

Федеральное агентство по образованию

**Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет "ЛЭТИ"**

**ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМ**

Учебное пособие

Рекомендовано учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации по образованию в области радиотехники, электроники, биомедицинской техники и автоматизации в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки 200100 "Электроника и микроэлектроника" и 210600 "Нанотехнология"

**Санкт-Петербург
Издательство СПбГЭТУ "ЛЭТИ"
2009**

УДК 621.315.592
ББК 3 85-03-06 я7

Ф 16

Фазовые диаграммы состояния полупроводниковых систем: Учеб.
Ф 16 пособие / А. И. Максимов, Д. Б. Чеснокова, О. Ф. Луцкая, О. А. Александрова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2009. 112 с.

ISBN 978-5-7629-0978-5

Рассматриваются диаграммы состояния бинарных или квазибинарных полупроводниковых систем с неограниченной растворимостью компонентов и систем "полупроводник–примесь". Приведено краткое описание моделей растворов. Изложены основные представления теории устойчивости фаз, проведен анализ условий устойчивости и распада пересыщенных твердых растворов на основе полупроводников. Приведены справочные данные, необходимые для проведения расчетов. Предложены работы по компьютерному моделированию T – x -проекций диаграмм состояния.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 210100 – "Электроника и микроэлектроника" для проведения практических и лабораторных занятий по дисциплинам "Физико-химические основы технологии материалов и изделий электронной техники", "Технология материалов электронной техники", а также может быть полезно магистрантам, аспирантам и научным сотрудникам, работающим в области твердотельной электроники, микро- и наноэлектроники.

УДК 621.315.592
ББК 3 85-03-06 я7

Рецензенты: кафедра твердотельной оптоэлектроники СПбГУ ИТМО;
вед. науч. сотр., д-р физ.-мат. наук С. Ю. Давыдов (ФТИ им. А. Ф. Иоффе
РАН).

Утверждено
редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

ISBN 978-5-7629-0978-5

© СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2009

1. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В ЖИДКОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗАХ

1.1. Основные положения термодинамики растворов

Диаграммы состояния многокомпонентных систем являются теоретической базой для разработки управляемой технологии получения полупроводниковых и других материалов с заданными свойствами. Построение и анализ диаграмм состояния в сочетании с данными о строении фаз и сведениями о кинетике гетерогенных процессов позволяют найти связь между условиями синтеза, составом и свойствами получаемых материалов и структур. Предварительные термодинамические расчеты позволяют корректно выбрать методы сложных технологических процессов и оптимизировать условия их протекания.

Фазовые равновесия в многокомпонентных системах традиционно описываются либо графически с помощью диаграмм состояния, либо аналитически методами термодинамики растворов. Экспериментальное построение диаграмм состояния позволяет получить наиболее точную и полную информацию о свойствах систем, но является сложным и трудоемким физико-химическим исследованием, требующим значительных материальных затрат и времени. По мере увеличения числа компонентов изучаемых систем эти затраты многократно возрастают. Синтезом теоретического и экспериментального направлений явилось создание различных термодинамических моделей, позволяющих описывать свойства реальных систем. Однако применение таких моделей связано с проведением большого объема вычислений и наличием достаточного числа экспериментальных данных.

Широкое внедрение компьютерных технологий кардинально изменило положение в области термодинамики многокомпонентных систем. Достоинство расчета фазовых диаграмм заключается в возможности использования ограниченного объема термодинамических данных для определения составов равновесных и метастабильных фаз. При этом резко сокращаются время и затраты на исследование. В основе расчета лежат аналитические уравнения с использованием различных модельных представлений. Сравнение теоретической диаграммы состояния с экспериментально исследованной позволяет сделать вывод о реализации выбранной модели раствора в исследуемой системе.

Общая теория растворов пока не разработана, поэтому основной базой для расчета диаграмм состояния являются различные модели межатомных взаимодействий. В рамках любой модели растворов стремятся описывать свойства растворов на основе свойств образующих их компонентов.

Исторически термодинамика растворов развивалась в двух направлениях:

- 1) теория избыточных термодинамических функций, развивающаяся в работах школы Гильдебрандта;
- 2) теория активности по Льюису.

Оба направления описывают одну и ту же систему и прямо связаны между собой.

Термодинамические характеристики растворов

Введем основные термодинамические характеристики растворов. Для этого рассмотрим двухкомпонентную систему А – В. Пусть Q_A и Q_B – массы компонентов, M_A и M_B – их молярные массы.

Тогда число молей компонентов: $n_A = \frac{Q_A}{M_A}$, $n_B = \frac{Q_B}{M_B}$.

Атомные (мольные) доли компонентов:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}; x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}; x_A + x_B = 1.$$

Понятие "атомные доли" применяют для компонентов раствора, которые являются простыми веществами А и В. Если в качестве компонентов раствора выбирают химические соединения (например, AB и CD), то понятие "атомная доля" заменяется на понятие "молярная доля" и к ней применимы все приведенные далее термодинамические соотношения.

В этом случае T - x -проекция диаграммы состояния называется квазибинарным разрезом многокомпонентной диаграммы состояния и строится в координатах T - x , где по оси x откладывают молярные доли компонентов AB и CD. В настоящем издании для простоты будем использовать атомные доли.

Следует отметить, что иногда по оси абсцисс на диаграммах состояния откладывают состав в массовых процентах. Для физической химии более важны атомные или молярные доли (или проценты), так как они позволяют отразить реальное соотношение компонентов в химической формуле соединения или в составе раствора. Именно поэтому все физико-химические уравнения и формулы используют состав в атомных или молярных долях. Массо-

вые проценты имеют скорее технический смысл. Для термодинамических расчетов массовые доли следует пересчитать в атомные.

Приняты следующие обозначения: G_m , S_m , V_m , H_m – свободная энергия Гиббса, энтропия, объем и энталпия 1 моля фазы. Для одного моля фазы справедливо фундаментальное уравнение состояния

$$dG_m \leq -S_m dT + V_m dP + \sum_i \mu_i dx_i, \quad (1.1)$$

где P , T , x – интенсивные параметры состояния системы*. Знак " $=$ " определяет равновесие в системе, знак " $<$ " характеризует возможность протекания самопроизвольного процесса.

Следует отметить, что аналогичные фундаментальные уравнения можно записать для всех характеристических функций. Гиббс назвал их фундаментальными, чтобы подчеркнуть, что их знание дает исчерпывающую характеристику системы. Фундаментальные уравнения состояния выражают связь между характеристическими функциями и их собственными переменными. Эти уравнения эквивалентны друг другу, поэтому для полного описания термодинамических свойств системы сложного состава необходимо и достаточно одного фундаментального уравнения. При анализе образования растворов пользуются фундаментальным уравнением для функции Гиббса, так как процессы, связанные с изменением состава системы, чаще всего изучают при постоянных температуре и давлении.

При образовании раствора рассматривают не термодинамические свойства чистых веществ, а свойства отдельных компонентов в растворе. Чтобы оценить вклад того или иного компонента в общие свойства раствора, вводят термодинамические характеристики, называемые парциальными молярными величинами.

Парциальная молярная величина i -го компонента – это частная производная соответствующего экстенсивного свойства раствора по числу молей этого компонента при условии постоянства T , P и числа молей других компонентов раствора.

Парциальный молярный объем определяется как $\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}$;

парциальная молярная энергия Гиббса

* В данном издании для обозначения давления используется символ P , так как строчной буквой p в полупроводниковой электронике принято обозначать концентрацию дырок.

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} = \mu_i. \quad (1.2)$$

Парциальную молярную энергию Гиббса также называют химическим потенциалом компонента μ_i . Химический потенциал имеет особое значение, так как является критерием фазового равновесия в системе. Химический потенциал – это фактор интенсивности химической энергии; изменение его значения определяет направление протекания химических и фазовых процессов. В состоянии равновесия химические потенциалы каждого из веществ, входящих в систему, должны быть одинаковы во всех фазах.

В фундаментальном уравнении состояния (1.1) изменение свободной энергии Гиббса – это та энергия, которая может быть переведена в полезную работу, совершающую системой. При этом в отсутствие внешних электрических и магнитных полей данная работа определяется механической работой (слагаемое VdP характеризует механическую работу по расширению идеального газа) и работой при изменении температуры (слагаемое $S_m dT$), а слагаемое $\sum_i \mu_i dx_i$ определяет долю химической энергии, которая идет на совершение полезной работы. Это слагаемое учитывает обмен веществом между системой и окружающей средой.

Таким образом, при изобарно-изотермическом процессе вся полезная работа совершается только за счет химической реакции. Химическая реакция – это, по сути, изменение числа молей компонентов исходных и конечных веществ. Поэтому химический потенциал компонента – это мера изменения свободной энергии всей системы при добавлении в нее только этого компонента и постоянстве всех остальных параметров состояния, что наглядно отражает формула (1.2).

Знание парциальных величин позволяет определить интегральные характеристики раствора. При постоянных температуре и давлении из (1.1) следует:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B. \quad (1.3)$$

Поскольку химический потенциал является интенсивным параметром, т. е. не зависит от числа частиц, то математически он является однородной функцией нулевого порядка.

Тогда по теореме Эйлера после интегрирования получим:

$$G = \mu_A n_A + \mu_B n_B. \quad (1.4)$$

Если изменять и количество, и концентрацию раствора, то

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B. \quad (1.5)$$

Сравнивая (1.3) и (1.5), получим:

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0. \quad (1.6)$$

После деления равенства (1.6) на общее число молей $n_A + n_B$ получим аналогичное уравнение для мольных долей:

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0. \quad (1.7)$$

Уравнения (1.6), (1.7) называются уравнениями Гиббса–Дюгема. Эти уравнения имеют очень важное значение для термодинамики растворов, так как позволяют найти характеристики для одного из компонентов и интегральные характеристики раствора по известным значениям для другого компонента. Эти уравнения прямо показывают, что в растворе все термодинамические свойства системы взаимно связаны друг с другом.

Введем относительные парциальные молярные величины для компонентов как разность между парциальной молярной величиной для компонента в растворе и соответствующей функцией чистого компонента:

$$G_i^M = \bar{G}_i - G_i^0; V_i^M = \bar{V}_i - V_i^0; H_i^M = \bar{H}_i - H_i^0.$$

Аналогично можно ввести относительные интегральные молярные величины. Относительная интегральная молярная свободная энергия Гиббса G^M – это разность между свободной энергией Гиббса 1 моля раствора G_m и свободной энергией 1 моля механической смеси компонентов:

$$G^M = G_m - (x_A G_A^0 + x_B G_B^0), \quad (1.8)$$

где G_A^0 и G_B^0 – свободные энергии 1 моля чистых компонентов А и В.

Иначе величина G^M называется свободной энергией смешения. Таким образом, свободная энергия смешения показывает, насколько изменяется свободная энергия системы при образовании 1 моля раствора из x_A и x_B молей чистых компонентов при условии $x_A + x_B = 1$.

Аналогично (1.8) можно записать выражения для относительной интегральной молярной энталпии H^M , относительного интегрального молярного объема V^M и относительной интегральной молярной энтропии S^M :

$$H^M = H_m - (x_A H_A^0 + x_B H_B^0);$$

$$V^M = V_m - (x_A V_A^0 + x_B V_B^0);$$

$$S^M = S_m - (x_A S_A^0 + x_B S_B^0).$$

Повторим, что V^M показывает, насколько изменяется объем всей системы при образовании 1 моля раствора из x_A и x_B молей чистых компонентов при условии $x_A + x_B = 1$.

Модель идеального раствора. Конфигурационная энтропия

За нуль шкалы отсчета энергии раствора обычно выбирают идеальный раствор, для которого $H^M = 0$, $V^M = 0$, т. е. при образовании идеальных растворов не происходит выделения или поглощения тепла и не изменяется объем системы.

Идеальный раствор образуется только за счет изменения энтропии системы. Как известно, энтропия системы состоит из двух составляющих частей: конфигурационной, связанной с взаимным расположением частиц в системе и не зависящей от температуры, и колебательной, определяемой тепловым движением частиц и прямо зависящей от температуры.

В условиях постоянства температуры при образовании раствора колебательная составляющая энтропии изменяется значительно меньше, чем конфигурационная, поэтому можно принять, что энтропия раствора полностью определяется конфигурационной составляющей.

Конфигурационная энтропия рассчитывается статистически по формуле Больцмана. Больцман впервые показал связь между энтропией системы, находящейся в данном состоянии, и вероятностью реализации данного состояния (термодинамической вероятностью W). Он предположил, что энергия системы не зависит от характера распределения частиц и соответствует числу способов размещения атомов А и В при их статистически равномерном распределении в решетке. Пусть в одном моле раствора N_A и N_B – число атомов компонентов А и В, тогда максимальная вероятность W того или иного распределения атомов А и В в соответствии с теорией сочетаний равна:

$$W = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!},$$

а конфигурационная энтропия

$$S_{\text{конф}} = k \ln W = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = k [\ln(N_A + N_B)! - \ln N_A! - \ln N_B!] =$$

$$\begin{aligned}
&= k[(N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - N_A - N_B - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B] = \\
&= -k(N_A + N_B) \left(\frac{N_A}{N_A + N_B} \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + \frac{N_B}{N_A + N_B} \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right) = \\
&= kN_0(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \quad (1.9)
\end{aligned}$$

где N_0 – число Авогадро, R – универсальная газовая постоянная.

В случае многокомпонентных систем для раствора, состоящего из i -компонентов, уравнение (1.9) записывается в виде

$$S_{\text{конф}} = -R \sum_i x_i \ln x_i.$$

Для раствора, состоящего из двух компонентов А и В, $x_A + x_B = 1$, тогда

$$S_{\text{конф}} = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)],$$

т. е. получим симметричную кривую относительно $x = 0,5$:

$$S_{\text{конф}}(x = 0,5) = -R \ln \frac{1}{2} = R \ln 2.$$

Анализ уравнений для конфигурационной энтропии показывает, что наклон кривой в функции от состава $S = f(x)$ очень крутой на краях диаграммы,

$\left| \frac{\partial S_{\text{конф}}}{\partial x} \right|_{\substack{x \rightarrow 0 \\ x \rightarrow 1}} \rightarrow \infty$, т. е. в случае бесконечно разбавленных растворов

($x \rightarrow 0, x \rightarrow 1$) кривая $S = f(x)$ касается оси ординат. При малых концентрациях одного из компонентов наблюдается резкое уменьшение изобарно-изотермического потенциала раствора ($|\Delta H| < |T\Delta S|$, поэтому величина $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ при $x \rightarrow 0$ и $x \rightarrow 1$), свидетельствующее о том, что в этом случае процесс всегда должен идти в сторону растворения незначительного количества второго компонента.

Итак, растворение малого количества примеси в чистом веществе термодинамически выгодно, а процесс очистки, наоборот, затруднен. Отсюда вытекает известный тезис: "природа боится чистоты". Чтобы обойти термодинамический запрет на процедуру очистки вещества от следов примеси, в материаловедении используют специальные технологические приемы, основанные на различной растворимости примеси в существующих фазах, например твердой и жидкой, жидкой и газообразной, и перегоняют примесь в существующую фазу. Делается это в соответствии с диаграммами состояния через введение понятия "коэффициент распределения". Это понятие будет введено в следующих разделах настоящего пособия.

Термодинамические модели реальных растворов

Все реальные растворы принято сравнивать с идеальными, поэтому вводят избыточные термодинамические функции как разность между термодинамическими функциями смешения реальных и идеальных растворов. Избыточные функции отражают тип межатомных взаимодействий в растворе в рамках принятой модели.

Например, избыточная интегральная молярная свободная энергия Гиббса определяется и обозначается следующим образом:

$$G^E = G_{\text{реал}}^M - G_{\text{ид}}^M. \quad (1.10)$$

Индекс " M " обозначает смесь (*mix*), индекс " E " – избыток (*excess*). Аналогично определяются S^E , H^E , V^E .

Таким образом, в термодинамике растворов отклонение от идеальности рассматривается через введение избыточных термодинамических функций с помощью соотношений, подобных (1.10) (Гильдебрандт).

Льюис показал, что все соотношения для идеальных систем могут быть сохранены и для реальных систем, если в термодинамические уравнения для идеальных растворов вместо концентрации ввести понятие активности компонента в растворе (естественно, пропорциональное значению концентрации). Так возникла теория активности по Льюису. Рассмотрим некоторые аспекты этой теории подробнее.

Как известно, для чистых газообразных компонентов химический потенциал

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i, \quad (1.11)$$

где μ_i^0 – химический потенциал для газа в стандартном состоянии, т. е. при $P_i^0 = 1$ атм (10^5 Па).

Для конденсированных (твердых или жидких) фаз уравнение (1.11) преобразуется к виду

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i, \quad (1.12)$$

где μ_i^0 – химический потенциал для компонента с $x = 1$ ат. дол., т. е. для чистого компонента. Таким образом, за стандартное состояние конденсированной фазы принимается состояние чистого компонента.

По аналогии для *неидеального раствора* химический потенциал i -го компонента можно представить в виде

$$\mu_{i \text{ неид}} = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (1.13)$$

где a_i – активность i -го компонента в растворе.

Активность a_i связана с мольной долей компонента через коэффициент активности γ_i следующим соотношением:

$$a_i = \gamma_i x_i. \quad (1.14)$$

Тогда химический потенциал компонента в *неидеальном* растворе можно записать как

$$\mu_{i \text{ неид}} = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i. \quad (1.15)$$

Учитывая (1.10) и (1.12), получаем, что слагаемое $RT \ln \gamma_i$ является мерой отклонения раствора от *идеального* и соответствует избыточному потенциалу i -го компонента в растворе:

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (1.16)$$

Для идеального раствора $\gamma_i = 1$ и $a_i = x_i$.

При $\gamma_i > 1$ наблюдается положительное отклонение раствора от идеальности, при $\gamma_i < 1$ – отрицательное.

Итак, для идеального раствора компонентов А и В имеем:

$$H^M = 0; V^M = 0; S^M = S_{\text{конф}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B);$$

$$G^M = H^M - TS^M = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B);$$

$$H^E = 0, S^E = 0, \gamma_i = 1; \mu^E = 0; \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i.$$

Модель регулярного раствора

К простейшему классу неидеальных растворов относится введенный Гильдебрандтом регулярный раствор, свойства которого меняются с составом регулярным образом.

Идеальным раствором может быть лишь тогда, когда силы взаимодействия между однородными и разнородными атомами одинаковы. Это условие может выполняться лишь приближенно. Однако во многих случаях силы взаимодействия однородных и разнородных частиц отличаются мало. Тогда в результате теплового движения устанавливается статистически равновесное распределение частиц. Это значит, что растворы не имеют тенденции к образованию группировок однотипных атомов (например, А – А или В – В). Рас-

творы, характеризующиеся отсутствием таких образований, называются регулярными.

Нерегулярные растворы характеризуются особенно сильным отклонением от идеальности. При их образовании значительно изменяется объем системы, для них характерны высокие значения теплоты смешения.

В основу модели регулярного раствора положены следующие принципы:

1. Атомы A и B имеют одинаковые размеры и могут взаимозамещаться.

2. Изменение объема поэтому равно нулю: $V^M = 0$.

3. Координационное число не зависит от состава раствора.

4. Энергия раствора не зависит от характера распределения частиц, т. е.

частицы распределены хаотически. Поэтому $S^M = S_{\text{конф}}$, а $S^E = 0$.

5. Энталпия смешения характеризуется как линейная функция числа различных пар связи. Для 1 моля раствора можно записать:

$$H^M = x_A x_B W = (1-x)xW, \quad (1.17)$$

где W – параметр межатомного взаимодействия. При этом считается, что параметр взаимодействия не зависит от состава раствора и температуры.

Поясним физический смысл параметра взаимодействия. Процесс образования раствора из чистых компонентов A и B рассматривается как превращение одноименных пар атомов A – A и B – B в смешанные пары A – B:



Эта реакция парного взаимодействия лежит в основе квазихимического приближения, которое учитывает лишь химический вклад в энергию образования раствора. В этом случае параметр взаимодействия для 1 моля раствора может быть записан как

$$W = zN_0 \left[H_{A-B} - \frac{1}{2}(H_{A-A} + H_{B-B}) \right], \quad (1.18)$$

где z – координационное число, N_0 – число Авогадро, H_{A-A} , H_{B-B} , H_{A-B} – энергии взаимодействия одноименных и разноименных атомов. Необходимо заметить, что в случае идеального раствора $H_{A-A} = H_{B-B} = H_{A-B}$, а в случае регулярного и бесконечно разбавленного $H_{A-A} \neq H_{B-B} \neq H_{A-B}$.

В данной модели рассматривается взаимодействие лишь между ближайшими соседями, а координационное число не зависит от состава раствора. Соотношение (1.18) показывает, что положительный параметр взаимодействия ($W > 0$) соответствует взаимному отталкиванию атомов A и B в растворе.

ре (т. е. образование раствора энергетически невыгодно), а отрицательный – взаимному притяжению атомов А и В в растворе (т. е. образование раствора энергетически выгодно).

Установим связь между параметром взаимодействия и коэффициентами активности компонентов для модели регулярного раствора. Для этого рассмотрим систему одного моля раствора, состоящую из N_A атомов А и N_B атомов В. Тогда $N_A + N_B = N_0$, $\frac{N_A}{N_A + N_B}$ – атомная доля компонента А и

$\frac{N_B}{N_A + N_B}$ – атомная доля компонента В. При этом из (1.17) следует:

$$H^M = x_A x_B W = \frac{N_A}{N_A + N_B} \frac{N_B}{N_A + N_B} W.$$

Термодинамическая характеристика	Формулы для характеристики	
	Идеальный раствор	Регулярный раствор
H^M	0	$x_A x_B W$
S^M	$-R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$	$-R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
$G^M = G_m - (x_A G_A^0 + x_B G_B^0)$	$RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$	$x_A x_B W + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
$H^E = H_{\text{реал}}^M - H_{\text{ид}}^M$	0	$x_A x_B W$
$S^E = S_{\text{реал}}^M - S_{\text{ид}}^M$	0	0
$G^E = G_{\text{реал}}^M - G_{\text{ид}}^M$	0	$x_A x_B W$
a_A	x_A	$x_A \exp \frac{W(1-x_A)^2}{RT}$
a_B	x_B	$x_B \exp \frac{W(1-x_B)^2}{RT}$
γ_A	1	$\exp \frac{W(1-x_A)^2}{RT}$
γ_B	1	$\exp \frac{W(1-x_B)^2}{RT}$

Поскольку парциальная молярная избыточная энталпия \overline{H}_i^E может быть определена как $\overline{H}_i^E = N_0 \frac{\partial H^M}{\partial N_i} = RT \ln \gamma_i$, то для парциальной молярной избыточной энталпии компонента А \overline{H}_A^E можно записать

$$\bar{H}_A^E = N_0 \frac{\partial H^M}{\partial N_A} = \frac{WN_B}{N_A + N_B} - \frac{WN_A N_B}{(N_A + N_B)^2} = W \frac{N_A N_B + N_B^2 - N_A N_B}{(N_A + N_B)^2} = Wx_B^2.$$

Связь между коэффициентами активности и параметром взаимодействия в модели регулярного раствора для двухкомпонентной системы определяется выражениями:

$$\begin{aligned}\bar{H}_A^E &= RT \ln \gamma_A = Wx_B^2 = W(1 - x_A)^2; \\ \bar{H}_B^E &= RT \ln \gamma_B = Wx_A^2 = W(1 - x_B)^2.\end{aligned}\quad (1.19)$$

Итак, в модели регулярного раствора учитывается только различие в энергии химического взаимодействия разноименных и одноименных атомов, являющихся соседями.

Термодинамические характеристики для моделей идеального и регулярного растворов обобщены в виде таблицы.

Развитие модели регулярных растворов

На практике кроме указанных моделей для полупроводниковых систем используют модель бесконечно разбавленного раствора. Пусть компонент А – растворитель, а компонент В – примесь. Тогда $x_A \approx 1$, $x_B \ll 1$, $\gamma_A = 1$. Следовательно,

$$\begin{aligned}H^M &= W = \text{const}; \quad S^M = -Rx_B \ln x_B; \\ G^M &= W + RTx_B \ln x_B; \quad H^E = G^E = W; \\ a_A &= x_A; \quad a_B = x_B \frac{W}{RT}.\end{aligned}$$

Модели реальных растворов удобно сопоставить с помощью следующих соотношений: из (1.15) и (1.16) следует

$$\begin{aligned}\mu_{i \text{ реал}} &= \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \mu_{i \text{ ид}} + RT \ln \gamma_i; \\ \mu_i^E &= \mu_{i \text{ реал}} - \mu_{i \text{ ид}} = RT \ln \gamma_i.\end{aligned}$$

$$\text{Для 1 моля раствора } \mu_i^E = \bar{G}_i^E = \bar{H}_i^E - T \bar{S}_i^E;$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{H}_i^E}{RT} - \frac{\bar{S}_i^E}{R}. \quad (1.20)$$

Далее рассматриваются различные модели растворов путем последовательного учета факторов \bar{H}_i^E и \bar{S}_i^E в уравнении (1.20).

1. Идеальный раствор:

$$\bar{H}_i^E = 0; \bar{S}_i^E = 0; \ln \gamma_i = 0; \gamma_i = 1.$$

Пример: жидкие растворы бензол – толуол, метиловый – этиловый спирты.

2. Атермальный раствор:

$$\bar{H}_i^E = 0; \bar{S}_i^E \neq 0; \ln \gamma_i = -\frac{\bar{S}_i^E}{R} < 0; \gamma_i < 1.$$

Пример: смешивание неполярных жидкостей с сильно различающимися по размеру молекулами, что приводит к неидеальности раствора. Это растворы высокомолекулярных веществ в обычных растворителях.

3. Регулярный раствор:

$$\bar{H}_i^E \neq 0; \bar{S}_i^E = 0; \ln \gamma_i = \frac{\bar{H}_i^E}{RT}.$$

В модели регулярного раствора *параметр взаимодействия не зависит ни от температуры, ни от состава*. Аналогично молярная энталпия смешения, избыточная энталпия и избыточная энергия Гиббса не зависят от температуры. Очевидно, что соответствующие парциальные молярные величины также не зависят от температуры.

4. Квазирегулярный раствор.

Модель квазирегулярного раствора вводит зависимость параметра взаимодействия от температуры: $W = a - bT$, а также зависимость избыточной энтропии и энталпии от состава:

$$S^E = bx_A x_B, H^E = Wx_A x_B.$$

Тогда для избыточной энергии Гиббса имеем:

$$G^E = H^E - TS^E = ax_A x_B - bTx_A x_B = x_A x_B(a - bT).$$

Так как параметр взаимодействия W не зависит от концентрации, то при дифференцировании по молярной доле получается результат, аналогичный модели регулярного раствора:

$$RT \ln \gamma_A = Wx_B^2 = (a - bT)x_B^2;$$

$$RT \ln \gamma_B = Wx_A^2 = (a - bT)x_A^2.$$

5. Субрегулярный раствор.

В модели субрегулярного раствора параметр взаимодействия линейно зависит от состава, но не зависит от температуры, а избыточная энтропия

смешения равна нулю:

$$H^E = Wx_A x_B; S^E = 0; W = W_A x_A + W_B x_B,$$

где W_A, W_B – энергетические параметры модели, введенные формально. Тогда

$$G^E \approx H^E = (W_A x_A + W_B x_B) x_A x_B = W_A (1 - x_B)^2 x_B + W_B (1 - x_B) x_B^2;$$

$$RT \ln \gamma_A = x_B^2 [(2W_A - W_B) + 2x_B (W_B - W_A)];$$

$$RT \ln \gamma_B = x_A^2 [(2W_B - W_A) + 2x_A (W_A - W_B)].$$

В рамках этой модели кривые термодинамических функций в зависимости от состава несимметричны относительно $x = 0,5$ ат. дол.

1.2. Термодинамическое обоснование двух предельных типов диаграмм состояния в рамках модели регулярных растворов

1.2.1. Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах

На рис. 1.1 приведена диаграмма состояния с непрерывной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах, а также представлены качественные зависимости энергетических составляющих свободной энергии смешения от состава двухкомпонентной системы для твердого раствора при температуре T_1 .

В рамках модели регулярного раствора энталпия смешения $H^M = Wx_A x_B = x(1 - x)W$.

Если $W < 0$, то тепло выделяется при образовании раствора, т. е. наблюдается экзотермический эффект смешения. При этом

$$H^M < 0, \gamma < 1; S^M = S_{\text{конф}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B);$$

$$G^M = H^M - TS^M;$$

$$S^M > 0; -TS^M < 0.$$

Естественно, что данные (рис. 1.1, а) дают информацию о наличии непрерывного раствора только для изотермы $T_1 = \text{const}$ на рис. 1.1, б. Чтобы построить T - x -диаграмму при $P = \text{const}$ в широком диапазоне температур, необходимо исследовать кривые (рис. 1.1, а) для этого температурного диапазона с заданным шагом ΔT , используя компьютер. Следует особо отметить, что энтропия смешения S^M и абсолютная температура T всегда положительны, т. е. слагаемое $-TS^M$ всегда отрицательное. Напомним, что согласно второму за-

кону термодинамики более устойчива та система, для которой свободная энергия меньше. Тогда в уравнении $G^M = H^M - TS^M$ идет конкуренция двух слагаемых, из которых одно всегда отрицательное. Следовательно, знак $G^M = H^M - TS^M$ будет зависеть от знака и значения энталпии смешения.

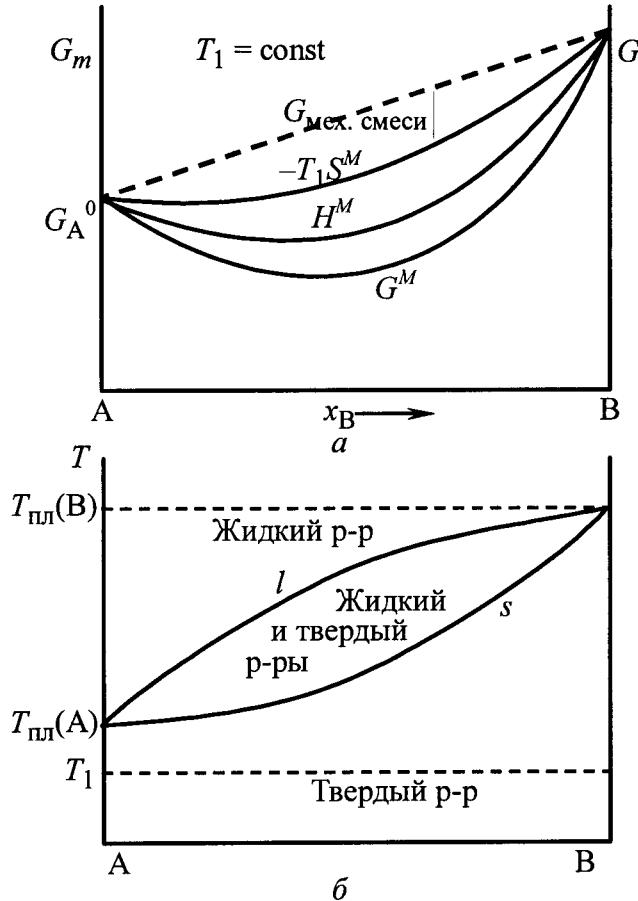


Рис. 1.1: *a* – концентрационные зависимости энергии Гиббса для механической смеси $G_{\text{мех. смеси}}$, энергии смешения G^M , энталпии смешения H^M и энтропийного фактора $-TS^M$ при $T_1 = \text{const}$; *б* – T - x -проекция фазовой диаграммы состояния системы А – В с непрерывным раствором компонентов в твердой и жидкой фазах

Так как при $T_1 = \text{const}$ энталпия смешения H^M отрицательна и свободная энергия смешения раствора G^M при всех значениях x_B меньше свободной энергии механической смеси компонентов А и В, то в системе устойчив твердый раствор. Таким образом, при $W < 0, \gamma < 1, H^M < 0$ образование связи А – В энергетически выгодно (атомы А и В притягиваются), что обеспечивает образование твердого раствора.

Следует заметить, что при $H^M > 0$, но при условии $|H^M| < |TS^M|$ в уравнении $G^M = H^M - TS^M$ преобладает по значению энтропийный член, и свободная энергия раствора оказывается меньше свободной энергии механической смеси. В этом случае также реализуется диаграмма состояния с непрерывной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах.

Таким образом, в двухкомпонентной системе А – В при отрицательных значениях параметра взаимодействия и при небольших положительных значениях наиболее вероятна диаграмма состояния с непрерывной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах. Однако всегда следует помнить, что конечный результат определяется вторым законом термодинамики, т. е. минимумом свободной энергии системы, который определяется соотношением между энталпией и энтропией смешения.

1.2.2. Диаграмма состояния с эвтектикой

Диаграмма состояния с эвтектикой реализуется тогда, когда атомы А и В в твердых фазах отталкиваются и образуется двухфазная механическая смесь компонентов А и В или их твердых растворов. Этот случай отвечает большому положительному значению параметра взаимодействия: $W \gg 0$; $H^M \gg 0$;

$$|H^M| > |TS^M|; \gamma > 1.$$

Так как $H^M > 0$, то тепло при образовании раствора поглощается (эндотермический эффект смешения компонентов). При $T_1 = \text{const}$ для всех значений x_B (рис. 1.2) свободная энергия смешения раствора больше свободной энергии механической смеси компонентов, и согласно второму закону термодинамики в системе устойчива механическая смесь двух фаз А и В (атомы А и В отталкиваются).

Следует особо отметить, что представленный вид эвтектической диаграммы состояния без областей твердых растворов реализуется лишь при линейном масштабе по оси X , когда нельзя представить очень малые изменения состава (например, меньше 10^{-2} ат. дол.).

Если этот масштаб по оси X увеличить (например, сделать его логарифмическим или частично крупномасштабным), то на диаграмме состояния неизменно появятся области твердых растворов. Это связано со значительно более крутым ходом кривой энтропийного слагаемого $(-TS^M)$ в функции от

состава на краях диаграммы (т. е. при $x_B \rightarrow 0$ и $x_B \rightarrow 1$), чем ход кривой энталпии смешения.

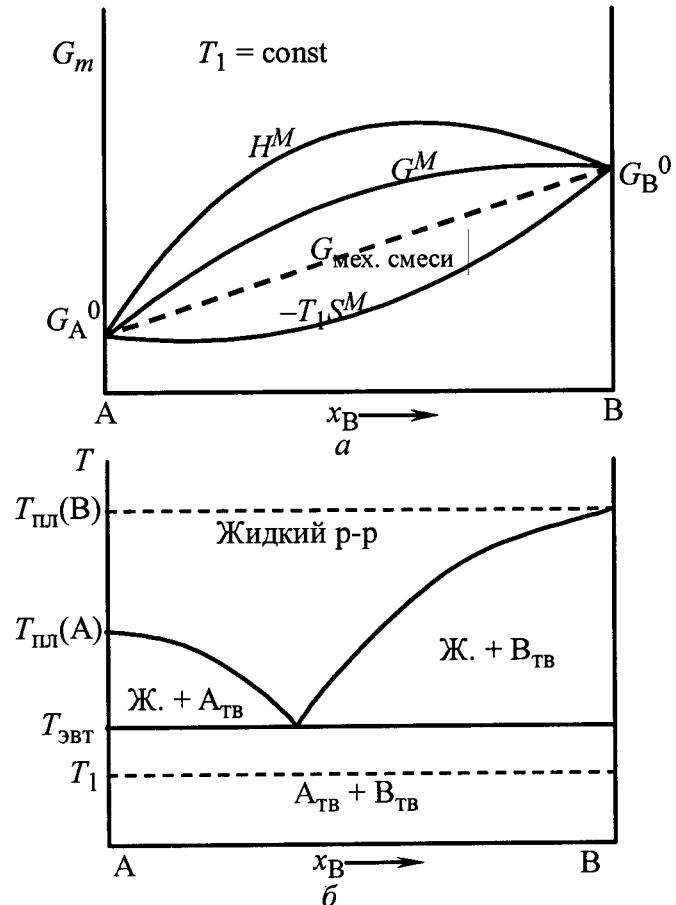


Рис. 1.2: *a* – концентрационные зависимости энергии Гиббса для механической смеси $G_{\text{мех. смеси}}$, энергии смешения G^M , энталпии смешения H^M и энтропийного фактора $(-TS^M)$ при $T_1 = \text{const}$; *б* – T - x -проекция диаграммы состояния системы А – В эвтектического типа

Растворение очень малых концентраций примеси часто идет с незначительным тепловым эффектом, но с резким ростом энтропии смешения.

1.3. Зависимость коэффициента активности от концентрации

Зависимость активности и коэффициента активности от концентрации имеет решающее значение для термодинамики растворов. По сути реальный раствор отличается от идеального именно коэффициентом активности $\gamma \neq 1$. Знание a и $\gamma = f(x)$ позволяет рассчитать все термодинамические характеристики раствора, поэтому исследования в области термодинамики растворов обычно направлены именно на анализ этих зависимостей.

Для идеального раствора $a_i = \gamma_i x_i$, $\gamma_i = 1$ и зависимость $a = f(x)$ линейна. Для реальных растворов анализ этих зависимостей делается на основе уравнения Гиббса–Дюгема (1.6), (1.7). Выведем частную форму этого уравнения. При постоянных температуре и давлении из выражения (1.4) свободная энергия системы определяется уравнением $G = \sum_i \mu_i n_i$.

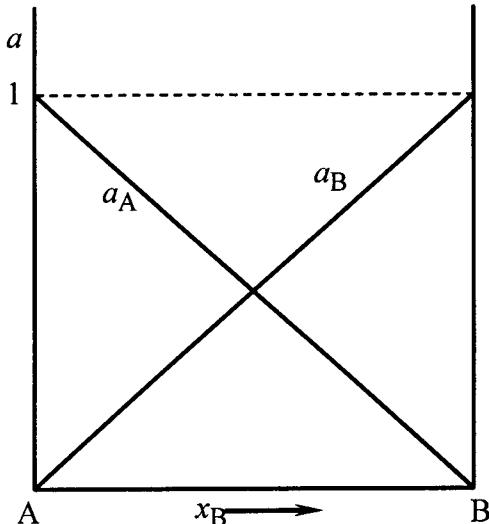


Рис. 1.3. Зависимость активности от концентрации для идеального раствора A – B

Используя теорему о смешанных производных, можно записать:

$$\frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)}{\partial n_j} = \frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)}{\partial n_i}, \text{ или } \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}. \text{ По теореме Эйлера } \sum_i n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = 0 \text{ при } P, T = \text{const}, \text{ или } x_A \frac{\partial \mu_A}{\partial x_B} + x_B \frac{\partial \mu_B}{\partial x_B} = 0.$$

С учетом выражения (1.15)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \mu_{i \text{ ид}} + RT \ln \gamma_i$$

получим

$$x_A \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x_B} \right)_{P,T} + x_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} \right)_{P,T} = 0. \quad (1.21)$$

Это выражение представляет собой частную форму уравнения Гиббса–Дюгема.

Ранее была выведена более общая форма уравнения Гиббса–Дюгема (1.7) при постоянных температуре и давлении $\sum_i x_i d\mu_i = 0$.

Из этой общей формы также можно вывести частную форму уравнения. Уравнение Гиббса–Дюгема прямо показывает, что в растворе химические потенциалы компонентов не являются независимыми, а взаимно связаны друг с

другом, т. е. $d\mu_i = \frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} dx_i + \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} dx_j = 0$, но $\sum_i x_i = 1$, поэтому $\sum_i x_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} = 0$

при $P, T = \text{const}$, или

$$x_A \frac{\partial \mu_A}{\partial x_B} + x_B \frac{\partial \mu_B}{\partial x_B} = 0. \quad (1.22)$$

Частная форма уравнения Гиббса–Дюгема (1.21) описывает взаимосвязь между коэффициентами активности в двухкомпонентной системе при постоянных температуре и давлении. Так как в этом уравнении атомные доли компонентов x_A и x_B положительны, то наклоны кривых $\ln \gamma_A = f(x)$ и $\ln \gamma_B = f(x)$ должны быть противоположны.

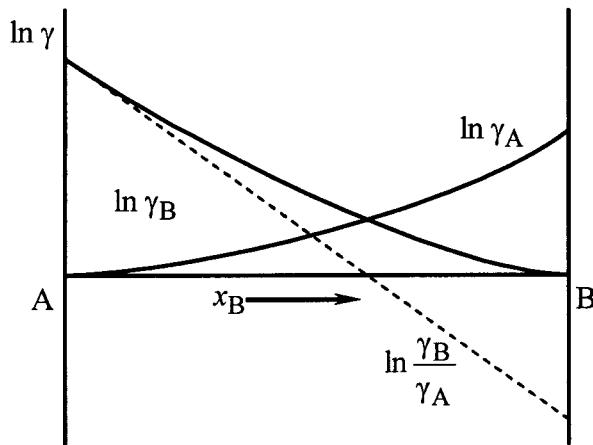


Рис. 1.4. Зависимость коэффициентов активности компонентов А и В от концентрации при положительном отклонении от модели идеального раствора

Рассмотрим 2 различных случая.

a) На рис. 1.4 представлены зависимости коэффициентов активности компонентов А и В от концентрации для случая $\gamma > 1$.

Если $H^M > 0$, $W > 0$, то наблюдается положительное отклонение от идеальности, атомы А и В отталкиваются – в этом случае чаще реализуется диаграмма состояния с эвтектикой при $|H^M| > |TS^M|$.

Для случая $|H^M| < |TS^M|$ реализуется диаграмма с непрерывной растворимостью компонентов.

Для чистого компонента А: $x_B = 0$, $\gamma_A = 1$, $\ln \gamma_A = 0$.

Для чистого компонента В: $x_B = 1$, $\gamma_B = 1$, $\ln \gamma_B = 0$.

При P и $T = \text{const}$ $\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} < 0$ и $\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x_B} > 0$, $\gamma > 1$.

Если В – примесь, то при малых концентрациях В $x_B \rightarrow 0$ и $\lim_{x_B \rightarrow 0} \frac{\gamma_B}{\gamma_A} > 1$.

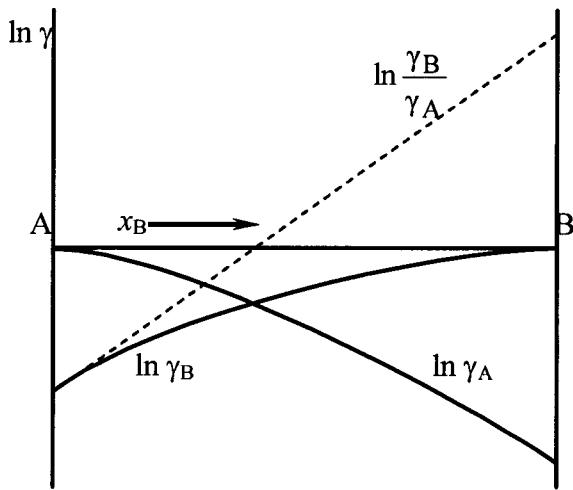


Рис. 1.5. Зависимость коэффициентов активности компонентов А и В от концентрации при отрицательном отклонении от модели идеального раствора

б) На рис. 1.5 представлены зависимости коэффициентов активности компонентов А и В от концентрации раствора для случая отрицательного отклонения от идеальности, т. е. $\gamma < 1$, $H^M < 0$, $W < 0$. При отрицательном отклонении от идеальности атомы А и В притягиваются, т. е. преобладает взаимодействие разноименных атомов А и В. В этом случае реализуется диаграмма состояния с непрерывной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах:

при P и $T = \text{const}$ $\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} > 0$ и $\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x_B} < 0$, а при $x_B \rightarrow 0$ и $\lim \frac{\gamma_B}{\gamma_A} < 1$.

1.4. Температурная зависимость коэффициента активности при постоянном давлении и составе раствора

Проанализируем уравнение (1.20) для различных моделей растворов:

$$\mu_i^E = \mu_{i\text{реал}} - \mu_{i\text{ид}} = RT \ln \gamma_i; \quad \ln \gamma_i = \frac{\mu_i^E}{RT};$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{P,x} = \frac{\mu_i^E}{R} + \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \ln \mu_i}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{P,x}. \quad (1.23)$$

Для регулярных и субрегулярных растворов $\mu_i^E = \text{const}$, поэтому в координатах $\ln \gamma_i = f\left(\frac{1}{T}\right)$ из выражения (1.23) имеем прямую линию (рис. 1.6).

При снижении температуры значение коэффициента активности всегда удаляется от единицы. Для квазирегулярных растворов эта зависимость остается в силе, только имеет более сложный характер, обусловленный влиянием температуры на значение избыточного химического потенциала.

Математическое описание фазовых равновесий в двухкомпонентных системах

Рассмотрим T - x -проекцию диаграммы состояния с непрерывной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах при $P = \text{const}$ (рис. 1.7).

Из фундаментального уравнения состояния (1.1) следует, что условия фазового равновесия твердой и жидкой фаз при постоянных температуре и давлении – это равенство химических потенциалов каждого из компонентов в двух сосуществующих фазах при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$:

$$\mu_A^s = \mu_A^l \text{ и } \mu_B^l = \mu_B^s. \quad (1.24)$$

Для идеального раствора $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$.

Для реальных растворов (1.15): $\mu_{i\text{нейд}} = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$.

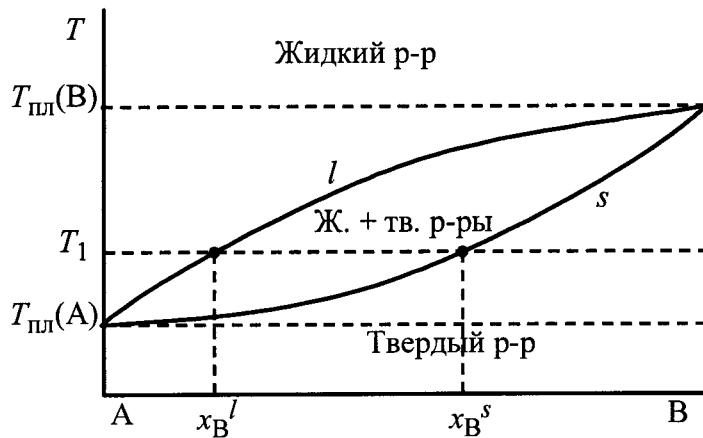


Рис. 1.6. Температурная зависимость коэффициента активности при независимой от температуры энталпии смешения

Рис. 1.7. T - x -проекция диаграммы состояния системы А – В с непрерывной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах

Химические потенциалы компонентов в неидеальных растворах двухкомпонентной системы А – В в соответствии с (1.13) определяются выражениями:

$$\mu_A^{(l)} = \mu_A^{0(l)} + RT \ln a_A^{(l)}; \quad \mu_A^{(s)} = \mu_A^{0(s)} + RT \ln a_A^{(s)},$$

$$\mu_B^{(l)} = \mu_B^{0(l)} + RT \ln a_B^{(l)}; \quad \mu_B^{(s)} = \mu_B^{0(s)} + RT \ln a_B^{(s)},$$

где $\mu_i^{0(l)}$ и $\mu_i^{0(s)}$ – химические потенциалы чистых компонентов в жидкой и твердой фазах соответственно. Химический потенциал чистого компонента μ_i^0 равен мольной свободной энергии чистого компонента, т. е. $\mu_i^0 = G_{m,i}^0$.

Учитывая условия фазового равновесия (1.24), получаем

$$\ln \frac{a_A^{(s)}}{a_A^{(l)}} = \frac{\mu_A^{0(l)} - \mu_A^{0(s)}}{RT} = \frac{\Delta\mu_A}{RT} = \frac{\Delta G_{\text{плA}}}{RT},$$

$$\ln \frac{a_B^{(s)}}{a_B^{(l)}} = \frac{\mu_B^{0(l)} - \mu_B^{0(s)}}{RT} = \frac{\Delta\mu_B}{RT} = \frac{\Delta G_{\text{плB}}}{RT},$$

где $\Delta\mu_A = \Delta G_{\text{плA}}$ и $\Delta\mu_B = \Delta G_{\text{плB}}$ при температуре T .

Изменение свободной энергии Гиббса в результате плавления компонента при температуре, отличной от температуры плавления, равно:

$$\Delta G_{\text{пл}} = \Delta H_T - T\Delta S_T = \Delta H_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^T \Delta C_p dT - T(\Delta S_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT).$$

Используя приближение Улиха $\Delta C_p = 0$, получаем:

$$\Delta G_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - T\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - \frac{T\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}.$$

Обобщенные уравнения, характеризующие равновесия в двухкомпонентной системе:

$$\ln \frac{a_A^s}{a_A^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл(A)}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл(A)}}} \right),$$

$$\ln \frac{a_B^s}{a_B^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл(B)}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл(B)}}} \right).$$

Учитывая связь между активностью и мольной долей (1.14), получаем систему уравнений, описывающую взаимосвязь между составами существующих жидких (x^l) и твердых (x^s) реальных растворов и температурой:

$$\ln k_A^0 = \ln \frac{x_A^s}{x_A^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл}(A)}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}(A)}} \right) + \ln \frac{\gamma_A^l}{\gamma_A^s}, \quad (1.25)$$

$$\ln k_B^0 = \ln \frac{x_B^s}{x_B^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл}(B)}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}(B)}} \right) + \ln \frac{\gamma_B^l}{\gamma_B^s},$$

где $k_i^0 = \frac{x_i^s}{x_i^l}$ – равновесный коэффициент распределения i -го компонента между твердым и жидким растворами. Равновесный коэффициент распределения k_i^0 характеризует отношение концентраций компонента в твердой и жидкой фазах в условиях термодинамического равновесия. Он играет очень важную роль в процессах очистки и легирования полупроводниковых и диэлектрических материалов.

Для идеальных растворов ($\gamma_i = 1$) система уравнений (1.25) преобразуется к виду:

$$\ln k_A^0 = \ln \frac{x_A^s}{x_A^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл}(A)}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}(A)}} \right), \quad (1.26)$$

$$\ln k_B^0 = \ln \frac{x_B^s}{x_B^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл}(B)}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}(B)}} \right).$$

Учитывая, что $x_A^s + x_B^s = 1$, $x_A^l + x_B^l = 1$, получаем уравнения для линий ликвидуса и солидуса соответственно:

$$\begin{aligned} x_A^s + x_B^s &= x_A^l \exp \left[\frac{\Delta H_{\text{пл}(A)}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}(A)}} \right) \right] + x_B^l \exp \left[\frac{\Delta H_{\text{пл}(B)}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}(B)}} \right) \right] = 1, \\ x_A^l + x_B^l &= x_A^s \exp \left[- \frac{\Delta H_{\text{пл}(A)}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}(A)}} \right) \right] + \\ &\quad + x_B^s \exp \left[- \frac{\Delta H_{\text{пл}(B)}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}(B)}} \right) \right] = 1. \end{aligned} \quad (1.27)$$

Уравнения (1.26) и (1.27) позволяют рассчитать и построить T - x -проекцию диаграммы состояния системы А – В в рамках модели *идеальных растворов* на основании известных термодинамических данных для исходных компонентов А и В.

Для модели *регулярных растворов* уравнения (1.25) с учетом (1.19) преобразуются к виду:

$$\ln \frac{x_A^s}{x_A^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл}(A)}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}(A)}} \right) + \frac{W^l (1-x_A^l)^2}{RT} - \frac{W^s (1-x_A^s)^2}{RT}, \quad (1.28)$$

$$\ln \frac{x_B^s}{x_B^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл}(B)}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}(B)}} \right) + \frac{W^l (1-x_B^l)^2}{RT} - \frac{W^s (1-x_B^s)^2}{RT}.$$

Группируя (1.28) для модели регулярных растворов и принимая во внимание, что $x_A^s + x_A^l = 1$ и $x_B^s + x_B^l = 1$, запишем систему уравнений, описывающих линии солидуса и ликвидуса, относительно температуры:

$$T = \frac{\Delta H_{\text{пл}}(B) + W^l (1-x_B^l)^2 - W^s (1-x_B^s)^2}{\Delta S_{\text{пл}}(B) + R \ln x_B^s / x_B^l}, \quad (1.29)$$

$$T = \frac{\Delta H_{\text{пл}}(A) + W^l (x_B^l)^2 - W^s (x_B^s)^2}{\Delta S_{\text{пл}}(A) + R \ln (1-x_B^s) / (1-x_B^l)}.$$

Уравнения позволяют решать две задачи:

- 1) по известным значениям W^s и W^l , энталпиям и температурам плавления исходных компонентов рассчитать T - x -проекцию диаграммы состояния бинарной системы;
- 2) по экспериментальным значениям составов равновесных жидкой и твердой фаз определять параметры взаимодействия корреляционным методом, исходя из минимума среднеквадратичного отклонения (СКО) экспериментальных значений ($x_{\text{эксп}}^l$ и $x_{\text{эксп}}^s$) от теоретических ($x_{\text{теор}}^l$ и $x_{\text{теор}}^s$), рассчитанных для задаваемых W^l и W^s .

Рассмотрим причины появления на диаграмме с непрерывной растворимостью компонентов экстремальной точки конгруэнтного плавления, в которой составы твердой и жидкой фаз совпадают. Условие термодинамической

устойчивости для составов твердой и жидкой фаз: $\frac{\partial^2 G^M}{\partial x^2} > 0$. Для модели

регулярного раствора после дифференцирования выражения для G^M (см. таблицу на с. 13) из таблицы получим: $\frac{RT}{x(1-x)} - 2W > 0$ (подробнее явления устойчивости и распада растворов отражены в 2.4 – 2.6).

Это неравенство выполняется для любых отрицательных параметров взаимодействия, а для положительных – при условии $W < \frac{RT}{2x(1-x)}$.

При $W > \frac{RT}{2x(1-x)}$ наблюдается распад твердого раствора и расслоение жидкой фазы. Эти вопросы подробно рассмотрены в разд. 2 настоящего пособия.

Различие значений параметров взаимодействия компонентов в твердой и жидкой фазах может привести к образованию в системе экстремальной точки конгруэнтного плавления, в которой составы твердой и жидкой фаз совпадают.

Из уравнений (1.29), описывающих взаимосвязь между составами сосуществующих жидкких и твердых растворов и температурой для модели регулярного раствора, при $x_i^s = x_i^l = x_{\text{экст}}$ получим:

$$T_{\text{экст}} = T_{\text{пл(B)}} - \frac{W^s - W^l}{\Delta S_{\text{пл(B)}}} (1 - x_{\text{экст}})^2 = T_{\text{пл(A)}} - \frac{W^s - W^l}{\Delta S_{\text{пл(A)}}} (x_{\text{экст}})^2.$$

При $W^s > W^l$ (взаимодействие между атомами А и В в твердой фазе слабее, чем в жидкой) $T_{\text{экст}} < T_{\text{пл(A)}} \text{ и } T_{\text{пл(B)}}$. Это наиболее вероятно для положительного параметра взаимодействия компонентов в твердой фазе: $W^s > 0$. Примером такого взаимодействия является диаграмма состояния системы *медь – золото* (рис. 1.8).

Для таких диаграмм состояния при $T < T_{\text{экст}}$ часто возникает область распада твердого раствора. Это связано с тем, что в уравнении $G^M = H^M - TS^M$ с уменьшением температуры при положительном параметре взаимодействия энтропийный член становится меньше энталпийного. В связи с этим свободная энергия смешения раствора становится больше свободной энергии механической смеси, что приводит к распаду твердого раствора.

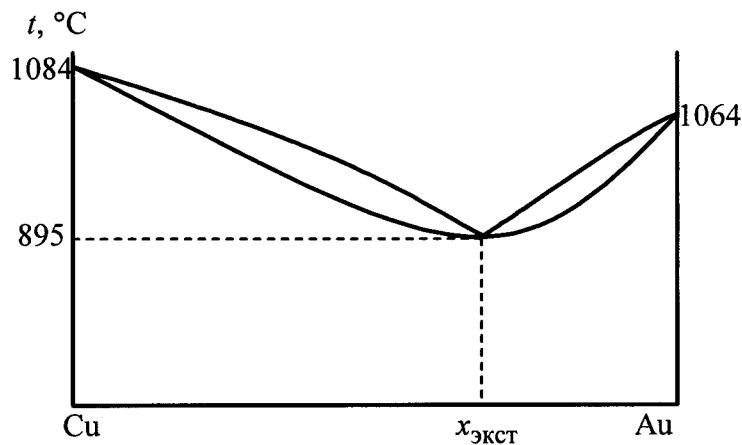


Рис. 1.8. Диаграмма состояния системы Cu – Au^{*}

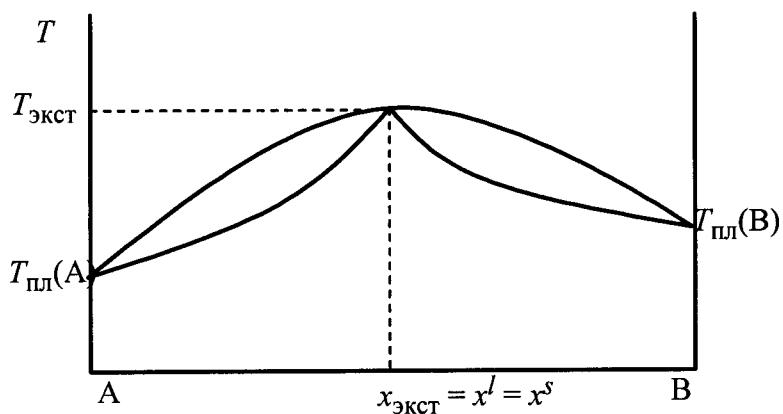


Рис. 1.9. Диаграмма состояния системы Pb – Tl

Для отрицательных параметров взаимодействия компонентов в твердой фазе $W^s < 0$, $T_{\text{экст}} > T_{\text{пл}}(A)$ и $T_{\text{пл}}(B)$. Примером является диаграмма состояния в системе *свинец – таллий* (рис. 1.9).

Методика компьютерного моделирования фазовых диаграмм состояния бинарных систем с неограниченной растворимостью компонентов в жидкой и твердой фазах в приближении идеальных и регулярных растворов представлена в прил. 1. Для моделирования разработана программа "Неограниченные растворы", написанная в среде LabVIEW.

* <http://bibl.tikva.ru/base/B1245/B1245Part34-165.php>.

2. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ (ПОЛУПРОВОДНИК – ПРИМЕСЬ)

2.1. Общие сведения о фазовых диаграммах состояния *полупроводник – примесь*

Одноэлементные полупроводники, такие, как кремний и германий, а также алмазоподобные соединения типа A^2B^6 , A^3B^5 образуют с большинством химических элементов диаграммы состояния эвтектического типа, для многих из которых состав, соответствующий точке эвтектики, сдвинут относительно примеси, а для некоторых характерна вырожденная эвтектика (рис. 2.1, б).

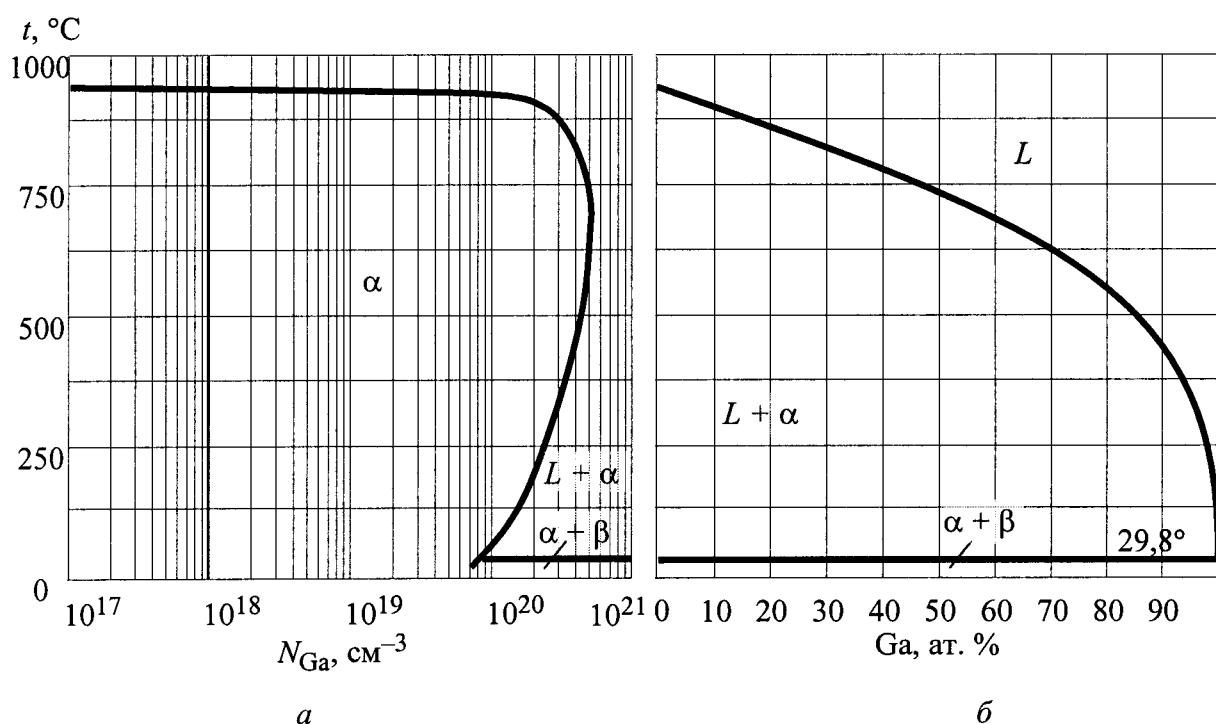


Рис. 2.1. T - x -проекция диаграммы состояния системы Ge – Ga (б) и крупномасштабная диаграмма в области твердого раствора примеси в полупроводнике (а)

Вследствие того, что германий и кремний имеют ковалентные, направленные и насыщенные связи, растворимость в них химических элементов с другим характером связи по механизму замещения очень ограничена. Атомная (мольная)* доля многих примесей (x_B) в твердых растворах с германием и кремнием не превышает $10^{-1} \dots 10^{-3}$. Из-за очень низкой растворимости примесей область твердого раствора (α) со стороны полупроводника можно ото-

* Мольные доли (или %) используются в том случае, когда компонентами системы являются химические соединения или другие многокомпонентные фазы.

брать только с помощью крупномасштабной диаграммы состояния (рис. 2.1, *a*). На таких диаграммах по оси абсцисс откладывается содержание примеси не в атомных (мольных) долях, как на обычной диаграмме, а в виде концентрации атомов в единице объема [см^{-3} или м^{-3}]. Пересчет из одних единиц измерения концентрации примеси в другие осуществляется на основании справочных данных о структурном типе кристалла, периоде решетки (*a*) и кратности элементарной ячейки (число атомов, принадлежащих одной элементарной ячейке кристалла полупроводника). Учитывая, что объем элементарной ячейки для кубических структур равен $V = a^3$, рассчитываем общее число атомов в единице объема полупроводника по формуле: $n = t/V$, где t – кратность ячейки. Далее, зная атомную долю примеси в растворе x_B , можно определить концентрацию примеси (в см^{-3}) по формуле: $N_B = n x_B$.

Следует обратить внимание на то (рис. 2.1, *a*), что максимальная растворимость примесей наблюдается не при температурах эвтектики, как это происходит в металлических твердых растворах, а при значительно более высоких температурах. Такой характер растворимости, когда содержание примеси в твердом растворе уменьшается с понижением температуры, называется ретроградным.

Для математического описания диаграмм состояния с ограниченной растворимостью компонентов (эвтектического и перитектического типов) используют различные модели неидеальных растворов. Химический потенциал *i*-го компонента в неидеальном растворе представляют в виде

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i, \quad (2.1)$$

где μ_i^0 – химический потенциал чистого *i*-го компонента в стандартном состоянии (при давлении $P = 1$ атм и заданной температуре T); x_i – атомная доля компонента в растворе; γ_i – коэффициент активности *i*-го компонента.

По сравнению с идеальным раствором в выражении (2.1) появляется дополнительное слагаемое $RT \ln \gamma_i$, которое можно характеризовать как меру отклонения раствора от идеального.

T-x-проекции диаграмм состояния бинарных систем А – В, где А – полупроводник (Si или Ge), а В – примесь, достаточно хорошо описываются в рамках моделей регулярного и квазирегулярного растворов, которые учитывают межатомное взаимодействие в растворах с помощью параметра взаимо-

действия W . Согласно этим моделям коэффициент активности i -го компонента связан с параметром взаимодействия соотношением

$$\ln \gamma_i = \frac{W(1 - x_i)^2}{RT}. \quad (2.2)$$

В приближении регулярного раствора параметр взаимодействия W считается независимым от температуры и состава раствора. В модели квазирегулярного раствора учитывают зависимость параметра взаимодействия от температуры в виде линейной функции:

$$W = a - bT. \quad (2.3)$$

Анализ диаграмм состояния бинарных систем на основе кремния и германия показал, что применительно к твердой фазе лучшее соответствие с экспериментальными данными дает приближение регулярных растворов, а для описания жидкой фазы в ряде случаев лучше подходит модель квазирегулярных растворов. В таблице представлены параметры межатомного взаимодействия в жидких и твердых фазах для некоторых бинарных систем на основе кремния и германия.

Эле- мент	Si		Ge	
	W^s , кДж/моль	W^l , кДж/моль	W^s , кДж/моль	W^l , кДж/моль
Al	63,16	$-17,33 + 5,1 \cdot 10^{-3} T$	16,61	$-22,19 + 13,2 \cdot 10^{-3} T$
Ga	49,13	$13,6 - 3,47 \cdot 10^{-3} T$	6,41	-0,62
In	123,44	$47,9 - 14,11 \cdot 10^{-3} T$	67,42	$6,57 - 2,34 \cdot 10^{-3} T$
P	8,0	-	16,5	-
As	24,9	$-210,0 + 135,8 \cdot 10^{-3} T$	32,36	$-23,46 + 17,43 \cdot 10^{-3} T$
Sb	58,0	$13,77 + 6,75 \cdot 10^{-3} T$	52,13	$11,05 - 8,29 \cdot 10^{-3} T$
Au	70,41	$-81,87 + 43,0 \cdot 10^{-3} T$	106,6	$-2,038 + 4,27 \cdot 10^{-3} T$
Cu	206,09	$49,86 + 30,09 \cdot 10^{-3} T$	120,66	$-30,8 + 32,1 \cdot 10^{-3} T$
Bi	125,47	$62,12 - 8,62 \cdot 10^{-3} T$	103,8	$23,02 - 6,24 \cdot 10^{-3} T$
Ag	154,14	$-33,11 + 31,94 \cdot 10^{-3} T$	126,63	$-23,02 + 29,8 \cdot 10^{-3} T$
Li	46,33	-9,72	52,72	-5,213
Sn	68,10	$34,09 - 6,28 \cdot 10^{-3} T$	44,62	$7,03 + 4,52 \cdot 10^{-3} T$
Zn	160,75	$17,91 + 2,77 \cdot 10^{-3} T$	71,76	-2,95
Pb	-	-	98,71	$36,75 - 17,08 \cdot 10^{-3} T$
Ni	-	-	131,4	-3,07

В приближении регулярного раствора основными соотношениями, описывающими равновесие между твердой и жидкой фазами, являются:

$$\ln k_A^0 = \ln \frac{x_A^s}{x_A^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл}(A)}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}(A)}} \right) + \ln \frac{\gamma_A^l}{\gamma_A^s}, \quad (2.4)$$

$$\ln k_B^0 = \ln \frac{x_B^s}{x_B^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл}(B)}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}(B)}} \right) + \ln \frac{\gamma_B^l}{\gamma_B^s},$$

где k_A^0 и k_B^0 – равновесные коэффициенты распределения компонентов А и В соответственно в твердом и жидким растворах; x_i^s , x_i^l – атомные доли i -го компонента в твердой и жидкой фазах соответственно; $\Delta H_{\text{пл}(A)}$ и $\Delta H_{\text{пл}(B)}$ – энталпии плавления; $T_{\text{пл}(A)}$ и $T_{\text{пл}(B)}$ – температуры плавления компонентов А и В соответственно; γ_i^l и γ_i^s – коэффициенты активности i -го компонента в жидкой и твердой фазах. Выражая коэффициенты активности через параметры межатомного взаимодействия компонентов в твердой (W^s) и жидкой (W^l) фазах соответственно, с помощью (2.2) получаем соотношения, описывающие фазовые равновесия в двухкомпонентной системе в рамках модели регулярных растворов:

$$\ln \frac{x_A^s}{x_A^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл}(A)}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}(A)}} \right) + \frac{W^l(1-x_A^l)^2}{RT} - \frac{W^s(1-x_A^s)^2}{RT}, \quad (2.5)$$

$$\ln \frac{x_B^s}{x_B^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл}(B)}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}(B)}} \right) + \frac{W^l(1-x_B^l)^2}{RT} - \frac{W^s(1-x_B^s)^2}{RT}.$$

Систему уравнений (2.5) можно записать относительно температуры, учитывая, что $x_A + x_B = 1$ и $\Delta H_{\text{пл}} = \Delta S_{\text{пл}} T_{\text{пл}}$:

$$T = \frac{\Delta H_{\text{пл}(A)} + W^l(x_B^l)^2 - W^s(x_B^s)^2}{\Delta S_{\text{пл}(A)} + R \ln[(1-x_B^s)/(1-x_B^l)]}, \quad (2.6)$$

$$T = \frac{\Delta H_{\text{пл}(B)} + W^l(1-x_B^l)^2 - W^s(1-x_B^s)^2}{\Delta S_{\text{пл}(B)} + R \ln(x_B^s / x_B^l)}.$$

2.2. Анализ линий ликвидуса и определение параметра взаимодействия компонентов в жидким растворе W^l

Вследствие малой растворимости примесей в твердых германии и кремнии можно при анализе линий ликвидуса считать, что в равновесии с жидким

раствором находится кристаллическая фаза чистого полупроводникового компонента (кремния, германия), т. е. можно принять $x_B^s = 0$, $x_A^s = 1$. Тогда уравнения (2.6) принимают вид:

$$T = \frac{\Delta H_{\text{пл}(A)} + W^l (x_B^l)^2}{\Delta S_{\text{пл}(A)} - R \ln(1 - x_B^l)}, \quad (2.7)$$

$$T = \frac{\Delta H_{\text{пл}(B)} + W^l (1 - x_B^l)^2 - W^s}{\Delta S_{\text{пл}(B)} + R \ln(x_B^s / x_B^l)}.$$

Уравнения (2.7) описывают линию ликвидуса в предположении регулярности жидкого раствора *полупроводник – примесь* в широком диапазоне составов от $x_B^l = 0$ до $x_B^l = x_B^l(\text{эвт})$, где $x_B^l(\text{эвт})$ – состав, соответствующий точке эвтектики.

Используя экспериментальные значения x_B^l , соответствующие линии ликвидус на T - x -проекции диаграммы состояния, можно с помощью (2.7) рассчитать параметр взаимодействия компонентов в жидком растворе W^l для каждого из заданных условий (T , x_B^l). В результате получим ряд значений W^l в определенном диапазоне $W_{\min}^l \dots W_{\max}^l$. Разброс значений параметра межатомного взаимодействия W^l зависит от точности определения состава x_B^l и температур на T - x -диаграмме состояния. Значение параметра W^l , обеспечивающее наилучшую сходимость экспериментальной и теоретически рассчитанной линии ликвидуса во всем интервале задаваемых составов x_B^l и температур, определяют, исходя из условия минимума СКО^(T) экспериментальных значений ($T_{\text{эксп}}$) от теоретических ($T_{\text{теор}}$), рассчитанных по уравнению (2.7):

$$\text{СКО}^{(T)} = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} \sqrt{\sum_n \left[\frac{T_{\text{эксп}} - T_{\text{теор}}}{T_{\text{эксп}}} \right]^2}, \quad (2.8)$$

где n – число экспериментальных точек (значений температур), взятых из T - x -проекции диаграммы и используемых для расчетов.

Полученное таким образом значение параметра взаимодействия W^l является оптимальным в рамках используемой модели регулярного раствора.

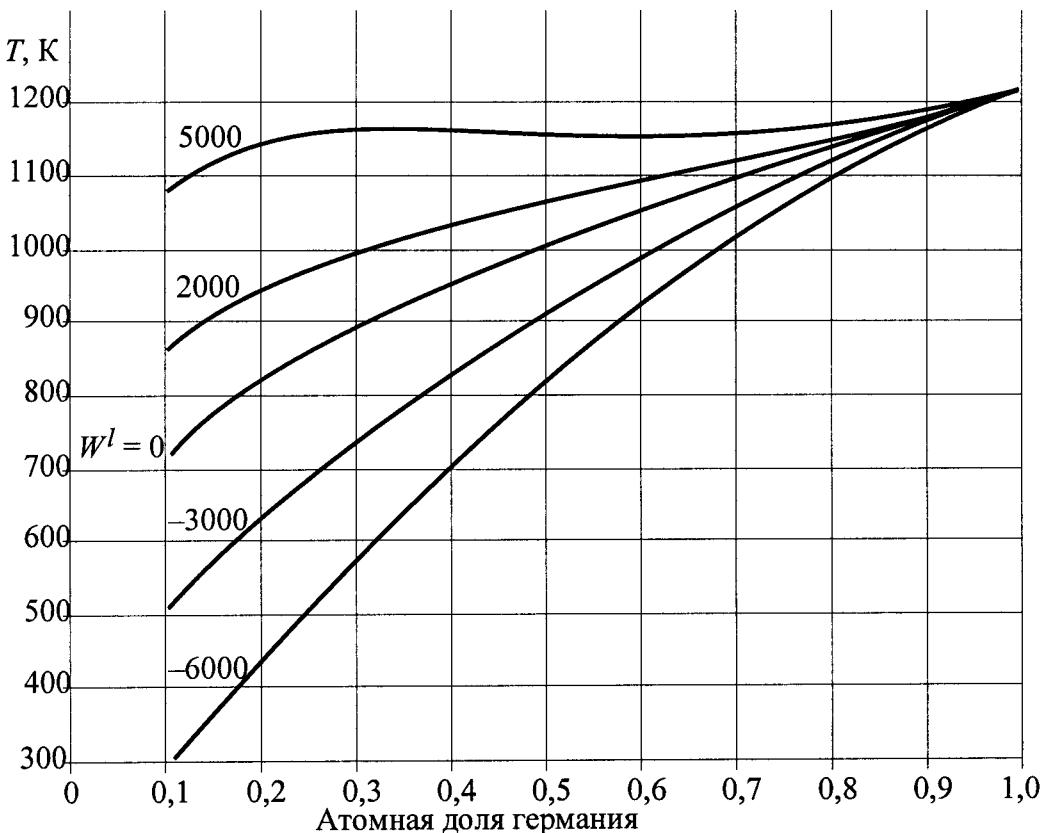


Рис. 2.2. Характер изменения линий ликвидуса в зависимости от значения параметра взаимодействия W^l для систем германий – примесь

Рассмотрим характер влияния знака и абсолютной величины параметра W^l на ход кривых ликвидуса с помощью рис. 2.2. Как видно из рисунка, с увеличением содержания примеси температура вдоль линий ликвидуса уменьшается более резко при отрицательных значениях W^l , при этом крутизна возрастает с ростом абсолютной величины W^l .

2.3. Определение параметра межатомного взаимодействия компонентов в твердом растворе W^s . Расчет линий солидуса и растворимости*

Для анализа кривых растворимости и солидуса на диаграммах полупроводник (Si, Ge) – примесь (см. рис. 2.1, *a*) воспользуемся общей системой уравнений (2.5).

* В термодинамике гетерогенных равновесий принято называть линией солидуса на T - x -проекциях диаграмм состояния такую линию, которая соответствует составам твердой фазы, находящейся в равновесии с жидкостью. Линия растворимости является продолжением линии солидуса, она определяет границы области твердых растворов, находящихся в равновесии с другими твердыми фазами, т. е. расположена ниже линий эвтектики или перитектики.

Учитывая очень низкую растворимость примесей в германии и кремнии, можно в последнем слагаемом правой части второго уравнения в (2.5) принять, что $(1 - x_B^s) = 1$. Тогда второе уравнение сводится к виду

$$\ln \frac{x_B^s}{x_B^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл(В)}} - W^s}{RT} - \frac{\Delta S_{\text{пл(В)}}}{R} + \frac{W^l(1 - x_B^l)^2}{RT}. \quad (2.9)$$

Уравнение (2.9) позволяет определить параметр взаимодействия компонентов в твердом растворе W^s для конкретно заданных условий (T , $x_{\text{эксп}}^l$, $x_{\text{эксп}}^s$). Таким образом, используя экспериментальные данные (T , $x_{\text{эксп}}^l$, $x_{\text{эксп}}^s$) из T - x -диаграммы, а также ранее рассчитанное значение параметра W^l , получаем ряд значений W^s в некотором интервале от W_{\min}^s до W_{\max}^s . Далее решаем задачу нахождения оптимального параметра $W_{\text{опт}}^s$ в интервале $W_{\min}^s \dots W_{\max}^s$, с помощью которого по уравнению (2.9) можно было бы адекватно описать всю линию солидуса (растворимости) в заданном диапазоне температур на T - x -диаграмме. Для этой цели используем тот же метод корреляций, который применялся в предыдущем случае для определения параметра W^l . Однако, учитывая узкие области растворов примесей в полупроводниках, в качестве условия оптимизации, в отличие от (2.8), выбираем минимум СКО^(x) экспериментальных значений состава $x_{\text{эксп}}^s$ от теоретических $x_{\text{теор}}^s$, рассчитанных по уравнению (2.9) для различных W^s , задаваемых с разным шагом (в зависимости от требуемой точности) в ранее определенном интервале $W_{\min}^s \dots W_{\max}^s$:

$$\text{СКО}^{(x)} = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} \sqrt{\sum_n \left[\frac{x_{\text{эксп}}^s - x_{\text{теор}}^s}{x_{\text{эксп}}^s} \right]^2}, \quad (2.10)$$

где n – число используемых для расчета точек (значений $x_{\text{эксп}}^s$), соответствующих линии солидуса (или растворимости) на крупномасштабной диаграмме (см. рис. 2.1, а).

Следует иметь в виду, что при выводе уравнений (2.4)–(2.9), описывающих термодинамическое равновесие жидких и твердых растворов, не учты-

вался эффект ионизации атомов растворяющейся в полупроводнике примеси (в виде дополнительной поправки к энталпии смешения), а также тот факт, что температура плавления примеси в растворе незначительно отличается от температуры плавления чистого примесного компонента. В связи с этим значение W^s , полученное без учета указанных эффектов, может незначительно отличаться от реального.

Для большинства бинарных систем *полупроводник – примесь* параметр взаимодействия компонентов в твердом растворе W^s является положительным по знаку и весьма большим по абсолютной величине. Это является причиной очень низкой растворимости примесей в полупроводниках. По сравнению с твердыми растворами на основе металлических компонентов параметр W^s в полупроводниковых растворах на порядок больше. Такая разница в значениях параметра W^s для полупроводниковых и металлических систем приводит к существенному различию характера растворимости в зависимости от температуры. В металлических системах максимальная растворимость компонентов в твердых растворах наблюдается при температурах, близких к температуре эвтектики, в то время как в системах *полупроводник – примесь* отмечается ретроградный характер растворимости (или отрицательная растворимость), т. е. увеличению доли компонента в жидкой фазе соответствует уменьшение мольной доли того же компонента в твердой фазе при уменьшении температуры. При этом тенденция к ретроградной растворимости возрастает с увеличением W^s .

Вследствие низкой растворимости примеси в полупроводниках (Si, Ge, A^3B^5 , A^2B^6 и др.) равновесный коэффициент распределения примеси k_B^0 всегда меньше единицы и имеет очень низкие значения ($10^{-2} \dots 10^{-5}$).

2.4. Термодинамические представления об устойчивости фаз и явлении распада твердых растворов

Явление распада твердых растворов рассмотрим применительно к различным типам диаграмм состояния путем анализа концентрационных зависимостей энергии Гиббса $G_m = f(x)$. На рис. 2.3, *a* приведена T - x -проекция диаграммы состояния бинарной системы А – В с непрерывным рядом твердых растворов в условиях равновесия с жидкой фазой и областью распада

при более низких температурах, называемой куполом распада. Зависимость свободной энергии от состава показана на рис. 2.3, *б* и *в* для двух температур.

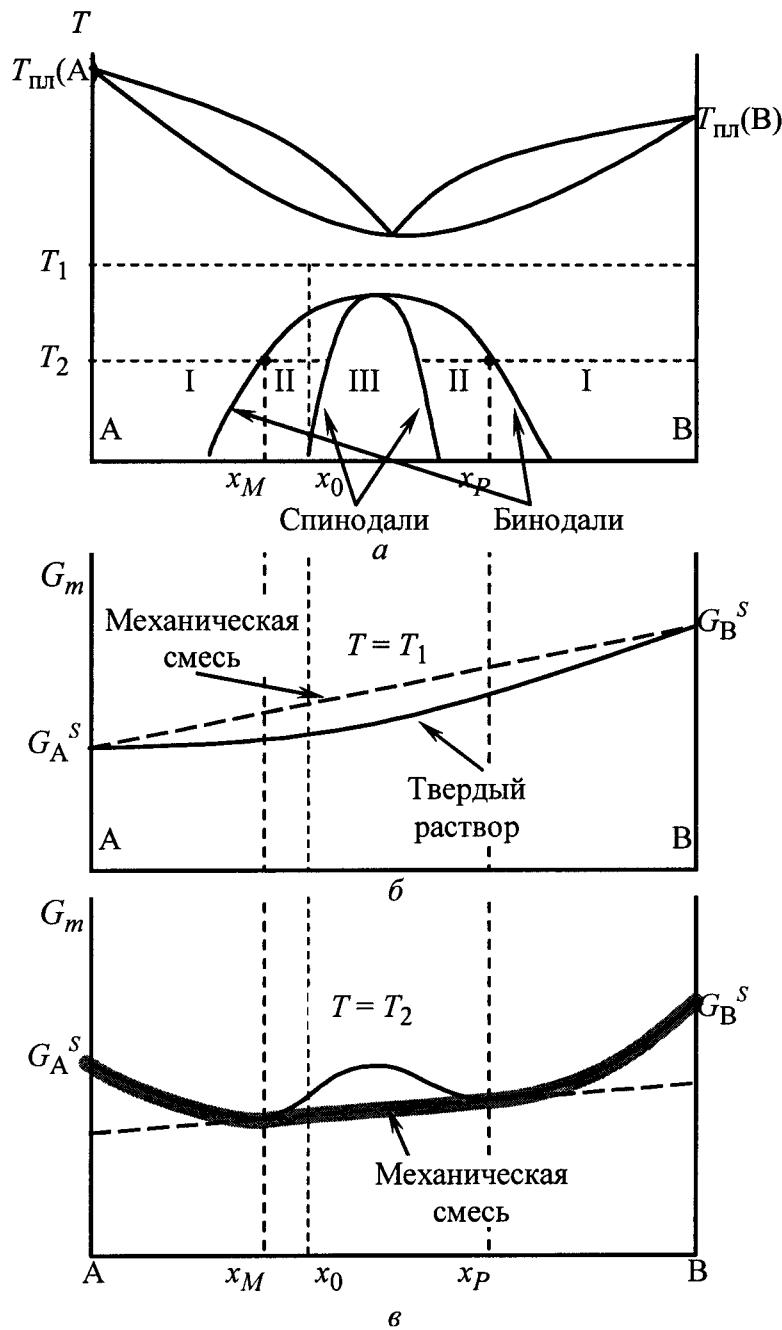


Рис. 2.3. T - x -проекция диаграммы состояния системы А – В (*а*) и концентрационные зависимости энергии Гиббса для температур: T_1 (*б*) и T_2 (*в*). На рис. 2.3, *а* показаны области стабильных (I), метастабильных (II) и неустойчивых (III) состояний твердых растворов

Как видно из рисунка, при температуре $T = T_1$ во всем диапазоне составов от $x = 0$ до $x = 1$, в том числе при $x = x_0$, свободная энергия твердого раствора меньше энергии гетерогенной (механической смеси). Следовательно, в

этих условиях непрерывный твердый раствор является равновесной устойчивой фазой.

При более низкой температуре T_2 , попадающей в область распада, свободная энергия раствора увеличивается за счет уменьшения энтропийного члена (TS_m) и в некотором интервале составов ($x_P \dots x_M$) становится выше энергии Гиббса гетерогенной смеси двух растворов составов x_P и x_M , (касательная к кривой $G_m = f(x)$ в точках x_P и x_M). Если твердый раствор состава x_0 охладить от температуры $T = T_1$ до $T = T_2$, то он становится пересыщенным, происходит так называемый разрыв растворимости.

Пересыщенный раствор является термодинамически неравновесной фазой, которая стремится путем распада перейти в равновесное состояние с наименьшей свободной энергией. Пересыщенные твердые растворы могут распадаться как в процессе изготовления приборов (эпитаксиальное наращивание, диффузия, термообработка, формирование контактов и т. д.), так и в процессе их эксплуатации.

Распад твердых растворов может отмечаться и в системах с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (диаграммы состояния эвтектического и перитектического типов). Явление распада для этих типов диаграмм следует рассматривать во всех случаях, когда наблюдается ретроградный характер линий солидуса и растворимости.

Для понимания явления распада твердых растворов в системах с ограниченной растворимостью компонентов рассмотрим сначала типичную для металлических систем диаграмму состояния эвтектического типа с твердыми растворами α и β на краях и ретроградным характером растворимости. При температуре T_1 раствор компонента В в А (α) состава x_0 соответствует однородному равновесному состоянию. С переходом к более низким температурам, например быстрым охлаждением (закалкой), исходный раствор становится пересыщенным.

На рис. 2.4, б приведены концентрационные зависимости свободных энергий $G_m(\alpha)$ и $G_m(\beta)$ при температуре T_1 для растворов α и β соответственно. Поскольку растворы (α) и (β) могут иметь различный тип кристаллической решетки и различный характер химической связи $G_m = f(x)$, кривые для них строятся независимо друг от друга, в отличие от предыдущей диаграммы (рис. 2.3, б), с разрывом растворимости компонентов А и В в твердом

растворе одного и того же типа. Линии $G_m(\alpha)$ и $G_m(\beta)$ могут пересекаться при более высоких значениях энергии Гиббса, чем показано на рис. 2.4, б.

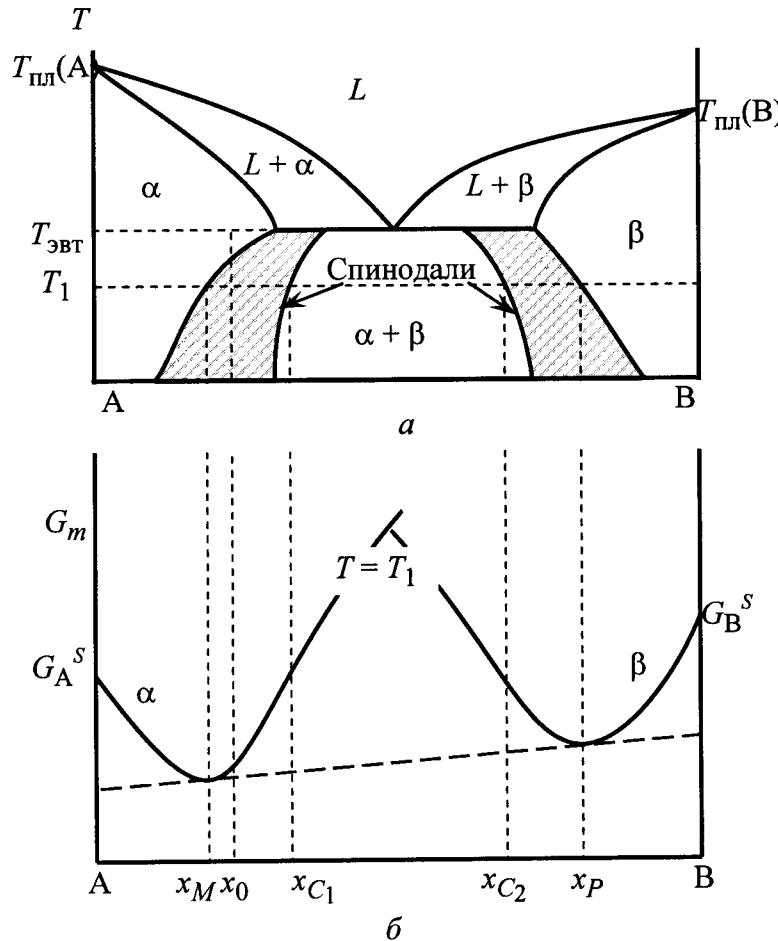


Рис. 2.4. T - x -проекция диаграммы состояния эвтектического типа (а) и концентрационные зависимости энергии твердых растворов α и β для температуры T_1 (б)

Из рис. 2.3, в видно, что при температуре T_2 в области составов системы $x_M < x < x_P$ равновесной будет гетерогенная (механическая) смесь двух твердых растворов составов x_P и x_M , так как для смеси свободная энергия меньше, чем для каждого однофазного твердого раствора (α) и (β) в этой области составов. Поэтому, если исходный твердый раствор, например состава x_0 , оказался при температуре T_2 , то в системе может произойти фазовое превращение (распад твердого раствора) в направлении снижения свободной энергии. Распад этого раствора возможен в процессе охлаждения (при недостаточно высоких скоростях охлаждения) или в условиях последующего нагрева и отжига его, например при температуре T_2 .

Как уже отмечалось, для диаграмм состояния *полупроводник* (Si, Ge) – *примесь* (см. рис. 2.1, *a*) ретроградный характер растворимости примесей в полупроводнике наблюдается при более высоких температурах, чем для растворов (α) и (β) на диаграмме (рис. 2.4, *a*). Следовательно, для растворов примесей в германии и кремнии вопрос об устойчивости твердых растворов является актуальным уже при высоких температурах.

В работах Гиббса показано, что при распаде кристаллических фаз вероятность резкого изменения состава маловероятна, поэтому распад твердого раствора возможен только путем малых флуктуаций состава $x_0 \pm \Delta x$. Кроме того, распад твердого раствора может происходить по-разному в зависимости от состава исходного раствора и температуры. Различают 2 типа распада твердых растворов.

Для того чтобы понять особенности каждого из механизмов распада, обратимся к концентрационной зависимости свободной энергии $G_m = f(x)$ (см. рис. 2.3, *в*), фрагмент которой изображен на рис. 2.5, *а* в более крупном масштабе для растворов в области составов $x_M \dots x_P$. Пусть состав исходного раствора соответствует точке K на кривой $G_m = f(x)$, которая находится ниже точки перегиба C_1 . Так как свободная энергия раствора в точке K больше, чем энергия механической смеси, т. е. G_m раств. $> G_m$ мех. см, то этот раствор неустойчив и в результате флуктуаций состава может распасться на 2 раствора, близких по составу: $x_K - \Delta x$ (точка K_1) и $x_K + \Delta x$ (точка K_2). Свободная энергия смеси этих двух растворов будет соответствовать прямой линии, соединяющей точки K_1 и K_2 . Средняя энергия смеси $G_{K_{ср}}$ оказывается выше, чем свободная энергия исходного раствора G_K . Следовательно, для того чтобы исходный раствор состава x_K распался, необходимо затратить дополнительную энергию, т. е. для процесса распада $\Delta G_{\text{расп}} > 0$. Такой тип распада является активационным. Очевидно, что он вероятен для растворов, исходный состав которых находится в интервалах $x_M - x_{C_1}$ и $x_{C_2} - x_P$.

Второй тип распада также поясним с помощью рис. 2.5, *а–в*. В качестве исходного раствора выберем раствор, состав которого соответствует точке Q , а энергия – $G_m(Q)$. За счет малых флуктуаций состава, как и в предыдущем случае, исходный раствор может распасться на 2 раствора с составами $x_Q - \Delta x$ (точка Q_1) и $x_Q + \Delta x$ (точка Q_2). Средняя энергия смеси этих двух растворов меньше энергии исходного раствора, т. е. процесс распада сопровожда-

ется понижением энергии ($\Delta G_{\text{расп}} < 0$). В этом случае не требуется преодоления энергетического барьера, поэтому распад может происходить самопроизвольно. Второй тип распада является, в отличие от первого, безактивационным.

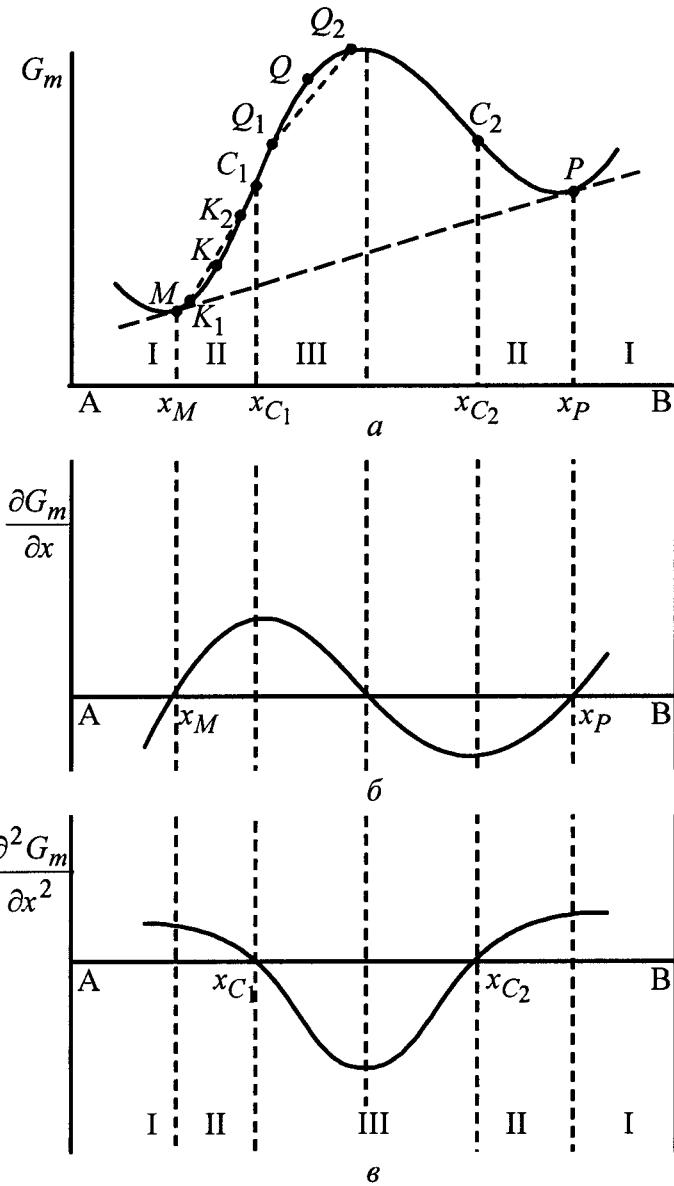


Рис. 2.5. Зависимость свободной энергии раствора (a),
первой производной (б) и второй производной (в)
от состава. На рисунке обозначены области:
I – стабильных растворов (устойчивое состояние);
II – метастабильных растворов (области бинодального
распада); III – неустойчивых состояний
(область спинодального распада)

Точки C_1 и C_2 являются точками перегиба кривой $G_m = f(x)$, в которых первая производная $\frac{\partial G_m}{\partial x}$ соответствует экстремуму, а вторая производная

$\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} = 0$ (рис. 2.5, а–в). При переходе через точки C_1 и C_2 вторая производная меняет знак и становится в области составов $x_{C_1} \dots x_{C_2}$ отрицательной величиной. Проанализируем, при каких условиях происходит переход от безактивационного (бинодального) распада растворов к активационному (спинодальному).

Основу химической термодинамики фаз гетерогенных систем составляют принцип равновесия и условия устойчивости. Общий критерий равновесия термодинамических систем является следствием второго начала термодинамики и заключается в том, что в состоянии равновесия энтропия (в изолированной системе) или термодинамические потенциалы (в закрытых системах) имеют экстремальные значения при соответствующих заданных параметрах состояния. Так, при постоянных температуре и давлении ($T, P = \text{const}$) условию равновесия соответствует минимум свободной энергии Гиббса.

Общая теория термодинамической устойчивости фаз и гетерогенных систем была разработана Гиббсом относительно непрерывных изменений состояния. Основные положения этой теории с дополнительными разъяснениями изложены также в работах, в которых условия устойчивости анализируются относительно изменения одного из интенсивных параметров состояния системы (температура, давление, состав) при закреплении (постоянстве) других. В зависимости от выбора фиксированных параметров были сформулированы частные критерии термической, механической и химической (по отношению к диффузии) устойчивостей многокомпонентных фаз.

Согласно термодинамической теории устойчивости различают следующие виды устойчивости фазового состояния: стабильное, метастабильное, лабильное (абсолютно неустойчивое) и нейтральное*. Остановимся на анализе видов устойчивости фаз относительно изменения их состава при фиксированных температуре и давлении.

* Понятие *нейтрального* (безразличного) состояния введено Дюгемом. Оно характеризуется нестрогим экстремумом термодинамических потенциалов. Нейтральное состояние реализуется при фазовых превращениях, протекающих при постоянных температуре, давлении и составах фаз, когда масса одних фаз увеличивается за счет массы других. Это состояние является граничным между устойчивым и неустойчивым состояниями. При $T, P = \text{const}$ нейтральному состоянию фазы соответствуют условия соотношения $dG = 0$ и $d^2G = 0$.

Стабильное (равновесное) состояние в условиях $T, P = \text{const}$ реализуется в том случае, когда энергия Гиббса имеет абсолютный минимум, необходимым и достаточным условием которого являются соотношения: $dG = 0$ и $d^2G > 0$. Равенство $dG = 0$ является необходимым условием экстремума, но не позволяет определить тип последнего (минимум или максимум). Достаточным условием строгого минимума свободной энергии является положительное значение ее второй производной, которое обеспечивает устойчивость равновесного состояния. Стабильное состояние устойчиво по отношению к конечным изменениям параметров состояния, а следовательно, к конечным скачкообразным изменениям состава Δx . Стабильное состояние фазы может быть единственным при $T, P = \text{const}$.

Метастабильное состояние является устойчивым только по отношению к непрерывному и бесконечно малому изменению параметров состояния или к бесконечно малым делокализованным изменениям состава Δx , которые бесконечно близки к равновесному. Такие изменения состава Δx называют флуктуациями состава малой амплитуды, т. е. речь идет о флуктуациях, представляющих собой небольшие перегруппировки атомов, распределенных по всему объему фазы. Метастабильное состояние неустойчиво относительно конечных воздействий или к локализованным флуктуациям состава большой амплитуды. В этом случае имеются в виду большие флуктуации состава в ограниченных, очень малых областях объема фазы.

Типичным примером метастабильного состояния может служить переохлажденная жидкость или пересыщенный твердый раствор. Метастабильные фазы (пересыщенный раствор) неустойчивы относительно образования из них других макроскопических фаз, т. е. фаз больших размеров.

Лабильное (абсолютно неустойчивое) состояние при $T, P = \text{const}$ характеризуется отрицательным значением второй производной свободной энергии $d^2G < 0$. В этом состоянии любые, в том числе бесконечно малые изменения параметров состояния, вызывают протекание процессов, стремящихся перевести систему в равновесное состояние. Фаза, неустойчивая к бесконечно малым изменениям состава, является абсолютно неустойчивой и, следовательно, не может реально существовать.

Таким образом, для растворов существует 2 вида устойчивого состояния (стабильное и метастабильное), достаточным условием которых является неравенство $d^2G > 0$. Кроме того, для стабильного состояния необходимым также является выполнение условия $dG = 0$.

Механическим аналогом состояний, рассмотренных ранее, является шарик, лежащий на дне глубокой впадины (рис. 2.6, *a*), неглубокой лунки (рис. 2.6, *б*) и на вершине горки (рис. 2.6, *в*).

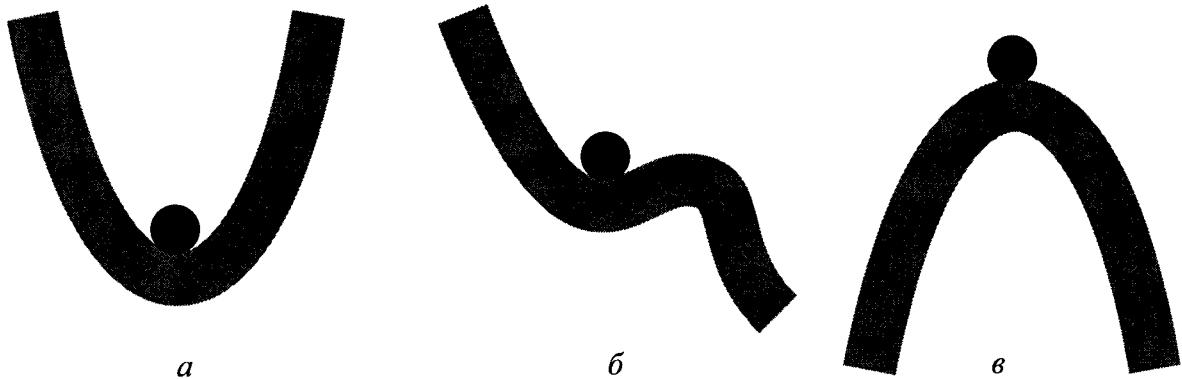


Рис. 2.6. Механический аналог стабильного (*а*), метастабильного (*б*) и лабильного (абсолютно неустойчивого) (*в*) состояний

Характеристика устойчивости состояния системы дает представление о реакции системы на те или иные внешние возмущения (флуктуации) при некоторых заданных интенсивных параметрах. Очевидно, во всех реальных системах всегда имеются хотя бы малые флуктуации параметров, в том числе состава.

2.5. Термодинамический анализ условий устойчивости фаз и распада растворов

Известно, что общим термодинамическим критерием устойчивости фаз (равновесного состояния) при $T, P = \text{const}$ является минимум энергии Гиббса, необходимым и достаточным условиями которого являются $dG = 0$ и $d^2G > 0$. Запишем достаточное условие устойчивости в виде второй производной энергии Гиббса по числу молей *i*-го компонента:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i^2} \right)_{T,P,n_i \neq n_j} > 0$$

и, перейдя к молярным долям, получаем неравенство

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_i^2} \right)_{T,P} > 0. \quad (2.11)$$

Для двухкомпонентной системы принимаем за x молярную долю второго компонента, тогда молярная доля первого компонента $x_1 = 1 - x$ и соотношение (2.11) принимает вид

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P} > 0. \quad (2.12)$$

При условии $T, P = \text{const}$ уравнение состояния системы имеет вид:

$$G_m = \sum_{i=1}^k \mu_i x_i = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2. \quad (2.13)$$

Дифференцируя (2.13) по x и учитывая, что $dx_1 = -dx_2$, получаем

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial x} \right)_{T,P} = \mu_2 - \mu_1. \quad (2.14)$$

Тогда условие устойчивости фаз (2.12), учитывая (2.14), можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P} = \frac{\partial \mu_2}{\partial x} - \frac{\partial \mu_1}{\partial x} > 0. \quad (2.15)$$

Из уравнения Гиббса–Дюгема $\sum_{i=1}^k x_i d\mu_i = 0$ для двухкомпонентной системы выражаем взаимосвязь между частными производными $\frac{\partial \mu_1}{\partial x}$ и $\frac{\partial \mu_2}{\partial x}$:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = -\frac{x}{1-x} \frac{\partial \mu_2}{\partial x}. \quad (2.16)$$

Подставляя (2.16) в (2.15) получаем:

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P} = \frac{1}{1-x} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x} \right). \quad (2.17)$$

Из (2.17) следует вывод, что для термодинамически устойчивого раствора увеличение молярной доли 2-го компонента ($x = x_2$) должно приводить к возрастанию его химического потенциала: $\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x} \right) > 0$.

Комбинируя (2.16) и (2.17) можно выразить условие устойчивости фаз через химический потенциал первого компонента:

$$\frac{1}{x} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_{T,P} < 0. \quad (2.18)$$

Условия устойчивости фаз (2.17) и (2.18) имеют общий характер и справедливы для любых растворов.

Переходя к модели регулярного раствора, выразим химический потенциал второго компонента через параметр взаимодействия компонентов в растворе W :

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x + W(1-x)^2. \quad (2.19)$$

Подставляя (2.19) в (2.17) и дифференцируя получаем:

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P} = 2W + \frac{RT}{x(1-x)}. \quad (2.20)$$

Тогда условие устойчивости применительно к регулярным растворам выражается неравенством

$$-2W + \frac{RT}{x(1-x)} > 0. \quad (2.21)$$

Из (2.21) следует, что если параметр взаимодействия компонентов в растворе W имеет отрицательный знак (отрицательное отклонение раствора от идеального), то раствор является устойчивым при всех составах от $x = 0$ до $x = 1$. В случае положительного отклонения раствора от идеального ($W > 0$) условие устойчивости раствора выполняется только при

$$W < \frac{RT}{2x(1-x)}. \quad (2.22)$$

Если при положительном значении параметра взаимодействия неравенство (2.22) не выполняется, то

$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P} < 0$. Раствор в этих условиях становится неустойчивым и будет распадаться, а в случае жидкого раствора будет происходить его расслаивание.

Приравнивая вторую производную свободной энергии нулю, из (2.20)

можно найти составы, при которых $\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P}$ меняет знак:

$$x_{C_{1,2}} = \frac{1 \pm \sqrt{1 - \frac{2RT}{W}}}{2}. \quad (2.23)$$

Граничные составы x_{C_1} и x_{C_2} называются спинодами. Линии, описывающие зависимость этих составов (x_{C_1} и x_{C_2}) от температуры, вдоль которых

являются $\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P} = 0$, называются **спинодалями** (см. рис. 2.3, a). Поскольку

(2.12) и (2.21) являются критериями химической устойчивости фаз при $T, P = \text{const}$, то и полученное уравнение (2.23) часто называют уравнением химической спинодали.

Растворы, состав которых находится между спинодалами (в интервале $x_{C_1} \dots x_{C_2}$), являются неустойчивыми и могут спонтанно распадаться на новые фазы (см. рис. 2.3, a и 2.5, a), образуя двухфазную гетерогенную (механическую) смесь твердых растворов других составов. В связи с этим процесс развития флюктуаций состава таких неустойчивых растворов во времени называют спинодальным распадом.

Растворы, составы x которых относятся к промежуточным между составами стабильных (равновесных) растворов (x_M и x_P) и неустойчивых, т. е. $x_M < x < x_{C_1}$ и $x_P > x > x_{C_2}$, являются метастабильными. Как видно из

рис. 2.5, в, для них выполняется условие $\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P} > 0$. Состояние метастабильных растворов не является равновесным, однако в этом состоянии растворы могут существовать бесконечно долго до тех пор, пока им не будет сообщена дополнительная энергия (например, путем нагрева), достаточная для фазового превращения (распада).

Линии, которые отделяют области метастабильных растворов от стабильных (равновесных) и ограничивают купол распада на T - x -диаграммах с непрерывным рядом твердых растворов (см. рис. 2.3, a), называются **бинодальми**.

Спинодали для систем с непрерывным рядом твердых растворов, показанных, например, на рис. 2.3, a, имеют всегда куполообразную форму, симметричную относительно состава $x = 0,5$.

Для диаграмм состояния с ограниченной растворимостью компонентов (см. рис. 2.4, *a*) спинодали рассчитывают также по уравнению (2.23), но отдельно для каждого из растворов α и β . Растворы α и β , как правило, имеют различные физико-химические характеристики, поэтому и параметры взаимодействия компонентов в них W^α и W^β также различны. При расчете спинодали для раствора α следует использовать знак "−" перед квадратным корнем в уравнении (2.23), а для раствора β – знак "+". В отличие от диаграмм с непрерывными растворами ветви спинодалей для растворов α и β не сливаются и могут быть несимметричными, общий вид спинодалей в данном случае имеет не куполообразную, а воронкообразную форму (см. рис. 2.4, *a*).

Очевидно, что в случае твердых растворов *полупроводник – примесь* (см. рис. 2.1) для расчета спинодалей применительно к растворам примеси в полупроводнике следует использовать знак минус "−", если за x принята атомная доля примеси.

На диаграммах с ограниченной растворимостью компонентов области метастабильных растворов расположены между линиями спинодалей и солидуса (или кривой растворимости, если речь идет о температурах ниже эвтектической) (см. рис. 2.1, *a* и 2.4, *a*).

Таким образом, хотя с точки зрения равновесной термодинамики вся область правее линий растворимости и солидуса (см. рис. 2.1, *a* и 2.4, *a*) должна быть двухфазной, самопроизвольный распад растворов неизбежен только в областях, ограниченных спинодалью.

Для растворов примеси в полупроводнике спинодали значительно отличаются по составу (при $T = \text{const}$) от линий растворимости и солидуса. В качестве примера на рис. 2.7 приведены результаты расчета спинодали для системы Ge – Sb. Как видно из рисунка, степень пересыщения Δx велика и она возрастает с понижением температуры из-за ретроградного характера растворимости. Такая особенность присуща практически всем фазовым диаграммам Si, Ge – примесь. Например, для диаграммы Ge – In степень пересыщения Δx достигает 10^4 при $T = 373$ К.

Даже при более высоких температурах (400 К и выше), когда диффузационные подвижности атомов велики, пересыщение для многих систем весьма существенно: $\Delta x = 10^1 \dots 10^2$. Несмотря на высокие степени пересыщения распад метастабильного твердого раствора с выделением равновесных фаз может не происходить. Этот факт имеет большое значение в технологии про-

изводства полупроводниковых приборов, так как позволяет использовать кремний и германий с более высоким содержанием примеси, чем это следует из равновесных диаграмм состояния.

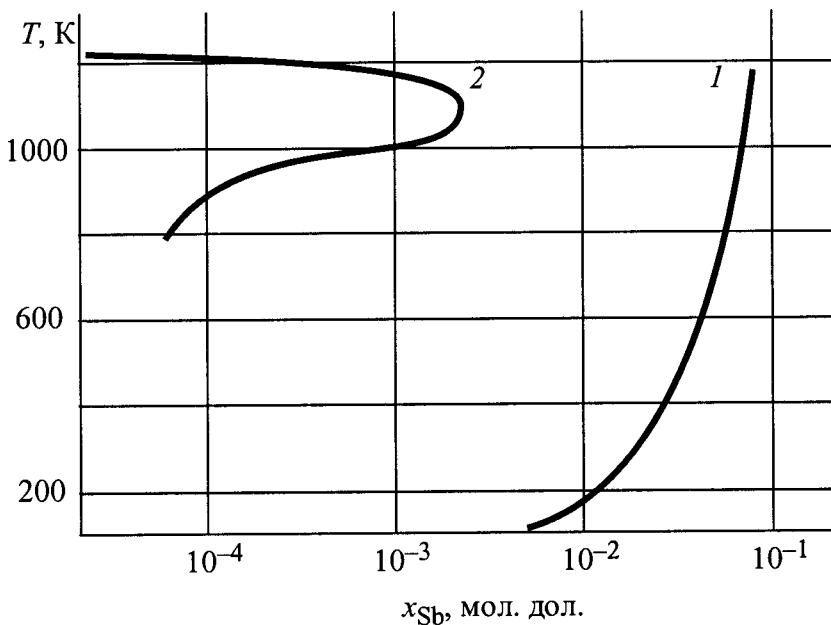


Рис. 2.7. Линии спинодали (1) и солидуса (2) для системы Ge – Sb

В области низких температур, при которых на практике используется данный материал или приборы на его основе, экспериментальные исследования положений линий солидуса и спинодалей становятся практически нереальными вследствие замедления диффузионных процессов в твердых фазах. Знание моделей растворов, адекватно описывающих фазовые диаграммы состояния, а также параметров межатомного взаимодействия в растворах позволяет рассчитывать положение линий равновесных составов фаз и спинодалей в любых условиях, в том числе при низких температурах.

2.6. Механизмы и кинетика распада твердых растворов

Как уже отмечалось, в неустойчивом состоянии, ограниченном спинодалими, раствор реально существовать не может и должен распадаться, приближаясь по составу к равновесному состоянию.

Движущей силой распада является степень пересыщения $\Delta x = x - x_0$, где x_0 – равновесная концентрация примеси в полупроводнике, соответствующая линии растворимости (или солидуса). Вследствие ретроградного характера линий солидуса значение Δx пропорционально степени переохлаждения раствора, т. е. $\Delta x \sim \Delta T$.

В зависимости от температуры, при которой выдерживается твердый раствор, распад в нем может происходить по разным механизмам. К настоящему времени можно выделить 2 основных механизма распада твердых растворов. Первый из них относят к гетерогенным фазовым превращениям, он связан с образованием и ростом зародышей новой фазы, а следовательно, с появлением в однородной системе межфазных границ. Второй механизм распада относят к гомогенным фазовым превращениям.

В условиях высоких температур распад твердых растворов обычно идет до конца с выделением равновесной фазы. С понижением температуры в большей степени начинают проявляться особенности спинодального характера распада, когда могут образовываться метастабильные фазы или процесс может ограничиться стадией предвыделения (образования кластеров) в объеме исходного пересыщенного раствора.

Рассмотрим подробнее 2 основных механизма распада.

При *высоких температурах* в большинстве случаев распад твердого раствора протекает по типу *гетерогенных* фазовых превращений: в локальных областях он идет до конца (до образования равновесной фазы), тогда как оставшийся объем остается нераспавшимся, т. е. образуется двухфазная система (рис. 2.8, *a*). Механизм такого "скачкообразного" распада сводится к образованию и росту зародышей. С течением времени фронт распада продвигается внутрь объема фазы. Усредненный состав раствора постепенно обедняется содержанием примеси и в конце распада становится равным равновесному.

В этом случае выполнение условия $\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P} < 0$ является термодинамически необходимым, но не достаточным для протекания процесса образования и роста зародышей при распаде раствора, так как оно не учитывает роли упругих напряжений, вызванных разницей удельных объемов исходного раствора и новой фазы, образующейся при выделении примеси из пересыщенного раствора. В связи с этим зарождение новой фазы при выделении примесей из твердого раствора обычно рассматривается с позиций классической теории зародышеобразования, предложенной Фольмером и развитой Беккером.

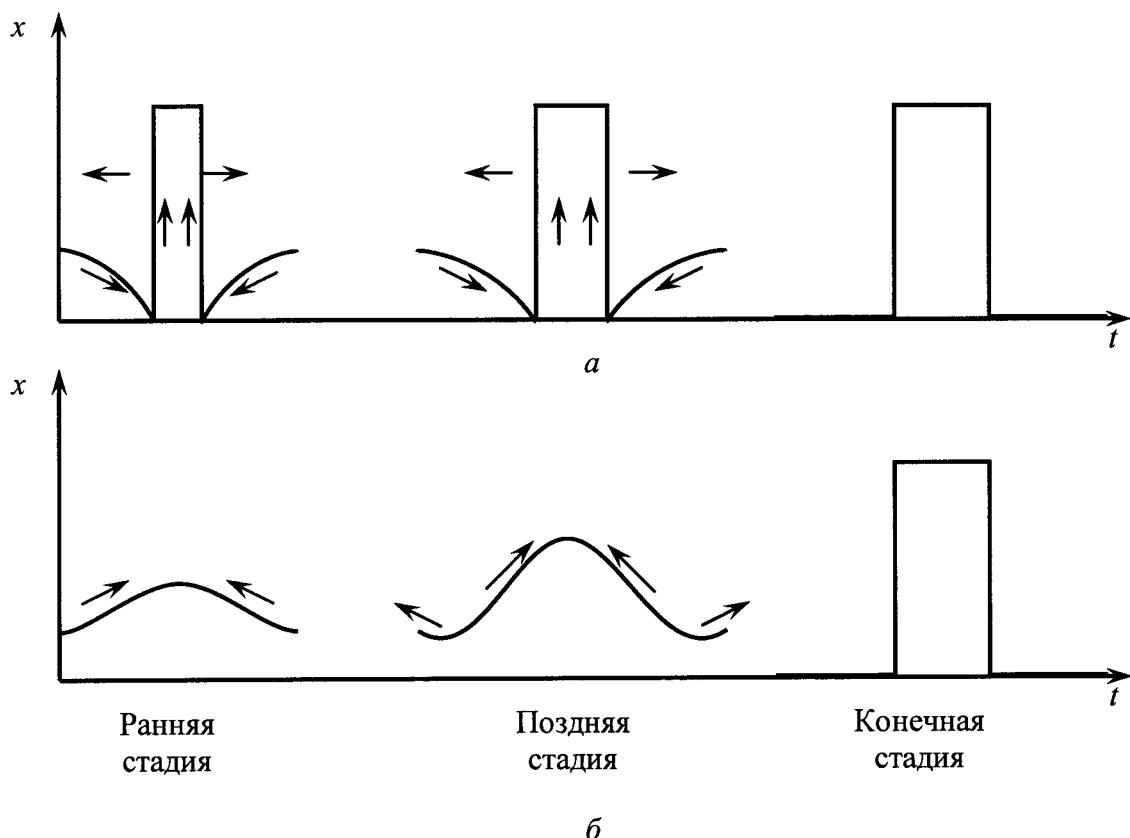


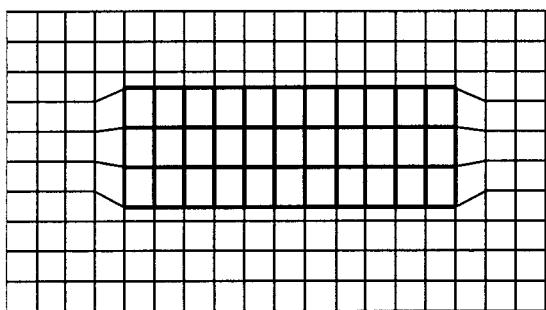
Рис. 2.8. Изменение концентрационного профиля во времени для двух механизмов распада твердых растворов: *а* – по типу образования и роста зародышей; *б* – для спинодального распада. Стрелками схематично показано направление перемещения (диффузии) компонентов системы

Согласно этой теории результирующее изменение свободной энергии кристалла при возникновении зародыша можно представить в виде трех слагаемых:

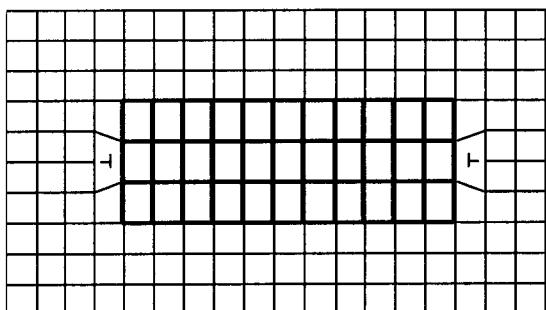
$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_e, \quad (2.24)$$

где первое слагаемое ($-\Delta G_v$) отражает изменение свободной энергии в результате изменения химического состава образующейся новой фазы. Значение этой энергии пропорционально объему зародыша и имеет отрицательный знак, так как новая фаза более устойчива по сравнению с исходной.

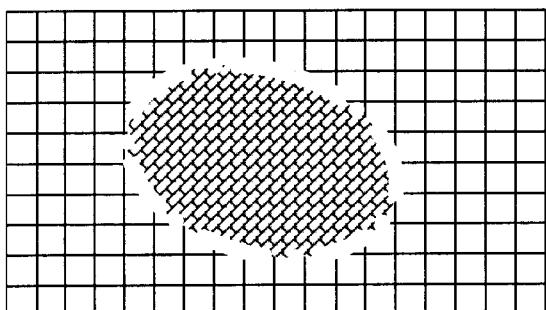
Второе слагаемое (ΔG_s) отражает изменение свободной энергии за счет образования межфазной границы. Эта поверхностная энергия всегда положительна, так как связана с процессом, препятствующим образованию зародыша в объеме исходной твердой фазы. Значение ΔG_s пропорционально поверхности зародыша.



a



b



c

Рис. 2.9. Фазовые границы: когерентные (а), частично когерентные за счет дислокаций несоответствия (б), некогерентные (в)

Третий член (ΔG_e) уравнения (2.24) представляет собой разность энергий упругих деформаций, возникающих, с одной стороны, в зародыше, поскольку его росту препятствует матрица, а с другой – в самой матрице вблизи зародыша. Упругая энергия на границе раздела *зародыш – матрица* определяется степенью рассогласования их кристаллических структур, поэтому различают когерентные и некогерентные границы раздела.

Поверхность раздела считается когерентной, если для обеих фаз наблюдается общее расположение атомов в плоскости, составляющей поверхность раздела, и межатомные расстояния в этой плоскости почти одинаковы (рис. 2.9, *a*). При росте исходно когерентного по отношению к матрице выделения другой фазы, параметры решетки которого не совпадают с параметрами матрицы, происходит накопление упругих напряжений на границе раздела фаз, что в дальнейшем приводит к нарушению когерентности. Релаксация упругих напряжений происходит за счет формирования дислокаций несоответствия (рис. 2.9, *b*).

При больших различиях в кристаллической структуре контактирующих плоскостей фазовые границы становятся некогерентными (рис. 2.9, *c*). Упругая энергия ΔG_e пропорциональна разности объемов ΔV новой и исходной фаз.

Анализируя зависимость каждой составляющей свободной энергии (ΔG_v , ΔG_s , ΔG_e) от размера зародыша можно показать, что существует критический размер зародыша r_{kp} , ниже которого возникший зародыш имеет тен-

денцию к обратному процессу растворения. Зародыши, размер которых выше r_{kp} , могут расти за счет присоединения атомов примеси из раствора.

Очевидно, что зародыши малых размеров всегда когерентны с матрицей, для них поверхностная энергия (ΔG_s) мала, а упругая (ΔG_e) велика.

Соотношение между энергиями ΔG_s и ΔG_e определяет морфологию частиц новой фазы. Так, например, если вклад ΔG_s в изменение энергии системы ΔG является определяющим, т. е. поверхностная энергия велика, то частицы новой фазы должны обладать минимально развитой поверхностью, т. е. их форма должна приближаться к сферической. При обратном соотношении энергий ΔG_s и ΔG_e , т. е. когда разность удельных объемов исходной и новой фаз ΔV велика, поверхность раздела может быть сильно развитой. В этом случае зародыш по форме приближается к игле, стержню, пластинке, диску и т. д.

Кинетика роста зародышей может лимитироваться либо скоростью присоединения к поверхности зародыша новых атомов примеси, либо скоростью миграции атомов примеси из матрицы к зародышу, т. е. их диффузией. В большинстве случаев второй диффузионный процесс протекает значительно медленнее, чем первый, поэтому он и определяет кинетику рассматриваемого механизма распада твердого раствора.

При *низких температурах* для образования равновесных зародышей диффузионные подвижности атомов малы. В то же время, как отмечалось ранее, пересыщенные растворы, попадающие в область между спинодалиями, неустойчивы даже по отношению к малым флуктуациям состава. В этих условиях распад происходит непрерывно по типу *гомогенных* фазовых превращений: процесс охватывает весь объем исходной фазы на стадии образования областей, обогащенных выделяющимся компонентом, но еще когерентно связанных с решеткой матрицы (кластеры, предвыделения). При этом в объеме фазы образуются так называемые концентрационные волны или неоднородности (по составу) периодического типа, а структура пересыщенного раствора становится «модулированной» по составу (рис. 2.8, б). Такой механизм распада называют *спинодальным*. В некоторых случаях процесс заканчивается формированием равновесной фазы.

Представление о том, что рассмотренные 2 механизма распада реализуются при различных (высоких и низких) температурах, является чисто услов-

ным. В процессе охлаждения пересыщенного раствора распад может происходить с участием обоих механизмов.

На примере многих бинарных систем *полупроводник – примесь* экспериментально установлено, что конечная равновесная фаза образуется не в начале процесса распада, а в результате сложной последовательности промежуточных состояний.

Во многих случаях удается выявить 4 стадии процесса распада. *Первая стадия* представляет собой образование зон, известных как зоны Гинье–Престона (ГП-1), которые характеризуются повышенной концентрацией примеси в некоторых кристаллических плоскостях исходного раствора. Зоны (ГП-1) представляют собой малые зоны, состоящие из нескольких десятков атомов примеси, и являются не чем иным, как крупными кластерами. *Вторая стадия* связана с образованием локальных областей из чередующихся атомных слоев с повышенной и пониженной концентрациями примеси. Такие зоны условно обозначают ГП-2. На *третий стадии* образуются структуры (Θ^1), когерентные матрице. На *конечной стадии* происходит образование равновесной фазы (Θ), уже некогерентной с матрицей.

В целом как в металлических, так и в полупроводниковых твердых растворах явление распада представляет собой многостадийный процесс. Схематически процесс распада можно представить в виде следующих стадий:

- образование ассоциированных дефектов;
- превращение части дефектов в кластеры;
- превращение кластеров в зародыши новой фазы;
- рост зародышей;
- выделение равновесной второй фазы.

Первые две стадии экспериментально трудно различимы, поэтому их часто объединяют одним термином "стадия предвыделения".

Рассмотренная ранее схема не является универсальной. Конкретные механизмы распада и структура предвыделений даже для исходного раствора одного состава весьма многообразны и зависят от многих факторов, в том числе от режимов термической обработки (температуры, продолжительности отжига), концентрации остаточных примесей в полупроводнике, плотности протяженных и точечных структурных дефектов. Низкотемпературный распад не доходит в большинстве случаев до выделения равновесных фаз и ограничивается стадией образования зон Гинье–Престона, кластеров или предвыделений.

Скорость процесса распада на ранних стадиях также в значительной мере зависит от плотности протяженных и точечных дефектов в твердом растворе. При этом наличие дефектов увеличивает скорость распада. Следует заметить, что и сам процесс выделения новой фазы или распада приводит к формированию дислокаций и вакансий. Для многих полупроводниковых растворов установлено, что начальные стадии распада протекают с образованием дефектов по Френкелю (атомов в междуузлиях). Избыточные атомы примеси уходят из узельных позиций в междуузлия, оставляя за собой вакансию. Скопления вакансий, достигнув критического размера, захлопываются, образуя дислокационные петли, которые, в свою очередь, ускоряют дальнейший процесс распада.

Таким образом, свойства полупроводниковых твердых пересыщенных растворов очень сильно зависят от механизма распада раствора и стадии его окончания. Распад пересыщенных растворов можно использовать для практических целей: изменяя условия распада растворов можно управлять строением и свойствами фаз. Также управляемый распад твердых растворов может применяться для синтеза нанокристаллических и пористых материалов селективным удалением одной из фаз, образовавшихся в результате распада.

Методика компьютерного моделирования фазовых диаграмм состояния бинарных систем с ограниченной растворимостью компонентов типа *полупроводник – примесь* представлена в прил. 2. Для моделирования T - x -проекций диаграмм разработана программа "Эвтектика", написанная с среде LabVIEW.

Список рекомендуемой литературы

Горелик С. С., Дащевский М. Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учеб. пособие. М.: Металлургия, 1987, 1993.

Глазов В. М., Земсков В. С. Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: Наука, 1967.

Глазов В. М. Основы физической химии: Учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1981.

Глазов В. М., Павлова Л. М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988.

Крапухин В. В., Соколов И. А., Кузнецов Г. Д. Технология материалов электронной техники. Теория процессов полупроводниковой технологии / МИСИС. М., 1995.

Фистуль В. И. Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов. М.: Металлургия, 1977.

Кузнецов В. В., Сорокин В. С., Москвин П. П. Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. М.: Металлургия, 1991.

Луцкая О. Ф., Чеснокова Д. Б., Максимов А. И. Химические и фазовые равновесия в технологии материалов электронной техники: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2005.

Кнотько А. В., Пресняков И. А., Третьяков А. Д. Химия твердого тела: Учеб. пособие для вузов. М.: Изд. центр «Академия», 2006.

Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1-2. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1967.

Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика / Пер. с англ.; Под ред. Д. И. Зубарева. М.: Наука, 1982.

Пригожин И., Дефрей Р. Химическая термодинамика / Пер. с англ.; Под ред. В. А. Михайлова. Новосибирск: Наука, 1966.

Семенченко В. К. Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1966.

Уфимцев В. Б., Лобанов А. А. Гетерогенные равновесия в технологии полупроводниковых материалов: Учеб. пособие для вузов. М.: Металлургия, 1981.

Хариф Я. Л., Ковтуненко П. В., Майер А. А. Расчет диаграмм состояния с применением модели квазиидеальных растворов. М.: Металлургия, 1988.

Расчет фазовых равновесий в многокомпонентных системах / А. И. Казаков, В. А. Мокрицкий, В. Н. Романенко, Л. Хитова. М.: Металлургия, 1987.

Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справ. М.: Наука, 1979.

Барыбин А. А., Сидоров В. Г. Физико-технологические основы электроники. СПб.: Лань, 2001.

Барыбин А. А. Электроника и микроэлектроника. Физико-химические основы. М.: Академия, 2005.

Приложения

1. Моделирование диаграмм состояния полупроводниковых систем с неограниченной растворимостью компонентов в жидкой и твердой фазах

Цель работы – изучение фазовых равновесий в бинарных полупроводниковых системах с непрерывным твердым раствором методом компьютерного моделирования; расчет параметров межатомного взаимодействия; выбор моделей растворов, адекватно описывающих экспериментальную T - x -проекцию диаграммы состояния.

Исходными данными для проведения работы являются:

- T - x -проекция фазовой диаграммы состояния системы А–В (см. прил. 3);
- температуры и энталпии плавления исходных компонентов А и В (табл. П. 1.2);
- программа "Неограниченные растворы", написанная в среде программирования LabVIEW.

Порядок выполнения работы

1. Загрузить программу "Неограниченные растворы".
2. Занести значения температур и энталпий плавления исходных компонентов А и В в таблицу "Исходные данные" (рис. П. 1.1).
3. На T - x -проекции заданной системы выбрать 8–10 значений температур в диапазоне от $T_{\text{пл}}(\text{A})$ до $T_{\text{пл}}(\text{B})$. Для каждой выбранной температуры определить по линии ликвидуса состав жидкого раствора (x_B^l), а по линии солидуса – состав твердого раствора (x_B^s). Значения температур и составов жидкого и твердого растворов внести в табл. П. 1.1.

Таблица П. 1.1

Координаты точек линий ликвидуса и солидуса

Компоненты системы	$T, \text{ К}$	$x_B^l, \text{ мол. доли}$	$x_B^s, \text{ мол. доли}$

Ввести значения T , x_B^l , x_B^s , исключив точки на краях диаграммы ($T_{\text{пл}}(\text{A})$, 0, 0) и ($T_{\text{пл}}(\text{B})$, 1, 1), в таблицу "Координаты точек линий ликвидуса и солидуса" (рис. П. 1.1).

Исходные данные		Координаты точек ликвидуса и солидуса		
		Мольная доля компонента В в жидкой и твердой фазах		
	Т, К	Ликвидус	Солидус	
Та.пл, К	937,00	0,06	0,28	
Тб.пл, К	1417,00	0,14	0,40	
Энталпии плавления		0,20	0,51	
На ,Дж/моль	37000,00	0,28	0,62	
Нв ,Дж/моль	49800,00	0,35	0,70	
		0,45	0,80	
		0,55	0,86	
		0,65	0,95	
		0,83	0,98	
		0,40	0,80	
	1208,00			

Рис. П. 1.1. Вид диалогового окна с исходными данными

4. Построить линии ликвидуса и солидуса по дискретным введенным данным (T , x^l_B , x^s_B). Для запуска расчетов и построения диаграммы использовать кнопку RUN, находящуюся на панели инструментов. Проверить правильность введенных точек, сравнив исходную T - x -диаграмму с диаграммой, построенной на экране монитора (рис. П. 1.2).

5. Для каждой введенной точки (T , x^l_B , x^s_B) с помощью команды RUN рассчитать параметры межатомного взаимодействия в жидком (W^l) и твердом (W^s) растворах. Результаты расчетов W^l и W^s выводятся на экран монитора в виде таблицы, там же приводятся наибольшие W^l_{\max} и W^s_{\max} и наименьшие W^l_{\min} и W^s_{\min} значения параметров взаимодействия (рис. П. 1.2).

6. Ввести наибольшие (W^l_{\max} и W^s_{\max}) и наименьшие (W^l_{\min} и W^s_{\min}) значения параметров взаимодействия компонентов, используя диалоговое окно "Оптимизация параметров взаимодействия" (рис. П. 1.3). Определить (с помощью кнопки RUN) СКО экспериментальных и рассчитанных значений температур, соответствующих линиям ликвидуса и солидуса на T - x -проекции диаграммы состояния, полученных с помощью (1.29). Используя таблицу СКО найти наименьшее значение СКО.

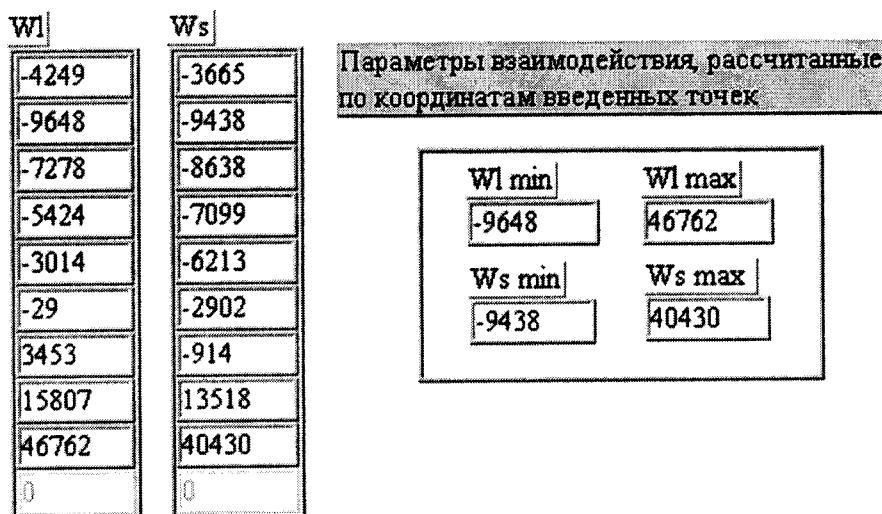
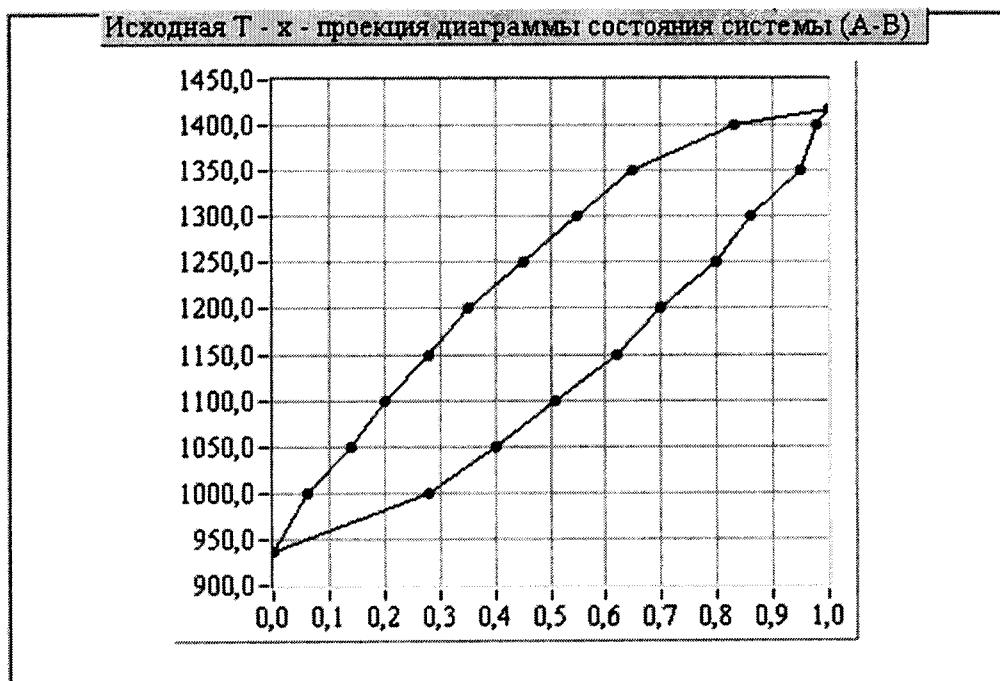


Рис. П. 1.2. Вид диалогового окна "Исходная T-x-диаграмма состояния и параметры взаимодействия, оцененные по координатам введенных точек"

7. Выбрать и ввести новый диапазон параметров W^s_{\min} , W^s_{\max} , W^l_{\min} , W^l_{\max} для поиска следующего более точного приближения параметров взаимодействия к оптимальным и минимума СКО (рис. П. 1.4).

8. Минимизацию СКО проводить аналогично операциям, описанным в п. 7, до тех пор, пока пары значений W^l_{\min} и W^l_{\max} , а также W^s_{\min} и W^s_{\max} будут отличаться друг от друга не более, чем на 1 %.

9. Ввести найденные оптимальные параметры взаимодействия W^s_{opt} , W^l_{opt} в ячейку диалогового окна (рис. П. 1.5) и построить T-x-проекцию диаграммы состояния, используя введенные данные. Оптимальным параметром

взаимодействия является параметр, соответствующий минимуму СКО после последней операции сужения диапазона.

Оптимизация параметров взаимодействия												
СКО	W^l	min СКО										строка
		$W^l \text{ min}$	$W^l \text{ max}$	$W^s \text{ min}$	$W^s \text{ max}$	43	4	4				
W ^s		-50000	-40000	-30000	-20000	-10000	0	10000	20000	30000	40000	50000
-50000	99	105	204	320	436	551	665	1130	1230	1478	1576	
-40000	153	90	103	208	325	443	559	672	960	1340	1465	
-30000	270	154	78	101	213	332	451	674	953	1259	1533	
-20000	389	273	155	62	102	219	341	461	814	1160	1429	
-10000	718	395	277	157	43	105	229	352	611	923	1369	
0	828	733	641	283	159	53	118	246	367	828	1293	
10000	1210	970	756	803	565	168	151	237	339	936	1052	
20000	1457	1288	1250	936	718	618	280	370	607	1040	1206	
30000	1611	1506	1460	1356	1170	1091	1216	1280	1463	1364	1439	
40000	1748	1661	1566	1490	1435	1485	1604	1645	1786	1706	1417	
50000	1815	1729	1627	1513	1410	1333	1249	1203	1367	1554	1622	

Рис. П. 1.3. Вид диалогового окна "Оптимизация параметров взаимодействия"

	W^s_{min}				W^s_{max}
W^l_{min}					
W^l_{max}					

Рис. П. 1.4. Вид таблицы для поиска минимума (минимизации) СКО

10. Сохранить на внешнем носителе информации T - x -проекции исходной (построенной по экспериментальным точкам) и расчетной (построенной с использованием W^s_{opt} и W^l_{opt}) диаграмм состояния.

11. Исследовать влияние знака и абсолютного значения параметров W^s и W^l на положение линий ликвидуса и солидуса. С этой целью ввести в ячейку диалогового окна (рис. П. 1.5) новые параметры взаимодействия, отличаю-

щиеся по абсолютному значению и по знаку от W^s_{opt} и W^l_{opt} . Построить соответствующие введенным данным линии солидуса и ликвидуса. Сравнить T - x -проекции диаграмм состояния, полученные в пп. 10 и 11.

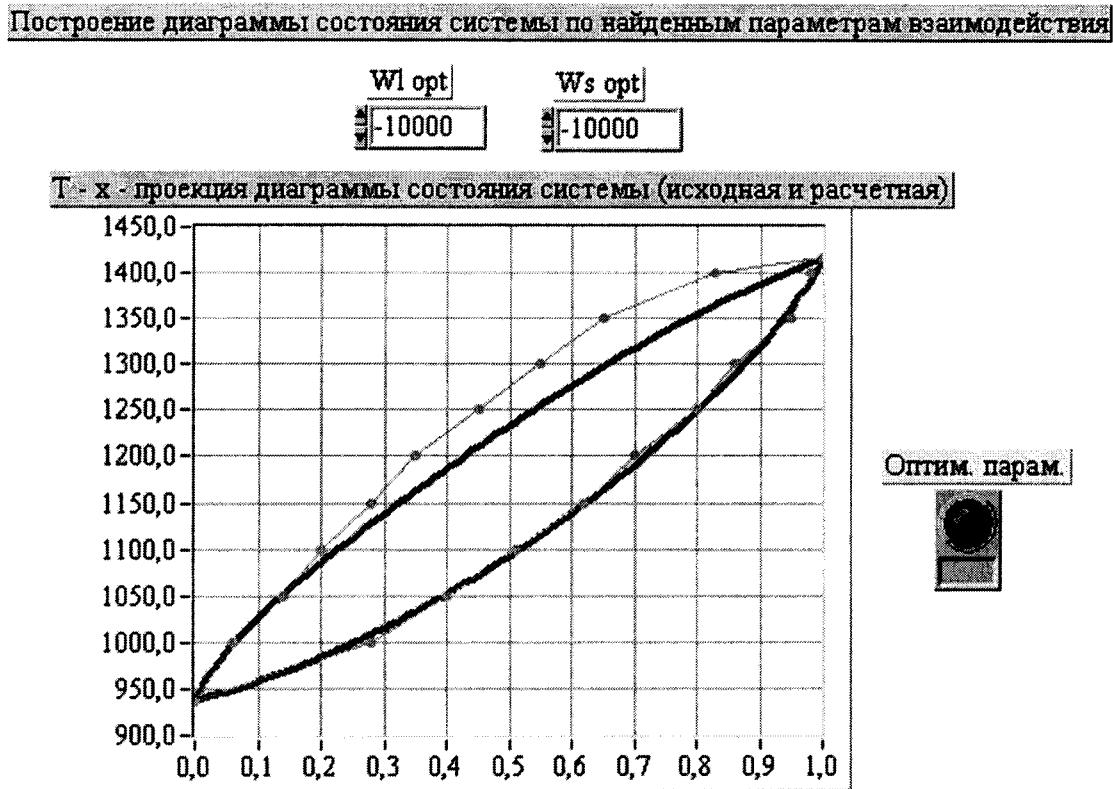


Рис. П. 1.5. Вид диалогового окна для построения T - x -проекции диаграммы состояния

12. Построить T - x -проекцию диаграммы состояния заданной системы в приближении модели идеальных растворов.

Обработка результатов и оформление отчета

1. Привести T - x -проекции диаграмм состояния (экспериментальной и теоретически рассчитанной), а также найденные значения параметров взаимодействия W^s_{opt} , W^l_{opt} . Сопоставить и объяснить различие приведенных диаграмм состояния.

2. Привести T - x -проекции диаграмм состояния, построенные в соответствии с п. 11. Объяснить влияние знака и абсолютного значения параметров W^s и W^l на положение линий ликвидуса и солидуса.

3. Рассчитать и построить концентрационные зависимости термодинамических функций смешения S^M , H^M , G^M для твердого и жидкого растворов при $T = \text{const}$. Для твердого раствора температуру T выбрать равной температуре

плавления легкоплавкого компонента, для жидкого раствора – температуре плавления тугоплавкого компонента ($T_{\text{пл(A)}}$, $T_{\text{пл(B)}}$).

4. Рассчитать и построить концентрационные зависимости коэффициентов активностей и активностей компонентов в твердом и жидким растворах при $T = \text{const}$. Для твердого раствора температуру T выбрать равной температуре плавления легкоплавкого компонента, для жидкого раствора – температуре плавления тугоплавкого компонента ($T_{\text{пл(A)}}$, $T_{\text{пл(B)}}$). На тех же рисунках обозначить зависимости, соответствующие модели идеального раствора.

5. Рассчитать и построить температурную зависимость коэффициента активности компонентов А и В в твердом растворе для одного состава x_B ($x_B = 0,2; 0,5; 0,8$ – задается преподавателем).

Таблица П. 1.2

Термодинамические данные для процессов плавления веществ

Фаза	$\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/моль	$T_{\text{пл}}$, К	Фаза	$\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/моль	$T_{\text{пл}}$, К
SnTe	32,6	1079	InAs	73,6	1215
	45,7	1078		76,98	1216
HgTe	35,56	941	GaAs	105,35	1511
	36,8	943		87,86	1511
SnS	31,6	1154	InSb	47,76	797
				47,7	798
PbS	35,14	1386	AlSb	82,0	1333
ZnTe	57,7	1571	AlAs	142,26	2043
GeTe	47,3	998	AlP	170,08	2823
ZnSe	66,9	1802	GaP	122,17 128,45	1740
PbTe	35,6	1197	InP	82,47 63,6	1341 1343
CdSe	43,9	1512	AlN	67,78	2673
CdTe	39,74	1363	GaSb	65,1	985
	48,5	1365			
HgSe	40,2	1072	Bi ₂ S ₃	79,37	1050
SnSe	31,6	1127	Bi ₂ Te ₃	118,62	858
PbSe	45,6	1354	Bi ₂ Se ₃	86,6	979
	36,4	1354			
GeS	20,9 $\pm 4,2$	931	Sb ₂ Te ₃	98,95	895
GeSe	25,1±15,5	943	Sb ₂ S ₃	79,08	832
			Sb ₂ Se ₃	53,76	890

6. Используя T - x -проекцию диаграммы состояния, рассчитать равновесные коэффициенты распределения компонентов А и В при $T = (T_{\text{пл}}(\text{A}) + T_{\text{пл}}(\text{B}))/2$.

7. Сделать вывод о возможности применения различных моделей растворов для описания исследованной диаграммы состояния.

Контрольные вопросы

1. Написать фундаментальное уравнение состояния системы и вывести из него условия термодинамического равновесия фаз в многокомпонентной системе.
2. Чем отличаются атомные и массовые проценты? Вывести уравнения для пересчета массовых процентов в атомные для бинарной системы А – В.
3. Написать формулы и объяснить смысл парциальных молярных величин: свободной энергии Гиббса, объема, энталпии, энтропии.
4. Написать формулу и объяснить смысл понятия "химический потенциал компонента" в растворе. Какое понятие физики твердого тела, на Ваш взгляд, близко к понятию химического потенциала?
5. Объяснить смысл понятия конфигурационной энтропии.
6. Объяснить смысл тезиса "природа боится чистоты".
7. Пояснить понятие активности и коэффициента активности компонента в растворе.
8. Дать полную характеристику модели идеального раствора с указанием всех формул и их смысла.
9. Объяснить основные принципы построения модели регулярного раствора.
10. Пояснить смысл параметра взаимодействия компонентов в модели регулярного раствора.
11. Пояснить связь между коэффициентом активности и параметром взаимодействия компонентов для модели регулярного раствора.
12. Изобразить зависимость свободной энергии смешения от состава для различных изотерм T - x -проекции диаграммы состояния системы А – В с неограниченной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах (в рамках модели регулярного раствора).

13. Изобразить зависимость свободной энергии смешения от состава для различных изотерм T - x -проекции диаграммы состояния системы А – В эвтектического типа (в рамках модели регулярного раствора).

14. Проанализировать возможный тип диаграммы состояния в системе А – В в случае большого отрицательного значения параметра взаимодействия компонентов в твердой и жидкой фазах.

15. Проанализировать возможный тип диаграммы состояния в системе А – В в случае большого положительного значения параметра взаимодействия компонентов в твердой и жидкой фазах.

16. На основании уравнения Гиббса–Дюгема проанализировать и изобразить качественную зависимость коэффициента активности от концентрации для случая положительного отклонения раствора от идеальности.

17. На основании уравнения Гиббса–Дюгема проанализировать и изобразить качественную зависимость коэффициента активности от концентрации для случая отрицательного отклонения раствора от идеальности.

18. Проанализировать и изобразить температурную зависимость коэффициента активности при постоянных давлении и составе раствора и независящей от температуры энталпии смешения.

19. Записать и объяснить условия фазового равновесия для жидкого и твердого растворов в системе А – В.

20. Вывести уравнения, описывающие взаимосвязь между составами существующих жидкой и твердой фаз и температурой для реальных растворов.

21. Вывести уравнения, описывающие взаимосвязь между составами существующих жидкой и твердой фаз и температурой для идеальных растворов.

22. Вывести уравнения, описывающие взаимосвязь между составами существующих жидкой и твердой фаз и температурой для модели регулярных растворов.

23. Вывести уравнение для линии ликвидуса в рамках модели идеального раствора.

24. Вывести уравнение для линии солидуса в рамках модели идеального раствора.

25. Объяснить причины появления на диаграмме состояния с непрерывной растворимостью компонентов экстремальной точки конгруэнтного плавления.

2. Моделирование диаграмм состояния с ограниченной растворимостью компонентов (полупроводник – примесь)

Цель работы – изучение фазовых равновесий в бинарной системе *полупроводник* (Si, Ge) – *примесь* методом компьютерного моделирования; расчет параметров межатомного взаимодействия; выбор моделей растворов, адекватно описывающих экспериментальные T - x -диаграммы состояния; расчет спинодалей и определение областей устойчивого и метастабильного состояний твердых растворов в заданной системе.

Исходными данными для проведения работы являются:

- T - x -проекции фазовой диаграммы состояния, в том числе в крупномасштабном виде (см. в прил. 4 диаграмму, соответствующую заданной системе);
- температуры и энталпии плавления исходных компонентов А и В, температура и состав точки эвтектики, а также значение периода решетки полупроводниковой фазы (табл. П. 2.4);
- справочные данные о значениях параметров межатомного взаимодействия компонентов в жидким растворе в рамках моделей регулярных и квазирегулярных растворов (см. таблицу на с. 31);
- программа "Эвтектика", написанная в среде программирования LabVIEW.

Порядок выполнения работы

Анализ линии ликвидуса.

1. В таблицу "Исходные данные" ввести значения температур и энталпий плавления чистых компонентов А и В, считая, что компонентом А является полупроводник типа Si, Ge, GaAs, а компонентом В – примесь (рис. П. 2.1).

2. Выбрать 8–10 значений температур в двухфазной области диаграммы *полупроводник – жидккий раствор* в интервале от $T_{\text{эвт}}$ до $T_{\text{пл(А)}}$. Для каждой выбранной температуры определить по линии ликвидуса атомную долю компонента В (x_B^l) в равновесном жидким растворе. Ввести значения (T , x_B^l), исключив точку ($T_{\text{пл(А)}}, 0$), в таблицу «Координаты точек линии ликвидуса» на экране монитора (рис. П. 2.1).

Исходные данные	
Обозначения компонентов	
A	B
Si	Ag
Температуры плавления	
Та.пл, К	1685,00
Тб.пл, К	1234,00
Энталпии плавления	
На, Дж/моль	50610
Нб, Дж/моль	11950
Координаты точки звтектики	
Тэвт,	1103,00
X _B эвт	0,860
Период решетки компонента A, нм	
a, нм	0,54280
Прим.: в качестве компонента A выступают Si, Ge, GaAs	

Координаты точек линии ликвидуса	
Т, К	Мольная доля компонента B в жидкой фазе X _B
1673,0	0,06
1623,0	0,13
1583,0	0,25
1563,0	0,38
1525,0	0,50
1463,0	0,63
1348,0	0,75
1113,0	0,85
700,0	0,40
700,0	0,40

Рис. П. 2.1. Вид таблиц "Исходные данные" и "Координаты точек линии ликвидуса" в диалоговом окне

3. Используя кнопку **RUN** (на панели инструментов) построить линию ликвидуса по дискретным введенным данным (T, x_B^l). Проверить правильность введенных точек, сравнив исходную линию ликвидуса на T - x -диаграмме с линией, построенной на экране монитора (рис. П. 2.2).

4. С помощью команды **RUN** рассчитать параметр межатомного взаимодействия W^l компонентов в жидкой фазе для каждой введенной точки (T, x_B^l). Результаты расчета W^l выводятся на экран монитора в виде таблицы, там же приводятся наибольшие W_{\max}^l и наименьшие W_{\min}^l значения параметров взаимодействия (рис. П. 2.2).

Т - x - проекция диаграммы состояния системы (A-B)

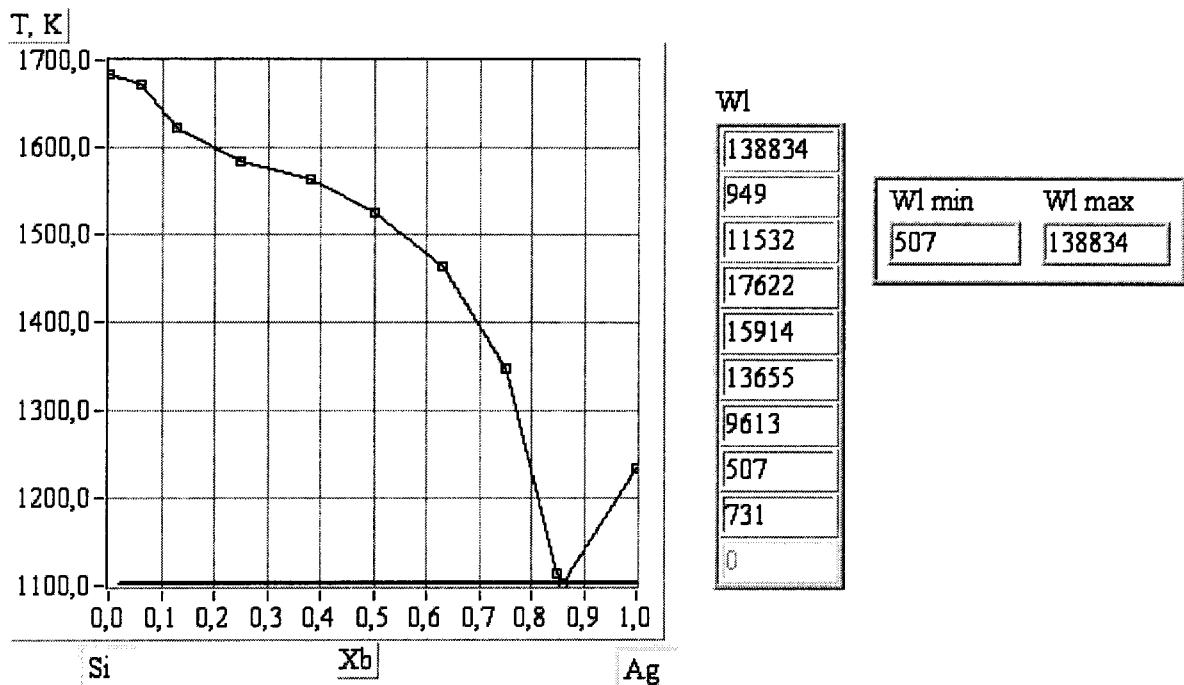


Рис. П. 2.2. Вид диалогового окна "Линия ликвидуса на T - x -проекции диаграммы состояния системы" (слева) и оценка параметра взаимодействия W^l (справа)

При несоответствиях необходимо исправить исходные данные. Уточненные данные (T, x_B^l) записать в табл. П. 2.1 протокола и сохранить на внешнем носителе информации.

Таблица П. 2.1

Координаты точек линии ликвидуса

Компоненты системы	T , К	x_B^l

5. Используя диалоговое окно "Оптимизация значений параметра межатомного взаимодействия в жидкой фазе", ввести наибольшие W^l_{\max} и наименьшие W^l_{\min} значения параметра межатомного взаимодействия. Определить (RUN) СКО^(T) экспериментальных и рассчитанных значений температур, соответствующих линии ликвидуса (рис. П. 2.3).

Выбрать и ввести следующий, более узкий, диапазон значений параметров $W^l_{\min} \dots W^l_{\max}$, в пределах которого минимизировать СКО и определить

новое, более точное приближение параметра взаимодействия W^l (табл. П. 2.2).

Оптимизация значений параметра межатомного взаимодействия в жидкой фазе											
	W ^l min	5358	W ^l max	5600		min СКО	62		min index	2	
W ^l	5358	5382	5406	5431	5455	5479	5503	5527	5552	5576	5600
СКО licv	61,80	61,80	61,80	61,80	61,80	61,80	61,81	61,81	61,82	61,82	61,83

Рис. П. 2.3. Вид диалогового окна "Оптимизация значений параметра межатомного взаимодействия в жидкой фазе"

Таблица П. 2.2

Выбор диапазона параметров взаимодействия ($W^l_{min}..W^l_{max}$) для последующей ступени их оптимизации

Для W^l		W^l_{min}			W^l_{max}	
СКО			min СКО			

6. Повторять операции, описанные в п. 5, до тех пор, пока значения W^l_{min} и W^l_{max} будут отличаться друг от друга не более, чем на 1 %.

7. Ввести найденный оптимальный параметр взаимодействия W^l_{opt} в ячейку диалогового окна и, используя это значение, рассчитать и построить линию ликвидуса. Оптимальным параметром взаимодействия является параметр, соответствующий минимуму СКО после последней операции сужения диапазона.

8. Построить линию ликвидуса для заданной системы, используя приближение квазирегулярных растворов. Для этого ввести в соответствующую ячейку $W^l = f(T)$ температурную зависимость параметра межатомного взаимодействия, приведенную в таблице на с. 31.

Анализ линии солидуса.

9. Используя линию солидуса крупномасштабной T - x -диаграммы, для 7–10 значений температур ввести в таблицу (рис. П. 2.4) соответствующие им значения равновесных концентраций компонента В (примеси) в твердом растворе (N_B^s). Проверить правильность введенных данных, сравнив линию солидус на диаграмме с кривой, построенной по введенным дискретным данным (рис. П. 2.4). При необходимости скорректировать введенные данные.

10. Записать в табл. П. 2.3 введенные данные (T , N_B^s), а также значения мольной доли x_B^s компонента В в твердой фазе, пересчитанные на основании концентраций примеси N_B^s .

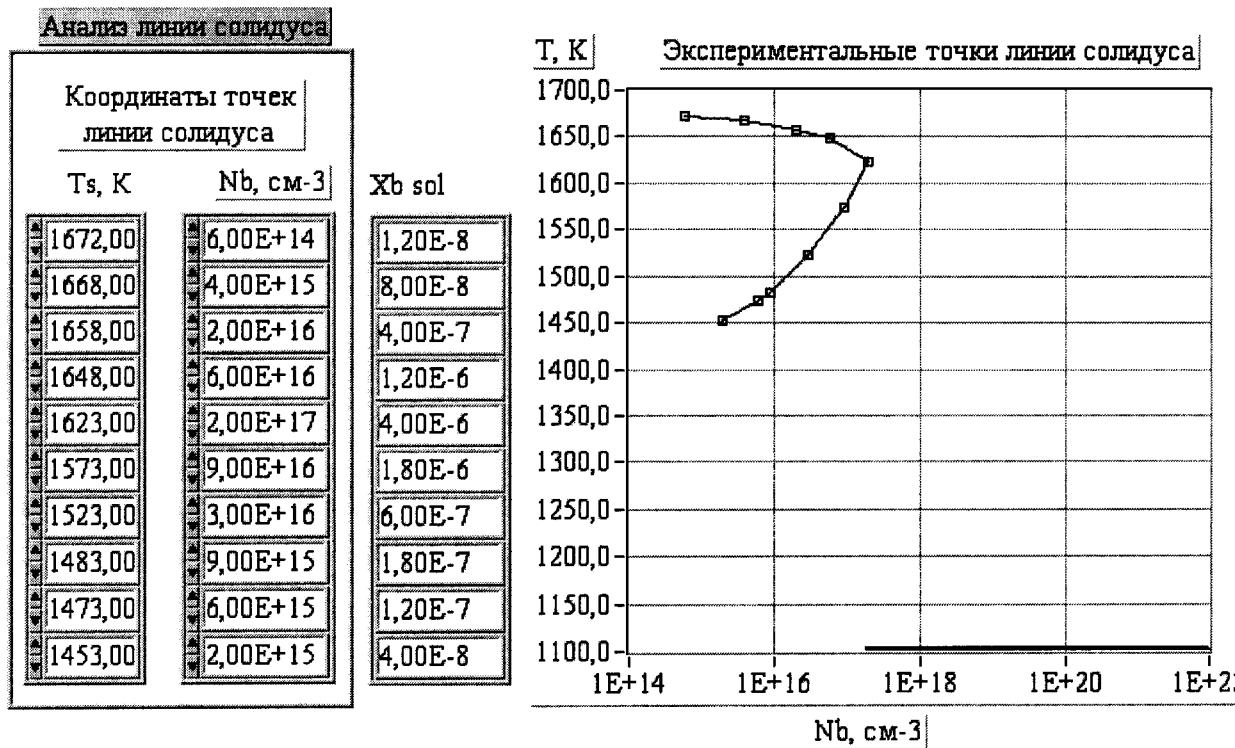


Рис. П. 2.4. Вид диалогового окна "Анализ линии солидуса"

Таблица П. 2.3

Координаты точек линии солидуса

T, K	N _B ^s , см ⁻³	x _B ^s

11. Определить оптимальное значение W_{opt}^s , действуя аналогично пп. 5, 6. С этой целью использовать таблицу СКО (s) по соотношению (2.10) экспериментальных и рассчитанных значений мольной доли (x_B^s) для твердой фазы (рис. П. 2.5).

12. Ввести найденный оптимальный параметр взаимодействия W_{opt}^s в ячейку диалогового окна и построить 2 варианта диаграммы состояния: с линейным и логарифмическим масштабами по оси концентраций (рис. П. 2.6).

Оптимизация значений параметра межатомного взаимодействия в твердой фазе

Ws min	Ws max
140941	204606
Ws min 2	Ws max 2
173431	173506
Ws	min CKOsol index CKOsol
173431	1,529
173438	2
173446	
173454	
173461	
173468	
173476	
173484	
173491	
173498	
173506	
CKOsol	1,5294
1,5294	1,5294
1,5294	1,5294
1,5294	1,5294
1,5294	1,5294
1,5294	1,5294
1,5294	1,5294
1,5294	1,5294
1,5294	1,5294
1,5294	1,5294
1,5294	1,5294

Рис. П. 2.5. Вид диалогового окна "Оптимизация значений параметра межатомного взаимодействия в твердой фазе"

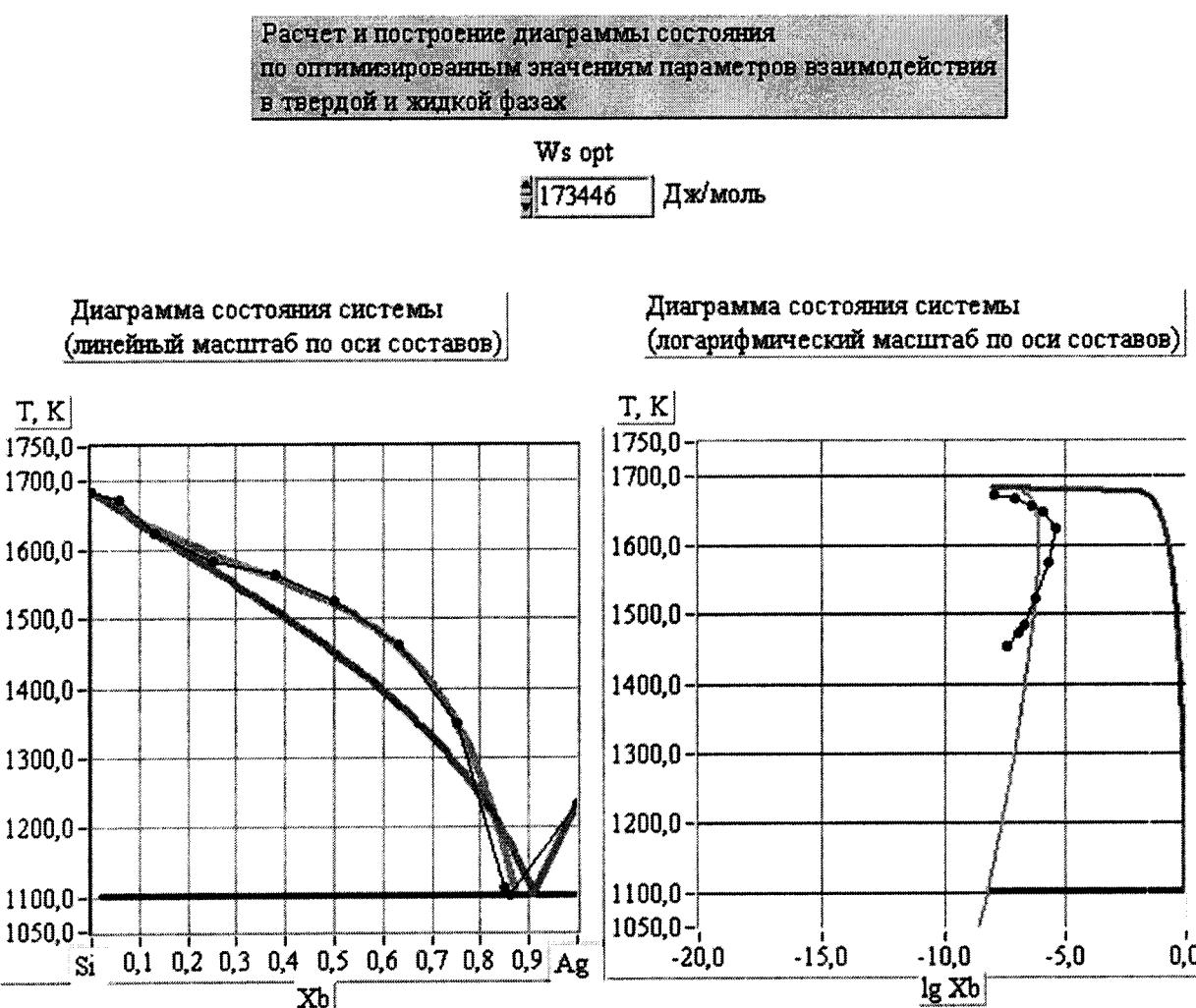


Рис. П. 2.6. Вид диалогового окна "Расчет и построение диаграммы состояния по оптимизированным значениям параметров взаимодействия W_s^s opt и W_l^l opt"

13. Записать оптимальные параметры межатомного взаимодействия для твердого W_s^s opt и для жидкого растворов W_l^l opt, найденные в приближении модели регулярного раствора.

Таблица П. 2.4

Справочные данные по фазовым переходам

Фаза	$T_{\text{пл}}$, К	$\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/моль	Период решетки, нм
Ge	1210,4	36,945	0,5657
Si	1685	50,551	0,5428
Zn	692,7	7,385	
Cu	1357	13,054	
Li	453,7	3,012	
Sb	903	19,623	
Ga	302,9	5,586	
In	429,3	3,264	
Sn	505	6,987	
Pb	600,6	4,799	
As(возг.)	888	31,798	
Al	932	10,920	
P(возг.)	530	13,054	
Au	1336	12,364	
GaAs	1511	105,35	

14. Рассчитать и построить на T - x -проекции спинодали, используя W^s_{opt} .

15. Рассчитать и построить на T - x -проекции спинодали, используя другие 2 значения W^s , отличающиеся по абсолютному значению от найденных W^s_{opt} в большую и меньшую стороны.

Обработка результатов и оформление отчета

1. Привести T - x -проекции (в обычном и полулогарифмическом масштабах) исследованной диаграммы состояния и подобранные оптимальные параметры межатомного взаимодействия W^s_{opt} и W^l_{opt} в твердом и жидким растворах соответственно.

2. Рассчитать и построить линию ликвидуса в рамках модели идеального жидкого раствора. Сравнить линии ликвидуса, построенные в рамках моделей идеальных, регулярных и квазирегулярных растворов, с экспериментальной, приведенной на T - x -проекции. Выбрать модель, наиболее адекватно описывающую экспериментальные данные.

3. Рассчитать и построить концентрационные зависимости коэффициентов активностей компонентов в твердом растворе при $T = (T_{\text{пл}}(A) + T_{\text{ЭВТ}})/2$ в пределах области растворимости, а также жидким растворе во всем диапазоне

составов от $x = 0$ до 1 при $T = T_{\text{пл(A)}}$. На тех же рисунках построить зависимости, соответствующие модели идеального раствора.

4. Используя T - x -проекцию диаграммы состояния рассчитать равновесный коэффициент распределения компонента В (примесь) при $T = (T_{\text{пл(A)}} + T_{\text{ЭВТ}})/2$.

5. Рассчитать и построить спинодали при температурах от $T_{\text{комн}}$ до $T_{\text{пл(A)}}$. Показать на крупномасштабной T - x -диаграмме заданной системы области стабильных (равновесных), метастабильных и абсолютно неустойчивых твердых растворов.

6. Сделать вывод о возможности применения различных моделей растворов для математического описания исследуемой диаграммы состояния.

Контрольные вопросы

1. На T - x -проекции фазовой диаграммы показать области (или точки), в которых число степеней свободы равно 0, 1, 2.

2. На T - x -проекции диаграммы показать однофазные, двухфазные и трехфазные области и уметь определять составы фаз в пределах этих областей.

3. Построить термограмму охлаждения для любого заданного состава системы.

4. Объяснить низкую растворимость примесей в одноэлементных полупроводниках типа Si и Ge.

5. Для любой температуры уметь построить концентрационную зависимость свободной энергии отдельных фаз и всей системы в целом.

6. В чем различие между моделями идеальных, регулярных и квазирегулярных растворов и какая из моделей более пригодна для математического описания жидкой и твердой фаз исследуемой системы?

7. Чем отличается характер взаимодействия компонентов в растворах, для которых параметр взаимодействия $W = 0; W < 0, W > 0$?

8. Какой характер отклонения раствора от идеальности (положительный или отрицательный) имеют растворы, для которых коэффициент активности компонентов $\gamma = 1; \gamma < 1, \gamma > 1$?

9. Какой характер отклонения раствора от идеальности (положительный или отрицательный) имеют жидкий и твердый растворы в исследуемой системе?

10. Объяснить смысл спинодалей на T - x -проекции диаграммы.

11. Показать на T - x -проекции области стабильных (равновесных), метастабильных и неустойчивых твердых растворов. Объяснить характер их устойчивости (неустойчивости) с помощью концентрационной зависимости свободной энергии.

12. При каких параметрах межатомного взаимодействия ($W = 0$; $W < 0$, $W > 0$) возможен распад твердого раствора в процессе снижения его температуры?

13. Используя T - x -проекцию диаграммы состояния уметь рассчитать равновесный коэффициент распределения примесного компонента при любой заданной температуре.

3. Диаграммы состояния систем с неограниченной растворимостью компонентов

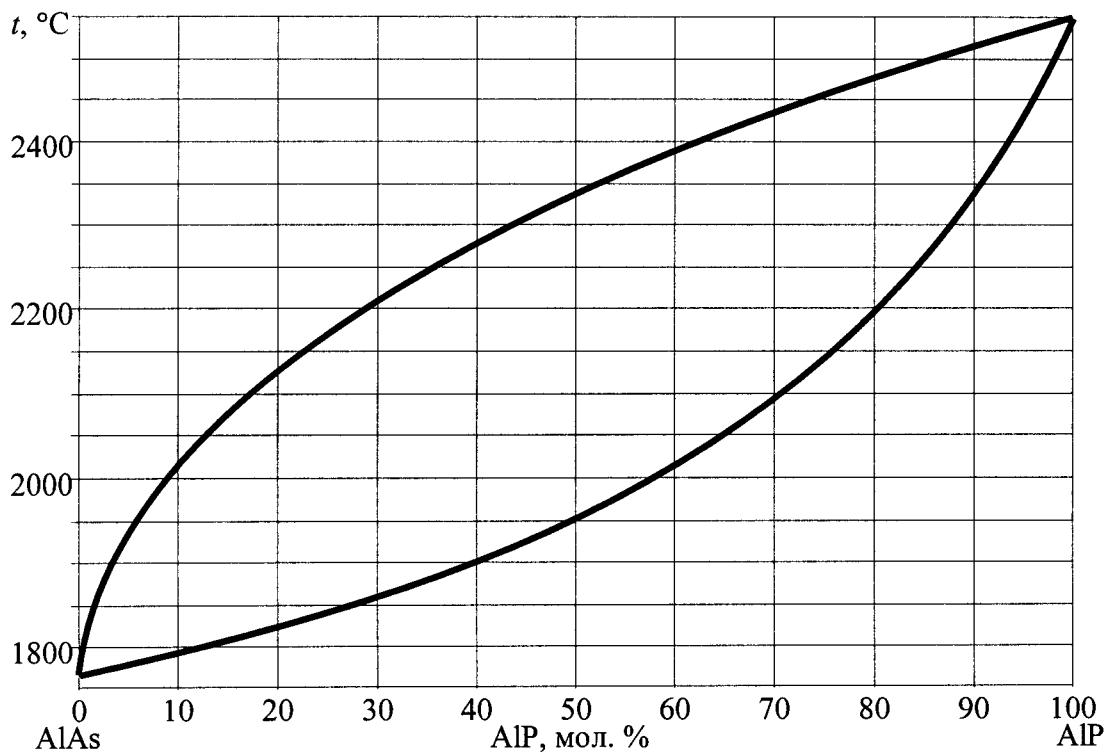


Рис. П. 3.1. T - x -проекция диаграммы состояния системы AlAs – AlP

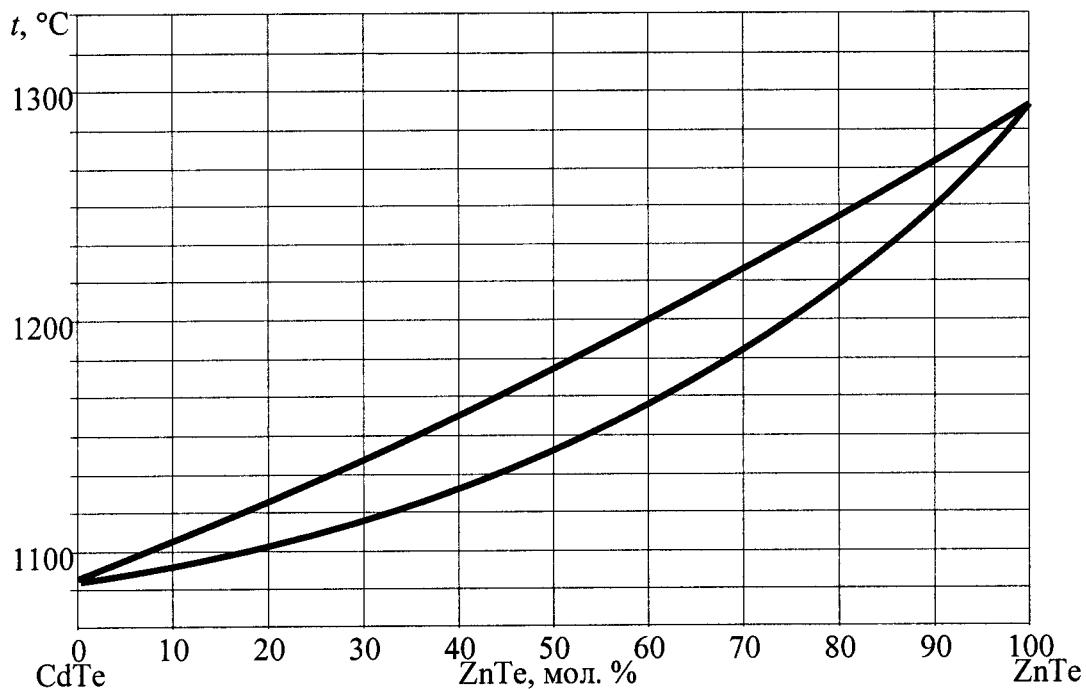


Рис. П. 3.2. T - x -проекция диаграммы состояния системы CdTe – ZnTe

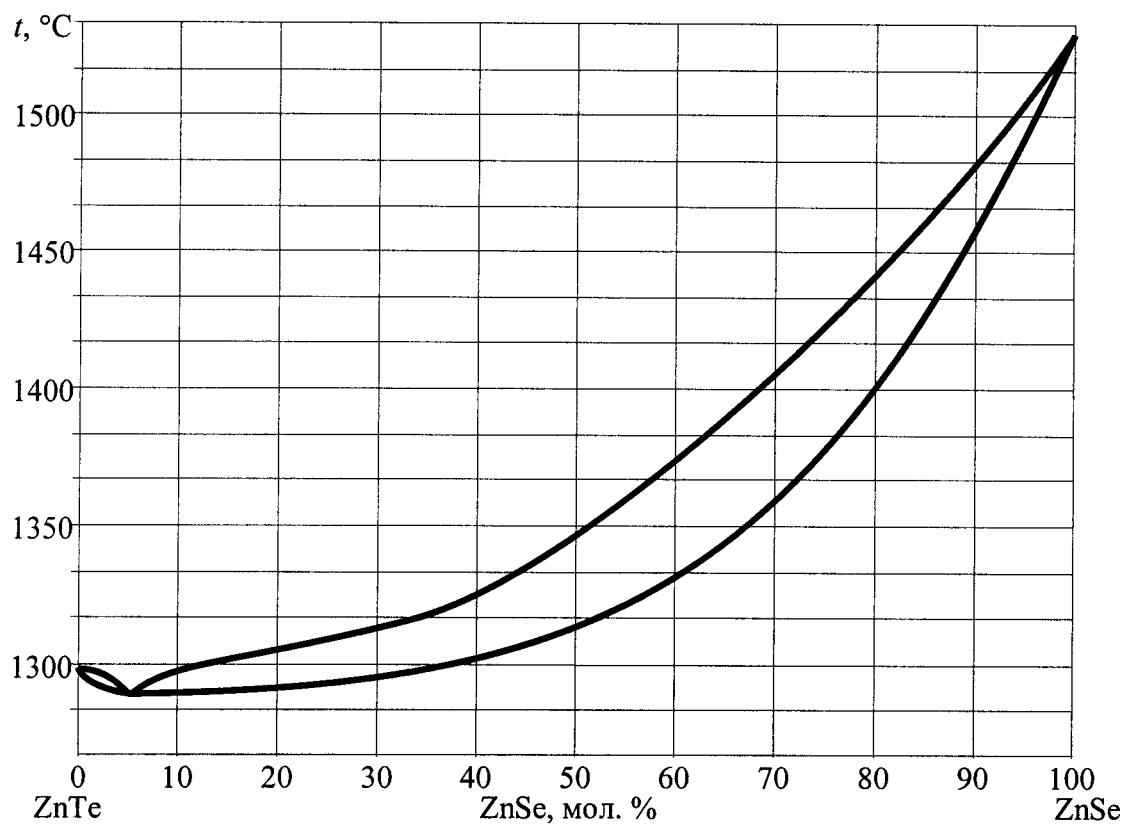


Рис. П. 3.3. T - x -проекция диаграммы состояния системы ZnTe – ZnSe

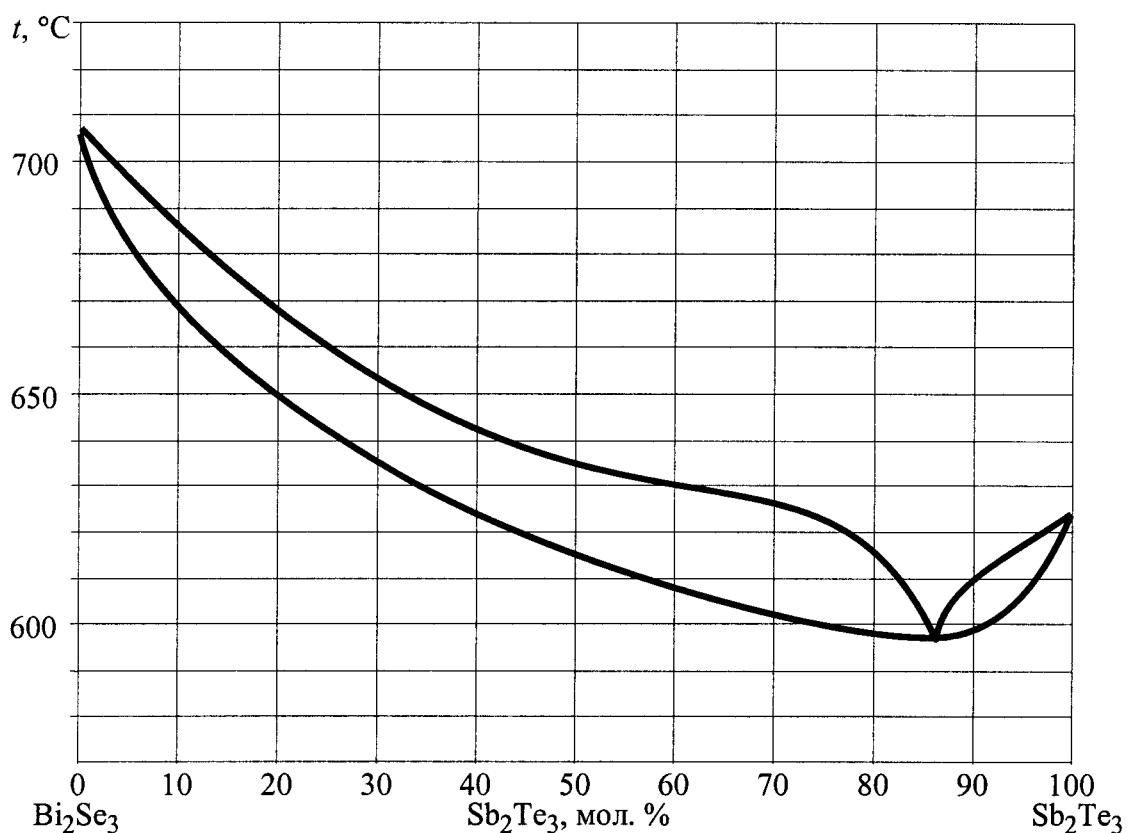


Рис. П. 3.4. T - x -проекция диаграммы состояния системы Bi₂Se₃ – Sb₂Te₃

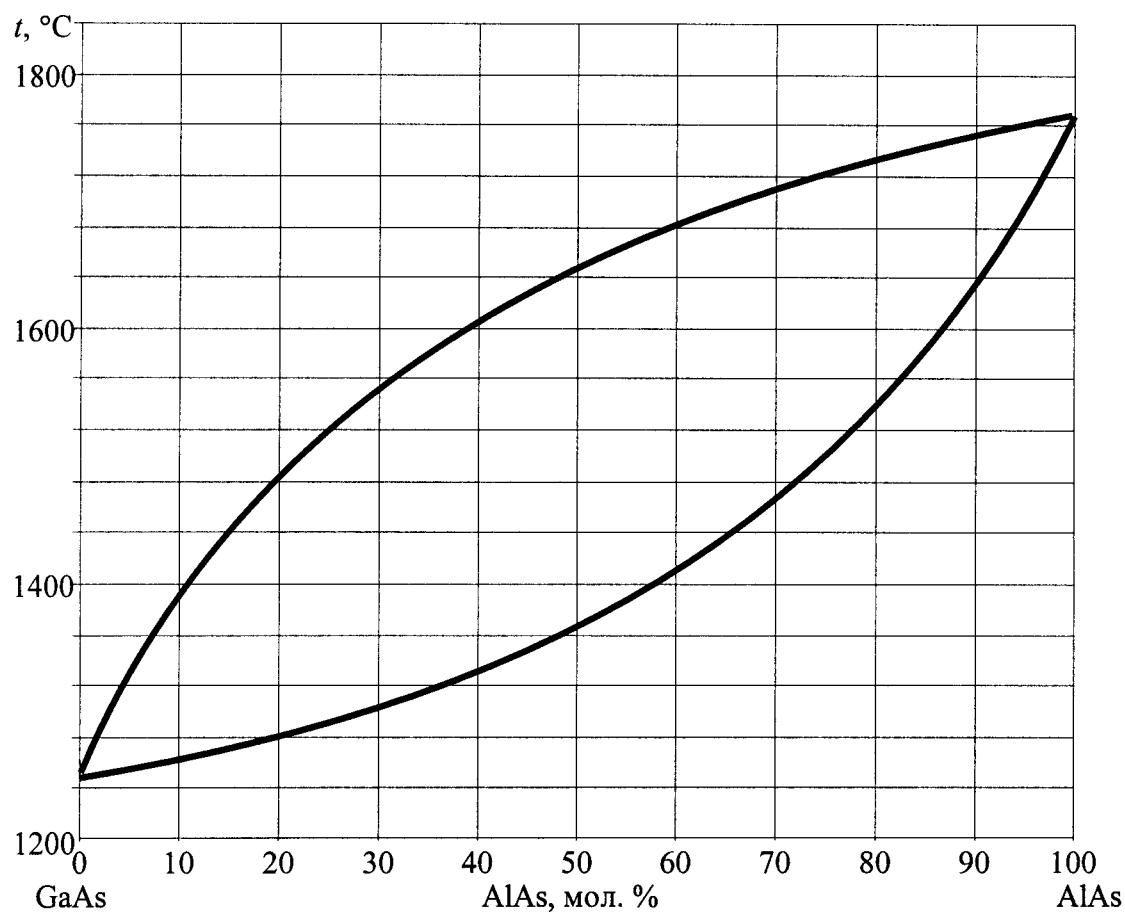


Рис. П. 3.5. T - x -проекция диаграммы состояния системы GaAs – AlAs

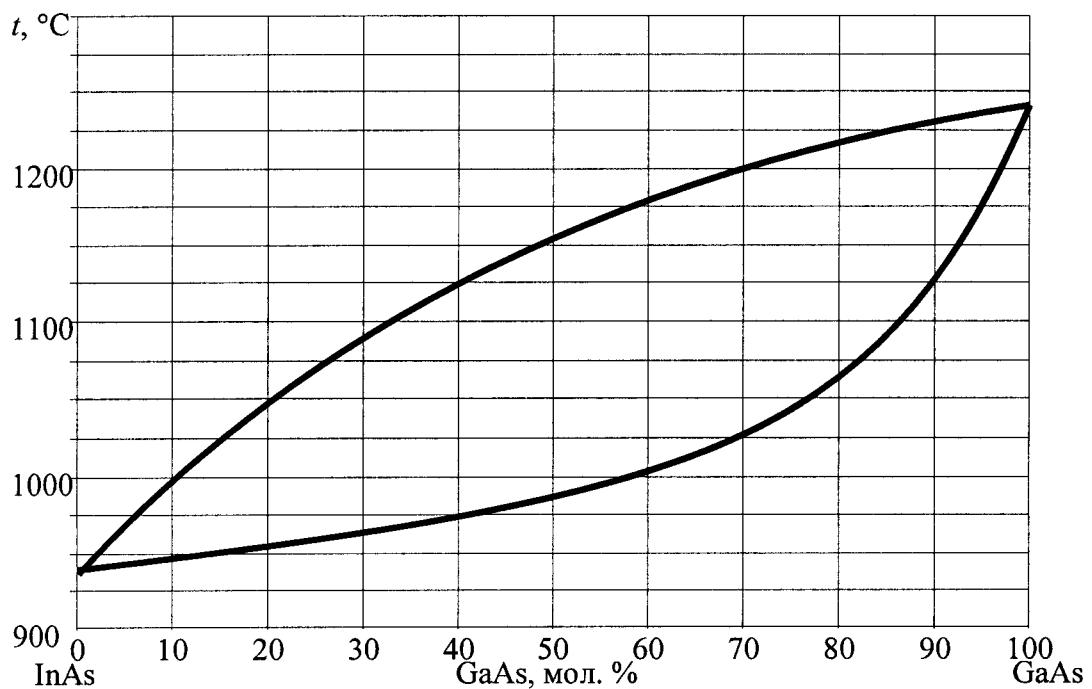


Рис. П. 3.6. T - x -проекция диаграммы состояния системы InAs – GaAs

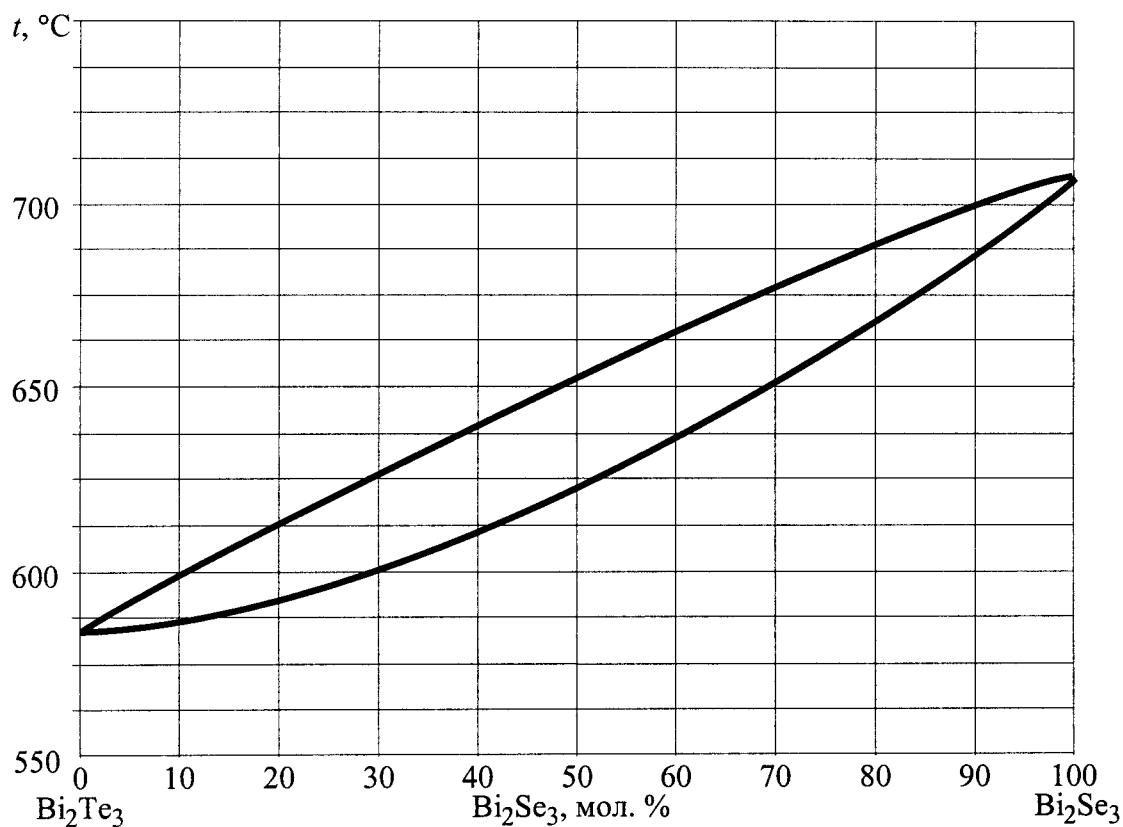


Рис. П. 3.7. T - x -проекция диаграммы состояния системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$

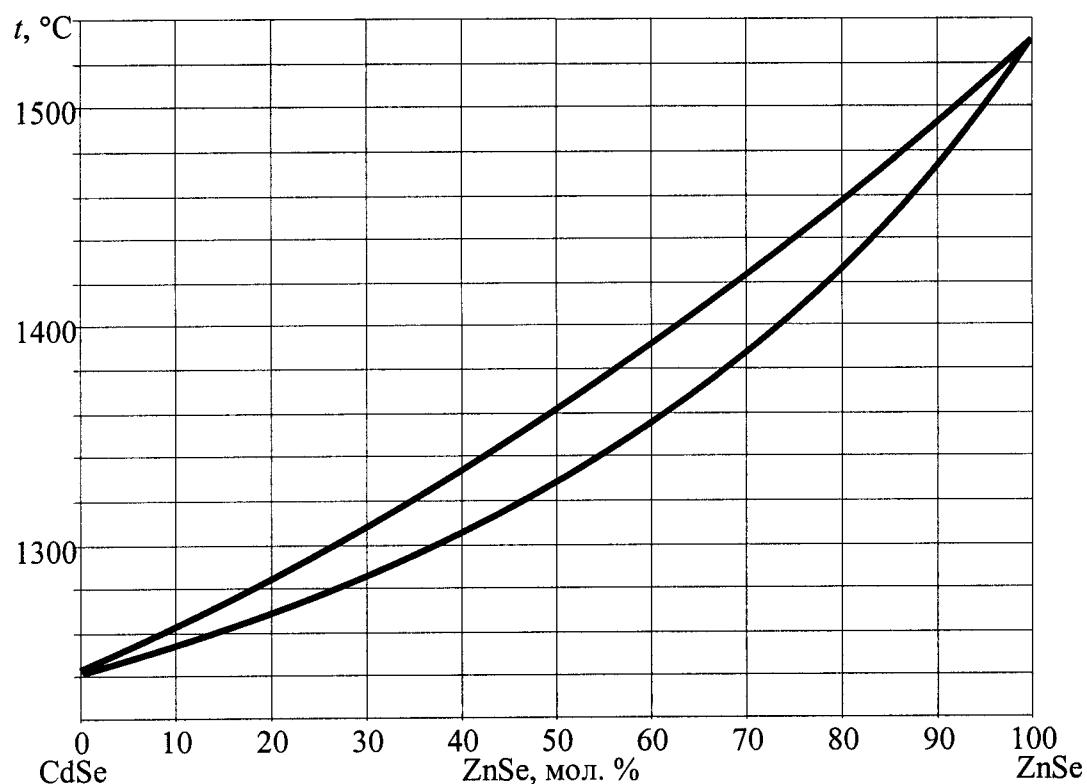


Рис. П. 3.8. T - x -проекция диаграммы состояния системы $\text{CdSe} - \text{ZnSe}$

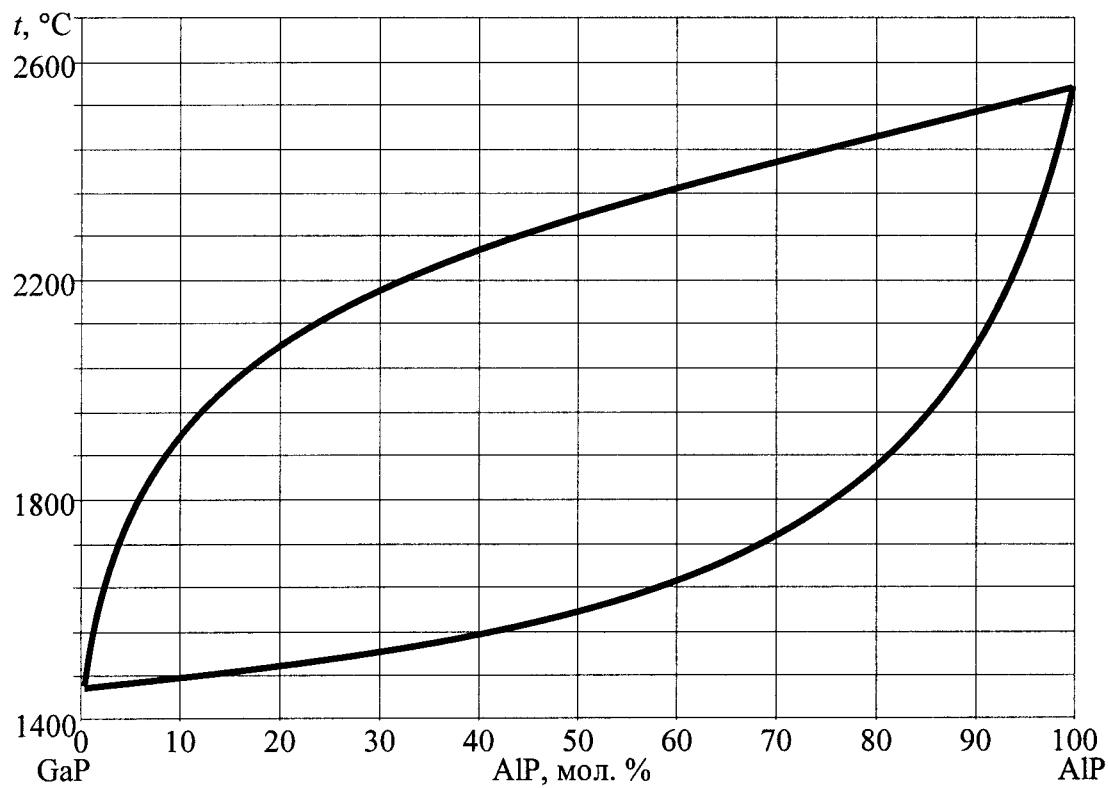


Рис. П. 3.9. T - x -проекция диаграммы состояния системы GaP – AlP

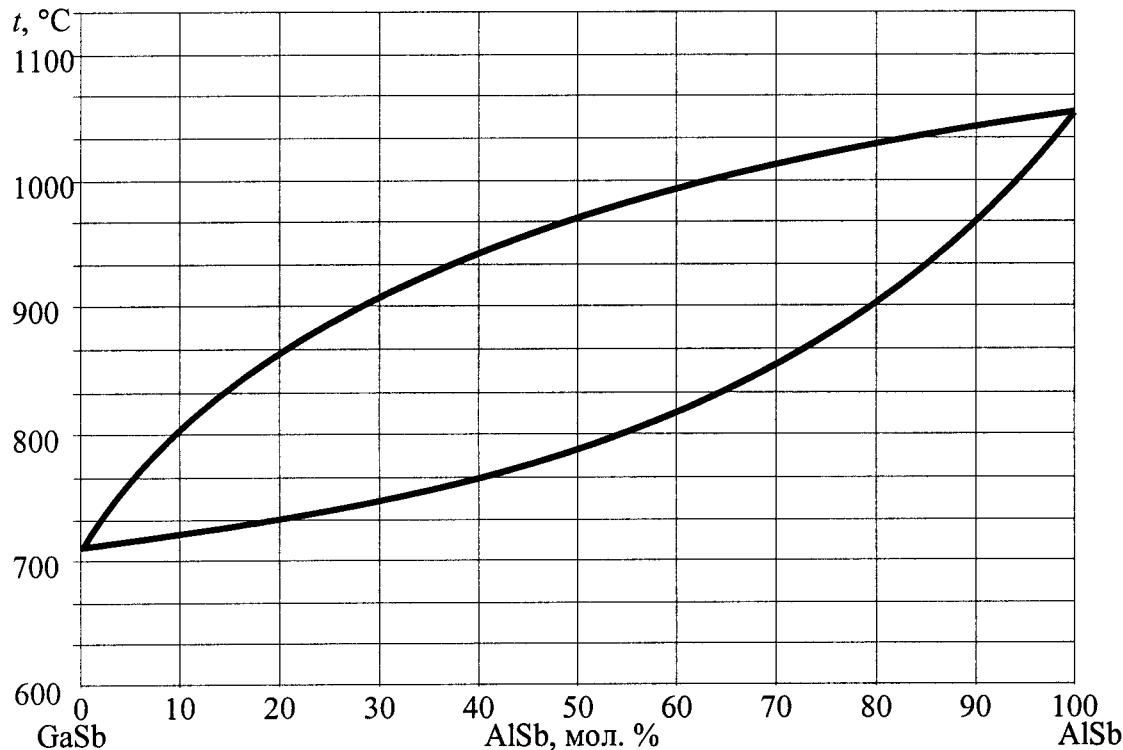


Рис. П. 3.10. T - x -проекция диаграммы состояния системы GaSb – AlSb

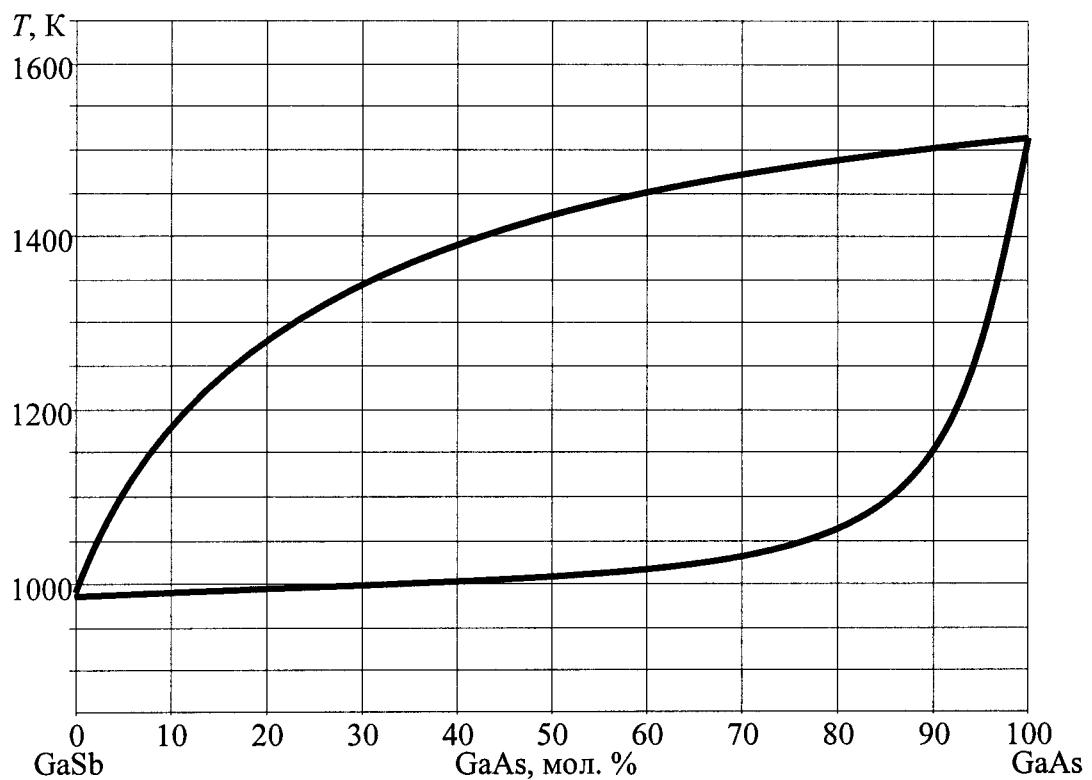


Рис. П. 3.11. T - x -проекция диаграммы состояния системы GaSb – GaAs

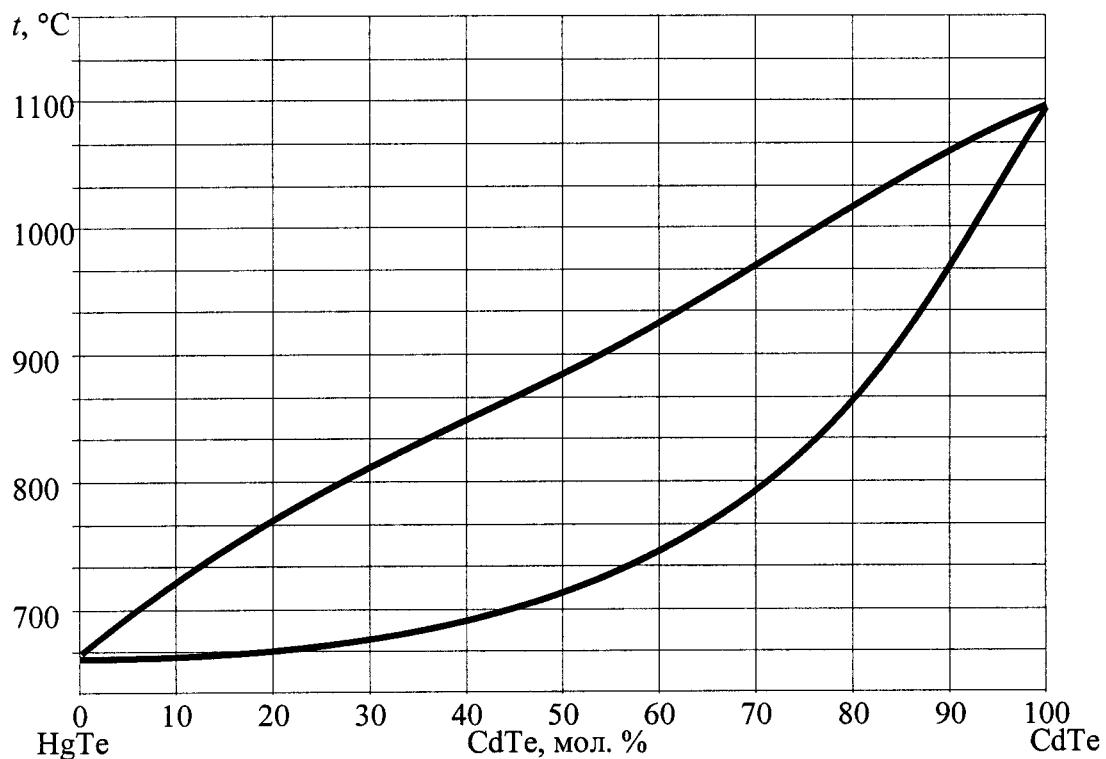


Рис. П. 3.12. T - x -проекция диаграммы состояния системы HgTe – CdTe

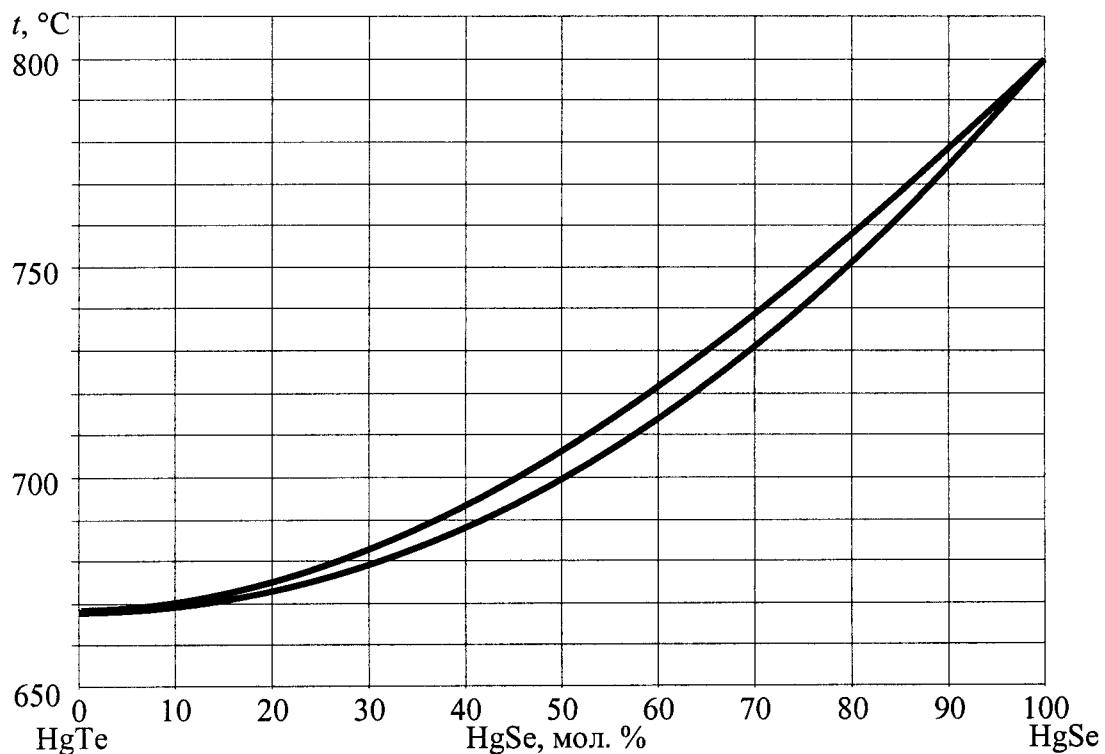


Рис. П. 3.13. T - x -проекция диаграммы состояния системы $\text{HgTe} - \text{HgSe}$

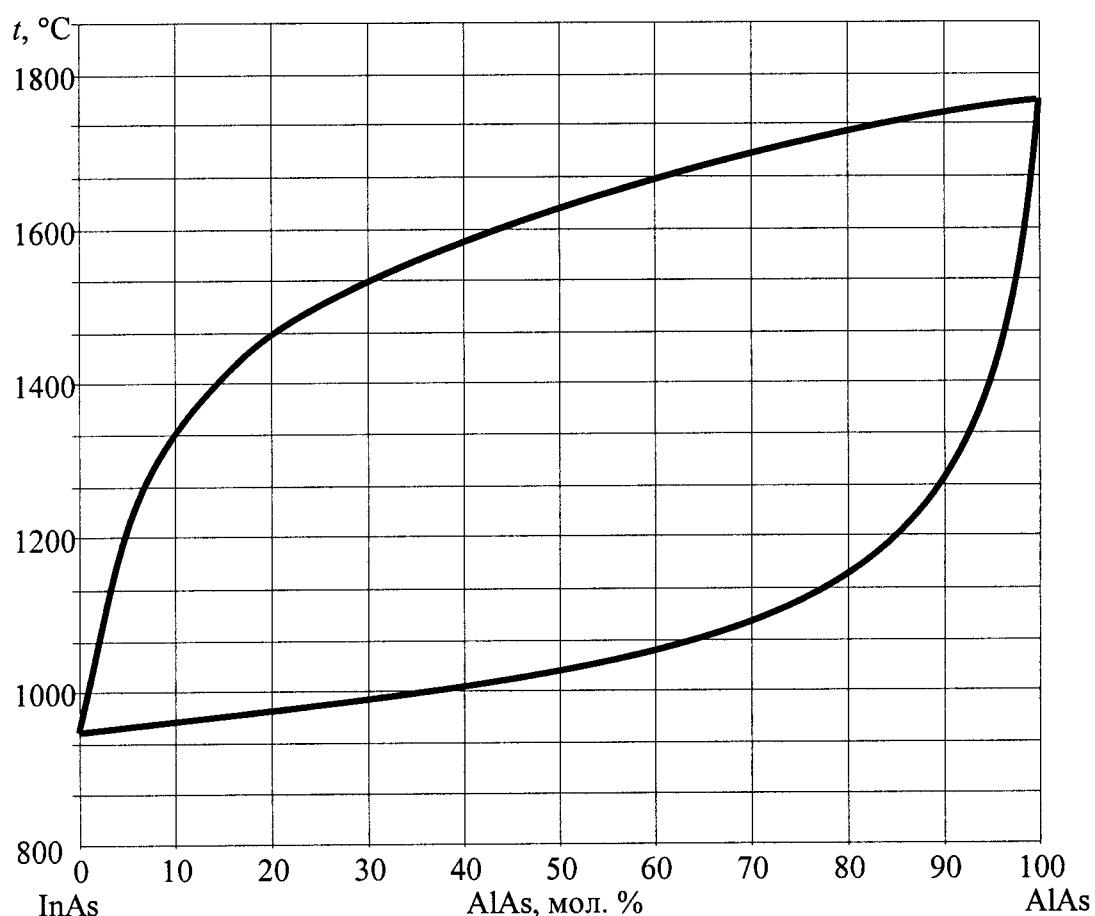


Рис. П. 3.14. T - x -проекция диаграммы состояния системы $\text{InAs} - \text{AlAs}$

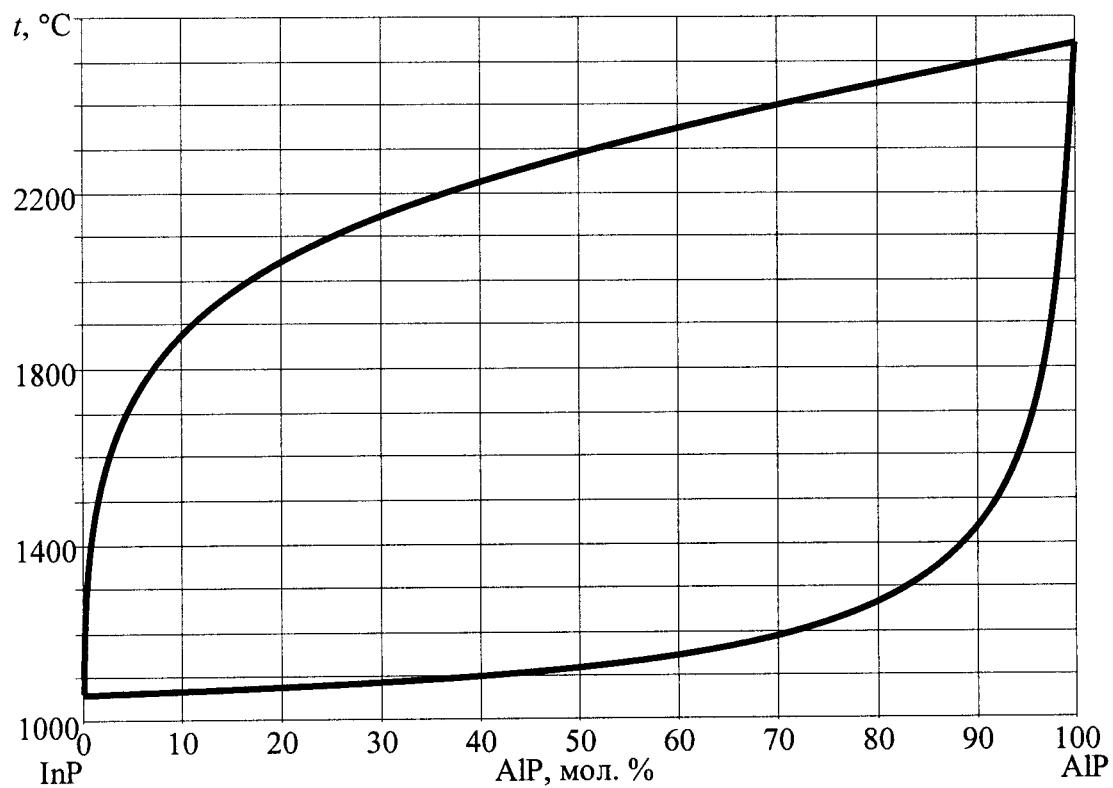


Рис. П. 3.15. T - x -проекция диаграммы состояния системы InP – AlP

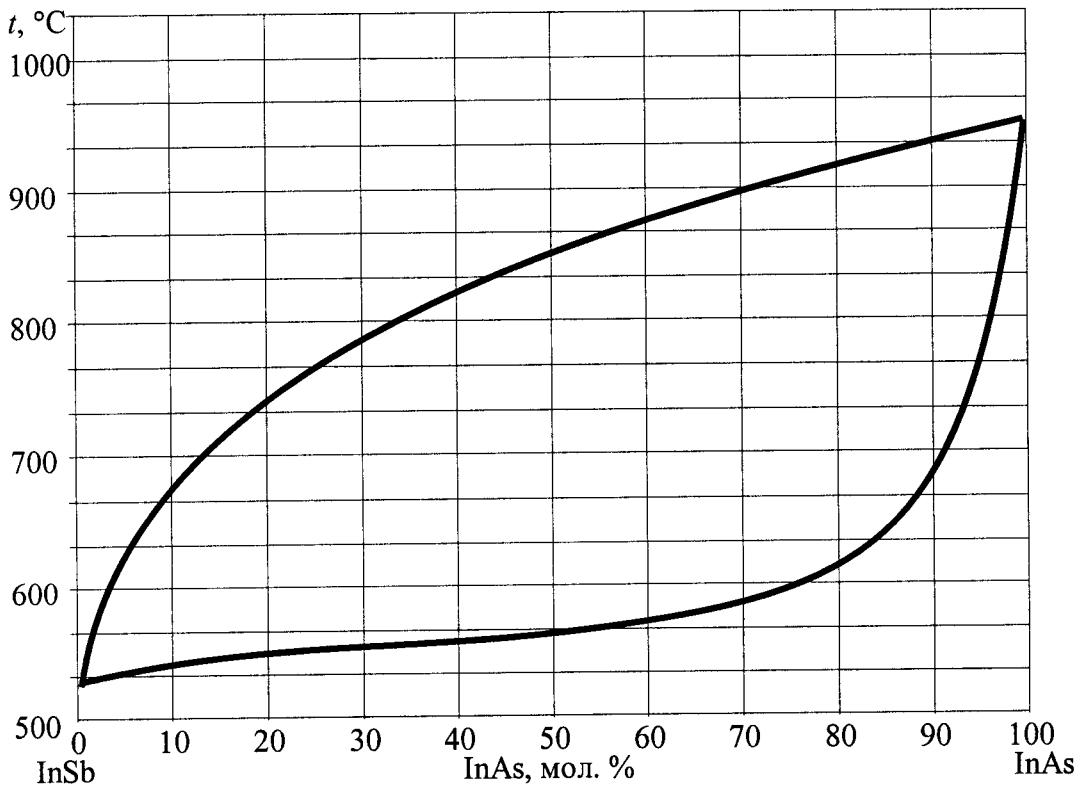


Рис. П. 3.16. T - x -проекция диаграммы состояния системы InSb – InAs

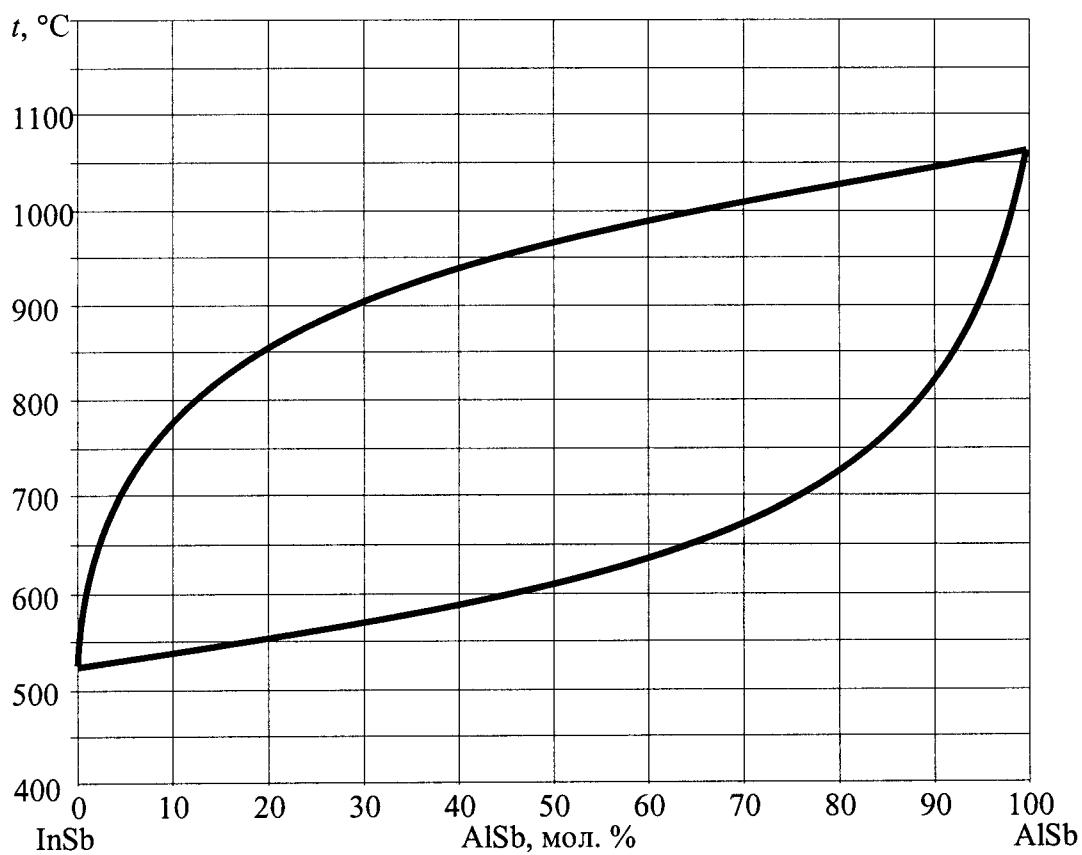


Рис. П. 3.17. T - x -проекция диаграммы состояния системы InSb – AlSb

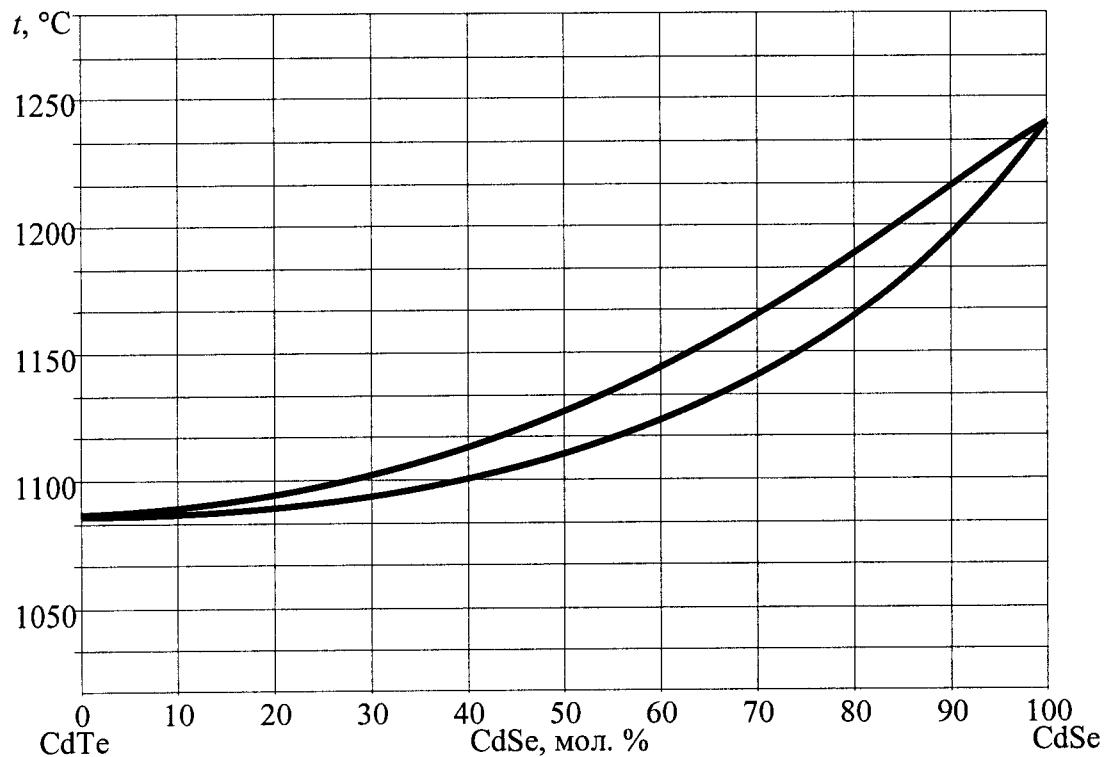


Рис. П. 3.18. T - x -проекция диаграммы состояния системы CdTe – CdSe

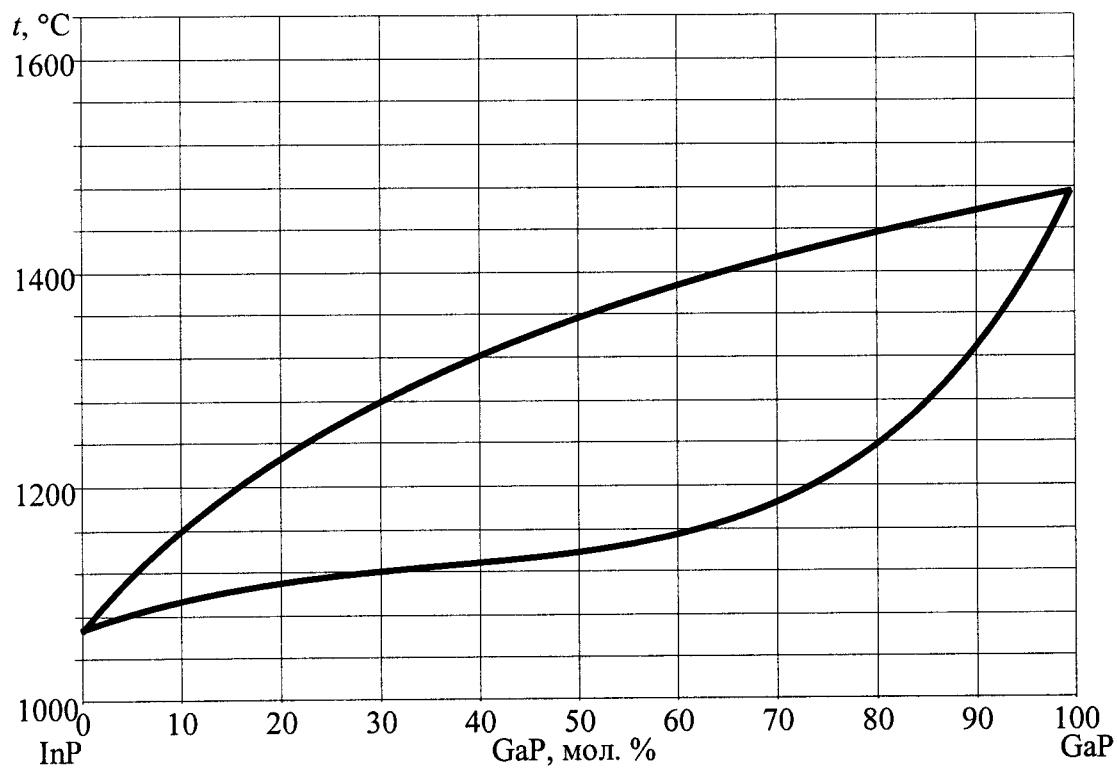


Рис. П. 3.19. T - x -проекция диаграммы состояния системы InP – GaP

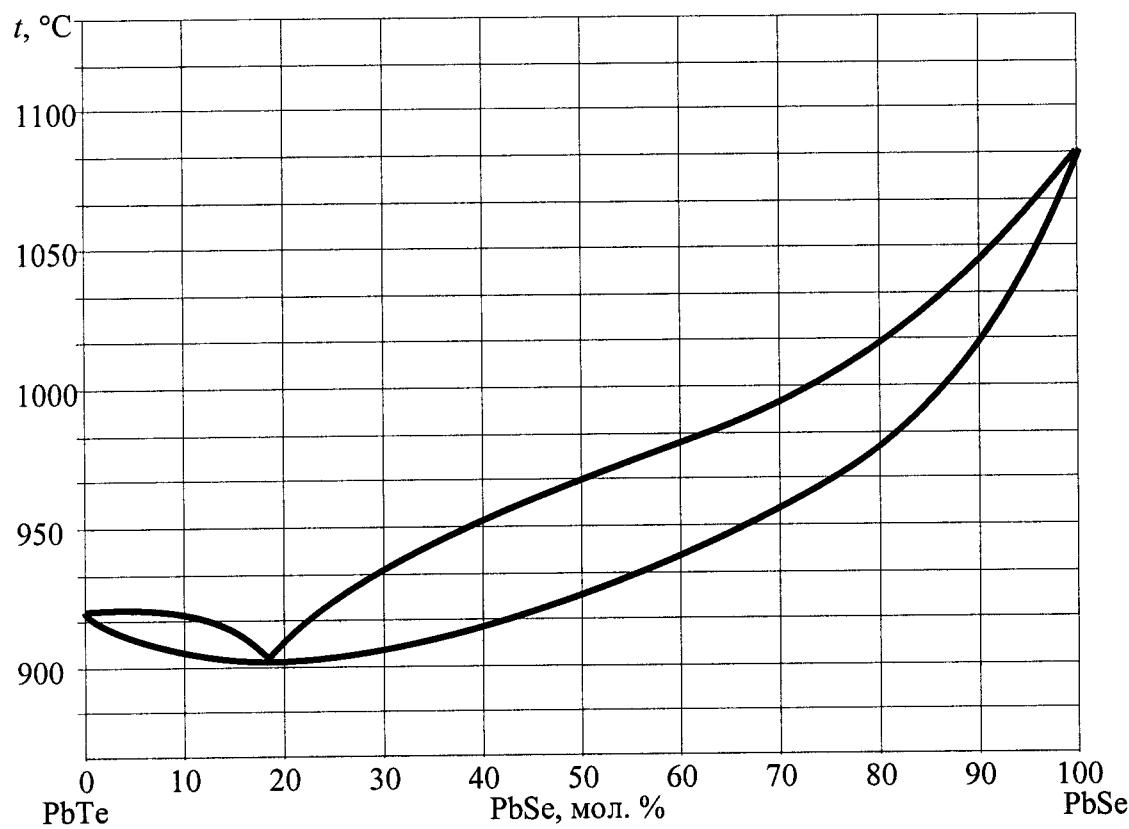


Рис. П. 3.20. T - x -проекция диаграммы состояния системы PbTe – PbSe

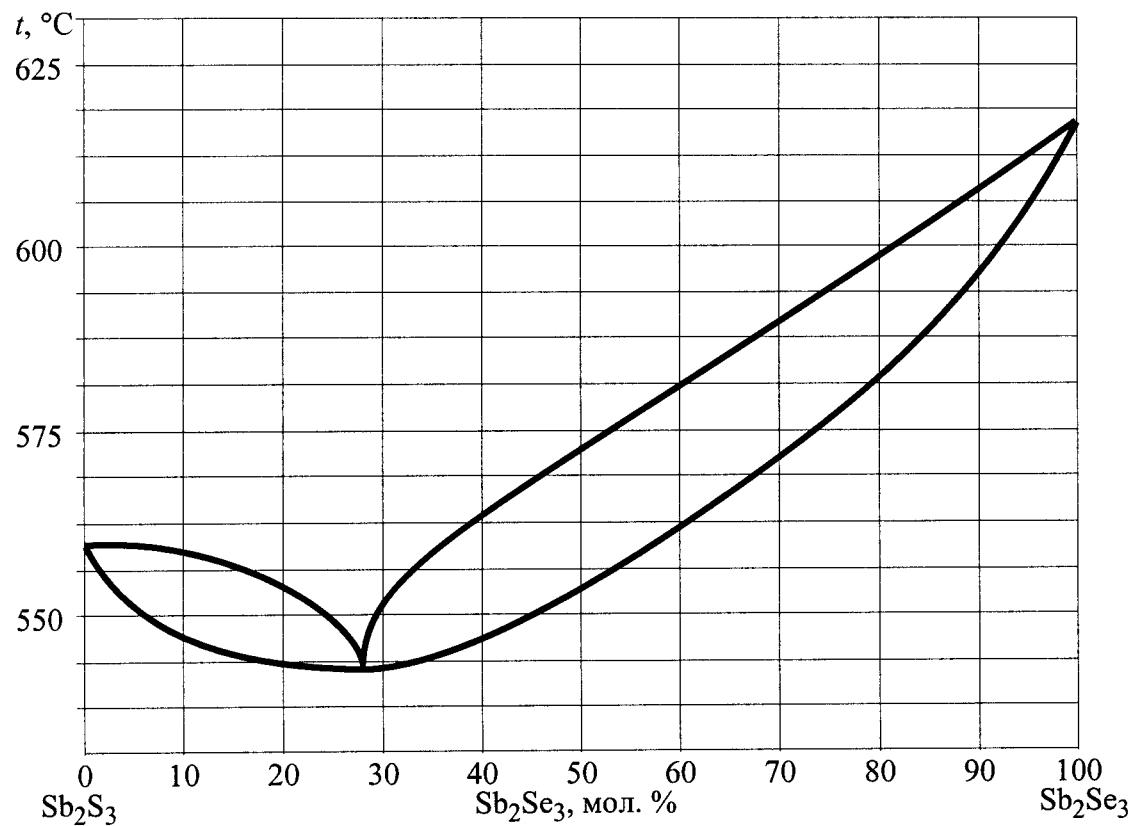


Рис. П. 3.21. T - x -проекция диаграммы состояния системы $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

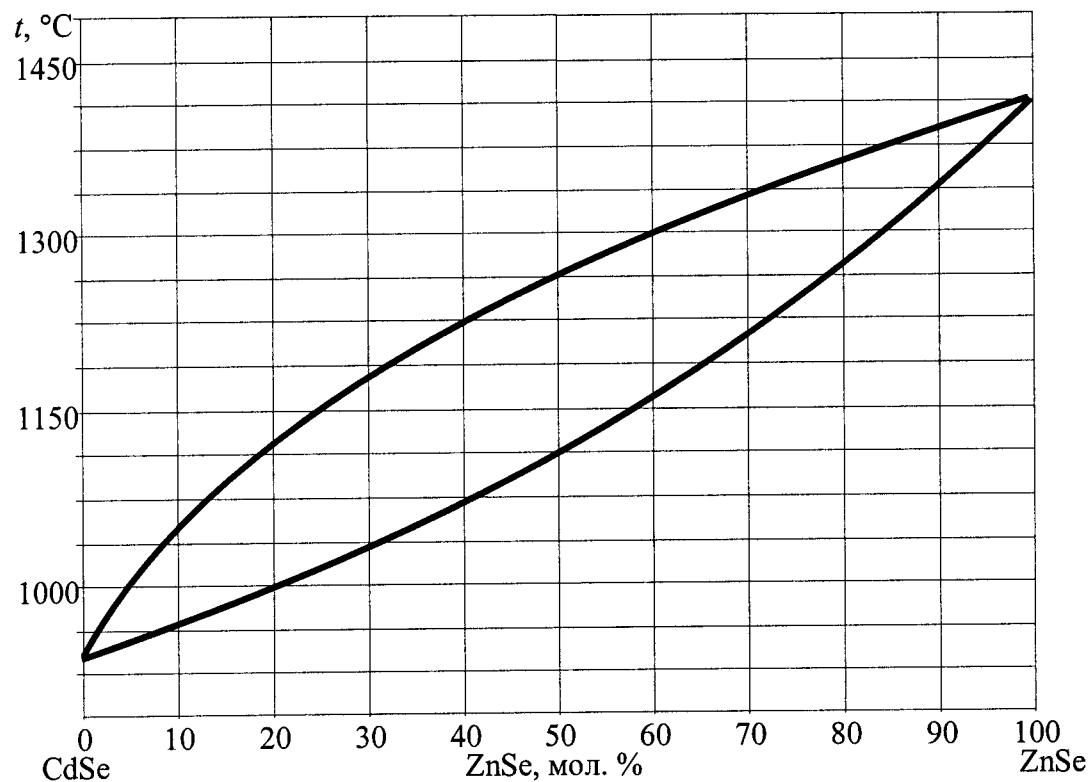


Рис. П. 3.22. T - x -проекция диаграммы состояния системы $\text{CdSe} - \text{ZnSe}$

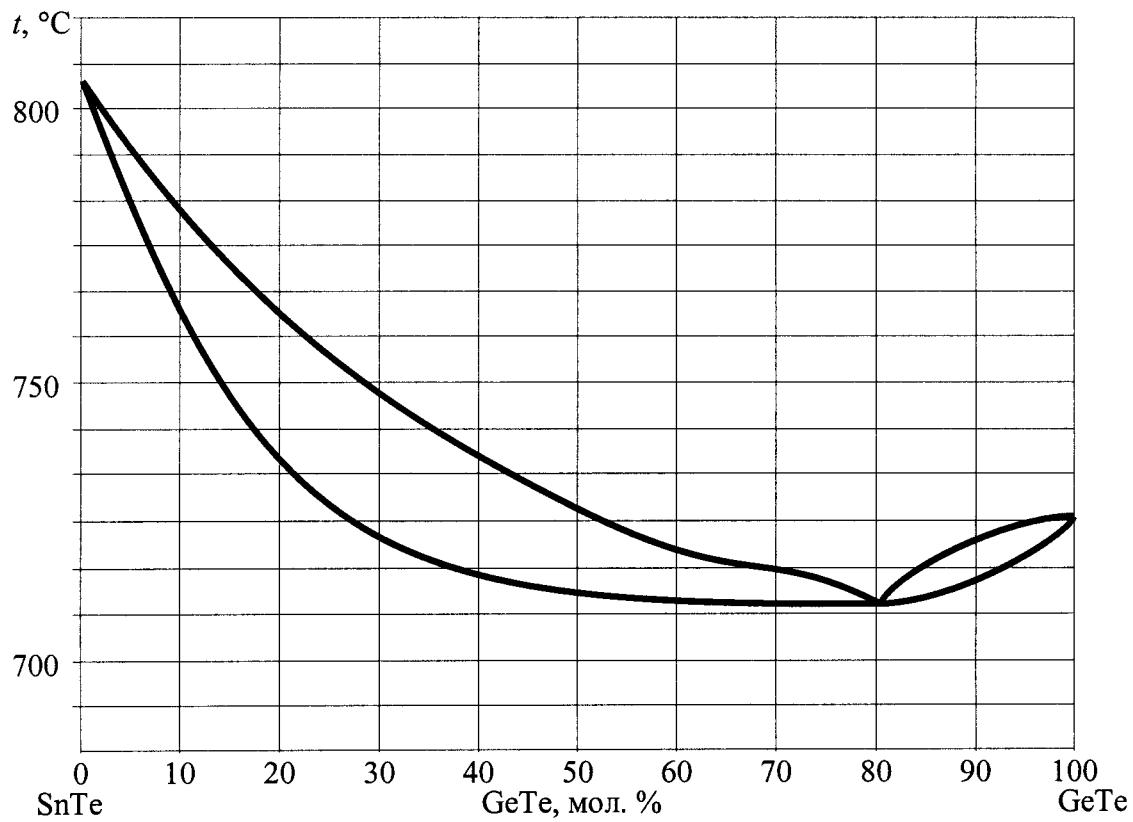


Рис. П. 3.23. T - x -проекция диаграммы состояния системы SnTe – GeTe

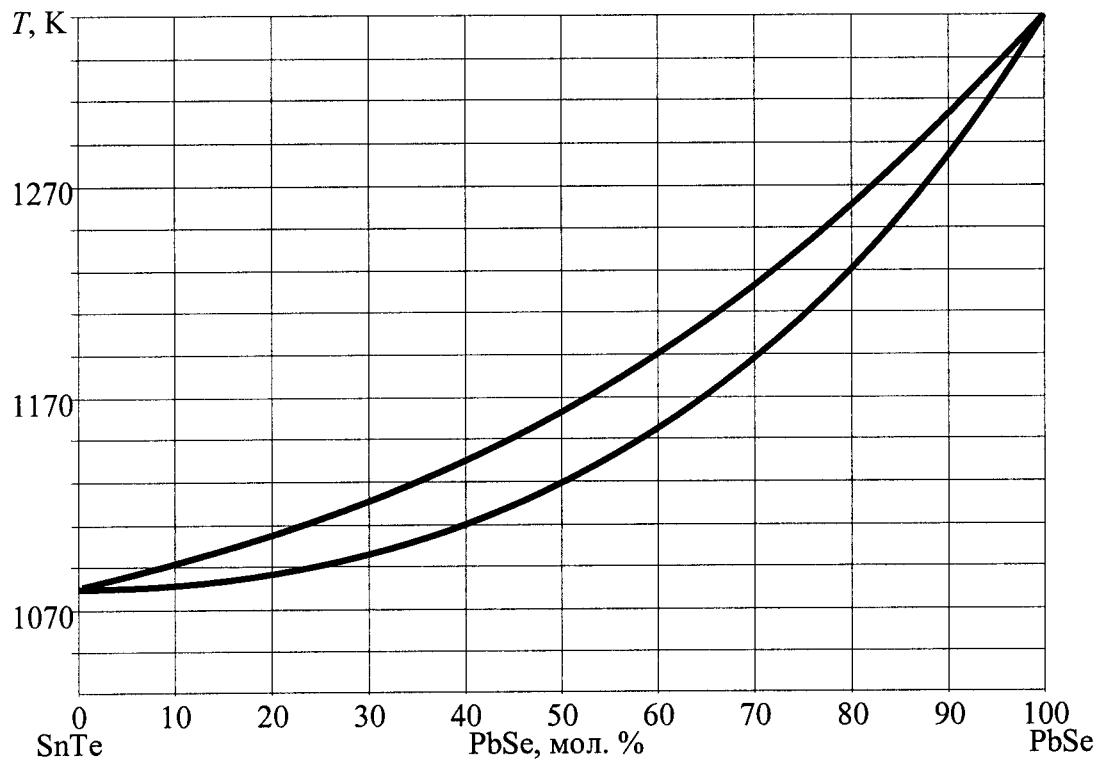


Рис. П. 3.24. T - x -проекция диаграммы состояния системы SnTe – PbSe

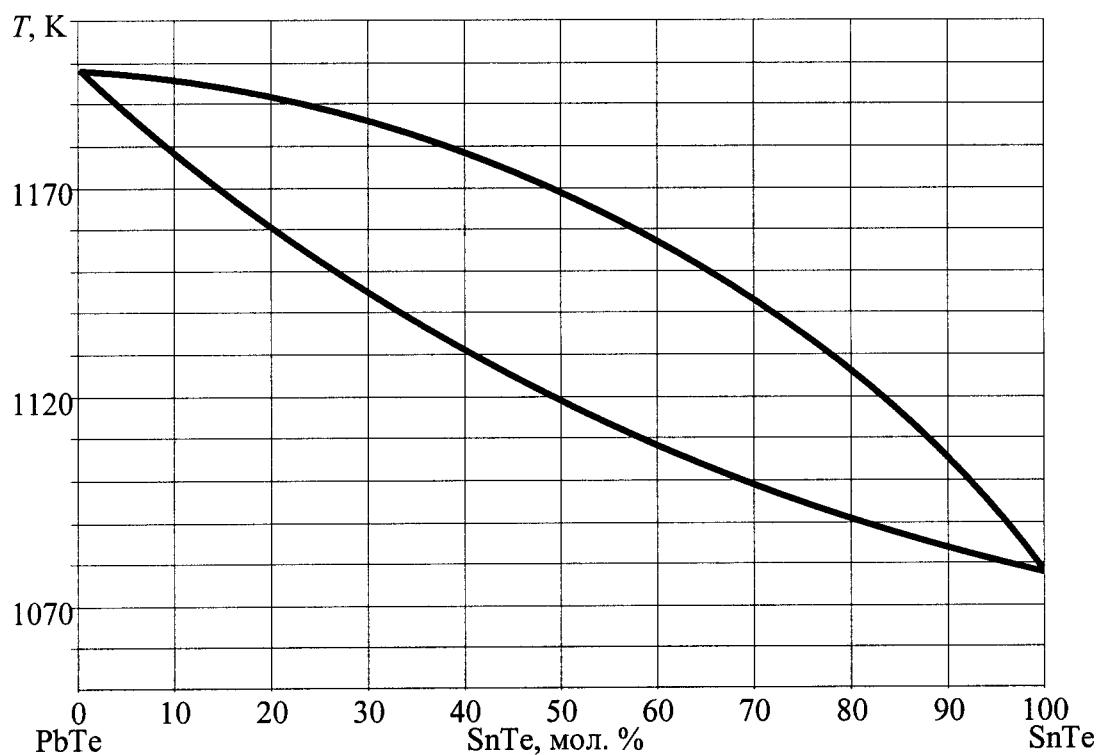


Рис. П. 3.25. T - x -проекция диаграммы состояния системы PbTe – SnTe

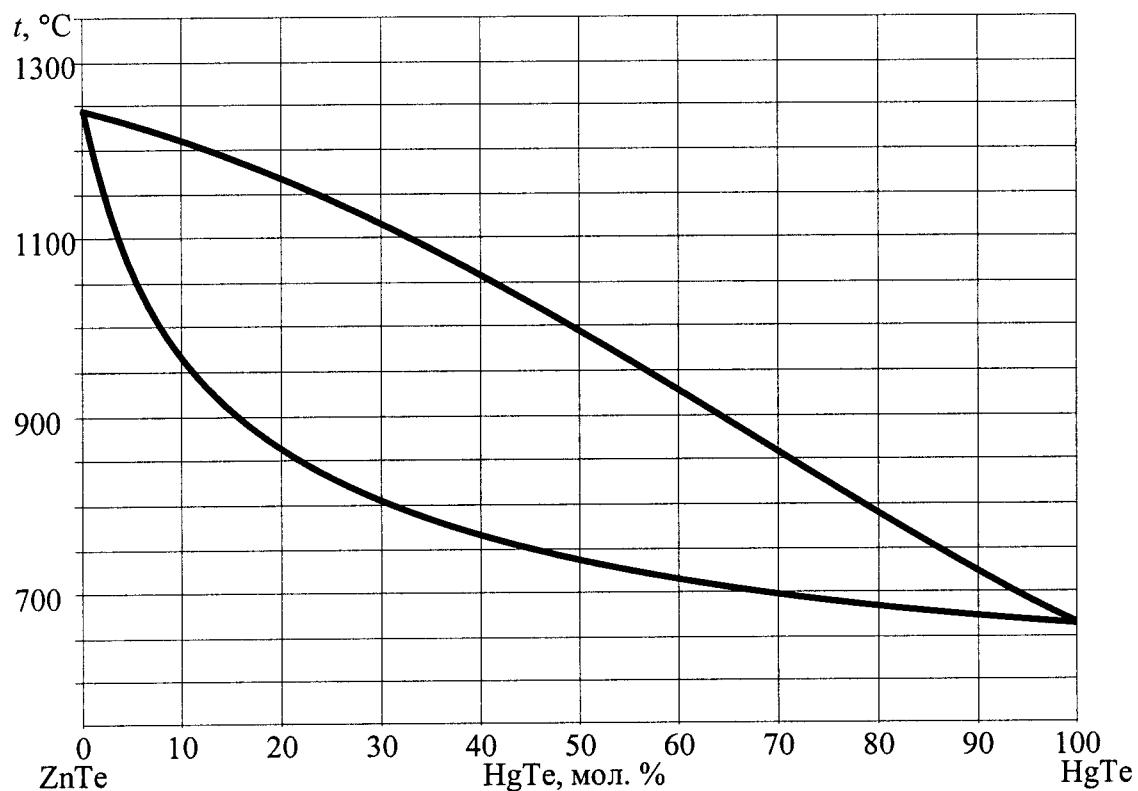


Рис. П. 3.26. T - x -проекция диаграммы состояния системы ZnTe – HgTe

4. Диаграммы состояния систем полупроводник – примесь

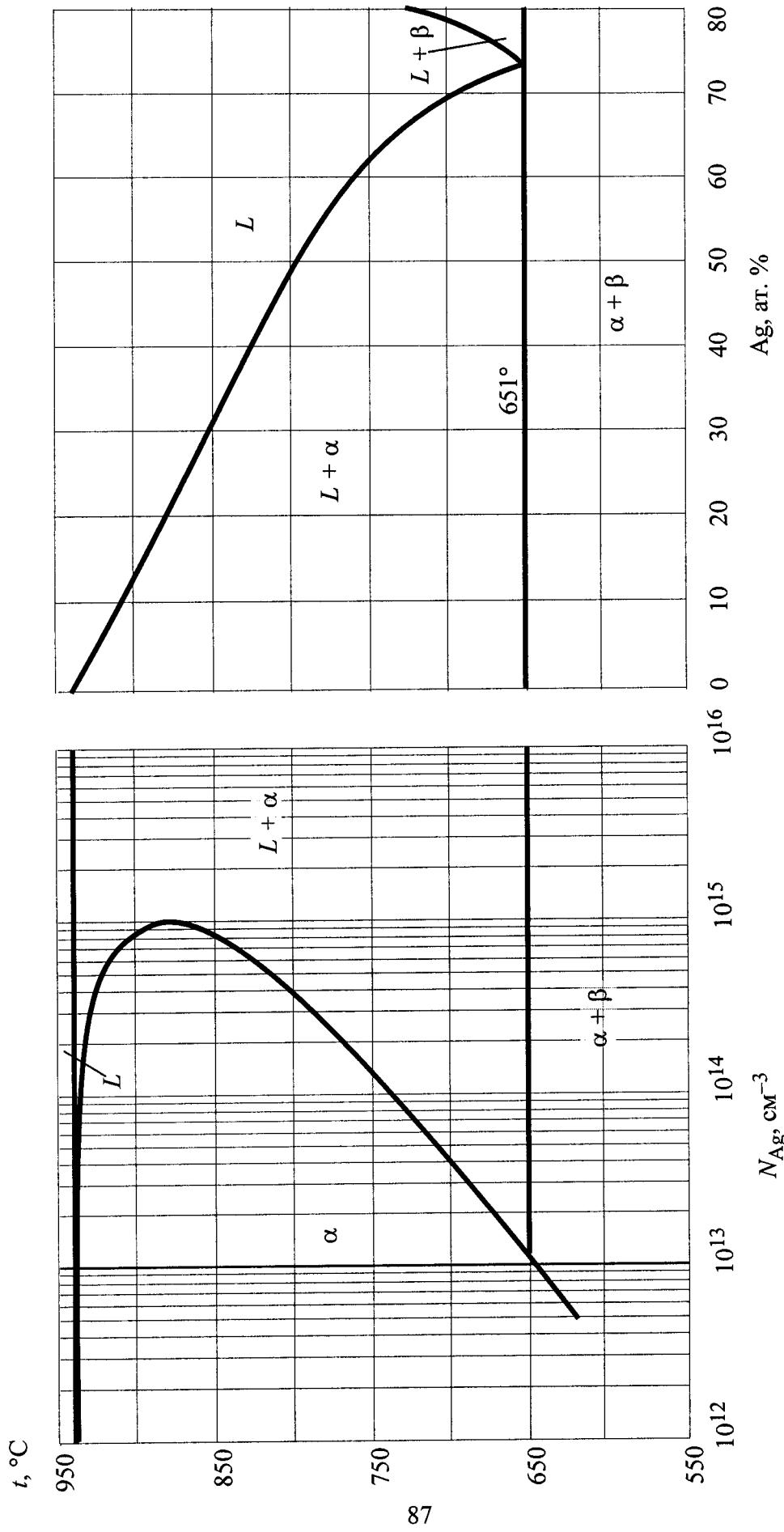
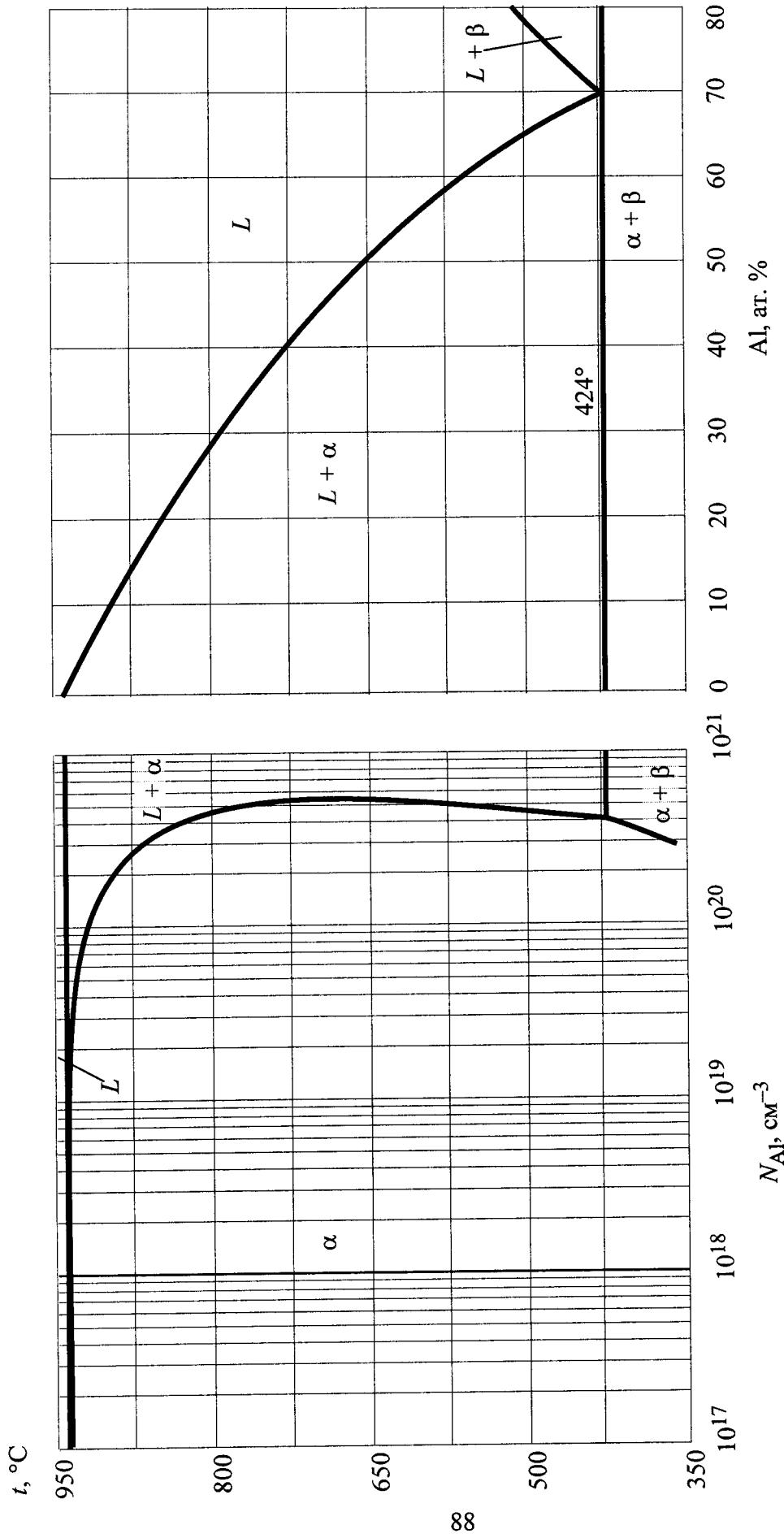


Рис. II. 4.1. Характер фазового равновесия в системе германий – серебро



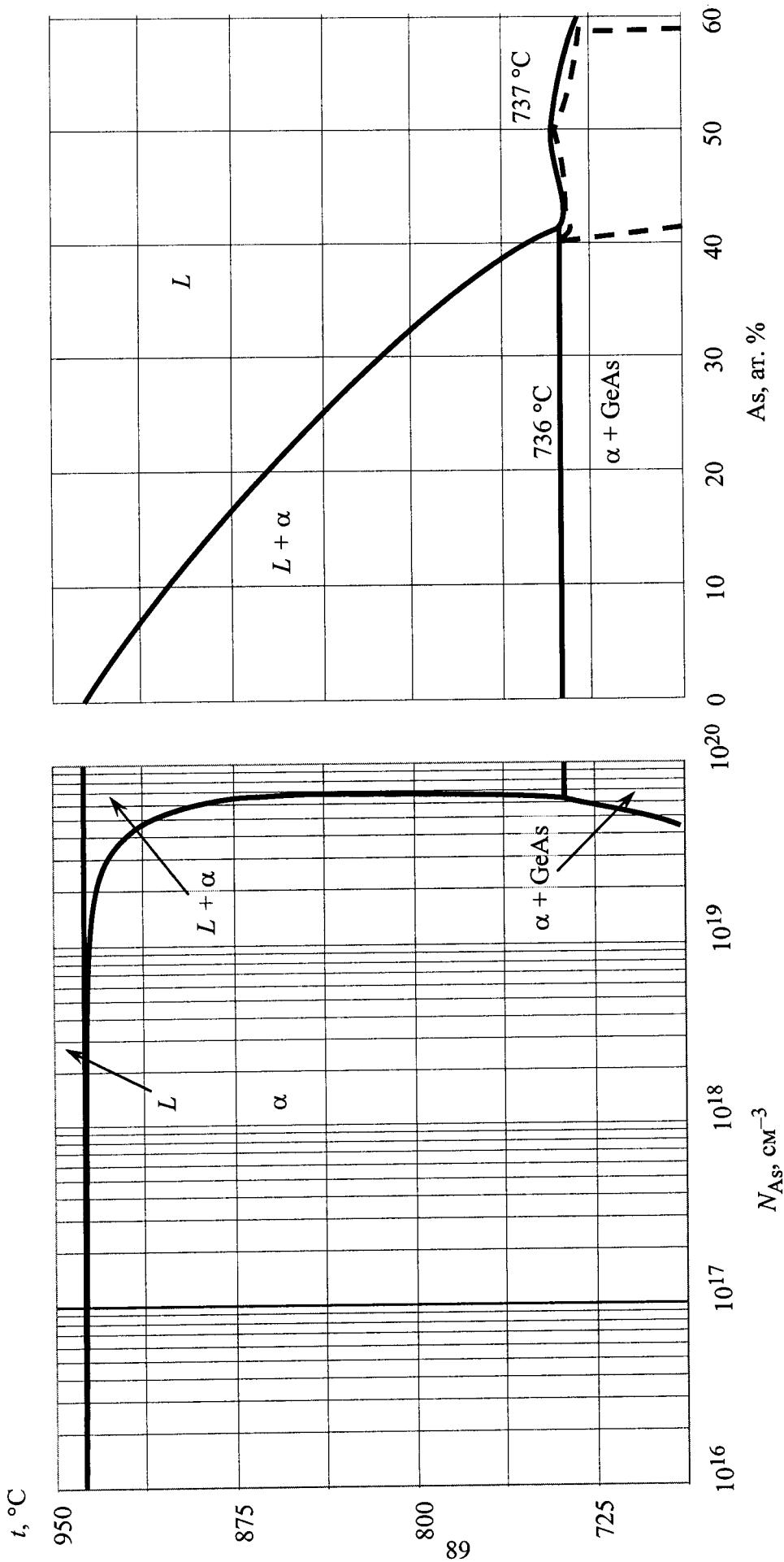


Рис. II. 4.3. Характер фазового равновесия в системе германий – мышьяк

(germanium – arsenic)

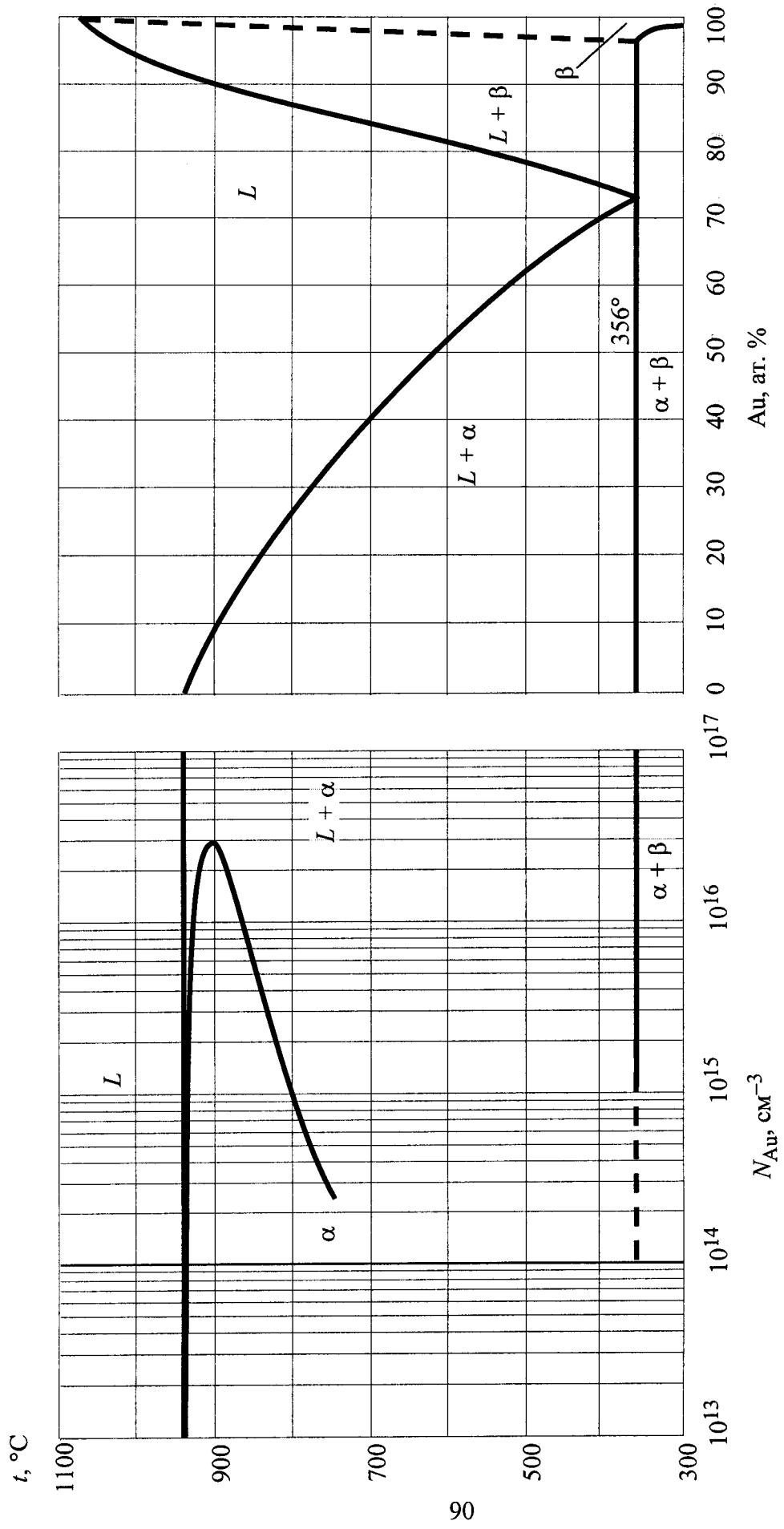


Рис. II. 4.4. Характер фазового равновесия в системе германий – золото

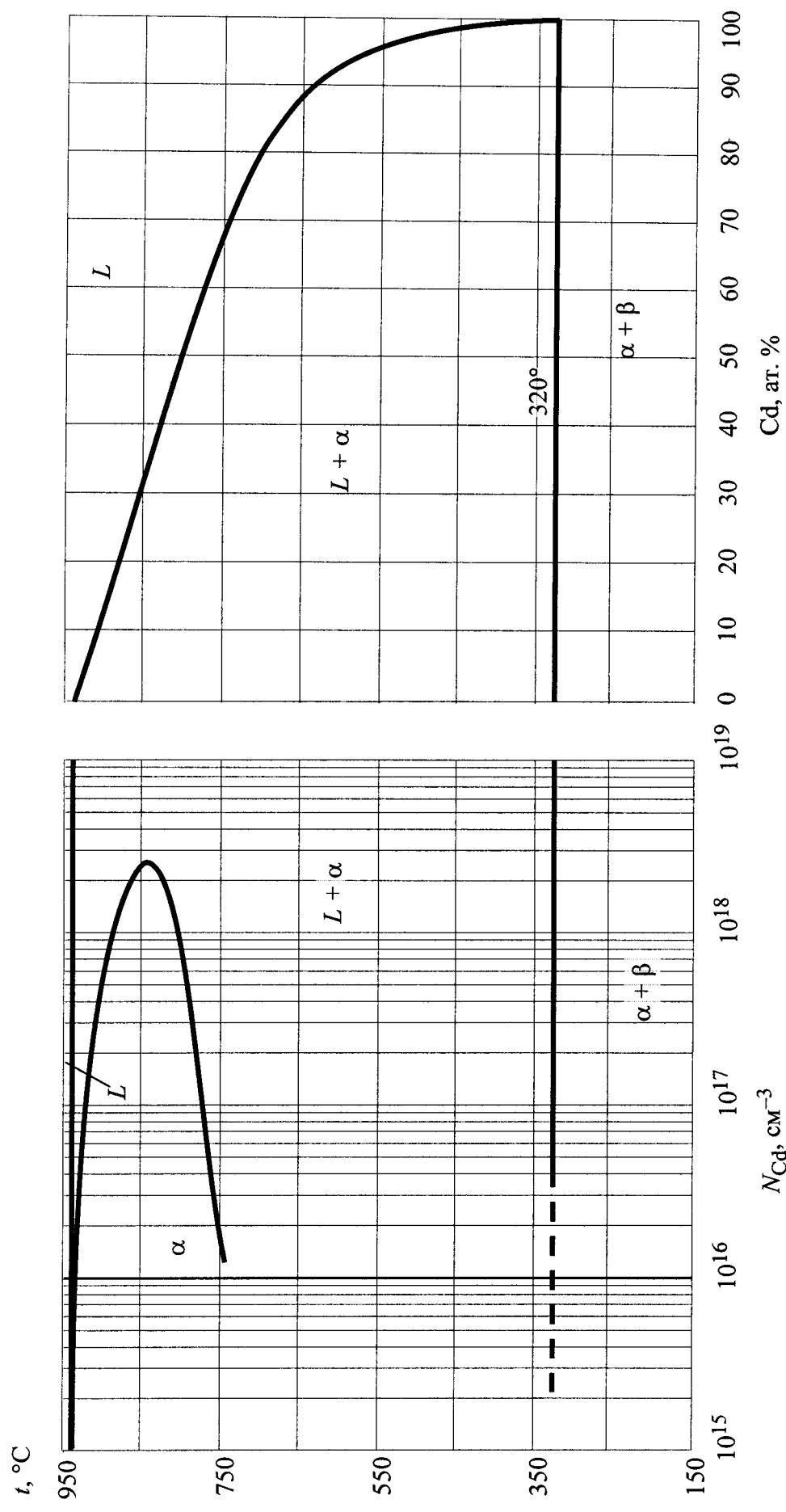


Рис. II. 4.5. Характер фазового равновесия в системе германий – кадмий

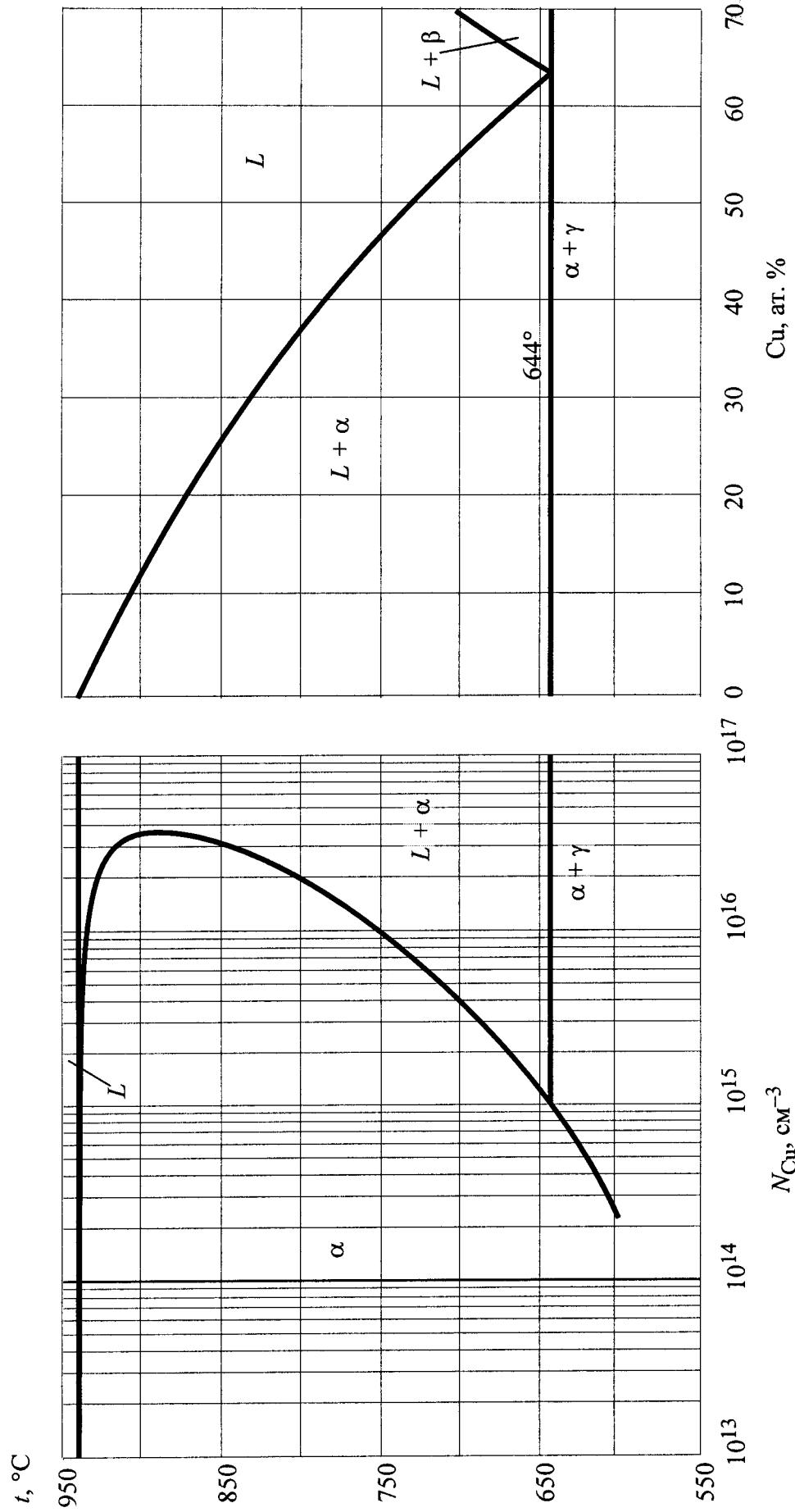


Рис. II. 4.6. Характер фазового равновесия в системе германий – медь

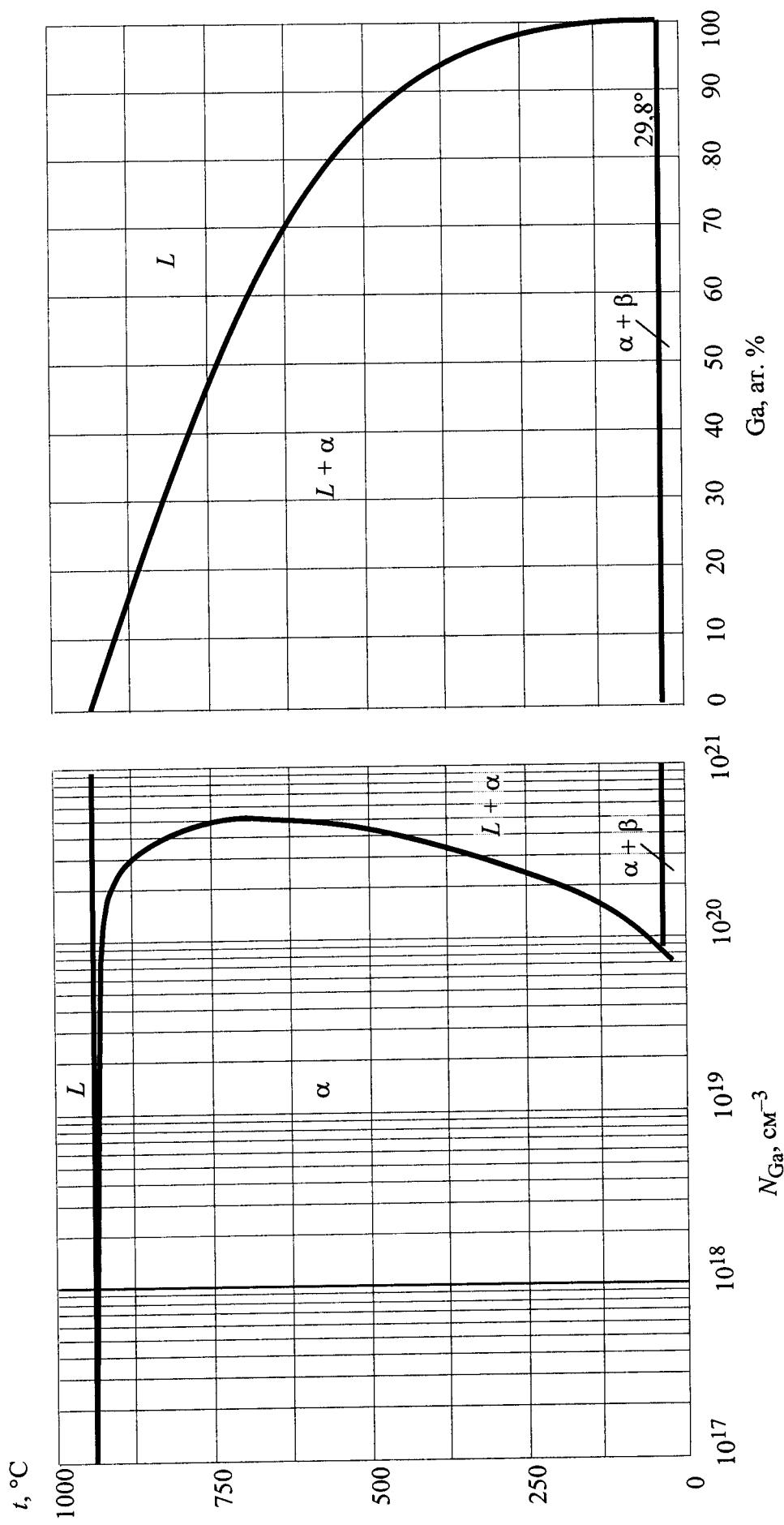


Рис. II. 4.7. Характер фазового равновесия в системе германий–галий

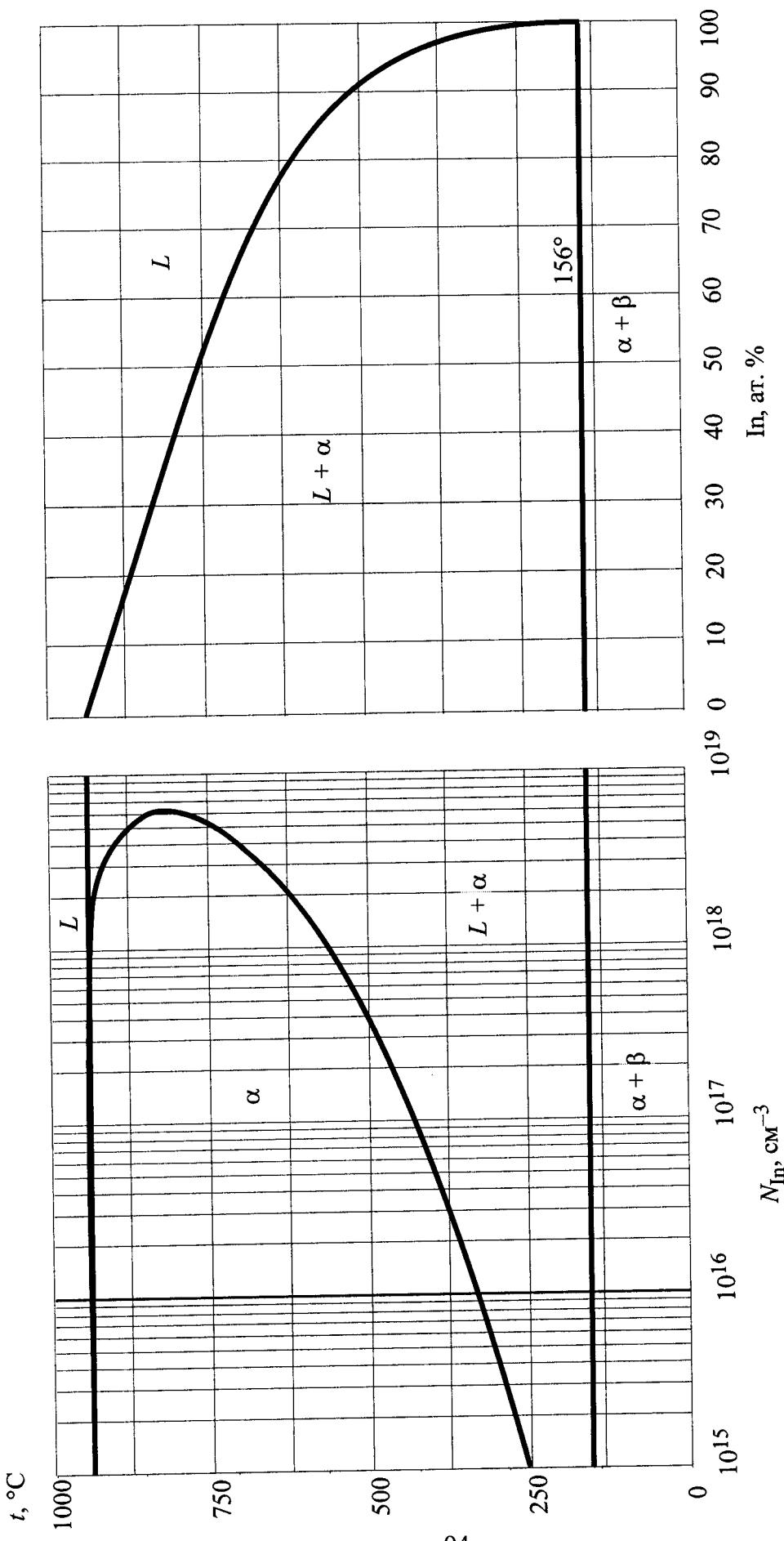


Рис. II. 4.8. Характер фазового равновесия в системе германий – индий

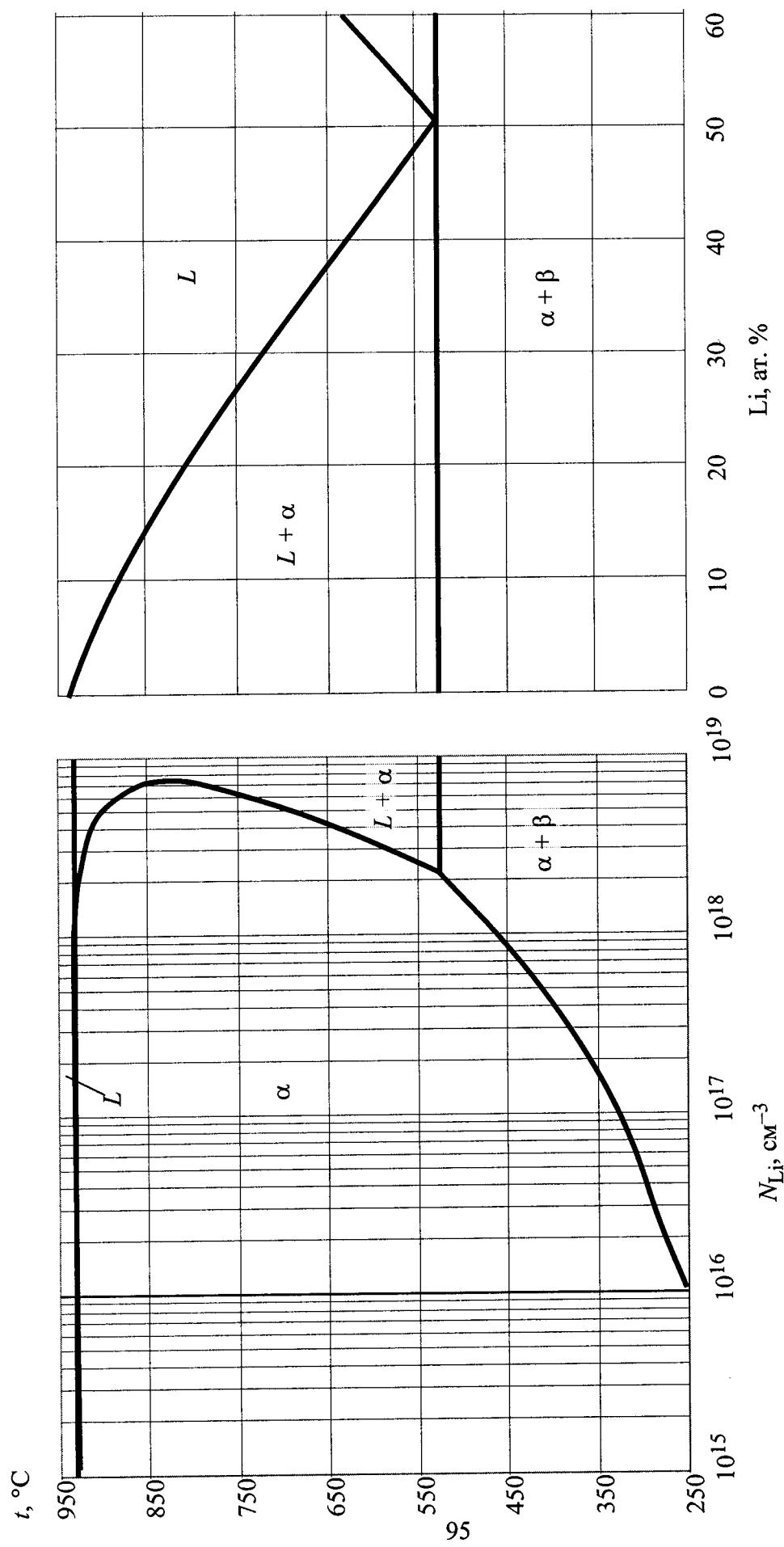


Рис. П. 4.9. Характер фазового равновесия в системе германий – литий

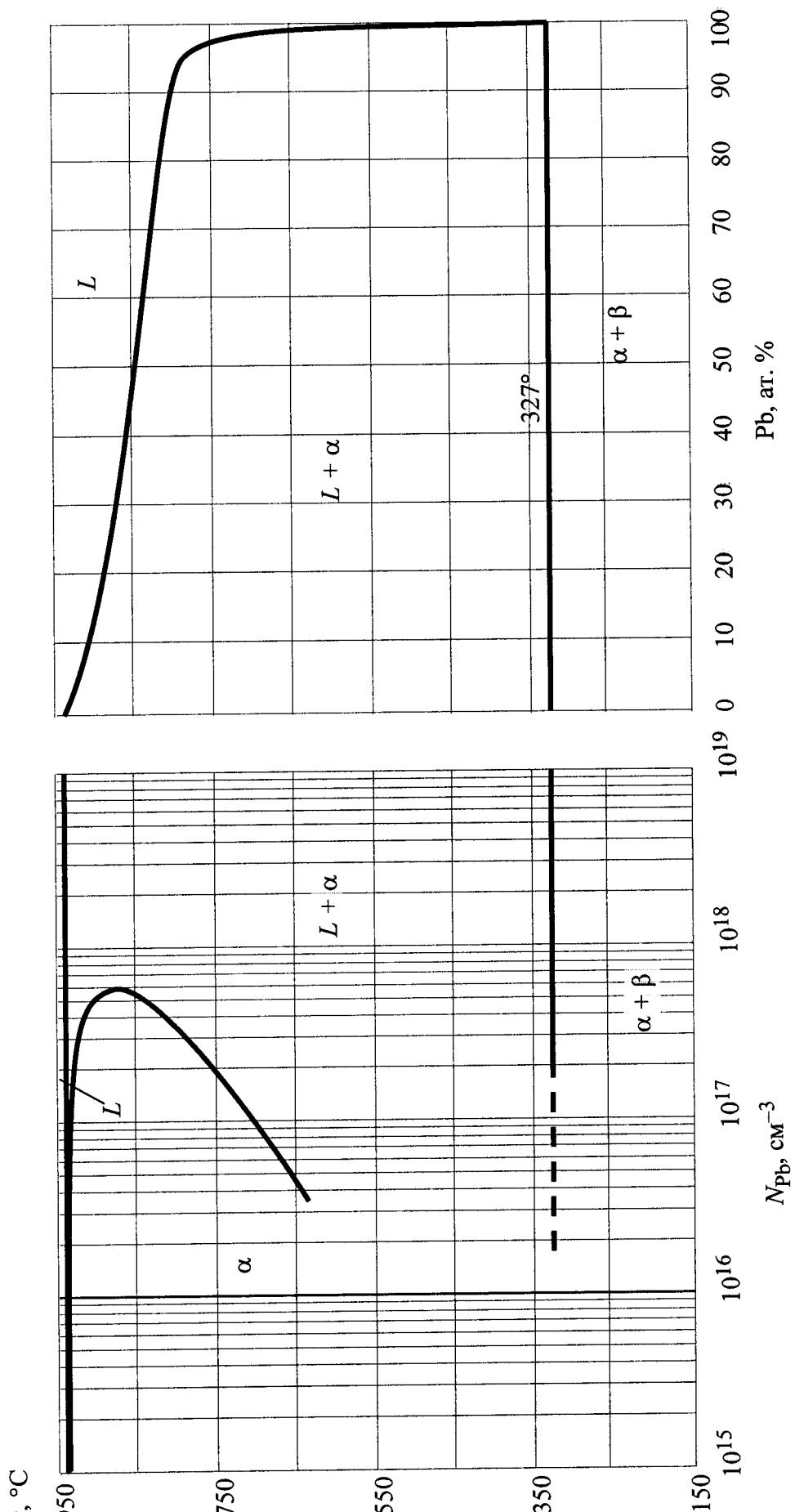


Рис. II. 4.10. Характер фазового равновесия в системе германий – свинец

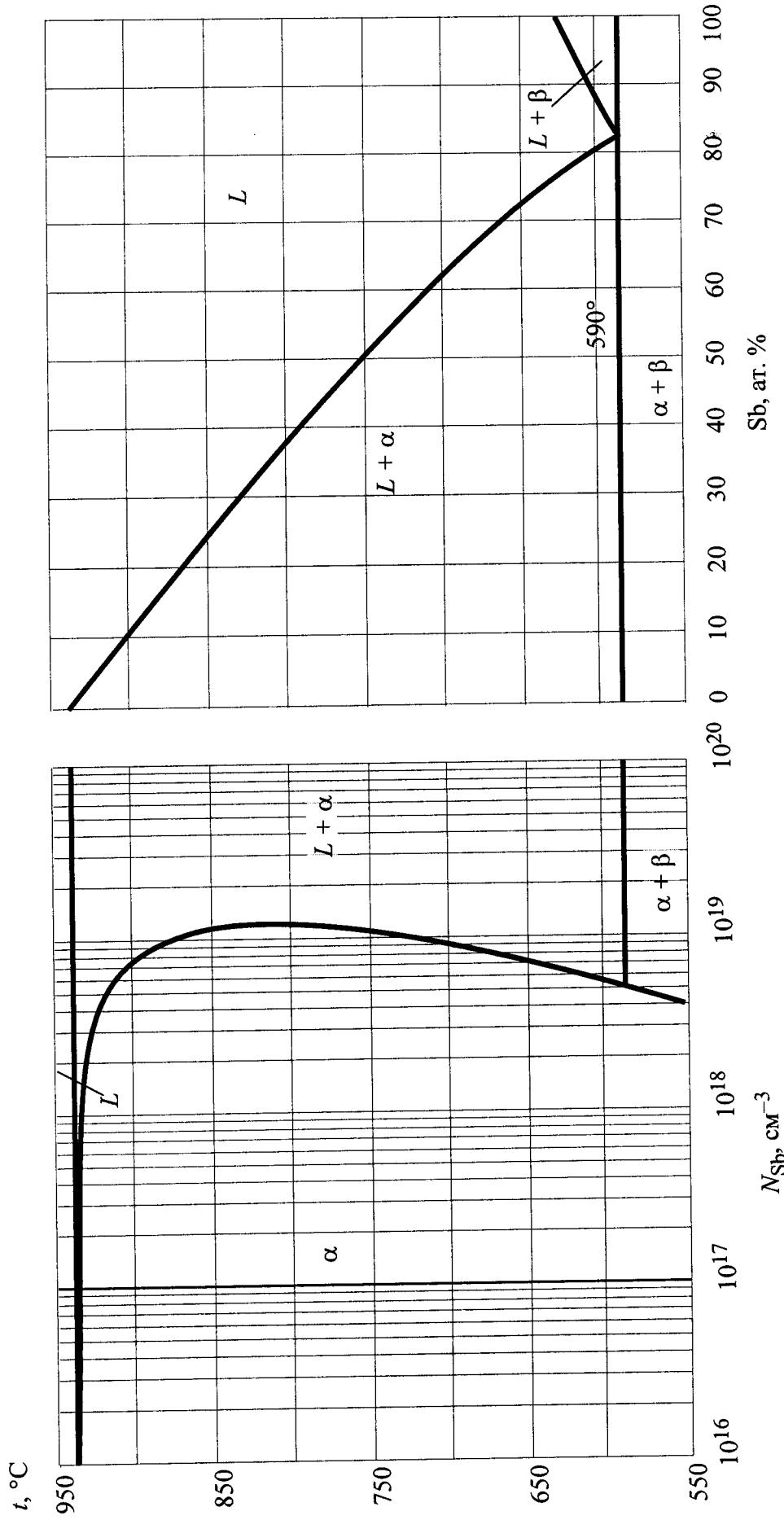


Рис. II. 4.11. Характер фазового равновесия в системе германий – сурыма

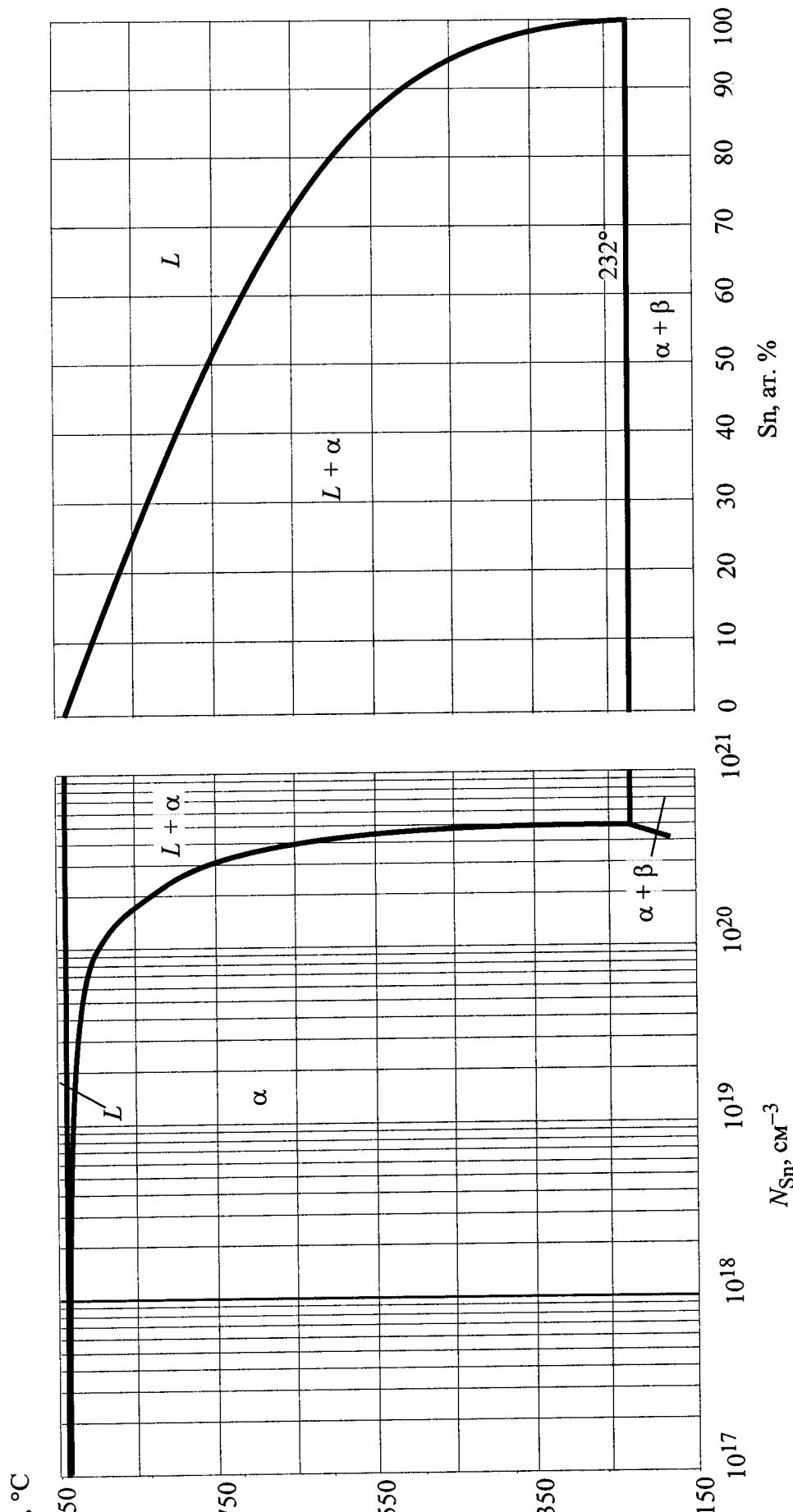


Рис. II. 4.12. Характер фазового равновесия в системе германий – олово.

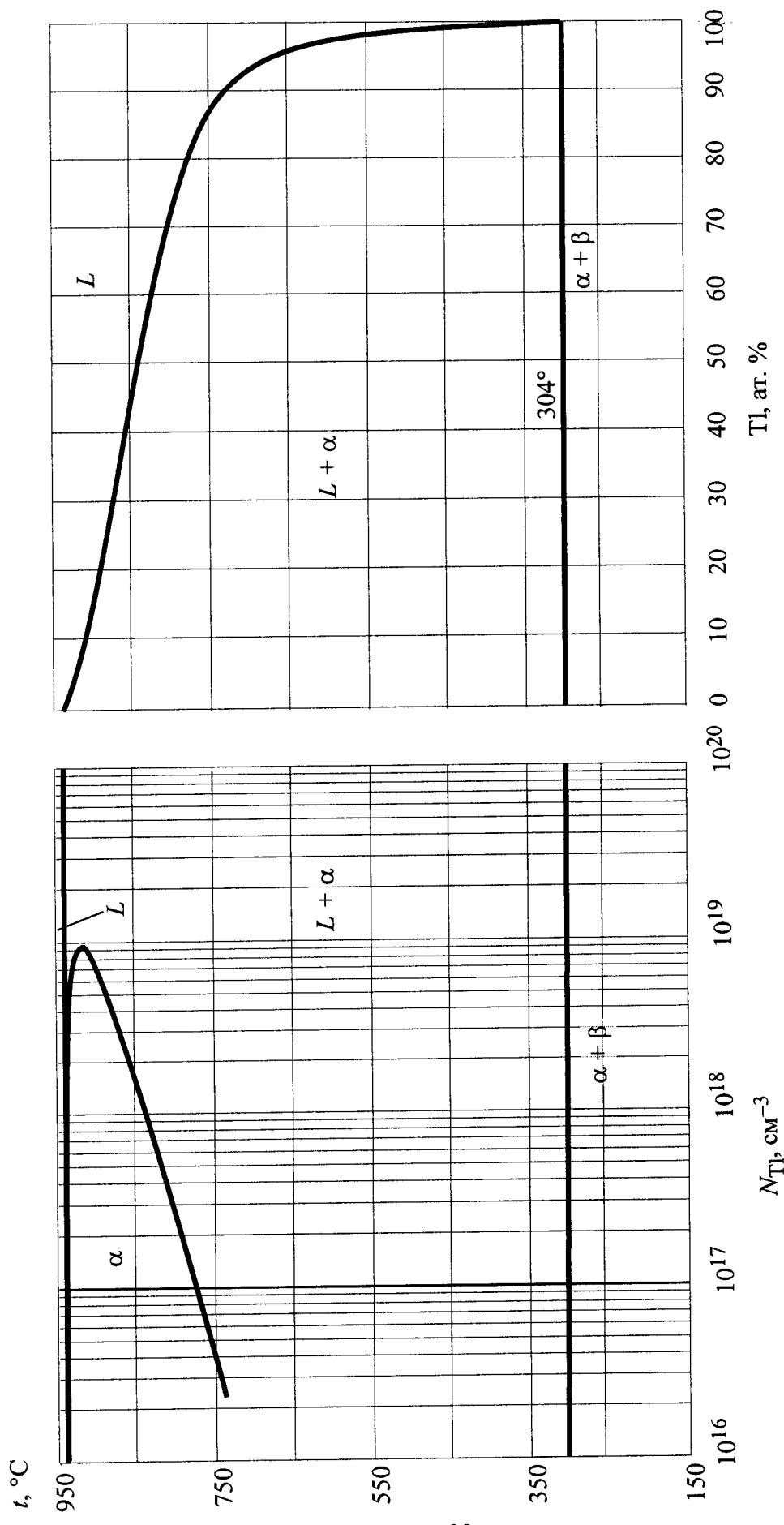


Рис. II. 4.13. Характер фазового равновесия в системе германий – теллур

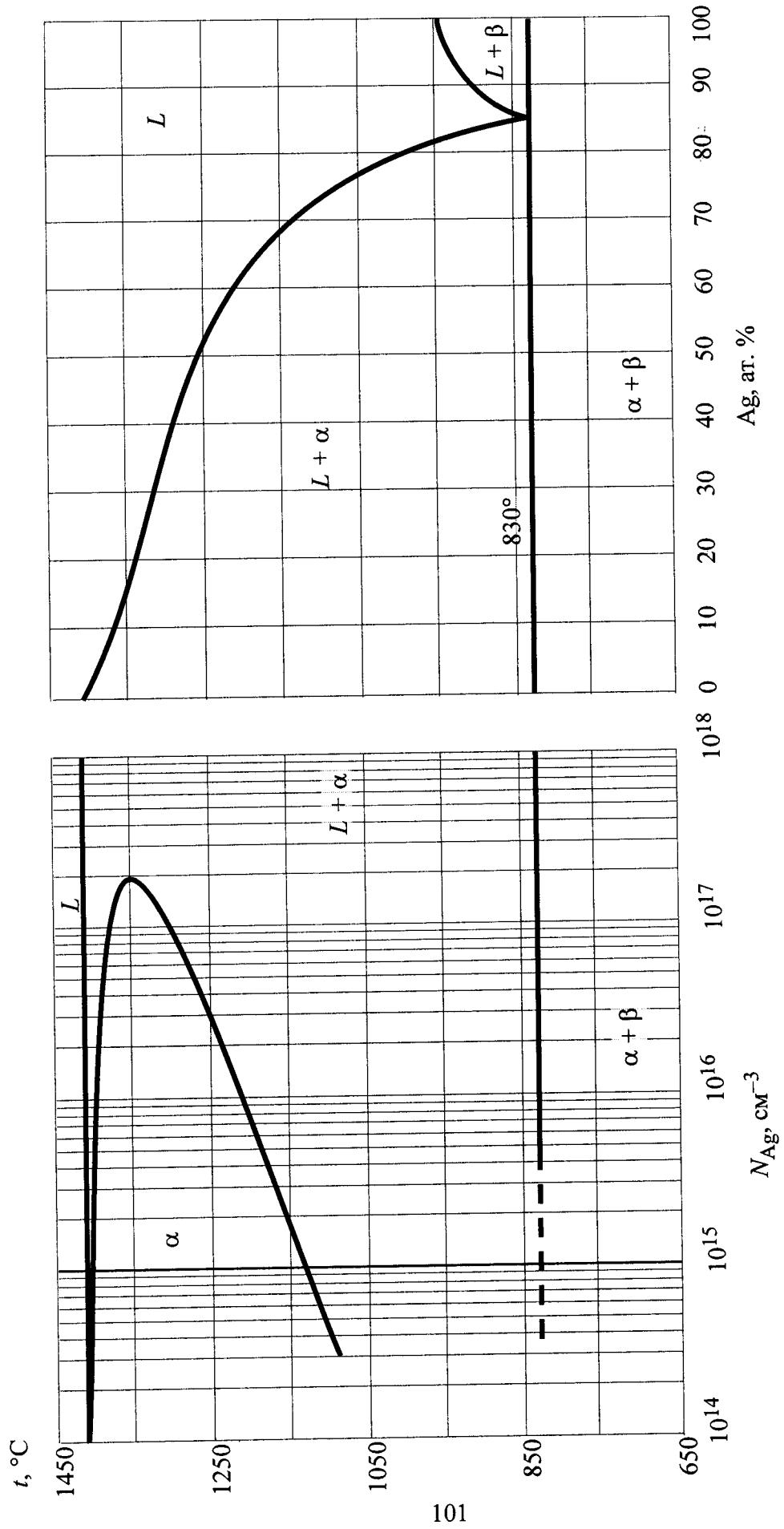


Рис. II. 4.15. Характер фазового равновесия в системе кремний – серебро

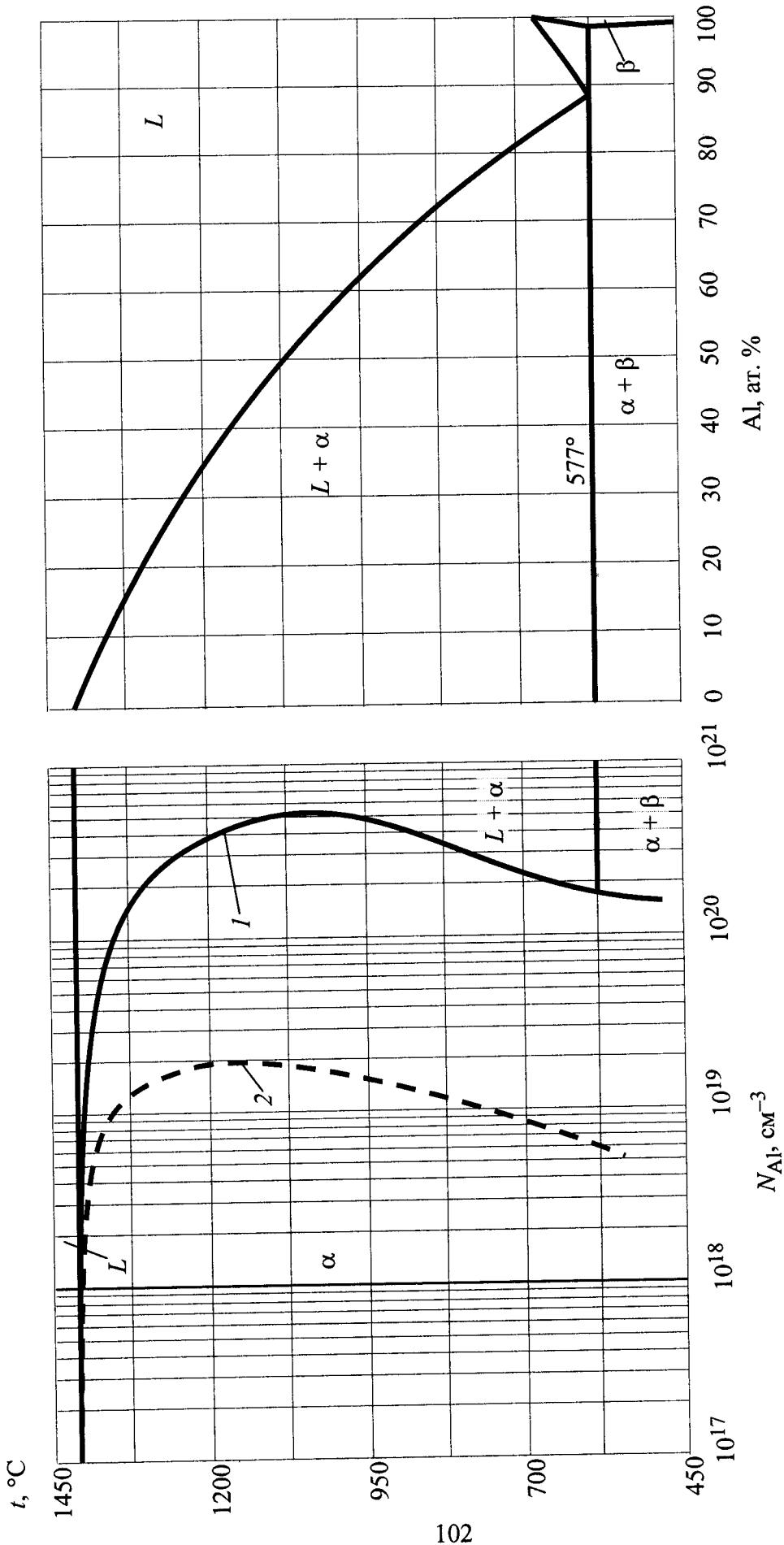


Рис. П. 4.16. Характер фазового равновесия в системе кремний – алюминий
 1 – солидус по данным металлографических исследований,
 2 – солидус по данным электрографических измерений

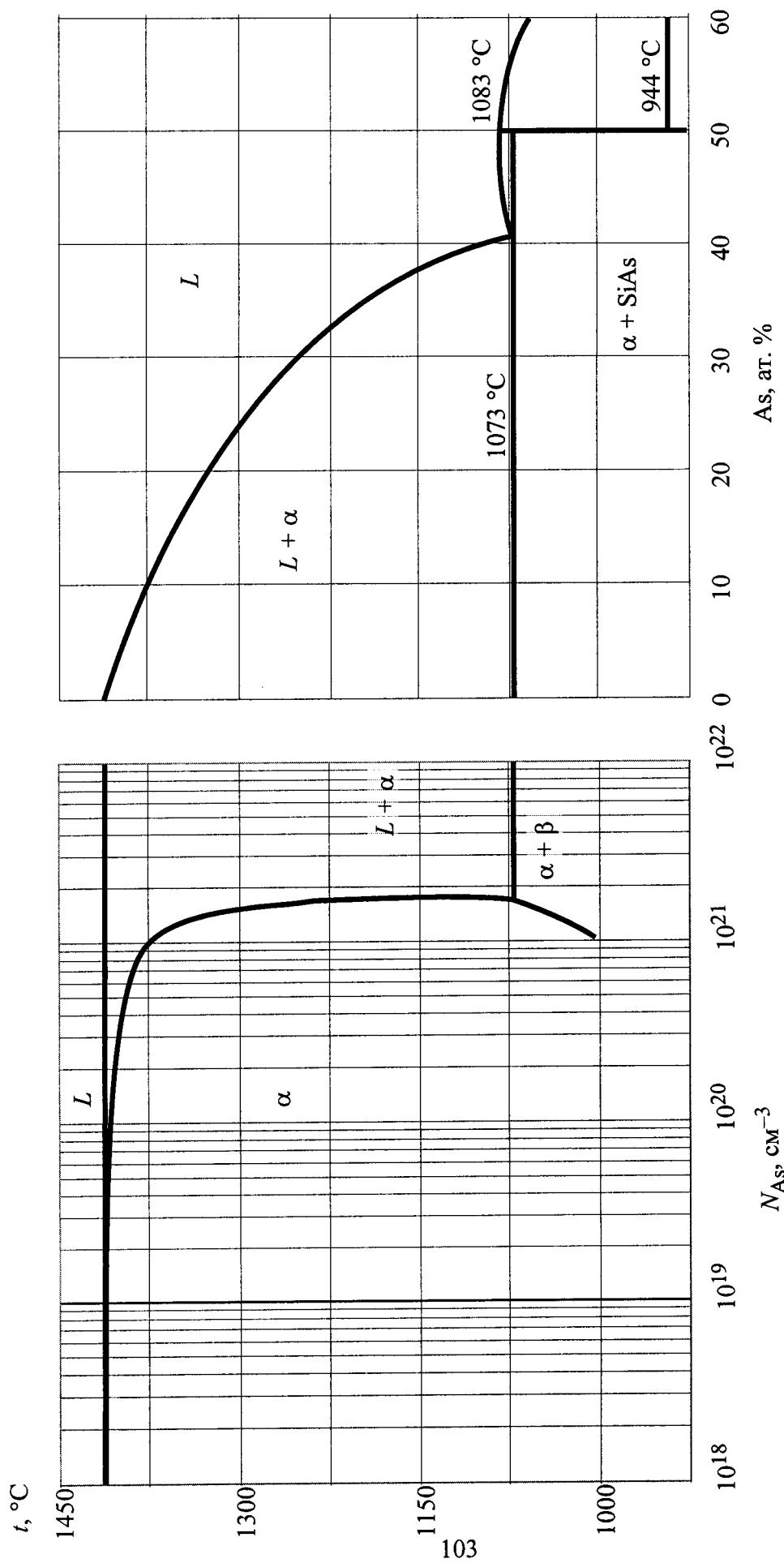


Рис. II. 4.17. Характер фазового равновесия в системе кремний – мышьяк

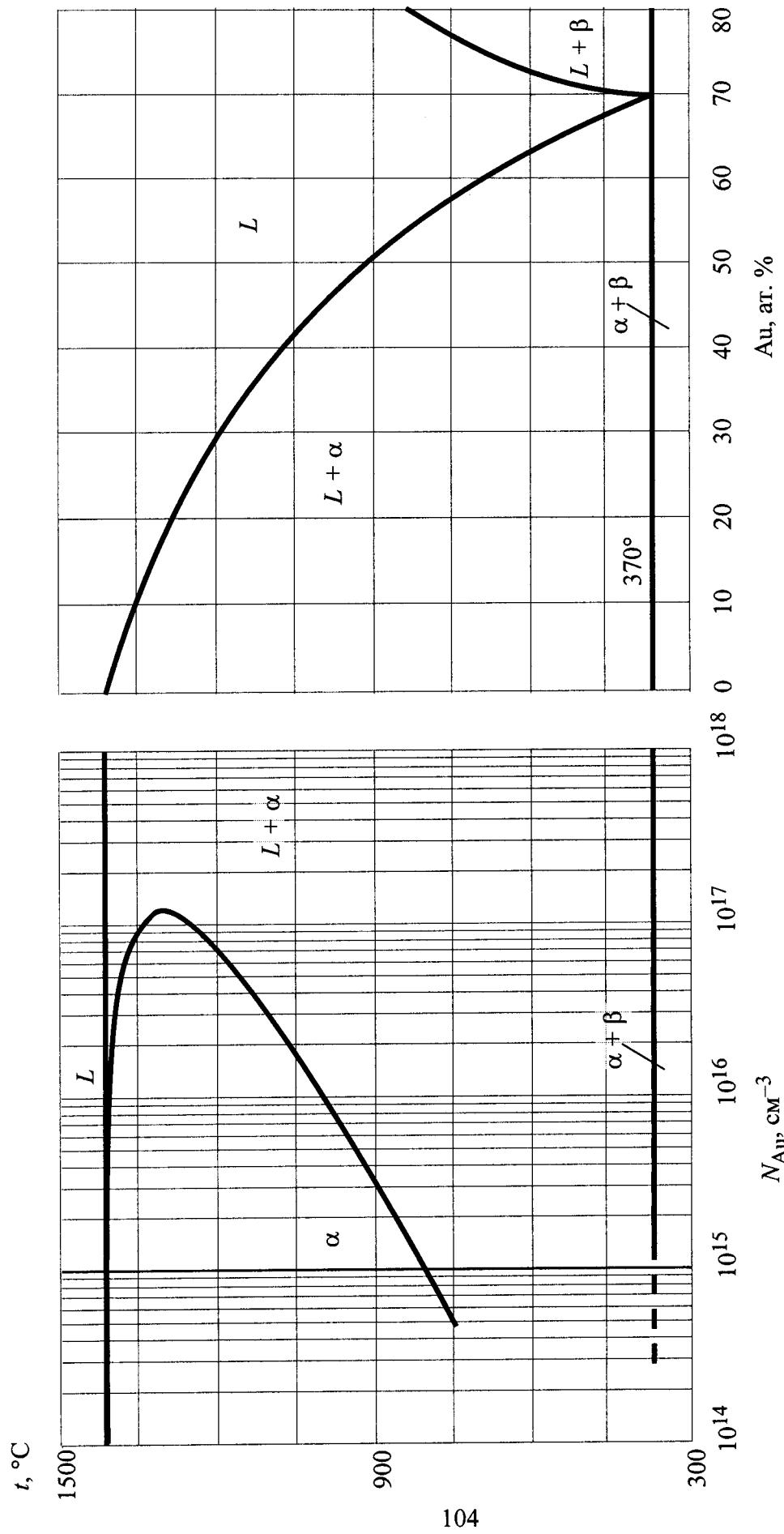


Рис. II. 4.18. Характер фазового равновесия в системе кремний – золото

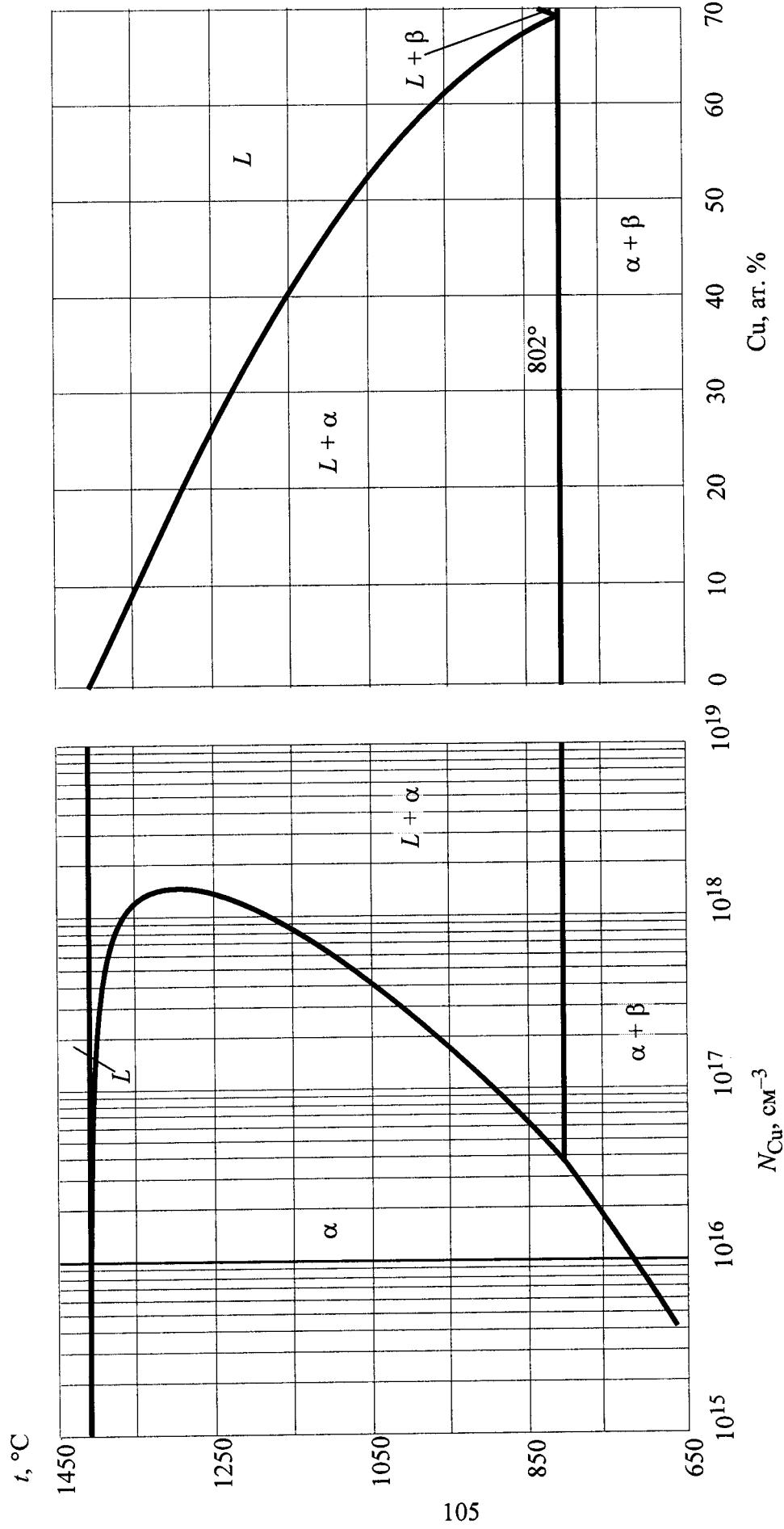


Рис. II. 4.19. Характер фазового равновесия в системе кремний – медь

105

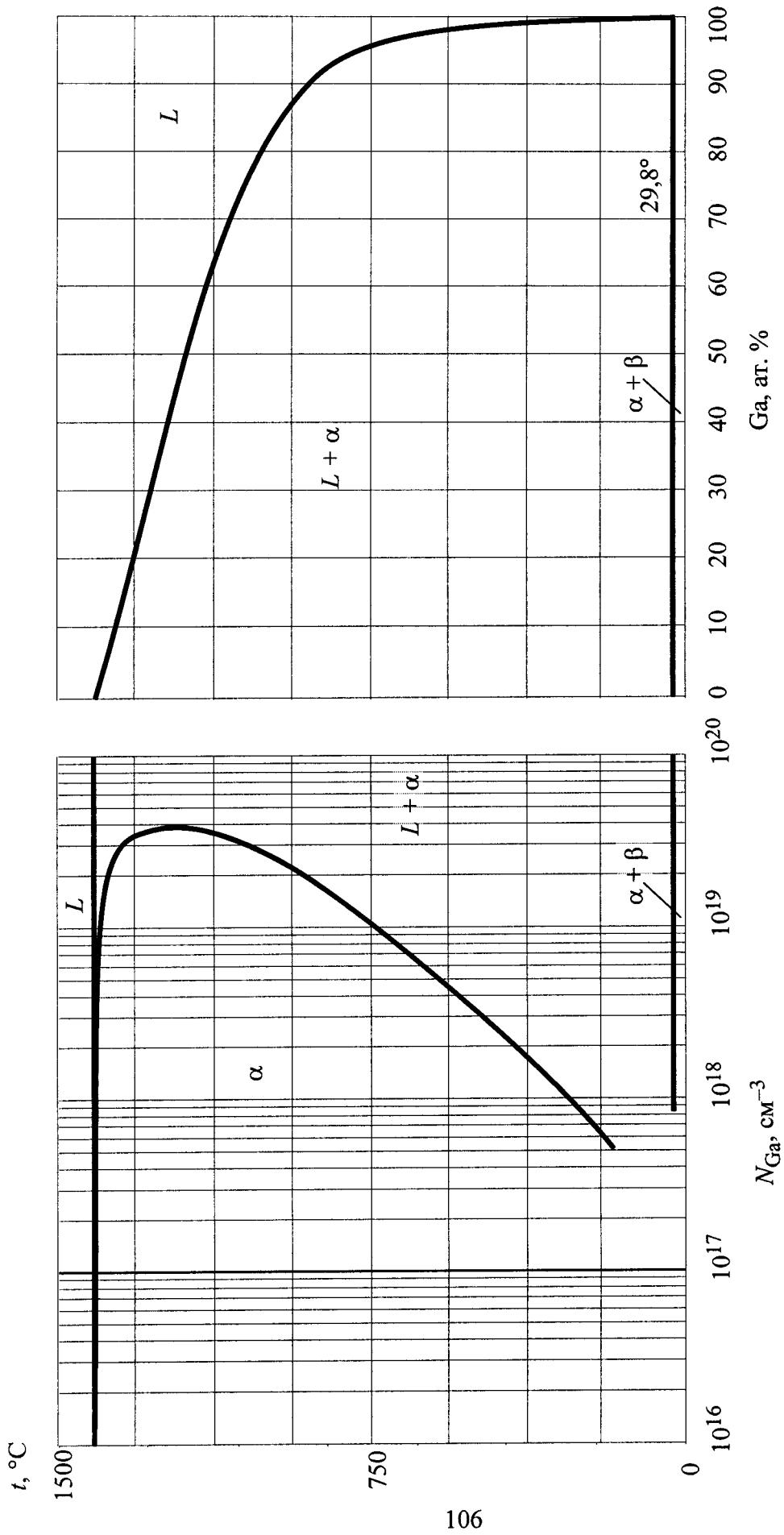


Рис. II. 4.20. Характер фазового равновесия в системе кремний – галлий

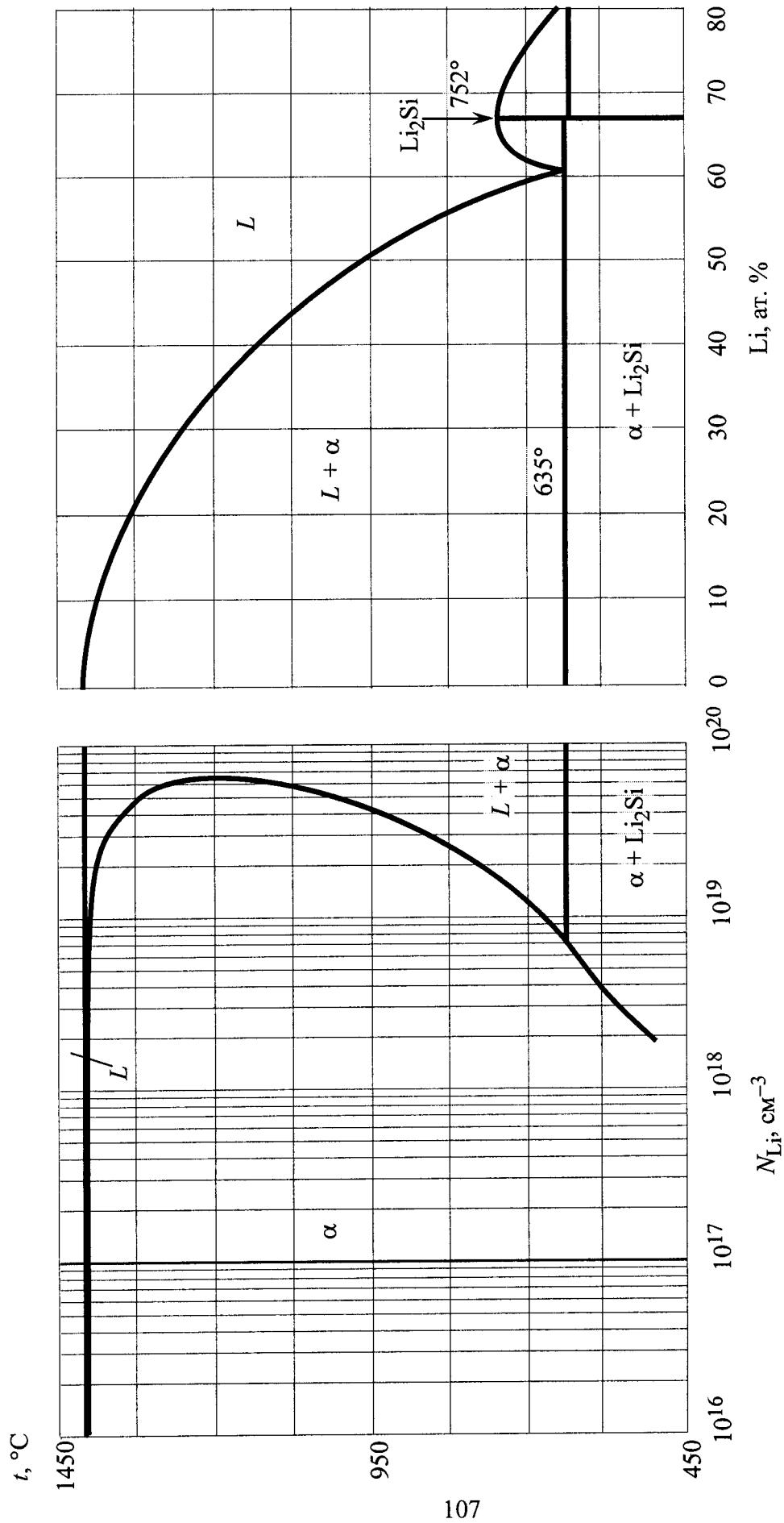


Рис. II. 4.21. Характер фазового равновесия в системе кремний – литий

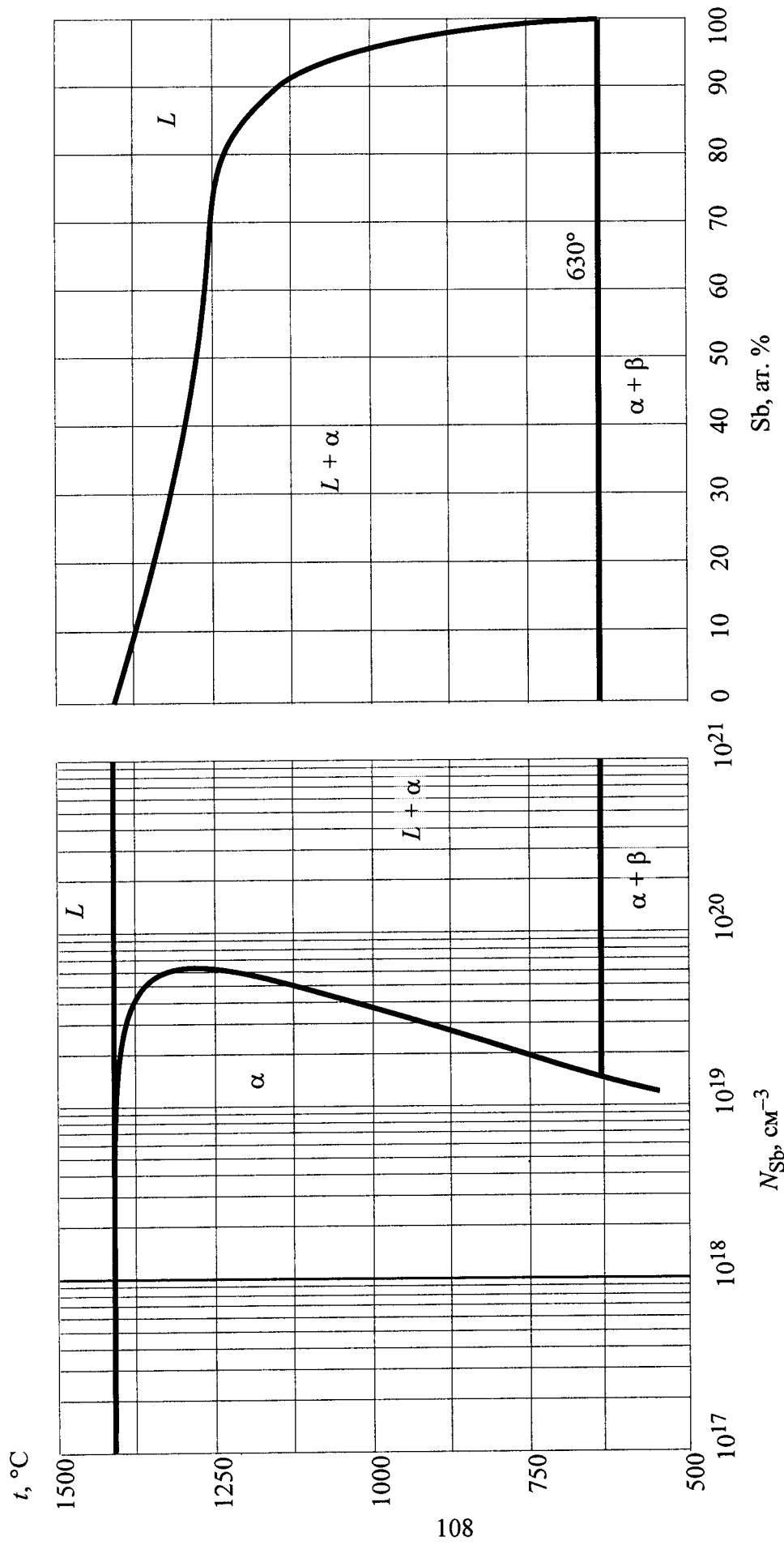


Рис. II. 4.22. Характер фазового равновесия в системе кремний – сульфурма

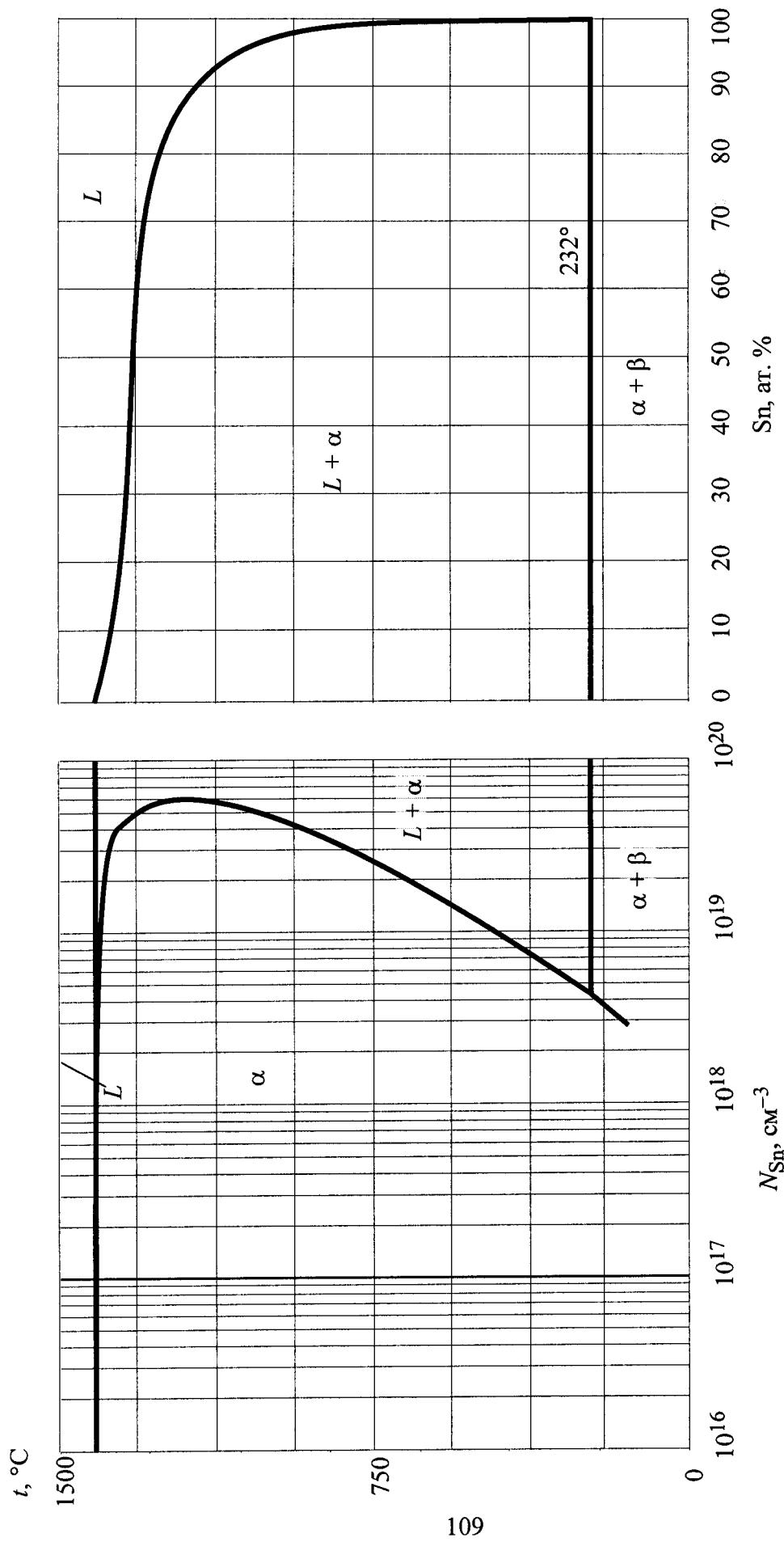


Рис. II. 4.23. Характер фазового равновесия в системе кремний – олово

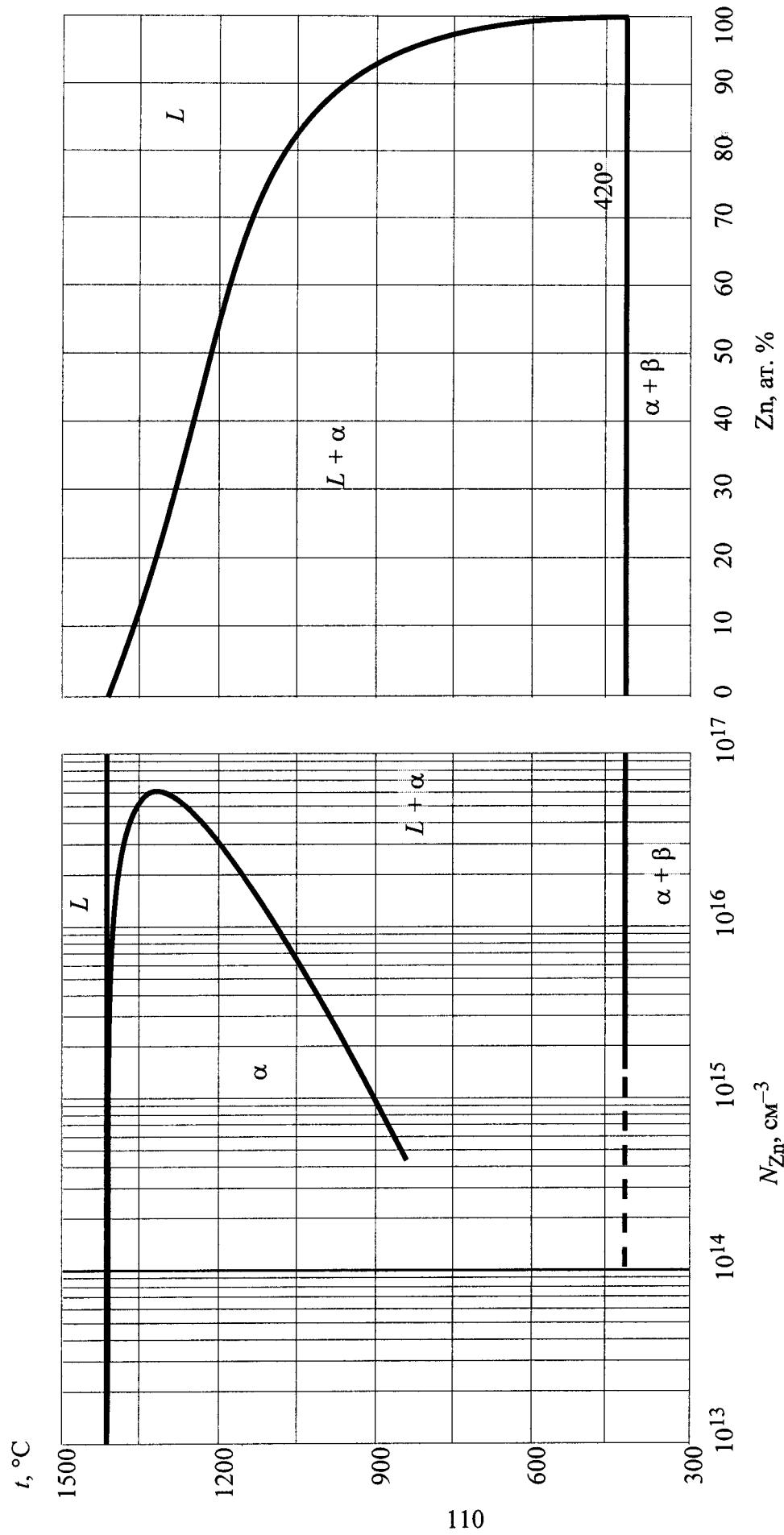


Рис. II. 4.24. Характер фазового равновесия в системе кремний – цинк

Оглавление

1. Диаграммы состояния с неограниченной растворимостью компонентов в жидкой и твердой фазах.....	3
1.1. Основные положения термодинамики растворов	3
1.2. Термодинамическое обоснование двух предельных типов диаграмм состояния в рамках модели регулярных растворов	16
1.2.1. Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах	16
1.2.2. Диаграмма состояния с эвтектикой.....	18
1.3. Зависимость коэффициента активности от концентрации	19
1.4. Температурная зависимость коэффициента активности при постоянном давлении и составе раствора	22
2. Диаграммы состояния с ограниченной растворимостью компонентов (<i>полупроводник – примесь</i>)	29
2.1. Общие сведения о фазовых диаграммах состояния <i>полупроводник – примесь</i>	29
2.2. Анализ линий ликвидуса и определение параметра взаимодействия компонентов в жидком растворе W^l	32
2.3. Определение параметра межатомного взаимодействия компонентов в твердом растворе W^s . Расчет линий солидуса и растворимости	34
2.4. Термодинамические представления об устойчивости фаз и явлении распада твердых растворов	36
2.5. Термодинамический анализ условий устойчивости фаз и распада растворов.....	44
2.6. Механизмы и кинетика распада твердых растворов	49
Список литературы	55
Приложения	57
1. Моделирование диаграмм состояния полупроводниковых систем с неограниченной растворимостью компонентов в жидкой и твердой фазах	57
2. Моделирование диаграмм состояния с ограниченной растворимостью компонентов (<i>полупроводник – примесь</i>)	65
3. Диаграммы состояния систем с неограниченной растворимостью компонентов.....	74
4. Диаграммы состояния систем <i>полупроводник – примесь</i>	87

Максимов Александр Иванович
Чеснокова Джульетта Борисовна
Луцкая Ольга Федоровна
Александрова Ольга Анатольевна

**ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМ**

Учебное пособие

Редактор Э. К. Долгатов

Подписано в печать 29.12.09. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Гарнитура "Times New Roman" Печ. л. 7.0.

Тираж 100 экз. Заказ 126.

Издательство СПбГЭТУ "ЛЭТИ"
197376, С.-Петербург, ул. Проф. Попова, 5