

热裂解源应用及模拟的研究进展

于广琛 王俊莉 王晓冬*
(东北大学 机械工程及自动化学院 沈阳 110819)

Research Progress on the Application and Simulation of Thermal Cracking Sources

YU Guangchen, WANG Junli, WANG Xiaodong*
(School of Mechanical Engineering and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract The cracking source is the key and core in molecular beam epitaxy (MBE) equipment and surface treatment equipment. At present, it has been widely used in the compound semiconductor chip manufacturing industry. As the requirements for semiconductor performance gradually increase, semiconductor manufacturing equipment also needs continuous development. For thermal cracking sources with catalytic effects, due to the complex internal flow pattern distribution and the presence of wall-catalyzed chemical reactions, the Direct Simulation Monte Carlo (DSMC) method is applied for simulation and structural optimization. Taking arsenic/phosphorus (solid) and hydrogen (gas) thermal cracking sources as an example, this paper introduces the basic structure and principle of cracking sources, as well as their simulation methods.

Keywords Cracking source, Molecular Beam Epitaxy, Application and simulation, Direct Simulation Monte Carlo

摘要 裂解源是分子束外延设备(MBE)及表面处理设备中的关键及核心,目前其以广泛应用于化合物半导体芯片制造行业。随着对半导体性能的要求逐步提高,半导体制造设备也需要不断发展。对于具有催化作用的热裂解源,由于其内部复杂流态的分布以及存在壁面催化化学反应,应用直接模拟蒙特卡洛方法(DSMC)进行模拟及结构优化。文章以砷/磷(固体),氢(气体)热裂解源为例,介绍了裂解源的基本构造和原理,以及其模拟方法。

关键词 裂解源 分子束外延 应用及模拟 直接模拟蒙特卡洛法

中图分类号: TN304.054

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202410006

随着化合物半导体芯片市场飞速发展,对于半导体制造的设备需求也越来越高。裂解源常应用于分子束外延(MBE, Molecular Beam Epitaxy)设备中生长薄膜或端面清洗。裂解源作为 MBE 设备中的关键核心和技术难点,由于其内部的结构以及存在非均相化学反应的影响,有必要对其内部气体裂解过程进行数值模拟计算。本文主要介绍具有催化作用的热裂解源,其分为气体裂解源和固体裂解源。在裂解源的催化裂解过程中分子自由程较大,基于 Navier-Stokes 方程的连续体方法并不适用,对处于过渡流和分子流的流动,直接模拟蒙特卡洛方

法(DSMC, Direct Simulation Monte Carlo)是最有效的动力学方法。

1 裂解源的结构和基本原理

1.1 气体裂解源

气体裂解源通常包括氢、氧、氮等气体裂解源,其中氮源通常为射频等离子裂解源。本文以氢裂解源为例介绍气体裂解源。原子氢多用于衬底表面的低温处理,比如去除 GaAs、InP 衬底上的碳污染(200℃)和氧污染(400℃),以提高 MBE 外延品质;原子氢还用于辅助 MBE 外延,比如原子氢增强的

收稿日期: 2024-10-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFF0707601)

* 联系人: E-mail: xdwang@mail.neu.edu.cn

GaAs MBE 外延^[1-5]。氢原子主要是由等离子体或热表面的氢气解离产生,而通过热裂解的方式可以提供无任何离子或激发态分子的氢原子。如图1所示,这是一个典型的钨灯丝热裂解原子氢源和毛细管热裂解原子氢源工作原理图。

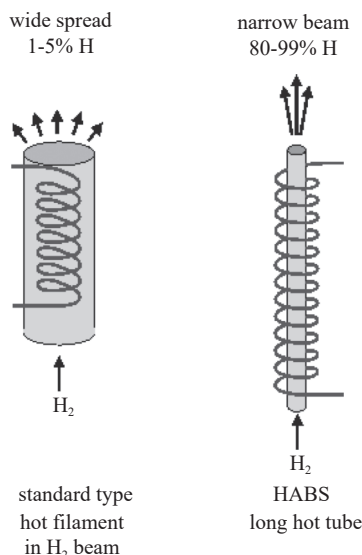


图1 氢气的典型裂解源及毛细管裂解源工作原理

Fig. 1 Working principles of typical hydrogen cracking sources and capillary cracking sources

典型裂解源适用于大流量工业用气源,氢气通过流导很小的管路后再进入装有热丝的裂解腔,经过热钨丝的催化及加热实现氢气裂解,具有束流量大、无高能离子电子的特点。但其束流准直性差,裂解效率较低,在45 W热丝达到2000℃时通常在40%左右;而毛细管热裂解源是将氢气通过流导极小的热毛细钨管,氢气在钨壁上发生裂解。如图2所示,小流量科研用氢裂解源具有裂解效率高,束流准直性好,无高能离子电子的优点^[6-8];缺点是不适合半导体工业需要的大尺寸衬底处理高均匀性和高通量的需求,提高气量后裂解效率快速衰减,同时采用金属毛细管还存在金属蒸气污染的风险。

源的强度可以通过氢气流量和加热功率控制,

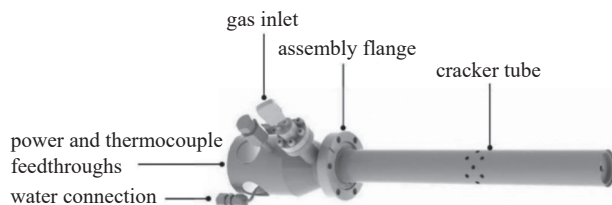


图2 毛细管热裂解原子氢源

Fig. 2 Capillary thermal atomic hydrogen cracking source

通常气体流量由泄漏阀或质量流量调节控制器。加热功率决定了毛细管的温度,细长的钨毛细管最高工作温度为2100℃,通常工作气流在0.1 sccm以内。

1.2 固体裂解源的基本原理和结构

带阀固体裂解源如图3,通常包括砷、磷、铍、铜、锑、硫、汞固体裂解源等,本节以砷裂解源为例。GaAs是制作发光二极管、激光二极管、光电探测器等光电器件的关键材料,广泛应用于照明、通信、显示等领域。As在GaAs中属于基质元素,与Ga共同形成晶格。通过MBE技术,可以实现对砷化镓的精确掺杂,从而控制半导体的电子性质^[9-12]。在不同的半导体材料之间可以生长异质结构,如在GaAs上生长InGaAs层使用As₂而非As₄可以减少由于点缺陷造成的深层能级浓度^[13-17],并减少材料中由于缺陷而产生的束缚激子对光致发光光谱的影响。这在制造高性能的光电器件和高频器件中非常重要。

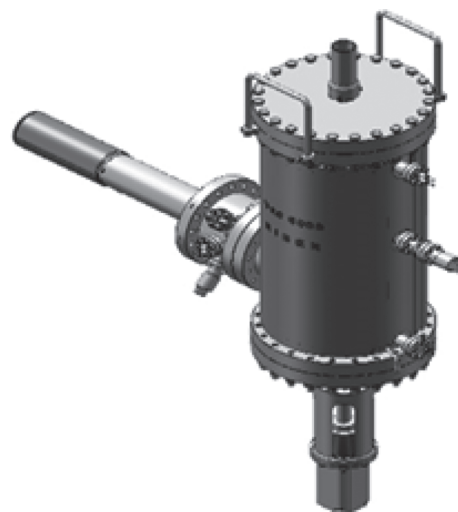


图3 带阀门的固体裂解源

Fig. 3 Solid cracking source with valve

带阀门的砷裂解源如图4所示,由三个主要部分组成:储液罐、隔离阀和裂解腔。固体砷通过法兰端口加载到储层坩埚中,储层外部用循环水冷却,以便有效散热。坩埚加热后固体砷变为砷蒸汽,通过可控制的隔离阀进入钼丝电阻加热的进料管和裂解腔。裂解阶段产生开裂的砷二聚体,并经过几何形状优化的扩散器在衬底上提供均匀的通量。

2 热丝/板材料对分子裂解的影响

2.1 氢源热丝

Otsuka T等^[18]研究了热钽和钨丝对氢分子的

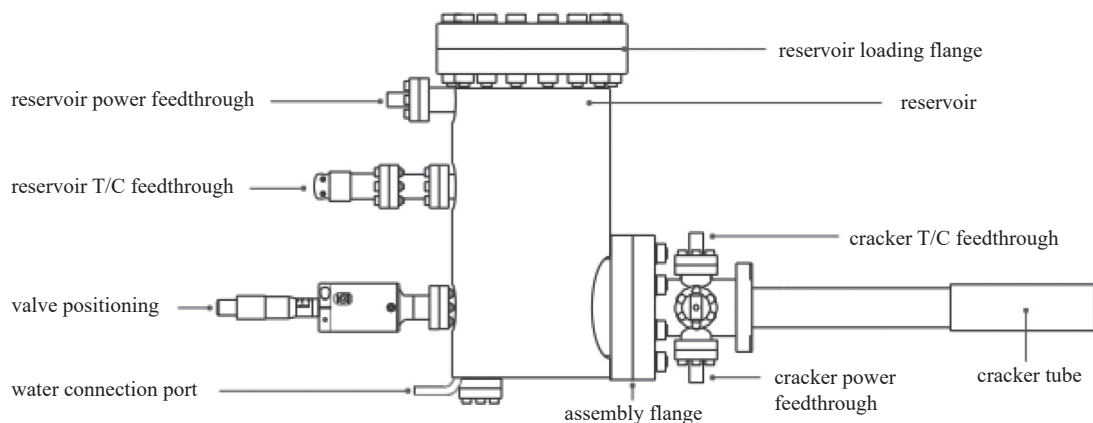
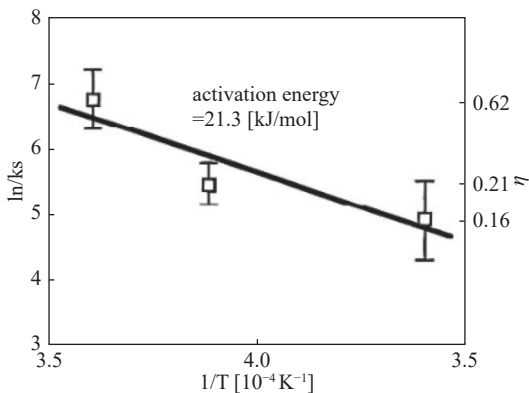


图4 带阀门的砷固体裂解源结构

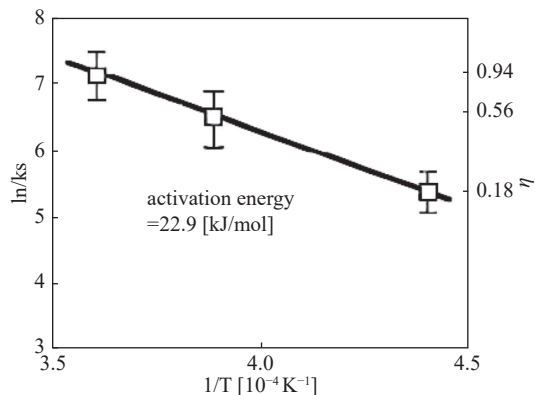
Fig. 4 Structure of arsenic solid cracking source with valve

解离作用。实验确定了在 2000℃、2300℃ 和 2500℃ 的热丝温度和 0.5 至 100 Torr 的 H_2 压力下, 热钽和钨丝解离 H_2 所需的电能。在高压区域, 气体相中 H_2 和 H 符合热力学平衡。随着压力的降低, H_2 的解离从热力学平衡控制转变为表面反应速率控制。通过 Arrhenius 图(图 5, 图 6), 确定了在钽丝上 H_2 解离的活化能为 21.3 kJ/mol, 在钨丝上为 22.9 kJ/mol, 表明热钨丝上 H_2 的解离概率很大且优于钽丝。反应概率在表面反应速率控制下, 在钽上为 0.16 ~ 0.62, 在钨上为 0.18 ~ 0.94。

图5 氢在钨丝的活化能及反应概率^[18]Fig. 5 Activation energy and reaction probability of hydrogen in tungsten wire^[18]

2.2 砷源热板

Lee R L 等^[19]研究了不同材料对分子束外延中砷裂解炉裂解效率的影响。文章讨论了三种获得 As_2 的方法: GaAs 蒸发、砷化氢的热分解和 As_4 的裂解。 As_4 的裂解方法最为适合, 并研究比较了四种不同的裂解挡板材料—石墨、钽、硼氮化物(PBN)和钼对于裂解后相对丰度的影响, 如图 7 结果显示

图6 氢在钽丝的活化能及反应概率^[18]Fig. 6 Activation energy and reaction probability of hydrogen in tantalum wire^[18]

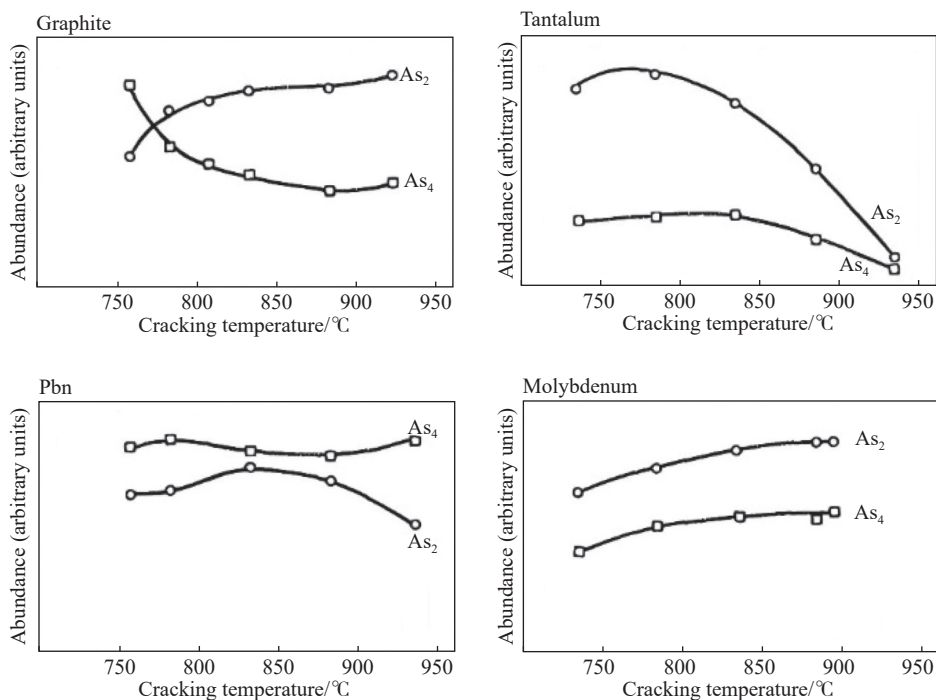
不同的挡板材料对裂解效率有明显影响。

对于石墨、钼和 PBN, 高温下更有利于 As_4 的分解, 其中 PBN 挡板效果最差。而对于钽挡板, 存在一个最佳温度窗口, 在 850℃ 以上二聚体含量会下降。通过使用残余气体分析仪测量裂解炉的束流组成, 发现石墨挡板在高温下提供了最高的二聚体通量。除了钽之外, 其他材料在高温下都达到了各自的二聚体/四聚体组成比率的渐近值, 这些值低于平衡极限, 表明裂解反应受动力学限制, 钽挡板的特殊情况可能是由于高温下砷与钽的反应所致。

3 模拟方法

3.1 DSMC 方法

直接仿真蒙特卡洛方法^[20-23]通过构建分子动力学的统计计算模型实现对稀薄气体流动的高效模拟。该方法采用有限数量仿真粒子表征气体分子的群体动力学行为, 其核心算法通过解耦迁移运动

图7 不同热板材料的裂解炉中 As_2 和 As_4 的相对丰度^[19]Fig. 7 Relative abundance of As_2 and As_4 in cracking furnaces with different hot plate materials^[19]

与碰撞作用两个物理过程来降低计算维度。在离散时间步长框架下,系统首先对所有仿真粒子实施匀速直线运动的坐标更新,并通过边界条件约束处理粒子与计算域固壁的相互作用;随后采用概率密度函数建立局部网格单元内的分子碰撞抽样准则,以蒙特卡洛接受-拒绝机制替代传统的确定性力学追踪,从而显著减少碰撞计算的时间复杂度。在非平衡态向准稳态演化的过程中,该方法通过时空耦合的统计采样技术,将仿真粒子的微观运动特征(如速度分布、内能状态)映射至宏观流动参数,最终获得包括温度梯度场、压强分布场等在内的全域气体动力学特征。这种基于分子混沌假设与分步确定性求解的策略,使得算法整体计算效率优化至线性复杂度,为航天器再入大气层、微机电系统流场分析等复杂工况提供了有效的数值模拟工具。

计算中 DSMC 方法基于将粒子的连续运动及其碰撞分成两个连续阶段:

1)所有粒子移动到由它们的速度和时间步长 Δt 确定的距离。如果粒子穿过边界曲面,则直接进入无限边界真空环境不再反弹回来。

2)模拟对应于时间间隔 Δt 的粒子碰撞,粒子碰撞后得到的速度代替了碰撞前的速度。

物理空间的模拟体积被划分为若干单元。在

每个单元中模拟一定数量粒子的运动和碰撞。时间以时间步长 Δt 离散地变化,与粒子碰撞之间的平均时间相比,时间步长 Δt 较小。在每个时间步长内,对计算气流宏观参数(密度、速度、温度、压力)所需的信息进行采样。

3.2 化学反应模型

总能碰撞(TCE, total collision energy)模型^[24]是最为广泛使用的一种。该化学反应建模框架基于分子碰撞能量传递理论,通过离散数学重构方法将 Arrhenius 连续速率控制方程映射为概率型反应截面函数,其核心转换需以各反应的速率系数实验数据作为本征参数。当前 DSMC 化学动力学模型的发展呈现基础模型有限但深化应用活跃的特征:尽管通用型全局反应截面模型体系发展相对滞后,但在精细反应流模拟方向已涌现出多项创新性解决方案。典型的高精度计算方法采用准经典轨迹(QCT, Quasi-Classical Trajectory)理论的量子态分辨计算数据,或基于态-态(state-to-state)碰撞截面实测数据建立反应截面的概率分布函数,这类直接根于分子碰撞量子态演化的模型架构提升了振动弛豫、解离重组等非平衡过程的模拟保真度。Bird G A^[25]于2011年提出了一种全新的化学反应模型:量子-动力学(Q-K, quantum kinetic)模型以分子振动量子

能态演化为基础,通过构建量子态跃迁概率矩阵直接预测化学反应路径,摆脱传统宏观速率方程与热力学平衡假设的双重约束。其核心架构包含两大创新模块:利用量子化振动能级分布计算化学键断裂/重组概率,以及基于量子态分辨的抽样算法确定反触发逻辑。此类量子特性显式建模方法,使该模型在高温离解反应、激波诱导非平衡流等存在显著振动-平动能量松弛的应用场景中,较传统模型具备更精确的微观反应动力学描述能力。量子振动模型的引入为发展更加接近真实的物理的程序开辟了道路,当碰撞后振动能级是解离能级时,解离反应自然发生。

Q-K 模型基于量子振动理论框架,采用简谐振子近似构建非平衡能态演变方程。在振动能弛豫机制处理中,通过引入量子碰撞温度实现对平动温度分量与振动弛豫特征时间的耦合建模,可直接导出松弛碰撞数这一关键动力学参数。计算表明:当双分子体系的振动叠加态满足阈值条件时,松弛碰撞数将决定振动量子态能量向平动模式传递的概率加权系数,最终驱动系统达到统计平衡态^[26]。量子碰撞温度可写为:

$$T_{\text{coll}} = \frac{i_{\text{max}}\theta_v}{7/2 - \omega} \quad (1)$$

式中 i_{max} 为碰撞分子对所具有的最大能级, ω 为气体黏性系数中的温度指数。采用量子碰撞温度 T_{coll} 定义振动松弛碰撞数如下^[27]:

$$Z_v = \left(\frac{\theta_d}{T_{\text{coll}}}\right)^\omega \left[Z_{\text{ref}} \left(\frac{\theta_d}{T_{\text{ref}}}\right)^{-\omega} \right] \left[\left(\frac{q_d}{T_{\text{coll}}}\right)^{-\frac{1}{2}} - 1 \right] \left[\left(\frac{q_d}{T_{\text{ref}}}\right)^{-\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (2)$$

其中, Z_{ref} 为参考温度 T_{ref} 下的振动松弛碰撞数,该松弛碰撞数可通过 TCE 模型中求解振动碰撞数的方式获得^[28]:

$$Z_{\text{ref}} = \left(\frac{C_1}{T_{\text{ref}}^\omega}\right) \exp\left(C_2 T_{\text{ref}}^{-\frac{1}{2}}\right) \quad (3)$$

参考温度 T_{ref} 通常用振动特征温度表示,式 3 中 C_1 和 C_2 为常数。在 Q-K 模型中,离解反应的化学过程通过量化振动能级跃迁概率与键能的匹配关系进行建模,其处理方法可概括为以下几个方面。

离解反应的触发机制可表述为:当碰撞能量超过分子键解离阈值对应的振动能级时发生分子断裂。以反应式 $AB + T \rightleftharpoons A + B + T$ 为例,其中 AB 为离解分子, T 为引发能量转移的第三体碰撞粒子,

A 和 B 则为离解过程中生成的自由基产物。碰撞后的最大振动能级 i_{max} 由式(4)确定^[29-30]:

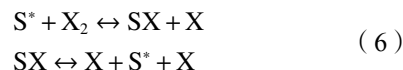
$$i_{\text{max}} = \left\lfloor \frac{E_c}{k\theta_v} \right\rfloor \quad (4)$$

式中 $\lfloor \dots \rfloor$ 表示截断取整, E_c 是碰撞分子对的碰撞能, θ_v 为分子振动特征温度, k 为 Boltzmann 常数。在分子碰撞动力学框架下,总有效碰撞能可表述为反应体系内碰撞对的相对运动平动能与分子 AB 初始振动态能量之和,其数学表征为: $E_C = \varepsilon_{v,AB+T} + \varepsilon_{v,AB}$, 解离的判断条件为:

$$i_{\text{max}} > \theta_d/\theta_v \quad (5)$$

θ_d 为分子 AB 的特征离解温度。Q-K 模型对于高温高速运动的粒子计算较为精准,化学反应发生在二体碰撞时,多用于航天返回舱与大气摩擦气体分解的计算, Q-K 模型的量子振动分解判定机理对于裂解源的高温裂解也同样适用。

Mankelevich YA 等^[31]研究了双原子分子(H_2 , N_2 , O_2)在金属热丝(HF, Hot Filament)表面上的解离过程,并提出了一个统一的两步反应机制。在统一的两步反应机制框架内,通过对金属热丝表面的气体温度和选定物质浓度分布的联合实验进行模拟研究,从理论上研究了双原子分子(H_2 , N_2 , O_2)的解离。



同核双原子物质 X_2 (H_2 , N_2) 在热丝表面上的催化解离。该机制涉及四个“有效”反应:裸金属表面位置 S^* 的分子解离(反应 1), X 在金属 SX 处提取原子生成分子(反应-1),从 SX 表面位置 X 原子解吸(反应 2)和 X 加到自由 S^* 位置(反应-2)。

在任何特定的平衡条件下,稳态 $[S^*]$ 和 $[SX]$, $[S^*]$ 和 $[SX]$ 的净产量/损失率应等于零。 $\{(r_1 - r_{-1}) - (r_2 - r_{-2})\} = 0$ 。有效反应 1, -1 和 2, -2 的速率 R_i 的不平衡决定了热丝表面 X 原子的净非均相生成速率(催化源项 Q, 单位为 $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$):

$$\begin{aligned} Q &= 2(R_1 - R_{-1}) = 2(R_2 - R_{-2}) \\ &= 2(K_2[SX] - K_{-2}[X][S^*]) \\ &= \frac{2[S_0](k_2k_1[X_2] - k_{-2}k_{-1}[X]^2)}{(k_2 + (k_{-1} + k_{-2})[X] + k_1[X_2])} \end{aligned} \quad (7)$$

式中的 $[X]$ 和 $[X_2]$ 分别为紧邻热丝表面的浓度即 $[X(d=0)]$ 和 $[X_2(d=0)]$, $[S_0]$ 为单位面积表面总位点密度,即 $[S_0] = [SX] + [S^*]$ 。

Plotnikov M 等^[32]依据 Mankelevich YA 等^[31]提

出的模型,提出了一种新的 DSMC 算法,该算法包含了一个两步氢气解离模型,并提出了一种在 DSMC 方法框架内模拟异质反应的新技术,其中反应速率常数依赖于气体和表面温度。两步模型考虑了四个反应过程,包括氢气分子在金属表面上的解离和复合,以及氢原子的吸附和脱附。在该模型中,氢分子解离的概率与金属表面活性位点的占用相关。气相粒子(不参与化学反应)与表面相互作用时的动量和能量交换过程使用具有调节系数 α 的镜面漫反射模型来描述(AC2 模型)。因此,粒子从表面漫射反射,其动量和能量完全适应的概率为 α ,或以 $1-\alpha$ 的概率镜面反射(Baule 公式, AC2 模型)。

$$\alpha = 2.4 \frac{m/M}{(1+m/M)^2} \quad (8)$$

这里 m 是气相粒子的质量, M 是表面原子的质量。根据表面点位分子的类型用公式确定调节系数的值。如果粒子与自由表面点发生碰撞,则用钽原子的质量作为表面原子的质量。如果粒子与已占据的位置相撞,那么质量使用占据点位的分子或原子的质量。此种壁面碰撞模型称为 AC3 混合模型。

如果一个氢气分子碰到一个空的活性位点,则估计其吸附并解离的概率:

$$s = 2\sqrt{\pi}A\theta_r \left(\frac{mH_x}{2k}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (9)$$

其中 A 为表面积, θ_r 为空位数, m_{H_x} 为粒子质量, k 为反应速率系数, E 为反应活化能。其中一个氢原子返回气相,从表面反射出充分的动量和能量,而其余则吸附在自由表面上。吸附氢原子的寿命从指数分布中采样:

$$t = -\frac{\ln(r)}{k} \quad (10)$$

在这段时间结束时,原子回到气相。在 DSMC 算法的每个时间步,选择寿命结束的吸附原子。然后计算这些原子的速度,并考虑到时间步长的其余部分来执行它们的运动。

研究以加热的无限长钽丝置于氢气氛围中为例进行了算法验证,二维模型如图 8。几何模型为直径 3 mm 的无限长圆柱钽丝,计算域从丝表面延伸至外边界间距 2 mm,外边界压力设定为 5–50 Torr 并依压力梯度对应温度 965–1690 K。网格采用径向非均匀划分,近壁面网格尺寸为平均自由程的四分之一($L \approx 0.004$ – 0.02 cm, Knudsen 数范围 0.004–0.02);分子相互作用采用变软球(VSS)模型,

能量交换通过 Larsen-Bognakke 模型处理;表面催化反应采用两步模型,活性位点密度基于钽晶格常数确定为 $9.183 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$,反应速率常数遵循阿伦尼乌斯公式,其中离解反应($S^* + H_2 \rightarrow SH + H$)反应速率系数为 $3.08 \times 10^{-12} T^{1/2} \text{ cm}^3/\text{s}$ 、活化能 $1.442 \times 10^{-19} \text{ J}$;蒙特卡洛算法时间步长取为 10^{-9} – 10^{-8} s ,采样次数达 10^5 – 10^6 次以确保统计收敛,初始条件外边界分子氢密由理想气体定律计算,原子氢密度依据实验数据插值表获取;表面相互作用通过自由位点采用 Baule 公式适应系数,占据位点使用固定值的 AC3 混合模型差异化处理碰撞事件,并引入 490 K 的温跃值修正离解速率预指数因子,最终构建了涵盖稀薄效应、表面覆盖度动态及温度梯度的多尺度耦合模型框架。模型的一个显著特点是随着压力的增加,产生的原子氢数量会逐渐停止增加,这也是实验中观察到的现象。氢气解离的概率随着压力的增加而降低,这是由于金属表面上活性位点的占用率增加。

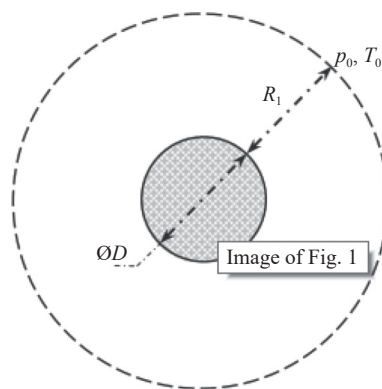


图8 无限长钽丝置于氢气的二维模型

Fig. 8 Two dimensional model of infinitely long tantalum wire placed in hydrogen gas

分子氢在近壁区的数密度随离解反应显著下降,如图 9(a),表面 2 mm 区域内原子氢密度从 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 递减至边界条件预设值 $1.64 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,距离热钽丝表面较远的区域,原子氢的密度降低主要由于其沿半径方向的扩散过程驱动;气体平动温度在表面附近趋近钽丝温度 $T_w = 2440 \text{ K}$,但受外边界温度约束 $T_0 = 1390 \text{ K}$,离表面 0.5 mm 处 H_2 与 H 的温度快速均衡至约 1950 K,如图 9(b),其中径向温度分量 T_r 因高碰撞率在近壁区微高于切向分量,如图 9(c);催化原子源功率 Q 随 T_w 呈指数增长 2200 K 至 2600 K 时 Q 提升 10 倍,但高压下受吸附位饱和

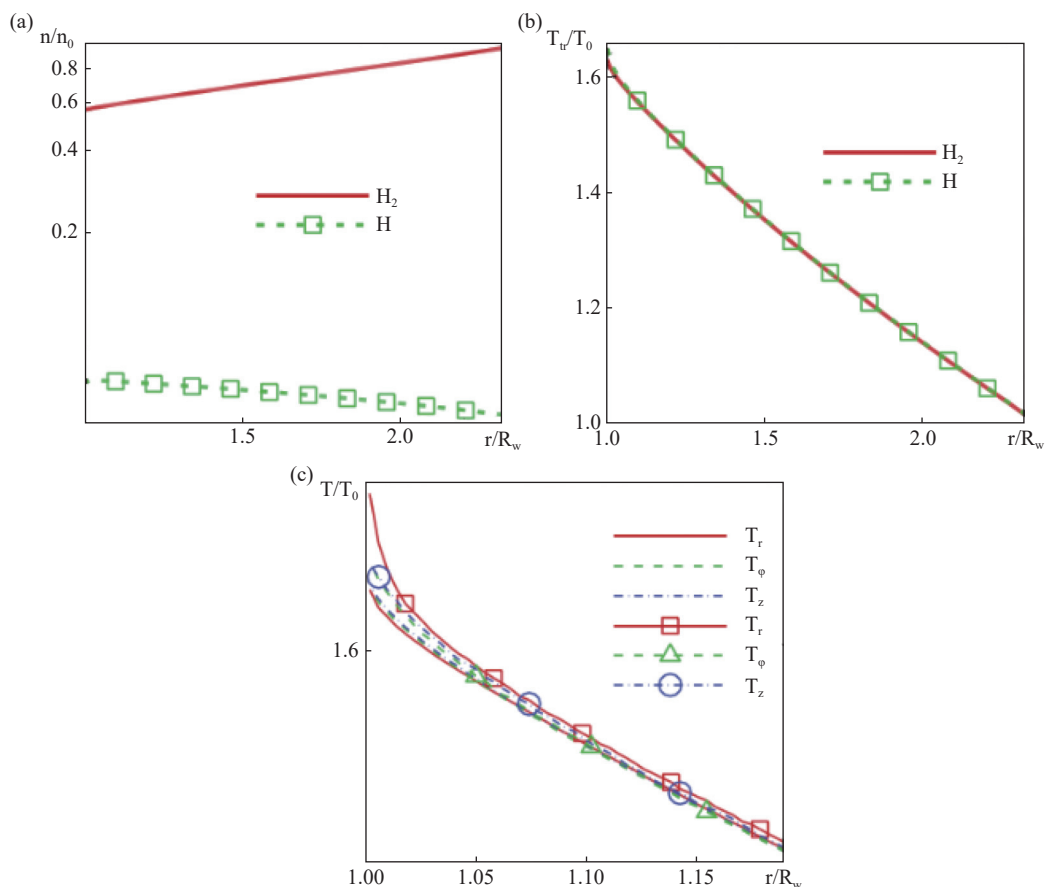


图9 模拟数据。(a)数量密度的空间分布(b)平移温度(c)以及沿着氢原子(有标记的线)和氢分子(无标记的线)方向的温度
 $T_w = 2440$ K, $p_0 = 20$ Torr, $\alpha = 0.414$. R_w 是圆柱的半径^[32]

Fig. 9 Simulation data. (a) The spatial distribution of quantity density (b), translational temperature (c), and temperature along the direction of hydrogen atoms (labeled lines) and hydrogen molecules (unlabeled lines). $T_w = 2440$ K, $p_0 = 20$ Torr, $\alpha = 0.414$. R_w is the radius of the cylinder^[32]

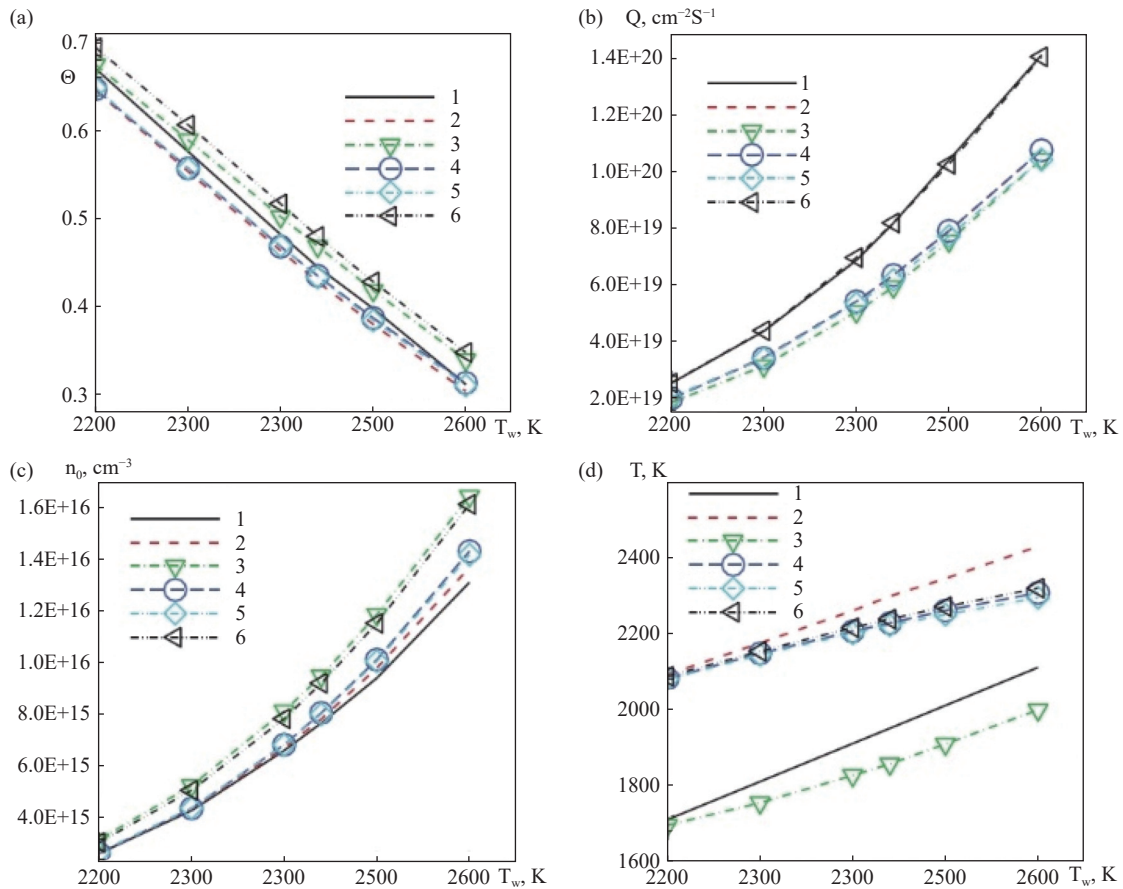
$\theta \rightarrow 1$ 限制产生增长瓶颈如图 10(b)、图 11(b); 表面覆盖度 θ 随 T_w 升高因吸附原子寿命缩短而显著降低 $T_w = 2400$ K 时 $\theta \approx 0.6$, 如图 10(a), 随压力增加因活性位快速填充趋近饱和 $p_0 = 50$ Torr 时, $\theta > 0.95$ 如图 11(a); 对比表明, 经典镜漫反射模型(AC1)因高能粒子占比过高导致近壁气体温度虚高 $T_{\text{gas}} \approx 2250$ K, 如图 10 d, 由 Baule 公式(8)计算的调节系数是第二种选择(AC2)。而混合相互作用模型(AC3)通过处理自由/占据位点碰撞, 适应系数分别取 Baule 值/固定值更吻合实验结果, 揭示 DSMC 在捕捉稀薄效应分子返流、动态吸附平衡与温度梯度耦合机制上的独特优势。

数值实验结果表明气体温度、表面活性位点的占用度以及异质反应的模拟方法对催化源功率有显著影响。气体温度升高直接增强反应动力学速率, 但同时通过热泳效应改变近壁面氢原子分布,

导致反应物浓度场的空间重构。表面活性位点占用度呈现非线性调控特征, 低占用度状态下反应速率受游离位点数量主导, 而高占用度时吸附物种的动态平衡制约反应进程。异质反应模拟方法的算法选择则体现多尺度特征: 微观概率模型的能量层级分离气体温度控制前因子, 表面温度主导活化能; 位点状态分类反射, 游离态与吸附态碰撞差异; 以及动态调节系数基于质量差的多态传能模型的优化, 显著改善了催化源功率的预测精度。

4 总结与展望

本文以氢、砷裂解源为例介绍了其基本原理及各自的特点, 研究不同材料对砷裂解效率的影响, 如石墨、钼和 PBN 在高温下更有利于分解, 钼挡板存在最佳温度窗口。介绍了基于量子振动的 Q-K 模型及双原子分子在金属热丝表面的解离过程及

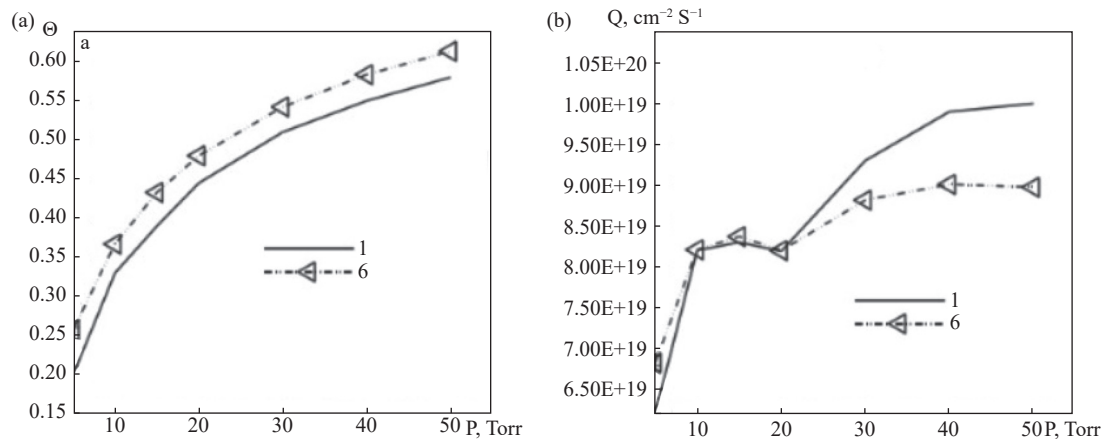


1-工作数据^[33]; 2-使用 AC1 调节系数计算; 3-使用 AC2 调节系数计算; 4-使用 AC3 调节系数计算; 5-使用 AC3 调节系数和反应速率常数进行计算; 6-使用 AC3 调节系数和修正后的反应速率常数进行计算^[32]

1 - data from the work ^[33]; 2 - calculation using AC1 accommodation coefficient; 3 - calculation using AC2 accommodation coefficient; 4 - calculation using AC3 accommodation coefficient; 5 - calculation using AC3 accommodation coefficient and reaction rate constant; 6 - calculation using AC3 accommodation coefficient and revised reaction rate constant^[32]

图10 温度的影响(a)占据度, (b)催化源功率, (c)表面附近原子氢的密度, (d)表面附近原子氢的温度

Fig. 10 Effect of temperature on (a) the occupation degree, (b) the catalytic source power, (c) the density of atomic hydrogen near the surface, (d) and the temperature of atomic hydrogen near the surface



1-工程数据^[33], 6-使用 AC3 调节系数和修正后的反应速率常数进行计算^[32]

1-data from the works ^[33], 6-calculation using AC3 accommodation coefficient and revised reaction rate constant^[32]

图11 压力的影响(a)占据度, (b)催化源功率

Fig. 11 Effect of pressure on (a) the occupation degree, (b) and the catalytic source power

相关反应机制,包括统一的两步反应机制和新的 DSMC 算法。该算法包含两步氢气解离模型及模拟异质反应的新技术,考虑氢气分子在金属表面的解离、复合、氢原子的吸附和脱附等过程,描述气相粒子与表面相互作用时的动量和能量交换过程。

随着化合物半导体芯片制造行业的发展,对裂解源的性能要求会不断提高。未来研究可进一步优化裂解源的结构设计,提高裂解效率和束流质量;深入研究不同材料和工艺条件对裂解过程的影响,开发更高效的模拟方法和模型,以更好地理解和控制裂解源内部的复杂物理化学过程,满足半导体制造设备不断发展的需求。

参 考 文 献

- [1] Tejedor P, Crespillo M L, Joyce B A. Influence of atomic hydrogen on step stability during homoepitaxial growth on vicinal GaAs surfaces[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(6): 063101
- [2] Rouleau C M, Park R M. GaAs substrate cleaning for epitaxy using a remotely generated atomic hydrogen beam[J]. *Journal of Applied Physics*, 1993, 73(9): 4610–4613
- [3] Okada Y, Sugaya T, Ohta S, et al. Atomic hydrogen-assisted GaAs molecular beam epitaxy[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1995, 34(1R): 238
- [4] Okada Y, Fujita T, Kawabe M. Growth modes in atomic hydrogen-assisted molecular beam epitaxy of GaAs[J]. *Applied Physics Letters*, 1995, 67(5): 676–678
- [5] Jang K Y, Okada Y, Kawabe M. Effect of atomic hydrogen on GaAs growth on GaAs(311) A substrate in molecular beam epitaxy[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2000, 39(7S): 4266–4269
- [6] Tschersich K G, Fleischhauer J P, Schuler H. Design and characterization of a thermal hydrogen atom source[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(3): 034908
- [7] Tschersich K G. Intensity of a source of atomic hydrogen based on a hot capillary[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87(5): 2565–2573
- [8] Forrey R C, Côté R, Dalgarno A, et al. Collisions between metastable hydrogen atoms at thermal energies[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(20): 4245–4248
- [9] Milnes A G. Heterojunctions and metal semiconductor junctions[M]. Amsterdam: Elsevier, 2012
- [10] Wicks G W. Molecular beam epitaxy of III–V semiconductors[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 1993, 18(3): 239–260
- [11] Matthews J W, Blakeslee A E. Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1974, 27: 118–125
- [12] Nunn W, Truttmann T K, Jalan B. A review of molecular-beam epitaxy of wide bandgap complex oxide semiconductors[J]. *Journal of Materials Research*, 2021, 36(23): 4846–4864
- [13] Qi M, Luo J S. Analysis of critical layer thickness in GaAs/InGaAs strained heterostructures by Raman scattering and photoluminescence[J]. *Research & Progress of Solid State Electronics*, 1993, 13(4): 292–297 (齐鸣, 罗晋生. GaAs/InGaAs 应变异质结构临界厚度的 Raman 散射和 PL 谱分析 [J]. 固体电子学研究进展, 1993, 13(4): 292–297 (in Chinese))
- [14] Crumbaker T E, Lee H Y, Hafich M J, et al. Growth of InP on Si substrates by molecular beam epitaxy[J]. *Applied Physics Letters*, 1989, 54(2): 140–142
- [15] Tsao J Y. Materials fundamentals of molecular beam epitaxy[M]. Boston: Academic Press, 1993
- [16] Yun H K. Growth and characterization of gallium arsenic nitride compound semiconductors[D]. Washington: University of Washington, 2001
- [17] Strite S, Morkoc H. GaN, AlN, and InN: a review[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1992, 10(4): 1237–1266
- [18] Otsuka T, Ihara M, Komiyama H. Hydrogen dissociation on hot tantalum and tungsten filaments under diamond deposition conditions[J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77(2): 893–898
- [19] Lee R L, Schaffer W J, Chai Y G, et al. Material effects on the cracking efficiency of molecular beam epitaxy arsenic cracking furnaces[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1986, 4(2): 568–570
- [20] Bird G A. Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows[M]. Oxford: Oxford University Press, 1994
- [21] Bird G A. Recent advances and current challenges for DSMC[J]. *Computers & Mathematics with Applications*, 1998, 35(1-2): 1–14
- [22] Tokumasu T, Matsumoto Y. Dynamic molecular collision (DMC) model for rarefied gas flow simulations by the DSMC method[J]. *Physics of Fluids*, 1999, 11(7): 1907–1920
- [23] Stefanov S K. On DSMC calculations of rarefied gas flows with small number of particles in cells[J]. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 2011, 33(2): 677–702

- [24] Bird G A. Chemical reactions in DSMC[J]. AIP Conference Proceedings, 2011, 1333(1): 1195–1202
- [25] Bird G A. The Q-K model for gas-phase chemical reaction rates[J]. *Physics of Fluids*, 2011, 23(10): 106101
- [26] Bergemann F, Boyd I D. New discrete vibrational energy model for the direct simulation Monte Carlo method[M]// Shizgal B D, Weaver D P. Rarefied gas dynamics: experimental techniques and physical systems. New York: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1994: 174–183
- [27] Bird G A. A comparison of collision energy-based and temperature-based procedures in DSMC[J]. AIP Conference Proceedings, 2008, 1084(1): 245–250
- [28] Scanlon T J, White C, Borg M K, et al. Open-source direct simulation Monte Carlo chemistry modeling for hypersonic flows[J]. *AIAA Journal*, 2015, 53(6): 1670–1680
- [29] Park J H, Bahukudumbi P, Beskok A. Rarefaction effects on shear driven oscillatory gas flows: a direct simulation Monte Carlo study in the entire Knudsen regime[J]. *Physics of Fluids*, 2004, 16(2): 317–330
- [30] Prasanth P S, Kakkassery J K. Direct simulation Monte Carlo (DSMC): a numerical method for transition-regime flows-a review[J]. *Journal of the Indian Institute of Science*, 2006, 86(3): 169–192
- [31] Mankelevich Y A, Ashfold M N R, Umemoto H. Molecular dissociation and vibrational excitation on a metal hot filament surface[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014, 47(2): 025503
- [32] Plotnikov M, Shkarupa E. DSMC simulation of two-step dissociation-recombination of hydrogen on tantalum surface[J]. *Computers & Fluids*, 2021, 214: 104778
- [33] Mankelevich Y A. Plasma and thermally stimulated deposition of diamond films: multidimensional models of chemical reactors[D]. Moscow: Moscow State University, 2013