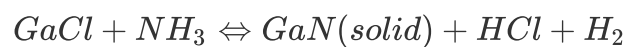
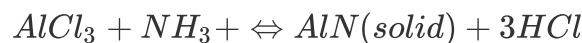


Моделирование роста монокристаллического твердого раствора $Al_xGa_{1-x}N$ методом хлоридной эпитаксии

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:

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

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:

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

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

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

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

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

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

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:

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

Взяв за основу следующие значения:

$P_{AlCl}^g = P_{AlCl_2}^g = P_{AlCl_3}^g = P_{H_2}^g = 0$, $P_{HCl}^g = 10000$ Па, $P_{N_2}^g = 190000$ Па, $P = P_{HCl}^g + P_{N_2}^g = 100000$ Па, $\delta = 0.01$ м, $T = 350...650^\circ C$, путем применения правила Гиббса для формул (1) – (3) и простых преобразований, описанных в задании, получаем значения соответствующих констант равновесия реакций:

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

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

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

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 :

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

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

Полученная система решалась методом Ньютона. Результаты выполнения вычислений:

Диаграммы Аррениуса для межфазных потоков Al-компонент:

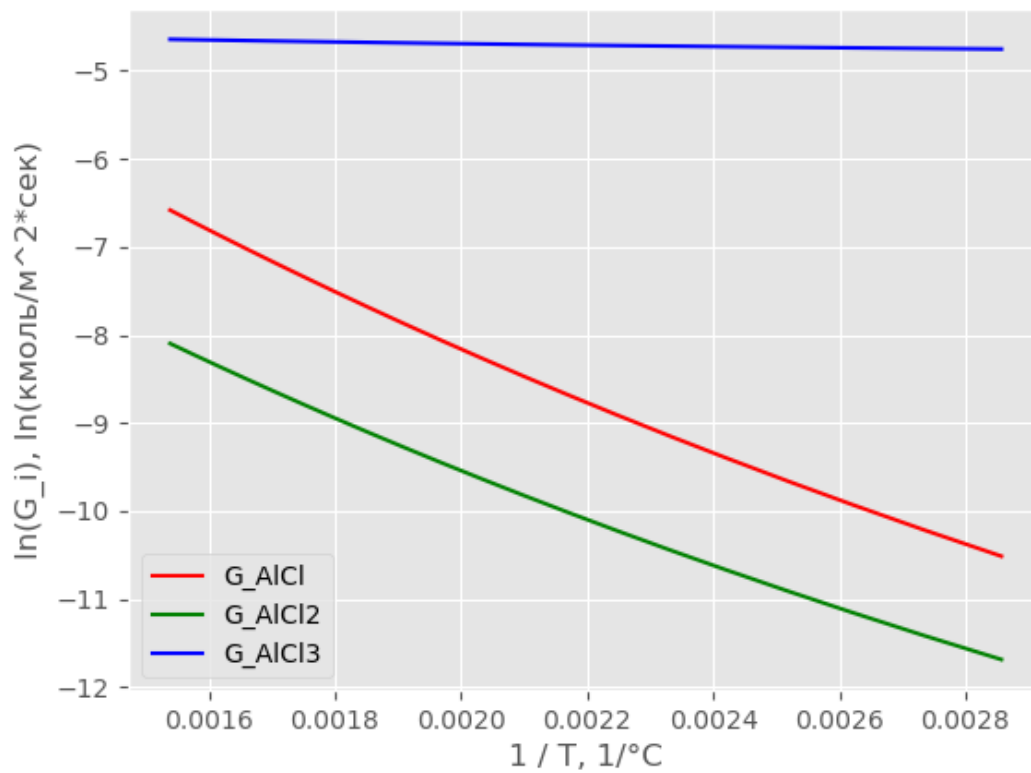
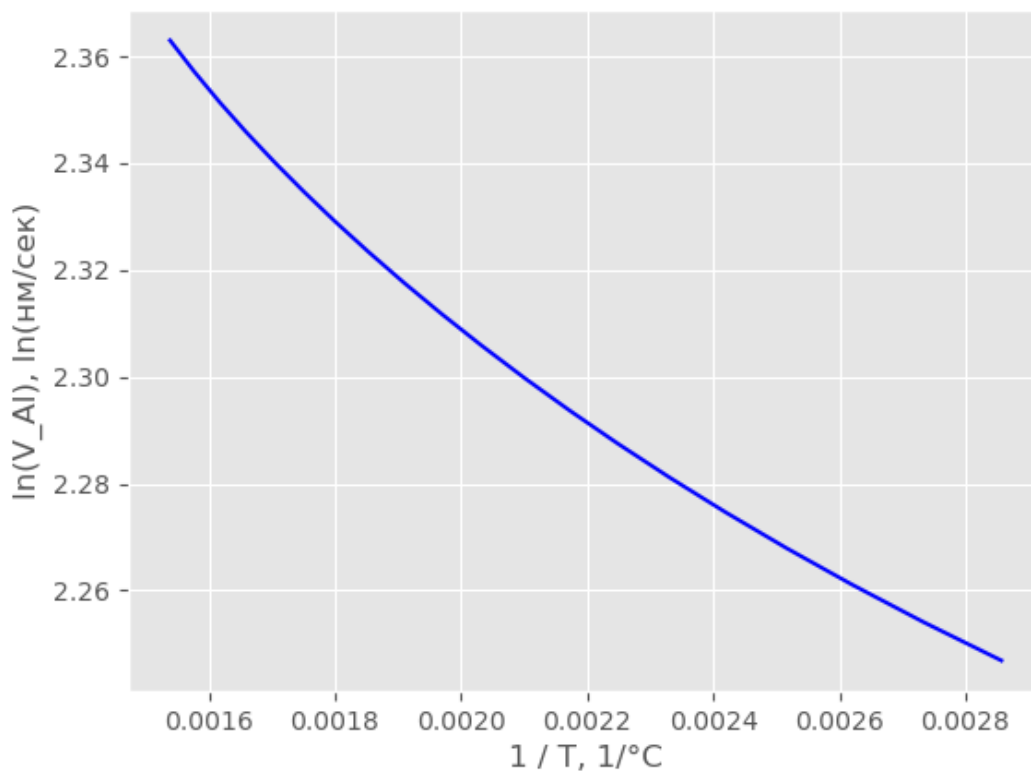


Диаграмма Аррениуса скорости испарения источника Al:



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:

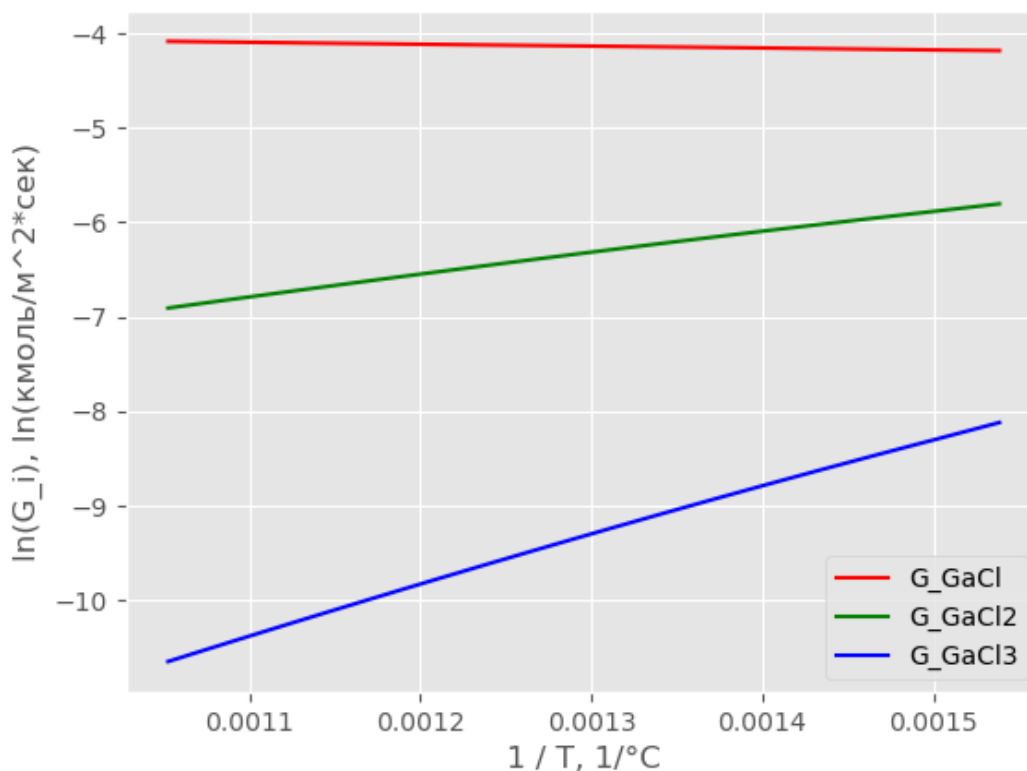
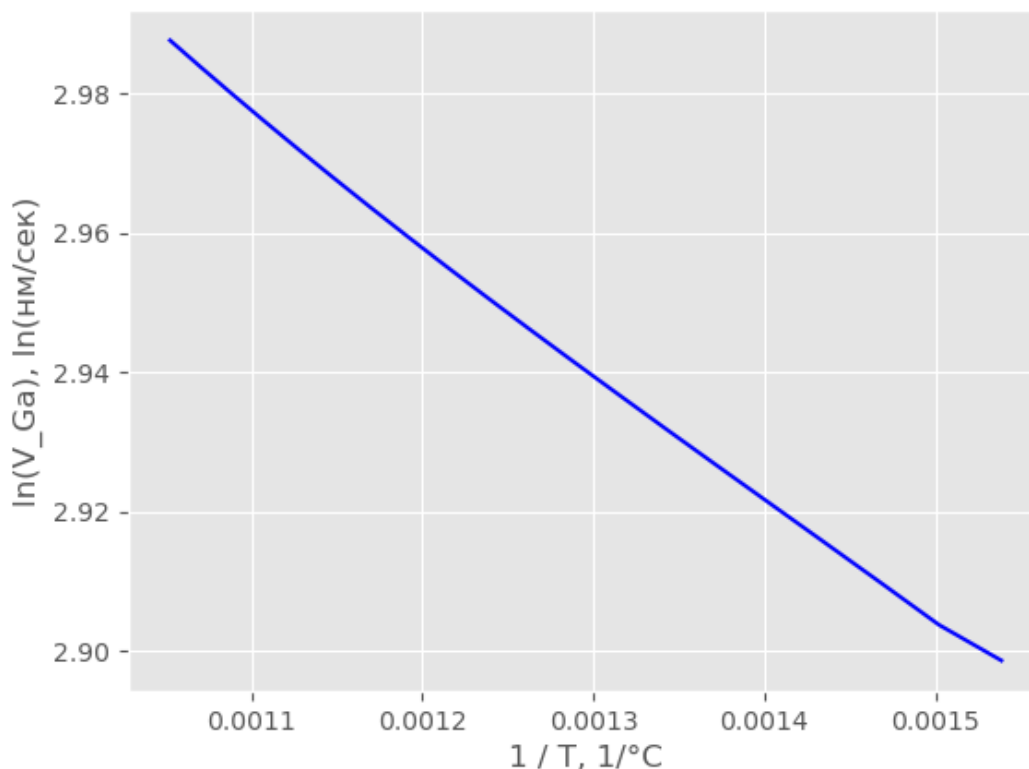


Диаграмма Аррениуса скорости испарения источника Ga:



Благодаря первому графику, мы можем наглядно убедиться, что преобладающим Ga-содержащим компонентом, выходящим из источника, является моноклорид 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.

Задание 3. Моделирование роста твердого раствора $Al_x Ga_{1-x} N$ – алгана

Из полученных результатов, мы видим, что преобладающими элементами, образующимися на предыдущих этапах хлоридной эпитаксии являются $AlCl_3$ и $GaCl$. Таким образом, основными реакциями, происходящими в рабочей зоне реакторе являются (9) и (10).

Перед тем как найти значения межфазных потоков G_{AlCl_3} и G_{GaCl} по формуле (13), необходимо вычислить коэффициенты диффузии и термодинамические давления для соответствующих газовых компонент.

Коэффициенты диффузии считаем по формуле из приложения (b), приняв за то, что в реакторе процессы проходят при температуре $T = 1100^\circ\text{C} = 1373.15^\circ\text{K}$.

Для вычисления термодинамических давлений построим систему из следующих уравнений:

Выпишем законы действующих масс для реакций (9) и (10), считая, что газы являются идеальными:

$$P_{\text{AlCl}_3}^e \cdot P_{\text{NH}_3}^e = K_9 x (P_{\text{HCl}}^e)^3$$

$$P_{\text{GaCl}}^e \cdot P_{\text{NH}_3}^e = K_{10} (1 - x) P_{\text{HCl}}^e P_{\text{H}_2}^e$$

Константы равновесия K_9, K_{10} – здесь выводятся, если явно выписать данные законы с помощью правил Гиббса.

$$K_9(T) = \exp[-\Delta G_9(T)/RT]/P_A$$

$$K_{10}(T) = \exp[-\Delta G_{10}(T)/RT]$$

где

$$\Delta G_9(T) = G_{\text{AlCl}_3}(T) + G_{\text{NH}_3}(T) - G_{\text{AlN(s)}}(T) - 3G_{\text{HCl}}(T)$$

$$\Delta G_{10}(T) = G_{\text{GaCl}}(T) + G_{\text{NH}_3}(T) - G_{\text{GaN(s)}}(T) - G_{\text{HCl}}(T) - G_{\text{H}_2}(T)$$

$G_i(T)$ – энергия Гиббса для i -ой компоненты

Выпишем стехиометрические соотношения на ростовой поверхности, обеспечивающие "невхождение" элементов N и Cl в алган:

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

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

Добавим условие равенства межфазного потока элементов Al и Ga и межфазного потока элемента N

$$D_{\text{AlCl}_3}(P_{\text{AlCl}_3}^g - P_{\text{AlCl}_3}^e) + D_{\text{GaCl}}(P_{\text{GaCl}}^g - P_{\text{GaCl}}^e) = D_{\text{NH}_3}(P_{\text{NH}_3}^g - P_{\text{NH}_3}^e)$$

Выпишем условие связи межфазных потоков элементов Al и Ga и доли компонент x AlN и $1 - x$ GaN

в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

$$\frac{D_{\text{AlCl}_3}(P_{\text{AlCl}_3}^g - P_{\text{AlCl}_3}^e)}{D_{\text{GaCl}}(P_{\text{GaCl}}^g - P_{\text{GaCl}}^e)} = \frac{x}{1-x}$$

Таким образом получаем систему из 6 уравнений:

$$\begin{cases} P_{\text{AlCl}_3}^e \cdot P_{\text{NH}_3}^e - K_9 x (P_{\text{HCl}}^e)^3 = 0 \\ P_{\text{GaCl}}^e \cdot P_{\text{NH}_3}^e - K_{10} (1 - x) P_{\text{HCl}}^e P_{\text{H}_2}^e = 0 \\ D_{\text{HCl}}(P_{\text{HCl}}^g - P_{\text{HCl}}^e) + 2D_{\text{H}_2}(P_{\text{H}_2}^g - P_{\text{H}_2}^e) + 3D_{\text{NH}_3}(P_{\text{NH}_3}^g - P_{\text{NH}_3}^e) = 0 \\ 3D_{\text{AlCl}_3}(P_{\text{AlCl}_3}^g - P_{\text{AlCl}_3}^e) + D_{\text{GaCl}}(P_{\text{GaCl}}^g - P_{\text{GaCl}}^e) + D_{\text{HCl}}(P_{\text{HCl}}^g - P_{\text{HCl}}^e) = 0 \\ D_{\text{AlCl}_3}(P_{\text{AlCl}_3}^g - P_{\text{AlCl}_3}^e) + D_{\text{GaCl}}(P_{\text{GaCl}}^g - P_{\text{GaCl}}^e) - D_{\text{NH}_3}(P_{\text{NH}_3}^g - P_{\text{NH}_3}^e) = 0 \\ D_{\text{AlCl}_3}(P_{\text{AlCl}_3}^g - P_{\text{AlCl}_3}^e) \cdot (1 - x) - D_{\text{GaCl}}(P_{\text{GaCl}}^g - P_{\text{GaCl}}^e) \cdot x = 0 \end{cases}$$

Данная система задана относительно 6 неизвестных $P_{\text{AlCl}_3}^e, P_{\text{GaCl}}^e, P_{\text{NH}_3}^e, P_{\text{HCl}}^e, P_{\text{H}_2}^e, x$

Считаем, что в данной зоне реактора парциальные давления компонент следующие:

$$P_{\text{HCl}}^g = 0,$$

$$P_{\text{NH}_3}^g = 1500,$$

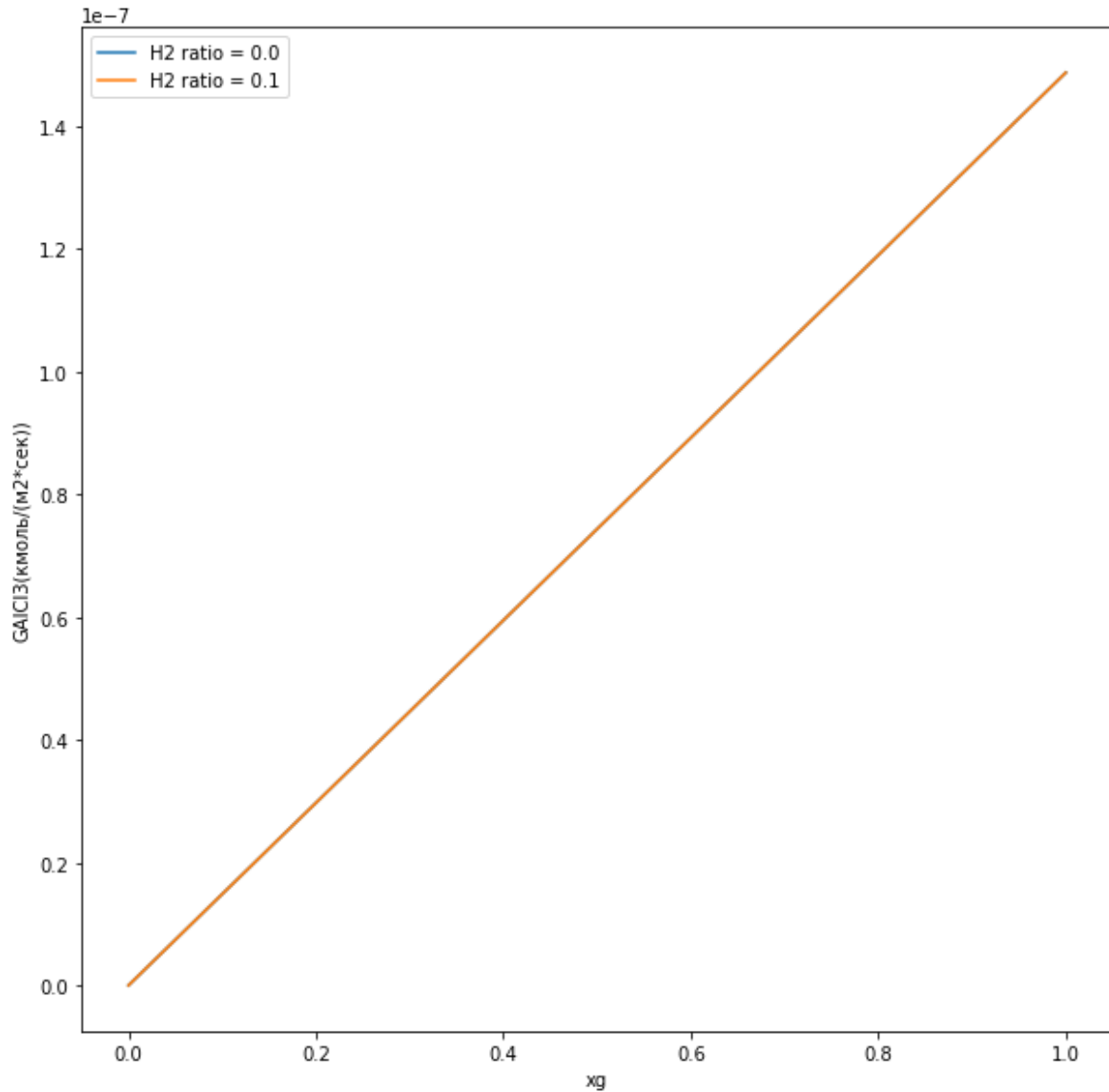
$$P_{\text{AlCl}_3}^g + P_{\text{GaCl}}^g = 30,$$

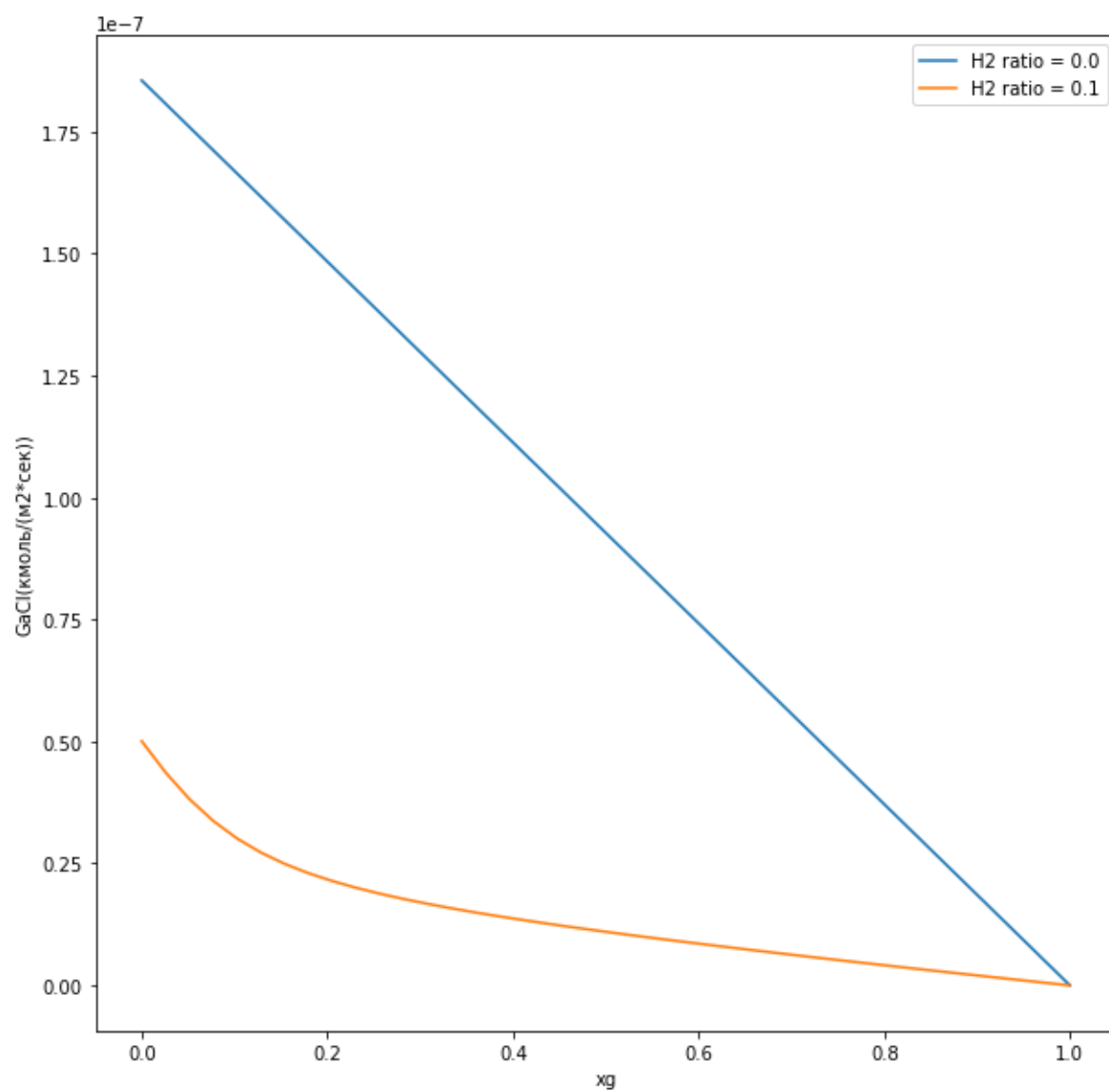
$$P_{\text{H}_2}^g + P_{\text{N}_2}^g = 98470$$

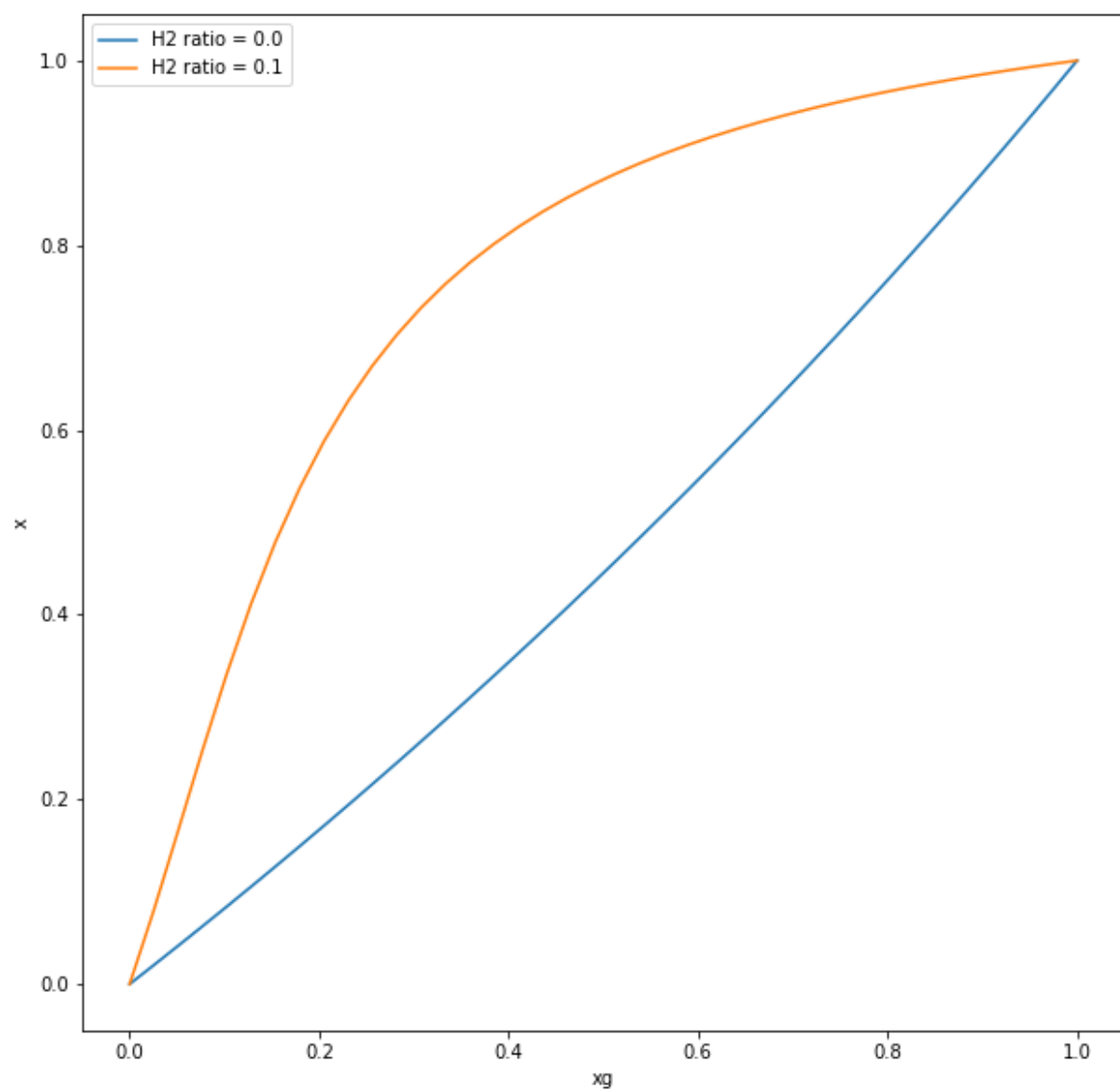
При этом рассмотрим результаты вычислений, при различных долях подаваемого вещества AlCl_3 в источник (параметр $x^g = \frac{P_{\text{AlCl}_3}^g}{P_{\text{AlCl}_3}^g + P_{\text{GaCl}}^g}$). А также рассмотрим два различных случая, когда доля H_2 в газе-носителе равна 0 и 0.1.

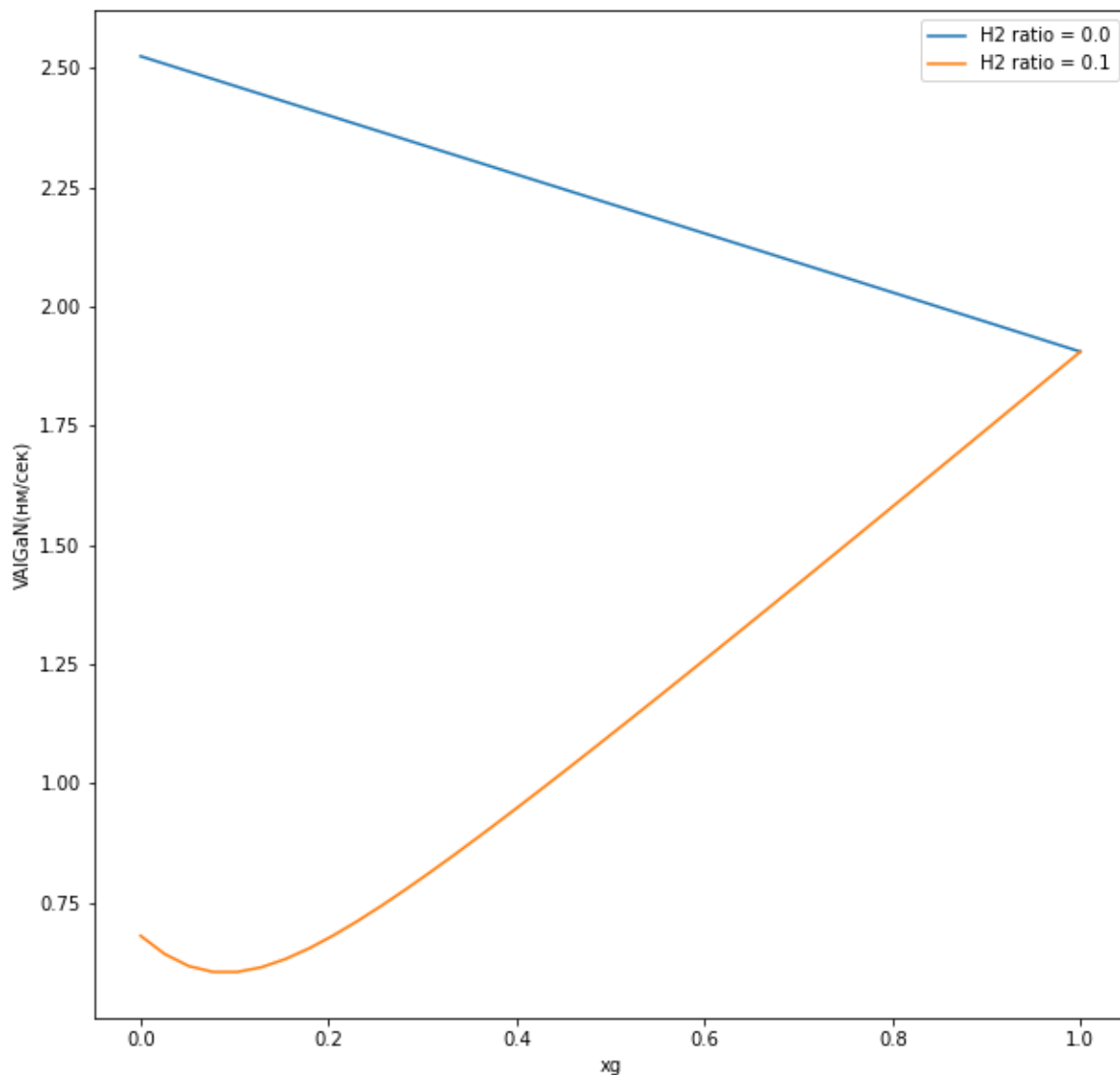
Построенную систему решим с помощью метода Ньютона на приведенных данных, варьируя коэффициент x^g от 0 до 1, с вычислением локальных минимумов на каждой итерации для лучшей сходимости метода.

Построим графики зависимости G_{AlCl_3} , G_{GaCl} , x , $V_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}$ от x^g :





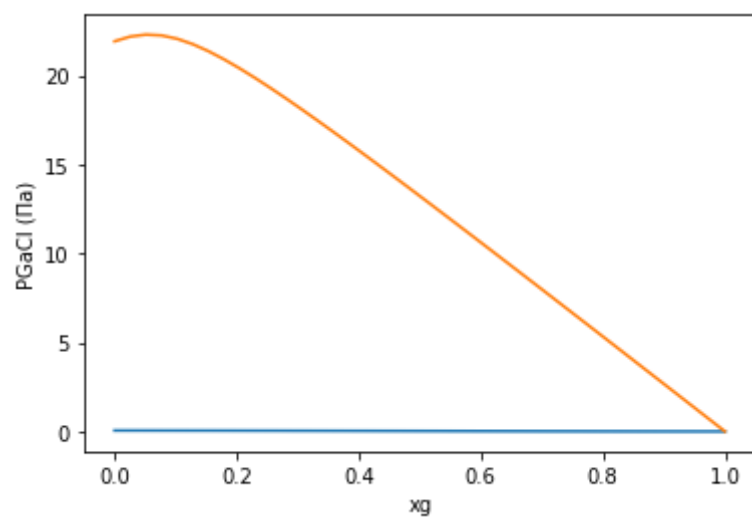
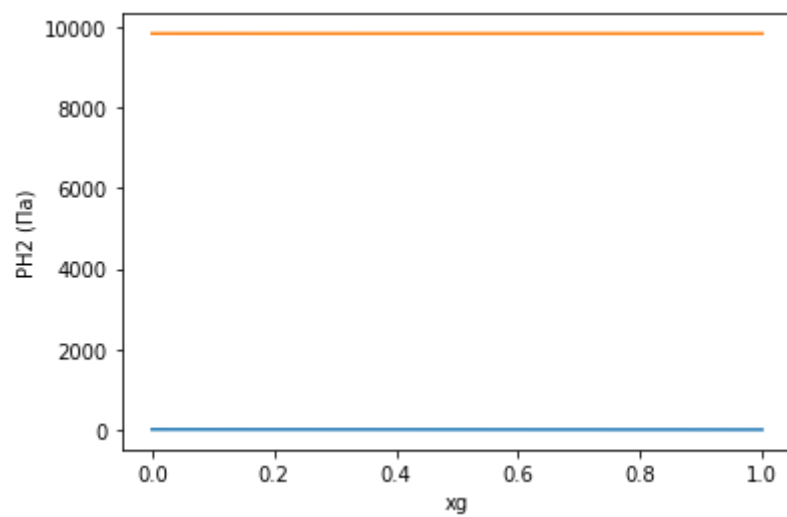




По графикам видим, что диаграмма вхождения алюминия в кристалл при отсутствии водорода в газе-носителе близка к линейной, а при добавлении небольшого количества водорода представляет собой выпуклую линию, т.е. доля алюминия в кристалле превышает долю $AlCl_3$ в газообразных хлоридах.

Добавление небольшого количества водорода практически не влияет на мольный поток компоненты хлорида алюминия (графики почти совпали, при сильном приближении будут заметна разница, но она очень мала), но значительно меняет поведение потока хлорида галлия.

При рассмотрении уравнений реакции, видим, что в (R9) водород не участвует, а в (R10) присутствует как продукт реакции. При увеличении парциального давления водорода, соответственно увеличится термодинамическое давление. Увеличение $P_{H_2}^e$ в свою очередь в уравнении равновесия реакции (R10) приведет к увеличению термодинамического давления компоненты $GaCl$, что соответственно уменьшит его разницу с парциальным давлением и уменьшит его парциальный поток. Благодаря уменьшению потока галлиевой компоненты доля вхождения алюминия в раствор алгана будет превосходить в сравнении со случаем, когда водород отсутствует в газе-носителе.



Полученные теоретические результаты соответствуют экспериментальной работе [А. Koukitu et. al.].