

Температурные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы над расплавами системы Al-N

Н. И. Ильиных, И. А. Малкова

В настоящей работе с использованием методики термодинамического моделирования и программного комплекса TERRA проведено исследование температурных зависимостей парциальных давлений компонентов газовой фазы, образующейся над расплавами системы Al-N. Построены температурные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы. Показано, что с ростом температуры парциальные давления всех компонентов газовой фазы над расплавами Al-N увеличиваются и могут быть описаны линейными зависимостями.

Ключевые слова: полупроводниковые материалы, алюминий, азот, термодинамическое моделирование, расплав, свойства.

Введение

В настоящее время большой научный и практический интерес представляют бинарные соединения типа $A^{III}B^V$, являющиеся перспективными материалами полупроводниковой электроники [1–4].

Многообразие свойств полупроводников типа $A^{III}B^V$ обуславливает их широкое применение в приборах и устройствах различного технического назначения. Особый интерес к этой группе материалов был вызван, прежде всего, потребностями оптоэлектроники в быстродействующих источниках и приемниках излучения (инжекционные лазеры и светоизлучающие диоды, различные виды фотоприемников, фотоэлектронные умножители и т. д.).

Следует отметить, что в настоящее время в вопросе эффективности конкретного образца электронной техники все теснее смыкаются роли соответствующего материала и прибора на его основе. Поэтому в современной электронной технике правильнее говорить не об отдельных материалах, а о формировании сложных структур, составляющих материаловедческую (или т. н. элементную) базу

полупроводниковой электроники и, особенно, микроэлектроники.

Разработку и исследование процессов получения полупроводниковых полифункциональных структур сложного состава и строения трудно представить без предварительного термодинамического рассмотрения. Эффективность использования термодинамики при решении указанных проблем многократно усиливается на основе широкого применения компьютерной техники. Термодинамические исследования позволяют определить необходимые технологические режимы производства материалов, дают возможность предсказать ряд свойств получаемых в реальных условиях соединений, т. е. являются основой технологии управляемого синтеза полупроводниковых и других материалов электронной техники.

Наряду с изучением характеристик материалов для микроэлектроники, актуальной является также задача исследования поведения этих материалов в экстремальных условиях, в частности, в агрессивных средах, при высоких или, наоборот, криогенных температурах, повышенных давлениях и т. д.

Следует отметить, что в последние годы большой интерес исследователей и производителей полупроводниковых приборов вызывают нитриды галлия, индия и алюминия, а также твердые растворы на их основе. Исследованию физических и химических свойств этих материалов в твердом состоянии посвящен ряд работ, в частности, [5–8]. Однако данные о расплавах данных систем и газовой фазе над расплавами не столь многочисленны. Поэтому исследование физико-химических свойств полупроводниковых соединений при достаточно высоких температурах является актуальной проблемой.

Ильиных Нина Иосифовна, зав. кафедрой, к.ф.-м.н.
Малкова Ирина Андреевна, аспирант.
Уральский технический институт связи и информатики,
филиал Сибирского государственного университета
телекоммуникаций и информатики.
Россия, 620109, Екатеринбург, ул. Репина, 15.
Тел.: (343) 359-91-02, +7(912) 673-87-34.
E-mail: ninail@bk.ru

Статья поступила в редакцию 15 февраля 2018 г.

© Ильиных Н. И., Малкова И. А., 2018

Целью настоящей работы является исследование поведения компонентов газовой фазы, образующейся над расплавами Al-N в широком интервале температур. Заметим, что аналогичные исследования были проведены нами ранее для систем Ga-Sb, In-Sb и Al-Sb [9, 10].

Методика исследований

Исследование выполнено с использованием методов термодинамического моделирования (ТМ), модели идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ) [11, 12], а также программного комплекса TERRA [13]. В рамках модели ИРПВ состав ассоциатов тождественен составу реально существующих соединений в соответствии с диаграммами состояния исследуемых систем. Содержание ассоциатов в растворе определяется равновесным состоянием всей гетерофазной системы при заданных параметрах (например, P и T) и исходном составе [12–14].

Моделирование проводилось в исходной среде аргона при общем давлении $P = 10^5$ Па в интервале температур и концентраций, соответствующих областям жидкого состояния согласно диаграммам состояния исследуемой системы [15–19]: $T = 2500\text{--}2800$ К, $0 \leq x_{\text{Al}} \leq 1$.

При моделировании учитывались термодинамические функции следующих элементов и соединений: газообразных Al, Al₂, N, N₂, N₃, Ar⁺, Al⁺ и конденсированных Al, N и AlN. Информация о термодинамических свойствах индивидуальных веществ взята из баз данных TERRA, HSC Chemistry и литературных источников [20–23].

Согласно модели ИРПВ, состав ассоциатов, входящих в раствор, тождествен составу реально существующих соединений в соответствии с диаграммами состояния. Поэтому в число компонентов растворов Al-N, наряду с атомами Al и N, были включены соответствующие ассоциаты AlN.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы, образующейся над расплавами Al-N при трех температурах, а именно: 2500, 2600 и 2800 К.

Как видно из рис. 1, при температурах 2500 и 2600 К в интервале концентраций $0,05 \leq x_{\text{Al}} \leq 0,5$ парциальные давления всех компонентов газовой фазы практически не изменяются, в интервале концентраций $0,5 \leq x_{\text{Al}} \leq 0,95$ парциальные давления N, N₂, N₃ уменьшаются, а давления Al, Al₂, Al⁺ и электронного газа e⁻ увеличиваются.

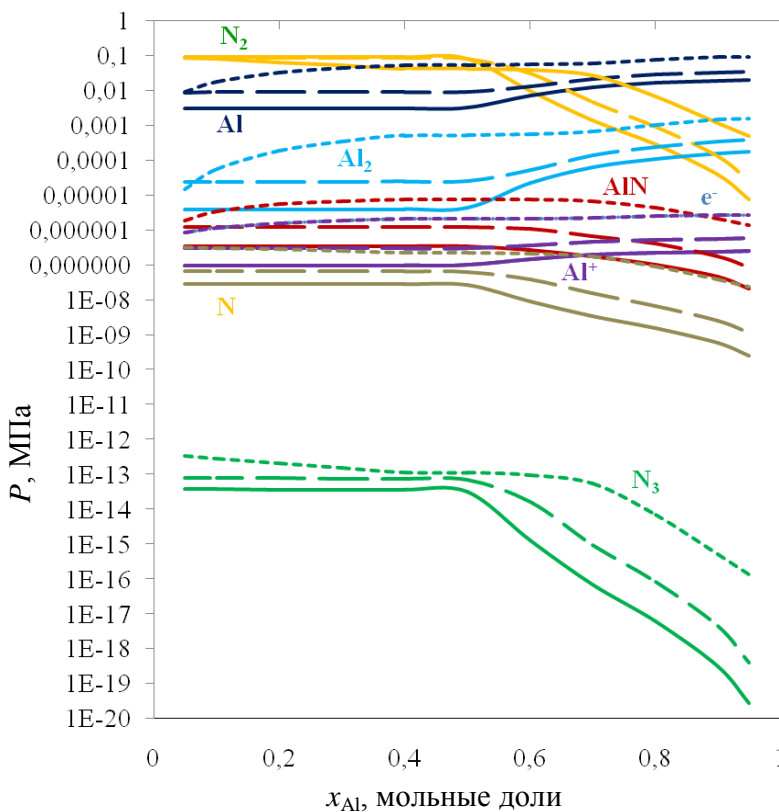


Рис. 1. Концентрационные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы над расплавами системы Al-N. Для всех графиков приняты следующие обозначения линий: — $T = 2500$ К; — — $T = 2600$ К; --- $T = 2800$ К.

При $T = 2800$ К парциальные давления N , N_2 , N_3 уменьшаются, а парциальные давления Al , Al_2 , Al^+ и электронного газа e^- увеличиваются во всем интервале концентраций. Парциальное давление AlN незначительно увеличивается с ростом содержания Al в расплаве от 0,05 до 0,5 (мол. долей), при повышении содержания Al от 0,5 до 0,95 наблюдается снижение парциального давления AlN .

На рис. 2 представлены температурные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы, образующейся над расплавами системы $Al-N$ для состава $x_{Al} = 0,5$.

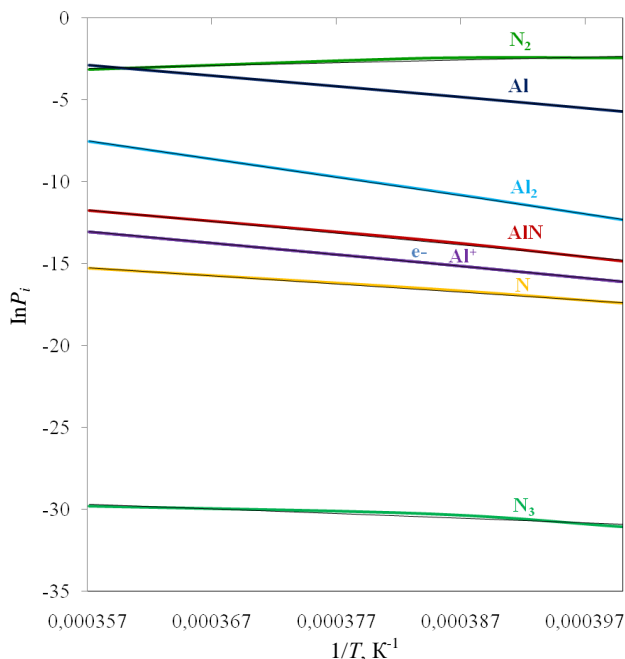


Рис. 2. Температурные зависимости $\ln P_i$. Здесь P_i – парциальное давление в единицах МПа i -компоненты газовой фазы над расплавами системы $Al-N$.

Как видно из рис. 1 и 2, с ростом температуры парциальные давления всех компонентов над расплавами $Al-N$ увеличиваются, а зависимости $\ln P = f(1/T)$ (где T – температура, К) в исследованном диапазоне температур являются практически линейными.

Уравнения, которые описывают приведенные зависимости, представлены ниже:

$$\begin{aligned} \ln(P_{Al}) &= 20,52 - 65562/T \\ \ln(P_{N_2}) &= -9,098 + 16823/T \\ \ln(P_{Al_2}) &= 32,32 - 11158/T \\ \ln(P_{AlN}) &= 13,58 - 70937/T \\ \ln(P_{Al^+}) &= 12,21 - 70774/T \\ \ln(P_{e^-}) &= 12,21 - 70774/T \\ \ln(P_N) &= 2,427 - 49524/T \\ \ln(P_{N_3}) &= -19,55 - 28477/T \end{aligned}$$

Заключение

В представленной работе с использованием методики термодинамического моделирования и

программного комплекса TERRA проведено исследование температурных зависимостей парциальных давлений компонентов газовой фазы, образующейся над расплавами системы $Al-N$.

По результатам работы можно сделать следующие основные выводы, а именно, установлено, что температурные зависимости парциальных давлений для всех компонентов газовой фазы, образующейся над расплавами системы $Al-N$ в исследованном диапазоне температур, описываются уравнениями типа $\ln P = A + B/T$, где A и B – постоянные коэффициенты, причем P – давление в МПа, T – температура, К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давыдов С. Ю. // Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 36. № 1. С. 45.
2. Дьячков Л. Г., Жилияков Л. А., Константиновский А. В. // Журнал технической физики. 2000. Т. 70. № 7. С. 115.
3. Иванцов В. А., Суховеев В. А., Николаев В. И., Никитина И. П., Дмитриев В. А. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 5. С. 858.
4. Самсонов Г. В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1969.
5. Medraj M., Baikb Y., Thompson W. T., Drewd R. A. L. // Journal of Materials Processing Technology. 2005. Vol. 161. P. 415.
6. Vashishta Priya, Kalia Rajiv K., Nakano Aiichiro, Rino Jose Pedro // Journal of Applied Physics. 2011. Vol. 109. No. 3. P. 033514-1.
7. Заенчковский П. В., Макаров О. Ю. // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2009. Т. 5. № 7. С. 47.
8. Jacob K.T., Rajitha G., Rannesh L., Fukuyama H., Waseda Y. // Acta Materialia. 2011. Vol. 60. P. 59.
9. Малкова И. А., Ильиных Н. И. / Труды Северо-Кавказского филиала Московского технического университета связи и информатики (Ростов-на-Дону? 2016). С. 160–163.
10. Малкова И. А., Волгарев Е. А., Ильиных Н. И. / Информационные технологии и когнитивная электросвязь: Материалы Межвузовского научного семинара (Екатеринбург. 2016). С. 10–12.
11. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994.
12. Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – М.: Наука, 1983.
13. Трусов Б. Г. // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Приборостроение. Спец. выпуск «Программная инженерия. 2012. С. 240.
14. Ильиных Н. И., Куликова Т. В., Моисеев Г. К. Состав и равновесные характеристики металлических расплавов бинарных систем на основе железа, никеля и алюминия. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
15. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1. / Под общ. Редакцией Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. С. 176.
16. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 2. / Под общ. Редакцией Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. С. 619.
17. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 3. Кн. I / Под общ. Редакцией Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. С. 21.
18. Massalski T. B. Binary Alloy Phase Diagrams. American Society for Metals. Metals Park. Ohio. 1986. 1987. Vol. 1. No. 2. P. 2224.

19. Леонович Б. И., Трофимов Е. А., Жеребцов Д. А. // Вестник ЮУрГУ. Серия "Химия". 2013. Т. 5. № 4. С. 49.
 20. Vassiliev V. P., Gachon J.-C. // Inorg. Mater. 2006. Vol. 42. P. 1293.
 21. Yokokawa H. // J. Nat. Chem. Laboratory for Industry Japan. 1988. Vol. 83. P. 27.

22. Barin I., Knacke O., Kubashewski O. Thermochemical properties of inorganic substances: Supplement. – Berlin – Heidelberg – New-York: Springer-Verlag, 1977.
 23. Васильев В. П., Ильиных Н. И., Тальдрик А. Ф. // Расплавы. 2015. № 3. С. 61.

PACS: 51.30.+i, 64.70.Fx

Temperature dependences of the partial pressures of the gas phase components above the melts of the Al-N system

N. I. Ilinykh and I. A. Malkova

Urals Technical Institute of Communications and Informatics,
 Branch of Siberian State University of Telecommunications and Informatics
 15 Repin str., Yekaterinburg, 620109, Russia
 E-mail: ninail@bk.ru

Received February 15, 2018

At the presented paper, the investigation of temperature dependences of the partial pressures of the gas phase components of Al-N system was carried out using the thermodynamic modeling method and TERRA software. The temperature dependence of logarithm of the partial pressure of the gas phase components were constructed. It was shown that with temperature increase the partial pressures of all components increases and can be described by linear dependencies.

Keywords: semiconductor materials, aluminum, nitrogen, thermodynamic modeling, melt, gas.

REFERENCES

1. S. U. Davydov, Semiconductors **36** (1), 45 (2002).
2. L. G. D'yachkov, L. A. Zhilyakov, and A. V. Konstantinovskiy, Tech Phys. **70** (7), 115 (2000).
3. V. A. Ivancov, V. A. Suhoveev, V. I. Nikolaev, I. P. Nikitina, and V. A. Dmitriev, Phys. Solid State **39** (5), 858 (1997).
4. G. V. Samsonov, Nitrides (Naukova Dumka, Kiev, 1969) [in Russian]
5. M. Medraj, Y. Baikb, W. T. Thompson, R. A. L. Drewd, Journal of Materials Processing Technology. **161**, 415 (2005).
6. Priya Vashishta, Rajiv K. Kalia, Aiichiro Nakano, Jose Pedro Rino, Journal of Applied Physics **109** (3). 033514-1 (2011).
7. P. V. Zaenchkovskij, O. Ju. Makarov, Vestnik Voronezhskogo Gosudarstvennogo Tehnicheskogo Universiteta **5** (7), 47 (2009).
8. K. T. Jacob, G. Rajitha, L. Rannesh, H. Fukuyama, Y. Waseda, Acta Materialia. **60**, 59 (2011).
9. I. A. Malkova and N. I. Ilinykh, in *Proc. of the North-Caucasian Branch of the Moscow Technical University of Communications and Informatics* (Rostov-na-Donu, 2016). pp. 160–163.
10. I. A. Malkova, E. A. Volgarev, and N. I. Ilinykh, in *Materials of the Interuniversity Scientific Seminar* (Ekaterinburg, 2016). pp. 10–12.
11. N. A. Vatolin, G. K. Moiseev, and B. G. Trusov, *Thermodynamic modeling in High-Temperature Systems* (Metallurgiya, Moscow, 1994) [in Russian].
12. G. B. Sinjarev, N. A. Vatolin, B. G. Trusov, G. K. Moiseev, *Computer application for thermodynamic calculations of metallurgical processes*. (Nauka, Moscow, 1983) [in Russian].
13. B. G. Trusov, Vestnik MGTU im. N. Je. Bauman. Ser. Priborostroenie. Spec. vypusk "Programmnyaya inzheneria". 240-249. (2012).
14. N. I. Ilinykh, T. V. Kulikova, and G. K. Moiseev, *Composition and equilibrium characteristics of metallic melts of binary systems based on iron, nickel and aluminum* (UrO RAN, Yekaterinburg, 2006) [in Russian].
15. N. P. Ljakishev, *State diagrams of double metal system: Directory: In 3 vol.: Vol. 1.* / Ed. by N.P. Ljakishev (Mashinostroenie, 1996) [in Russian].
16. N. P. Ljakishev, *State diagrams of double metal system: Directory: In 3 vol.: Vol. 2.* / Ed. by N.P. Ljakishev (Mashinostroenie, 1997) [in Russian].
17. N. P. Ljakishev, *State diagrams of double metal system: Directory: In 3 vol.: Vol. 3. No.1.* / Ed. by N.P. Ljakishev (Mashinostroenie, 2001) [in Russian].
18. T. B. Massalski. American Society for Metals **1** (2), 2224 (1986, 1987).
19. B. I. Leonovich, E. A. Trofimov, D. A. Zherebcov, Vestnik YUUrGU. Seriya "Himiya". **5** (4), 49 (2013).
20. V. P. Vassiliev and J.-C. Gachon, Inorg. Mater. **42**, 1293 (2006).
21. H. Yokokawa, J. Nat. Chem. Laboratory for Industry Japan. **83**, 27 (1988).
22. I. Barin, O. Knacke, and O. Kubashewski, *Thermochemical properties of inorganic substances: Supplement*. (Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New-York, 1977).
23. V. P. Vassiliev, N. I. Ilinykh, and A. F. Taldrik. Rasplavy **3**, 61 (2015).