

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра электроники твердого тела

В. И. Чепурнов, Т. П. Фридман

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

ЧАСТЬ II

Сборник задач

Издательство «Самарский университет»
2003

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
Самарского государственного университета*

УДК 541.1(075)

ББК 24.5

Ч 446

Чепурнов В.И., Фридман Т.П. Физика полупроводников и диэлектриков. Часть II: Сборник задач. Самара: Издательство «Самарский университет», 2003. – 40 с.

В сборник включены задачи и вопросы, которые помогут закрепить и расширить теоретические знания по дисциплине специализации "Физическая химия полупроводников и материалов электронной техники". Каждый раздел содержит перечень основных уравнений и символов.

Настоящий сборник задач составлен в соответствии с программой одноименного лекционного курса для студентов физического факультета, специализирующихся по физике полупроводников и диэлектриков.

УДК 541.1(075)

ББК 24.5

Рецензент д-р физ.-мат. наук, проф. А.В. Покоев

© Чепурнов В.И., Фридман Т.П., 2003

© Изд-во «Самарский университет», 2003

Редактор Т.И. Кузнецова
Компьютерная верстка, макет Т.В. Циняйкина

Лицензия ИД № 06178 от 01.11.2001. Подписано в печать 29.12.03.
Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Усл.-печ. л. 2,32; уч.-изд. л. 2,5.

Гарнитура Times New Roman. Тираж 100 экз. Заказ № 143

Изд-во «Самарский университет».

443011, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1, тел. 34-54-23

Отпечатано ООО «Универс-групш»

1. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Процессы вакуумного напыления элементарных материалов, процессы, связанные с работой испарителей установок газофазной эпитаксии, подчиняются термодинамическим закономерностям однокомпонентной двухфазной системы [4,7].

Условия фазового равновесия выражаются равенством

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta, \quad (1.1)$$

где μ_i^α и μ_i^β – химические потенциалы i -го компонента в фазах α и β , находящихся в равновесии.

Связь между числом степеней свободы, числом фаз и числом компонентов выражается правилом фаз Гиббса.

$$Z = K + 2 - \varphi, \quad (1.2)$$

где K – число компонентов, $K = R - q$;

R – число веществ; q – число независимых реакций; φ – число фаз.

Связь термодинамических параметров для подобных систем устанавливает уравнение Клайперона-Клаузиуса.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{фн}}}{T \Delta V_{\text{м}}}, \quad (1.3)$$

где $\Delta H_{\text{фн}}$ – теплота фазового перехода в условиях равновесия фаз; $\Delta V_{\text{м}}$ – разность молярных объемов фаз, находящихся в равновесии.

Для равновесия «твердое вещество↔пар» и «жидкость↔пар» в области температур, далеких от критической, при условии $V_{\text{м}} = \frac{RT}{P}$:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{фн}}}{RT^2}, \text{ если } \Delta H_{\text{фн}} = \text{const}; \quad (1.4)$$

$$\lg P = -\frac{\Delta H_{\text{фн}}}{2,3RT} + \text{const}; \quad (1.5)$$

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{фн}}}{2,3R} \left(\frac{T_2}{T_2 T_1} - \frac{T_1}{T_2 T_1} \right). \quad (1.6)$$

В тройной точке теплота возгонки, плавления, испарения связана выражением

$$\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл}}. \quad (1.7)$$

На примере фазового равновесия «жидкость-пар» для элементарного цинка вычислим теплоту испарения при температуре плавления 692,7 К.

Зависимость давления паров от температуры описывается уравнением

$$\lg P = \frac{6997}{T} - 1,2 \lg T + 12,247. \quad (1.8)$$

Теплоту испарения вычисляют по формуле

$$\Delta H_{\text{исп}} = \left(\frac{d \ln P}{dT} \right) RT^2. \quad (1.9)$$

Дифференцируют уравнение зависимости давления от температуры

$$\ln P = -\frac{6997 \cdot 2,3}{T} - 1,2 \ln T + 12,247 \cdot 2,3; \quad (1.10)$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{6997 \cdot 2,3}{T^2} - \frac{1,2}{T}. \quad (1.11)$$

Вычисляют $\Delta H_{\text{исп}}$ при 692,7 К.

$$\Delta H_{\text{исп}} = 6997 \cdot 2,3 \cdot 8,314 - 1,2 \cdot 8,314 \cdot 692,7 = 126,887 \text{ кДж/моль.}$$

Вычисленное значение теплоты возгонки металлического цинка, если теплота плавления при температуре тройной точки (692,7 К), равно 6,908 кДж/моль. Зависимость теплоты испарения от температуры описывается уравнением

$$\Delta H_{\text{исп}} = 133738,66 - 9,972 \cdot T \text{ кДж/моль.} \quad (1.12)$$

Теплота возгонки, согласно уравнению,

$$\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл}}. \quad (1.13)$$

Вычисляем $\Delta H_{\text{исп}}$:

$$\Delta H_{\text{исп}} = 133738,66 - 9,972 \cdot 692,7 = 126,825 \text{ кДж/моль.} \quad (1.14)$$

Вычисляем $\Delta H_{\text{возг}}$:

$$\Delta H_{\text{возг}} = 126,825 + 6,908 = 133,73 \text{ кДж/моль.} \quad (1.15)$$

На примере работы барботера (испарителя) с метиловым спиртом, продуваемым водородом, рассчитать давление насыщенного пара метанола при 294,5 К. После того как через метанол CH_3OH пропустили 1 л водорода, масса CH_3OH уменьшилась на 0,201 г, общее давление в системе реактора неизменно и равно $1,0132 \cdot 10^5$ Па.

Для решения задачи составляют два уравнения:

$$P = V'(P - P_{\text{CH}_3\text{OH}}^0), \quad (1.16)$$

где V – объем водорода до пропускания его через CH_3OH ; V' – общий объем воздуха и паров CH_3OH после пропускания; P – давление водорода до барботирования, $P = 1$ атм;
 $(P - P_{\text{CH}_3\text{OH}}^0)$ – давление водорода после барботирования.

Решаем уравнение относительно $P_{\text{CH}_3\text{OH}}^0$

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 = \frac{\left(\frac{m}{M}\right)RT}{1 + \left(\frac{m}{M}\right)RT} = \frac{\frac{0,201}{32} \cdot 0,082 \cdot 294,4}{1 + \frac{0,201}{32} \cdot 0,082 \cdot 294,4} = 0,1315 \text{ атм} = 1,146 \cdot 10^4 \text{ Па}. \quad (1.17)$$

ЗАДАЧА 1.1. Вычислить температуру плавления, давление насыщенного пара при этой температуре и теплоту плавления серебра по данным зависимости давления насыщенного пара (Па) от температуры, если для твердого серебра

$$\lg P = 13,892 - \frac{1,402 \cdot 10^4}{T}, \quad (1.18)$$

для жидкого серебра

$$\lg P = 13,347 - \frac{1,334 \cdot 10^4}{T}. \quad (1.19)$$

ЗАДАЧА 1.2. Молярная теплота испарения четыреххлористого углерода изменяется с температурой согласно уравнению $\Delta H = 10960 - 10,53 \cdot T$. Определите давление насыщенного пара CCl_4 при 333,2 К, если кипит в испарителе установки эпитаксии SiC при 348,2 К под давлением 1 атм.

ЗАДАЧА 1.3. Зависимость давления насыщенного пара алюминия от температуры представлена данными таблицы.

T, К	1734	1974	2093	2237
P, мм рт. ст.	0,67	10,0	29,8	100,6

По графику зависимости $\lg P$ от $1/T$ определите температуру кипения алюминия при 560 мм рт. ст. и запишите линейное уравнение зависимости $\lg P$ от $1/T$.

2. ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЖИДКУЮ ИЛИ ПАРОВУЮ ФАЗЫ

Эпитаксиальное выращивание полупроводниковых соединений, элементарных полупроводников, легирование пленок в процессе роста осуществляются с использованием испарителей, содержащих несколько компонентов. Поведение этой системы в испарителе подчиняется закономерностям, знание последних позволяет прогнозировать поведение системы, а, следовательно, и прогнозировать ожидаемые свойства получаемых пленочных структур [4, 7].

Основные уравнения и символы.

Для идеальных растворов концентрация i -го компонента в паровой фазе и в жидкой связана уравнениями:

$$x_A^{\Pi} = \frac{P_A^o}{P} x_A^{\Sigma}, \quad (2.1)$$

$$x_B^{\Pi} = \frac{P_B^o}{P} x_B^{\Sigma}, \quad (2.2)$$

где x_A^{Π} и x_B^{Π} — молярные доли компонента А и В в паре; x_A^{Σ} и x_B^{Σ} — молярные доли компонента А и В в жидкой фазе; P_A^o и P_B^o — давления насыщенного пара над чистыми компонентами А и В; P — общее давление над раствором.

Теплота испарения смеси описывается уравнением:

$$\Delta H_{исп} = \Delta H_{исп\ A} x_A^{\Sigma} + \Delta H_{исп\ B} x_B^{\Sigma}, \quad (2.3)$$

где $\Delta H_{исп}$ — теплота испарения 1 моля раствора; $\Delta H_{исп\ A}$ — теплота испарения 1 моля вещества А; $\Delta H_{исп\ B}$ — теплота испарения 1 моля вещества В.

Для реальных растворов концентрация i -го компонента в паре связана с активностью этого компонента в жидкой фазе:

$$x_A^{\Pi} = \frac{P_A^o}{P} a_A, \quad (2.4)$$

$$x_B^{\Pi} = \frac{P_B^o}{P} a_B, \quad (2.5)$$

где a_A и a_B — активности компонентов в растворе.

Соотношение «пар—жидкость» при заданных условиях, если система гетерогенная, представлено на рис. 1,

$$\frac{n^n}{n} = \frac{(x^{ж} - x)}{(x^{ж} - x^n)}, \quad (2.6)$$

где n — молярное содержание; x — молярный состав системы; x^n — молярный состав пара; $x^{ж}$ — молярный состав жидкости.

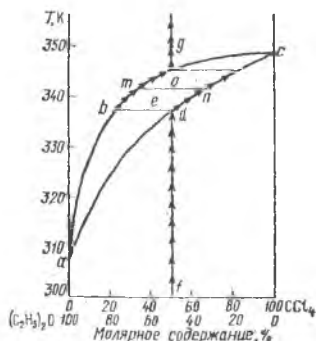


Рис. 1. Диаграмма кипения системы $(C_2H_5)_2O-CCl_4$ при $1,0133 \cdot 10^5$ Па

Давление насыщенного пара над гетерогенной системой, компоненты которой взаимно нерастворимы:

$$P = P_A^o + P_B^o, \quad (2.7)$$

где P_A^o и P_B^o — давления насыщенного пара над чистыми компонентами А и В.

Составы пара и конденсата одинаковы:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{x_A}{x_B} = \frac{P_A^o}{P_B^o}. \quad (2.8)$$

Массовые соотношения компонентов в конденсате:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_A P_A^o}{M_B P_B^o}. \quad (2.9)$$

На примере системы $CCl_4 - C_2H_5OC_2H_5$ проведем анализ состояния на основании диаграммы кипения системы (см. рис. 14). Содержание CCl_4 составляет 50%.

Выше кривой abc состава насыщенного пара компоненты системы находятся в состоянии пара. Эта область характеризуется как гомогенная, однофазная.

Ниже кривой abc состава кипящей жидкости компоненты системы находятся в жидком состоянии, система гомогенная, однофазная.

Между кривыми abc и adc системы гетерогенные, две фазы (жидкость и пар). Для определения составов равновесия фаз через точку заданного состояния необходимо провести изотерму, т.к. фазы, находящиеся в равновесии, должны иметь одинаковые температуры. Пересечение с кривой adc дает состав жидкой фазы, а с кривой abc – паровой. Если жидкую систему с молярным содержанием 50% CCl_4 (точка f) нагреть до 338 К, то начнется кипение системы, молярный состав пара, находящийся в равновесии с жидкостью, будет 24% CCl_4 . Состав пара беднее четыреххлористым углеродом, чем жидкость. Из жидкой фазы в пар преимущественно уходит эфир, следовательно, жидкая фаза обедняется эфиром ($C_2H_5OC_2H_5$). С изменением состава кипящей жидкости изменяется и состав пара.

Изменение состава пара показано стрелками на кривой abc . При 342 К в равновесии будут находиться пар и жидкость, молярный состав жидкой фазы 61% CCl_4 и пара 35% CCl_4 . Изменение состава жидкости и пара и температуры фазового равновесия будет происходить до тех пор, пока состав пара не станет равным составу исходной жидкости f . При 354,4 К молярный состав пара будет 50% CCl_4 , вся жидкая фаза превратится в пар, система станет гомогенной. Молярный состав последней капли жидкости 76% CCl_4 . При дальнейшем нагревании состав пара меняться не будет.

Если требуется определить количество CCl_4 и $C_2H_5OC_2H_5$ в жидкой фазе и в парах (см. рис. 1) при 10^2 г системы с молярным содержанием 50% CCl_4 при температуре 342 К, то достаточно воспользоваться уравнением

$$\frac{n^n}{n} = \frac{(x^n - x)}{(x^n - x^n)} \quad (2.10)$$

Сначала определяют количество молей вещества, которое содержится в системе массой 10^2 г. Для этого определяют среднюю молекулярную массу: $M_{cp} = 154 \cdot 0,5 + 74 \cdot 0,5 = 114$.

В 10^2 г системы содержится молей CCl_4 : $10^2 : 114 = 0,8772$ моль CCl_4 и $C_2H_5OC_2H_5$.

Молярные составы сосуществующих фаз при 342 К:

жидкая: CCl_4 – 61%, $C_2H_5OC_2H_5$ – 39%,

парообразная CCl_4 – 35%, $C_2H_5OC_2H_5$ – 65%,

$n_n = 0,8772(0,61 - 0,50) / (0,61 - 0,35) = 0,3711$ моль,

$n_{ж} = 0,8772 - 0,3711 = 0,5061$ моль.

В паровой фазе доля CCl_4 составляет 35%, тогда в молях это:

$$\begin{array}{rcl} 100 & - & 0,3711; \\ 35 & - & x, \end{array}$$

$$x = 0,3711 \cdot 35 / 100 = 0,129 \text{ моль.}$$

В жидкой фазе доля CCl_4 составляет 61%, тогда в молях это:

$$\begin{array}{rcl} 100 & = & 0,5061; \\ 61 & - & x, \end{array}$$

$$x = 0,5061 \cdot 61 / 100 = 0,3087 \text{ моль.}$$

Более полную информацию о фазовом равновесии можно получить из таблицы:

Фаза	n	n_{CCl_4}	n_{CCl_4}	$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5}$	$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5}$
Жидк.	0,5061	0,3087	0,0475	0,1974	0,0146
Пар.	0,3711	0,1299	0,02	0,2412	0,0179

ЗАДАЧА 2.1. На примере полярного растворителя, используемого для отмытки подложек (рис. 2), проанализируйте состав паровой и жидкой фазы для состава с молярным содержанием 80% диметилового эфира. Система не идеальна, при образовании раствора $\Delta V_{\text{см}} > 0$, $\Delta H_{\text{см}} > 0$.

ЗАДАЧА 2.2. Определите, какой компонент и в каком количестве следует добавить к системе $\text{CS}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$ с молярным содержанием 80% CH_3COCH_3 , чтобы получить азеотропную смесь (точка c) с одинаковым составом жидкой и паровой фазы, молярный состав которой 37% CH_3COCH_3 . Масса системы 100 г.

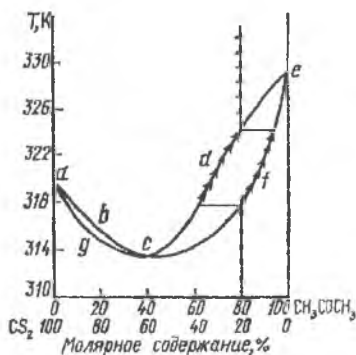


Рис. 2. Диаграмма кипения системы $\text{CS}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$ при $1,0133 \cdot 10^5$ Па

3. ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЖИДКУЮ И ТВЕРДУЮ ФАЗЫ

Электрические контакты к полупроводниковым структурам выполняют из металлов, поликристаллического кремния или силицидов металлов. Металлизацию значительной части изготавливаемых в настоящее время приборов выполняют из алюминия или его сплава. Могут применяться и другие материалы. Например, Ti–Pt часто используют в качестве проводящего слоя первого уровня интегральных схем, а структуру Ti–Pt–Au в качестве слоя второго уровня металлизации (используют и соединения Ti–Pd–Au и др.). С увеличением интеграции приборов увеличивается и плотность выделяемой мощности, поэтому поиск новых высокотемпературных материалов актуален. Одним из методов прогнозирования свойств используемых сплавов является построение и использование фазовых диаграмм «состав–свойство» [4–6].

Зависимость растворимости компонента в идеальном растворе от температуры выражается уравнением Шредера

$$\lg x_i = \frac{\Delta H_{\text{пл}i}}{2,3026 \cdot R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}i}} - \frac{1}{T} \right), \quad (3.1)$$

где x_i – молярная доля растворенного вещества в насыщенном растворе (растворимость); $\Delta H_{\text{пл}i}$ – молярная теплота плавления растворенного вещества; $T_{\text{пл}i}$ – температура плавления чистого растворенного вещества; T – температура начала кристаллизации насыщенного раствора концентрации x_i .

Уравнение Шредера для предельно разбавленных растворов имеет вид

$$x_2^{\text{ж}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}1} \cdot \Delta T}{RT_{\text{пл}1}^2 (1 - k_2)}, \quad (3.2)$$

где ΔT – понижение температуры кристаллизации раствора (расплава) концентрации $x_2^{\text{ж}}$.

$$\Delta T = T_{\text{пл}1} - T, \quad (3.3)$$

где $T_{\text{пл}1}$ – температура плавления растворителя; $\Delta H_{\text{пл}1}$ – теплота его плавления.

$$k_2 = \frac{x_2^{\text{тв}}}{x_2^{\text{ж}}}, \quad (3.4)$$

где $x_2^{\text{тв}}$ – концентрация растворенного вещества в твердом растворе; $x_2^{\text{ж}}$ – концентрация растворенного вещества в жидком растворе (расплаве).

На примере системы «золото-платина» построить диаграмму, чтобы определить:

- 1) при какой температуре начнет отвердевать расплав с массовым содержанием 75%;
- 2) при какой температуре расплав затвердеет полностью;
- 3) состав первых выпавших в твердую фазу кристаллов;
- 4) количество золота и платины в твердом и жидком состоянии при охлаждении $3 \cdot 10^{-5}$ кг системы с массовым содержанием 75% Pt до 1833 К;
- 5) состав последней капли расплава.

Методика анализа системы, построения фазовых диаграмм и анализа фазовых диаграмм для ответа на эти вопросы следующая. На основании кривых охлаждения строят диаграмму плавкости (рис. 3)

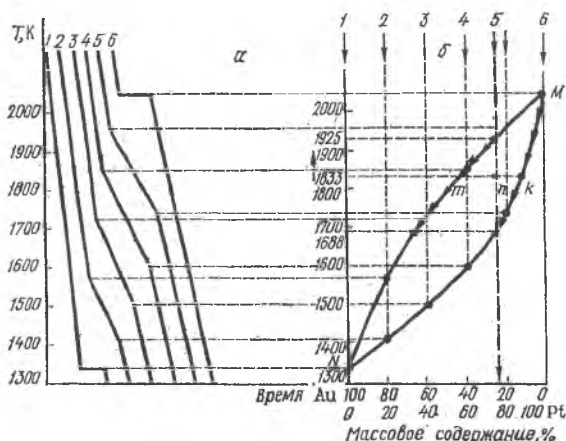


Рис. 3. Кривые охлаждения изоморфной системы Au-Pt (а) и диаграмма плавкости этой системы (б)

Кривая 1 соответствует охлаждению чистого золота. При 1337 К на кривой охлаждения наблюдается температурная остановка, которая соответствует температуре плавления золота. По правилу фаз Гиббса число компонентов $K = 1$, число фаз $\varphi = 2$, число термодинамических параметров $P = 1$. Так как давление не оказывает влияния на систему, число степеней свободы $z = 1 -$ это температура.

Кривая 2 соответствует охлаждению системы, содержащей 20% Pt. При 1567 К наблюдается уменьшение скорости охлаждения. Это объясняется тем, что происходит процесс, сопровождающийся выделением теплоты. Таким процессом является кристаллизация твердого раствора. На этой же кривой при 1405 К наблюдается вновь увеличение скорости охлаждения. При этой же температуре закончилась кристаллизация твердого раствора, и дальнейшее охлаждение системы не сопровождается выделением теплоты.

Аналогично находим точки начала и конца кристаллизации расплава с концентрациями 40, 60 и 80% Pt. На диаграмме «состав-свойство» наносим и соединяем точки начала кристаллизации (получаем линию ликвидуса) и ее конца (получаем линию солидуса). Обе кривые сходятся в точках кристаллизации чистых компонентов Pt и Au. Выше кривой NmM все системы находятся в жидком состоянии. Число степеней свободы две $Z = K + \Pi = 2 + 1 - 1 = 2$. Можно менять и состав, и температуру в ограниченных пределах и при этом не будет меняться ни число, ни вид фаз. Ниже кривой NkM все системы находятся в состоянии твердого раствора, состав которого может меняться непрерывно. Число степеней свободы $Z = K + \Pi - \varphi = 2 + 1 - 1 = 2$.

Между кривыми NmM и NkM все системы гетерогенные, в равновесии находятся две фазы – твердый раствор, состав которого определяется по кривой NkM , и расплав, состав которого определяется по кривой NmM . Число степеней свободы $Z = K + \Pi - \varphi = 2 + 1 - 2 = 1$, т.е. можно менять состав.

Таким образом, на поставленные в начале раздела вопросы отвечаем:

1. Кристаллизация системы, содержащей 75% Pt, начинается при 1925 К.
2. Кристаллизация этой системы закончится при 1688 К.
3. Составы сосуществующих фаз определим по точкам пересечения изотермы с кривыми NmM и NkM . Состав первого кристалла будет 92% Pt.
4. При 1933 К в равновесии находятся твердый раствор и расплав.

Масса твердого раствора так относится к массе жидкого расплава, как mn относится к nk . Если массу твердого раствора обозначить x , массу жидкого расплава ($3 \cdot 10^{-5} - x$), то

$$\frac{x}{3 \cdot 10^{-5} - x} = \frac{75 - 57}{88 - 75}. \quad (3.5)$$

Масса жидкого расплава $1,25 \cdot 10^{-5}$ кг.

Количество платины в твердом растворе $1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,88 = 1,535 \cdot 10^{-5}$ кг, количество золота $1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,12 = 0,215 \cdot 10^{-5}$ кг.

Количество платины в расплаве $1,25 \cdot 10^{-5} \cdot 0,57 = 0,712 \cdot 10^{-5}$ кг, количество золота $1,25 \cdot 10^{-5} \cdot 0,43 = 0,538 \cdot 10^{-5}$ кг.

Проверка: масса платины $1,535 \cdot 10^{-5} + 0,712 \cdot 10^{-5} = 2,247 \cdot 10^{-5}$ кг:

$$\frac{2,247 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 10^{-5}} = 0,75, \text{ или } 75\%.$$

5. Состав последней капли расплава найдем по пересечению изотермы конца кристаллизации с кривой NkM – это 34,5% Pt.

ЗАДАЧА 3.1. Определить теплоту плавления Pt на основании данных диаграмм плавкости системы Pt – Au.

ЗАДАЧА 3.2. На основании кривых охлаждения системы «алюминий-кремний» построить диаграмму плавкости, определить:

- 1) при какой температуре начнется кристаллизация системы, содержащей 60% кремния;
- 2) какое вещество будет кристаллизоваться из расплава, содержащего 60% кремния;
- 3) какое количество твердой фазы будет при 1073 К, если общая масса системы, содержащей 60% Si, $2 \cdot 10^5$ кг;
- 4) при какой температуре закончится кристаллизация системы;
- 5) какой состав последней капли твердого расплава.

ЗАДАЧА 3.3. Определить теплоту плавления $\Delta H_{пл Si}$ с помощью диаграммы плавкости системы Al-Si (рис. 4).

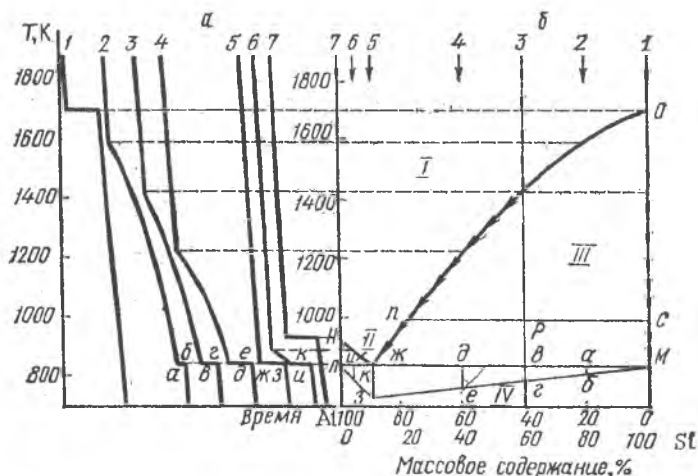


Рис. 4. Кривые охлаждения (а) и диаграмма «состав-свойство» системы Al-Si

ЗАДАЧА 3.4. Провести анализ диаграммы плавкости системы с ограниченной растворимостью компонентов В-А в твердом состоянии. Описать изменение фазового состояния при охлаждении системы, содержащей 90% компонента А (рис. 5).

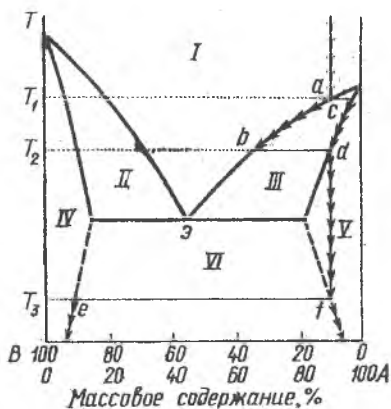


Рис. 5. Диаграмма плавкости бинарной системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

ЗАДАЧА 3.5. Провести анализ фазового состояния неизоморфной системы, компоненты которой образуют устойчивое химическое соединение. Диаграмма плавкости приведена на рис. 6. Описать изменение фазового состояния нагревания двух бинарных систем: А – A_xB_y и A_xB_y – В.

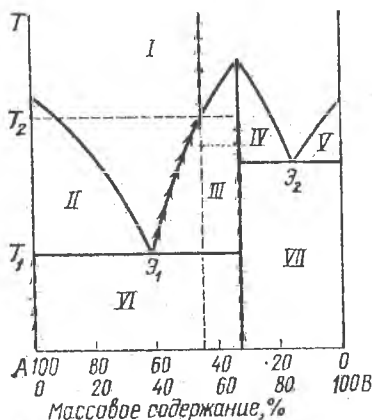


Рис. 6. Диаграмма плавкости неизоморфной двухкомпонентной системы; вещества образуют устойчивое химическое соединение

ЗАДАЧА 3.6. Провести анализ фазового состояния системы, состоящей из двух неизоморфно кристаллизующихся компонентов, образующих неустойчивое химическое соединение. Описать изменение фазового состояния системы в процессе нагревания.

ЗАДАЧА 3.7. Определить фазовое состояние системы и соотношение масс фаз, если 10^{-5} кг системы состава a_2 нагреть до температуры T_4 . Вещества А и В – элементы с атомными массами 197 и 121,8. Неустойчивое химическое соединение AB_3 содержит 80% В (состав, соответствующий точке a_2 на рис. 7).

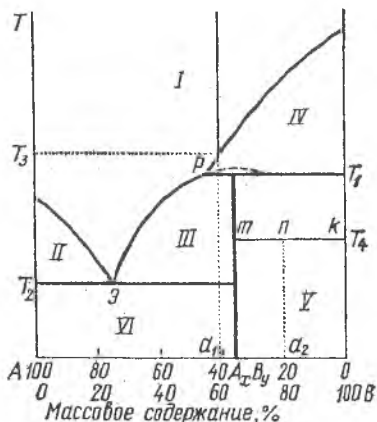


Рис. 7. Диаграмма плавкости неизоморфной двухкомпонентной системы; вещества образуют неустойчивое химическое соединение

4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК В ЭПИТАКСИАЛЬНОМ РЕАКТОРЕ

Детальное изучение процесса эпитаксии [1-3] включает рассмотрение термодинамики и кинетики химических реакций, а также механизма течения газового потока в реакторе. Для обсуждения механизма течения газа рассмотрим число Рейнольдса. Re – безмерный параметр, характеризующий режим течения газа в реакторе

$$Re = \frac{D_r \cdot v \cdot \rho}{\mu}, \quad (4.1)$$

где D_r – диаметр реакторной трубы; v – скорость течения газа; μ – вязкость газа; ρ – плотность газа.

Течение газа в реакторе будет ламинарным, если $Re < 2000$.

Около пьедестала и стенок реактора формируется пограничный слой с уменьшенной скоростью течения газа. Толщина этого слоя определяется как

$$y = \left(\frac{D_r \cdot x}{Re} \right)^{0.5}, \quad (4.2)$$

где x – расстояние вдоль оси реактора.

Газ-носитель, обычно используемый при эпитаксии, – водород. При подстановке значения ρ и μ для водорода в соотношение (1) получим $Re \approx 100$. На рис. 8 показано, что пограничный слой образуется над пьедесталом и стенками на входе в реактор, и по мере продвижения вдоль реактора его толщина увеличивается вплоть до полного смыкания.

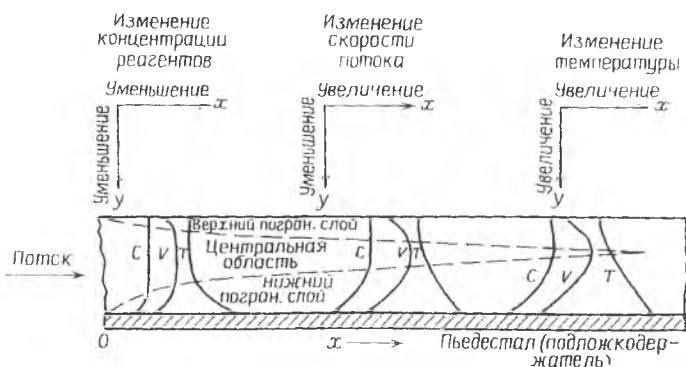


Рис. 8. Образование пограничного слоя в реакторе

На рис. 8 введены обозначения: C – профиль распределения концентрации исходных компонентов; V – профиль распространения скорости потока; T – распределение температуры.

Через пограничный слой исходные реагенты переносятся из газового потока к поверхности, а продукты реакции диффундируют от поверхности подложки и удаляются основным потоком газа. Потoki реагентов, направленные к поверхности подложки и от нее, являются сложной функцией нескольких переменных, таких как температура, давление в системе, концентрация реагентов и толщина пограничного слоя.

Можно допустить, что поток определяется как

$$J = -D \frac{dn}{dy} \quad (4.3)$$

или приблизительно

$$J = \frac{-D(n_p - n_{нов})}{y}, \quad (4.4)$$

где n_p и $n_{нов}$ – концентрация реагентов в газовом потоке и вблизи поверхности соответственно; D – коэффициент диффузии реагента в газовой фазе, являющийся функцией давления и температуры; y – толщина пограничного слоя; J – поток реагентов, характеризующий количество молекул, проходящее через единицу площади за единицу времени.

При выборе значения переменных параметров в первую очередь должно быть учтено влияние толщины пограничного слоя на процессы массопереноса. Для достижения хорошей однородности нанесения распределение толщины пограничного слоя по длине реактора должно быть согласовано с изменением температуры и концентрации реагентов. На рис. 9 показано изменение скорости роста слоя в зависимости от числа Рейнольдса. Число Re изменяют, меняя скорость потока газа при прочих постоянных условиях.

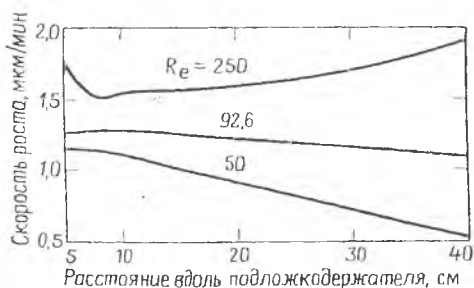


Рис. 9 Влияние числа Рейнольдса на однородность скорости роста

Из рис. 9 видно, как пограничный слой может быть изменен для достижения однородности скорости роста. Эта оценка выполнена в первом приближении. Более строгий анализ включает исследование температурной зависимости различных параметров, например $D \sim T^{1.5}$. Температурное поле в реакторе (рис. 10) осложняет ламинарное течение потока, создавая турбулентные вихри.

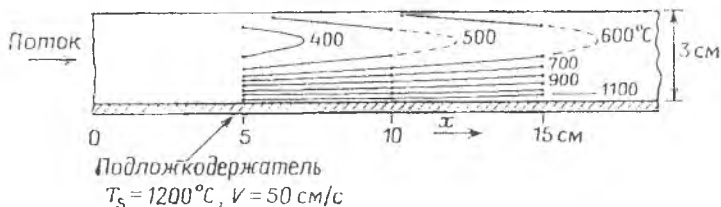
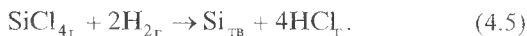


Рис. 10. Расположение изотерм в горизонтальном реакторе

Степень этого влияния описывает отношение числа Грасгофа (Cr) к квадрату числа Рейнольдса. Число Грасгофа – это безразмерный параметр, описывающий явление термической конвекции в движущемся потоке. Для значения $Cr/Re > 0,5$ влияние конвекции значительно и может привести к колебаниям температуры над подложкодержателем. Для выращивания эпитаксиального кремния используются четыре исходных кремнийсодержащих реагента. Это тетрахлорид кремния (SiCl_4), трихлорсилан (SiHCl_3), дихлорсилан (SiH_2Cl_2) и силан (SiH_4). Суммарная реакция восстановления SiCl_4 может быть представлена уравнением:



Однако для полного понимания механизма должен быть рассмотрен ряд промежуточных и конкурирующих реакций. Для определения соединений, реально присутствующих в реакторе, проводят измерения с использованием ИК-спектроскопии, масс-спектроскопии и романовской спектроскопии. Например, в среде $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ при температуре 1200°C обнаружено четыре соединения, концентрация которых приведена на рис. 11.

Отправной точкой анализа является определение констант равновесия каждой возможной реакции в рассматриваемой системе, а также парциального давления каждого газа в интересующем температурном диапазоне.

Для примера рассмотрим способ анализа системы Si–Cl–H. Теоретически в равновесии с твердым кремнием может находиться 14 различных соединений. На практике многими из них можно пренебречь, т. к. их парциальное давление $P_i < 10^{-1}$ Па.

По данным ИК-спектроскопии можно записать возможные линейно-независимые уравнения реакций, протекающих в реакторе (их число равно $r = u - e$, где u — число соединений, e — число базисных компонентов):

1. $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{HCl}$.
2. $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$.
3. $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{SiCl}_2 + \text{H}_2$.
4. $\text{SiHCl}_3 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{SiH}_3\text{Cl} + 2\text{HCl}$.
5. $\text{SiCl}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Si}_{\text{TB}} + 2\text{HCl}$.

Все указанные реакции обратимые, и, следовательно, при соответствующих условиях скорость роста может стать отрицательной, то есть начнется процесс травления. Расчет равновесия системы позволяет количественно определить ее состав в зависимости от термодинамических параметров: E , P , n_r .

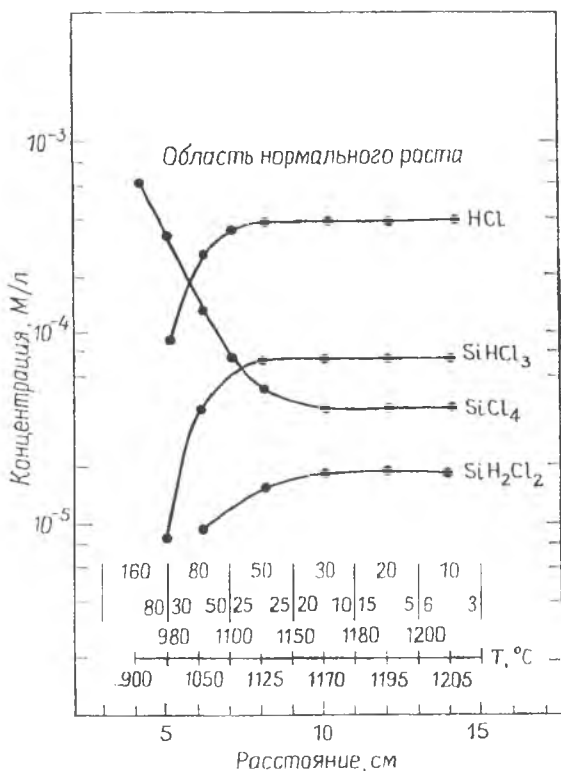
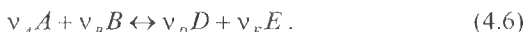


Рис. 11. Изменение концентрации реагентов, измеренное ИК-спектроскопией ($J = 4.4$ см/с при 25°C , $C_0 \text{SiCl}_4 = 6,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Определяют число базисных компонентов. За них можно принять число элементов (e), участвующих в реакциях, причем их разделяют на две группы: находящиеся только в паровой фазе (e^n), находящиеся в конденсированной фазе (e^k).

Исходя из определения числа степеней свободы Гиббса ($z = K + \Pi - \varphi$, где K – число компонентов (соединений элементов), Π – число независимых переменных параметров, φ – число фаз) вещества с одинаковой формулой, присутствующие в паровой и конденсированной фазе, считаются как два компонента.

Составляют уравнения закона действующих масс для записанных уравнений реакций, которые отражают условия химического равновесия. Для реакции, записанной в общем виде:



Скорость прямой реакции $\bar{v} = k_1 [A]^{v_A} [B]^{v_B}$;

скорость обратной реакции $\bar{v} = k_2 [D]^{v_D} [E]^{v_E}$,

где $[A]$, $[B]$, $[D]$, $[E]$ – концентрации компонентов; v_A , v_B , v_D , v_E – стехиометрические коэффициенты.

Когда система достигает состояния динамического равновесия, при которой $\bar{v} = \bar{v}$, выполняется следующее равенство

$$k_1 [A]^{v_A} [B]^{v_B} = k_2 [D]^{v_D} [E]^{v_E}. \quad (4.7)$$

Константа равновесия реакции

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[D]^{v_D} [E]^{v_E}}{[A]^{v_A} [B]^{v_B}}. \quad (4.8)$$

Соотношение скоростей прямой и обратной реакции называют законом действующих масс.

Записывают уравнения закона действующих масс для линейно-независимых уравнений реакций, обозначив 1 – SiCl_4 ; 2 – SiHCl_3 ; 3 – SiH_2Cl_2 ; 4 – SiH_3Cl ; 5 – SiCl_2 ; 6 – H_2 ; 7 – HCl :

$$1. K_{p1} = (P_2^\circ \cdot P_7^\circ) / (P_1^\circ \cdot P_6^\circ).$$

$$2. K_{p2} = (P_3^\circ \cdot P_7^\circ) / (P_2^\circ \cdot P_6^\circ).$$

$$3. K_{p3} = (P_5^\circ \cdot P_6^\circ) / P_3^\circ.$$

$$4. K_{p4} = [P_4^\circ \cdot (P_7^\circ)^2] / [P_2^\circ \cdot (P_6^\circ)^2].$$

$$5. K_{p5} = (P_7^\circ)^2 / (P_5^\circ \cdot P_6^\circ).$$

В этих уравнениях K_p связаны с равновесными концентрациями соединений или элементов в свободном состоянии в паровой фазе (P°).

Таким образом, имеется 5 уравнений, а число неизвестных давлений (концентраций) компонентов 7. Систему уравнений дополняют уравнениями материального баланса, число которых равно S .

$$S = u - r = e = e^n + e^k. \quad (4.9)$$

Для составления уравнений материального баланса вводят понятие «гипотетическое давление (концентрация) атомов» (\tilde{P}_i). Гипотетическое давление атомов связано с равновесным давлением в системе (P_i^o) следующим выражением:

$$\tilde{P}_i^o = \sum_{j=1}^{u^i} v_{ij} \cdot P_j^o, \quad (4.10)$$

где u^i – число компонентов парогазовой фазы; v_{ij} – число атомов i -го сорта в компоненте j .

Для рассматриваемого случая $j = 7, i = 3$.

Уравнения материального баланса неконденсирующихся атомов (Cl, H) можно записать:

– для изохорического процесса (запаянная ампула)

$$\tilde{P}_i^o = \sum_{j=1}^{u^i} v_{ij} \cdot P_j^o = \tilde{P}_{i\infty} = const, \quad (4.11)$$

где $\tilde{P}_{i\infty}$ – исходное гипотетическое давление неконденсирующихся атомов.

Очевидно, что число уравнений материального баланса $S^n = e^n$;

– для изобарического процесса (проточный реактор) неизменным считается соотношение гипотетических давлений неконденсирующихся атомов разного сорта

$$\zeta_i = \frac{\tilde{P}_i^o}{P_{i\infty}^o} = \frac{\sum_{j=1}^{u^i} v_{ij} \cdot P_j^o}{\sum_{j=1}^{u^i} v_{kj} \cdot P_j^o} = \zeta_{i\infty} = \frac{\tilde{P}_{i\infty}}{\tilde{P}_{k\infty}}. \quad (4.12)$$

Таких уравнений может быть $S^n = (e^n - 1)$.

Очевидно, что в таком случае система дополняется уравнением, задающим давление в системе

$$\sum_{j=1}^{u^i} P_j^o = P_{\infty} = const. \quad (4.13)$$

Применительно к рассматриваемому примеру эпитаксии кремния последние уравнения могут быть представлены в виде

$$\zeta = \frac{\tilde{P}_{Cl_{\infty}}}{\tilde{P}_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{4P_{SiCl_4\infty}}{2P_{H_2\infty}} = \frac{4J_{SiCl_4}}{2J_{H_2}} = \frac{\tilde{P}_{Cl}}{\tilde{P}_H} = \frac{\sum_{j=1}^7 v_{Cl} \cdot P_j^o}{\sum_{j=1}^7 v_{H_2} \cdot P_j^o} = \frac{4P_1^o + 3P_2^o + 2P_3^o + P_4^o + 2P_5^o + P_7^o}{P_2^o + 2P_3^o + 3P_4^o + 2P_6^o + P_7^o}; \quad (4.14)$$

$$\sum_{j=1}^7 P_j^o = P_{\text{вх}} = P_1^o + P_2^o + P_3^o + P_4^o + P_5^o + P_6^o + P_7^o = 1 \text{ атм}. \quad (4.15)$$

Для поиска оптимальных условий проведения процесса и с целью прогнозирования поведения системы расчеты выполняют для некоторой области значений ζ , давления и температур.

Выход конденсированной фазы в условиях равновесного процесса определяют как отношение изменения числа атомов в конденсированной фазе к исходному числу атомов в парогазовой фазе

$$\beta_j^c = \frac{\Delta n_j^c}{n_{j\text{вх}}^n}, \quad (4.16)$$

где $\Delta n_j^c = n_{j\text{вх}}^o - n_j^{\text{OH}}$ — изменение числа атомов элемента в конденсированном виде; $n_{j\text{вх}}^n$ — число атомов элемента в паровой фазе в исходном состоянии (на входе в реактор); n_j^{OH} — число атомов элемента в паровой фазе в равновесных условиях (в области подложки).

Преобразуем выражение для равновесного выхода

$$\beta_j^c = \frac{n_{j\text{вх}}^o - n_j^{\text{OH}}}{n_{j\text{вх}}^n} = 1 - \frac{n_j^{\text{OH}}}{n_{j\text{вх}}^n}. \quad (4.17)$$

В расчетах удобно выражать число атомов конденсирующегося элемента через число атомов неконденсирующегося элемента (в рассматриваемом примере это могут быть атомы галогена). Если долю элемента в галогениде (v_j/v_{Γ}) умножить на число атомов галогена n_{Γ}^{OH} , то получим

$$n_{j\text{вх}}^o = \frac{v_j}{v_{\Gamma}} n_{\Gamma}^{\text{OH}}. \quad (4.18)$$

Число атомов галогена можно выразить через гипотетическое давление галогена

$$n_{\Gamma}^{\text{OH}} = \tilde{P}_{\Gamma}^o. \quad (4.19)$$

Число атомов элемента соответственно равно

$$n_j^{on} = \widetilde{P}_j^o. \quad (4.20)$$

Преобразуем выражение для равновесного выхода элемента с учетом вышеприведенных выражений

$$\beta_j^0 = 1 - \frac{n_j^{on}}{n_{j0}^0} = 1 - \frac{v_j \cdot n_j^0}{v_j \cdot n_j^{on}} = 1 - \frac{v_j \cdot \widetilde{P}_j^o}{v_j \cdot \widetilde{P}_j^o} = 1 - \frac{v_j \cdot \sum_{j=1}^u v_{dj} P_j^0}{v_j \cdot \sum_{j=1}^u v_{dj} P_j^0} = 1 - \frac{v_j}{v_j} \xi. \quad (4.21)$$

Для рассматриваемого примера эпитаксии кремния для равновесного выхода элемента (Si_{TB}) будет иметь вид

$$\beta_j^0 = 1 - \frac{v_j}{v_j} \frac{P_1^0 + P_2^0 + P_3^0 + P_4^0 + 2P_5^0}{4P_1^0 + 3P_2^0 + 2P_3^0 + P_4^0 + 2P_2^0 + P_7^0}. \quad (4.22)$$

Расчет равновесных парциальных давлений (концентраций) компонентов в газовой фазе при различных температурах, но фиксированных значениях давления и соотношения неконденсирующихся компонентов выполняют по схеме:

1. Записывают уравнения изотермы химических реакций Вант-Гоффа для предполагаемых обратимых реакций, пользуясь выражением химической реакции в общем виде:

$$\Delta G_{p,j}^o = -RT \ln \frac{P_D^{v_D} \cdot P_E^{v_E}}{P_A^{v_A} \cdot P_B^{v_B}} = -RT \ln K_r, \quad (4.23)$$

где $\Delta G_{p,j}^o$ – изменение свободной энергии Гиббса в стандартных условиях.

2. Расчет энергии Гиббса (ΔG^o) для реакций в рассматриваемом примере выполняют по формуле Темкина-Шварцмана

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T \Delta S_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT, \quad (4.24)$$

где ΔC_p в рассматриваемом диапазоне температур выражается зависимостью

$$\Delta C_p^o = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 + \frac{\Delta c'}{T^2}, \quad (4.25)$$

где Δa , Δb , Δc , Δd , $\Delta c'$ – разность табличных значений коэффициентов конечных и исходных веществ в уравнении реакции, а значения коэффициентов приводятся в справочниках термодинамических величин для каждого индивидуального вещества (коэффициенты в расчетах используют с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнениях реакции).

Подстановка последнего выражения в предыдущее приводит его к виду:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - T(M_0 \cdot \Delta a + M_1 \cdot \Delta b + M_2 \cdot \Delta c + M_3 \cdot \Delta d + M_4 \cdot \Delta e), \quad (4.26)$$

где

$$\Delta H_{298}^0 = H_{298\text{продуктов}}^0 - H_{298\text{исх.веществ}}^0, \quad (4.27)$$

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298\text{продуктов}}^0 - S_{298\text{исх.веществ}}^0, \quad (4.28)$$

где H_{298}^0 , S_{298}^0 – энтальпия и энтропия в стандартных условиях; M_0, M_1, M_2, M_3, M_4 – коэффициенты (приводятся в справочной литературе).

Для каждого индивидуального вещества их значения приводятся в справочнике термодинамических веществ. (Например, Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1978. Т. 1-4.).

В справочнике В.П. Глушко использованы значения приведенной энергии Гиббса $\Phi(T)$.

$$\ln K_p = \frac{\Delta\Phi(T^*)}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}, \quad (4.29)$$

$$\Phi(T) = A + B \ln x + Cx^2 + Dx^{-1} + Ex + Nx^2 + Mx^3, \quad (4.30)$$

где $\Delta\Phi(T) = \Phi(T)_{\text{продуктов реакции}} - \Phi(T)_{\text{исходных веществ}}$; A, B, C, D, E, N, M – коэффициенты приведенной энергии Гиббса; $x = T \cdot 10^{-4}$, К.

Значения энтальпии, энтропии и приведенные энергии Гиббса выбирают с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнениях реакций.

3. Подстановка значения изменения свободной энергии Гиббса из уравнения Вант-Гоффа в уравнение Темкина-Шварцмана позволяет рассчитать равновесные давления паров в реакторе над подложкой в интересующем нас интервале температур. Поведение системы можно прогнозировать, если расчет выполнить для набора давлений в реакторе (для реакторов пониженного давления (РПД), реакторов нормального давления (РНД)). Кроме того, задавая в уравнении материального баланса соотношение потоков неконденсирующихся элементов, можно анализировать их влияние на поведение системы. Для удобства расчетов справочные табличные данные для индивидуальных веществ приводятся в матричной форме для рассматриваемого диапазона температур с шагом T .

№ ш/п	Компо- нент	Т нач		Т нач + Т		...		Т конеч	
		Φ(T)	H°	Φ(T)	H°	Φ(T)	H°
1	SiCl ₄								
2	SiHCl ₃								
3	SiH ₂ Cl ₂								
4	SiCl ₂								
5	SiH ₃ Cl								
6	HCl								
7	H ₂								
8	Si _(тв)								

Уравнения реакций представляют в матричном виде:

Компонент \ № реакции	1	2	3	4	5
SiCl ₄	1	0	0	0	0
SiHCl ₃	-1	1	0	1	0
SiH ₂ Cl ₂	0	-1	1	0	0
SiCl ₂	0	0	-1	0	1
SiH ₃ Cl	0	0	0	-1	0
HCl	-1	-1	-1	-2	-2
H ₂	1	1	0	2	1
Si _(тв)	0	0	0	0	-1

Результаты расчета Φ(T) и H° для приведенных уравнений реакций в рассматриваемом интервале температур представляют в матричном виде (Т - шаг по температуре):

№ реакции	Т нач		Т нач + Т		...		Т конеч	
	Φ(T)	H°	Φ(T)	H°	Φ(T)	H°
1								
2								
3								
4								
5								

Равновесные парциальные давления компонентов в реакторе над подложкой являются функциями переменных $P_j = P_j(T, P, \zeta)$. В расчете выбираем шаг по температуре, давлению в реакторе и соотношению гипотетического давления хлора к водороду.

Организуем циклы для расчета системы уравнений:

$$1. \ln \frac{P_2^0 \cdot P_7^0}{P_4^0 \cdot P_6^0} = \frac{\Delta\Phi_1(T)}{R} - \frac{\Delta H_1^0}{RT}$$

$$2. \ln \frac{P_3^0 \cdot P_7^0}{P_2^0 \cdot P_6^0} = \frac{\Delta\Phi_2(T)}{R} - \frac{\Delta H_2^0}{RT};$$

$$3. \ln \frac{P_5^0 \cdot P_7^0}{P_2^0} = \frac{\Delta\Phi_3(T)}{R} - \frac{\Delta H_3^0}{RT};$$

$$4. \ln \frac{P_4^0 \cdot (P_7^0)^2}{P_2^0 \cdot (P_6^0)^2} = \frac{\Delta\Phi_4(T)}{R} - \frac{\Delta H_4^0}{RT};$$

$$5. \ln \frac{(P_7^0)^2}{P_5^0 \cdot P_6^0} = \frac{\Delta\Phi_5(T)}{R} - \frac{\Delta H_5^0}{RT};$$

для всех значений $T_{\text{нач}}, T + T_{\text{шаг}}, T_{\text{конеч}}$:

$$6. \zeta = \frac{4P_1^0 + 3P_2^0 + 2P_3^0 + P_4^0 + 2P_5^0 + P_7^0}{P_7^0 + 2P_1^0 + 3P_4^0 + 2P_6^0 + P_7^0};$$

для всех значений $\zeta = 1,0; \zeta = 0,1; \zeta = 0,01$:

$$7. P_{\infty} = P_1^0 + P_2^0 + P_3^0 + P_4^0 + P_5^0 + P_6^0 + P_7^0.$$

Для всех значений давления в системе $P_{\infty} = 10^{-4}$ Па; $P_{\infty} = 10^5$ Па; $P_{\infty} = 10^6$ Па.

Результаты расчета равновесных парциальных давлений для фиксированного значения $\zeta = 2 \cdot 10^{-2}$ приведены на рис. 12.

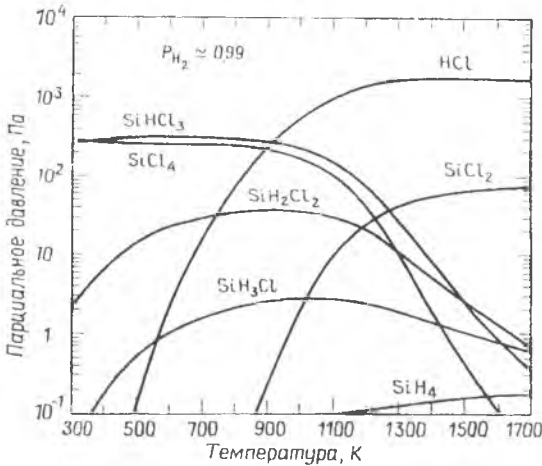


Рис. 12. Температурная зависимость равновесного парциального давления соединений, образующихся в газовой фазе при давлении и отношении $Cl/H = 0,01$

Далее рассчитывают равновесный выход осаждающегося на подложку кремния в зависимости от условий эпитаксии для случая, если исходным реагентом является SiCl_4 . Полученная номограмма имеет вид, представленный на рис. 13.

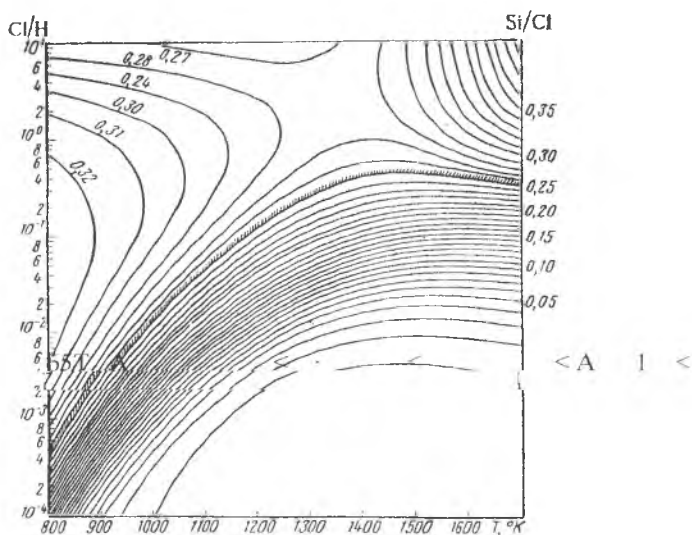


Рис. 13. Зависимость выхода Si от состава паровой фазы при различных температурах

Последовательность реакций в приведенном примере расчета эпитаксии кремния интересна с двух точек зрения. Соединения SiHCl_3 и SiH_2Cl_2 являются промежуточными в суммарной реакции. Следовательно, при использовании этих соединений в качестве исходных процесс эпитаксии начинается с соответствующих реакций. Таким образом, процесс с использованием SiCl_4 имеет самую высокую энергию активации (1,6 – 1,7 эВ), которая понижается в ряду SiHCl_3 (0,8 – 1,0 эВ) и SiH_2Cl_2 (0,3 – 0,6 эВ). Кроме того, следует ожидать изменения значения величины равновесного выхода. Все указанные реакции обратимые, и, следовательно, при соответствующих условиях скорость роста может стать отрицательной, т. е. начнется процесс травления, что можно наблюдать на приведенной номограмме (рис. 13).

Термодинамическая модель процесса эпитаксии в сочетании с кинетическим исследованием раскрывает вероятный механизм протекания процесса в реакторе и на подложке. Кинетика процесса приведена на рис. 14.

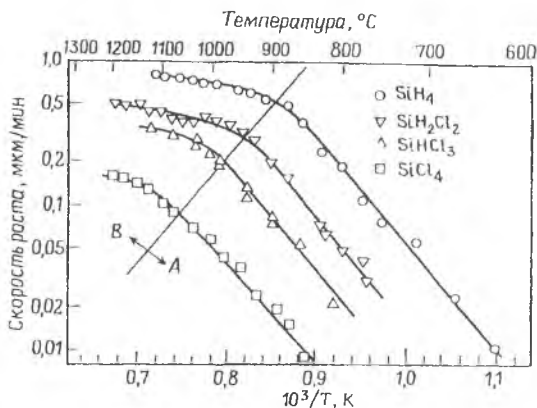


Рис. 14. Зависимость скорости роста от температуры для различных кремнийсодержащих соединений

ЗАДАЧА 4.1. Рассчитать условия осаждения $\text{GaAs}_{(\text{ТВ})}$ в системе Ga-As-Cl-H. Компонентный состав газовой фазы Ga_2Cl_6 , GaCl_3 , GaCl_2 , GaCl , AsCl_3 , As_2 , As_4 , HCl , H_2 . Диапазон температур 500–900°C, давление 10^4 , 10^5 атм.

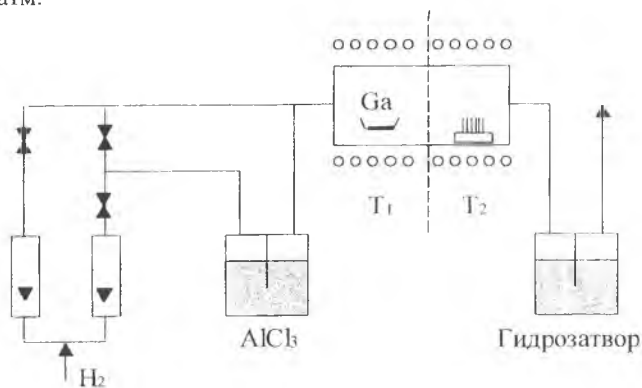


Рис. 15. Принципиальная схема эпитаксии GaAs

ЗАДАЧА 4.2. Рассчитать условия осаждения германия в системе Ge-Cl-H. Диапазон температур 650–990°C. Молярное соотношение $\text{GeCl}_4:\text{H}_2$ 1:300; 1:700, давление 10^4 , 10^5 , 10^6 Па. Компонентный состав газовой фазы: GeCl_4 ; GeHCl_3 ; GeH_2Cl_2 ; GeH_3Cl ; GeCl_2 ; H_2 ; HCl .

ЗАДАЧА 4.3. Рассчитать условия осаждения на подложке β -SiC в системе Si–H–C. Диапазон температур 1000–1450°C, давление в системе 10^4 , 10^5 , 10^6 Па. Компонентный состав газовой фазы: CH_4 ; SiH_4 ; CH_3 ; SiH_3 ; CH_2 ; SiH_2 ; CH ; SiH ; Si_2C ; SiC_2 ; SiC ; C_2H_2 ; C_2H_3 ; Si ; H_2 ; Si_2 (SiC , C , Si вместе не сосуществуют).

ЗАДАЧА 4.4. Рассчитать условия осаждения на подложке β -SiC в системе Si–H–Cl–C. Диапазон температур 1000–1450°C, давление в системе 10^4 , 10^5 , 10^6 Па. Компонентный состав в газовой фазе: CCl_4 ; CHCl_3 ; CH_2Cl_2 ; CH_3Cl ; CH_3 ; CH_4 ; C_2H_4 ; C_2H_2 ; Si_r ; Si_{TB} ; SiC_{TB} ; SiC_2 ; Si_2C ; SiCl ; SiCl_2 ; SiCl_4 ; SiHCl_3 ; SiH_2Cl_2 ; SiH_3Cl ; SiH_4 ; Cl ; Cl_2 ; H ; H_2 ; HCl ; C_{TB} ; CH_3SiCl_3 ; Si_2 ; SiH_3 ; SiH .

5. РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ, ОТВЕТЫ НА ВОПРОСЫ

Решение 5.1.1. $\Delta H_{\text{исп}} = 31,95$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{пл}} = 12,32$ кДж/моль.

Решение 5.1.2. 468 мм.рт.ст.

Решение 5.1.3. 2545 К; $\lg P = \frac{1,648 \cdot 10^4}{T} + 9,348$.

Решение 5.2.1. Система CS_2 – CH_3COCH_3 характеризуется положительным отклонением от закона Рауля, поэтому коэффициенты активности компонентов раствора больше единицы. При образовании раствора объем увеличивается, теплота поглощается $\Delta V_{\text{см}} > 0$, $\Delta H_{\text{см}} > 0$. Выше кривой *abcde* состава насыщенного пара система гомогенна, фаза одна – пар. Ниже кривой *agcfe* составов кипящей жидкости – система гомогенна, фаза одна – жидкая. Между кривыми *abcde* и *agcfe* система гетерогенна. В равновесии находятся жидкость и пар. Состав пара определяется по кривой *abcde*, состав жидкой фазы определяется по кривой *agcfe*. Точка *c* – азеотропная смесь. Эта точка характеризуется одинаковым составом жидкой фазы и пара.

Проследим процесс нагревания системы с молярным составом 80% CH_3COCH_3 . Вплоть до 317,5К система жидкая, гомогенная. При 317,5К начинается кипение системы. Молярный состав пара – 62% CH_3COCH_3 . Так как пар богаче сероуглеродом, чем жидкость, то жидкая фаза обедняется сероуглеродом и ее состав изменяется. Вместе с изменением состава жидкой фазы меняется и температура кипения. Изменение состава жидкой фазы ведет к изменению состава насыщенного пара, находящегося в равновесии с жидкой фазой. При 317,5К состав пара становится равным составу исходной жидкой системы. При этой температуре исчезает последняя капля жидкой фазы. Ее молярный состав 94% CH_3COCH_3 . Далее система становится гомогенной и происходит нагревание пара. Состав систе-

мы при этом меняться не будет. Охлаждение системы на диаграмме кипения отражается изменением фазового состояния системы в обратной последовательности.

Решение 5.2.2. Исходная смесь беднее сероуглеродом, чем азеотропная. Следовательно, необходимо добавлять к системе сероуглерод, чтобы получить из исходной системы азеотропную. Рассчитывают количество молей в 100 г исходной системы. Для этого определяют среднюю молекулярную массу исходного раствора:

$$M_{\text{ср}} = 76 \cdot 0,2 + 58 \cdot 0,8 = 61,6.$$

В 100 г раствора содержится $\frac{100}{61,6} = 1,6234$ моль.

В 100 г раствора содержится $1,6234 \cdot 0,8 = 1,2987$ моль CH_3COCH_3 и $1,6234 \cdot 0,2 = 0,3247$ моль CS_2 .

Так как добавлять следует сероуглерод, то количество молей ацетона в системе остается без изменения, и в азеотропном растворе 0,9787 моль ацетона составляет 37%. Остальные 63% должен составлять сероуглерод:

$$\begin{aligned} 0,9787 \text{ моль} & - 37\%, & x &= 0,9787 \frac{63}{37} = 1,6664 \text{ моль } \text{CS}_2. \\ x \text{ моль} & - 63\%, \end{aligned}$$

В растворе имеется 0,3247 моль CS_2 , следовательно, добавить необходимо $1,6664 - 0,3247 = 1,3417$ моль или 102 г CS_2 .

Решение 5.3.1. Для расчета $\Delta H_{\text{пл Pt}}$ воспользуемся уравнением Шредера:

$$x_2^{\text{жс}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}} \cdot \Delta T}{RT_2^2(1 - k_2)},$$

где ΔT – понижение температуры кристаллизации расплава концентрации $x_2^{\text{жс}}$; $k_2 = x_2^{\text{мс}}/x_2^{\text{жс}}$; $x_2^{\text{мс}}$ – концентрация растворимого вещества в твердом растворе; $x_2^{\text{жс}}$ – его концентрация в жидком растворе.

Молярная доля Pt в расплаве, содержащем 25% Au:

$$x_{\text{Pt}}^{\text{жс}} = \frac{25/197}{(25/197) + (75/195,1)} = 0,247;$$

$$x_{\text{Pt}}^{\text{мс}} = \frac{8/197}{(8/197) + (92/195,1)} = 0,085.$$

$$k_{\text{Pt}} = 0,085/0,247 = 0,345.$$

$$\Delta T = 2054 - 1833 = 221 \text{ К.}$$

$$\Delta H_{пл Pt} = 247 \frac{8,3143 \cdot 2054^2}{221} (1 - 0,345) = 25,679 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

Полученная величина приближенная, т.к. расплав отличается от предельно разбавленного.

Решение 5.3.2. На основании кривой 1 (см. рис. 4, а) наблюдается температурная остановка при 1693 К. Эта температурная остановка связана с выделением скрытой теплоты кристаллизации кремния при $T_{пл}$. Это точка на оси температур ординаты кремния (рис. 4, б), отвечающая чистому кремнию.

На кривой 2 охлаждения системы, содержащей 80% кремния, при 1593 К наблюдается уменьшение скорости осаждения. При этой температуре из расплава начинает кристаллизоваться чистый Si (растворимость в твердом состоянии близка к нулю). При выделении в твердую фазу кремния жидкая фаза обогащается алюминием, что приводит к снижению $T_{пл}$ системы. Наблюдается температурная остановка при 845 К, при этом система переходит в твердое состояние, и из расплава одновременно кристаллизуются Al и Si. Составы жидкой и твердой фаз при этом не изменяются. По этой причине остаются неизменными $T_{пл}$ и $T_{кр}$.

При охлаждении системы, содержащей 40% кремния (кривая 4), изменение скорости охлаждения наблюдается уже при 1219 К, а горизонтальная площадка наблюдается при той же температуре, что и при охлаждении расплава, содержащего 80% кремния, т.е. при 845 К. При 1219 К начинается кристаллизация кремния из расплава, расплав обогащается Al, $T_{кр}$ снижается, при 845 К кристаллизуется эвтектика. Длина горизонтального участка на кривой охлаждения пропорциональна теплоте, выделяющейся при кристаллизации эвтектики. Так как состав эвтектики постоянный, то длина горизонтальной площадки пропорциональна количеству кристаллизующейся эвтектики.

Если проводить охлаждение одного и того же количества расплава различных составов, то количество эвтектики будет различное, что и проявляется в разной длине горизонтального участка на кривых охлаждения.

Если проводить охлаждение системы, содержащей 10% кремния (кривая 5), то изменения скорости охлаждения на кривой не наблюдается, наблюдается лишь температурная остановка при 845 К. Состав, содержащий 10% Si и 90% Al, эвтектический. Длина горизонтальной площадки на кривой 5 охлаждения максимальная.

При охлаждении чистого Al наблюдается температурная остановка при 932 К, соответствующая температуре плавления Al (кривая 7).

Построенная диаграмма «состав-свойство» имеет две кривые НЭ и ОЭ и гомогенную прямую ЛМ. Три линии пересекаются в эвтектической точке. В этой точке расплав насыщен как Si, так и Al.

В области I выше кривых НЭ и ОЭ все системы гомогенные, одна жидкая фаза, термодинамических степеней свободы две.

В области II системы гетерогенные. В равновесии находятся кристаллы Al и расплав, состав которого определяется кривой НЭ.

В области III все системы гетерогенные. В равновесии находятся кристаллы кремния и расплав, состав которого определяется кривой ОЭ. Термодинамических степеней свободы у систем II и III – одна.

В области IV все системы находятся в твердом состоянии, системы гетерогенные, две твердые фазы Al и Si. Термодинамических степеней свободы – одна.

В точке Э в равновесии находятся кристаллы Al, кристаллы кремния и расплав, система гетерогенная, фазы три, число термодинамических степеней свободы – ноль.

Так как на кривых охлаждения длина горизонтальной площадки, соответствующей эвтектике, пропорциональна количеству эвтектики, то это можно использовать для определения концентрации компонентов в эвтектической точке. Для этого строится треугольник Таммана. Длины горизонтальных площадок *аб*, *вг*, *де*, *жз* и *ик* (рис. 4, а) откладывают вертикально вниз от изотермы эвтектики в точках, отвечающих составам систем (рис. 4, б). Пересечение линий, проведенных через точки *м*, *б*, *г*, *е*, *з* и точки *л*, *к*, *э*, дает состав эвтектики.

Процесс охлаждения системы, состав которой 60% Si, показан на диаграмме стрелками. Кристаллизация системы начинается при 1408 К. В твердую фазу переходит кремний, расплав при этом обогащается Al. При охлаждении системы до 1000 К некоторое количество Si выделяется в виде кристаллов.

Для определения количества жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии, применяется правило рычага. Масса кристаллов Si так относится к массе жидкой фазы, как длина отрезка пр относится к длине отрезка рс. Если масса системы равна $2 \cdot 10^{-5}$ кг, то

$$\frac{x}{2 \cdot 10^{-5} - x} = \frac{60 - 24}{100 - 60} = 0,9; \quad x = 0,95 \cdot 10^{-5} \text{ кг.}$$

Масса кристаллов Si равна $0,95 \cdot 10^{-5}$ кг, масса расплава $1,05 \cdot 10^{-5}$ кг, состав которого 24% Si. Кристаллизация заканчивается при $T_3 = 845$ К. Состав последней капли расплава соответствует эвтектическому, 10% Si.

Решение 5.3.3. Система Al – Si неизоморфная. Для неизоморфной системы запишем уравнение

$$x_{\Gamma}^{*} = \frac{\Delta H_{пл} \cdot \Delta T}{RT_{пл}^2 (1 - K_2)},$$

где $K_2 = x_{\Gamma}^{тв} / x_{\Gamma}^{*} = 0$.

Температура начала кристаллизации системы, содержащей 20% Al, равна 1593 К. Температура кристаллизации чистого кремния 1693 К, понижение температуры кристаллизации $\Delta T = 1693 - 1593 = 100$ К.

Определим молярную долю Al в системе

$$x_{Al} = \frac{20/27}{20/27 + 80/27} = 0,206.$$

Согласно уравнению

$$\Delta H_{пл} = \frac{x_t^{\text{ж}} \cdot R T_{пл}^2}{\Delta T} = \frac{0,206 \cdot 8,3143 \cdot 1693^2}{100} = 49,091 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Полученное значение приближенное, т.к. раствор не относится к предельно разбавленным.

Решение 5.3.4. Фазовое состояние в области I фазовой диаграммы гомогенное, одна жидкая фаза. Число термодинамических степеней свободы

$$f = k - \varphi + n = 2 - 1 + 1 = 2,$$

где $k = 2$ – число компонентов; $\varphi = 1$ – число фаз; n – число термодинамических параметров (T, P). P не влияет на фазовое равновесие, поэтому $n = 1$.

Можно менять как состав, так и температуру.

В областях II и III системы гетерогенные. В равновесии находятся две фазы: твердый раствор и расплав. Состав жидкого раствора определяется по верхней линии ликвидуса, состав твердого раствора определяется по нижней кривой солидуса. Число степеней свободы системы одно:

$$f = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Можно менять только состав в известных пределах.

В областях IV и V системы гомогенные, фаза одна, твердая, твердый раствор.

Области IV соответствует раствор компонента A в B.

Области V – раствор B в A, число степеней свободы $f = 2$.

В области VI система гетерогенная, две твердые фазы находятся в равновесии, $f = 1$. Равновесие в твердых фазах устанавливается медленно, кривые составов вычерчены пунктиром. В точке Э в равновесии находятся две твердые фазы, два твердых раствора и жидкий расплав. Система гетерогенная, фазы три, $f = 0$.

Проследим процесс охлаждения системы и изменение фазового состояния системы, содержащей 90% A, в процессе охлаждения. При охлаждении системы до T_1 фаза одна (жидкая) – расплав. При T_1 появляется первый кристалл твердого раствора, состав которого определяется точкой c . Из расплава в твердую фазу преимущественно уходит компонент A. Состав твердого раствора богаче компонентом A, чем расплав. Отсюда состав рас-

плава меняется по кривой ab . Вместе с изменением состава жидкого расплава меняются температура кристаллизации и состав твердого раствора.

Состав твердого раствора меняется по кривой cd . Кристаллизация закончится, когда состав твердого раствора будет соответствовать составу жидкого расплава исходного состава системы при температуре T_2 .

Состав последней капли жидкого расплава определяется составом в точке b . Далее происходит охлаждение твердого раствора. При температуре T_3 появляется вторая твердая фаза, состав которой определяется точкой e . При дальнейшем охлаждении системы происходит изменение составов твердых растворов, как это показано стрелками на диаграмме.

Кривые на диаграмме соответствуют равновесному состоянию в условиях чрезвычайно медленного охлаждения.

Решение 5.3.5. Диаграмму «состав-свойство» можно рассматривать как две независимые диаграммы бинарных систем $A - A_xB_y$ и $A_xB_y - B$.

В области I все системы гомогенные, фаза одна – жидкий расплав, $f = 2$.

В области II системы гетерогенные, в равновесии находятся две фазы: расплав и кристаллы компонента A , $f = 1$.

В областях III и IV системы гетерогенные, в равновесии находятся две фазы: жидкий расплав и кристаллы химического соединения A_xB_y , $f = 1$.

В области V системы гетерогенные, в равновесии находятся две фазы: жидкий расплав и кристаллы B , $f = 1$.

В области VI системы гетерогенные, в равновесии находятся две фазы: кристаллы A и кристаллы химического соединения A_xB_y , $f = 1$.

В области VII системы гетерогенные, в равновесии находятся две твердые фазы: кристаллы химического соединения A_xB_y и кристаллы B , $f = 1$.

В точках \mathcal{O}_1 и \mathcal{O}_2 системы гетерогенные, в равновесии находятся три фазы: две твердые и одна жидкая, $f = 0$.

Проанализируем процесс нагревания системы состава a_1 . При нагревании системы до T_1 изменение фазового состояния не наблюдается. Нагревание кристаллов A и A_xB_y отражено на диаграмме стрелками на ординатах A и A_xB_y . При температуре T_1 начинается плавление системы, которое сопровождается температурной остановкой, т.к. эвтектика плавится. Состав твердой и жидкой фаз не меняется, температура остается постоянной, пока не расплавится вся эвтектика. Далее происходит плавление кристаллов A_xB_y , изменяется состав жидкой фазы. Состав твердой фазы остается неизменным: A_xB_y . В связи с изменением состава жидкой фазы меняется температура плавления.

При температуре T_2 состав жидкой фазы становится равным a_1 , т.е. равным составу исходной системы. При этой температуре расплавится последний кристалл A_xB_y . Далее нагревается жидкий расплав без изменения фазового состояния системы.

По характеру максимума, отвечающего температуре $T_{пл}$ A_xB_y , можно судить об устойчивости A_xB_y при $T_{пл}$. Смещение равновесия $A_xB_y \leftrightarrow xA + yB$ вправо ведет к снижению $T_{пл}$, и максимум становится менее острым. И наоборот, максимум становится более острым, когда равновесие смещено влево.

Решение 5.3.6. Определим фазовые состояния систем в различных областях диаграммы.

В области I все системы гомогенные, одна жидкая фаза, расплав, $f = 2$.

В области II системы гетерогенные, в равновесии находятся кристаллы компонента A и расплав, $f = 1$.

В области III системы гетерогенные, в равновесии находятся расплав и кристаллы неустойчивого химического соединения A_xB_y , $f = 1$.

В области IV системы гетерогенные, в равновесии находятся кристаллы B и расплав, $f = 1$.

В области V системы гетерогенные, в равновесии находятся две твердые фазы: кристаллы компонента B и кристаллы химического соединения A_xB_y , $f = 1$. При температуре ниже T_1 химическое соединение становится устойчивым.

В области VI все системы гетерогенные, в равновесии находятся кристаллы A и A_xB_y , $f = 1$.

В точке Э сосуществуют в равновесии три фазы: две твердые ($A_{mв}$ и $A_xB_{y, тв}$) и расплав, $f = 0$.

В точке P в равновесии три фазы: $B_{mв}$, $A_xB_{y, тв}$ (которое при $T = T_1$ становится неустойчивым при $T_{пл} = T_1$).

Нагревание системы состава a_1 . До $T = T_1$ система находится в кристаллическом состоянии, в равновесии $A_{mв}$ и $A_xB_{y, тв}$. При $T = T_2$ происходит плавление эвтектики состава Э. Составы жидкой и твердой фаз остаются неизменными, пока не расплавится вся эвтектика. Отсюда температура на кривой охлаждения не меняется. Далее начинается плавление $A_xB_{y, тв}$, при этом состав твердой фазы остается неизменным.

При $T = T_1$ химическое соединение становится неустойчивым. Оно распадается на кристаллы $B_{mв}$ и расплав. При температуре T_1 система становится безвариантной, и на кривой нагревания наблюдается температурная остановка. После исчезновения последнего кристалла A_xB_y начинается плавление кристаллов компонента B. Состав расплава вновь начинает меняться, меняется и $T_{пл}$ системы. При $T = T_3$ состав расплава становится таким же, как и состав исходной системы a . При этой температуре исчезает последний кристалл компонента B, система становится гомогенной и при дальнейшем нагревании ее фазовое состояние не меняется.

Решение 5.3.7. Система гетерогенная, состоит из AB_3 кр + $B_{кр}$. Соотношение масс твердых фаз определяем по правилу рычага. Определим состав AB_3 в процентах:

$$v_{AB_3} = 3 \cdot 121,8 / (197 + 3 \cdot 121,8) 100 = 64,97\% B;$$

$$\frac{m_B}{m_{AB_3}} = \frac{nk}{mn} = \frac{100 - 80}{80 - 64,97} = 1,33.$$

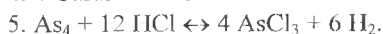
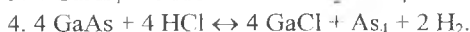
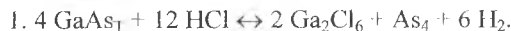
Так как общая масса системы 10^{-5} кг, преобразуем выражение $\frac{x}{10^{-5} - x} = 1,33$:

$$m_{mc} = x = 0,57 \cdot 10^{-5} \text{ кг};$$

$$m_{AB_3} = 0,43 \cdot 10^{-5} \text{ кг}.$$

Решение 5.4.1. В системе 4 сорта атомов (Ga, As, Cl, H), возможно существование 10 компонентов: 1 – Ga_2Cl_6 , 2 – $GaCl_3$, 3 – $GaCl_2$, 4 – $GaCl$, 5 – $AsCl_3$, 6 – As_2 , 7 – As_4 , 8 – HCl , 9 – H_2 , 10 – $GaAs$. Следовательно, число независимых реакций равно

$$z = u - e = 10 - 4 = 6.$$



Уравнения закона действующих масс:

$$1. K_{p1} = P_1^2 \cdot P_7 \cdot P_9^6 \cdot P_8^{-12}.$$

$$2. K_{p2} = P_2^4 \cdot P_7 \cdot P_9^6 \cdot P_8^{-12}.$$

$$3. K_{p3} = P_3^4 \cdot P_7 \cdot P_9^4 \cdot P_8^{-4}.$$

$$4. K_{p4} = P_4^4 \cdot P_7 \cdot P_9^2 \cdot P_8^{-4}.$$

$$5. K_{p5} = P_5^4 \cdot P_7^{-1} \cdot P_9^6 \cdot P_8^{-12}.$$

$$6. K_{p6} = P_6^2 \cdot P_7^{-1}.$$

Уравнение материального баланса неконденсирующихся атомов, $S^n = e^n - 1$:

$$\begin{aligned} \zeta_{-1} &= \frac{\tilde{P}_{Cl\infty}}{\tilde{P}_{H\infty}} = \frac{3P_{AsCl_3\infty}}{2P_{H_2\infty}} = \frac{3J_{AsCl_3}}{2J_{H_2}} = \frac{\tilde{P}_{Cl}^0}{\tilde{P}_H^0} = \frac{\sum v_{Clj} \cdot P_j^0}{\sum v_{Hj} \cdot P_j^0} = \\ &= \frac{6P_1^0 + 3P_2^0 + 2P_3^0 + P_4^0 + 3P_5^0 + P_8^0}{P_6^0 + 2P_9^0}, \end{aligned}$$

где J – расход реагента.

Уравнение постоянства давления в системе:

$$\sum_{j=1}^9 P_j^0 = P_1^0 + P_2^0 + P_3^0 + P_4^0 + P_5^0 + P_6^0 + P_7^0 + P_8^0 + P_9^0 = 1 \text{ ат.}$$

Уравнение материального баланса конденсирующихся атомов (Ga, As),

$$S^k = e^k - u^k = 2 - 1 = 1. \text{ С учетом } \zeta_2 = \frac{m}{n} = 1$$

$$\zeta_2 = 1 = \frac{-\sum v_{Ga j} \cdot P_j^0}{\frac{1}{3} \sum v_{Cl j} \cdot P_j^0 - \sum v_{As j} \cdot P_j^0} = \frac{-3(2P_1^0 + P_2^0 + P_3^0 + P_4^0)}{6P_1^0 + 3P_2^0 + 2P_3^0 + P_4^0 + P_8^0 - 6P_6^0 - 12P_7^0}$$

Совместное решение уравнений позволяет определить P_j^0 (рис. 16).

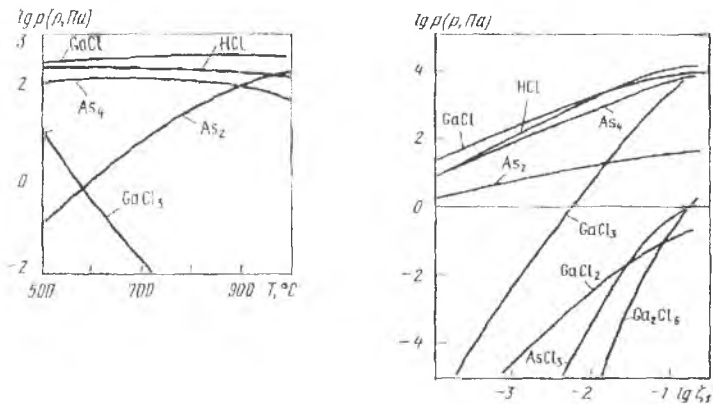


Рис. 16. Равновесное давление паров: а -- в зависимости от температуры; б -- в зависимости от соотношения Cl/H

С увеличением ζ_1 (J_{AsCl_3}) возрастает давление хлорсодержащих соединений.

Соотношение температур в зонах реактора влияет на фактор эффективности использования $AsCl_3$.

$$Y = \frac{\sum v_{Ga j} \cdot P_j^0}{\frac{1}{3} \sum v_{Cl j} \cdot P_j^0} = \frac{3 \sum v_{Ga j} \cdot P_j^0}{\sum v_{Cl j} \cdot P_j^0} = \frac{6P_1^0 + 3P_2^0 + 3P_3^0 + 3P_4^0}{6P_1^0 + 3P_2^0 + 2P_3^0 + P_4^0 + 3P_5^0 + P_8^0}$$

Для осуществления химического транспорта необходимо рассмотреть зависимость $\lg Y$ от температуры (рис. 17).

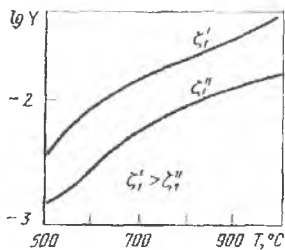


Рис. 17. Расчет эффективности переноса

Из зависимости $\lg Y$ от температуры видно, что температура источника должна быть выше температуры подложки:

$$Y_{II} - Y_{I} = \Delta Y > 0.$$

Скорость переноса рассчитывается из условия

$$J_{GaAs} = \Delta Y J_{AsCl}$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. 376 с.
2. Бенедек П., Ласло А. Научные основы химической технологии. М.: Химия, 1970. 376 с.
3. Волькенштейн Ф. Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973. 399 с.
4. Зи С. Технология СБИС. М.: Мир, 1986. Т. 1. 404с.; Т. 2. 454 с.
5. Карпухин В. В., Соколов И. А., Кузнецов Г. Д. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов. М.: Metallургия, 1982. 352 с.
6. Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В. Сборник примеров и задач по физической химии. М.: Высшая школа, 1983. 456 с.
7. Ковуненко П. В. Физическая химия твердого тела. М.: Высшая школа, 1993. 352 с.
8. Майсела Л., Гленг Р. Технология тонких пленок. М.: Сов. рад., 1977. Т. 1. 662 с.
9. Черняев В.Н. Физико-химические процессы в технологии РЭА. М.: Высшая школа, 1987. 376 с.
10. Черняев В. Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров. М.: Радио и связь, 1987. 464 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Фазовое равновесие однокомпонентных систем	3
2. Гетерогенное равновесие в бинарных системах, содержащих жидкую или паровую фазы	6
3. Гетерогенное равновесие в бинарных системах, содержащих жидкую и твердую фазы	10
4. Физико-химические закономерности процессов осаждения пленок в эпитаксиальном реакторе	16
5. Решения задач, ответы на вопросы.....	30
Библиографический список	39