

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ГАЛЛИЙ – АЗОТ

Б.И. Леонович, Е.А. Трофимов, Д.А. Жеребцов

Рассчитаны параметры фазовых равновесий и построена диаграмма состояний системы галлий – азот. Определены температура и давление мотектического превращения и влияние общего давления на термическую стабильность фаз в исследованной системе.

Ключевые слова: диаграмма состояния, термодинамика, нитрид галлия.

Введение

Нитрид галлия благодаря комплексу его физико-химических свойств широко используется в производстве светодиодов, сверхвысокочастотных транзисторов и полупроводниковых лазеров. Выращивание достаточно больших и чистых кристаллов GaN – чрезвычайно актуальная и вместе с тем сложная задача, в процессе решения которой получили развитие различные подходы [1].

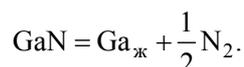
Вне зависимости от того, какие технологические приёмы используются для выращивания кристаллов нитрида галлия, в процессе совершенствования таких технологий большую помощь может оказать термодинамический анализ систем, включающих галлий и азот. Таким образом, в основе термодинамических моделей процесса синтеза нитрида галлия будут лежать равновесия, реализующиеся в двойной системе Ga–N.

В связи с изложенным целью настоящей работы стал термодинамический анализ этой системы.

Методика расчёта

Известно, что легкоплавкий галлий ($T_{пл} = 302,9$ К) при взаимодействии с азотом образует стехиометрический нитрид галлия (GaN). Температура конгруэнтного плавления нитрида галлия составляет 2791 К при давлении азота $\approx 5 \cdot 10^4$ Па [2].

При фиксированном общем давлении GaN диссоциирует по уравнению



Температурная зависимость равновесного давления азота приведенного трехфазного равновесия задается формулой [3]

$$\lg P_{\text{N}_2} (\text{бар}) = 13,569 - 1,516 \cdot 10^4 / T. \quad (1)$$

Экспериментально подтвержденные расчеты [2–4] показывают, что до температуры 1300 К и давления 100 бар в равновесии с практически жидким галлием находится чистый азот, поведение которого можно считать идеальным [4]. При более высоких давлениях отклонение от идеальности учитывали расчетом фугитивности по формуле [4]

$$RT \ln(f_{\text{N}_2}) = RT \ln(P / P_0) + 2,6954947 \cdot 10^{-5} (P - P_0) - 1,02167 \cdot 10^{-15} (P - P_0)^2, \quad (2)$$

где P – фактическое давление и $P_0 = 101325$ Па.

При термодинамическом моделировании фазовых равновесий в исследуемой системе свойства чистых элементов заимствованы из работы [5]. Температурную зависимость энергии Гиббса образования стехиометрического нитрида галлия рассчитывали по уравнению [2]

$$G_{\text{GaN}} - H_{298}^0 = -134869 + 270,578 \cdot T - 44,377 \cdot T \cdot \ln T - 6,301 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 5,864 \cdot 10^5 \frac{1}{T}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}. \quad (3)$$

Краткие сообщения

Молярную энергию Гиббса образования жидкого расплава галлий – азот в зависимости от температуры и состава выражали уравнением:

$$G_m = x_{\text{Ga}} G_{\text{Ga}}^{\text{ож}} + x_{\text{N}} G_{\text{N}}^{\text{ож}} + RT(x_{\text{Ga}} \ln x_{\text{Ga}} + x_{\text{N}} \ln x_{\text{N}}) + x_{\text{Ga}} x_{\text{N}} L_{\text{Ga,N}}^0 + x_{\text{Ga}} x_{\text{N}} (x_{\text{Ga}} - x_{\text{N}}) L_{\text{Ga,N}}^1, \quad (4)$$

где x_i – мольные доли компонентов расплава, $L_{\text{Ga,N}}^i$ – температурно-зависимые коэффициенты полинома Редлиха–Кистера, значения которых выражаются формулами [2]

$$L_{\text{Ga,N}}^0 = -35811,5 + 21,74 \cdot T \quad \text{и} \quad L_{\text{Ga,N}}^1 = 55558,6 - 7,68 \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Молярную энергию Гиббса газовой фазы в исследованном интервале температур и давлений моделировали соотношением

$$G^{\text{газ}} = G_{\text{N}}^0 + RT \cdot \ln f_{\text{N}}. \quad (5)$$

Процедура расчета описана, например, в работе [6].

Результаты и их обсуждение

Результаты расчета фазовых равновесий представлены графически на рис. 1 в виде T – x проекции диаграммы состояния системы Ga–N. Как следует из результатов расчета, максимальная растворимость азота в жидком галлии составляет 0,073 мол. %. Критическая температура расщепления жидких сплавов составляет 4278 К при содержании азота 32 мол. %.

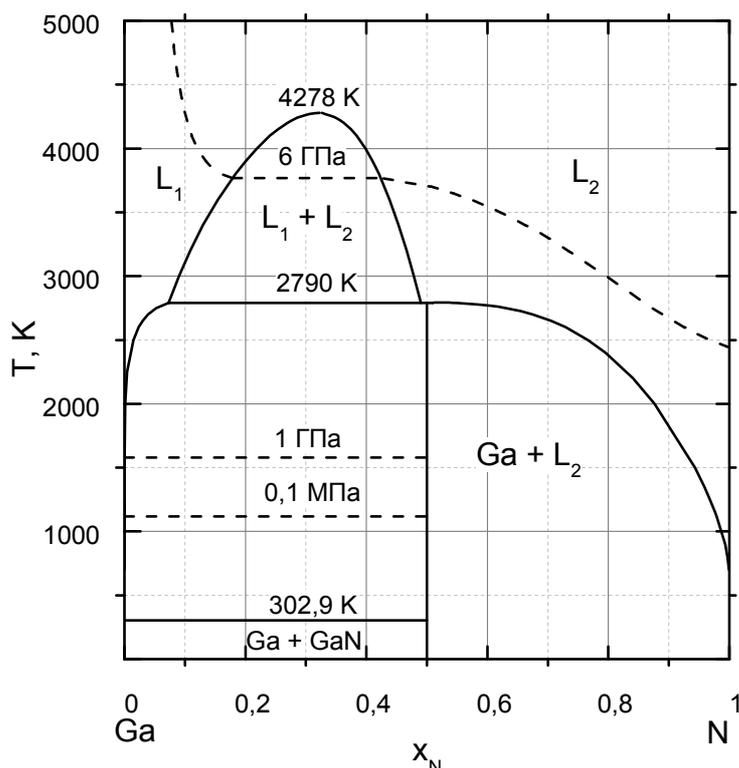


Рис. 1. Проекция диаграммы состояния системы Ga–N в координатах температура – состав (штриховыми линиями показаны изобары азота)

Рис. 2 иллюстрирует термическую устойчивость фаз в системе галлий – азот при заданном давлении газовой фазы. При давлении 10^5 Па трехфазное равновесие ж + GaN + газ реализуется при температуре 1117 К (рис. 2, а). При этом на стороне жидкого расплава давление паров галлия на несколько порядков ниже давления азота.

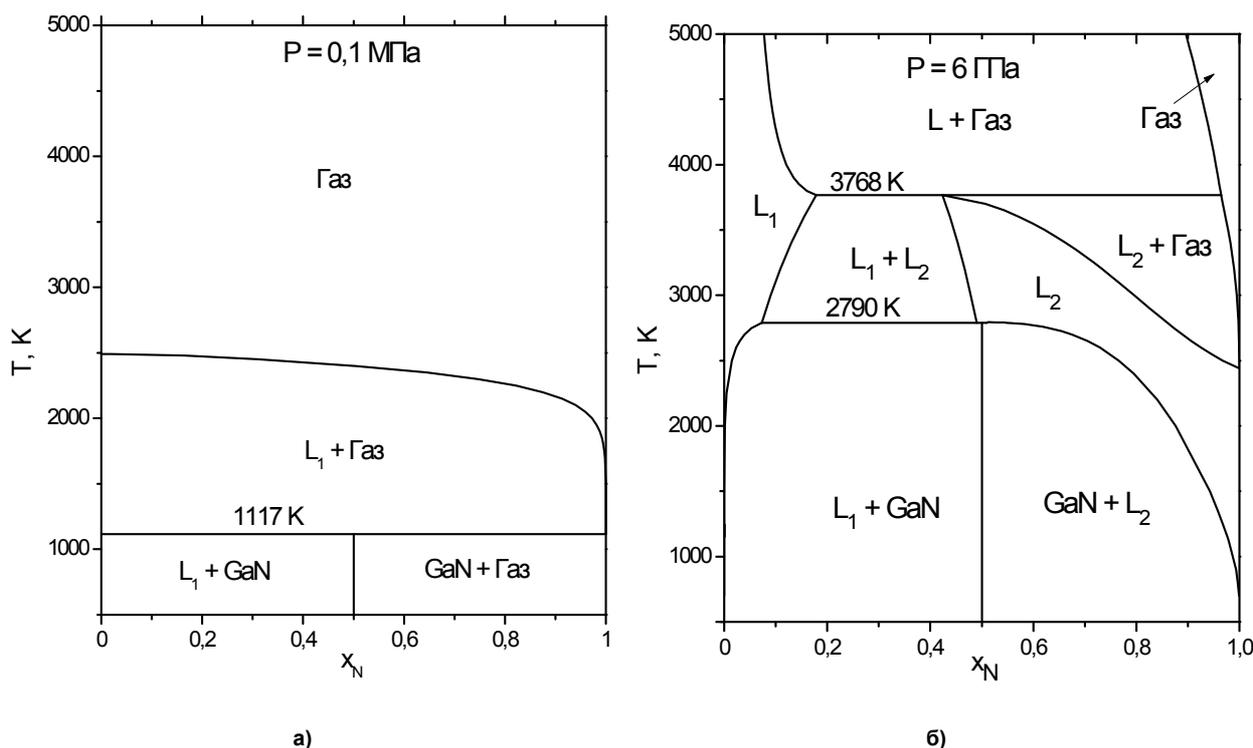


Рис. 2. Изобарные сечения фазовой диаграммы системы Ga – N при общем давлении 0,1 МПа (а) и 6 ГПа (б)

При повышении давления до $6 \cdot 10^9$ Па в системе реализуются условия равновесного сосуществования двух жидкостей с различным содержанием азота. При температуре 3767,6 К равновесное содержание азота в расплавах и газовой фазе составляет 17,8; 42,4 и 96,5 мол. % соответственно.

Заключение

Опираясь на представленные в литературе данные, проведен термодинамический анализ системы галлий – азот. По результатам расчетов построена диаграмма состояния. Продемонстрировано влияние давления на характер фазовых равновесий в данной системе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 13-08-00545.

Литература

1. Technology of gallium nitride crystal growth: Springer series in materials science (V. 133) / ed. D. Ehrentraut, E. Meissner, M. Bockowski. – Berlin: Springer, 2010. – 348 p.
2. Davydov, A. Thermodynamic Analysis of the Ga–N System / A. Davydov, T.J. Anderson // III–V Nitride Materials and Processes III. – Boston (MA): ECS, 1998. – P. 38–49.
3. Thermodynamic Assessment of the Gallium–Nitrogen System / A.V. Davydov, W.J. Boettinger, U.R. Kattner, T.J. Anderson // Physica status solidi A. – 2001. – V. 188, Issue 1. – P. 407–410.
4. Thermodynamics and Phase Stability in the Ga–N System / J. Unland, B. Onderka, A. Davydov, R. Schmid-Fetzer // J. Crystal Growth. – 2003. – V. 256. – P. 33–51.
5. Dinsdale, A.T. SGTE data for pure elements / A.T. Dinsdale // Calphad. – 1991. – V. 15, № 4. – P. 317–425.
6. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Изд. дом МИСиС, 2009. – 520 с.

Леонович Борис Иванович – кандидат технических наук, доцент. E-mail: borivan@bk.ru

Трофимов Евгений Алексеевич – кандидат химических наук, доцент кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: tea7510@gmail.com

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – кандидат химических наук, инженер кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2013, vol. 5, no. 4, pp. 4–8

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE GALLIUM – NITROGEN SYSTEM

B.I. Leonovich, Zlatoust, Russian Federation, borivan@bk.ru

E.A. Trofimov, Zlatoust branch of the South Ural State University, Russian Federation, tea7510@gmail.com

D.A. Zherebtsov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, zherebtsov_da@yahoo.com

The parameters of the phase equilibria of the gallium – nitrogen system were calculated and the phase diagram of this system was plotted. The temperature and pressure of the monotectic transformation were determined. The effect of total pressure on the thermal stability of phases in this system was shown.

Keywords: phase diagram, thermodynamics, nitride gallium.

References

1. Ehrentraut D., Meissner E., Bockowski M. (Eds.). Technology of Gallium Nitride Crystal Growth: springer series in materials science (V. 133). Berlin, Springer, 2010. 348 p.
2. Davydov A., Anderson T.J. Thermodynamic Analysis of the Ga-N System. *III–V Nitride Materials and Processes III*. Boston (MA), ECS, 1998. pp. 38–49.
3. Davydov A.V., Boettinger W.J., Kattner U.R., Anderson T.J. Thermodynamic Assessment of the Gallium–Nitrogen System. *Physica status solidi A*, 2001, vol. 188, issue 1, pp. 407–410.
4. Unland J., Onderka B., Davydov A., Schmid-Fetzer R. Thermodynamics and Phase Stability in the Ga–N System. *J. Crystal Growth*, 2003, vol. 256, pp. 33–51.
5. Dinsdale A.T. SGTE Data for Pure Elements. *Calphad*, 1991, vol. 15, no. 4, pp. 317–425.
6. Mikhaylov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem* [Thermodynamics of metallurgical processes and systems]. Moscow, 2009, 520 p.

Поступила в редакцию 10 сентября 2013 г.