричних матриць.

Основною проблемою дослідження хімічної рівноваги в складних багатокомпонентних гетерогенних системах є визначення базису рівноваги, тобто визначення числа лінійно незалежних реакцій і числа компонентів системи. Розв'язання задачі значно спрощується при представленні системи рівнянь хімічних реакцій у матричному вигляді.

Отже, для опису хімічної рівноваги, тобто знаходження складу газової фази, необхідно вирішити систему “N” нелінійних алгебраїчних рівнянь (5)-(6).

Знаходження розв’язків вказаної системи рівнянь при відомих значеннях K_r і матриці $\|b\|$ носить назву прямої задачі хімічної рівноваги. Порівняння значень будь-якої функції рівноважного складу, наприклад $P_\Sigma = f(T)$ (сумарний тиск у системі) вимірної експериментально з розрахованими значеннями шляхом знаходження мінімуму суми квадратів відхилень у просторі параметрів b і j , K_r і C_j

$$\sum \varpi [P_\Sigma - P_{\text{дiс}}]^2 \rightarrow 0, \quad (7)$$

де ϖ – вага значень загального тиску в кожній з вимірюваних точок, прийнято називати оберненою задачею.

По величині мінімуму можна або проводити дискримінацію постульованої моделі рівноваги, або вважаючи, що модель адекватно відображає фізико-хімічну сутність досліджуваної системи, шляхом зведення значень мінімуму функції (7) до рівня точності вимірювання експериментальної властивості системи, коригувати значення використаних для розрахунків термодинамічних функцій.

Загальний підхід до числового розв’язання прямої і оберненої задачі хімічної рівноваги сформульований у [16, 17], де показано, що математичні моделі можуть служити основою для синтезу складніших хімічних систем, створення ланцюжка експеримент-модель-експеримент, який базується на статистичному аналізі експериментальних даних [18]. Без використання подібного підходу, результати аналізу рівноважних процесів у багатокомпонентних транспортних системах газофазної епітаксії будуть мати оцінювальний характер і можуть неадекватно відображати реальну природу об’єкта досліджень.

Нерівноважні процеси

Якщо розглядати реактор як циліндр з початком координат в зоні “джерела” (лодочка з вихідним компонентом або синтезованим з’єднанням), яке формує газову фазу при певній температурі, то перенос (транспорт) складових речовин газової фази в зону осадження (підкладки) де відбувається нарощування (гомо або гетероепітаксія) кінцевого продукту буде складатися з таких стадій.

“Хімічний перенос” – ця стадія описує народження частинки, розглядуваного вигляду в певній точці об’єму реактора за рахунок одно- і двочастинкових реакцій (реакції з утворенням одночасно трьох частинок малоімовірні).

При побудові математичної моделі розглядається S_n ($n = 1, 2, \dots, N$) частинок (вершини СТМ), причому атоми і молекули тієї ж самої речовини вважаються різними частинками. Крім того, слід зауважити, хімічні трансформації в границях СТМ відбуваються за різними маршрутами, імовірність яких визначається за (2,3). Тоді реакції розпаду (синтезу) одно- і двочастинкових можна записати в вигляді

$$S_n = \sum_{\alpha=1}^{A_n} p(n; \alpha) \sum_{\mu=1}^{n_\alpha} S_{n,\alpha}(\mu), \quad (8)$$

$$S_n + S_m = \sum_{\alpha=1}^{A_{mn}} p(m, n; \alpha) \sum S_{mn,\alpha}(\mu) \quad (9)$$

де α – номер маршруту розкладу, $p(n;\alpha)$ – імовірність реалізації цього маршруту; n_α – кількість інших компонент, що утворюються в результаті розкладу, $S_{n,\alpha}$ – компоненти, що утворюються в результаті розкладу, $S_{n,\alpha} \in \{S_n\}$ містить у собі всі допустимі хімізмом частинки, A_n – кількість маршрутів (варіантів розпаду).

Таким чином на першій стадії досліджень визначається хімізм процесу і найбільш імовірний маршрут його реалізації відповідно до запропонованої СТМ.

Утворені частинки переносяться в зону джерела (підкладки) як за рахунок дифузії, яка обумовлена градієнтом концентрацій в об'ємі реактора ($C_n = C_n(\vec{r})$), так і дрейфовим переносом, який обумовлений просторовою залежністю сумарного тиску в робочому об'ємі реактора.

Тоді кінетичне рівняння, яке зв'язує швидкість зміни концентрації з умовами, описаними вище, буде мати вигляд:

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = \sum_{s=1}^{L(n)} C_{i_s} C_{j_s} \sigma_{i_s j_s} \overline{v_{i_s j_s}} \sum_{\alpha_{i_s j_s, n}} p(i_s, j_s; \alpha_{i_s j_s, n}) + \sum_{s=1}^{M(n)} \tau_{i_s}^{-1} p(i_s, \alpha_{i_s, n}) C_{i_s} - C_n \tau_n^{-1} - \sum_l C_{i_l} C_n \sigma_{i_l, n} + \vec{\nabla} (D_n \vec{\nabla} C_n) - \vec{\nabla} (C_n \vec{v}), \quad (10)$$

У рівнянні (10) введені такі позначення: $L(n)$ – кількість пар (S_{i_s}, S_{j_s}) частинок, що в результаті реакції $S_{i_s} + S_{j_s}$ можуть породити (у числі інших) частинку S_n ; $\sigma_{i_s j_s}$ – ефективний перетин цієї реакції, $\overline{v_{i_s j_s}}$ – середнє значення швидкості відносного руху частинок S_{i_s} і S_{j_s} ; $p(i_s, j_s; \alpha_{i_s j_s, n})$ – імовірність реалізації $\alpha_{i_s j_s, n}$ маршруту, при якому породжується частинка вигляду S_n ; $M(n)$ – кількість видів частинок, при розпаді яких породжується частинка S_n ; $\tau_{i_s}^{-1}$ – середній час життя вихідних частинок; $p(i_s, \alpha_{i_s, n})$ – імовірність реалізації $\alpha_{i_s, n}$ -го маршруту, при якому породжується частинка вигляду S_n ; D_n – коефіцієнт дифузії частинки вигляду S_n ; \vec{v} – швидкість потоку газу в реакторі; $\vec{\nabla}$ – оператор “набла”.

Слід зауважити, що і дифузійна і дрейфова складова швидкості, а також імовірність реалізації маршруту є також функцією температури $T(\vec{r}, t)$. Тому в систему рівнянь (10) необхідно складова, яка визначає просторово-часову залежність температури (∇).

Сумарну повну енергію, яка включає такі складові:

- виділення або поглинання енергії за рахунок протікання ендо- або екзотермічних реакцій;

- додатковий дифузійний дрейфовий перенос за рахунок градієнта температур; можна визначити за рівнянням

$$\varepsilon(k; \alpha_1) = \sum_{\mu=1}^{n_{\alpha_1}} \varepsilon(k; \alpha_1, \mu); \varepsilon(k, l; \alpha_2) = \sum_{\mu=1}^{n_{\alpha_2}} \varepsilon(k, l; \alpha_2, \mu); \quad (11)$$

де n_{α_1} і n_{α_2} – кількості видів частинок, що утворюються при проходженні одно- або двочастинкової реакції відповідно.

Тоді кінетичне рівняння, за яким можна визначити функцію розподілу густини енергії $\varepsilon(\vec{r}, t)$, має вигляд:

$$\frac{\partial \varepsilon(\vec{r}, t)}{\partial t} = \sum_{n=1}^N \left[\sum_{\alpha_1}^{A_n} C_n \tau_n^{-1} p(n; \alpha_1) (\varepsilon(n; \alpha_1) - \varepsilon(n)) \right] + \sum_{l=1}^N \sum_{k=1}^N C_k C_l \overline{v_{kl}} \sigma_{kl} \left[\sum_{\alpha_2=1}^{A_{kl}} p(k, l; \alpha_2) \varepsilon(k, l; \alpha_2) - \varepsilon(k) - \varepsilon(l) \right] + \overline{\nabla} \left(\sum_{n=1}^N D_n \overline{\nabla} (C_n \varepsilon(n)) \right) - \overline{\nabla} \left[\sum_{n=1}^N C_n \varepsilon(n) \overline{v} \right] \quad (12)$$

де $\varepsilon(n)$ – повна енергія частинки вигляду S_n .

Система рівнянь (10,12) нелінійна, оскільки транспортні процеси і хімічні реакції є функцією густини енергії і самі впливають на розподіл температури в реакторі. Тому шляхи знаходження розв'язків системи нелінійних рівнянь є окремою і досить складною задачею.

Враховуючи вищенаведене, найзручнішим шляхом є представлення просторово-часових залежностей концентрацій $\{C_n(\vec{r}, t)\}$ в вигляді функцій Гріна, $G(\vec{r}, t | \vec{r}'t')$, причому цій функції надається зміст функції густини імовірності (ФГУ) переходу частинок з точки з координатами (\vec{r}', t') , в точку з координатами (\vec{r}, t) , де \vec{r} – геометрична координата частинки

$$\Delta G_i - v \frac{\partial G_i}{\partial z} - C_i^2 \frac{\partial^2 G_i}{\partial t^2} - a^2 \frac{\partial G_i}{\partial t} = -4\pi \delta(t-t') \delta(\vec{r}-\vec{r}'), \quad (13)$$

де v – швидкість потоку; система координат циліндрична, вісь OZ спрямована вздовж осі порожнини реактора, C_i – середня теплова швидкість руху частинок i -го вигляду, a_i^{-2} – коефіцієнт дифузії частки i -го вигляду.

Крайові умови для функції Гріна мають вигляд:

$$\left. \frac{\partial G_i}{\partial z} \right|_{r=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial G_i}{\partial r} \right|_{r=R} = 0, \quad (14)$$

що відповідає умовам повного відбивання частинки будь-якого вигляду від торцевої і бокової поверхні реактора (R – радіус порожнини реактора).

Оскільки в рівнянні (13) включені переходи ($r' \rightarrow r$), які носять локальний характер, то для розв'язування (13) використовується метод, подібний до методу інтегрування по траєкторіях [19,20], причому об'єм обмежений порожнинами реактора розвивається так, щоб $V_p = \bigcup_{\lambda} \Delta v_{\lambda}$ і в границях фізично малих об'ємах Δv_{λ} величини C_i і a_i^2 подані середніми значеннями $C_{i_{\lambda}}$ і $a_{i_{\lambda}}^2$. Тоді ФГІ переходу частинки через об'єм Δv_{λ} в заданому напрямку визначається функцією $G_i(\overline{\Gamma}_{\lambda}, t_{\lambda} | \overline{\Gamma}'_{\lambda}, t'_{\lambda})$ (де $\overline{\Gamma}_{\lambda}$ і $\overline{\Gamma}'_{\lambda}$ – точки перетину поверхні об'єму Δv_{λ} відповідною траєкторією, t_{λ} і t'_{λ} – час знаходження частинки на відповідній траєкторії).

У цьому випадку ФГІ по виділеній траєкторії можна представити у вигляді

$$G_i(r, t | r', t' \{ \Gamma_{\lambda} \}) = \prod_{\lambda=1}^L G_i(\overline{\Gamma}_{\lambda}, t_{\lambda} | \overline{\Gamma}_{\lambda-1}, t_{\lambda-1}); \quad (15)$$

а сумарна ФГІ по всіх можливих траєкторіях запишеться як:

$$G_i(\vec{r}, t | \vec{r}'t') = \sum_{\{ \Gamma_{\lambda} \}} G_i(\vec{r}, t | \vec{r}'t'; \{ \Gamma_{\lambda} \}). \quad (16)$$

Відмітимо, що рівняння (16) є Марковським ланцюгом для конкретних траєкторій переходу $(\vec{\Gamma}_{\lambda-1}, t_{\lambda-1}) \rightarrow (\vec{\Gamma}_{\lambda}, t_{\lambda})$, які локалізовані в об'ємі ΔV_{λ} .

При $\Delta V_{\lambda} \rightarrow 0$, сума (16) переходить в інтеграл, подібний до інтеграла Вінера

$$G_i(\vec{r}, t | \vec{r}' t') = \int_{(\vec{\Gamma}_{lim})} \dots \int \prod_{\lambda} G_i(\vec{\Gamma}_{\lambda}, t_{\lambda} | \vec{\Gamma}_{\lambda-1}, t_{\lambda-1}) d\{\vec{\Gamma}_{\lambda}\}. \quad (17)$$

Якщо відома функція $G_i(\vec{r}, t | \vec{r}' t')$, то можна побудувати інтегральне рівняння для функції $C_i(\vec{r}, t)$. Області інтегрування визначаються геометрією реактора, розташуванням форсунки, джерела і підкладки, а також густиною струменя вихідного реагенту.

Побудова загального інтегрального рівняння базується на таких міркуваннях. Якщо в момент часу t_0 концентрація частинок i -го вигляду визначається функцією $C_i(\vec{r}', t_0)$ (r' – довільна точка в об'ємі реактора) При $t > t_0$ в околі точки \vec{r}' можуть перейти тільки частинки з об'єму, обмеженому поверхнею з координатами $\vec{\Gamma}_{lim} : |\vec{r}' - \vec{\Gamma}_{lim}| + |\vec{r} - \vec{\Gamma}_{lim}| \leq c_i(t - t_0)$, де $\vec{\Gamma}_{lim}$ – довільна точка на поверхні. Крім того частинки, які в момент t_0 знаходяться в околі точки \vec{r}' , до моменту часу t можуть вийти за границі поверхні $\vec{\Gamma}_{lim}$.

Отже, рівняння балансу має вигляд:

$$C_i(\vec{r}, t) - C_i(\vec{r}', t_0) = \int_r^{\vec{\Gamma}_{lim}} C_i(\vec{r}', t) G_i(\vec{r}, t | \vec{r}', t_0) d\vec{r}' - \int_r^{\vec{\Gamma}_{lim}} C_i(\vec{r}, t') G_i(\vec{r}', t | \vec{r}, t_0) d\vec{r}'. \quad (18)$$

Рівняння (18) отримане для випадку протікання тільки одночастинкових реакцій і не беруться до уваги хімічні перетворення частинки при переході $(\vec{r}', t') \rightarrow (\vec{r}, t)$.

Якщо ж врахувати можливості протікання реакцій, які призводять до появи частинки i -го вигляду в околі точки \vec{r} , то замість рівняння (18) отримаємо рівняння, подібне до (10):

$$\begin{aligned} C_i(\vec{r}, t) - C_i(\vec{r}, t_0) &= \int_{t_0}^t C_{i_s}(\vec{r}, t'') C_{j_s}(\vec{r}, t'') \bar{\nu}_{i_s, j_s}(\vec{r}, t'') \sum_{\alpha_{i_s, j_s, i}} P(i_s, j_s; \alpha_{i_s, j_s, i}) dt'' + \\ &+ \int_{t_0}^t \sum_{s=1}^{M(n)} \tau_{i_s}^{-1} p(i_s, \alpha_{i_s, i}) C_{i_s}(\vec{r}, t'') - \int_{t_0}^t C_i(\vec{r}, t'') \tau_i^{-1}(\vec{r}, t'') dt'' + \\ &+ \int_r^{\vec{\Gamma}_{lim}} C_i(\vec{r}', t) G_i(\vec{r}, t | \vec{r}', t_0) d\vec{r}' - \int_r^{\vec{\Gamma}_{lim}} C_i(\vec{r}, t) G_i(\vec{r}', t | \vec{r}, t_0) d\vec{r}', \end{aligned} \quad (19)$$

а для різниці густини енергії – подібне до рівняння (12) з заміною диференціальних членів на інтегральні

$$\varepsilon(\vec{r}, t) - \varepsilon(\vec{r}, t_0) = \sum_{n=1}^N \left(\int_r^{\vec{\Gamma}_{lim}} C_n(\vec{r}', t) \varepsilon(n) G_n(\vec{r}, t | \vec{r}', t_0) d\vec{r}' - \int_r^{\vec{\Gamma}_{lim}} C_n(\vec{r}, t) \varepsilon(n) G_n(\vec{r}', t | \vec{r}, t_0) d\vec{r}' \right). \quad (20)$$

Значить використання функції Гріна як ключової, дозволяє замінити диференціальні члени в рівнянні (10) на інтегральні, що суттєво спрощує пошук його розв'язку. Окрім того функції Гріна можна використати для випадків, коли частинку визначеного типу можна трансформувати за рахунок хімічної взаємодії згідно з імовірним маршрутом, визначеним СТМ. Кількість взаємодій частинки i -го типу з іншими частинками в принципі необмежено.

Зважаючи на це, вираз для функції $G_i(\vec{r}, t | \vec{r}'t')$ може визначатися функціональним рядом

$$G_i(\vec{r}, t | \vec{r}'t') = \sum_{M=0}^{\infty} G_i^{(M)}(\vec{r}, t | \vec{r}'t') \quad (21)$$

Отже, запропонований підхід до опису хімічного транспорту речовин у потоці реактора з врахуванням градієнта температур і найбільш імовірного хімізму процесу дозволяє визначити склад газової суміші і реальні концентрації речовин в зоні підкладки, що на майбутнє може бути використане в якості крайових умов для моделювання поверхневих процесів і визначення швидкості росту кінцевого матеріалу заданого складу і структури. Алгоритм дослідження процесу газозазної епітаксії показаний на рис. 3.

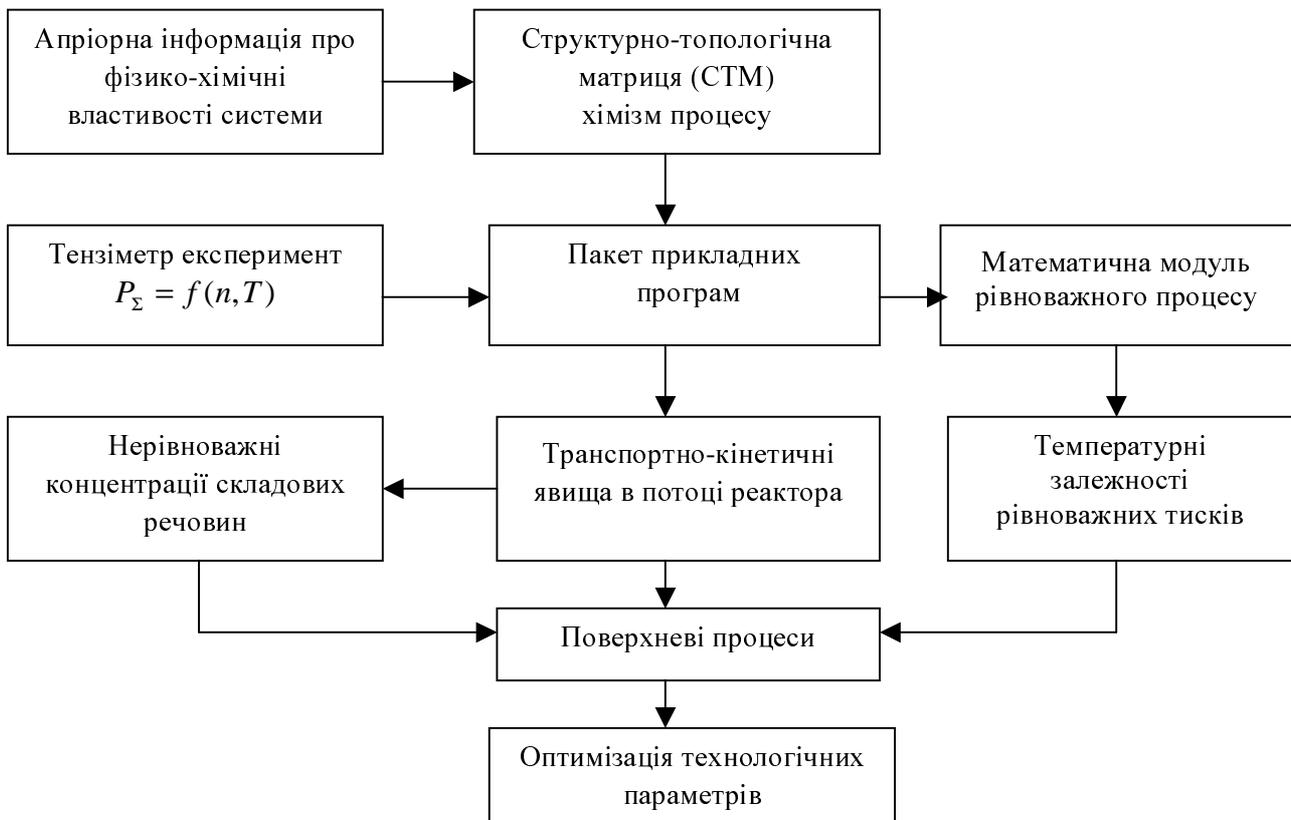


Рис. 3. Алгоритм дослідження процесів газозазної епітаксії

Висновки

У роботі розвинуті теоретичні основи узагальненого підходу до аналізу рівноважних і нерівноважних умов протікання процесу газозазної епітаксії, яка здійснюється методом хімічних транспортних реакцій.

На підставі аналізу фізико-хімічних закономірностей транспортних хімічних систем представлена методика побудови графа (СТМ) всіх можливих і хімічних перетворень у досліджуваній системі, тобто хімізму транспортного процесу.

Розглянуті теоретичні основи системного аналізу рівноважних процесів і розрахунку температурних залежностей парціальних тисків.

На підставі застосування до опису переносу речовини в газовому потоці, в умовах градієнта поля концентрацій і температур, узагальненого рівняння дифузії Фоккера – Планка показана методика розрахунку складу газової фази і реальних концентрацій речовин в об'ємі реактора.

1. Шефер Г. Химические транспортные реакции. – М., 1964.
2. Fergusson R.R., Gabor T. The transport of gallium arsenide in the vapor phase by chemical reaction // *J. Electrochem. Soc.* – 1964. – 3. – P. 585–592
3. Mendel G. Theoretical Calculation of vapor transport of solid in the ZnS – HCl system // *J. Chem. Phys.* – 1963 – 38. – P. 346–349
4. Секи Х. Термодинамическое изучение переноса и эпитаксиального роста арсенида галлия в открытой системе GaAs – AsCl₃ – H₂. – М., 1970.
5. Mizuno D, Watanabe H., Vapor growth kinetics of III-V compounds in a hydrogen – inert gas mixed carrier system // *J. Cryst. Growth.* – 1975. – 30. – P. 240–248.
6. Кузнецов Ф.А. Термодинамический анализ сложных газотранспортных систем. Возможности и общая методика // *Изв. СО АН СССР. Сер. Химич. наук.* – 1975 – 2. – С. 5-24.
7. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. – М., 1977.
8. Гринберг Я.Х., Берякова В.А., Термодинамические свойства йодидов индия // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* – 1976. – 12. – С. 402–407
9. Гонтарь В.Г. Статический анализ сложных химических равновесий // *Вестн. Москов. ун-та. Сер. Химия.* – 1976. – 17. – С. 369–370
10. Korec J. Flow-graph model of epitaxial growth of A³B⁵ compounds from the vapour phase // *J. Crystal Growth.* – 1979. – 46. – P. 655–664
11. Стрельченко С.С., Матяш А.А. Кинетика осаждения эпитаксиальных слоев соединений A³B⁵ из газовой фазы // *Электронная техника.* – 1979. – Сер. 6. – С. 55–64
12. Воронин В.А., Голиусов В.А., Чучмарев С.К. Методика расчета равновесия в гетерогенных системах типа InP – GaP – HCl // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 1983. – 26. – С. 1158–1163
13. Воронин В.А., Голиусов В.А., Чучмарев С.К. Методика расчета равновесия в гетерогенных системах типа InP – GaP – HCl // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 1983. – 26. – С. 1158–1163
14. Van V.S. Mass spectrometric studies of vapor phase crystal growth // *J. Electrochem. Soc.* – 1971. – 118. – P. 1473–1478
15. Жиляев Ю.В., Куликов А.Ю. Анализ состава газовой фазы в зоне источника методом УФ-поглощения при выращивании GaAs в хлоридной газатранспортной системе // *ЖТФ.* – 1990. – 60. – С. 143–150
16. Гонтарь В.Г. Математическое моделирование и анализ сложных химических равновесий. Математические проблемы химической термодинамики. – Новосибирск, 1980.
17. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Общие принципы постановки задач по исследованию равновесий. Применение математических методов для описания и изучения химических равновесий. – Новосибирск, 1976.
18. Федоров В.Д. Теория оптимального эксперимента. – М., 1971.
19. Марс Ф., Феибах Г. Методы теоретической физики. – М., 1958.
20. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. – М., 1953,
21. Фейман Р., Хибс А. Квантовая механика и интегралы по траекториям. – М., 1968.
22. Тихонов А.Н., Миронов М.А. Марковские процессы. – М., 1977.