

Кафедра Компьютерных технологий

Проект по курсу «Численные методы», 2 семестр III курса

Моделирование роста монокристаллического твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ методом хлоридной эпитаксии

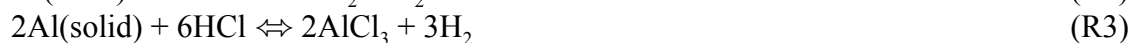
Курсовой проект нацелен на численное решение системы нелинейных алгебраических уравнений. С этой целью предлагается провести моделирование технологического процесса получения твердого раствора нитридов металлов III группы. Модель этого процесса как раз сводится к решению такой системы. Решение можно проводить любым численным методом, однако, рекомендуется использовать базовый метод Ньютона, возможно дополненный поиском локального минимума по Ньютонским направлениям на каждом итерационном шаге.

Введение

Нитриды металлов III группы – алюминия, галлия и индия – в настоящее время рассматриваются как исключительно перспективные материалы для производства широкого класса полупроводниковых оптоэлектронных и силовых приборов нового поколения с уникальными рабочими характеристиками. К числу таких приборов относятся твердотельные лазеры, светодиоды, мощные высокочастотные транзисторы, диоды Шоттки и т.д. Важнейшая роль этих материалов была косвенно подчеркнута присуждением Нобелевской премии по физике 2014 г. трем японским ученым «за создание энергосберегающих и экологически безвредных источников света - синих светодиодов (LED)» – приборов, которые удалось разработать только на основе III-нитридов.

Среди III-нитридов особую роль играет твердый раствор нитрида алюминия (AlN) и нитрида галлия (GaN) – т.н. алган ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} = (\text{AlN})_x(\text{GaN})_{1-x}$). Этот материал служит основой для создания коротковолновых (до глубоко ультрафиолетового диапазона) оптоэлектронных приборов, которые находят применение в самых разных современных оптических технологиях. Однако, создание приборных структур на основе алгана требует управляемого выращивания очень тонких (до одного монослоя) монокристаллических слоев материала заданной толщины и состава, что является чрезвычайно сложной технологической задачей. Одним из перспективных подходов к решению этой задачи служит т.н. хлоридная эпитаксия.

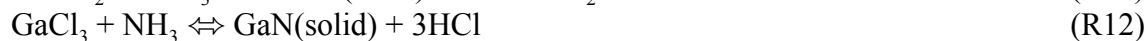
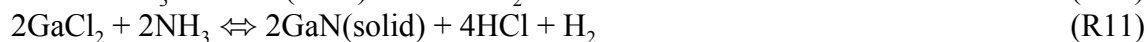
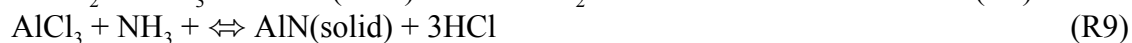
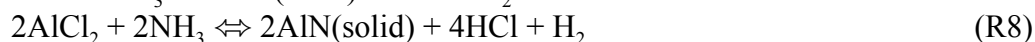
Типовая схема технологического процесса хлоридной эпитаксии приведена на рис. 1 (см. работу [1]). В источники, содержащие твердый алюминий (Al) и жидкий галлий (Ga), нагретые до температур порядка 550 °C и 850 °C, соответственно, подается хлороводород (HCl), разбавленный химически инертным несущим газом – азотом (N_2). При этом в источнике алюминия в результате (обратимых) поверхностных химических реакций



образуются газообразные хлориды алюминия – AlCl , AlCl_2 и AlCl_3 – активные летучие соединения, из которых далее растет AlN -составляющая алгана. В источнике галлия в результате аналогичных реакций



образуются газообразные хлориды галлия – GaCl , GaCl_2 и GaCl_3 , из которых далее растет GaN -составляющая алгана. Параллельно по отдельным каналам в реактор подается аммиак (NH_3) и несущий азот, которые могут быть разбавлены водородом (H_2). Все подаваемые газы смешиваются и направляются в рабочую зону реактора, прогретую до температуры порядка 1100°C , где располагается монокристаллическая (обычно сапфировая) подложка. На этой подложке собственно и происходит рост алгана в результате параллельного протекания следующих поверхностных реакций



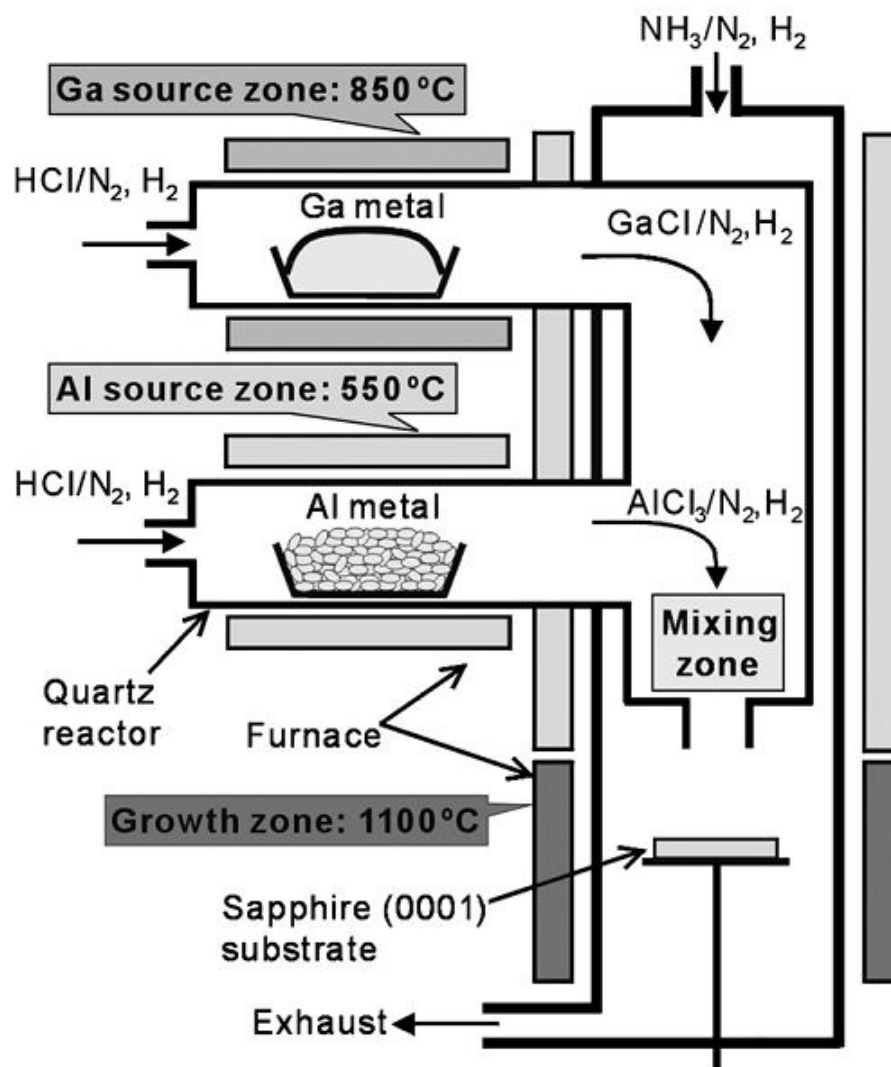


Рис.1. Схема технологического процесса хлоридной эпитаксии алгана (рисунок из работы [1]).

Точное «предсказательное» моделирование хлоридной эпитаксии алгана требует детального описания газовой динамики, теплообмена, многокомпонентной диффузии, поверхностной кинетики и некоторых других физических процессов (см. работу [2]). Однако, как выяснилось в ходе расчетов, многие экспериментально наблюдаемые особенности процесса могут быть воспроизведены и объяснены в рамках простой приближенной модели, сводящейся к решению трех однотипных нелинейных систем алгебраических уравнений.

В данном курсовом проекте предлагается провести моделирование хлоридной эпитаксии алгана на основе приближенной модели процесса, которая подробно излагается ниже, и, в конечном счете, объяснить обнаруженное в [1] явление резкого смещения состава алгана в сторону компоненты AlN при незначительном добавлении водорода в несущий азот.

Для удобства работа разделяется на три части.

Часть 1. Моделирование конверсии HCl в хлориды алюминия

Межфазные мольные потоки активных компонент G_i (кмоль/(м²·сек)) на поверхности твердого алюминия приближенно задаются соотношением

$$G_i = D_i \frac{(P_i^g - P_i^e)}{RT\delta} \quad (1)$$

где $D_i = D_i(T)$ - коэффициенты диффузии (м²/сек), зависящие от температуры T (К), $R = 8314$ Дж/(кмоль·К) - универсальная газовая постоянная, δ - условная толщина диффузионного пограничного слоя (м), P_i^g - парциальные давления компонент вне диффузионного пограничного слоя (Па), P_i^e - т.н. термодинамические давления компонент (Па), представляющие собой многокомпонентные обобщения давления однокомпонентного насыщенного пара, $i = \text{AlCl}, \text{AlCl}_2, \text{AlCl}_3, \text{HCl}$ и H_2 - индексы компонент.

В рамках рассматриваемой приближенной модели все входящие в (1) величины кроме термодинамических давлений P_i^e считаются заданными. Неизвестные величины P_i^e находятся из следующих условий.

а. Условия приближенного термодинамического равновесия для «производящих» реакций (R1), (R2) и (R3) на поверхности твердого AlN – т.н. законы действующих масс

$$(P_{\text{HCl}}^e)^2 = K_1 (P_{\text{AlCl}}^e)^2 P_{\text{H}_2}^e \quad (2)$$

$$(P_{\text{HCl}}^e)^2 = K_2 P_{\text{AlCl}_2}^e P_{\text{H}_2}^e \quad (3)$$

$$(P_{\text{HCl}}^e)^6 = K_3 (P_{\text{AlCl}_3}^e)^2 (P_{\text{H}_2}^e)^3 \quad (4)$$

где $K_j = K_j(T)$ ($j = 1, 2, 3$) – температурно-зависимые константы равновесия реакций (R1), (R2) и (R3).

б. Условия «невхождения» элементов Н и Cl в твердый алюминий через поверхность – т.н. стехиометрические соотношения. С учетом (1) эти соотношения принимают вид

$$D_{\text{HCl}}(P_{\text{HCl}}^g - P_{\text{HCl}}^e) + 2D_{\text{H}_2}(P_{\text{H}_2}^g - P_{\text{H}_2}^e) = 0 \quad (5)$$

$$D_{\text{AlCl}}(P_{\text{AlCl}}^g - P_{\text{AlCl}}^e) + 2D_{\text{AlCl}_2}(P_{\text{AlCl}_2}^g - P_{\text{AlCl}_2}^e) + 3D_{\text{AlCl}_3}(P_{\text{AlCl}_3}^g - P_{\text{AlCl}_3}^e) + D_{\text{HCl}}(P_{\text{HCl}}^g - P_{\text{HCl}}^e) = 0$$

(6)

Пять уравнений (2)-(6) образуют замкнутую систему для нахождения пяти неизвестных термодинамических давлений P_{AlCl}^e , $P_{\text{AlCl}_2}^e$, $P_{\text{AlCl}_3}^e$, P_{HCl}^e и $P_{\text{H}_2}^e$. В результате решения этой системы можно определить межфазные потоки компонент на поверхности твердого алюминия по формуле (1) и найти скорость испарения алюминиевого источника как

$$V_{Al}^e = (G_{AlCl} + G_{AlCl_2} + G_{AlCl_3}) (\mu_{Al} / \rho_{Al}) \cdot 10^9 \quad (\text{нм/сек}) \quad (7)$$

где μ_{Al} - молярная масса алюминия, ρ_{Al} - плотность твердого алюминия.

Входными данными задачи в данной модели считаются парциальные давления компонент P_i^g и температура T - эти величины задаются «рецептурой» самого технологического процесса. Зная эти величины, требуется сначала рассчитать константы равновесия реакций и коэффициенты диффузии компонент по термодинамическим и молекулярно-кинетическим соотношениям, приведенным в Приложении, а потом собственно решить систему уравнений (1)-(5).

Задание 1

Найти межфазные потоки G_i Al-содержащих компонент ($i = AlCl$, $AlCl_2$ и $AlCl_3$) на поверхности твердого алюминия и скорость испарения источника алюминия V_{Al}^e в зависимости от температуры T , для чего решить систему уравнений (2)-(6) при разных значениях температуры. Построить графики полученных зависимостей в координатах $\ln(\dots)-1/T$ (т.н. диаграммы Аррениуса). Расчеты провести при следующих значениях входящих в систему величин: $P_{AlCl}^g = P_{AlCl_2}^g = P_{AlCl_3}^g = P_{H_2}^g = 0$, $P_{HCl}^g = 10000$ Па, $P_{N_2}^g = 90000$ Па (полное давление в источнике $P = P_{HCl}^g + P_{N_2}^g$ - атмосферное, т.е. примерно 100000 Па), $\delta = 0.01$ м, T меняется в диапазоне 350-650 °C¹. Показать, что преобладающим Al-содержащим компонентом, выходящим из источника, является трихлорид алюминия ($AlCl_3$).

Часть 2. Моделирование конверсии HCl в хлориды галлия

Межфазные потоки активных компонент на поверхности жидкого галлия приближенно определяются по той же формуле (1), где теперь $i = GaCl$, $GaCl_2$, $GaCl_3$, HCl и H_2 .

Неизвестные термодинамические давления P_i^e здесь удовлетворяют законам действующих масс для «производящих» реакций (R4)-(R6)

$$(P_{HCl}^e)^2 = K_4 (P_{GaCl}^e)^2 P_{H_2}^e \quad (8)$$

$$(P_{HCl}^e)^2 = K_5 P_{GaCl_2}^e P_{H_2}^e \quad (9)$$

$$(P_{HCl}^e)^6 = K_6 (P_{GaCl_3}^e)^2 (P_{H_2}^e)^3 \quad (10)$$

и аналогичным стехиометрическим соотношениям, определяющим «невхождение» элементов H и Cl в жидкий галлий

$$D_{HCl} (P_{HCl}^g - P_{HCl}^e) + 2D_{H_2} (P_{H_2}^g - P_{H_2}^e) = 0 \quad (11)$$

¹ Не путайте – в заданиях температура дана в °C, а в формулах – в K.

$$D_{GaCl}(P_{GaCl}^g - P_{GaCl}^e) + 2D_{GaCl_2}(P_{GaCl_2}^g - P_{GaCl_2}^e) + 3D_{GaCl_3}(P_{GaCl_3}^g - P_{GaCl_3}^e) + D_{HCl}(P_{HCl}^g - P_{HCl}^e) = 0 \quad (12)$$

Пять уравнений (8)-(12) образуют замкнутую систему для нахождения пяти неизвестных термодинамических давлений P_{GaCl}^e , $P_{GaCl_2}^e$, $P_{GaCl_3}^e$, P_{HCl}^e и $P_{H_2}^e$. В результате решения этой системы межфазные потоки компонент находятся по формуле (1), а скорость испарения источника галлия определяется как

$$V_{Ga}^e = (G_{GaCl} + G_{GaCl_2} + G_{GaCl_3}) (\mu_{Ga} / \rho_{Ga}) \cdot 10^9 \quad (13)$$

где μ_{Ga} - молярная масса галлия ρ_{Ga} - плотность жидкого галлия.

Как и в ч. 1, парциальные давления P_i^g и температура T считаются заданными, а константы равновесия реакций и коэффициенты диффузии компонент рассчитываются по формулам, приведенным в Приложении.

Задание 2

Найти межфазные потоки G_i Ga-содержащих компонент ($i = GaCl$, $GaCl_2$ и $GaCl_3$) на поверхности жидкого галлия и скорость испарения источника галлия V_{Ga}^e в зависимости от температуры T , для чего решить систему уравнений (8)-(12) при различных значениях температуры. Построить графики полученных зависимостей в координатах $\ln(\dots)-1/T$. Расчеты провести при следующих значениях входящих в систему величин: $P_{GaCl}^g = P_{GaCl_2}^g = P_{GaCl_3}^g = P_{H_2}^g = 0$, $P_{HCl}^g = 10000$ Па, $P_{N_2}^g = 90000$ Па (полное давление в источнике $P = P_{HCl}^g + P_{N_2}^g$ - атмосферное), $\delta = 0.01$ м, $T = 650-950$ °С. Показать, что преобладающим Ga-содержащим компонентом, выходящим из источника, является монохлорид галлия (GaCl).

Часть 3. Моделирование роста твердого раствора $Al_xGa_{1-x}N$ – алгана

Из решения задач, приведенных в частях 1 и 2, должно следовать, что преобладающими Al- и Ga-содержащими компонентами над поверхностью растущего алгана являются $AlCl_3$ и $GaCl$, соответственно. Тогда рост алгана в основном происходит в результате «производящих» реакций (R9) и (R10). Межфазные потоки активных компонент на поверхности растущего алгана как и ранее приближенно определяются по формуле (1),

где теперь $i = AlCl_3$, $GaCl$, NH_3 , HCl и H_2 . Неизвестные термодинамические давления P_i^e при этом удовлетворяют законам действующих масс для реакций (R9) и (R10), учитывающих концентрации компонент AlN и GaN в растворе, который считается идеальным²

² В реальных твердых растворах III-нитридов условия равновесия могут существенно смещаться по сравнению с моделью идеального раствора из-за влияния энергии смешения компонент и упругой энергии рассогласования кристаллических решеток раствора и подложки. Однако, для алгана эти эффекты слабы и

$$P_{AlCl_3}^e P_{NH_3}^e = K_9 x (P_{HCl}^e)^3 \quad (14)$$

$$P_{GaCl}^e P_{NH_3}^e = K_{10} (1-x) P_{HCl}^e P_{H_2}^e \quad (15)$$

Стехиометрические соотношения на ростовой поверхности, как и ранее, должны обеспечивать «невхождение» элементов Н и Cl в алган, что в данном случае приводит к соотношениям

$$D_{HCl} (P_{HCl}^g - P_{HCl}^e) + 2D_{H_2} (P_{H_2}^g - P_{H_2}^e) + 3D_{NH_3} (P_{NH_3}^g - P_{NH_3}^e) = 0 \quad (16)$$

$$3D_{AlCl_3} (P_{AlCl_3}^g - P_{AlCl_3}^e) + D_{GaCl} (P_{GaCl}^g - P_{GaCl}^e) + D_{HCl} (P_{HCl}^g - P_{HCl}^e) = 0 \quad (17)$$

Однако, при моделировании роста алгана к ним добавляются еще два аналогичных условия, связанных с составом твердого раствора.

а. Равенство суммарного межфазного потока элементов Al и Ga и межфазного потока элемента N

$$D_{AlCl_3} (P_{AlCl_3}^g - P_{AlCl_3}^e) + D_{GaCl} (P_{GaCl}^g - P_{GaCl}^e) = D_{NH_3} (P_{NH_3}^g - P_{NH_3}^e) \quad (18)$$

б. Связь межфазных потоков элементов Al и Ga и доли компонент AlN и GaN в твердом растворе $Al_xGa_{1-x}N$

$$\frac{D_{AlCl_3} (P_{AlCl_3}^g - P_{AlCl_3}^e)}{D_{GaCl} (P_{GaCl}^g - P_{GaCl}^e)} = \frac{x}{1-x} \quad (19)$$

Шесть уравнений (14)-(19) образуют замкнутую систему относительно шести неизвестных – пяти термодинамических давлений $P_{AlCl_3}^e$, P_{GaCl}^e , $P_{NH_3}^e$, P_{HCl}^e , $P_{H_2}^e$ и доли x AlN компоненты в твердом растворе $Al_xGa_{1-x}N$. Решение этой системы позволяет найти межфазные потоки компонент по формуле (1) и определить скорость роста кристалла как

$$V_{AlGaN}^g = [G_{AlCl_3} (\mu_{AlN} / \rho_{AlN}) + G_{GaCl} (\mu_{GaN} / \rho_{GaN})] \cdot 10^9 \quad (20)$$

где μ_{AlN} , μ_{GaN} и ρ_{AlN} , ρ_{GaN} – молярные массы и плотности AlN и GaN компонент раствора, соответственно.

Как и в ч. 1 и 2, парциальные давления P_i^g и температура T считаются заданными, а константы равновесия реакций и коэффициенты диффузии компонент рассчитываются по формулам, приведенным в Приложении.

могут не учитываться (в отличие, например, от раствора $Al_xIn_{1-x}N$, для которого они преобладают над всеми остальными эффектами).

Задание 3

Найти межфазные потоки G_i компонент AlCl_3 и GaCl на ростовой поверхности, а также скорость роста слоя V_{AlGaN}^g и долю AlN -составляющей в твердом растворе x в зависимости от доли AlCl_3 в газообразных хлоридах – величины $x^g = P_{\text{AlCl}_3}^g / (P_{\text{AlCl}_3}^g + P_{\text{GaCl}}^g)$.

С этой целью решить систему уравнений (14)-(19) при различных значениях x^g из полного диапазона от 0 до 1. Построить графики полученных зависимостей в координатах (...)– x^g , в частности, график $x=f(x^g)$ – т.н. диаграмму вхождения алюминия в кристалл.

Расчеты провести при следующих значениях входящих в систему величин: $P_{\text{HCl}}^g = 0$, $P_{\text{AlCl}_3}^g + P_{\text{GaCl}}^g = 30$ Па, $P_{\text{NH}_3}^g = 1500$ Па, $P_{\text{H}_2}^g + P_{\text{N}_2}^g = 98470$ Па (полное давление в реакторе $P = P_{\text{AlCl}_3}^g + P_{\text{GaCl}}^g + P_{\text{NH}_3}^g + P_{\text{H}_2}^g + P_{\text{N}_2}^g$ - атмосферное), $\delta = 0.01$ м, $T = 1100$ °С. Рассмотреть два случая: 1) $P_{\text{H}_2}^g = 0$ (несущий газ – чистый N_2) и 2) $P_{\text{H}_2}^g / P_{\text{N}_2}^g = 0.1/0.9$ (несущий газ – 10%-ая смесь H_2 и N_2). Показать, что в первом случае диаграмма вхождения Al в кристалл близка к линейной, а во втором представляет собой сильно выпуклую линию (доля алюминия в кристалле резко превышает долю AlCl_3 в газообразных хлоридах). Сравнить полученные результаты с экспериментальными данными работы [1] и объяснить изменение диаграммы при добавлении малого количества H_2 .

Приложение

а. Расчет констант равновесия реакций

Согласно правилу Гиббса, для расчета равновесия химической реакции нужно заменить символы веществ в уравнении реакции на соответствующие химические потенциалы. Для всех газообразных веществ химические потенциалы определяются как функции их термодинамических давлений и температуры

$$G_i(P_i^e, T) = G_i^0(T) + RT \ln(P_i^e / P_A) \quad (21)$$

Для компонент идеального твердого раствора – в данном случае твердых AlN и GaN – химические потенциалы определяются как функции их мольных долей и температуры

$$G_{\text{AlN}}(x, T) = G_{\text{AlN}}^0(T) + RT \ln(x), \quad G_{\text{GaN}}(x, T) = G_{\text{GaN}}^0(T) + RT \ln(1 - x) \quad (22)$$

Наконец, для чистых конденсированных веществ – здесь твердого Al и жидкого Ga – они определяются как функции только температуры

$$G_{\text{Al}}(T) = G_{\text{Al}}^0(T), \quad G_{\text{Ga}}(T) = G_{\text{Ga}}^0(T) \quad (23)$$

В уравнениях (21)-(23) $G_i^0(T)$ – т.н. энергия Гиббса i -го компонента (Дж/моль), зависящая только от температуры, и $P_A = 100000$ Па – атмосферное давление.

Возьмем для примера реакцию (R9). Применение правила Гиббса для нее дает

$$[G_{AlCl_3}(T) + RT \ln(P_{AlCl_3}^e / P_A)] + [G_{NH_3}(T) + RT \ln(P_{NH_3}^e / P_A)] = [G_{AlN(s)}(T) + RT \ln(x)] + 3[G_{HCl}(T) + RT \ln(P_{HCl}^e / P_A)] \quad (24)$$

откуда после простых преобразований получаем закон действующих масс для этой реакции – соотношение (14), причем для константы равновесия имеем

$$K_9(T) = \exp[-\Delta G_9(T) / RT] / P_A \quad (1/\text{Па}) \quad (25)$$

где

$$\Delta G_9(T) = G_{AlCl_3}(T) + G_{NH_3}(T) - G_{AlN(s)}(T) - 3G_{HCl}(T) \quad (26)$$

Аналогично находятся константы равновесия других реакций.

Энергия Гиббса i -ой компоненты как функция температуры определяется как

$$G_i(T) = H_i - \Phi_i(T)T \quad (27)$$

где H_i - энергия образования i -ой компоненты (Дж/моль), $\Phi_i(T)$ - т.н. приведенная энергия Гиббса i -ой компоненты, задаваемая аппроксимацией

$$\Phi_i(T) = \varphi_{i1} + \varphi_{i2} \ln(x(T)) + \frac{\varphi_{i3}}{x(T)^2} + \frac{\varphi_{i4}}{x(T)} + \varphi_{i5}x(T) + \varphi_{i6}x(T)^2 + \varphi_{i7}x(T)^3, \quad x(T) = T / 10^4 \quad (28)$$

Энергии образования и коэффициенты аппроксимации φ_{ij} в формулах (27), (28) для всех компонент в рассматриваемой системе приведены в таблице в прилагаемом текстовом файле Bank_TD_Fragment.dat.

Внимание! Термодинамические данные, приведенные в файле Bank_TD_Fragment.dat, соответствуют энергиям Гиббса компонент в расчете на 1 моль, поэтому и универсальную газовую постоянную формулах (21)-(28) следует брать как $R = 8.314$ Дж/(моль · К) (в отличие от формулы (1), где она берется как $R = 8314$ Дж/(кмоль · К)).

в. Расчет коэффициентов диффузии газообразных компонент

Коэффициент диффузии i -ой газообразной компоненты приближенно рассматривается как бинарный коэффициент диффузии этой компоненты в преобладающем несущем газе N_2 и рассчитывается по соответствующей формуле молекулярно-кинетической теории газов как функция температуры

$$D_i(T) = 2.628 \cdot 10^{-2} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{i,N_2} \Omega_{1,1} (T/\varepsilon_{i,N_2}) \mu_{i,N_2}^{1/2}} \quad (\text{м}^2/\text{сек}) \quad (29)$$

Здесь $\sigma_{i,N_2} = (\sigma_i + \sigma_{N_2})/2$ - сечение столкновений молекул i -ой компоненты и N_2 (ангстремы), $\varepsilon_{i,N_2} = (\varepsilon_i \varepsilon_{N_2})^{1/2}$ - глубина потенциальной ямы энергии взаимодействия этих молекул (К), $\mu_{i,N_2} = 2\mu_i \mu_{N_2} / (\mu_i + \mu_{N_2})$ - средняя молярная масса этих молекул (кг/кмоль), $\Omega_{1,1} (T/\varepsilon_{i,N_2}) = 1.074 \cdot (T/\varepsilon_{i,N_2})^{0.1604}$ - аппроксимация интеграла столкновений для переноса массы, P - полное давление в системе (Па) (в рассматриваемом случае – атмосферное).
 Параметры σ_i , ε_i и молярные массы всех компонент μ_i приведены в таблице в прилагаемом файле Bank_TD_Fragment.dat. В этом же файле приведены необходимые для расчетов плотности конденсированных компонент – Al, Ga, AlN и GaN.

с. Численное решение нелинейных систем алгебраических уравнений

Возникающие в этой задаче системы можно решать различными методами, но практика показывает, что наилучшими методами в данном случае является метод Ньютона и метод спуска (или их комбинация – «универсальный» метод). Перед решением уравнения можно как-нибудь эквивалентно преобразовать – здесь можно поэкспериментировать. Точно нужно все величины собрать в левых частях уравнений и в уравнении (19) избавиться от знаменателя.

Литература

- [1] Бахвалов Н.С. Численные методы (анализ, алгебра, обыкновенные дифференциальные уравнения). М.: Наука, 1975.
- [2] Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Наука, 1978.
- [3] T. Yamane, F. Satoh, H. Murakami, Y. Kumagai, and A. Koukitu. J. Cryst. Growth 300 (2007) 164–167.
- [4] A.S. Segal, D.S. Bazarevskiy, M.V. Bogdanov, and E.V. Yakovlev. Phys. Stat. Solidi (c) 6 (2009) S329-S332.