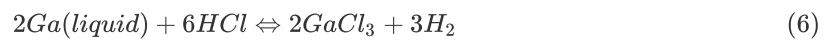
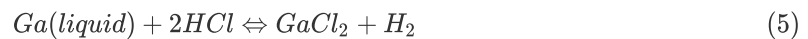
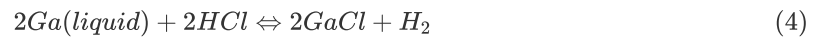
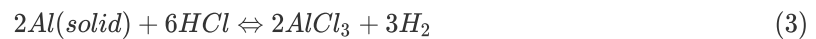
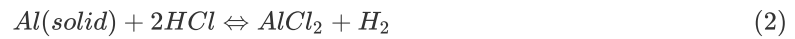
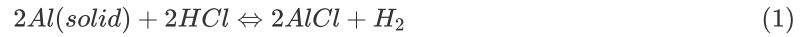
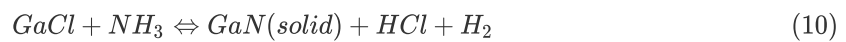
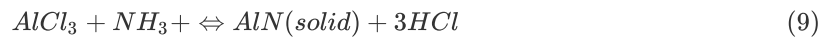
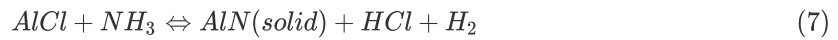


# Моделирование роста монокристаллического твердого раствора $Al_xGa_{1-x}N$ методом хлоридной эпитаксии

Изначальные реакции при подаче  $HCl$ :



Поверхностные реакции при росте алгана:



## Задание 1. Моделирование конверсии $HCl$ в хлориды алюминия

Для нахождения межфазных потоков  $G_i$  воспользуемся следующей формулой:

$$G_i = D_i \frac{(P_i^g - P_i^e)}{RT\delta} \quad (13)$$

Для ее применения нам необходимо найти термодинамические давления  $P_i^e$ . Выразим температурно-зависимые константы равновесия реакций  $K_j(T)$  для формул (1) – (3) из законов действующих масс:

$$K_1 = \frac{(P_{HCl}^e)^2}{(P_{AlCl}^e)^2 P_{H_2}^e} \quad (14)$$

$$K_2 = \frac{(P_{HCl}^e)^2}{P_{AlCl_2}^e P_{H_2}^e} \quad (15)$$

$$K_3 = \frac{(P_{HCl}^e)^6}{(P_{AlCl_3}^e)^2 (P_{H_2}^e)^3} \quad (16)$$

Дополнив уравнения (14) – (16) стехиометрическими соотношениями:

$$D_{HCl}(P_{HCl}^g - P_{HCl}^e) + 2D_{H_2}(P_{H_2}^g - P_{H_2}^e) = 0 \quad (17)$$

$$D_{AlCl}(P_{AlCl}^g - P_{AlCl}^e) + 2D_{AlCl_2}(P_{AlCl_2}^g - P_{AlCl_2}^e) + 3D_{AlCl_3}(P_{AlCl_3}^g - P_{AlCl_3}^e) + D_{HCl}(P_{HCl}^g - P_{HCl}^e) = 0 \quad (18)$$

получим систему для нахождения термодинамических давлений для  $AlCl$ ,  $AlCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2$ .

Далее, с помощью полученных данных и нижеприведенной формулы, можно вычислить скорость испарения алюминиевого источника:

$$V_{Al}^e = (G_{AlCl} + G_{AlCl_2} + G_{AlCl_3}) \left( \frac{\mu_{Al}}{\rho_{Al}} \right) * 10^9 \quad (19)$$

Взяв за основу следующие значения:

$$P_{AlCl}^g = P_{AlCl_2}^g = P_{AlCl_3}^g = P_{H_2}^g = 0, P_{HCl}^g = 10000 \text{ Па}, P_{N_2}^g = 190000 \text{ Па},$$

$$P = P_{HCl}^g + P_{N_2}^g = 100000 \text{ Па}, \delta = 0.01 \text{ м}, T = 350...650^\circ \text{ C},$$

путем применения правила Гиббса для формул (1) – (3) и простых преобразований, описанных в задании, получаем значения соответствующих констант равновесия реакций:

$$K_1(T) = \frac{\exp \frac{-\Delta G_1(T)}{RT}}{P_A} \quad (20)$$

$$K_2(T) = \exp \frac{-\Delta G_2(T)}{RT} \quad (21)$$

$$K_3(T) = \exp \frac{-\Delta G_3(T)}{RT} P_A \quad (22)$$

Так как мы хотим найти  $P_{AlCl}^e$ ,  $P_{AlCl_2}^e$ ,  $P_{AlCl_3}^e$ , избавляемся от остальных термодинамических давлений в нашей системе из уравнений (14) – (18). Также, используя элементарные преобразования и подстановки, полученная система сводится к нахождению лишь одной переменной  $P_{AlCl}^e$ :

$$L = D_{AlCl}(P_{AlCl}^g - P_{AlCl}^e) + 2D_{AlCl_2}(P_{AlCl_2}^g - P_{AlCl_2}^e) + 3D_{AlCl_3}(P_{AlCl_3}^g - P_{AlCl_3}^e) \text{ (из уравнения (18) без } D_{HCl})$$

$$\begin{cases} P_{AlCl_2}^e = \frac{K_1(P_{AlCl}^e)^2}{K_2} \\ P_{AlCl_3}^e = (P_{AlCl}^e)^3 \sqrt{\frac{K_1^3}{K_3}} \\ L = D_{AlCl}(P_{AlCl}^g + P_{AlCl}^e) + 2D_{AlCl_2}(P_{AlCl_2}^g - \frac{K_1(P_{AlCl}^e)^2}{K_2}) + 3D_{AlCl_3}(P_{AlCl_3}^g - (P_{AlCl}^e)^3 \sqrt{\frac{K_1^3}{K_3}}) \\ 2D_{H_2}(D_{HCl}P_{HCl}^g + L)^2 = K_1(P_{AlCl}^e)^2 D_{HCl}^2 (2D_{H_2}P_{H_2}^g - L) \end{cases} \quad (23)$$

Полученная система решалась методом Ньютона. Результаты выполнения вычислений:

Диаграммы Аррениуса для межфазных потоков Al-компонент:

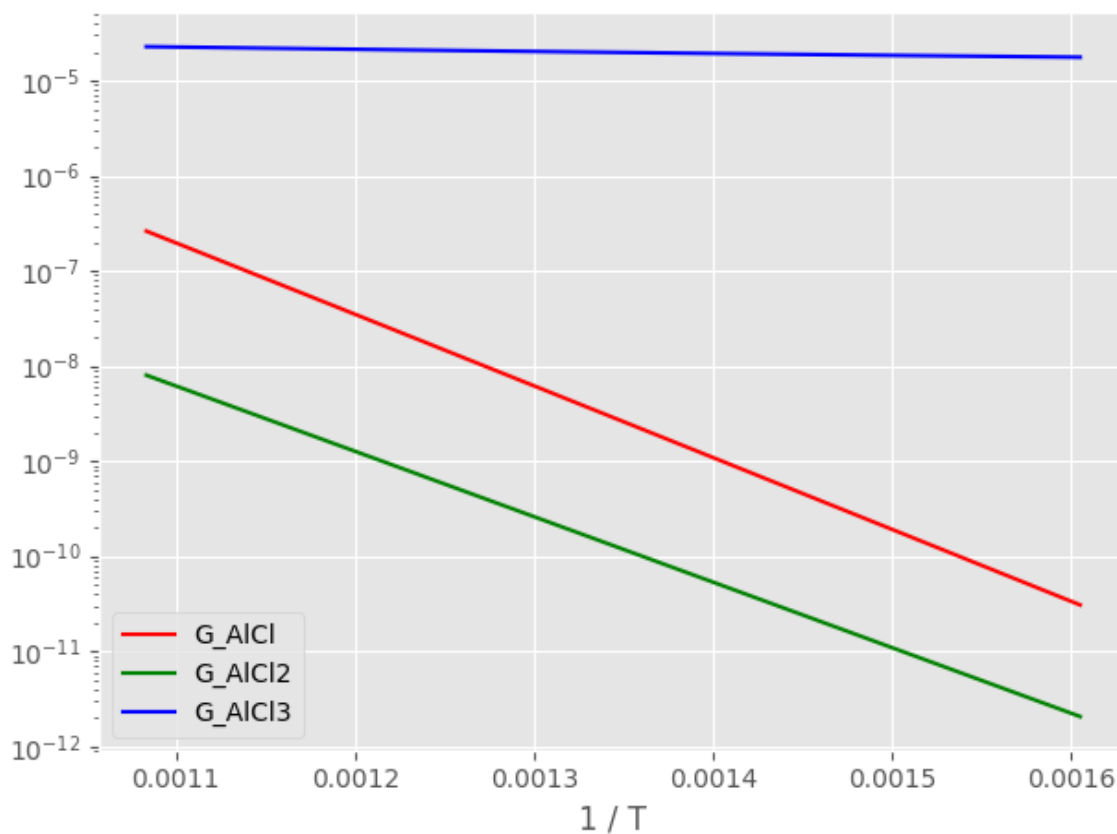
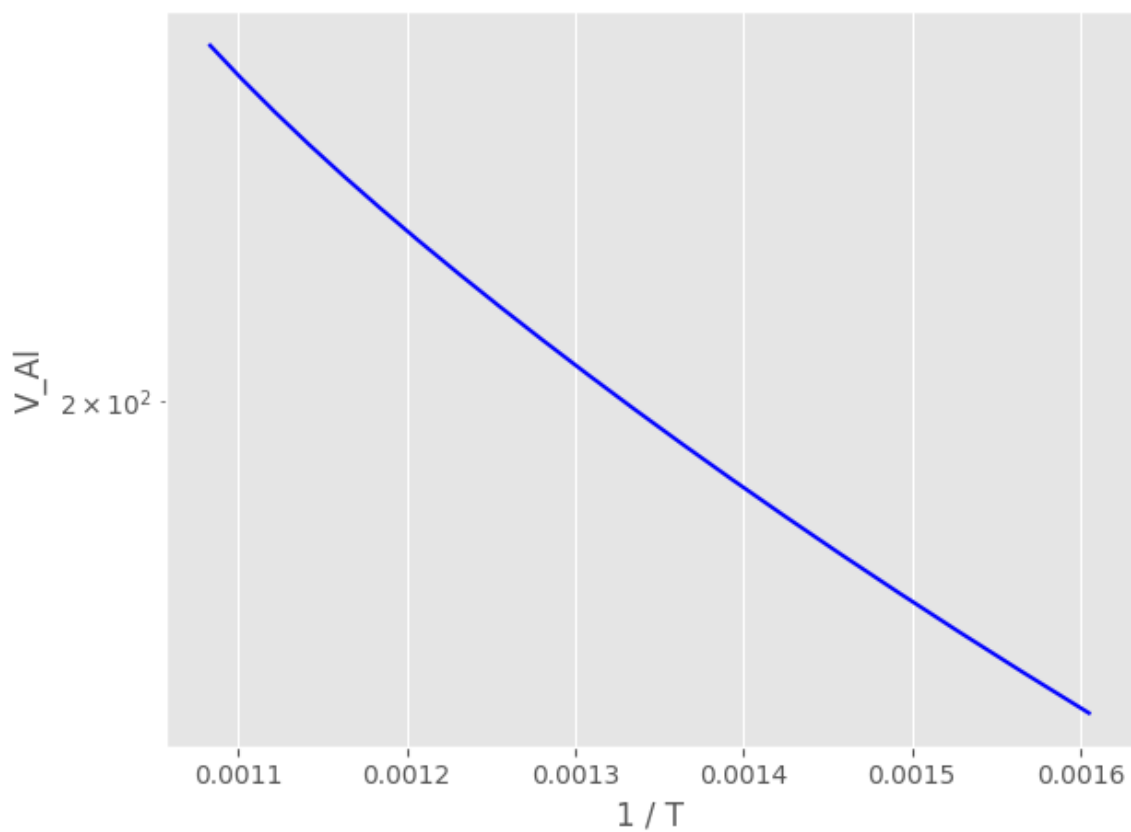


Диаграмма Аррениуса скорости испарения источника Al:



Благодаря первому графику, мы можем наглядно убедиться, что преобладающим Al-содержащим компонентом, выходящим из источника, является трихлорид алюминия ( $AlCl_3$ ).

## Задание 2. Моделирование конверсии HCl в хлориды галлия

Так как алюминий ( $Al$ ) и галлий ( $Ga$ ) элементы одной группы ( $III$ ) периодической таблицы и идентично влияют на описанные реакции, уравнения (1) – (3) эквивалентны уравнениям (4) – (6), а уравнения (7) – (9) - уравнениям (10) – (12) относительно элементов реакций, результирующих продуктов и их коэффициентов. Благодаря этому, все вычисления, описанные выше для алюминия, можно спроецировать на уравнения с галлием. В итоге, подставив вместо алюминия галлий в последнюю систему и решив ее, мы пришли к следующим результатам:

Диаграммы Аррениуса для межфазных потоков Ga-компонент:

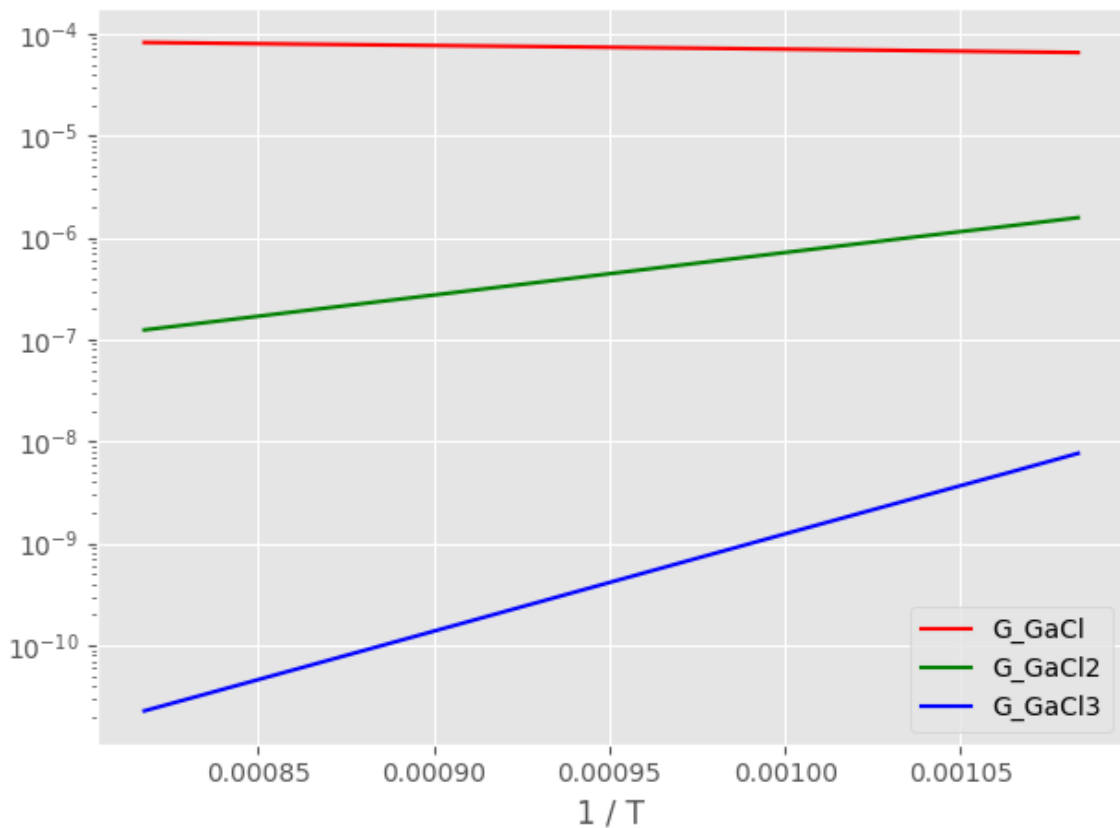
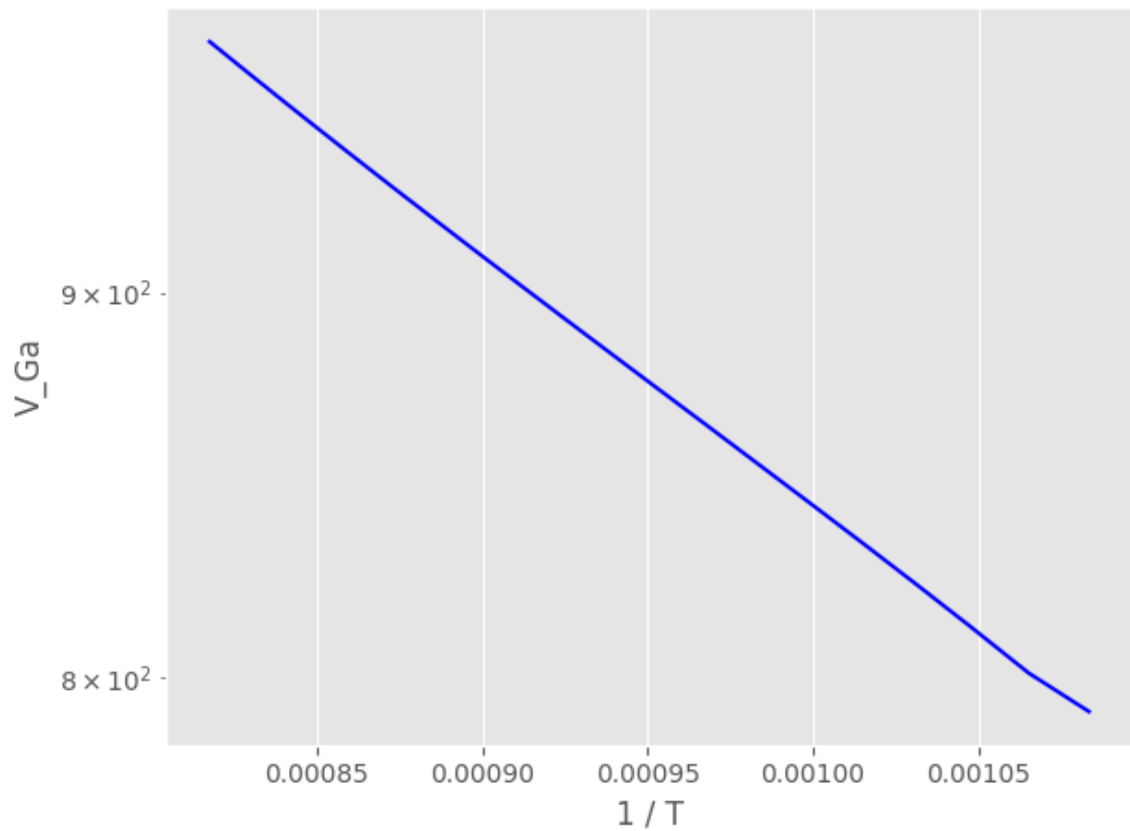


Диаграмма Аррениуса скорости испарения источника Ga:



Благодаря первому графику, мы можем наглядно убедиться, что преобладающим Ga-содержащим компонентом, выходящим из источника, является монохлорид галлия ( $GaCl$ ).

Критерием окончания метода Ньютона служила малость нормы двух последовательных приближений, где в качестве нормы используется 2-норма векторов, а значение  $\epsilon = 1e - 12$ . Также для метода было установлено ограничение в 1000 итераций.