

М. Р. Домбругов

**МОДЕЛЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ
НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ.**

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ



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

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ.

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

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

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2018

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

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

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

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

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

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

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ. ЛАБОРАТОНИЙ ПРАКТИКУМ

Моделювання технології напівпровідникових матеріалів (Моделювання технології напівпровідникових матеріалів, приладів та інтегральних мікросхем – 1). Лаборатоний практикум. Електронний ресурс: навчальний посібник для студентів, які навчаються за спеціальністю 153 – «Мікро- та наносистемна техніка», спеціалізацією «Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої» / М.Р.Домбругов; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 0,7 Мбайт). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 50 с.

Видання третє, виправлене і доповнене.

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

Перше видання практикуму (російською мовою) пропонувалось студентам факультету електроніки КПІ в 2010–2015 рр. Друге видання (з незначними виправленнями) вийшло українською мовою в 2016 р. Це видання є третім, його доповнено окремою лабораторною роботою з моделювання бінарних систем з евтектикою, а також внесена деяка правка в описи та завдання інших робіт.

© М. Р. Домбругов, 2018

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018

Зміст

ПЕРЕДМОВА.....	5
Вимоги до оформлення звіту по лабораторній роботі	6
 ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1 МОДЕЛЮВАННЯ ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ КОНДЕНСОВАНИЙ СТАН – ПАРА ДЛЯ ПРОСТИХ РЕЧОВИН.....	 7
Стислі теоретичні відомості	7
<i>А. Лінії сублімації, плавлення, випаровування. Потрійна точка. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса.....</i>	<i>7</i>
<i>Б. Рівновага парової та конденсованої фаз</i>	<i>9</i>
Завдання.....	10
Варіанти для самостійної роботи	12
 ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2 МОДЕЛЮВАННЯ ФАЗОВИХ ДІАГРАМ БІНАРНИХ СИСТЕМ З ЕВТЕКТИКОЮ В МОДЕЛІ РЕГУЛЯРНИХ РОЗЧИНІВ	 13
Стислі теоретичні відомості	13
<i>А. Загальні риси фазової рівноваги</i>	<i>13</i>
<i>Б. Ідеальні розчини.....</i>	<i>14</i>
<i>В. Реальні розчини.....</i>	<i>15</i>
<i>Г. Модель регулярних розчинів</i>	<i>16</i>
Завдання.....	17
Додаткове завдання	17
Варіанти для самостійної роботи	18
 ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3 МОДЕЛЮВАННЯ ФАЗОВИХ ДІАГРАМ БІНАРНИХ СИСТЕМ ТИПУ $A_{1-z}B_z$ В МОДЕЛІ РЕГУЛЯРНИХ РОЗЧИНІВ	 19
Стислі теоретичні відомості	19
<i>А. Загальні риси фазової рівноваги</i>	<i>19</i>
<i>Б. Модель регулярних розчинів</i>	<i>21</i>
Завдання.....	22
Додаткове завдання	22
Варіанти для самостійної роботи	24

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4 МОДЕЛЮВАННЯ ЗОННОЇ ОЧИСТКИ.....	25
СТИСЛІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ	25
ЗАВДАННЯ.....	28
ВАРІАНТИ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ	29
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5 МОДЕЛЮВАННЯ ФАЗОВИХ ДІАГРАМ БІНАРНИХ СИСТЕМ З ПРОМІЖНОЮ СПОЛУКОЮ ТИПУ АС	30
СТИСЛІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ	30
<i>А. Загальні риси фазової рівноваги</i>	<i>30</i>
<i>Б. Модель квазірегулярних розчинів</i>	<i>31</i>
ЗАВДАННЯ.....	32
ВАРІАНТИ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ	34
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6 МОДЕЛЮВАННЯ ФАЗОВИХ ДІАГРАМ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ТИПУ $A_{1-z}B_zC$	35
СТИСЛІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ	35
<i>А. Загальні риси фазової рівноваги</i>	<i>35</i>
<i>Б. Спрощена модель квазірегулярних розчинів.....</i>	<i>37</i>
ЗАВДАННЯ.....	38
ВАРІАНТИ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ	40
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7 МОДЕЛЮВАННЯ РІДКОФАЗНОЇ ЕПІТАКСІЇ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ТИПУ $A_{1-z}B_zC$	41
СТИСЛІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ	41
<i>А. Рідкофазна епітаксія методом примусового охолодження</i>	<i>41</i>
<i>Б. Застосування методу для систем $A^{III}B^{III}C^V$ або $A^{II}B^{II}C^{VI}$</i>	<i>43</i>
<i>В. Спрощена модель.....</i>	<i>44</i>
ЗАВДАННЯ.....	45
ПЕРШЕ ДОДАТКОВЕ ЗАВДАННЯ.....	47
ДРУГЕ ДОДАТКОВЕ ЗАВДАННЯ.....	47
ВАРІАНТИ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ	48
ЛІТЕРАТУРА.....	50

Передмова

Основними цілями моделювання є, по-перше, адекватний *опис* певного фізичного явища чи технологічного процесу (об'єкта моделювання) та, по-друге, *прогнозування* його властивостей чи поведінки. При виконанні лабораторних робіт даної збірки студенти набувають навичок в основних етапах комп'ютерного моделювання:

1. *Формалізація об'єкту* – розробка математичного опису об'єкта моделювання (модельних рівнянь).
2. *Ідентифікація параметрів об'єкту* – аналіз наявної інформації про об'єкт і визначення, принаймні в першому наближенні, числових параметрів, що присутні в рівняннях математичної моделі.
3. *Розробка алгоритму і програми для розв'язання модельних рівнянь*.
4. *Перевірка моделі на адекватність* – порівняння поведінки розв'язків модельних рівнянь з поведінкою реального об'єкта. З'ясування границь, в межах яких модельні рівняння адекватно описують реальний об'єкт. За потреби – *корекція моделі* (модельних рівнянь чи лише їх параметрів) та здійснення повторних розрахунків.
5. *Здійснення моделюючих розрахунків* на комп'ютері.
6. *Інтерпретація результатів* моделювання та *формулювання рекомендацій* для практичного застосування або подальших досліджень.

Вимоги до оформлення звіту по лабораторній роботі

Оформлений звіт по роботі повинен містити:

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

Лабораторна робота № 1

Моделювання фазової рівноваги конденсований стан – пара для простих речовин

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

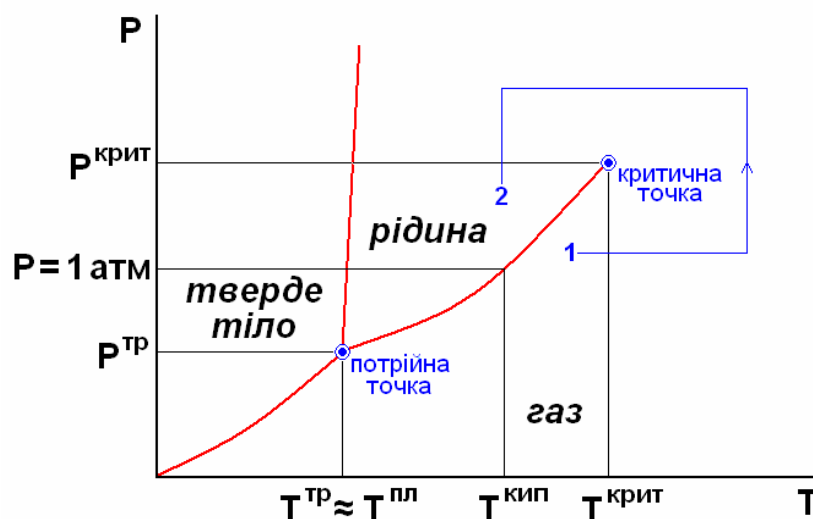
Стислі теоретичні відомості

А. Лінії сублімації, плавлення, випаровування. Потрійна точка. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса

На T - P діаграмі (T – температура, P – тиск) проведемо три лінії фазових рівноваг:

- тверде тіло – газ (лінія сублімації),
- тверде тіло – рідина (лінія плавлення),
- рідина – пара (лінія випаровування).

Точка (T^{mp}, P^{mp}) , де ці три лінії сходяться, називається *потрійною точкою*. В потрійній точці тверда, рідка та газова фази співіснують у рівновазі. Якщо змінити тиск чи температуру (чи обидва ці параметри) порівняно з їх значеннями в потрійній точці, одна чи дві фази зникне.



Типова фазова діаграма речовини.

Показано випадок, коли тиск в потрійній точці менше атмосферного, а критичний тиск – більше атмосферного.

Лінія сублімації описує температурну залежність тиску насичених парів речовини над її твердою фазою. Сублімація може відбуватися лише при тиску нижчому, ніж тиск в потрійній точці P^{mp} .

Лінія плавлення завжди дуже близька до вертикалі, тому температура плавлення T^{nl} при будь-якому тиску близька до температури потрійної точки T^{mp} . Зазвичай нахил лінії плавлення додатний, хоча трапляються випадки від'ємного нахилу (наприклад, вода, вісмут та ін).

Лінія випаровування, так само як лінія сублімації, описує температурну залежність тиску насичених парів речовини над її конденсованою фазою, але в даному випадку – над рідиною. Вона обмежена потрійною і критичною точками. Якщо атмосферний тиск знаходиться в межах між тиском в потрійній та критичній точках (випадок, представлений на малюнку), то речовина при нагріванні проходить стадії всіх трьох фаз – твердої, рідкої і газової. При цьому точка лінії випаровування, де тиск насичених парів дорівнює атмосферному, визначає температуру кипіння речовини T^{kin} .

Явища фазових переходів мають явні візуальні ознаки (утворення бульбашок в рідині чи твердому тілі, рідину на поверхні твердого тіла або всередині пари) і супроводжуються розривністю значень фізичних властивостей для температур, нижчих за критичну температуру T^{crit} .

В той же час існує неперервність між газоподібним та рідким станами, які обидва є текучими та ізотропними і розрізняються лише більшою чи меншою густиною розташування молекул. Якщо розглядати трансформацію $1 \rightarrow 2$, показану на малюнку, система пройде через стани газу та рідини без явищ з явними візуальними ознаками.

Кожна з трьох ліній фазових рівноваг визначається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса, яке описує зміну тиску рівноважних фаз при зміні температури:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{\Phi\Pi}}{\Delta V^{\Phi\Pi} T}, \quad (1)$$

де $\Delta H^{\Phi\Pi}$ – теплота, що виділяється при фазовому перетворенні,

$\Delta V^{\Phi\Pi}$ – збільшення об'єму речовини при фазовому перетворенні,

P і T – тиск і температура рівноважних фаз.

Б. Рівновага парової та конденсованої фаз

Якщо мова йде про рівновагу парової та конденсованої (рідкої або твердої) фаз, то об'ємом конденсованої фази в порівнянні з об'ємом парової можна знехтувати і вважати, що $\Delta V^{\text{ФП}} = V - V^{\text{конд}} \approx V$, де V і $V^{\text{конд}}$ – об'єми відповідно парової і конденсованої фаз.

Крім того, будемо вважати пару ідеальним газом і застосовувати до неї рівняння Менделєєва-Клапейрона

$$PV = nRT,$$

де n – число молів пари, $R = 8.314$ Дж/моль/К – універсальна газова стала. (Ці спрощення припустимі, якщо інтервал зміни температури не занадто широкий. Зокрема, поблизу критичної температури обидва припущення навіть приблизно не відповідають дійсності.)

Тоді співвідношення (1) можна переписати як

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{mol}^{ev}}{R} \cdot \frac{P}{T^2}, \quad (2)$$

де $\Delta H_{mol}^{ev} = \frac{\Delta H^{\text{ФП}}}{n}$ – мольна теплота випаровування.

В такому вигляді це диференціальне співвідношення описує залежність тиску насичених парів P від температури T .

Інтегрування (2) в припущенні, що

$$\Delta H_{mol}^{ev} = Q \quad (3)$$

є не залежною від температури величиною, дає просту формулу, що пов'язує P та T :

$$\ln P + C = -\frac{Q}{RT},$$

де константа інтегрування C може бути визначена через температуру кипіння $T^{\text{кип}}$, тобто температуру, при якій тиск насичених парів дорівнює одній стандартній атмосфері $P_{\text{атм}} = 101\,325$ Па:

$$\ln P_{\text{атм}} + C = -\frac{Q}{RT^{\text{кип}}}.$$

Тоді різниця цих виразів становитиме

$$\ln \frac{P}{P_{атм}} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T^{кип}} - \frac{1}{T} \right)$$

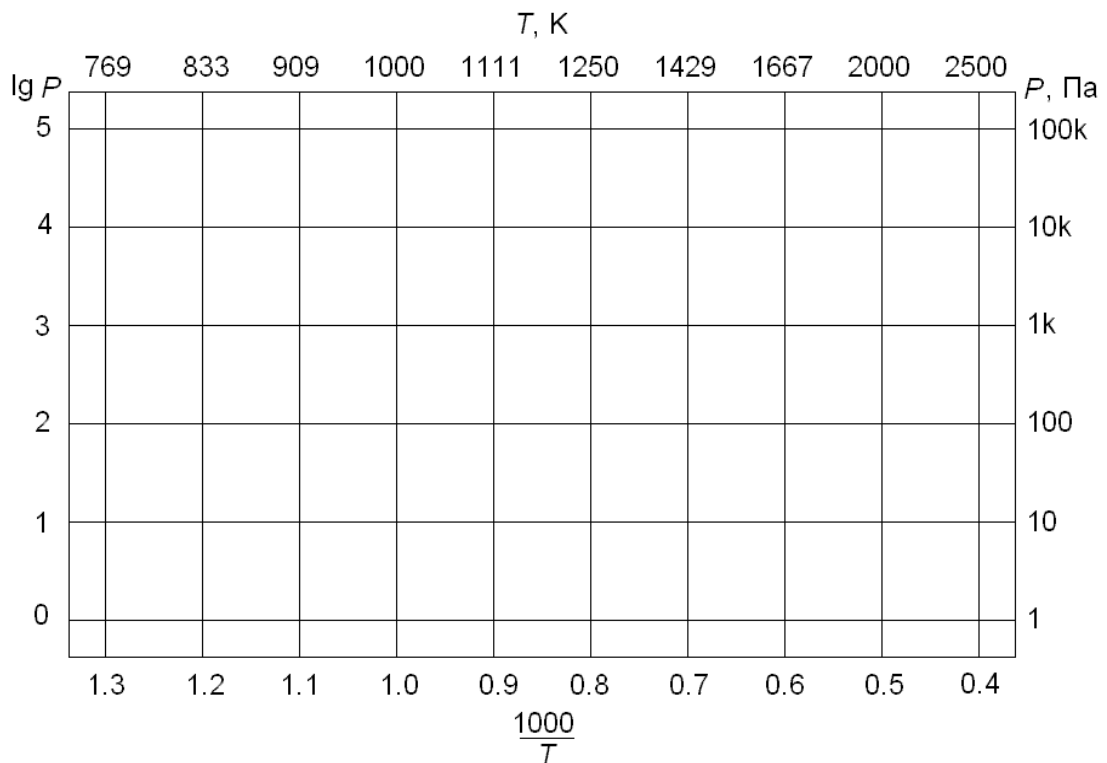
або ж

$$\lg P [\text{Па}] = \left(\lg(101325) + \frac{Q}{R \ln 10 \cdot T^{кип}} \right) - \left(\frac{Q}{R \ln 10} \right) \cdot \frac{1}{T} = c_1 + \frac{c_2}{T}, \quad (4)$$

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

Завдання

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



Впевніться, що точки лягають на лінію, близьку до прямої.

2. Визначте значення параметрів c_1 , c_2 моделі (4), при яких розрахована залежність найкращим чином узгоджується з експериментальними даними. Бажано скористатися методом найменших квадратів для визначення параметрів функціональної залежності $y = c_1 + c_2 x$, де $x = 1/T$, $y = \lg P$.
3. Скористайтесь зв'язком (4) між мольною теплотою випаровування Q та температурою кипіння $T^{кип}$, з одного боку, і модельними параметрами c_1 та c_2 , з іншого. На підставі визначених параметрів c_1 , c_2 обчисліть Q і $T^{кип}$ та порівняйте отримані значення із експериментальними, наведеними в довідкових джерелах.
4. Оцініть якість побудованої математичної моделі шляхом обчислення її середньоквадратичної похибки

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

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

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

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

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

Зокрема, для співвідношення (4)

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

Тоді

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

(тут враховано, що величина $\frac{P_i^{\text{експ}}}{P_i^{\text{розрах}}}$ мало відрізняється від 1, а $\ln(1+x) \approx x$ при малих x).

Розрахуйте похибку σ_T вашої моделі.

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

Варіанти для самостійної роботи

Варіант	Речовина
1	Al
2	Cu
3	Zn
4	Ga

Варіант	Речовина
5	Ag
6	Cd
7	In
8	Sn

Варіант	Речовина
9	Au
10	Hg
11	Pb
12	Ge

Дані щодо фізичних властивостей речовин, зокрема

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

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

Лабораторна робота № 2

Моделювання фазових діаграм бінарних систем з евтектикою в моделі регулярних розчинів

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

Стислі теоретичні відомості

А. Загальні риси фазової рівноваги

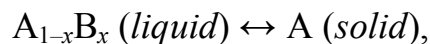
Розглядається фазова рівновага між рідкою (*liquid*) та твердою (*solid*) фазами в бінарній системі А–В, де рідка фаза являє собою розчин з довільним співвідношенням компонентів, а твердою фазою, в залежності від співвідношення компонентів у рідкому розчині, є чистий (або майже чистий) компонент А або В. Такі рівноваги типові для систем, де А та В не утворюють проміжних сполук в твердій фазі і мають кристалічні ґратки різних типів або, принаймні, з періодами ґраток, що сильно відрізняються один від одного.

Нехай n_A , n_B – кількість молів компонентів А та В в рідкій фазі. Тоді мольні доли компонентів в рідкій фазі X_A , X_B визначаються:

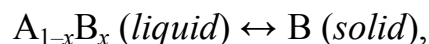
$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = 1 - x; \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = x; \quad X_A + X_B = 1.$$

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

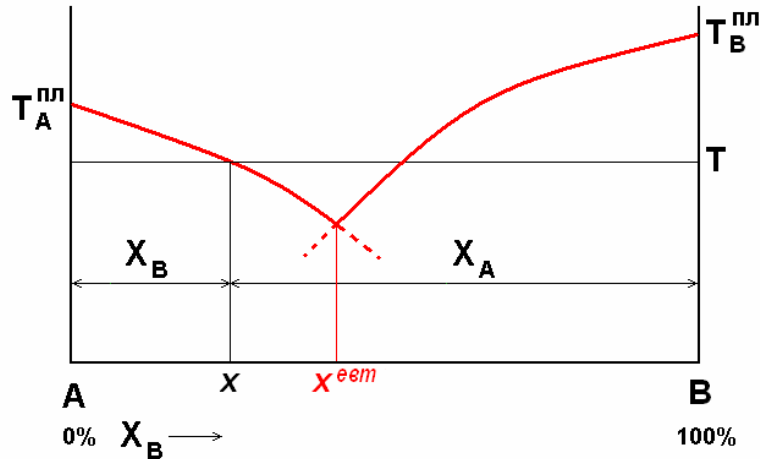
При $x < x^{em}$ тверда фаза кристалізується у вигляді кристалів А, і фазова рівновага має вигляд



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



а при складі рідкої фази $x = x^{em}$ тверда фаза кристалізується у вигляді так званої евтектики, тобто механічної суміші кристалів обох типів з таким же самим співвідношенням компонентів у твердій фазі, що й у рідкій.



Типовий вигляд кривої ліквідуса в бінарних системах з евтектикою, де компоненти не змішуються в твердій фазі.

Склад рідкої фази x визначає температуру початку кристалізації T та склад застигаючої твердої фази:

при $x < x^{евт}$ кристалізується А, при $x > x^{евт}$ – В.

Б. Ідеальні розчини

В ідеальних розчинах, де частинки не взаємодіють одна з одною, рівняння фазової рівноваги («логіфімика Шредера») має вигляд:

$$\Delta S_A^{nl} (T_A^{nl} - T) + RT \ln X_A = 0, \text{ при } X_B < x^{евт} \quad (1.1)$$

$$\Delta S_B^{nl} (T_B^{nl} - T) + RT \ln X_B = 0, \text{ при } X_B > x^{евт} \quad (1.2)$$

або, в інших позначеннях,

$$\Delta S_A^{nl} (T_A^{nl} - T) + RT \ln(1 - x) = 0, \text{ при } x < x^{евт} \quad (2.1)$$

$$\Delta S_B^{nl} (T_B^{nl} - T) + RT \ln x = 0, \text{ при } x > x^{евт} \quad (2.2)$$

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

ΔS_A^{nl} , ΔS_B^{nl} – їхні мольні ентропії плавлення (індекс *mol* не пишемо для спрощення позначень),

$\Delta H_{A,mol}^{nl} = \Delta S_A^{nl} T_A^{nl}$, $\Delta H_{B,mol}^{nl} = \Delta S_B^{nl} T_B^{nl}$ – їхні мольні теплоти плавлення,

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

Розв'язуючи (2.1) та (2.2) відносно T отримуємо рівняння двох гілок $T(x)$ лінії ліквідуса. Точка перетину цих гілок визначає евтектичну мольну долю x^{em} .

В. Реальні розчини

Реальні розчини відрізняються від ідеальних наявністю взаємодії між частинками розчину. В рівняннях фазової рівноваги (1) цей факт проявляється в наявності при кожній мольній долі додаткового множника, що іменується коефіцієнтом активності:

$$\Delta S_A^{nl}(T_A^{nl} - T) + RT \ln \gamma_A X_A = 0, \text{ при } X_B < x^{em} \quad (3.1)$$

$$\Delta S_B^{nl}(T_B^{nl} - T) + RT \ln \gamma_B X_B = 0, \text{ при } X_B > x^{em} \quad (3.2)$$

Тут γ_A, γ_B – коефіцієнти активності компонентів в рідкій фазі, які в ідеальних розчинах дорівнюють 1, а в реальних – пов'язані з так званою надлишковою вільною енергією Гіббса змішування:

$$\Delta G^{надл} = RT(n_A \ln \gamma_A + n_B \ln \gamma_B),$$

звідки

$$RT \ln \gamma_i = \frac{\partial \Delta G^{надл}}{\partial n_i}; \quad i = A, B. \quad (4)$$

Конкретний вид залежності $\Delta G^{надл}$ від зовнішніх умов визначається характером взаємодії між частинками розчину. В будь-якому випадку ця величина повинна бути пропорційною загальній кількості речовини в розчині та дорівнювати нулю у випадку чистих речовин, тобто

$$\Delta G^{надл} = (n_A + n_B) \cdot \alpha X_A X_B = \alpha \frac{n_A n_B}{n_A + n_B},$$

де так званий параметр міжмолекулярної взаємодії $\alpha = \alpha(X, P, T)$ в загальному випадку залежить від складу розчину (але не загальної кількості речовини), тиску та температури.

Г. Модель регулярних розчинів

Якщо параметр міжмолекулярної взаємодії α не залежить від складу, а лише від температури (модель простих розчинів), або ж взагалі є константою (модель регулярних розчинів Гільденбранда), то він має просту фізичну інтерпретацію в термінах енергії взаємодії ϵ між частинками в парах А–А, В–В та А–В (так зване квазіхімічне наближення):

$$\alpha = N_0 \left(\epsilon_{AB} - \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2} \right),$$

де N_0 – число Авогадро. Тому α називають також енергією змішування або енергією взаємообміну.

Тоді вирази для розрахунку коефіцієнтів активності в бінарному розчині згідно з (4) матимуть вигляд

$$RT \ln \gamma_A = \frac{\partial}{\partial n_A} \left(\alpha \frac{n_A n_B}{n_A + n_B} \right) = \alpha \frac{n_B^2}{(n_A + n_B)^2} = \alpha X_B^2, \quad (5.1)$$

і аналогічно для другого компонента

$$RT \ln \gamma_B = \alpha X_A^2. \quad (5.2)$$

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

Можна показати, що випадок $\alpha > 2RT$, (тобто або α додатне і велике, або ж температура низька) відповідає нестійкості розчину, і він розпадається (розшаровується) на дві різні фази.

Отже, вводячи параметр міжмолекулярної взаємодії в рідкій фазі α , рівняння (3) можна записати у вигляді:

$$\Delta S_A^{nl} (T_A^{nl} - T) + RT \ln(1-x) + \alpha x^2 = 0, \quad \text{при } x < x^{em} \quad (6.1)$$

$$\Delta S_B^{nl} (T_B^{nl} - T) + RT \ln x + \alpha (1-x)^2 = 0, \quad \text{при } x > x^{em} \quad (6.2)$$

Рівняння легко розв'язується відносно T .

Завдання

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

Для визначення параметра міжмолекулярної взаємодії α слід взяти фактичну точку з експериментальної кривої ліквідуса (x, T) і підставити ці значення у відповідне із співвідношень (6).

Для надійності таку процедуру можна повторити кілька разів при різних експериментальних точках фазової діаграми за можливості по різні боки евтектичної точки. Зверніть увагу, що характерною величиною доданків в рівняннях (6) є $\Delta H_{mol}^{nl} = \Delta S^{nl} T^{nl}$. Тому параметр міжмолекулярної взаємодії α має такий самий порядок величини – звичайно декілька тисяч Дж/моль.

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

Додаткове завдання

4. У випадку, якщо якщо ніяким вибором параметра α не вдається наблизити розраховану криву ліквідуса до експериментальних даних, спробуйте застосувати більш складну модель, де цей параметр залежить від складу розчину.

Одна з найпростіших таких моделей (модель субрегулярних розчинів Маргулеса) передбачає лінійну залежність параметра міжмолекулярної взаємодії від мольних долей компонентів. З цією метою для опису α вводять два модельних параметри:

$$\alpha(X) = \alpha_A X_A + \alpha_B X_B = \frac{\alpha_A n_A + \alpha_B n_B}{n_A + n_B}. \quad (7)$$

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

Згідно з (4) маємо:

$$RT \ln \gamma_A = \frac{\partial}{\partial n_A} \left(\frac{\alpha_A n_A + \alpha_B n_B}{n_A + n_B} \cdot \frac{n_A n_B}{n_A + n_B} \right) = [\alpha_B + 2(\alpha_A - \alpha_B) X_A] X_B^2,$$

$$RT \ln \gamma_B = [\alpha_A + 2(\alpha_B - \alpha_A) X_B] X_A^2. \quad (8)$$

Це означає, що члени, які відповідають коефіцієнтам активності в рівняннях (6), повинні бути замінені на такі:

$$\alpha x^2 \rightarrow [\alpha_B + 2(\alpha_A - \alpha_B)(1-x)] x^2, \quad (9.1)$$

$$\alpha(1-x)^2 \rightarrow [\alpha_A + 2(\alpha_B - \alpha_A)x](1-x)^2. \quad (9.2)$$

Внесіть відповідні зміни в розрахунки та спробуйте домогтись успіху.

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

Варіанти для самостійної роботи

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

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

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

Дані щодо фізичних властивостей речовин, зокрема

- температури плавлення компонентів,
- ентропії або теплоти плавлення компонентів

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

Фазові діаграми бінарних систем наведені тут:

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

Не забувайте переводити градуси Цельсія в Кельвіни.

Лабораторна робота № 3

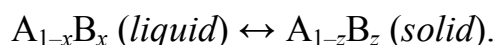
Моделювання фазових діаграм бінарних систем типу $A_{1-z}B_z$ в моделі регулярних розчинів

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

Стислі теоретичні відомості

А. Загальні риси фазової рівноваги

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



Такі рівноваги типові для систем, де А та В мають кристалічні ґратки одного типу з близькими періодами ґраток.

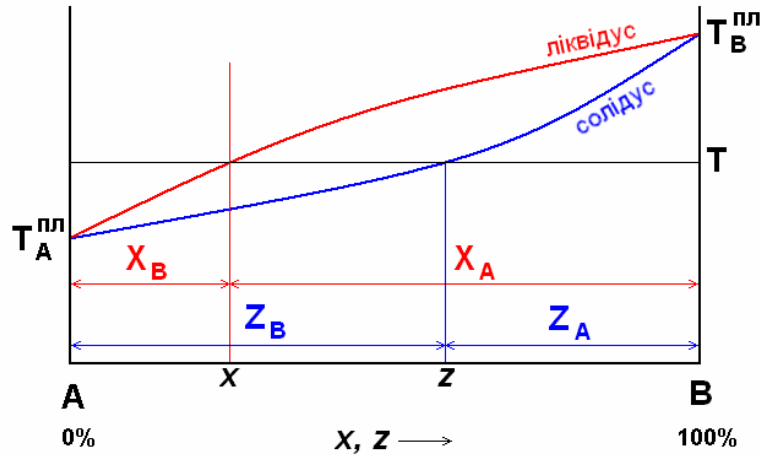
Мольні долі компонентів в рідкій X_A , X_B та в твердій Z_A , Z_B фазах визначаються:

$$X_A = 1 - x; \quad X_B = x; \quad X_A + X_B = 1.$$

$$Z_A = 1 - z; \quad Z_B = z; \quad Z_A + Z_B = 1.$$

При кристалізації тверда фаза кристалізується у вигляді твердого розчину, компоненти якого мають інше співвідношення, ніж у рідкій фазі.

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



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

В ідеальних розчинах, де частинки не взаємодіють одна з одною, рівняння фазової рівноваги (рівняння Ван-Лаара) мають вигляд

$$\Delta S_A^{nl} (T_A^{nl} - T) + RT \ln X_A - RT \ln Z_A = 0, \quad (1.1)$$

$$\Delta S_B^{nl} (T_B^{nl} - T) + RT \ln X_B - RT \ln Z_B = 0, \quad (1.2)$$

(порівн. [ЛР-2, (1)]), або, в інших позначеннях,

$$\Delta S_A^{nl} (T_A^{nl} - T) + RT \ln \frac{(1-x)}{(1-z)} = 0, \quad (2.1)$$

$$\Delta S_B^{nl} (T_B^{nl} - T) + RT \ln \frac{x}{z} = 0, \quad (2.2)$$

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

ΔS_A^{nl} , ΔS_B^{nl} – їхні мольні ентропії плавлення (індекс *mol* не пишемо для спрощення позначень),

$\Delta H_{A,mol}^{nl} = \Delta S_A^{nl} T_A^{nl}$, $\Delta H_{B,mol}^{nl} = \Delta S_B^{nl} T_B^{nl}$ – їхні мольні теплоти плавлення,

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

Ці рівняння описують сигароподібну пару кривих, яку для кожної температури T можна легко розрахувати, якщо записати (2) у вигляді:

$$\frac{1-z}{1-x} = \exp\left(\frac{\Delta S_A^{nl}(T_A^{nl} - T)}{RT}\right), \quad (3.1)$$

$$\frac{z}{x} = \exp\left(\frac{\Delta S_B^{nl}(T_B^{nl} - T)}{RT}\right). \quad (3.2)$$

Узагальнення рівнянь (1) на випадок реальних розчинів здійснюється шляхом введення при кожній мольній долі додаткового множника – коефіцієнта активності:

$$\Delta S_A^{nl}(T_A^{nl} - T) + RT \ln \gamma_A^L X_A - RT \ln \gamma_A^S Z_A = 0, \quad (4.1)$$

$$\Delta S_B^{nl}(T_B^{nl} - T) + RT \ln \gamma_B^L X_B - RT \ln \gamma_B^S Z_B = 0. \quad (4.2)$$

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

Б. Модель регулярних розчинів

В моделі регулярних розчинів припускається, що коефіцієнти активності компонентів визначаються параметром міжмолекулярної взаємодії α , який є константою. В даному випадку слід ввести два окремих параметри міжмолекулярної взаємодії – в рідкій фазі α^L та в твердій фазі α^S (див. [ЛП-2, (5)]):

$$RT \ln \gamma_A^L = \alpha^L X_B^2, \quad RT \ln \gamma_B^L = \alpha^L X_A^2. \quad (5.1)$$

$$RT \ln \gamma_A^S = \alpha^S Z_B^2, \quad RT \ln \gamma_B^S = \alpha^S Z_A^2. \quad (5.2)$$

Тоді система рівнянь (4) запишеться:

$$\Delta S_A^{nl}(T_A^{nl} - T) + RT \ln \frac{(1-x)}{(1-z)} + \alpha^L x^2 - \alpha^S z^2 = 0, \quad (6.1)$$

$$\Delta S_B^{nl}(T_B^{nl} - T) + RT \ln \frac{x}{z} + \alpha^L (1-x)^2 - \alpha^S (1-z)^2 = 0. \quad (6.2)$$

На жаль, вона не допускає аналітичного розв'язання, подібного до (3) для ідеальних розчинів. Для її розв'язку слід застосовувати чисельні методи: задаючи склад рідкої фази x отримуємо невідомі температуру початку кристалізації T та склад застигаючої твердої фази z .

Простіше всього розв'язати (6.1) та (6.2) відносно T і прирівняти праві частини. Тоді отримуємо одне рівняння, яке дозволяє за складом рідкої фази x визначити склад рівноважної твердої фази z :

$$\frac{\Delta S_A^{nl} T_A^{nl} + \alpha^L x^2 - \alpha^S z^2}{\Delta S_A^{nl} - R \ln \frac{(1-x)}{(1-z)}} = \frac{\Delta S_B^{nl} T_B^{nl} + \alpha^L (1-x)^2 - \alpha^S (1-z)^2}{\Delta S_B^{nl} - R \ln \frac{x}{z}} \quad (7)$$

Рівняння легко розв'язується, наприклад, методом бісекції.

Температура кристалізації T дорівнює лівій (або рівній їй правій) частині рівняння (7).

Завдання

1. Згідно з вашим варіантом побудуйте модель регулярних розчинів, що найкращим чином описує фазову діаграму бінарної системи. Можете скористатися моделюючою програмою rs2.exe.

Для визначення параметрів міжмолекулярної взаємодії α^L , α^S слід взяти фактичну точку експериментальної фазової діаграми, тобто узгоджений набір величин (x, z, T) з кривих ліквідуса і солідуса, підставити ці значення в співвідношення (6) і отримати два лінійних рівняння відносно α^L , α^S .

Для надійності таку процедуру можна повторити кілька разів при різних експериментальних точках фазової діаграми. Зверніть увагу, що характерною величиною доданків в рівняннях (6) є $\Delta H_{mol}^{nl} = \Delta S^{nl} T^{nl}$. Тому параметри міжмолекулярної взаємодії α^L , α^S мають такий самий порядок величини – звичайно декілька тисяч Дж/моль.

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

Додаткове завдання

4. У випадку, якщо ніяким вибором двох параметрів α^L та α^S не вдається наблизити розраховані криві ліквідуса та солідуса до

експериментальних даних, спробуйте застосувати більш складну модель, де ці параметри залежать від складу розчину. З цією метою, припускаючи цю залежність лінійною (модель субрегулярних розчинів), для опису $\alpha^L(X)$ та $\alpha^S(Z)$ вводять по два модельних параметри для кожного (див. [ЛР-2, (7)]):

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

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

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

Коефіцієнти активності в рідкій фазі γ_A^L , γ_B^L визначаються співвідношеннями (див. [ЛР-2, (8)]):

$$RT \ln \gamma_A^L = [\alpha_B^L + 2(\alpha_A^L - \alpha_B^L)X_A] X_B^2,$$

$$RT \ln \gamma_B^L = [\alpha_A^L + 2(\alpha_B^L - \alpha_A^L)X_B] X_A^2.$$

Аналогічні вирази справедливі для коефіцієнтів активності в твердій фазі γ_A^S , γ_B^S .

Це означає, що члени, які відповідають коефіцієнтам активності в рівняннях (6) або (7), повинні бути замінені на такі (порівн. [ЛР-2, (9)]):

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

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

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

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

Внесіть відповідні зміни в моделюючу програму та спробуйте домогтись успіху.

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

Варіанти для самостійної роботи

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

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

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

Дані щодо фізичних властивостей речовин, зокрема

- температури плавлення компонентів,
- ентропії або теплоти плавлення компонентів

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

Фазові діаграми бінарних систем наведені тут:

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

Не забувайте переводити градуси Цельсія в Кельвіни.

Лабораторна робота № 4

Моделювання зонної очистки

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

Стислі теоретичні відомості

Зонна плавка – метод очистки твердих речовин, що базується на різній розчинності домішок в твердій та рідкій фазах. У зразку (зливку), що очищується, за допомогою рухомого кільцевого нагрівача розплавляється деяка невелика його частина. Така розплавлена зона пересувається вздовж зразка, що призводить до перерозподілу домішок. Якщо домішка краще розчиняється в рідкій фазі, то вона поступово накопичується у розплавленій зоні, рухаючись разом з нею. Процес може повторюватись багаторазово, внаслідок чого домішка накопичується у кінцевій частині зливку.

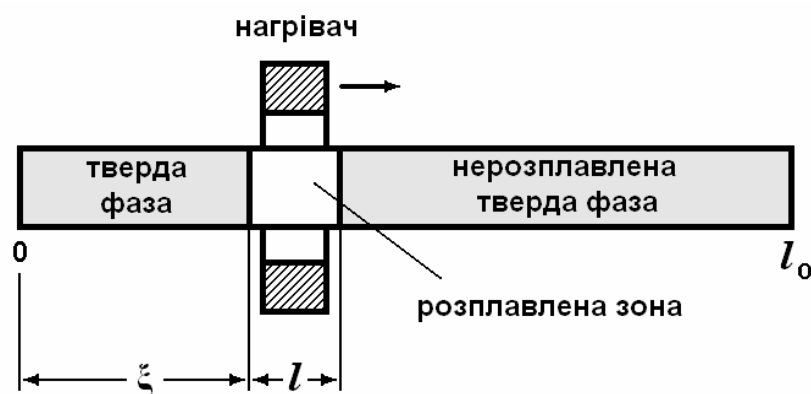


Схема зонної плавки

Для складання математичної моделі процесу зробимо такі припущення (Пфаннівське наближення):

- 1) дифузія або перемішування в рідкій фазі вирівнює концентрацію домішки (так зване наближення повного перемішування);
- 2) дифузія в твердій фазі, навпаки, не відбувається – концентраційний профіль залишається «замороженим»;

- 3) кристалізація відбувається при таких малих градієнтах температури, що процес можна вважати квазірівноважним, а значення коефіцієнта розподілу визначати з рівноважної фазової діаграми;
- 4) концентрація домішки настільки мала, що коефіцієнт розподілу (що дорівнює відношенню концентрацій домішки в твердій та рідкій фазах) не залежить від складу.

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

ξ – просторова координата лівої границі рідкої зони;

l_0 – довжина зливка;

l – довжина рідкої зони;

k – коефіцієнт розподілу домішки.

Позначимо через σ площу поперечного перерізу зливка. Тоді об'єм рідкої зони V^L становитиме σl , якщо правий край зони не дійшов до кінця зливка, або ж $\sigma(l_0 - \xi)$, в протилежному випадку. Тобто

$$V^L = \sigma l \quad \text{при} \quad \xi \leq l_0 - l \quad (1.1)$$

$$V^L = \sigma(l_0 - \xi) \quad \text{при} \quad \xi > l_0 - l \quad (1.2)$$

Нехай N^L – кількість атомів домішки, що знаходиться в розплавленій зоні, і, відповідно, $C^L = N^L/V^L$ – концентрація домішки в рідкій фазі.

Тоді в ході m -го проходу зони при її просуванні вправо, на її лівій границі буде кристалізуватись тверда фаза, в якій концентрація домішки дорівнюватиме

$$C_m(\xi) = kC^L = k \frac{N^L}{V^L}$$

Диференціювання останнього рівняння дає:

$$\begin{aligned} \frac{dC_m}{d\xi} &= k \frac{dC^L}{d\xi} = k \left[\frac{\partial C^L}{\partial N^L} \frac{dN^L}{d\xi} + \frac{\partial C^L}{\partial V^L} \frac{dV^L}{d\xi} \right] = k \left[\frac{1}{V^L} \frac{dN^L}{d\xi} - \frac{N^L}{(V^L)^2} \frac{dV^L}{d\xi} \right] = \\ &= \frac{1}{V^L} \left[k \frac{dN^L}{d\xi} - C_m(\xi) \frac{dV^L}{d\xi} \right] \end{aligned} \quad (2)$$

Члени з диференціалами dV^L легко визначаються з (1):

$$\frac{dV^L}{d\xi} = 0 \text{ при } \xi \leq l_0 - l, \quad (3.1)$$

$$\frac{dV^L}{d\xi} = -\sigma \text{ при } \xi > l_0 - l, \quad (3.2)$$

Величини диференціалів dN^L визначаються з таких міркувань. Під час m -го проходу зони при її просуванні на $d\xi$ її полишать $C_m(\xi)\sigma d\xi$ атомів домішки, що закристалізуються зліва. Крім того, якщо правий край зони ще не дійшов до кінця зливка, в неї додатково надійдуть $C_{m-1}(\xi + l)\sigma d\xi$ атомів домішки, що розплавляться справа. Таким чином,

$$dN^L = [C_{m-1}(\xi + l) - C_m(\xi)]\sigma d\xi \text{ при } \xi \leq l_0 - l, \quad (4.1)$$

$$dN^L = -C_m(\xi)\sigma d\xi \text{ при } \xi > l_0 - l. \quad (4.2)$$

Підставляючи (3) та (4) в (2) остаточно маємо:

$$\frac{dC_m}{d\xi} = \frac{k}{l} [C_{m-1}(\xi + l) - C_m(\xi)] \text{ при } \xi \leq l_0 - l, \quad (5.1)$$

$$\frac{dC_m}{d\xi} = \frac{1-k}{l_0 - \xi} C_m(\xi) \text{ при } \xi > l_0 - l \quad (5.2)$$

(рівняння Лорда-Рейсса).

Початкову умову $C_m(0)$ можна визначити з умови, що на початку руху зони, коли її ліва границя співпадає з лівою границею зливка, в ній розчинені всі домішки, що знаходились там після її попереднього проходу:

$$N^L = \sigma \int_0^l C_{m-1}(\xi) d\xi.$$

Отже,

$$C_m(0) = k \frac{N^L}{V^L} = \frac{k}{l} \int_0^l C_{m-1}(\xi) d\xi. \quad (6)$$

Початковий розподіл домішки у зливку перед першим проходом зони C_0 можна вважати постійним та не залежним від координати.

Тільки концентраційний профіль $C_1(\xi)$, що утворюється після першого проходу зони, може бути розрахований аналітично. Розрахунок $C_m(\xi)$ при $m \geq 2$ потребує застосування чисельних методів.

Профіль домішки $C_\infty(\xi)$, що встановлюється після великого числа проходів зони, можна наближено розрахувати, якщо зажадати, щоб в рівнянні (5.1) $C_{m-1}(\xi) = C_m(\xi)$:

$$\frac{dC_\infty}{d\xi} = \frac{k}{l} [C_\infty(\xi + l) - C_\infty(\xi)].$$

Його розв'язок дається виразом

$$C_\infty(\xi) = A \exp(B\xi),$$

де параметр B визначається з рівняння

$$\frac{Bl}{\exp(Bl) - 1} = k,$$

а

$$A \approx C_0 \frac{Bl_0}{\exp(Bl_0) - 1}.$$

Завдання

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

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

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

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

Варіанти для самостійної роботи

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

Лабораторна робота № 5

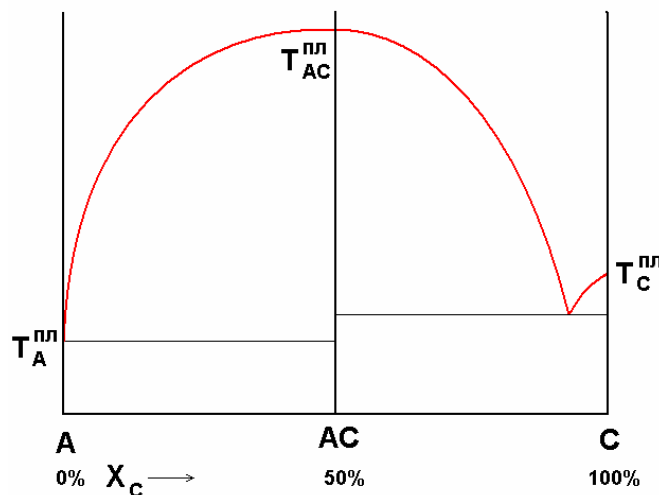
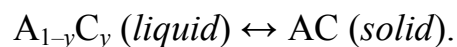
Моделювання фазових діаграм бінарних систем з проміжною сполукою типу AC

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

Стислі теоретичні відомості

A. Загальні риси фазової рівноваги

Розглядається фазова рівновага між рідкою (*liquid*) та твердою (*solid*) фазами в бінарній системі A–C, де компоненти в рідкій фазі можуть змішуватись необмежено або, принаймні, в широких межах, а тверда фаза кристалізується у вигляді проміжної сполуки AC :



Типовий вигляд кривої ліквідуса в бінарних системах $A^{III}C^V$, A – метал (Al, In, Ga), C – неметал (P, As, Sb) або $A^{II}C^{VI}$ чи $A^{IV}C^{VI}$, A – метал (Cd, Hg, Sn, Pb), C – неметал (Se, Te).

Евтектична точка з боку металу є виродженою, її температура практично дорівнює температурі плавлення металу, а мольна доля неметалу мізерно мала.

Якщо склад рідкої фази y відповідає області кристалізації сполуки АС, тобто є в межах між евтектичними точками А–АС та АС–С, то температура початку кристалізації T визначається рівнянням Віланда:

$$\Delta S_{AC}^{nl}(T_{AC}^{nl} - T) + RT \ln \frac{\gamma_A \gamma_C X_A X_C}{\gamma_A^* \gamma_C^* X_A^* X_C^*} = 0, \quad (1)$$

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

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

ΔS_{AC}^{nl} – її мольна ентропія плавлення (індекс *mol* не пишемо для спрощення позначень),

$\Delta H_{AC,mol}^{nl} = \Delta S_{AC}^{nl} T_{AC}^{nl}$ – її мольна теплота плавлення,

γ_A, γ_C – коефіцієнти активності в рідкій фазі,

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

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

Б. Модель квазірегулярних розчинів

В моделі простих розчинів припускається, що коефіцієнти активності компонентів визначаються параметром міжмолекулярної взаємодії $\alpha(T)$, який залежить лише від температури, але не від концентрацій компонентів (див. [ЛР-2, (5)]):

$$RT \ln \gamma_A = \alpha X_C^2, \quad RT \ln \gamma_C = \alpha X_A^2. \quad (2)$$

Зокрема,

$$RT \ln \gamma_A^* = RT \ln \gamma_C^* = \frac{\alpha}{4}. \quad (3)$$

З урахуванням (2), (3) рівняння Віланда (1) приймає вигляд:

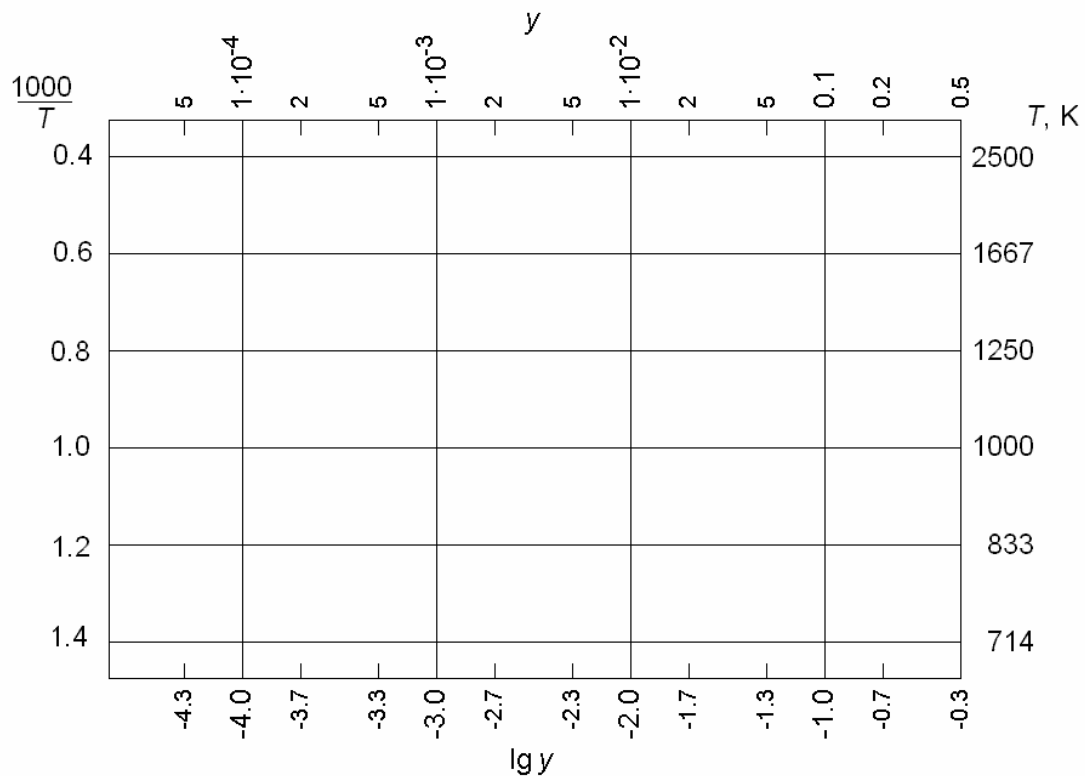
$$\Delta S_{AC}^{nl}(T_{AC}^{nl} - T) + RT \ln 4(1-y)y + 2\alpha \left(\frac{1}{2} - y \right)^2 = 0. \quad (4)$$

Квазірегулярний розчин – це вид простого розчину, в якого температурну залежність $\alpha(T)$ можна вважати лінійною:

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

Завдання

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



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

2. Покажіть, аналізуючи рівняння Віланда (4), що в квазірегулярних розчинах при малих концентраціях неметалу в рідкій фазі $y \ll 0.5$ лінія ліквідусу $T(y)$ повинна описуватись прямою лінією в координатах $\ln y - 1/T$ (або $\lg y - 1000/T$):

$$\ln y = k_1 + \frac{k_2}{T} . \quad (5)$$

Зв'яжіть коефіцієнти k_1 , k_2 цієї лінії з величинами T_{AC}^{nl} , ΔS_{AC}^{nl} , R та коефіцієнтами a , b , що входять до $\alpha(T)$.

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

Варіанти для самостійної роботи

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

Дані стосовно термодинамічних властивостей походять з:

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

Лабораторна робота № 6

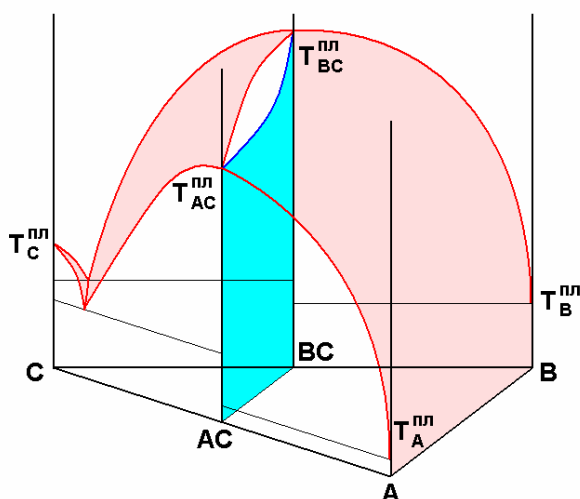
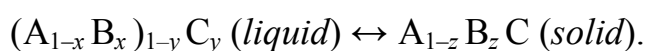
Моделювання фазових діаграм твердих розчинів типу $A_{1-z}B_zC$

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

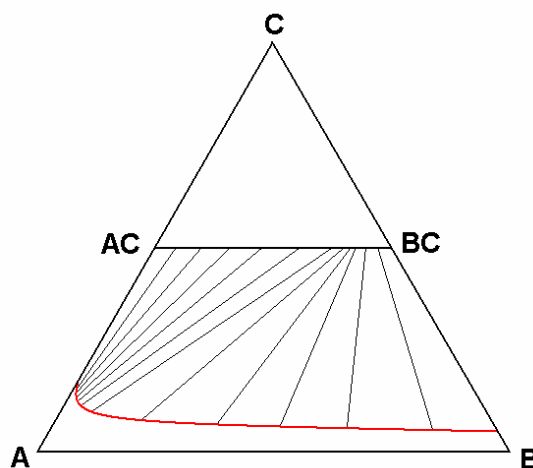
Стислі теоретичні відомості

А. Загальні риси фазової рівноваги

Розглядається фазова рівновага між рідкою (*liquid*) та твердою (*solid*) фазами в потрібній системі А–В–С, де компоненти в рідкій фазі можуть змішуватись необмежено або, принаймні, в широких межах, а кристалічна фаза утворює безперервний ряд твердих розчинів АС–ВС з ізовалентним аніонно-катіонним співвідношенням:



Схематичне зображення
типових поверхонь ліквідусу та
солідусу фазової діаграми
 $A^{III}B^{III}C^V$ або $A^{II}B^{II}C^{VI}$
(А, В – метали, С – неметал).



Типова ізотерма ліквідусу.
Коноди (тонкі лінії) зв'язують
склади рідкої фази з
рівноважними їм
складами твердої фази.

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

$$\Delta S_{AC}^{nl}(T_{AC}^{nl} - T) + RT \ln \frac{\gamma_A \gamma_C X_A X_C}{\gamma_A^* \gamma_C^* X_A^* X_C^*} - RT \ln \gamma_{AC}^S Z_{AC} = 0, \quad (1.1)$$

$$\Delta S_{BC}^{nl}(T_{BC}^{nl} - T) + RT \ln \frac{\gamma_B \gamma_C X_B X_C}{\gamma_B^* \gamma_C^* X_B^* X_C^*} - RT \ln \gamma_{BC}^S Z_{BC} = 0 \quad (1.2)$$

(порівн. [ЛР-3, (4)] та [ЛР-5, (1)]),

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

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

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

ΔS_{AC}^{nl} , ΔS_{BC}^{nl} – їхні мольні ентропії плавлення (індекс *mol* не пишемо для спрощення позначень),

$\Delta H_{AC,mol}^{nl} = \Delta S_{AC}^{nl} T_{AC}^{nl}$, $\Delta H_{BC,mol}^{nl} = \Delta S_{BC}^{nl} T_{BC}^{nl}$ – їхні мольні теплоти плавлення,

γ_A , γ_B , γ_C – коефіцієнти активності в рідкій фазі,

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

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

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

Коефіцієнти активності в багатокомпонентному простому розчині виражаються через бінарні параметри міжмолекулярної взаємодії α_{ij} кожної пари компонентів (формули Джордана):

$$RT \ln \gamma_i = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_j \sum_{\substack{k \\ j < k \\ j \neq i, k \neq i}} X_j X_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}); \quad i, j, k = A, B, \dots,$$

тобто, для трьохкомпонентного розчину

$$RT \ln \gamma_A = \alpha_{AB} X_B^2 + \alpha_{AC} X_C^2 + X_B X_C (\alpha_{AB} + \alpha_{AC} - \alpha_{BC}),$$

та аналогічно для γ_B, γ_C .

Коефіцієнти активності в рідкій фазі стехіометричного складу виражаються так само, як для бінарних систем (див. [ЛР-5, (3)]):

$$RT \ln \gamma_A^* = RT \ln \gamma_C^* = \frac{\alpha_{AC}}{4},$$

$$RT \ln \gamma_B^* = RT \ln \gamma_C^* = \frac{\alpha_{BC}}{4}.$$

Коефіцієнти активності компонентів твердої фази AC та BC виражаються через параметр міжмолекулярної взаємодії в твердій фазі (порівн. [ЛР-3, (5.2)]):

$$RT \ln \gamma_{AC}^S = \alpha^S Z_{BC}^2 = \alpha^S z^2, \quad RT \ln \gamma_{BC}^S = \alpha^S Z_{AC}^2 = \alpha^S (1-z)^2.$$

Б. Спрощена модель квазірегулярних розчинів

Найбільший практичний інтерес являє випадок, коли в рідкій фазі значно переважає більш легкоплавкий з металів А, тобто коли $X_A \approx 1$, $X_B \approx x \ll 1$, $X_C = y \ll 1$. Тоді формули для коефіцієнтів активності спрощуються:

$$RT \ln \gamma_A = 0, \quad RT \ln \gamma_B = \alpha_{AB}, \quad RT \ln \gamma_C = \alpha_{AC}. \quad (2)$$

Крім того, якщо періоди ґраток бінарних сполук AC та BC близькі, то, як свідчить практика, твердий розчин є близьким до ідеального, $\alpha^S \approx 0$ та, відповідно,

$$RT \ln \gamma_{AC}^S = RT \ln \gamma_{BC}^S = 0. \quad (3)$$

З урахуванням (2), (3) загальні рівняння (1) приймуть вигляд:

$$\Delta S_{AC}^{nl} (T_{AC}^{nl} - T) + RT \ln \frac{4y}{1-z} + \frac{\alpha_{AC}}{2} = 0, \quad (4.1)$$

$$\Delta S_{BC}^{nl} (T_{BC}^{nl} - T) + RT \ln \frac{4xy}{z} + \left(\alpha_{AB} + \alpha_{AC} - \frac{\alpha_{BC}}{2} \right) = 0. \quad (4.2)$$

Якщо простий розчин в рідкій фазі можна вважати квазірегулярним, то всі бінарні параметри міжмолекулярної взаємодії залежать від температури лінійно:

$$\alpha_{ij}(T) = a_{ij} + b_{ij}T.$$

Тоді (4.1) та різницю (4.2) – (4.1) можна записати у вигляді:

$$\ln \frac{y}{1-z} = k_1 + \frac{k_2}{T}, \quad (5.1)$$

$$\ln \frac{x(1-z)}{z} = l_1 + \frac{l_2}{T}, \quad (5.2)$$

де коефіцієнти k_1, k_2, l_1, l_2 є комбінаціями величин $T_{ij}^{nl}, \Delta S_{ij}^{nl}, R, a_{ij}, b_{ij}$, причому k_1, k_2 мають той самий сенс, що в [ЛР-5, (5)], отже їх значення можна встановити з термодинамічних даних тільки по бінарній системі АС. Таким чином, рівняння (5) містять лише чотири модельних параметри, на відміну від 10 незалежних параметрів в рівняннях (1).

Модельні рівняння (5) зручно представляти у формі:

$$y = (1-z)K(T), \quad \text{де } K(T) = \exp\left(k_1 + \frac{k_2}{T}\right), \quad (6.1)$$

$$x = \frac{z}{1-z}L(T), \quad \text{де } L(T) = \exp\left(l_1 + \frac{l_2}{T}\right). \quad (6.2)$$

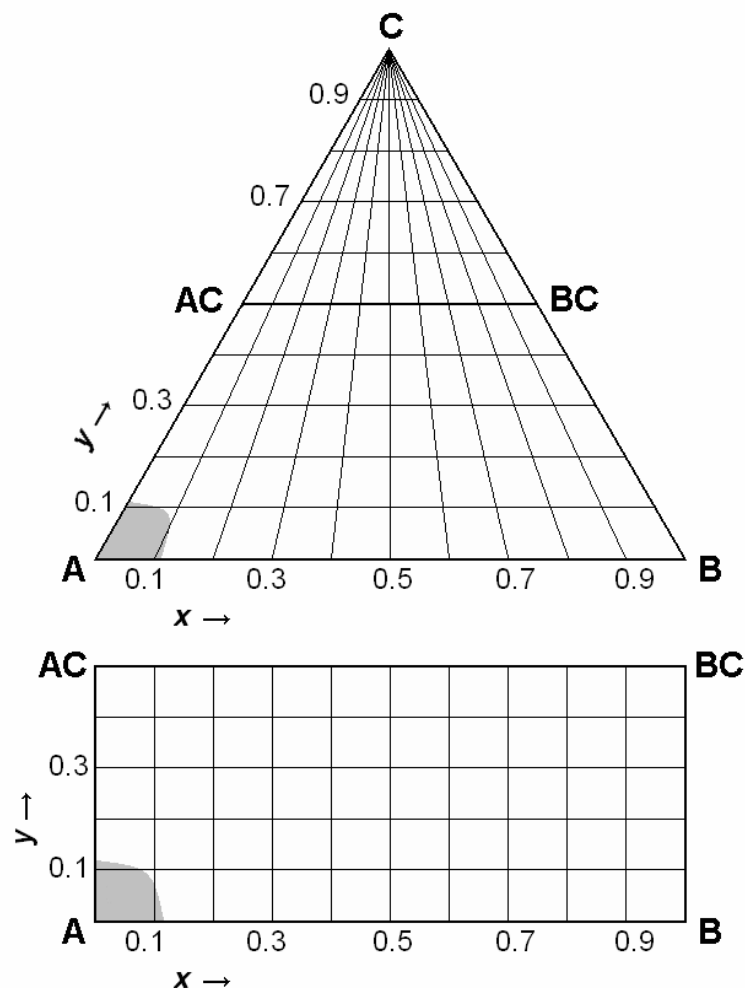
Зверніть увагу, що в рівняннях (5) або (6) не вважається, що $z \ll 1$. Єдиним обмеженням на величини (T, z) є вимога, щоб відповідний їм склад рідкої фази задовольняв умові $x \ll 1, y \ll 1$.

Завдання

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

Використовуйте спрощену модель (6) квазірегулярних розчинів. Задаючись парами значень (T, z) розраховуйте значення (x, y) . Якщо будь-яка з розрахованих величин (x, y) вийде за межі порядку $10^{-5} \dots 10^{-1}$, результат розрахунку має бути відкинутий. Надто велике значення x або y свідчатиме про те, що ви вийшли за межі придатності спрощеної моделі, а надто малі концентрації компонентів не можуть бути реалізовані технологічно.

Результати розрахунків представте в графічному вигляді як в лінійних координатах (x, y) , так і в логарифмічних $(\lg x, \lg y)$. Використовуйте прямокутну сітку як показано на рисунку нижче. Розумним вибором кроку по T між ізотермами буде 20 ... 50 К, а кроку по z між ізоконцентрами солідусу – 0.1 ... 0.2.



Перенесення координат (x, y) концентраційного трикутника А–В–С з трапеції А–АС–ВС–В на прямокутну сітку.

Сірим умовно зафарбована область складів рідкої фази, де фазова діаграма може описуватись спрощеними рівняннями моделі регулярних розчинів.

2. Обговоріть межі придатності спрощеної моделі (6).
3. Зробіть висновки по роботі.

Варіанти для самостійної роботи

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

Дані стосовно термодинамічних властивостей походять з:

- *Елютин В.А., Карпов С.Ю., Портной Е.Л., Третьяков Д.Н.* Особенности выращивания волноводных гетероструктур $Al_xGa_{1-x}As$ с плавным изменением состава. // Письма в ЖТФ. Т.4, 1978, №11, с.629-633.
- *Елютин В. А., Карпов С. Ю., Конников С. Г.* Жидкостная эпитаксия плавных гетеропереходов $Al_xGa_{1-x}P$. // Письма в ЖТФ. Т.6, 1980, №1, с.23-25.
- *Herning P.E.* Experimental determination of the mercury-rich corner of the Hg-Cd-Te phase diagram. // J.Electron.mater. Vol.13, 1984, №1, p.1-14.

Лабораторна робота № 7

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

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

Стислі теоретичні відомості

A. Рідкофазна епітаксія методом примусового охолодження

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

- 1) дифузія або перемішування в рідкій фазі вирівнює концентрацію компонентів (так зване наближення повного перемішування);
- 2) дифузія в твердій фазі, навпаки, не відбувається – концентраційні профілі компонентів залишаються «замороженими»;
- 3) кристалізація відбувається при таких малих градієнтах температури, що процес можна вважати квазірівноважним, тобто на кристалізаційній межі дотримується умова фазової рівноваги, а зв'язок між складом рідкої та твердої фаз описується рівняннями рівноважної фазової діаграми

$$Z_i = Z_i(X_A, X_B, \dots) \quad \left(i = A, B, \dots; \sum_i X_i = \sum_i Z_i = 1 \right), \quad (1)$$

$$T = T(X_A, X_B, \dots).$$

Нехай n_A, n_B, \dots – загальна кількість молів компонентів A, B, ... в системі (в обох фазах), з яких n_A^S, n_B^S, \dots вже закристалізувалися і знаходяться в твердій фазі, а решта $n_A - n_A^S, n_B - n_B^S, \dots$ – ще знаходяться в рідкому стані.

Позначатимемо загальну кількість молів в системі і в твердій фазі як

$$n = \sum_i n_i, \quad n^S = \sum_i n_i^S; \quad i = A, B, \dots$$

Тоді мольні доли компонентів в рідкій фазі становлять:

$$X_i = \frac{n_i - n_i^S}{n - n^S}; \quad i = A, B, \dots$$

При найменшому охолодженні системи нижче рівноважної температури кристалізації T з рідкої фази до твердої перейде dn^S молів речовини, яка осяде верхнім шаром на вже застиглий епітаксіальний шар. Хімічний склад цього верхнього шару Z_A, Z_B, \dots пов'язаний зі складом рідкої фази рівняннями фазової діаграми (1). Отже, рідка фаза збідніє на $Z_i dn^S$ молів кожного з компонентів, і її склад становитиме

$$X_i + dX_i = \frac{n_i - n_i^S - Z_i dn^S}{n - n^S - dn^S}; \quad i = A, B, \dots \quad (2)$$

Позначимо як g застиглу долю речовини, тобто відношення числа молів, що закристаллізувалися, до загального числа молів в системі:

$$g = \frac{n^S}{n}, \quad dg = \frac{dn^S}{n}.$$

Вочевидь, g прямо пропорційно товщині застиглого епітаксіального шару.

З (2) одержуємо

$$dX_i = \frac{(n - n^S)X_i - Z_i dn^S}{n - n^S - dn^S} - X_i = \frac{X_i - Z_i}{1 - g - dg} dg,$$

і, нехтуючи некінченно малими другого порядку, остаточно маємо систему диференціальних рівнянь

$$\frac{dX_i}{X_i - Z_i} = \frac{dg}{1 - g}; \quad i = A, B, \dots, \quad (3)$$

де незалежною змінною є застигла доля речовини g .

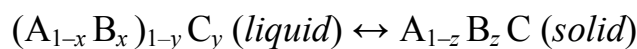
Початковими умовами є концентрації початкового складу перегрітого розчину:

$$X_i = X_i^0; \quad i = A, B, \dots \quad \text{при } g = 0.$$

Кількість незалежних рівнянь в (3) на одиницю менше, ніж число компонентів системи, оскільки сума всіх мольних долей дорівнює 1.

Б. Застосування методу для систем $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C^{\text{V}}$ або $A^{\text{II}}B^{\text{II}}C^{\text{VI}}$

В трьохкомпонентній системі, що кристалізується в тверду фазу з ізовалентним аніонно-катіонним співвідношенням



мольні доли X_i , Z_i та їх диференціали зручно виразити через параметри x , y , z :

$$\begin{aligned} X_A &= (1-x)(1-y), & dX_A &= -dx \cdot (1-y) - (1-x) \cdot dy, & Z_A &= 0.5(1-z), \\ X_B &= x(1-y), & dX_B &= dx \cdot (1-y) - x \cdot dy, & Z_B &= 0.5z, \\ X_C &= y, & dX_C &= dy, & Z_C &= 0.5. \end{aligned}$$

З трьох рівнянь системи (3) незалежними є тільки два, запишемо їх у вигляді:

$$\begin{aligned} \frac{dX_B}{X_B - Z_B} &= \frac{dX_C}{X_C - Z_C}, \\ \frac{dX_C}{X_C - Z_C} &= \frac{dg}{1-g}. \end{aligned}$$

Підставляючи в них значення мольних долей та їх диференціалів, виражених через x , y , z , отримуємо систему двох диференціальних рівнянь, що описує еволюцію складу фаз в ході процесу рідкофазної епітаксії в такій системі:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{z-x}{(1-2y)(1-y)}, \quad (4.1)$$

$$\frac{dy}{y-0.5} = \frac{dg}{1-g} \quad (4.2)$$

з початковими умовами $x = x^0$; $y = y^0$ при $g = 0$.

Рівняння (4.2) легко розв'язується аналітично:

$$g = \frac{y^0 - y}{0.5 - y}, \quad (5)$$

а для розв'язання (4.1) потрібно залучити рівняння фазової діаграми

$$z = z(x, y); \quad T = T(x, y). \quad (6)$$

В. Спрощена модель

В практично інтересному випадку, коли склад рідкої фази відповідає куту поблизу більш легкоплавкого з металів А, тобто коли $X_A \approx 1$, $X_B \approx x \ll 1$, $X_C = y \ll 1$, рівняння (4.1) може бути спрощене:

$$\frac{dx}{dy} = z, \quad (7.1)$$

а розв'язок (5) рівняння (4.2) прийме зовсім просту форму:

$$g = 2(y^0 - y). \quad (7.2)$$

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

$$y = (1 - z)K(T), \quad \text{де } K(T) = \exp\left(k_1 + \frac{k_2}{T}\right), \quad (8.1)$$

$$x = \frac{z}{1 - z}L(T), \quad \text{де } L(T) = \exp\left(l_1 + \frac{l_2}{T}\right). \quad (8.2)$$

Деяка незручність застосування диференціального рівняння (7.1) полягає в тому, що для його розв'язання потрібно мати процедуру типу (6), що обчислює значення z по відомих x та y , в той час як рівняння (8) описують розв'язок оберненої задачі.

Можна, однак, уникнути математичних ускладнень, пов'язаних з розв'язанням системи нелінійних алгебраїчних рівнянь (8), якщо перейти в (7.1) від координат (x, y) до (T, z) . Для цього продиференціюємо (8) та виразимо диференціали dy, dx через dz, dT :

$$dy = \frac{\partial y}{\partial z} dz + \frac{\partial y}{\partial T} dT = -K dz + (1 - z)K' dT,$$

$$dx = \frac{\partial x}{\partial z} dz + \frac{\partial x}{\partial T} dT = \frac{L}{(1 - z)^2} dz + \frac{z}{1 - z} L' dT,$$

де

$$K'(T) = \frac{dK}{dT} = -K \frac{k_2}{T^2}, \quad L'(T) = \frac{dL}{dT} = -L \frac{l_2}{T^2}.$$

Підставляючи значення dy , dx в (7.1) та розв'язуючи останнє рівняння відносно $\frac{dz}{dT}$, остаточно маємо:

$$\frac{dz}{dT} = \frac{z(1-z)}{T^2} \cdot \frac{l_2L - (1-z)^2 k_2K}{L + z(1-z)^2 K} \quad (9)$$

з початковою умовою $z = z^0$ при $T = T^0$.

Завдання

1. Використовуйте той самий варіант завдання, що в ЛР-6. Вам буде потрібно промоделювати кілька процесів епітаксiального росту твердого розчину $A_{1-z}B_zC$ з рідкої фази, збагаченої металом-розчинником А.
2. Виберіть кілька умов (T^0, z^0) для початку моделювання епітаксії. Забезпечте, щоб в усіх випадках температура T^0 була якомога вищою, а значення z^0 в різних процесах були різними, покриваючи якомога більший діапазон від нуля до максимально можливого значення. Єдиним обмеженням на величини (T^0, z^0) є вимога, щоб відповідний їм склад рівноважної рідкої фази (x^0, y^0) знаходився в області придатності спрощених рівнянь фазової діаграми (8).
3. Чисельними методами (наприклад, одним з методів Рунге-Кутти) знайдіть розв'язок диференціального рівняння (9) при різних початкових умовах. Еволюція фігуративної точки в ході кожного технологічного процесу буде описуватись таблицею на зразок:

T	z	y	x	g
T^0	z^0	y^0	x^0	0
...

Зверніть увагу, що крок по температурі T має бути від'ємним. Величини в стовпчику z визначаються чисельними методами, стовпчики y та x розраховуються за рівняннями фазової діаграми (8), а доля застиглої речовини g – за формулою (7.2). Зупиняйте моделювання процесу, коли мольна доля неметалу y знизиться до 10^{-5} , або ж температура знизиться майже до температури плавлення металу-розчинника.

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

Для побудови діаграми (x, y) скористайтеся координатною сіткою (x, y) з нанесеними на неї ізотермами ліквідуса $T = \text{const}$ та ізоконцентрами солідуса $z = \text{const}$, розрахованими вами в ході виконання ЛР-6. Переміщення фігуративної точки на діаграмі покаже, яким чином змінюється склад рідкої фази в ході технологічного процесу. Сітка ізотерм та ізоконцентрат солідуса дасть уяву про поточну температуру та склад твердої фази, що кристалізується в кожний момент технологічного процесу.

Так само на діаграмі (T, z) нанесіть на графік отримані залежності $z(T)$.

На обох діаграмах позначте стрілочкою вздовж кожної лінії напрямок еволюції фігуративної точки в ході технологічного процесу (в сторону зменшення температури).

5. Побудуйте графіки концентраційних профілей $z(g)$ в координатах (g, z) . Оскільки g пропорційне товщині застиглому шару твердої фази, ці графіки будуть представляти в масштабі реальні залежності хімічного складу епісаксиальних шарів від глибини.
6. Зробіть висновки по роботі.

Перше додаткове завдання

7. Зверніть увагу, що в деяких процесах концентраційний профіль виявляється немонотонним. Точки, в яких відбувається інверсія градієнту концентраційного профілю, визначається з умови зміни знака похідної $\frac{dz}{dT}$. Прирівнюючи (9) до нуля, маємо:

$$z_{инв}(T) = 1 - \sqrt{\frac{l_2 L(T)}{k_2 K(T)}}. \quad (10)$$

Розрахуйте інверсну криву $z_{инв}(T)$ і нанесіть її на вашу діаграму (T, z) . Впевніться у взаємоузгодженості ваших розрахунків: крива $z_{инв}(T)$ повинна проходити через екстремуми кривих $z(T)$.

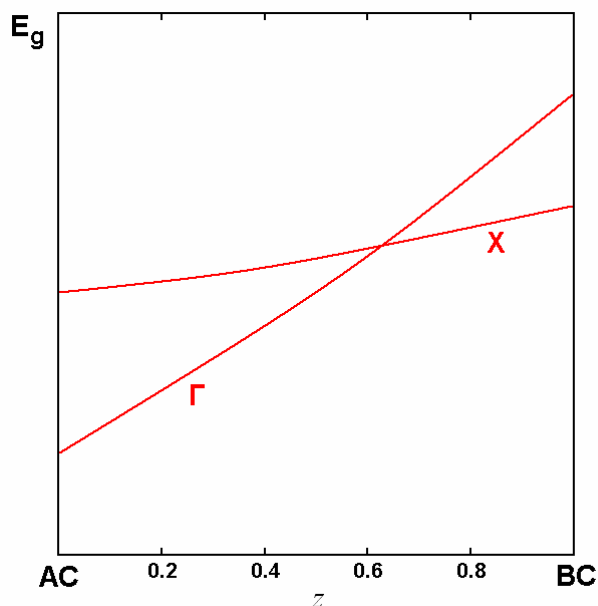
8. Нанесіть інверсну криву на діаграму (x, y) . Її рівняння в параметричній формі $x=x_{инв}(T)$, $y=y_{инв}(T)$ можна отримати, підставивши (10) в рівняння фазової діаграми (8). Впевніться у взаємоузгодженості ваших розрахунків.
9. Нанесіть інверсну криву також на графіки концентраційних профілів $z(g)$ в координатах (g, z) . Її рівняння в параметричному вигляді $z=z_{инв}(T)$, $g = 2(y^0 - y_{инв}(T))$ (див. (7.2)) вам відоме. Впевніться у взаємоузгодженості ваших розрахунків.

Друге додаткове завдання

10. Побудуйте графіки залежності показника заломлення твердої фази \tilde{n} та ширини забороненої зони E_g від глибини епітаксiального шару g . (Надрядковий знак в \tilde{n} служить для уникнення збігу позначення з числом молів n і є змушеним компромісом між потребами фізики та ресурсами алфавіту.) Ці величини безпосередньо пов'язані з хімічним складом z .
11. Обговоріть можливість використання епітаксiальних гетероструктур, що утворюються в ході єдиного технологічного процесу, для виготовлення мікроелектронних хвильовідних та лазерних пристроїв.

Варіанти для самостійної роботи

Варіант	1, 5, 9		2, 6, 10		3, 7, 11		4, 8, 12	
Система $A_{1-z}B_zC$	$Ga_{1-z}Al_zP$		$Ga_{1-z}Al_zAs$		$Ga_{1-z}Al_zSb$		$Hg_{1-z}Cd_zTe$	
Бінарна підсистема	GaP	AlP	GaAs	AlAs	GaSb	AlSb	HgTe	CdTe
T_A^F , К	$T_{Ga}^F = 303$						$T_{Hg}^F = 234$	
Показник заломлення \tilde{n}	3.45	3.0	3.65	3.5	3.82	3.4	3.8	2.8
	Залежність показника заломлення \tilde{n} від складу твердого розчину z можна вважати лінійною							
Ширина забороненої зони E_g , еВ та структура зон при кімнатній температурі	2.261 не- пряма	2.45 не- пряма	1.424 пряма	2.168 не- пряма	0.726 пряма	1.589 не- пряма	0.15 пряма *)	1.49 пряма
	Див. пояснення нижче відносно залежності ширини прямого (E_g^Γ) та непрямого (E_g^X) зазора між зоною провідності та валентною зоною від складу твердого розчину z							



Типові залежності величини енергетичних зазорів, відповідних прямому (Г) та непрямому (X) мінімумам зони провідності, від складу твердого розчину $A_{1-z}B_zC$

Ga_{1-z}Al_zP:	$E_g^\Gamma(z) > E_g^X(z)$ при всіх z $E_g(z) = E_g^X(z) = 2.261(1-z) + 2.45z$
Ga_{1-z}Al_zAs:	$E_g^\Gamma(z) = 1.424(1-z) + 3.018z - 0.6x(1-z)$ $E_g^X(z) = 1.900(1-z) + 2.168z - 0.143z(1-z)$ $E_g(z) = \min(E_g^\Gamma, E_g^X)$
Ga_{1-z}Al_zSb:	$E_g^\Gamma(z) = 0.726(1-z) + 2.223z - 0.368z(1-z)$ $E_g^X(z) = 1.020(1-z) + 1.589z - 0.077z(1-z)$ $E_g(z) = \min(E_g^\Gamma, E_g^X)$
Hg_{1-z}Cd_zTe:	$E_g(z) = E_g^\Gamma(z) = -0.15(1-z) + 1.49z $ $E_g^X(z) > E_g^\Gamma(z)$ при всіх z <p>*) HgTe належить до числа так званих безщілинних напівпровідників, у яких порядок розташування енергетичних зон зворотній тому, який є в «нормальних» напівпровідниках. Кажуть, що безщілинний напівпровідник має інверсну зонну структуру, та величині його забороненої зони приписується від'ємне значення. Тому з ростом вмісту Cd в твердому розчині Hg_{1-z}Cd_zTe ширина забороненої зони спочатку зменшується майже до нуля при $z \approx 0.09$, а потім починає зростати як звичайно.</p>

Література

1. *Свелин Р. А.* Термодинамика твердого состояния. М.: "Металлургия", 1968.
2. *Эткинс П.* Физическая химия. Часть 1. М.: "Мир", 1980.
3. *Глазов В. М., Павлова Л. М.* Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: "Металлургия", 1988.
4. *Случинская И. А.* Основы материаловедения и технологии полупроводников. М.: МИФИ, 2002.
5. *Терехов С. В.* Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем. Донецк: "Вебер", 2007.
6. *Пфанн В.* Зонная плавка. М.: "Мир", 1970.
7. *Андреев В. М., Долгинов Л. М., Третьяков Д. Н.* Жидкофазная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. М.: Сов. радио, 1975.
8. *Паниш М., Илегемс М.* Фазовые равновесия в системах III-V // Материалы для оптоэлектроники (под ред. *Гиваргизова Е.И., Горина С.Н.*). М.: "Мир", 1976.
9. *Кейси Х., Паниш М.* Лазеры на гетероструктурах. Т.2. М.: "Мир", 1981
10. *Батура В. П., Вигдорович В. Н., Селин А. А.* Четырехкомпонентные твердые растворы соединений группы $A^{III}B^V$ – перспективные материалы оптоэлектроники. // Зарубежная электронная техника, 1980, №12 (232), с.3-52.
11. *Средин В. Г.* Четырехкомпонентные твердые растворы замещения $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$. // Зарубежная электронная техника, 1982, №2 (248), с.3-19.
12. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. В 2-х частях. М.: "Мир", 1989.