

М. Р. Домбругов

**МОДЕЛЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ
НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ.**

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ.

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для студентів, які навчаються
за спеціальністю 153 – «Мікро- та наносистемна техніка»,
спеціалізацією «Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2020

Рецензент: *Осінський В. І.*, д-р техн. наук, проф.

Відповідальний редактор: *Борисов О. В.*, канд. техн. наук, проф.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол № 7 від 29.03.2018)*

*за поданням Вченої ради факультету електроніки
(протокол № 03/2018 від 26.03.2018)*

Е л е к т р о н н е м е р е ж н е н а в ч а л ь н е в и д а н н я

Домбругов Михайло Ремович, канд. техн. наук, доц.

**МОДЕЛЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ
НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ.
ЛАБОРАТОНИЙ ПРАКТИКУМ**

Моделювання технології напівпровідникових матеріалів. Лаборатоний практикум. Електронний ресурс: навчальний посібник для студентів, які навчаються за спеціальністю 153 – «Мікро- та наносистемна техніка», спеціалізацією «Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої» / М.Р.Домбругов; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 0,6 Мбайт). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 43 с.

Видання четверте, скорочене.

© М. Р. Домбругов, 2020

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020

Зміст

Передмова.....	5
Вимоги до оформлення звіту по лабораторній роботі.....	6
Лабораторна робота № 1	
Моделювання фазової рівноваги	
конденсований стан – пара для простих речовин	7
Стислі теоретичні відомості.....	7
Завдання	8
Варіанти для самостійної роботи.....	10
Лабораторна робота № 2	
Моделювання фазових діаграм бінарних систем	
з евтектикою в моделі регулярних розчинів	11
Стислі теоретичні відомості.....	11
Завдання	13
Стислі теоретичні відомості (продовження)	14
Додаткове завдання	14
Варіанти для самостійної роботи.....	15
Лабораторна робота № 3	
Моделювання фазових діаграм бінарних систем	
типу $A_{1-z}B_z$ в моделі регулярних розчинів	16
Стислі теоретичні відомості.....	16
Завдання	18
Додаткове завдання	19
Варіанти для самостійної роботи.....	20
Лабораторна робота № 4	
Моделювання зонної очистки.....	21
Стислі теоретичні відомості.....	21
Завдання	23
Варіанти для самостійної роботи.....	24

Лабораторна робота № 5**Моделювання фазових діаграм бінарних систем****з проміжною сполукою типу АС 25**

Стислі теоретичні відомості..... 25

Завдання 27

Варіанти для самостійної роботи..... 30

Лабораторна робота № 6**Моделювання фазових діаграм****твердих розчинів типу $A_{1-z}B_zC$ 31**

Стислі теоретичні відомості..... 31

Завдання 33

Варіанти для самостійної роботи..... 35

Лабораторна робота № 7**Моделювання рідиннофазної епітаксії****твердих розчинів типу $A_{1-z}B_zC$ 36**

Стислі теоретичні відомості..... 36

Завдання 39

Стислі теоретичні відомості (продовження)..... 40

Перше додаткове завдання..... 41

Друге додаткове завдання 41

Варіанти для самостійної роботи..... 43

Передмова

Метою практикуму є опанування методів математичного моделювання фізико-хімічних явищ, на яких базуються технологічні процеси виробництва напівпровідникових матеріалів для електронних приладів. Практикум містить опис 7 лабораторних робіт, в яких студентам пропонується побудувати математичні моделі фазових рівноваг різних типів, процесів зонної очистки, рідкофазової епітаксії багатокomпонентних напівпровідників.

Перше видання практикуму (російською мовою) пропонувалось студентам факультету електроніки КПІ в 2010–2015 рр. Друге видання (з незначними виправленнями) вийшло українською мовою в 2016 р. Третє видання 2018 р. отримало гриф «Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського як навчальний посібник».

Це видання є четвертим. Оскільки нещодавно вийшло навчальне видання того ж автора *Моделювання технології напівпровідникових матеріалів. Конспект лекцій*. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020, лабораторний практикум скорочено за рахунок збереження в розділах «Стислі теоретичні відомості» лише незначного обсягу тексту і вилучення більшої його частини, що дублює відповідні параграфи конспекту лекцій. З тих же міркувань з видання вилучено перелік рекомендованої літератури.

Нумерація формул і рисунків в розділах «Стислі теоретичні відомості» повторює нумерацію Конспекту лекцій і не кореспондується з номерами лабораторних робіт.

Нумерація рисунків в розділах «Завдання» – окрема, їй передують літера П (від слова «Практикум»). Нумерованих формул ці розділи не містять.

Обидва посібники становлять комплект методичного забезпечення курсу «Моделювання технології напівпровідникових матеріалів».

Вимоги до оформлення звіту по лабораторній роботі

Оформлений звіт по роботі повинен містити:

- Детальне робоче завдання та варіант для самостійної роботи.
- Рівняння математичної моделі з поясненнями щодо величин, що входять до них.
- Розрахункові формули для визначення параметрів моделі та результати обчислень з необхідними поясненнями.
- Опис алгоритму розв'язку модельних рівнянь.
- Результати моделювання у вигляді таблиць, графіків тощо. Таблиці і рисунки повинні мати підписи, а всі скорочення і умовні позначення – роз'яснення в тексті. Потурбуйтеся про охайність представлення результатів і легкість їх читання.
- Обговорення результатів і допущених помилок.
- Висновки по роботі.

Лабораторна робота № 1

Моделювання фазової рівноваги конденсований стан – пара для простих речовин

Мета роботи – визначити модельні параметри у функціональній залежності тиску насичених парів від температури

Стислі теоретичні відомості

Повторити:

- § 2.4. Лінії сублімації, плавлення, випаровування. Потрійна точка.
 § 2.7. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса
 § 2.9. Рівновага парової та конденсованої фаз.
 Лінії сублімації та випаровування

Залежність тиску насичених парів P від температури T в широкому діапазоні температур та тиску дається співвідношенням

$$\lg P [\text{Па}] = \left(\lg(101\,325) + \frac{Q}{R \ln 10 \cdot T^{\text{кип}}} \right) - \left(\frac{Q}{R \ln 10} \right) \cdot \frac{1}{T} = c_1 + \frac{c_2}{T}, \quad (2.9)$$

де 101 325 Па – стандартний атмосферний тиск;

$T^{\text{кип}}$ – температура кипіння речовини;

Q – мольна теплота пароутворення (Дж/моль);

$R = 8.314$ Дж/моль/К – універсальна газова стала;

c_1, c_2 – модельні параметри, що очевидним чином пов'язані з фізичними характеристиками речовини.

Завдання

1. Згідно з вашим варіантом нанесіть на графік точки експериментальних значень тиску насичених парів P в залежності від температури T . Графік будуйте в координатах $1000/T - \lg P$, при цьому вісь абсцис $1000/T$ зручно направляти вліво, щоб температури збільшувались направо (рис. П1):

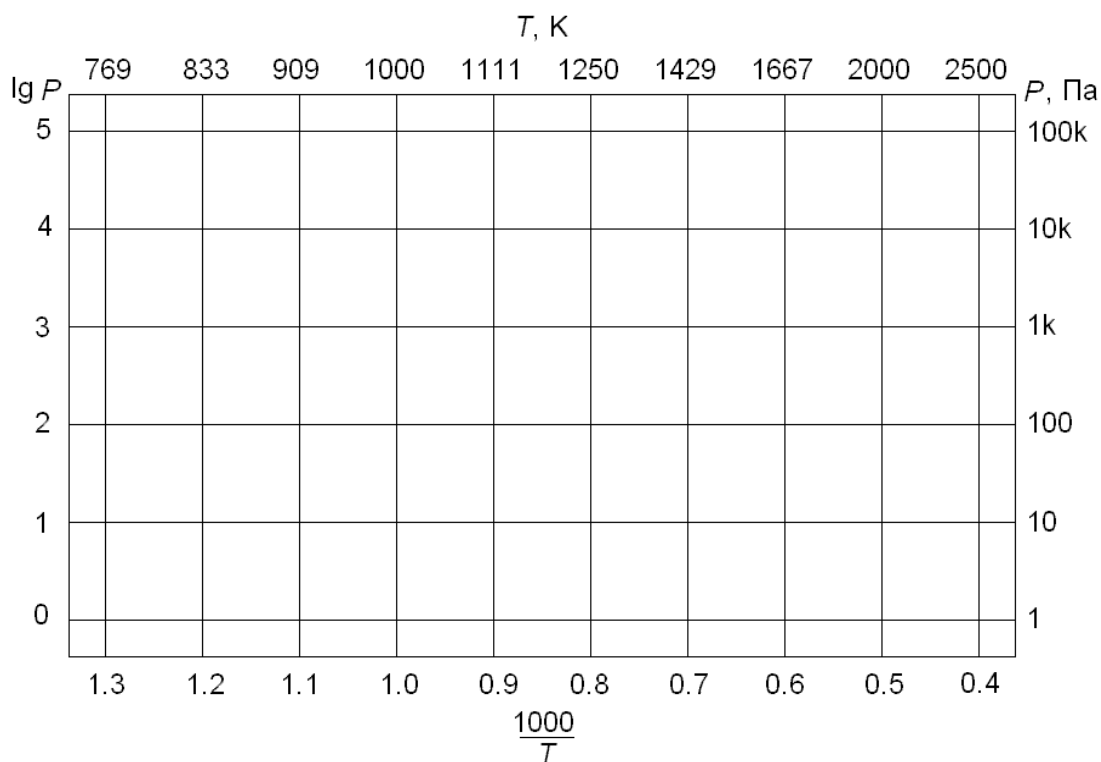


Рис. П1. Координатна сітка $1000/T - \lg P$

- Впевніться, що точки лягають на лінію, близьку до прямої.
2. Визначте значення параметрів c_1 , c_2 моделі (2.9), при яких розрахована залежність найкращим чином узгоджується з експериментальними даними. Skorиставшись методом найменших квадратів або в інший прийнятний спосіб знайдіть параметри функціональної залежності $y = c_1 + c_2 x$, де $x = 1/T$, $y = \lg P$.
 3. Skorистайтесь зв'язком (2.9) між мольною теплотою випаровування Q та температурою кипіння $T^{кип}$, з одного боку, і модельними параметрами c_1 та c_2 , з іншого. На підставі визначених параметрів c_1 , c_2 обчисліть Q і $T^{кип}$ та порівняйте отримані значення із експериментальними, наведеними в довідкових джерелах.

4. Оцініть якість побудованої математичної моделі шляхом обчислення її середньоквадратичної похибки

$$\sigma_{\lg P} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\Delta \lg P_i)^2},$$

де N – кількість експериментальних точок, $\Delta \lg P_i = \lg P_i^{\text{розрах}} - \lg P_i^{\text{експ}}$, а індекси *розрах* та *експ* відносяться до розрахованих та експериментальних величин.

5. Середньоквадратична похибка логарифму тиску є величиною інтуїтивно малозрозумілою, тому більш доцільною є оцінка середньоквадратичної похибки температури

$$\sigma_T = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\Delta T_i)^2},$$

де $\Delta \lg P_i$ і ΔT_i пов'язані співвідношенням $\frac{\Delta \lg P_i}{\Delta T_i} \approx \left. \frac{d(\lg P)}{dT} \right|_{T=T_i}$.

Зокрема, для співвідношення (2.9)

$$\frac{\Delta \lg P_i}{\Delta T_i} \approx \left. \frac{d(\lg P)}{dT} \right|_{T=T_i} = -\frac{c_2}{T_i^2}.$$

Тоді

$$\Delta T_i = -\frac{T_i^2}{c_2} (\lg P_i^{\text{розрах}} - \lg P_i^{\text{експ}}) = \frac{T_i^2}{c_2} \cdot \frac{\ln\left(\frac{P_i^{\text{експ}}}{P_i^{\text{розрах}}}\right)}{\ln 10} \approx \frac{T_i^2}{c_2 \ln 10} \cdot \left(\frac{P_i^{\text{експ}}}{P_i^{\text{розрах}}} - 1\right)$$

(тут враховано, що величина $\frac{P_i^{\text{експ}}}{P_i^{\text{розрах}}}$ мало відрізняється від 1, а

$\ln(1+x) \approx x$ при малих x).

Розрахуйте похибку σ_T вашої моделі.

6. Обговоріть досягнуту точність відтворення експериментальних даних та причини розбіжності між ними та модельними розрахунками. Оцініть фізичні межі придатності вашої математичної моделі для практичних розрахунків.
7. Зробіть висновки по роботі.

Варіанти для самостійної роботи

Варіант	Речовина
1	Al
2	Cu
3	Zn
4	Ga

Варіант	Речовина
5	Ag
6	Cd
7	In
8	Sn

Варіант	Речовина
9	Au
10	Hg
11	Pb
12	Ge

Дані щодо фізичних властивостей речовин, зокрема

- температуру кипіння при атмосферному тиску $T^{кип}$,
- тиску насичених парів P при різних температурах T ,
- мольну теплоту випаровування Q

візьміть зі статті вікіпедії про відповідний хімічний елемент англійською (<http://en.wikipedia.org/>) чи іншою доступною вам мовою, або ж підходящого фізико-хімічного довідника. Зверніть увагу, що наведені в різних джерелах дані можуть дещо розрізнятися, оскільки посилаються на вимірювання різних дослідників.

Лабораторна робота № 2

Моделювання фазових діаграм бінарних систем з евтектикою в моделі регулярних розчинів

Мета роботи – дослідити придатність моделі регулярних розчинів для опису фазової діаграми бінарної системи, компоненти якої змішуються в рідкій фазі, але не змішуються в твердій, утворюючи евтектику.

Стислі теоретичні відомості

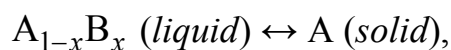
Повторити:

- § 3.1. Мольні доли компонентів розчину.
Діаграма склад-властивість для бінарного розчину
- § 3.2. Ідеальні розчини
- § 3.6. Реальні розчини. Коефіцієнти активності
- § 3.7. Модель регулярних розчинів Гільдебранда.
Бінарні регулярні розчини
- § 3.11. Модель субрегулярних розчинів Маргулеса
- § 4.1. Системи, де компоненти в рідкій фазі змішуються необмежено, але у твердій фазі розчину не утворюють.
Логарифміка Шредера
- § 4.4. Евтектика

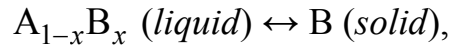
Розглядається фазова рівновага між рідкою (*liquid*) та твердою (*solid*) фазами в бінарній системі А–В, де рідка фаза являє собою розчин з довільним співвідношенням компонентів, а твердою фазою, в залежності від співвідношення компонентів у рідкому розчині, є чистий (або майже чистий) компонент А або В.

Існує певна гранична мольна доля компонента В у рідині x^{em} , яку називають евтектичною, яка розділяє області кристалізації А та В.

При $x < x^{em}$ тверда фаза кристалізується у вигляді кристалів А, і фазова рівновага має вигляд



відповідно, при $x > x^{em}$ тверда фаза кристалізується у вигляді кристалів В, і фазова рівновага має вигляд



а при складі рідкої фази $x = x^{em}$ тверда фаза кристалізується у вигляді так званої *евтектики*, тобто механічної суміші кристалів обох типів.

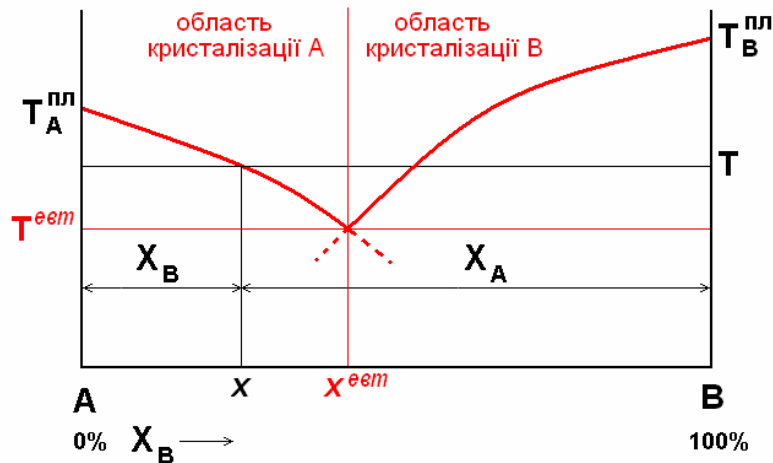


Рис. 4.2. Типовий вигляд кривої ліквідуса в бінарних системах з евтектикою, де компоненти не змішуються в твердій фазі. Склад рідкої фази x визначає температуру початку кристалізації T та склад застигаючої твердої фази: при $x < x^{em}$ кристалізується А, при $x > x^{em}$ – В.

Рівняння двох гілок $T(x)$ лінії ліквідуса мають вигляд (так звані логарифмики Шредера):

$$\Delta S_A^{nl} (T_A^{nl} - T) + RT \ln \gamma_A X_A = 0, \text{ при } X_B < x^{em}; \quad (4.5-a)$$

$$\Delta S_B^{nl} (T_B^{nl} - T) + RT \ln \gamma_B X_B = 0, \text{ при } X_B > x^{em}, \quad (4.5-b)$$

де T – температура ліквідуса;

$X_A = 1 - x$, $X_B = x$ – мольні долі компонентів в рідкій фазі;

T_A^{nl} , T_B^{nl} – температури плавлення чистих компонентів;

ΔS_A^{nl} , ΔS_B^{nl} – їхні мольні ентропії плавлення (індекс *mol* не пишемо для спрощення позначень), що пов'язані з їхніми мольними теплотами плавлення співвідношеннями $\Delta H_{A,mol}^{nl} = \Delta S_A^{nl} T_A^{nl}$, $\Delta H_{B,mol}^{nl} = \Delta S_B^{nl} T_B^{nl}$;

γ_A, γ_B – коефіцієнти активності компонентів в рідкій фазі, які в ідеальних розчинах дорівнюють 1, а в реальних пов'язані з енергією взаємодії між частинками в розчині;

$R = 8.314$ Дж/моль/К – універсальна газова стала.

Точка перетину цих гілок визначає евтектичну мольну долю $x^{евт}$ і температуру застигання евтектики $T^{евт}$.

Найпростіша модель неідеальних розчинів пов'язує коефіцієнти активності з параметром міжмолекулярної взаємодії α , який вважається константою (так звана модель регулярних розчинів Гільдебранда):

$$RT \ln \gamma_A = \alpha X_B^2, \quad (3.10-a)$$

$$RT \ln \gamma_B = \alpha X_A^2. \quad (3.10-b)$$

Вочевидь, випадку ідеальних розчинів відповідає $\alpha = 0$.

Завдання

1. Згідно з вашим варіантом побудуйте модель регулярних розчинів, що найкращим чином описує фазову діаграму бінарної системи.

Рівняння ліквідуса (4.5) з урахуванням (3.10) можна записати у вигляді:

$$\Delta S_A^{nl} (T_A^{nl} - T) + RT \ln(1 - x) + \alpha x^2 = 0, \text{ при } x < x^{евт}$$

$$\Delta S_B^{nl} (T_B^{nl} - T) + RT \ln x + \alpha (1 - x)^2 = 0, \text{ при } x > x^{евт}$$

Для визначення параметра міжмолекулярної взаємодії α слід взяти фактичну точку з експериментальної кривої ліквідуса (x, T) і підставити ці значення у відповідне із співвідношень.

Для надійності таку процедуру можна повторити кілька разів при різних експериментальних точках фазової діаграми за можливості по різні боки евтектичної точки. Зверніть увагу, що характерною величиною доданків в рівняннях ліквідуса є $\Delta H_{mol}^{nl} = \Delta S^{nl} T^{nl}$. Тому параметр міжмолекулярної взаємодії α має такий самий порядок величини – звичайно декілька тисяч Дж/моль.

2. Рівняння ліквідуса легко розв'язується відносно T : задаючи склад рідкої фази x можна визначити невідому температуру кристалізації T . Розрахуйте дві гілки $T(x)$ лінії ліквідуса. Зокрема, точка їх перетину визначить склад і температуру евтектики.

3. Обговоріть досягнуту точність відтворення експериментальної лінії ліквідуса та причини розбіжності між нею та модельними розрахунками. Оцініть фізичні межі придатності вашої математичної моделі для практичних розрахунків.
4. Зробіть висновки по роботі.

Стислі теоретичні відомості (продовження)

Одна з найпростіших моделей, де параметр міжмолекулярної взаємодії α залежить від складу розчину, передбачає його лінійну залежність від мольних долей компонентів (модель субрегулярних розчинів Маргулеса). З цією метою для опису α вводять два модельних параметри:

$$\alpha = \alpha_A X_A + \alpha_B X_B. \quad (3.14)$$

Коефіцієнти активності в такому розчині даються виразами:

$$RT \ln \gamma_A = (\alpha_B + 2(\alpha_A - \alpha_B)X_A)X_B^2, \quad (3.15-a)$$

$$RT \ln \gamma_B = (\alpha_A + 2(\alpha_B - \alpha_A)X_B)X_A^2. \quad (3.15-b)$$

Завдяки двом модельним параметрам α_A, α_B модель субрегулярних розчинів є більш гнучкою, ніж модель регулярних розчинів з її єдиним модельним параметром α .

Додаткове завдання

5. У випадку, якщо ніяким вибором параметра α не вдається наблизити розраховану криву ліквідуса до експериментальних даних, спробуйте застосувати модель субрегулярних розчинів.

Це означає, що члени, які відповідають коефіцієнтам активності в рівняннях ліквідуса, повинні бути замінені на такі:

$$\alpha x^2 \rightarrow \left[\alpha_B + 2(\alpha_A - \alpha_B)(1-x) \right] x^2,$$

$$\alpha(1-x)^2 \rightarrow \left[\alpha_A + 2(\alpha_B - \alpha_A)x \right] (1-x)^2.$$

Таким чином, у вашому розпорядженні виявляються не 1, а 2 модельних параметри: α_A та α_B , підбором яких можна наблизити розраховану криву до експериментальної.

Внесіть відповідні зміни в розрахунки та спробуйте домогтись успіху.

6. Обговоріть, чи помітно покращується якість моделі при переході від однопараметричної до двохпараметричної? Наскільки виправдано ускладнення моделі введенням в неї додаткового модельного параметра?

Варіанти для самостійної роботи

Варіант	Система
1	Al-Ge
2	Na-Rb
3	Cd-Zn
4	Mo-Sc

Варіант	Система
5	As-Au
6	Ag-Si
7	Bi-Cd
8	Ga-In

Варіант	Система
9	Sn-Zn
10	Au-Si
11	I-Se
12	Pb-Sb

Дані щодо фізичних властивостей речовин, зокрема

- температури плавлення компонентів,
- ентропії або теплоти плавлення компонентів

візьміть зі статті вікіпедії про відповідний хімічний елемент англійською (<http://en.wikipedia.org/>) чи іншою доступною вам мовою, або ж підходящого фізико-хімічного довідника.

Фазові діаграми бінарних систем наведені тут:

- <http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/diagrams.php> .

Не забувайте переводити градуси Цельсія в Кельвіни.

Лабораторна робота № 3

Моделювання фазових діаграм бінарних систем типу $A_{1-z}B_z$ в моделі регулярних розчинів

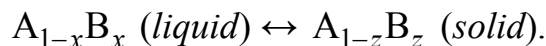
Мета роботи – дослідити придатність моделі регулярних розчинів для опису фазової діаграми бінарної системи, що в твердій фазі утворює неперервний ряд твердих розчинів.

Стислі теоретичні відомості

Повторити:

- § 3.7. *Модель регулярних розчинів Гільдебранда. Бінарні регулярні розчини*
- § 3.11. *Модель субрегулярних розчинів Маргулеса*
- § 4.6. *Системи, де компоненти змішуються необмежено як у рідкій, так і у твердій фазах. Рівняння Ван-Лаара*
- § 4.9. *Розв'язання рівнянь Ван-Лаара для моделей регулярних та інших неідеальних розчинів*

Розглядається фазова рівновага між рідкою (*liquid*) та твердою (*solid*) фазами в бінарній системі А–В, де компоненти можуть змішуватись в обох фазах необмежено або, принаймні, в широких межах:



Такі рівноваги притаманні системам, де А та В мають кристалічні ґратки одного типу з близькими періодами ґраток.

Якщо розплав складу $A_{1-x}B_x$, початково нагрітий до достатньо високої температури, почати охолоджувати, то при певній температурі T почнеться кристалізація твердого розчину складу $A_{1-z}B_z$, причому склад твердого розчину z буде відрізнятися від складу рідкого розчину x .

Лінії $T(x)$ та $T(z)$ називають кривими *ліквідуса* і *солідуса*. Область над ліквідусом відповідає області існування рідких розчинів, область під солідусом – твердих розчинів.

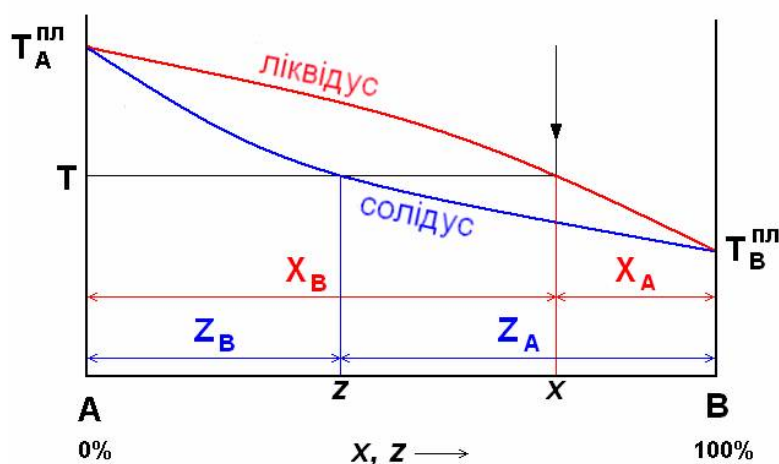


Рис. 4.4. Типовий вигляд кривих ліквідуса і солідуса в бінарних системах, де компоненти змішуються в обох фазах необмежено.
Склад рідкої фази x визначає температуру початку кристалізації T та склад застигаючої твердої фази z

Рівняння фазової рівноваги пов'язують склад рідкої фази x з температурою початку кристалізації T та складом застигаючої твердої фази z . Таким чином, вони являють собою систему двох рівнянь (рівняння Ван-Лаара), які визначають дві залежності $T(x)$ та $z(x)$.

$$\Delta S_A^{nl} (T_A^{nl} - T) + RT \ln \gamma_A^L X_A - RT \ln \gamma_A^S Z_A = 0. \quad (4.6-a)$$

$$\Delta S_B^{nl} (T_B^{nl} - T) + RT \ln \gamma_B^L X_B - RT \ln \gamma_B^S Z_B = 0. \quad (4.6-b)$$

де T – температура фазової рівноваги;

$X_A = 1 - x$, $X_B = x$ – мольні долі компонентів в рідкій фазі;

$Z_A = 1 - z$, $Z_B = z$ – мольні долі компонентів в твердої фазі;

T_A^{nl} , T_B^{nl} – температури плавлення чистих компонентів;

ΔS_A^{nl} , ΔS_B^{nl} – їхні мольні ентропії плавлення (індекс *mol* не пишемо для спрощення позначень), що пов'язані з їхніми мольними теплотами плавлення співвідношеннями $\Delta H_{A,mol}^{nl} = \Delta S_A^{nl} T_A^{nl}$, $\Delta H_{B,mol}^{nl} = \Delta S_B^{nl} T_B^{nl}$;

γ_A^L , γ_B^L , γ_A^S , γ_B^S – коефіцієнти активності компонентів в рідкій (L) та твердої (S) фазах, які в ідеальних розчинах дорівнюють 1;

$R = 8.314$ Дж/моль/К – універсальна газова стала.

Завдання

1. Згідно з вашим варіантом побудуйте модель регулярних розчинів, що найкращим чином описує фазову діаграму бінарної системи.

Ваша модель міститиме два параметри міжмолекулярної взаємодії, які є константами, – в рідкій фазі α^L та в твердій фазі α^S . Коефіцієнти активності визначатимуться виразами:

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_A^L &= \alpha^L X_B^2, & RT \ln \gamma_B^L &= \alpha^L X_A^2, \\ RT \ln \gamma_A^S &= \alpha^S Z_B^2, & RT \ln \gamma_B^S &= \alpha^S Z_A^2. \end{aligned}$$

В цьому випадку система рівнянь (4.6) запишеться:

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_A^{nl} (T_A^{nl} - T) + RT \ln \frac{(1-x)}{(1-z)} + \alpha^L x^2 - \alpha^S z^2 &= 0 \\ \Delta S_B^{nl} (T_B^{nl} - T) + RT \ln \frac{x}{z} + \alpha^L (1-x)^2 - \alpha^S (1-z)^2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (*)$$

Для визначення параметрів міжмолекулярної взаємодії α^L , α^S слід взяти фактичну точку експериментальної фазової діаграми, тобто узгоджений набір величин (x, z, T) з кривих ліквідуса і солідуса, підставити ці значення в співвідношення (*) і отримати два лінійних рівняння відносно α^L , α^S .

Для надійності таку процедуру можна повторити кілька разів при різних експериментальних точках фазової діаграми. Зверніть увагу, що характерною величиною доданків в рівняннях (*) є $\Delta H_{mol}^{nl} = \Delta S^{nl} T^{nl}$. Тому параметри міжмолекулярної взаємодії α^L , α^S мають такий самий порядок величини – звичайно декілька тисяч Дж/моль.

2. Для розрахунку фазової діаграми слід, задаючи в рівняннях (*) склад рідкої фази x , визначати невідомі температуру початку кристалізації T та склад застигаючої твердої фази z .

На жаль, ця система рівнянь не допускає аналітичного розв'язання і потребує для свого розв'язку чисельних методів.

Простіше всього розв'язати обидва рівняння (*) відносно T і прирівняти праві частини. Тоді отримаємо одне рівняння, яке дозволяє за складом рідкої фази x визначити склад рівноважної твердої фази z :

$$\frac{\Delta S_A^{nl} T_A^{nl} + \alpha^L x^2 - \alpha^S z^2}{\Delta S_A^{nl} - R \ln \frac{(1-x)}{(1-z)}} = \frac{\Delta S_B^{nl} T_B^{nl} + \alpha^L (1-x)^2 - \alpha^S (1-z)^2}{\Delta S_B^{nl} - R \ln \frac{x}{z}}$$

Рівняння легко розв'язується, наприклад, методом бісекції. Температура кристалізації T дорівнює його лівій (або рівній їй правій) частині..

Розрахуйте криві ліквідуса і солідуса. Можете скористатися моделюючою програмою **PhaseDiagram.exe**.

3. Обговоріть досягнуту точність відтворення експериментальних ліній ліквідуса та солідуса та причини розбіжності між ними та модельними розрахунками. Оцініть фізичні межі придатності вашої математичної моделі для практичних розрахунків.
4. Зробіть висновки по роботі.

Додаткове завдання

5. У випадку, якщо якщо ніяким вибором двох параметрів α^L та α^S не вдається наблизити розраховані криві ліквідуса та солідуса до експериментальних даних, спробуйте застосувати більш гнучку модель субрегулярних розчинів, де ці параметри залежать від складу розчину, причому ця залежність припускається лінійною:

$$\alpha^L(X) = \alpha_A^L X_A + \alpha_B^L X_B ,$$

$$\alpha^S(Z) = \alpha_A^S Z_A + \alpha_B^S Z_B$$

(порівн. з (3.14) в ЛР-2).

Коефіцієнти активності компонентів у рідкій та твердих фазах даються виразами, аналогічними (3.15) в ЛР-2.

Відповідно, члени, які відповідають коефіцієнтам активності в рівняннях (*) для моделі субрегулярних розчинів повинні бути замінені на такі:

$$\alpha^L x^2 \rightarrow \left[\alpha_B^L + 2(\alpha_A^L - \alpha_B^L)(1-x) \right] x^2 ,$$

$$\alpha^L (1-x)^2 \rightarrow \left[\alpha_A^L + 2(\alpha_B^L - \alpha_A^L)x \right] (1-x)^2 ,$$

$$\alpha^S z^2 \rightarrow \left[\alpha_B^S + 2(\alpha_A^S - \alpha_B^S)(1-z) \right] z^2 ,$$

$$\alpha^S (1-z)^2 \rightarrow \left[\alpha_A^S + 2(\alpha_B^S - \alpha_A^S)z \right] (1-z)^2 .$$

Таким чином, у вашому розпорядженні виявляються не 2, а 4 модельних параметри: α_A^L , α_B^L , α_A^S та α_B^S , підбором яких можна наблизити розраховані криві до експериментальних.

Внесіть відповідні зміни в моделюючу програму та спробуйте домогтись успіху.

6. Обговоріть, чи помітно покращується якість моделі при переході від двохпараметричної до чотирьохпараметричної? Наскільки виправдано ускладнення моделі введенням в неї додаткових модельних параметрів?

Варіанти для самостійної роботи

Варіант	Система
1	Ba-Eu
2	Cu-Pd
3	V-W
4	Mo-Ta

Варіант	Система
5	Ge-Si
6	Ir-Ni
7	Bi-Sb
8	Gd-Y

Варіант	Система
9	Nb-Ti
10	Au-Pt
11	Se-Te
12	Np-U

Дані щодо фізичних властивостей речовин, зокрема

- температури плавлення компонентів,
- ентропії або теплоти плавлення компонентів

візьміть зі статті вікіпедії про відповідний хімічний елемент англійською (<http://en.wikipedia.org/>) чи іншою доступною вам мовою, або ж підходящого фізико-хімічного довідника.

Фазові діаграми бінарних систем наведені тут:

- <http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/diagrams.php> .

Не забувайте переводити градуси Цельсія в Кельвіни.

Лабораторна робота № 4

Моделювання зонної очистки

Мета роботи – Дослідити залежність ефективності зонної очистки від числа проходів рідкої зони та її довжини.

Стислі теоретичні відомості

Повторити:

- § 4.13. Коефіцієнт розподілу
- § 5.1. Нормальна кристалізація. Основні модельні припущення
- § 5.5. Зонна плавка. Рівняння Лорда-Рейсса
- § 5.6. Зонна плавка: перший прохід зони
- § 5.7. Метод Геммінга чисельного розв'язання рівняння Лорда-Рейсса
- § 5.8. Зонна плавка: наступні проходи зони
- § 5.9. Зонна плавка: кінцевий розподіл домішки

Зонна плавка – метод очистки твердих речовин, що базується на різній розчинності домішок в твердій та рідкій фазах. У зразку (зливку), що очищується, за допомогою рухомого кільцевого нагрівача розплавляється деяка невелика його частина. Така розплавлена зона пересувається вздовж зразка (Рис. 5.4), що призводить до перерозподілу домішок. Процес може повторюватись багаторазово.

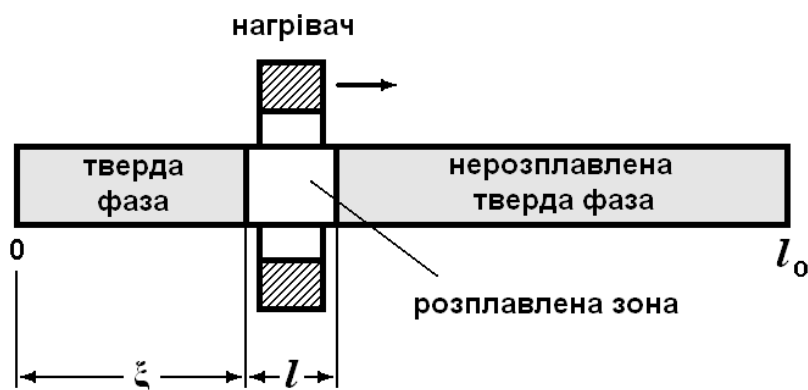


Рис. 5.4. Схема зонної плавки. Розплавлена зона довжиною l переміщується вздовж зливка довжиною l_0

Вважатимемо, що рідка зона просувається зліва направо, і позначатимемо:

l_0 – довжина зливка;

l – довжина рідкої зони;

ξ – просторова координата лівої границі рідкої зони, що дорівнює довжині затверділої ділянки.

k – коефіцієнт розподілу домішки;

C_m – концентрація домішки в твердій фазі, що кристалізується після m -го проходу зони.

Математична модель процесу базується на таких припущення щодо умов кристалізації (Пфаннівське наближення):

- 1) дифузія або перемішування в рідкій фазі вирівнює концентрацію домішки (так зване наближення повного перемішування);
- 2) дифузія в твердій фазі, навпаки, не відбувається – концентраційний профіль залишається «замороженим»;
- 3) кристалізація відбувається при таких малих градієнтах температури, що процес можна вважати квазірівноважним, а значення коефіцієнта розподілу визначати з рівноважної фазової діаграми;
- 4) концентрація домішки настільки мала, що її коефіцієнт розподілу (що дорівнює відношенню концентрацій домішки в твердій та рідкій фазах), не залежить від концентрації домішки.

За таких припущень концентраційний профіль домішки в твердій фазі після m -го проходу зони $C_m(\xi)$ визначається на підставі профіля після $m-1$ -го проходу зони $C_{m-1}(\xi)$ за допомогою диференціального рівняння Лорда-Рейсса.

$$\frac{dC_m(\xi)}{d\xi} = \begin{cases} \frac{k}{l} [C_{m-1}(\xi+l) - C_m(\xi)], & \text{при } \xi \leq l_0 - l; \\ \frac{1-k}{l_0 - \xi} C_m(\xi), & \text{при } \xi > l_0 - l \end{cases} \quad (5.10)$$

Однак аналітичний розрахунок $C_m(\xi)$ вже при $m \geq 2$ призводить до занадто громіздких виразів, так що чисельні методи виявляються більш продуктивними.

Обчислювальний метод Геммінга полягає в тому, що зливки ділять на кілька десятків елементарних секцій, кількість домішки виражає її концентрацію в них. Довжина зони береться рівною цілому числу довжин таких секцій, скажімо, 5 ... 10 або більше. Зона переміщується скачками з однієї секції в сусідню. При кожному скачку вона залишає в секції, що звільняється, застиглу домішку в кількості, що дорівнює її концентрації в зоні, помноженій на k . Після кожного скачка домішку, що надходить із сусідньої секції, додають до домішки, яка вже знаходиться в зоні, і визначають нову концентрацію в зоні. Коли зона досягає кінця зливка, в обчисленнях враховують, що об'єм зони зменшується. Коли ж застигає остання секція, повинна застигнути вся домішка, що в ній знаходиться.

Завдання

1. Задайтесь коефіцієнтом розподілу домішки k та потрібною глибиною очистки C/C_0 , де C_0 – початкова концентрація домішки в рідкій фазі, відповідно до вашого варіанту завдання.
2. Задайтесь деякою відносною довжиною зони l/l_0 та за допомогою моделюючої програми **ZonePuri.exe**, що здійснює розрахунки за методом Геммінга, прослідкуйте за змінами концентраційного профілю домішки протягом декількох проходів зони.
3. Частина зливку, де концентрація домішки після кількох проходів зони стала нижчою, ніж потрібна глибина очистки, назовемо чистою частиною. Прослідкуйте, як змінюється відносна довжина чистої частини зливка (очищена доля) $g_{\text{чист}}$ в залежності від числа проходів зони. Складіть таблицю:

$k = \dots$, $C/C_0 = \dots$, $l/l_0 = \dots$		
число проходів m	очищена доля $g_{\text{чист}} =$	ефективність очистки =
	$\frac{\text{довжина чистої частини зливка}}{\text{загальна довжина зливка}}$	$\frac{\text{очищенна доля } g_{\text{чист}}}{\text{число проходів } m}$
1
2
...

Третім стовпчиком в таблиці буде ефективність очистки, тобто доля зливку, що очищується в середньому за один прохід зони.

4. Виконайте такі ж чисельні експерименти з декількома зонами різної довжини. Представте ваші результати також і у графічному вигляді. Обговоріть, при якій відносній довжині зони l/l_0 можна досягнути за ваших умов ($k, C/C_0$) максимальної ефективності очистки.
5. Обговоріть фізичні межі коректності Пфаннівського наближення та придатності використаної математичної моделі для практичних розрахунків.
6. Зробіть висновки по роботі.

Варіанти для самостійної роботи

Варіант	Коефіцієнт розподілу домішки k	Потрібна глибина очистки C/C_0
1	0,1	0,01
2	0,2	0,01
3	0,3	0,01
4	0,2	0,02
5	0,3	0,02
6	0,5	0,02
7	0,3	0,05
8	0,5	0,05
9	1,5	0,05
10	0,5	0,1
11	0,8	0,1
12	1,2	0,1

Лабораторна робота № 5

Моделювання фазових діаграм бінарних систем з проміжною сполукою типу AC

Мета роботи – Для напівпровідників типу $A^{III}C^V$ або подібних до них $A^{II}C^{VI}$ чи $A^{IV}C^{VI}$ визначити параметри математичної моделі фазових рівноваг, придатної для розрахунку режимів рідиннофазної епітаксії з розчинів, збагачених металом. Використати модель квазірегулярних розчинів.

Стислі теоретичні відомості

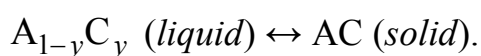
Повторити:

- § 3.9. *Моделі простих та квазірегулярних розчинів*
- § 6.1. *Загальні риси фазової рівноваги в системах, де компоненти в рідкій фазі змішуються необмежено, а у твердій фазі утворюють проміжну сполуку*
- § 6.4. *Рівняння Віланда фазової рівноваги за наявності проміжної сполуки*
- § 6.5. *Фазові рівноваги в системах $A^{III}C^V$*
- § 6.7. *Розв'язання рівнянь моделі квазірегулярних розчинів*
- § 6.9. *Особливості фазових рівноваг в системах $A^{II}C^{VI}$ та $A^{IV}C^{VI}$*

У фазових діаграмах більшості систем елементів III–V груп реалізується простий випадок ліквідуса з двома евтектиками та проміжною сполукою AC, де A – метал (Al, In, Ga), C – неметал (P, As, Sb). Якісно подібними до $A^{III}C^V$ є фазові діаграми систем $A^{II}C^{VI}$ або $A^{IV}C^{VI}$, де A – метал (Cd, Hg, Sn, Pb), C – неметал (Se, Te),

Евтектична точка з боку металу зазвичай вироджена, її температура практично дорівнює температурі плавлення металу A, а мольна доля неметалу C мізерно мала.

Стан рівноваги в області кристалізації бінарної сполуки, що обмежена двома точками евтектики, можна записати як



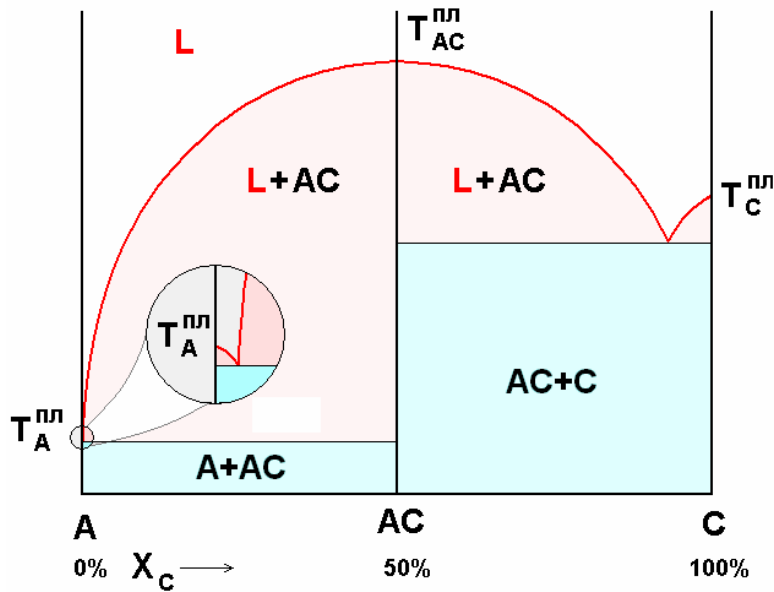


Рис. 6.4. Типовий вигляд кривої ліквідуса в бінарних системах $A^{III}C^V$,
 A – метал (Al, In, Ga), C – неметал (P, As, Sb).
 Евтектика з боку металу вироджена

Якщо склад рідкої фази у відповідає області кристалізації сполуки AC, тобто є в межах між евтектичними точками A–AC та AC–C, то температура ліквідуса T визначається рівнянням Віланда:

$$\Delta S_{AC}^{nl} (T_{AC}^{nl} - T) + RT \ln \left[\frac{\gamma_A X_A}{\gamma_A^* X_A^*} \cdot \frac{\gamma_C X_C}{\gamma_C^* X_C^*} \right] = 0. \quad (6.5)$$

де $X_A = 1 - y$, $X_C = y$ – мольні долі компонентів в рідкій фазі,

T_{AC}^{nl} – температура плавлення сполуки AC;

ΔS_{AC}^{nl} – її мольна ентропія плавлення (індекс *mol* не пишемо для спрощення позначень), що пов'язана з її мольною теплотою плавлення співвідношенням $\Delta H_{AC, mol}^{nl} = \Delta S_{AC}^{nl} T_{AC}^{nl}$;

γ_A, γ_C – коефіцієнти активності в рідкій фазі;

індекс * відноситься до рідкої фази стехіометричного складу ($X_A^* = X_C^* = 0.5$);

$R = 8.314$ Дж/моль/К – універсальна газова стала.

В моделі квазірегулярних розчинів припускається, що коефіцієнти активності компонентів визначаються параметром міжмолекулярної взаємодії $\alpha(T)$, який не залежить від концентрацій компонентів але лінійно залежить від температури:

$$\alpha(T) = a + bT. \quad (3.12)$$

Тоді коефіцієнти активності компонентів у рідкій фазі даються виразами, аналогічними (3.10) в ЛР-2, з урахуванням чого рівняння Віланда (6.5) приймає вигляд:

$$\Delta S_{AC}^{nl} (T_{AC}^{nl} - T) + RT \ln 4(1-y)y + 2\alpha(0.5-y)^2 = 0. \quad (6.8)$$

При малій мольній долі неметалу ($y \ll 0.5$) лінія ліквідуса є прямою в координатах $\ln y - 1/T$ (або $\lg y - 1000/T$):

$$\Delta S_{AC}^{nl} (T_{AC}^{nl} - T) + RT \ln 4y + 0.5(a + bT) = 0,$$

або ж

$$\ln y = k_1 + \frac{k_2}{T}, \quad (6.9)$$

де коефіцієнти k_1 , k_2 очевидним чином пов'язані з фізичними характеристиками сполуки T_{AC}^{nl} , ΔS_{AC}^{nl} та коефіцієнтами a , b , що входять до $\alpha(T)$. Зверніть увагу, що на кривій ліквідуса $T(y)$ вісь температур зазвичай має вертикальний напрямок, а вісь складу – горизонтальний. Але графік функціональної залежності (6.9) «лежить на боку» – його повернуто на 90° .

Завдання

1. Згідно з вашим варіантом нанесіть на графік точки експериментальних значень температури ліквідусу T системи А–С в залежності від концентрації неметалу в рідкій фазі y для розчинів, де в рідкій фазі переважає метал ($y \leq 0.5$). Побудуйте графік як у звичайних координатах $y - T$, так і в координатах $\lg y - 1000/T$, при цьому вісь ординат $1000/T$ зручно направляти вниз, щоб температури збільшувались догори.

Передбачте, щоб області температур ваших графіків перекривали діапазон від температури плавлення метала T_A^{nl} до температури плавлення сполуки T_{AC}^{nl} .

2. Впевніться, що на вашому графіку $\lg y - 1000/T$ при $y \ll 0.5$ експериментальні точки дійсно вкладаються на лінію, близьку до прямої. Знайдіть з графіка коефіцієнти k_1 та k_2 цієї прямої, скориставшись методом найменших квадратів або в інший прийнятний спосіб. (Не схибте з тієї обставини, що k_2 є коефіцієнтом при $1/T$, а не при $1000/T$, і з того, що десяткові і натуральні логарифми відрізняються в $\ln 10 = 2.3026$ разів). При відборі експериментальних точок віддавайте перевагу низькотемпературним даним, оскільки саме ця ділянка фазової діаграми описується спрощеним рівнянням (6.9) і має практичне значення для рідиннофазної епітаксії.
3. Зв'яжіть коефіцієнти k_1, k_2 цієї лінії з величинами $T_{AC}^{nl}, \Delta S_{AC}^{nl}, R$ та коефіцієнтами a, b , що входять до $\alpha(T)$. Використовуючи ці формули, визначте по коефіцієнтах k_1, k_2 коефіцієнти a, b з параметра міжмолекулярної взаємодії $\alpha(T)$.
4. Спробуйте визначити значення параметра міжмолекулярної взаємодії $\alpha(T)$ в інший спосіб. Підставте в рівняння (6.8) всі наявні пари експериментальних значень (y, T) і визначте для кожної температури відповідне значення $\alpha(T)$. Нанесіть ці точки на графік $T - \alpha$ (масштаби по осях – лінійні). Нанесіть на цей графік також пряму лінію $\alpha(T) = a + bT$ з коефіцієнтами a, b , визначеними в п.3 завдання. Впевніться, що принаймні при низьких температурах отримані результати є взаємоузгодженими.
5. Розрахуйте за формулою (6.8) криву ліквідусу $T(y)$, використовуючи отримане наближення для $\alpha(T)$. Нанесіть її на графіки $y - T$ і $\lg y - 1000/T$ (рис. П5) поруч з експериментальними даними.
6. Оцініть, наскільки малою має бути концентрація неметалу в рідкій фазі, щоб лінія ліквідусу знизилась до температури плавлення металу-розчинника. Обговоріть, як ця величина пов'язана з положенням евтектичної точки А–АС.
7. Обговоріть досягнуту точність відтворення експериментальних даних та з'ясуйте межі придатності моделі квазірегулярних розчинів для опису фазових рівноваг у вашій системі.
8. Зробіть висновки по роботі.

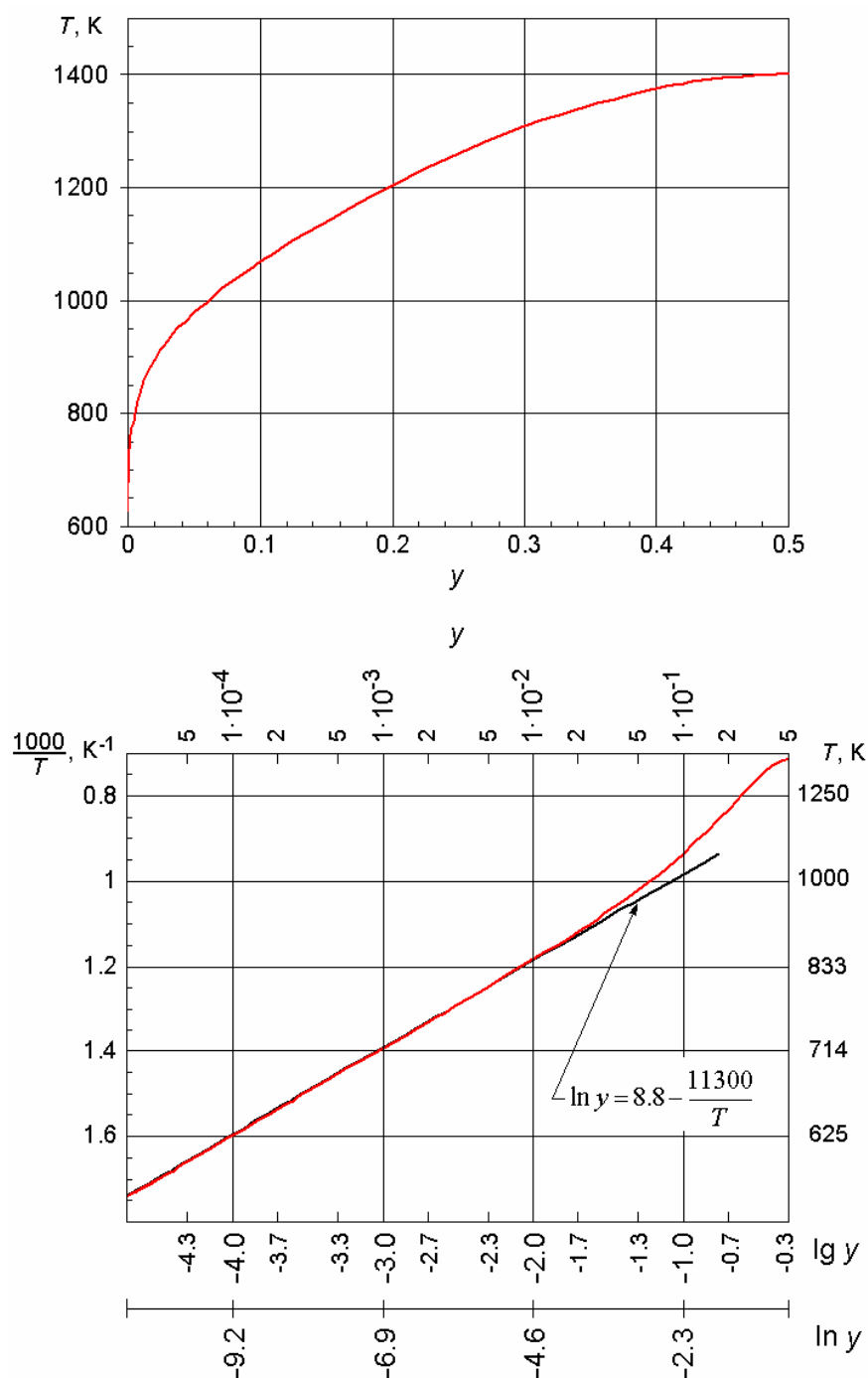


Рис. П5. Ліквідус $T(y)$ гіпотетичної бінарної системи з модельними параметрами:

$$T_{AC}^{nl} = 1400 \text{ K}; \quad \Delta S_{AC}^{nl} = 60 \text{ Дж/моль/К};$$

$$\alpha(T) = 20\,000 - 50 T \text{ Дж/моль}.$$

Вгорі – в звичайних координатах $y - T$;
внизу – в координатах $\lg y - 1000/T$, де також показано
низькотемпературне наближення виду (6.9).

Варіанти для самостійної роботи

Варіант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Система А-С	Al-P	Al-As	Al-Sb	Ga-P	Ga-As	Ga-Sb	In-P	In-As	In-Sb	Hg-Te	Pb-Se	Pb-Te
T_{AC}^{nl} , К	2803	2043	1333	1740	1511	983	1335	1215	798	943	1352	1197
ΔS_{AC}^{nl} , Дж/моль/К	62.8	65.3	61.7	72.4	69.7	66.2	63.6	60.8	60.0	36.4	31.3	39.3
T_A^{nl} , К	$T_{Al}^{nl} = 933$			$T_{Ga}^{nl} = 303$			$T_{In}^{nl} = 430$			$T_{Hg}^{nl} = 234$	$T_{Pb}^{nl} = 600$	
ат. доля неметалу	Температура ліквідусу Т, К											
0.5	2803	2043	1333	1740	1511	983	1335	1215	798	943	1352	1197
0.3	2725	1940	1301	1694	1448	954	1303	1146	748	900	1239	1082
0.2	2610	1775	1254	1604	1366	917	1251	1071	687	843	1191	1040
0.1	2405	1480	1180	1478	1242	857	1165	959	618	755	1105	965
0.05	2235	1251	1110	1380	1152	803	1089	874	569	677	1021	888
0.02		1073	1032	1274	1066	745	1005	794	513	621	919	805
0.01			977	1206	1006	706	944	750	479	574	850	755
0.005				1141	959	664	893	709			800	703
0.002				1069	901	616	833	664			744	648
0.001				1023	863		792			458		
0.0005				977	824							
0.0002				926	781							
0.0001				890	754							
0.00005				857	727							
0.00002				817								

Дані стосовно термодинамічних властивостей походять з:

- Кейси Х., Паниш М. Лазери на гетероструктурах. Т.2. М.: "Мир", 1981.
- Katsunori Yamaguchi, Kazou Kameda, Yoichi Takeda, Kimio Itagaki. Measurement of High Temperature Heat Content of the II-VI and IV-VI (II: Zn, Cd, IV: Sn, Pb, VI: Se, Te) Compounds. // Material Transactions, JIM. Vol.35, 1994, №2, pp.118-124.
- R.F.Brebrick, Ching-Hua Su, Pok-Kai Liao. Associated Solution Model for Ga-In-Sb and Hg-Cd-Te. // Semiconductors and semimetals. Vol. 19, NY: Academic Press, 1983, pp.171-255.
- <http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/diagrams.php>.

Лабораторна робота № 6

Моделювання фазових діаграм твердих розчинів типу $A_{1-z}B_zC$

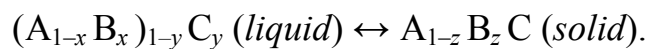
Мета роботи – Розрахувати фазові рівноваги в потрібних системах $A^{III}B^{III}C^V$ або $A^{II}B^{II}C^{VI}$ в області складів рідкої фази, збагачених більш легкоплавким з металів, що мають практичний інтерес для рідиннофазної епітаксії.

Стислі теоретичні відомості

Повторити:

- § 7.2. Концентраційний трикутник. Квазібінарний розріз
- § 7.3. Загальні риси фазової рівноваги. Поверхня ліквідуса. Ізотерми ліквідуса. Коноди. Ізоконцентрати солідуса. Поверхня солідуса (область чи «трубка» гомогенності)
- § 7.4. Рівняння фазової діаграми твердого розчину $A_{1-z}B_zC$
- § 7.5. Спрощена модель фазових рівноваг (рідка фаза – розбавлений квазірегулярний розчин, тверда фаза – ідеальний розчин)

Розглядається фазова рівновага між рідкою (*liquid*) та твердою (*solid*) фазами в потрібній системі $A-B-C$, де компоненти в рідкій фазі можуть змішуватись необмежено або, принаймні, в широких межах, а кристалічна фаза утворює безперервний ряд твердих розчинів $AC-BC$ з ізовалентним аніонно-катіонним співвідношенням:



Якщо склад рідкої фази відповідає області кристалізації сполуки $A_{1-z}B_zC$, то температура початку кристалізації T та склад застигаючої твердої фази z визначаються рівняннями фазової діаграми:

$$\Delta S_{AC}^{nl} (T_{AC}^{nl} - T) + RT \ln \frac{\gamma_A \gamma_C X_A X_C}{\gamma_A^* \gamma_C^* X_A^* X_C^*} - RT \ln \gamma_{AC}^S Z_{AC} = 0; \quad (7.5-a)$$

$$\Delta S_{BC}^{nl} (T_{BC}^{nl} - T) + RT \ln \frac{\gamma_B \gamma_C X_B X_C}{\gamma_B^* \gamma_C^* X_B^* X_C^*} - RT \ln \gamma_{BC}^S Z_{BC} = 0, \quad (7.5-b)$$

де $X_A = (1-y)(1-x)$, $X_B = (1-y)x$, $X_C = y$ – мольні долі компонентів в рідкій фазі,

$Z_{AC} = 1 - z$, $Z_{BC} = z$ – мольні долі компонентів в твердій фазі,

T_{AC}^{nl} , T_{BC}^{nl} – температури плавлення бінарних сполук;

ΔS_{AC}^{nl} , ΔS_{BC}^{nl} – їхні мольні ентропії плавлення (індекс *mol* не пишемо для спрощення позначень), що пов'язані з їхніми мольними теплотами плавлення співвідношеннями $\Delta H_{AC,mol}^{nl} = \Delta S_{AC}^{nl} T_{AC}^{nl}$, $\Delta H_{BC,mol}^{nl} = \Delta S_{BC}^{nl} T_{BC}^{nl}$;

γ_A , γ_B , γ_C – коефіцієнти активності в рідкій фазі (індекс *L* не пишемо для спрощення позначень);

індекс * відноситься до рідкої фази стехіометричного складу ($X_A^* = X_C^* = 0.5$ в (7.5-a) та $X_B^* = X_C^* = 0.5$ в (7.5-b));

γ_{AC}^S , γ_{BC}^S – коефіцієнти активності в твердій (*S*) фазі;

$R = 8.314$ Дж/моль/К – універсальна газова стала.

Коефіцієнти активності в трикомпонентній рідкій фазі виражаються через бінарні параметри міжмолекулярної взаємодії $\alpha_{ij}(T) = a_{ij} + b_{ij}T$ кожної пари компонентів.

Якщо періоди граток бінарних сполук AC та BC близькі, то, як свідчить практика, твердий розчин є близьким до ідеального.

Найбільший практичний інтерес являє випадок, коли в рідкій фазі значно переважає більш легкоплавкий з металів А, тобто поблизу кута А концентраційного трикутника, де легкоплавкий метал А виступає розчинником, а більш тугоплавкий метал В та неметал С – домішками:

$$X_A \approx 1, \quad X_B \approx x \ll 1, \quad X_C = y \ll 1.$$

За цих умов (7.5-a) та різницю (7.5-b) – (7.5-a) можна записати так, щоб рівняння містили лише чотири модельних параметри:

$$\ln \frac{y}{1-z} = k_1 + \frac{k_2}{T}; \quad (7.11)$$

$$\ln \frac{x(1-z)}{z} = l_1 + \frac{l_2}{T}, \quad (7.12)$$

де коефіцієнти k_1 , k_2 , l_1 , l_2 є комбінаціями величин T_{ij}^{nl} , ΔS_{ij}^{nl} , a_{ij} , b_{ij} , R .

Зазначимо, що k_1, k_2 мають той самий сенс, що в (6.9) з ЛР-5, отже їхні значення можна встановити з термодинамічних даних тільки по бінарній системі АС.

Моделльні рівняння (7.11), (7.12) зручно представляти у формі:

$$y = (1 - z)K(T), \quad \text{де } K(T) = \exp\left(k_1 + \frac{k_2}{T}\right); \quad (7.13)$$

$$x = \frac{z}{1 - z}L(T), \quad \text{де } L(T) = \exp\left(l_1 + \frac{l_2}{T}\right). \quad (7.14)$$

Зверніть увагу, що в рівняннях (7.11) – (7.14) не вважається, що $z \ll 1$. Єдиним обмеженням на величини (T, z) є вимога, щоб відповідний їм склад рідкої фази задовольняв умові $x \ll 1, y \ll 1$.

Завдання

1. Згідно з вашим варіантом побудуйте сітку ізотерм ліквідусу $T = \text{const}$ та ізоконцентрат солідусу $z = \text{const}$ для трьохкомпонентної системи $A_{1-z}B_zC$ в області складів рідкої фази, збагачених більш легкоплавким з металів А: $x \ll 1, y \ll 1$).

Використовуйте спрощену модель (7.13), (7.14) квазірегулярних розчинів. Задаючись парами значень (T, z) розраховуйте значення (x, y) . Якщо будь-яка з розрахованих величин (x, y) вийде за межі порядку $10^{-5} \dots 10^{-1}$, результат розрахунку має бути відкинутий. Надто велике значення x або y свідчатиме про те, що ви вийшли за межі придатності спрощеної моделі, а надто малі концентрації компонентів не можуть бути реалізовані технологічно.

Результати розрахунків представте в графічному вигляді як в лінійних координатах (x, y) , так і в логарифмічних $(\lg x, \lg y)$. Розумним вибором кроку по T між ізотермами буде 50 ... 100 К, а кроку по z між ізоконцентрами солідусу – 0.1 ... 0.2 (рис. Пб.1).

2. Побудуйте залежності складу твердої фази від складу рідкої $z(x)$ при різних температурах (рис. Пб.2)
3. Обговоріть межі придатності спрощеної моделі (7.13), (7.14).
4. Зробіть висновки по роботі.

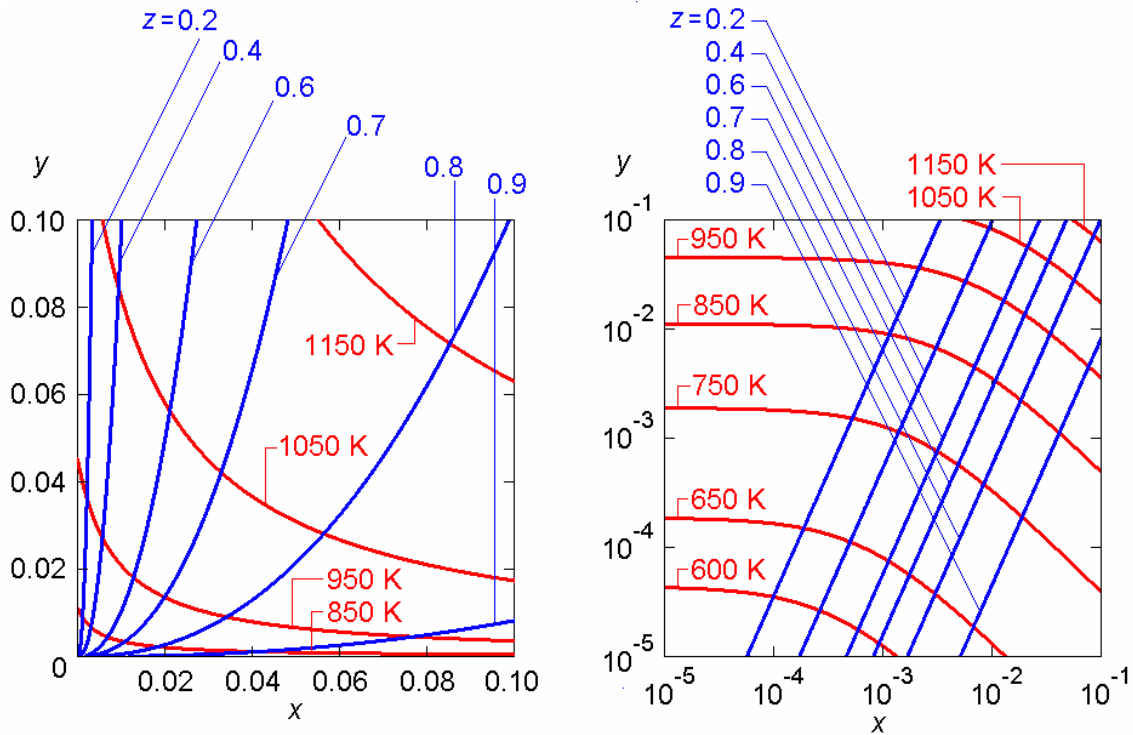


Рис. Пб.1. Ізотерми ліквідусу $T = \text{const}$
та ізоконцентрації солідусу $z = \text{const}$
гіпотетичної трьохкомпонентної системи з модельними параметрами

$$K(T) = \exp\left(8.8 - \frac{11300}{T}\right); \quad L(T) = \exp\left(0.5 - \frac{5000}{T}\right).$$

Ліворуч – в лінійних координатах; праворуч – в логарифмічних.

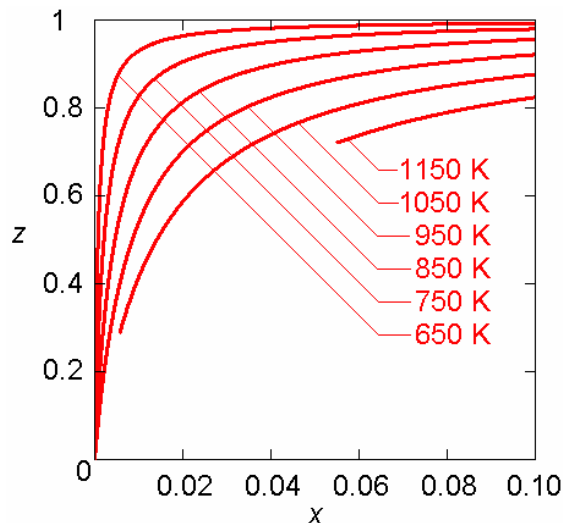


Рис. Пб.2. Залежність $z(x)$ при різних температурах
для тієї ж гіпотетичної системи

Варіанти для самостійної роботи

Варіант		1, 4, 7	2, 5, 8	3, 6, 9	10, 11, 12
Система $A_{1-z}B_zC$		$Ga_{1-z}Al_zP$	$Ga_{1-z}Al_zAs$	$Ga_{1-z}Al_zSb$	$Hg_{1-z}Cd_zTe$
Період гратки, Å	AC	5.45117	5.65325	6.09593	6.4605
	BC	5.451	5.6605	6.1355	6.482
Модельні параметри	$k_1 + \frac{k_2}{T}$	7,75 – -14930 / T	8,19 – -12930 / T	7,55 – -8500 / T	4,83 – -5380 / T
	$l_1 + \frac{l_2}{T}$	-0,32 – -7080 / T	0,96 – -6800 / T	-0,45 – -2300 / T	9,22 – -12650 / T

Дані стосовно термодинамічних властивостей походять з:

- *Елютин В. А., Карпов С. Ю., Конников С. Г.* Жидкостная эпитаксия плавных гетеропереходов $Al_xGa_{1-x}P$. // Письма в ЖТФ. Т.6, 1980, №1, с.23-25.
- *Елютин В.А., Карпов С.Ю., Портной Е.Л., Третьяков Д.Н.* Особенности выращивания волноводных гетероструктур $Al_xGa_{1-x}As$ с плавным изменением состава. // Письма в ЖТФ. Т.4, 1978, №11, с.629-633.
- *K. Y. Cheng, G. L. Pearson.* The Al-Ga-Sb Ternary Phase Diagram and its Application to Liquid Phase Epitaxial Growth // J. Electrochem. Soc. Vol. 124, 1977, №5, p.753-757.
- *Herning P.E.* Experimental determination of the mercury-rich corner of the Hg-Cd-Te phase diagram. // J.Electron.mater. Vol.13, 1984, №1, p.1-14.

Лабораторна робота № 7

Моделювання рідиннофазної епітаксії твердих розчинів типу $A_{1-z}B_zC$

Мета роботи – Розрахувати концентраційні профілі епітаксціальних плівок в трьохкомпонентних системах типу $A^{III}B^{III}C^V$ або $A^{II}B^{II}C^{VI}$, що утворюються в ході рідиннофазної епітаксії. Прослідкувати за зміною по товщині епітаксціальної плівки показника заломлення та ширини забороненої зони. Розглянути можливість отримання хвилевідних та лазерних гетероструктур в ході одного технологічного процесу.

Стислі теоретичні відомості

Повторити:

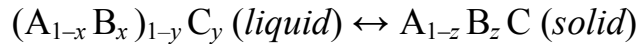
- § 8.1. Рідиннофазна епітаксія методом примусового охолодження. Основні модельні припущення
- § 8.3. Рівняння епітаксціального росту в багатокомпонентній системі
- § 8.5. Епітаксціальний ріст в трикомпонентній системі $A_{1-z}B_zC$
- § 8.6. Застосування спрощеної моделі фазових рівноваг для розрахунку процесу епітаксціального росту в трикомпонентній системі $A_{1-z}B_zC$
- § 8.8. Інверсна крива

При повільному примусовому охолодженні багатокомпонентного розчину відбувається поступова кристалізація твердої фази. Математична модель цього процесу розглядається в припущенні, що

- 1) дифузія або перемішування в рідкій фазі вирівнює концентрацію компонентів (так зване наближення повного перемішування);
- 2) дифузія в твердій фазі, навпаки, не відбувається – концентраційні профілі компонентів залишаються «замороженими»;

- 3) кристалізація відбувається при таких малих градієнтах температури, що процес можна вважати квазірівноважним, тобто на кристалізаційній межі дотримується умова фазової рівноваги, а зв'язок між складом рідкої та твердої фаз описується рівняннями рівноважної фазової діаграми

Еволюція складу фаз в трьохкомпонентній системі, що кристалізується як твердий розчин АС–ВС з ізовалентним аніонно-катионним співвідношенням



описується диференціальним рівнянням

$$\frac{dx}{dy} = \frac{z-x}{(1-2y)(1-y)} \quad (8.4)$$

де початковою умовою є початковий склад перегрітого розчину (x_0, y_0) . Для розв'язання (8.4) потрібно залучити рівняння фазової діаграми $z = z(x, y)$.

Застигла доля речовини g , тобто відношення числа атомів, що закристалізувалися, до загального числа атомів в системі в кожний момент росту, визначається співвідношенням

$$g = \frac{y_0 - y}{0.5 - y}; \quad (8.1)$$

Вочевидь, g прямо пропорційна товщині застиглої епітаксіальної плівки, яка відмірюється від підкладки. Вона зростає від 0 до свого максимального значення $g_{max} = 2y_0$, яке досягається, коли всі атоми С переходять в тверду фазу, а їхня мольна доля в розчині $X_C = y$ стає близькою до нуля. Проте, в готовій плівці зручніше оперувати величиною $h = g_{max} - g$ (рис. 8.1), що пропорційна глибині залягання шару під поверхнею, яка утворюється після закінчення епітаксійного процесу:

$$h = 2y \frac{1-2y_0}{1-2y} \quad (8.5)$$

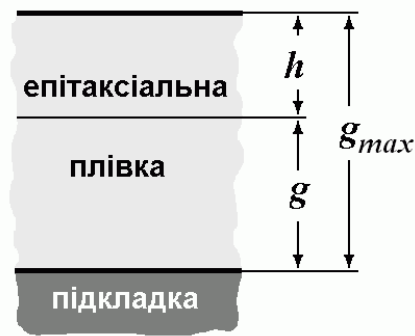


Рис. 8.1. Епітаксіальна плівка максимально можливої товщини g_{max} . Положення проміжного шару в ході процесу кристалізації на висоті g від підкладки або на глибині h під поверхнею.

В практично інтересному випадку, коли склад рідкої фази відповідає куту поблизу більш легкоплавкого з металів А, тобто коли $X_A \approx 1$, $X_B \approx x \ll 1$, $X_C = y \ll 1$, (8.4) та (8.5) спрощуються до

$$\frac{dx}{dy} = z(x, y); \quad (8.6)$$

$$h = 2y. \quad (8.7)$$

Крім того, в цьому випадку для систем с близькими періодами ґраток бінарних сполук АС та ВС можуть застосовуватись спрощені рівняння фазової діаграми (7.13), (7.14) (див. ЛР-6):

$$y = (1 - z)K(T), \quad \text{де } K(T) = \exp\left(k_1 + \frac{k_2}{T}\right); \quad (7.13)$$

$$x = \frac{z}{1 - z}L(T), \quad \text{де } L(T) = \exp\left(l_1 + \frac{l_2}{T}\right). \quad (7.14)$$

Деяка незручність застосування диференціального рівняння (8.6) полягає в тому, що для його розв'язання потрібно мати процедуру, що обчислює значення z по відомих x та y , в той час як рівняння (7.13), (7.14) описують розв'язок оберненої задачі.

Можна, однак, уникнути цих математичних ускладнень, якщо перейти в (8.6) від координат (x, y) до (T, z) :

$$\frac{dz}{dT} = \frac{z(1 - z)}{T^2} \cdot \frac{l_2 L - (1 - z)^2 k_2 K}{L + z(1 - z)^2 K} \quad (8.8)$$

з початковою умовою $z = z_0$ при $T = T_0$.

Завдання

1. Використовуйте той самий варіант завдання, що в ЛР-6. Вам буде потрібно промоделювати кілька процесів епітаксіального росту твердого розчину $A_{1-z}B_zC$ методом примусового охолодження з рідкої фази, збагаченої металом-розчинником А.
2. Виберіть кілька умов (T_0, z_0) для початку моделювання епітаксії. Забезпечте, щоб в усіх випадках температура T_0 була якомога вищою, а значення z_0 в різних процесах були різними, покриваючи якомога більший діапазон від нуля до максимально можливого значення. Єдиним обмеженням на величини (T_0, z_0) є вимога, щоб відповідний їм склад рівноважної рідкої фази (x_0, y_0) знаходився в області придатності спрощених рівнянь фазової діаграми (7.13), (7.14).
3. Чисельними методами (наприклад, одним з методів Рунге-Кутти) знайдіть розв'язок диференціального рівняння (8.8) при різних початкових умовах. Еволюція фігуративної точки в ході кожного технологічного процесу буде описуватись таблицею на зразок:

T	z	y	x
T_0	z_0	y_0	x_0
...

Зверніть увагу, що крок по температурі T має бути від'ємним. Величини в стовпчику z визначаються чисельними методами, стовпчики y та x розраховуються за рівняннями фазової діаграми (7.13), (7.14). Зупиняйте моделювання процесу, коли мольна доля неметалу y знизиться до 10^{-5} , або ж температура знизиться майже до температури плавлення металу-розчинника.

4. Отримані результати відобразіть в координатах (T, z) та (x, y) .

На діаграмі (T, z) нанесіть графіки отриманих залежностей $z(T)$.

Для побудови діаграми (x, y) скористайтесь координатною сіткою (x, y) з нанесеними на неї ізотермами ліквідуса $T = const$ та ізоконцентратами солідуса $z = const$, розрахованими вами в ході виконання ЛР-6. Переміщення фігуративної точки на діаграмі покаже, яким чином змінюється склад рідкої фази в ході технологічного процесу. Сітка ізотерм та ізоконцентрат солідуса

дасть уяву про поточну температуру та склад шару твердої фази, що кристалізується в кожний момент процесу.

На обох діаграмах позначте стрілочкою вздовж ліній переміщення фігуративної точки напрямок її руху в ході примусового охолодження (в сторону зменшення температури) (рис. П7.1).

5. Оскільки згідно з (8.7) глибина залягання шару під поверхнею пропорційна мольній долі $X_C = y$ в розчині в процесі епітаксiального росту, графік концентраційного профілю $z(y)$ в координатах (y, z) представлятиме в масштабі реальний профіль хімічного складу епітаксiальної плівки по її глибині h . Значення z при $y=0$ стосується зовнішньої поверхні, а при y , що відповідає температурі початку кристалізації, – площині підкладки.

Побудуйте графіки концентраційних профілей $z(y)$ в координатах (y, z) (рис. П7.2).

6. Зробіть висновки по роботі.

Стислі теоретичні відомості (продовження)

В деяких процесах концентраційний профіль виявляється немонотонним. Точки, в яких відбувається інверсія градієнту концентраційного профілю, визначається з умови зміни знака похідної $\frac{dz}{dT}$. Криву, що з'єднує такі точки, називають *інверсною*. Прирівнюючи (8.8) до нуля, маємо рівняння інверсної кривої:

$$z_{инв}(T) = 1 - \sqrt{m \frac{L(T)}{K(T)}}, \quad (8.9)$$

де $m = l_2/k_2$.

Рівняння інверсної кривої на координатній площині (x, y) в параметричній формі $x = x_{инв}(T)$, $y = y_{инв}(T)$ можна отримати, підставивши (8.9) в рівняння фазової діаграми (7.13), (7.14):

$$x_{инв}(T) = \sqrt{\frac{K(T)L(T)}{m}} - L(T); \quad (8.10)$$

$$y_{инв}(T) = \sqrt{mK(T)L(T)} \quad (8.11)$$

Перше додаткове завдання

7. Розрахуйте інверсну криву $z_{інв}(T)$ і нанесіть її на вашу діаграму (T, z) (рис. П7.1, вгорі). Впевніться у взаємоузгодженості ваших розрахунків: крива $z_{інв}(T)$ повинна проходити через екстремуми кривих $z(T)$.
8. Нанесіть інверсну криву на діаграму (x, y) , скориставшись її рівнянням в параметричній формі $x=x_{інв}(T)$, $y=y_{інв}(T)$ (8.10), (8.11) (рис. П7.1, внизу).
9. Нанесіть інверсну криву також на графіки концентраційних профілей $z(y)$ в координатах (y, z) (рис. П7.2) згідно з її рівнянням в параметричному вигляді $z=z_{інв}(T)$, $y=y_{інв}(T)$. Впевніться у взаємоузгодженості ваших ваших розрахунків.

Друге додаткове завдання

10. Оскільки залежність показника заломлення \tilde{n} від складу твердого розчину z можна вважати лінійною, криві з графіку $z(y)$ представляють так само профілі $\tilde{n}(h)$, але в іншому масштабі. Нанесіть відповідні масштабні позначки на координатні осі. Зверніть увагу, що, ймовірно, вісь \tilde{n} буде направлена вниз. (Надрядковий знак в \tilde{n} служить для уникнення збігу позначення з числом молів n і є змушеним компромісом між потребами фізики та ресурсами алфавіту.)
11. Обговоріть можливість використання епітаксціальних гетероструктур, що утворюються в ході єдиного технологічного процесу, для виготовлення мікроелектронних хвильовідних та лазерних пристроїв.

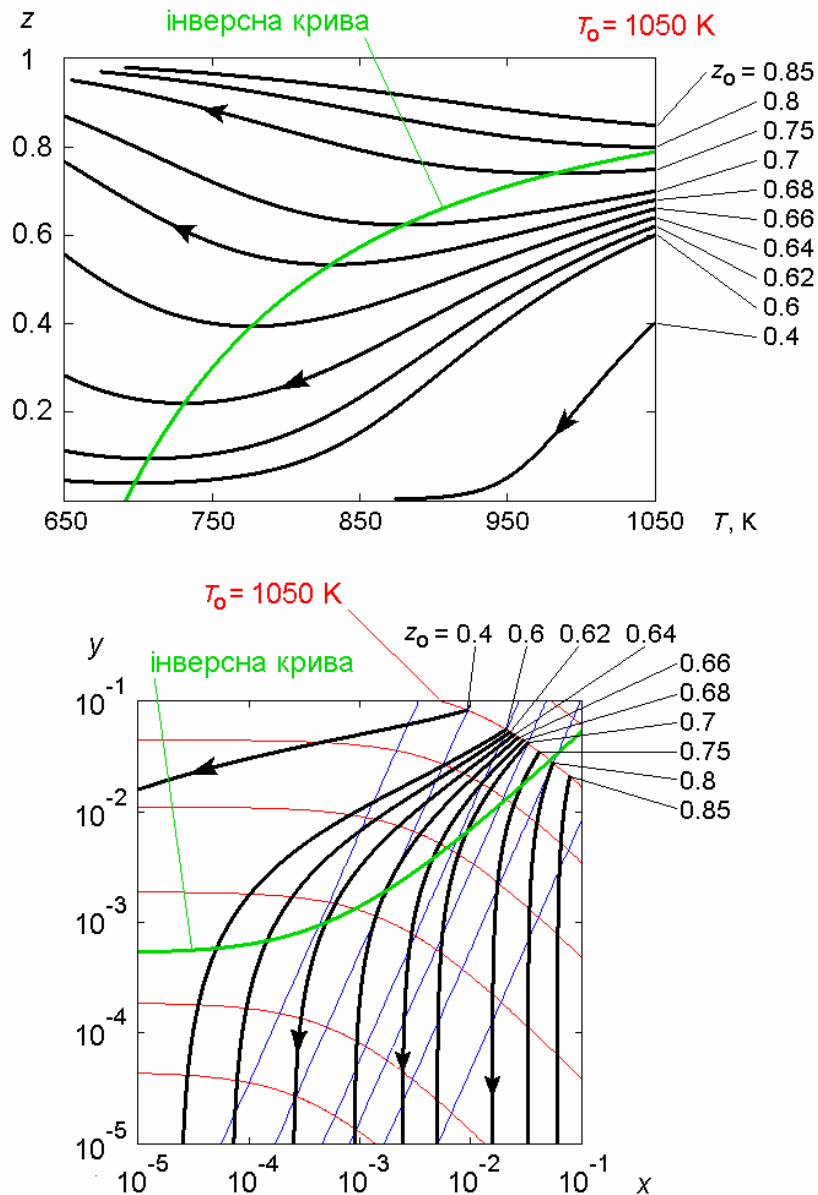


Рис. П7.1. Епітаксіальний рост твердого розчину $A_{1-z}B_zC$ методом примусового охолодження з рідкої фази, збагаченої металом-розчинником А, в тій самій гіпотетичній трьохкомпонентній системі, що й в ЛР-6.

Показано переміщення фігуративної точки в ході кількох технологічних процесів з початковими умовами при $T_0 = 1050\text{ K}$ та різних z_0 .

Вгорі – в координатах (T, z) ; внизу – в координатах (x, y) ; сітка ізотерм ліквідусу $T = \text{const}$ та ізоконцентрат солідусу $z = \text{const}$ та ж сама, що на рис. П6.1 праворуч з ЛР-6.

Стрілочки вказують напрямок переміщення фігуративної точки в сторону зменшення температури.

Інверсна крива з'єднує екстремуми кривих $z(T)$.

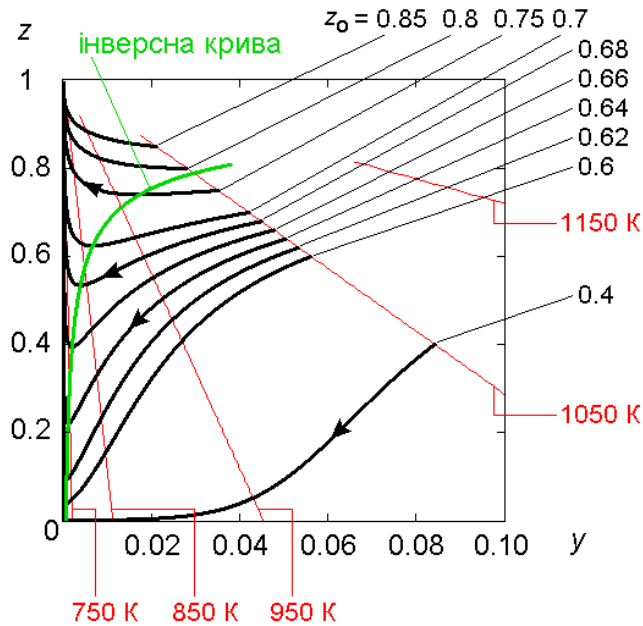


Рис. П7.2. Залежність складу твердої фази z від y – мольної долі компонента С в рідкій фазі – в ході процесу примусового охолодження.

Масштаб по y пропорційний глибині шару в епітаксильній плівці, тому графіки представляють концентраційний профіль z по глибині епітаксильної плівки від поверхні (при $y=0$) до підкладки (при y , що відповідає температурі початку кристалізації $T_0=1050\text{ K}$).

Варіанти для самостійної роботи

Варіант	1, 5, 9		2, 6, 10		3, 7, 11		4, 8, 12	
Система $A_{1-z}B_zC$	$Ga_{1-z}Al_zP$		$Ga_{1-z}Al_zAs$		$Ga_{1-z}Al_zSb$		$Hg_{1-z}Cd_zTe$	
Бінарна підсистема	GaP	AlP	GaAs	AlAs	GaSb	AlSb	HgTe	CdTe
T_A^F , К	$T_{Ga}^F = 303$						$T_{Hg}^F = 234$	
Показник заломлення \tilde{n}	3.45	3.0	3.65	3.5	3.82	3.4	3.8	2.8
	Залежність показника заломлення \tilde{n} від складу твердого розчину z можна вважати лінійною							