

УДК 538.9
ББК 32.85
Б 26

Барыбин А. А. **Электроника и микроэлектроника. Физико-технологические основы.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. — 424 с. — ISBN 5-9221-0679-1.

В книге изложены основные физические явления и закономерности, лежащие в основе технологических методов и процессов, используемых в производстве современных электронных приборов и интегральных микросхем. Изложение материала построено так, чтобы дать читателю возможность самостоятельно сформировать общие физико-технологические представления путем изучения основных физических, химических и электрохимических закономерностей, как правило, без обращения к другой литературе. Для углубленного изучения отдельных вопросов в конце книги приведен список рекомендуемой литературы.

Книга предназначена главным образом для студентов как учебное пособие по физико-технологическим основам электроники и микроэлектроники, но может оказаться полезной и специалистам в этой области.

Рекомендовано учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации по образованию в области радиотехники, электроники, биомедицинской техники и автоматизации в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям 550700 и 654100 «Электроника и микроэлектроника» подготовки бакалавров, магистров и дипломированных специалистов.

© ФИЗМАТЛИТ, 2006

ISBN 5-9221-0679-1

© А. А. Барыбин, 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Введение.	14
Глава 1. Термодинамические основы технологических процессов	21
1.1. Статистическое определение энтропии.	22
1.2. Свойства энтропии. Статистический смысл температуры . . .	24
1.3. Закон сохранения энергии в открытых системах	27
1.4. Типы термодинамических процессов	30
1.5. Тепловой эффект изохорных и изобарных процессов	32
1.6. Тепловой эффект и энтропия необратимых процессов.	36
1.7. Условия самопроизвольности изотермических процессов в открытых системах	38
1.8. Основные термодинамические функции и соотношения меж- ду ними	41
1.9. Химический потенциал и парциальные мольные величины. .	43
1.10. Термодинамические функции идеального газа	47
1.11. Понятие о стандартном состоянии веществ и таблицах стан- дартных термодинамических величин	51
1.12. Модели и термодинамические свойства растворов	54
1.13. Термодинамика образования твердых и жидких растворов . .	62
1.14. Условия фазового и химического равновесия. Правило фаз Гиббса	69
1.15. Условия фазового и электрохимического равновесия в систе- мах с заряженными частицами	74
Глава 2. Управление фазовыми превращениями веществ . .	80
2.1. Фазовые превращения в однокомпонентных системах.	81
2.2. Давление насыщенного пара чистого вещества.	85
2.3. Давление насыщенных паров над растворами и смесями ве- ществ в конденсированном состоянии	89
2.4. Молекулярная и атомарная растворимость газов в конденса- рованных средах.	96
2.5. Равновесие жидкой и твердой фаз в однокомпонентных и бинарных системах	101

2.6. Диаграмма плавкости бинарных систем без твердых растворов	108
2.7. Диаграммы плавкости бинарных систем с неограниченным твердым раствором	111
2.8. Диаграммы плавкости бинарных систем с ограниченными твердыми растворами	115
2.9. Диаграммы плавкости бинарных систем с химическими соединениями в твердой фазе	120
Глава 3. Управление химическими превращениями веществ	129
3.1. Закон действия масс и константы химического равновесия. .	129
3.2. Направление протекания химической реакции. Уравнение изотермы Вант-Гоффа	135
3.3. Температурная зависимость констант химического равновесия. Уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа	140
3.4. Управление химическими реакциями. Принцип Ле Шателье	144
3.5. Газотранспортные химические реакции	148
3.6. Ионное равновесие и термодинамические свойства растворов электролитов.	152
3.7. Термодинамика электрохимических процессов	158
3.8. Электродные процессы в электрохимических системах.	167
3.9. Управление ионными процессами в водных растворах электролитов	176
Глава 4. Управление точечными дефектами в кристаллах. .	190
4.1. Точечные дефекты и физические свойства кристаллов	191
4.2. Квазихимический метод описания дефектов.	200
4.3. Электронно-дырочное равновесие в полупроводниках.	203
4.4. Растворимость примесей в полупроводниках с учетом ионизации примесных атомов	208
4.5. Внутреннее равновесие собственных и примесных дефектов	213
4.6. Управление собственными дефектами путем отжига кристаллов в парогазовой среде.	219
4.7. Распределение амфотерной примеси в кристаллической решетке полупроводников.	223
Глава 5. Управление диффузионными и кинетическими процессами	228
5.1. Термоактивационные процессы. Закон Аррениуса	228

5.2. Механизм кинетики химических реакций. Уравнение Аррениуса	234
5.3. Механизмы диффузии атомов в твердом теле.	238
5.4. Законы Фика. Начальные и граничные условия в задачах диффузии	241
5.5. Диффузионные задачи на удаление вещества из твердого тела	244
5.6. Принципы вакуумного обезгаживания материалов	253
5.7. Роль диффузии в газопроницаемости вакуумных оболочек.	256
5.8. Диффузионные задачи на введение вещества в твердое тело	261
5.9. Принципы диффузионного легирования полупроводников.	267
5.10. Диффузионная и химическая кинетика гетерогенных процессов	274
5.11. Маскирующие свойства слоев двуокиси кремния	282
5.12. Кинетика термического окисления кремния	286
5.13. Кинетика химического травления полупроводников	293
5.14. Принципы выращивания монокристаллических слоев методами жидкофазной и газофазной эпитаксии.	299
5.15. Кинетика химического транспорта веществ в проточных системах	305
5.16. Кинетика химического транспорта веществ в сэндвич-системах	310
5.17. Кинетика процессов в электрохимических системах.	318
 Глава 6. Управление поверхностными явлениями и межфазными взаимодействиями	 330
6.1. Термодинамика поверхностных явлений.	331
6.2. Поверхностное давление. Формулы Гиббса–Томсона.	335
6.3. Физическая и химическая адсорбция на поверхности твердых тел.	343
6.4. Кинетика процесса физической адсорбции. Уравнение изотермы Ленгмюра	349
6.5. Роль адсорбции, растворения и диффузии в газопоглощении материалов	352
6.6. Движущая сила процесса кристаллизации.	355
6.7. Термодинамические условия гетерогенного зародышеобразования	363
6.8. Механизмы роста пленок на реальных подложках	373
6.9. Механизмы удаления поверхностных загрязнений	381

6.10. Механизмы формирования вакуумно-плотных соединений материалов	385
Приложение А. Термодинамические расчеты в задачах технологии.	392
А.1. Состав газовой фазы и окисляемость металлов при термообработке оксидного катода	392
А.2. Химическое осаждение арсенида галлия из газовой фазы в системе GaAs–H ₂ O–H ₂	401
Приложение Б. Справочный материал	408
Б.1. Важнейшие физические константы	408
Б.2. Некоторые внесистемные единицы.	408
Б.3. Обозначения физических величин	409
Литература, рекомендуемая для углубленного изучения.	415
Предметный указатель	417

Предисловие

Современная электроника как научно-техническое направление имеет дело с исследованием и техническим применением разнообразных физических явлений в материальных средах с заряженными частицами (в вакууме, плазме и твердом теле) для создания различных электронных приборов и устройств. Изучение физических закономерностей, положенных в основу принципа действия приборов, составляет содержание учебных дисциплин, близких по названию к «Физическим основам электроники». В отличие от этого, данное учебное пособие содержит изложение основных физических явлений и закономерностей, лежащих в основе технологических методов и процессов, используемых в производстве современных электронных приборов и интегральных микросхем. Именно это отражает как название, так и содержание данной книги — «Электроника и микроэлектроника. Физико-технологические основы».

На сегодняшний день электронные приборы перекрывают огромный частотный диапазон, начиная от сверхнизких и низких звуковых частот до высоких и сверхвысоких радиочастот и кончая оптическим и рентгеновским излучением. Они выполняют самые разнообразные функции в системах передачи, приема, хранения и обработки информации. Сюда относятся такие функции, как:

- генерация и усиление сигналов;
- различные виды преобразования спектра сигналов (модуляция, детектирование, смешение, фильтрация, сжатие, расширение или фурье-трансформация сигналов, временная задержка и свертка сигналов);
- коммутационные преобразования в устройствах хранения и цифровой обработки сигналов;
- электрооптические и фотоэлектрические преобразования в устройствах индикации и визуализации сигналов.

Даже простое перечисление функциональных назначений приборов свидетельствует об их огромном многообразии, которое расширяется за счет различия в принципе действия, в частотно-геометрических факторах и конструктивно-типовых признаках. Эти различия естественно порождают многообразие технологи-

ческих процессов, методов, операций и приемов изготовления электронных приборов.

В настоящее время к электронным приборам в широком понимании принято относить все классы и типы современных приборов электронной техники, вычислительной техники, радиоэлектроники и оптоэлектроники, как в дискретном, так и в интегральном или гибридном исполнении. Номенклатура современных приборов — электровакуумных, газоразрядных, полупроводниковых, ферритовых приборов дискретного исполнения и интегральных микросхем — настолько обширна и разнообразна по их функциональному назначению, принципу работы, конструктивным и технологическим особенностям, что не представляется возможным детальное и углубленное изучение всех типов приборов в рамках часов, предусмотренных учебными планами той или иной специальности. В этих условиях при построении учебного курса единственно возможным и методически оправданным является дедуктивный подход (от общего к частному) в отборе учебного материала, базирующийся на изложении общих физических и физико-химических закономерностей, присущих технологическим процессам, используемым при изготовлении электронных приборов различных типов.

Современная электронная технология составляет наиболее динамичную часть электронной техники в целом. В последние годы интенсивное развитие технологии, с одной стороны, было порождено потребностями новых перспективных направлений в электронике, таких как микроэлектроника, оптоэлектроника, акустоэлектроника, криоэлектроника, спинволновая электроника, а с другой стороны, само обеспечило значительные успехи, достигнутые в этих направлениях. Характерной особенностью современного развития технологии является быстрое техническое освоение последних достижений в различных областях науки, таких как физика пучков заряженных частиц в вакууме и плазме, физика твердого тела и тонких пленок, химическая термодинамика и кинетика, электрохимия, кристаллохимия, материаловедение и др. Многообразие технологических приемов, методов и процессов, используемых в современном электронном приборостроении, делает методически оправданным вышеупомянутый дедуктивный подход при изучении курса технологии электронных приборов в широком их понимании.

В основе любого технологического процесса лежит определенное физическое, химическое или электрохимическое воздействие на материал с целью управляемого изменения его состояния, структуры или состава. Такой взгляд на техно-

логические процессы позволяет выделить их базовые физико-технологические черты и увидеть общие физические закономерности, управляющие этими процессами вне зависимости от конкретного типа электровакуумного или твердотельного прибора. Именно такой методический подход положен в основу построения данного учебного пособия. Авторский отбор материала, необходимого для изложения физических основ технологии, определяется исключительно его применимостью к технологическим проблемам электроники, что, бесспорно, ограничивает круг рассматриваемых вопросов.

Первая глава является базовой и посвящена фундаментальным вопросам термодинамики, важным для понимания физических закономерностей, которые составляют основу многообразных методов и процессов, используемых в современной электронной технологии. Традиционное изложение термодинамики базируется на трех постулатах, называемых началами термодинамики, которые феноменологически выражают общие закономерности, наблюдаемые в природе, без выяснения их микроскопической основы. Благодаря общности базовых положений, термодинамический подход дает результаты, применимые к разнообразным макроскопическим системам. В отличие от традиционного изложения, в первой главе за основу взят статистический подход, основанный на больцмановском определении энтропии. В таком изложении известные начала термодинамики, выражающие закон сохранения энергии в открытых системах, критерий самопроизвольности процессов в замкнутых системах и принцип недостижимости абсолютного нуля температуры, появляются в обратном порядке. Полученные в этой главе общие соотношения термодинамики, в частности, условия фазового и химического равновесия, активно работают в последующих главах.

Вторая и третья главы рассматривают основные физические закономерности, которые описывают фазовые равновесия и управляют изменением фазового состояния веществ, а также основные положения химической термодинамики для систем с реактивными компонентами, включая ионные и электрохимические процессы, имеющие непосредственное отношение к технологическим проблемам электроники. Как уже отмечалось, несмотря на многообразие процессов технологии, они могут быть объединены общностью физических явлений, лежащих в основе их действия. Например, технологические операции, проводимые в вакууме и газовых средах (такие как вакуумное обезгаживание и очистка материалов, термовакuumное испарение и конденсация, газофазная эпитаксия, легирование полупроводников из газовой фазы

и др.), управляются законами испарения и сублимации конденсированных сред, растворения и диффузии газов в этих средах. Закономерности взаимодействия между жидкой и твердой фазами, описываемые с помощью диаграмм плавкости, лежат в основе таких технологических операций, как пайка припоями, формирование омических контактов к полупроводникам, жидкофазная эпитаксия, кристаллизационные методы выращивания и очистки веществ и др. Законы химического и электрохимического взаимодействия управляют процессами очистки, травления и окисления поверхности, химическим транспортом веществ при газофазной эпитаксии, формированием люминофорного и термоэмиттирующего покрытий в вакуумных приборах и т. п.

Четвертая глава описывает физические закономерности, определяющие поведение точечных дефектов в кристаллах, и управление ими для целенаправленного изменения электрофизических свойств полупроводниковых материалов путем их легирования, т. е. искусственного создания точечных дефектов в кристаллах. Некоторые свойства твердых тел (такие как плотность, упругость, решеточная теплоемкость, диэлектрическая проницаемость) малочувствительны к дефектности кристалла и адекватно описываются моделью идеальной кристаллической решетки. Однако большинство физических свойств (электрические, магнитные, оптические, механические, тепловые) являются структурно-чувствительными, т. е. зависят от степени несовершенства кристаллической решетки. Поскольку реальные твердые тела имеют в большей или меньшей степени нарушения периодической структуры, то управление дефектообразованием в технологических процессах приобретает важное практическое значение.

Пятая глава включает неравновесные физические явления, возникающие при нарушении условий фазового и химического равновесия, в применении к технологическим системам. В предыдущих главах были рассмотрены равновесные закономерности, лежащие в основе управления фазовыми, химическими и электрохимическими превращениями веществ и процессами образования дефектов в кристаллах полупроводников. Принципиальная возможность (или невозможность) смещения термодинамического равновесия в нужном направлении устанавливалась на основании знака приращения изобарного потенциала ΔG (или изохорного потенциала ΔF) для рассматриваемого процесса. Однако практическая осуществимость процесса определяется не только термодинамическими факторами. Важную роль в этом, в частности, при формировании скорости протекания процесса,

играют существенно неравновесные закономерности, лежащие в основе диффузионной и химической кинетики. Именно эти закономерности управляют процессами вакуумного обезгаживания и газопроницаемости материалов, диффузионного легирования полупроводников, термического окисления кремния, химического травления полупроводников и эпитаксиального выращивания монокристаллических слоев, рассмотрение которых и составляет содержание пятой главы.

Шестая глава посвящена изложению основных положений термодинамики поверхностных явлений и межфазных взаимодействий, имеющих отношение к таким технологическим проблемам, как сорбционные явления при газопоглощении и газовыделении материалов, процессы зародышеобразования и эпитаксиального роста пленок на реальных подложках, процессы удаления поверхностных загрязнений и формирования вакуумно-плотных и герметичных соединений материалов.

Приложение А содержит изложение методики термодинамических расчетов в применении к технологическим задачам на примере, во-первых, анализа состава газовой фазы и окисляемости конструкционных материалов в вакуумном приборе при термообработке оксидного катода и, во-вторых, расчета процесса химического осаждения арсенида галлия из газовой фазы в системе GaAs–H₂O–H₂. Справочный материал, включая список основных обозначений физических величин, приведен в *приложении Б*.

В настоящее учебное пособие не включены вопросы, относящиеся к процессам электронного, ионного и лазерного воздействия на материалы, которые сегодня находят широкое применение в микроэлектронной технологии. Это сделано сознательно по следующим причинам. Во-первых, специфика физических явлений при взаимодействии корпускулярных потоков с поверхностью твердых тел не вписывается в избранную нами «термодинамическую схему» изложения физических основ технологии. Во-вторых, к настоящему времени издано достаточно большое число превосходных книг по этой тематике, среди которых можно назвать, например, такие:

- *Мейер Дж., Эриксон Л., Дэвис Дж.* Ионное легирование полупроводников. — М.: Мир, 1973.
- *Шиллер З., Гайзик У., Панцер А.* Электронно-лучевая технология. — М.: Энергия, 1980.
- *Рассел Х., Руге И.* Ионное имплантация. — М.: Наука, 1983.

- Вендик О.Г., Горин Ю.Н., Попов В.Ф. Корпускулярно-фотонная технология. — М.: Высшая школа, 1984.
- Аброян И.А., Андронов А.Н., Титов А.И. Физические основы электронной и ионной технологии. — М.: Высшая школа, 1984.
- Валиев К.А., Раков А.В. Физические основы субмикронной литографии в микроэлектронике. — М.: Радио и связь, 1984.
- Броддай И., Мерей Дж. Физические основы микротехнологии. — М.: Мир, 1985.
- Оцуки Е.-Х. Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами. — М.: Мир, 1985.
- Дьюли У. Лазерная технология и анализ материалов. — М.: Мир, 1986.
- Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. — М.: Мир, 1989.
- Моро У. Микролитография. — М.: Мир, 1990.
- Барченко В.Т., Быстров Ю.А., Колгин Е.А. Ионно-плазменные технологии в электронном производстве. — СПб.: Энергоатомиздат, 2001.

В настоящем учебном пособии изложение материала построено таким образом, чтобы дать читателю возможность самостоятельно сформировать общие физико-технологические представления путем изучения основных физических, химических и электрохимических закономерностей, как правило, без обращения к другой литературе. С этой целью рассмотрение большинства вопросов начинается с обсуждения исходных модельных представлений, на базе которых приводится детальный вывод необходимых математических соотношений с последующей интерпретацией их физического содержания. Каждая глава заканчивается перечнем контрольных вопросов. Для углубленного изучения отдельных разделов в конце книги приведен список рекомендуемой литературы.

Настоящая книга является исправленным и дополненным вариантом первого издания, выпущенного под названием «Физико-технологические основы электроники» издательством «Лань» (Санкт-Петербург) в 2001 году. Она написана на основе многолетнего опыта чтения лекций для студентов факультета электроники Санкт-Петербургского электротехнического университета (бывшего ЛЭТИ).

Книга предназначена главным образом для студентов как учебное пособие по физико-технологическим основам электроники и микроэлектроники, но может оказаться полезной и специалистам в этой области, так как содержит некоторые вопросы (например, в главах 3 и 5), выходящие за рамки учебной дисциплины.

Автор благодарит своих учеников и коллег, деловое общение с которыми оказало полезное воздействие на методический отбор материала и построение глав книги, в том числе, В. Г. Сидорова за помощь в подготовке материала для главы 4. Искреннюю признательность автор адресует О. А. Лебедеву и О. Ф. Луцкой за замечания при чтении рукописи книги, которые содействовали ее улучшению.

Любые критические замечания и пожелания, высланные по нижеуказанному адресу, будут приняты с благодарностью.

Санкт-Петербург
сентябрь 2005

А. А. Барыбин
barybin@mail.ru

Введение

ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЭТАПЫ И ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОНИКИ И МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Электроника в сравнении с такими научно-техническими направлениями, как механика и оптика, является относительно молодой: история ее развития не насчитывает и сотни лет. Однако за это время она прошла огромный путь, определивший на сегодняшний день по сути дела весь научно-технический прогресс человечества. В истории развития электроники до ее современного состояния можно выделить следующие основные периоды.

1. *Эра вакуумной электроники* начинается с появления первых вакуумных приборов (диода и триода) примерно в 1905 году и успешно продолжается вплоть до наших дней в классе мощных генераторных и модуляторных ламп, приборов СВЧ диапазона (клистроны, магнетроны, лампы бегущей и обратной волны и др.), рентгеновских и электронно-лучевых приборов (осциллографические, радиолокационные, передающие и приемные телевизионные трубки, мониторы компьютеров и др.) и разнообразных газоразрядных приборов бытовой и силовой электроники.

2. *Эра полупроводниковой электроники* начинается с изобретения транзистора в 1947 году Д. Бардиным, У. Браттейном и У. Шокли (получившими впоследствии Нобелевскую премию), открывшего широкие технические и технологические перспективы проникновения полупроводников в современные электронные устройства разнообразного функционального назначения.

3. *Эра оптической электроники* начинается с открытия квантового принципа действия мазера и лазера в 1954 году Н. Г. Басовым, А. М. Прохоровым и Ч. Таунсом (получившими впоследствии Нобелевскую премию), что заложило основы современных интегрально-оптических систем и систем волоконно-оптической связи.

4. *Эра интегральной электроники* начинается с промышленного внедрения кремниевой планарной технологии, разработанной к началу 60-х годов на базе освоенных к этому времени методов, таких как окисление кремния, локальное диффузионное легирование, эпитаксиальное наращивание монокристаллических слоев и фотолитография, которые вместе с методами субмикронной технологии создали фундамент современной микроэлектроники, нанoeлектроники и микропроцессорной техники.

5. *Эра функциональной электроники и нанoeлектроники* приходит сегодня на смену интегральной микроэлектронике на базе нетрадиционного использования физических явлений в твердом теле для обработки сигналов, что породило такие новые научно-технические направления в электронике, как акустоэлектроника, спинволновая электроника, плазменно-волновая электроника и криоэлектроника, а также учет наноразмерных эффектов.

Все вышесказанное свидетельствует о большом многообразии современных электронных приборов, что не позволяет детально описать технологические операции, методы и приемы их производства. Возможно лишь кратко охарактеризовать общую схему технологического процесса и отметить особенности основных этапов изготовления по отдельности для электровакуумных приборов (ЭВП), газоразрядных приборов (ГРП), дискретных полупроводниковых приборов (ДПП) и интегральных микросхем (ИМС).

Технологические особенности изготовления ЭВП и ГРП

Все приборы вакуумного класса имеют четыре характерных признака:

- *наличие вакуумной оболочки* (стеклянной, металло-стеклянной или металло-керамической), обеспечивающей сохранение вакуумной или газовой среды в приборе в течение его срока службы;
- *наличие источника электронов* в виде термокатода или фотокатода, обеспечивающего рабочий поток электронов;
- *дискретный характер конструкции* прибора, состоящего из отдельных деталей и узлов — вакуумного корпуса (колбы), катода, подогревателя, анода, сеток, катодной ножки и др., собранных в единую конструкцию;
- *дискретный характер технологии*, порожденный дискретностью конструкции прибора, в виде строгой последовательности

технологических операций, справедливой для всех без исключения приборов вакуумного и газоразрядного класса.

Технологический цикл изготовления ЭВП и ГРП любого типа в обязательном порядке включает следующие операции.

Операции формообразования — для получения нужной формы детали с помощью механических, термических, электрофизических и электрохимических методов обработки материалов, таких как обработка резанием и давлением, порошковая металлургия и отливка деталей под вакуумом, ультразвуковая, электроискровая, электрохимическая, электронно-лучевая и лазерная обработка.

Операции по получению вакуумно-чистых деталей — для очистки поверхности и обезгаживания деталей с помощью таких методов, как обезжиривание (в трихлорэтилене и четыреххлористом углероде), химическое и электрохимическое травление и полировка (в водных растворах кислот и щелочей), промывка (в дистиллированной воде и этиловом спирте, в том числе, с применением ультразвука), рафинирующий отжиг (в вакууме или в атмосфере водорода) — см. п. 5.5, 5.6 и 6.9.

Операции по нанесению поверхностных покрытий и защитных пленок — для обеспечения активных функций (термоэмиссионные, фотоэмиссионные, антиэмиссионные, люминесцентные и газопоглощающие покрытия) и вспомогательных функций (электроизоляционные, электропроводящие, теплоизлучающие и антикоррозийные покрытия) с помощью таких методов, как пульверизация, гальваническое и электрофоретическое осаждение, термовакuumное и электронно-лучевое испарение, катодное и ионно-плазменное распыление — см. п. 4.1.

Монтажно-сборочные операции и вакуумная герметизация прибора — для сборки отдельных узлов и конструкции прибора в целом с помощью таких методов, как пайка припоями, сварка плавлением (газовая, аргоно-дуговая, плазменно-лучевая, электронно-лучевая, лазерная), сварка давлением (электроконтактная, термодиффузионная, ультразвуковая, холодная), спаи металлов со стеклом и керамикой — см. п. 6.10.

Операции при откачке — для обезгаживания деталей, активировки катода и наполнения газом с применением термического прогрева в печах, нагрева деталей высокочастотным индуктором и электронной бомбардировкой под напряжением и напуска рабочей газовой смеси (если необходимо) — см. п. 4.1 и 5.5–5.7.

Операции на отпаянном приборе — для стабилизации газовой среды, формирования рабочих параметров прибора

и придания ему «товарного вида» при помощи распыления газопоглотителя (если необходимо) и длительной тренировки прибора в жестком электрическом режиме, а также цоколевки, окраски и выборочных испытаний приборов.

В зависимости от класса и типа прибора отдельные технологические этапы имеют свои отличительные особенности. Например, маломощные приборы откачиваются на автоматах и полуавтоматах с кратким циклом откачки (измеряемым часами и даже минутами), на заключительном этапе которого лишь распыляется газопоглотитель, а активировка катода проводится на этапе тренировки. Наоборот, мощные СВЧ-приборы, откачиваемые индивидуально или малыми партиями на стационарных установках, проходят при этом полную электрическую обработку, включая активировку катода и первичную тренировку под рабочими напряжениями.

Технологические особенности изготовления ДПП и ИМС

Все полупроводниковые приборы имеют четыре характерных признака:

- *наличие активной структуры* в виде p - n -перехода, контакта металл–полупроводник (барьер Шоттки) или металл–диэлектрик–полупроводник (МДП-структура), обеспечивающей выполнение прибором его основной рабочей функции;

- *наличие омических контактов* в виде сильно легированных p^+ - или n^+ -областей, имеющих низкое контактное сопротивление для подвода напряжения к активным областям прибора и их электрической связи с внешними цепями;

- *монокристаллический характер конструкции* прибора, делающий невозможным разделение его на отдельные элементы; например, эмиттер, база и коллектор транзистора являются неразделимыми областями одного и того же полупроводникового кристалла;

- *интегрально-групповой характер технологии*, порожденный монокристаллическостью конструкции прибора и позволяющий одновременное (интегральное) проведение на всей пластине определенной группы технологических воздействий, например, создание области эмиттера сразу для всех приборов на пластине.

Все методы полупроводниковой технологии по результату воздействия на материал можно разделить на четыре группы.

I группа — *методы удаления материала* с использованием не только обычных жидкостных травителей (кислот и щелочей), но и «сухого травления», основанного на применении реактивных

парогазовых смесей (газовое травление) и низкотемпературной плазмы (ионно-плазменное травление) — см. п. 5.13 и 5.17.

II группа — *методы нанесения материала* на поверхность полупроводниковой пластины, такие как:

1) создание металлических покрытий методами термовакuumного или электронно-лучевого испарения и катодного или ионно-плазменного распыления металлов, выполняющих три функции: а) *контактного сплава* для омических контактов, б) *высокоомного сплава* для резисторов, в) *низкоомного сплава* для электрического соединения элементов схемы;

2) создание диэлектрических (окисных) слоев различными способами (например, окислением поверхности полупроводника), выполняющих следующие функции: а) *активная функция* подзатворного диэлектрика в МДП-приборах и изолятора элементов схемы, б) *пассивная функция* защиты поверхности приборов от внешних воздействий, в) *технологическая функция* маскирующего покрытия, селективно защищающего поверхность полупроводника от технологических воздействий, например, при локальном формировании контактных площадок к элементам ИМС — см. п. 5.11;

3) создание монокристаллических слоев методами жидкофазной, газофазной и молекулярно-пучковой эпитаксии ¹⁾ — см. п. 5.14–5.16 и 6.8.

III группа — *методы изменения свойств материала* при диффузионном легировании и ионной имплантации — см. п. 5.8 и 5.9.

IV группа — *методы локальной микрообработки*, называемые методами литографии, такие как фотолитография (ФЛ), электронная литография (ЭЛ), ионная литография (ИЛ) и рентгеновская литография (РЛ).

Сущность методов литографии состоит в формировании на поверхности пластины элементов прибора или рисунка схемы с помощью специального химически стойкого полимерного материала — резиста, чувствительного к облучению ультрафиолетом (фоторезист при ФЛ), пучком ускоренных электронов (электронорезист при ЭЛ), пучком ускоренных ионов (ионорезист при ИЛ) или рентгеновским излучением (рентгенорезист при РЛ).

¹⁾ Термин «эпитаксия», введенный в 1928 году Руайе и происходящий от греческих слов: *эпи* (επι) — «на» и *таксис* (ταξίς) — «расположение в порядке», означает ориентированное наращивание на монокристаллической подложке слоя, продолжающего при своем росте кристаллографическую ориентацию подложки.

Экспонирование производится через специальную маску (фотошаблон) с изображением элементов прибора или рисунка схемы, селективно пропускающим облучающий поток. В результате облучения полимерные цепи в освещенных участках резиста либо разрушаются (позитивные фоторезисты), либо задубливаются (негативные фоторезисты), формируя скрытое изображение. После удаления соответствующих участков резиста защищенная им поверхность оказывается устойчивой к воздействию химических травителей, что и позволяет проявить позитивное или негативное изображение элементов прибора или рисунка схемы на поверхности пластины.

Основу современной полупроводниковой технологии составляет **планарный процесс**, под которым понимается совокупность технологических воздействий на материал, осуществляемых с одной стороны исходной пластины полупроводника.

В отличие от вакуумных приборов с дискретным характером технологии, интегрально-групповая планарная технология не позволяет установить строгую последовательность технологических операций. Однако в любом случае технологический цикл изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем включает:

процесс механической и химической обработки поверхности пластины для подготовки ее в качестве подложки к эпитаксиальному наращиванию монокристаллической пленки или к планарному процессу изготовления приборов — см. п. 5.13 и 5.17;

эпитаксиальный процесс выращивания на поверхности подложки полупроводниковых слоев с нужными электрофизическими свойствами — см. п. 5.14–5.16 и 6.8;

процесс формирования маскирующего покрытия для последующего проведения локальных технологических воздействий на поверхность полупроводника — см. п. 5.11;

фотолитографический процесс для формирования на поверхности пластины последовательного набора совмещенных между собой изображений (вплоть до 10–15 для больших ИМС), обеспечивающих необходимую топологию интегральной схемы или совокупность повторяющихся дискретных приборов;

процесс диффузии легирующих примесей для создания p – n -переходов, диффузионных резисторов, конденсаторов и изолирующих участков в ИМС — см. п. 5.8 и 5.9;

процесс формирования контактов к активным областям приборов и разветвленной цепи межсоединений в интегральных схемах;

сборочные операции, включающие разделение пластины на кристаллы (чипы) путем скрайбирования алмазной иглой или лазерным лучом, монтаж чипа на кристаллодержатель с помощью пайки или ультразвуковой сварки, термокомпрессионное присоединение выводов к контактам кристалла и траверсам корпуса, защитное покрытие кристалла компаундом с окончательной герметизацией корпуса прибора.

Технология интегральных микросхем, имеющих широко разветвленные системы металлизации и изоляции, отличается от технологии планарных приборов только числом повторяющихся циклов. В первую очередь, это касается монолитных интегральных схем (МИС), в которых все элементы схемы (как пассивные, так и активные) изготовлены в объеме и на поверхности одной пластины. В отличие от этого, в гибридных интегральных схемах (ГИС) активные элементы изготавливаются как дискретные приборы, которые индивидуально монтируются в интегральную схему, изначально содержащую лишь пассивные элементы.

Глава 1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Традиционное изложение термодинамики базируется на трех постулатах, называемых *началами термодинамики*, которые феноменологически выражают общие закономерности, наблюдаемые в природе, без выяснения их микроскопической основы. Благодаря общности базовых положений, термодинамический подход к описанию физических явлений дает результаты, применимые для разнообразных макросистем.

Задача данной главы — рассмотрение фундаментальных вопросов термодинамики, важных для понимания физических закономерностей, которые лежат в основе разнообразных методов и процессов, используемых в современной технологии электронного приборостроения в самом широком его понимании, включающем вакуумные и твердотельные приборы как дискретного, так и интегрального исполнения. В отличие от традиционного изложения, за основу взят статистический подход, основанный на больцмановском определении энтропии. В таком изложении известные начала термодинамики, выражающие закон сохранения энергии в открытых системах, критерий самопроизвольности процессов в замкнутых системах и принцип недостижимости абсолютного нуля температуры, появляются в обратном порядке. Методический отбор материала для этой главы, как, впрочем, и для последующих глав, определяется применимостью его к технологическим проблемам электроники, что исключает из рассмотрения ряд вопросов, например, циклические процессы в термодинамике тепловых машин.

1.1. Статистическое определение энтропии

Любая материальная система состоит из большого числа частиц (молекул, атомов, ионов, электронов), движущихся и взаимодействующих между собой по законам классической или квантовой механики. Количественной мерой числа частиц в системе может служить постоянная Авогадро $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, равная числу частиц в одном моле¹⁾ любого вещества. Следовательно, макроскопические системы обладают огромным числом степеней свободы s (так, для системы из N классических бесструктурных частиц, совершающих поступательное движение, имеем $s = 3N$). Это делает практически невозможным чисто механическое описание системы путем задания в любой момент времени обобщенных координат и импульсов в количестве, равном удвоенному числу ее степеней свободы ($2s = 6N$). Неполнота механического описания приводит к тому, что координаты и импульсы частиц становятся случайными величинами. Поэтому единственно возможным остается лишь вероятностное описание макросистемы с помощью функции статистического распределения $w(\mathcal{E})$, выражающей вероятность реализации состояния с энергией \mathcal{E} .

При статистическом описании принято различать микроскопическое и макроскопическое состояния системы. *Микросостояние* системы классических частиц определяется набором $3N$ обобщенных координат и $3N$ импульсов частиц, т.е. соответствует чисто механическому описанию. Для системы квантовых объектов ее микросостояние описывается с помощью волновой функции и энергетического спектра квантовых состояний. *Макросостояние* определяется набором ограниченного числа внешних параметров (температуры, объема, внешних полей и др.), задание которых однозначно определяет все макроскопические (усредненные) характеристики системы (внутреннюю энергию, давление, концентрации компонентов и др.), т.е. соответствует неполному механическому описанию. При этом неконтролируе-

¹⁾ Напомним, что *молем* называется количество вещества, масса которого, *выраженная в граммах*, численно равняется его молекулярному весу. Для атомов и ионов величину, аналогичную молю, называют *грамм-атомом* (г-атом) и *грамм-ионом* (г-ион). В соответствии с этой терминологией, моль является грамм-молекулой сложного вещества. Количество ионов в растворах электролитов часто измеряют в *грамм-эквивалентах* (г-эquiv): 1 г-эquiv равняется 1 г-иону, деленному на число z элементарных зарядов иона. Для ионов любого вида 1 г-эquiv имеет одинаковый заряд $F = eN_A = 96485$ Кл, называемый постоянной (числом) Фарадея, в то время как 1 г-ион несет заряд $zF = zeN_A$.

мые перемещения частиц, возникающие в результате их взаимодействия друг с другом и с внешними рассеивателями, проявляются в виде хаотического теплового движения.

В стационарных условиях макросостояние системы сохраняется, а микросостояния непрерывно изменяются в результате теплового движения частиц. Иными словами, макросостояние реализуется путем перехода системы из одного микросостояния в другое. Это позволяет утверждать, что одному макросостоянию соответствует большое, но конечное (в силу конечности числа степеней свободы) число микросостояний. Среднее число микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние, принято называть *статистическим весом* W этого состояния, а величину

$$S = k_B \ln W \quad (1.1)$$

называют *энтропией* системы ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана).

Покажем, что энтропия S , введенная Больцманом в форме (1.1), однозначно определяется функцией статистического распределения $w(\mathcal{E})$, описывающей распределение квантовых состояний системы по энергии.

Для макросистемы энергетический спектр квантовых микросостояний настолько густой, что позволяет ввести в рассмотрение так называемую плотность энергетического спектра $\gamma(\mathcal{E}) = d\Gamma(\mathcal{E})/d\mathcal{E}$, где $d\Gamma(\mathcal{E})$ — число квантовых состояний с энергией, лежащей в интервале от \mathcal{E} до $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$. Для нахождения вероятности $dP(\mathcal{E})$ того, что макросистема обладает энергией, лежащей в указанном интервале, необходимо вероятность реализации микросостояния $w(\mathcal{E})$ умножить на число квантовых состояний $d\Gamma(\mathcal{E})$, доступных системе в интервале $d\mathcal{E}$: $dP(\mathcal{E}) = w(\mathcal{E})d\Gamma(\mathcal{E}) = w(\mathcal{E})\gamma(\mathcal{E})d\mathcal{E}$. Отсюда получаем плотность вероятности

$$p(\mathcal{E}) \equiv \frac{dP(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} = w(\mathcal{E})\gamma(\mathcal{E}),$$

удовлетворяющую условию нормировки

$$\int p(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \int w(\mathcal{E})\gamma(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = 1. \quad (1.2)$$

Пусть рассматриваемая система имеет в определенных условиях среднюю энергию $\bar{\mathcal{E}}$, а ее мгновенные значения \mathcal{E} флуктуируют вследствие теплового движения около этой величины. Однако вероятность заметных отклонений от $\bar{\mathcal{E}}$ чрезвычайно мала ($\propto 1/N^{1/2}$). Это означает, что функция $p(\mathcal{E})$ имеет узкий

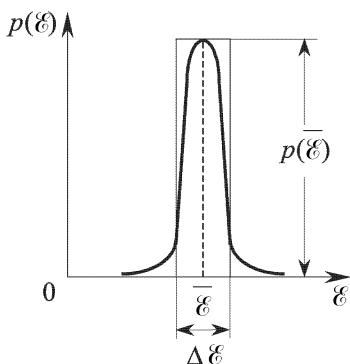


Рис. 1.1. К определению понятия статистического веса и энтропии

максимум вблизи значения $\varepsilon = \bar{\varepsilon}$, показанный на рис. 1.1. Если построить равновеликий по площади прямоугольник высотой $p(\bar{\varepsilon})$, то его ширина $\Delta\varepsilon$ определяет средний интервал энергий, доступных системе. Из условия нормировки (1.2), записанного в виде $p(\bar{\varepsilon})\Delta\varepsilon = w(\bar{\varepsilon})\gamma(\bar{\varepsilon})\Delta\varepsilon = 1$, находим среднее число $\gamma(\bar{\varepsilon})\Delta\varepsilon$ микросостояний, которое соответствует данному макросостоянию со средней энергией $\bar{\varepsilon}$. Тогда его статистический вес равен

$$W(\bar{\varepsilon}) \equiv \Delta\Gamma(\bar{\varepsilon}) = \left. \frac{d\Gamma(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\bar{\varepsilon}} \Delta\varepsilon = \gamma(\bar{\varepsilon}) \Delta\varepsilon = \frac{1}{w(\bar{\varepsilon})}. \quad (1.3)$$

В дальнейшем среднюю энергию системы $\bar{\varepsilon}$, называемую *внутренней энергией*, будем общепринято обозначать буквой U . Подставляя (1.3) в формулу (1.1), окончательно получаем следующее выражение для энтропии

$$S(U) = k_B \ln W(U) = -k_B \ln w(U). \quad (1.4)$$

Таким образом, знание функции распределения микросостояний по энергии позволяет с помощью формулы (1.4) найти энтропию системы. В равновесных условиях функция распределения имеет вид распределения Гиббса $w(\varepsilon) = A \exp(-\varepsilon/k_B T)$.

1.2. Свойства энтропии. Статистический смысл температуры

Свойство положительности энтропии. Из определения статистического веса как среднего числа микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, имеем $W \geq 1$. Следовательно, согласно (1.1), энтропия является положительной величиной ($S \geq 0$). Обращение энтропии в нуль возможно лишь при $W = 1$. Физически такую ситуацию можно представить лишь при стремлении температуры к абсолютному нулю, когда «вымораживаются» все степени свободы системы и она переходит в единственно

возможное основное состояние. Это утверждение, основанное на анализе экспериментальных данных и записанное в форме постулата Планка,

$$S \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad T \rightarrow 0, \quad (1.5)$$

известно как *третье начало термодинамики*.

Свойство аддитивности энтропии. Разделим рассматриваемую систему на две подсистемы со своими статистическими весами W_1 и W_2 . Так как комбинация микросостояния одной подсистемы с любым микросостоянием другой представляет собой микросостояние общей системы, то ее статистический вес и энтропия соответственно равны $W = W_1 W_2$ и $S = S_1 + S_2$. На этом основании в общем случае записываем суммарную энтропию как

$$S(U) = \sum_n S_n(U_n), \quad \text{где} \quad U = \sum_n U_n. \quad (1.6)$$

Следовательно, энтропия сложной системы равна сумме энтропий входящих в нее подсистем, каждая из которых зависит от собственной внутренней энергии, которая, в свою очередь, также является аддитивной величиной для сложной системы.

Закон возрастания энтропии замкнутой системы. Определим *замкнутую систему* как полностью изолированную систему, лишенную каких-либо взаимодействий с окружающей средой, т. е. не обменивающуюся с ней ни веществом, ни энергией (в форме тепла или работы). В результате этого внутренняя энергия U замкнутой системы остается неизменной. По определению (1.1) энтропия возрастает с увеличением числа микросостояний, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние системы. Увеличение числа микросостояний означает рост хаоса в системе, при котором ее энергия (в условиях сохранения) перераспределяется между степенями свободы системы наиболее вероятным образом. Иными словами, в полностью изолированной системе энтропия подчиняется так называемому *закону возрастания энтропии*, записанному с учетом (1.6) в виде

$$dS(U) = \sum_n dS_n(U_n) > 0 \quad \text{при} \quad U = \sum_n U_n = \text{const.} \quad (1.7)$$

Этот закон гласит: *в замкнутой системе неравновесные процессы самопроизвольно протекают в направлении возрастания энтропии, стремясь перевести систему в равновесное состояние, которому соответствует максимальное значение энтропии.*

Формула (1.7) выражает **второе начало термодинамики**, имеющее несколько различных формулировок, отличных от вышеприведенной, в частности, как обоснование невозможности создания вечного двигателя второго рода.

Из соотношения (1.7) следует, что в неравновесных условиях требование возрастания суммарной энтропии S позволяет отдельным ее частям S_n возрастать, убывать или оставаться неизменными. Нетрудно понять, что любой *неравновесный процесс* является *необратимым*, поскольку для обратного его протекания суммарная энтропия замкнутой системы должна убывать, что запрещается законом возрастания энтропии. Иными словами, при неравновесных процессах в замкнутой системе происходят такие необратимые изменения, что систему нельзя вернуть в исходное состояние, не приложив к ней внешних воздействий, т.е. не сделав ее незамкнутой. Тогда в новых изменившихся условиях старая система может быть возвращена в исходное для нее состояние с уменьшенной энтропией, являясь при этом лишь частью новой системы, расширенной за счет источника внешнего воздействия. Суммарная энтропия новой замкнутой системы будет при этом неизбежно возрастать.

В состоянии термодинамического равновесия энтропия замкнутой системы максимальна и постоянна во времени, тогда

$$dS(U) = \sum_n dS_n(U_n) = 0 \quad \text{при} \quad U = \sum_n U_n = \text{const.} \quad (1.8)$$

Это означает, что *равновесные процессы* в системе являются *обратимыми*, поскольку их протекание как в прямом, так и в обратном направлениях не приводит к изменению суммарной энтропии S (хотя отдельные ее части S_n могут изменяться).

Статистический смысл температуры. Дадим статистическое определение температуры, доказав, что

$$\frac{1}{T} = \frac{dS(U)}{dU}, \quad (1.9)$$

т.е. обратная температура равняется скорости изменения энтропии при изменении внутренней энергии системы.

Рассмотрим замкнутую систему, состоящую из двух частей, между которыми возможен обмен энергией. Тогда $U = U_1 + U_2 = \text{const}$, так что $dU_1 = -dU_2$. При этом энтропию системы $S(U) = S_1(U_1) + S_2(U_2)$ можно считать зависящей лишь от U_1 , так как при $U = \text{const}$ имеем $U_2 = U - U_1$.

В *равновесных условиях*, используя выражения (1.8) и (1.9), записываем

$$\frac{dS}{dU} = \frac{dS_1}{dU_1} + \frac{dS_2}{dU_2} \frac{dU_2}{dU_1} = \frac{dS_1}{dU_1} - \frac{dS_2}{dU_2} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}. \quad (1.10)$$

В *неравновесных условиях*, когда процесс изменяется во времени, согласно закону возрастания энтропии (1.7) и определению (1.9), имеем

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dU_1} \frac{dU_1}{dt} + \frac{dS_2}{dU_2} \frac{dU_2}{dt} = \left(\frac{dS_1}{dU_1} - \frac{dS_2}{dU_2} \right) \frac{dU_1}{dt} > 0 \quad \text{или}$$

$$\frac{1}{T_1} > \frac{1}{T_2} \quad \text{при} \quad \frac{dU_1}{dt} > 0 \quad \text{и} \quad \frac{dU_2}{dt} < 0. \quad (1.11)$$

Как видно из (1.10) и (1.11), величина T , введенная равенством (1.9), по физическому смыслу соответствует абсолютной температуре: при равновесии, согласно (1.10), температуры двух тел равны ($T_1 = T_2$), а в его отсутствие энергия (в форме тепла) самопроизвольно переходит от тела с высокой температурой к телу с низкой температурой. Так, при $T_2 > T_1$ из неравенств (1.11) получаем $dU_2/dt < 0$ и $dU_1/dt > 0$, т. е. энергия нагретого тела уменьшается, а охлажденного — увеличивается.

Следовательно, абсолютная температура, введенная равенством (1.9), равняется обратной производной от энтропии по внутренней энергии тела. Это означает, что обратная температура для тела с энергией U графически отображается на кривой $S(U)$ как тангенс угла наклона касательной к этой кривой в точке, соответствующей данной энергии тела. Следует иметь в виду, что температура, как и энтропия, имеет статистический смысл, справедливый только для макросистем, состоящих из большого числа частиц, и неприменима к отдельным микроскопическим объектам.

1.3. Закон сохранения энергии в открытых системах

Из предыдущего анализа следует, что замкнутая система характеризуется внутренней энергией U , статистическим весом $W(U)$ или энтропией $S(U) = k_B \ln W(U)$ и температурой $T = (dS/dU)^{-1}$. Из-за отсутствия контактов с внешней средой внутренняя энергия в этом случае сохраняется ($dU = 0$), а энтропия может либо возрастать ($dS > 0$) для неравновесных процессов, либо оставаться неизменной ($dS = 0$) при равновесии.

Модель замкнутой (полностью изолированной) системы является в определенной степени абстракцией, лишенной смысла для реальных систем. В реальных условиях любое тело, обладая тем или иным запасом внутренней энергии, может обмениваться ею с окружающей средой, являясь в этом смысле *открытой системой*.

Пусть рассматриваемая система с энергией U имеет энтропию S , объем V и, будучи многокомпонентной, содержит частицы

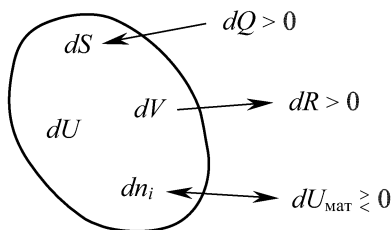


Рис. 1.2. К выводу закона сохранения энергии

разного сорта в количествах N_1, N_2, \dots, N_K , так что ее состав может быть охарактеризован числом молей $n_1 = N_1/N_A$, $n_2 = N_2/N_A, \dots, n_K = N_K/N_A$, где K — число компонентов в системе, N_A — постоянная Авогадро. Эти величины в результате взаимодействия открытой системы с внеш-

ним окружением получают приращения dS , dV и dn_i , вносящие аддитивные вклады в изменение dU внутренней энергии системы, что показано на рис. 1.2.

Существуют следующие типы контактов, приводящих к трем видам обмена энергией:

1) *тепловой контакт*, осуществляемый в результате обмена тепловой энергией: $dU_{\text{теп}} \equiv dQ$;

2) *механический контакт*, осуществляемый путем совершения механической работы за счет внешних силовых воздействий: $dU_{\text{мех}} \equiv -dR$;

3) *материальный контакт*, осуществляемый в форме обмена материальными частицами (молекулами, атомами, ионами, электронами) с изменением энергии на величину $dU_{\text{мат}}$.

Следовательно, закон сохранения энергии для открытой системы может быть записан в дифференциальной форме:

$$dU = dU_{\text{теп}} + dU_{\text{мех}} + dU_{\text{мат}} \equiv dQ - dR + dU_{\text{мат}}. \quad (1.12)$$

Согласно равенству (1.12), положительной теплотой ($dQ > 0$) считается тепло, получаемое телом от посторонних источников, а положительной работой ($dR > 0$) — работа, производимая телом над внешней средой; при этом первое (dQ) дает положительный, а второе (dR) — отрицательный вклад в изменение внутренней энергии тела.

Полная изоляция замкнутой системы, рассмотренной в предыдущем параграфе, подразумевает отсутствие всех трех контактов между системой и внешним окружением. В применении к частично изолированным системам, в которых отсутствует один из этих контактов, принята следующая терминология: системы без теплового контакта называют *адиабатически изолированными* (или теплоизолированными), а в отсутствие материального контакта — *закрытыми* (не путать с замкнутыми системами).

В *открытых системах* работают одновременно все три контакта, обеспечивая обмен тела с внешней средой как энергией (в форме тепла и работы), так и веществом (в форме потоков частиц).

Раскроем физическое содержание каждого слагаемого в равенстве (1.12).

В предыдущем параграфе был рассмотрен теплообмен между двумя телами в отсутствие механического и материального контактов, т. е. при $dR = dU_{\text{мат}} = 0$. На основании статистического определения обратной температуры в форме (1.9) для теплового контакта можно записать

$$dQ \equiv dU_{\text{теп}} = TdS. \quad (1.13)$$

Внешние источники (включая в общем случае электромагнитные поля) воздействуют на систему и совершают над ней работу, равную $-dR$. Для последующего технологического рассмотрения потребуется лишь механическая работа

$$-dR \equiv dU_{\text{мех}} = -PdV, \quad (1.14)$$

производимая внешней средой против давления P в системе при ее сжатии ($dV < 0$), где V — объем системы, рассматриваемый как внешний параметр. Учет электрической работы, совершаемой в электрохимических системах, выполнен ниже (см. п. 3.7).

Изменение состава системы на величину dn_i вносит соответствующий вклад в величину $dU_{\text{мат}}$, так что в общем случае

$$dU_{\text{мат}} = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i, \quad (1.15)$$

где коэффициент пропорциональности μ_i называется *химическим потенциалом* частиц i -го сорта, физический смысл которого будет раскрыт позже (см. п. 1.9).

Подстановка выражений (1.13)–(1.15) в формулу (1.12) приводит к окончательной форме записи закона сохранения энергии,

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i, \quad (1.16)$$

известной как **первое начало термодинамики**.

Следует иметь в виду, что такие термодинамические величины, как U , S и другие, вводимые ниже (H , F , G — см. п. 1.8), являются так называемыми *функциями состояния* в том смысле, что их значения однозначно определяются только состоянием системы независимо от того, в результате какого процесса система пришла в это состояние. В отличие от этого, теплота Q и работа R не являются функциями состояния, поскольку их значения определяются не только состоянием системы, но и зависят от характера процесса, при котором осуществляется переход системы из начального состояния в конечное. Более того, нельзя говорить о количестве энергии, запасенной телом в виде тепла или механической работы. Энергия запасается во внутренних степенях свободы тела, состоящего из частиц, совершающих поступательное, вращательное или колебательное движения.

Разделение энергии на тепловую и механическую возможно лишь, если речь идет об ее изменении: $dU = dQ - dR$ (при $dU_{\text{мат}} = 0$). При этом элементарное приращение внутренней энергии dU (а также и других функций состояния dS , dH , dF , dG) является полным дифференциалом, в отличие от dQ и dR , не являющихся таковыми. На этом основании для элементарного количества теплоты и работы часто вводят иные обозначения, например, δQ и δR . Но мы не будем этого делать и сохраним для них те же обозначения dQ и dR , что и для полных дифференциалов функций состояния, помня, однако, о различии их физического содержания.

1.4. Типы термодинамических процессов

Изменение тех или иных внешних параметров системы, характеризующих ее связь с внешней средой, нарушает равновесное состояние системы и инициирует протекание термодинамического процесса, стремящегося привести систему к новому равновесию в изменившихся условиях. Процесс самопроизвольного возвращения системы в равновесное состояние называется *релаксацией*. Любой релаксационный процесс характеризуется постоянной времени, называемой временем релаксации $\tau_{\text{рел}}$.

Если релаксационные процессы в системе настолько быстрые, что для временного интервала Δt , характеризующего скорость изменения внешних условий, имеет место неравенство $\Delta t \gg \tau_{\text{рел}}$, то возникающий при этом термодинамический процесс является медленным и называется *квазистатическим*. Этот термин означает, что при достаточно медленном изменении внешних условий по сравнению с процессами установления равновесия в системе она практически успевает в каждый момент времени отрелаксировать к равновесию и тем самым последовательно проходит через ряд квазиравновесных состояний. Рассматривая тело и внешнюю среду как единую замкнутую систему, можно применить к ней рассуждения, приведенные в п. 1.2, и сделать заключение о том, что любой квазистатический процесс является *обратимым*. Нарушение условия квазистатичности процесса, когда $\Delta t \leq \tau_{\text{рел}}$, порождает его *необратимость*.

Для осуществления квазистатического процесса термодинамические параметры внешней среды должны изменяться на бесконечно малую величину при изменении условий за время Δt . На этом основании любой термодинамический процесс (даже протекающий неравновесно по отношению к рассматриваемому телу) с точки зрения внешней среды протекает квазистатическим образом. Действительно, внешняя среда (окружающая нас Вселенная) обладает настолько огромным запасом энергии, объемом и количеством частиц, что происходящие в ней изменения, вызванные ее взаимодействием с телом,

$$\begin{aligned} dU_{\text{теп}}^{\text{cp}} &\equiv dQ^{\text{cp}} = -dQ, \\ dU_{\text{мех}}^{\text{cp}} &\equiv -dR^{\text{cp}} = dR, \quad dU_{\text{мат}}^{\text{cp}} = -dU_{\text{мат}}, \end{aligned} \quad (1.17)$$

являются с точки зрения среды бесконечно малыми при любых скоростях протекания процесса. Следовательно, изменения (1.17) для внешней среды не приводят к сколько-нибудь заметному изменению ее температуры, давления и химических потенциалов частиц, тогда можно считать, что $T^{\text{cp}} = \text{const}$, $P^{\text{cp}} = \text{const}$ и $\mu_i^{\text{cp}} = \text{const}$. Именно это свойство квазистатичности для внешней среды будет использовано ниже в п. 1.6.

Среди разнообразных термодинамических процессов обычно выделяют процессы, протекающие в условиях постоянства того или иного параметра системы.

При рассмотрении **теплового контакта** рассматриваемой системы с внешней средой различают:

а) *адиабатические процессы*, протекающие в условиях идеальной тепловой изоляции системы, когда $dQ = TdS = 0$, в резуль-

тате чего энтропия системы сохраняется неизменной ($S = \text{const}$); б) *изотермические процессы*, протекающие в условиях идеального теплового контакта тела с термостатом, когда тело принимает его температуру $T = T^{\text{cp}} = \text{const}$, при этом $dQ = TdS \neq 0$.

При рассмотрении **механического контакта** рассматриваемой системы с внешней средой различают:

а) *изохорные процессы*, протекающие в условиях постоянства объема системы $V = \text{const}$, так что $dR = PdV = 0$;

б) *изобарные процессы*, протекающие в условиях постоянства давления в системе, равного давлению внешней среды $P = P^{\text{cp}} = \text{const}$, при этом $dR = PdV \neq 0$.

В реальных технологических процессах трудно обеспечить идеальную тепловую изоляцию системы от внешней среды. Поэтому адиабатические процессы представляют меньший практический интерес по сравнению с изотермическими процессами, происходящими при постоянной температуре, равной температуре термостата. На этом основании в дальнейшем исключим из рассмотрения адиабатические процессы.

Изохорные условия обычно осуществляются при проведении тех или иных технологических операций, например, в запаянных кварцевых ампулах. Однако на практике технологические процессы более часто проводят в так называемых открытых проточных системах, в которых реализуется изобарное условие путем уравнивания суммарного давления P газообразных компонентов внешним атмосферным давлением ($P = P_{\text{вн}} = 1 \text{ атм}$).

Нередко технологические операции выполняются на вакуумных установках при непрерывной откачке выделяющихся газов, так что могут быть осуществлены как изохорные, так и изобарные условия. В том случае, когда скорость откачки много меньше скорости газовыделения, технологический процесс можно считать протекающим в условиях $V = \text{const}$, где V — объем вакуумной камеры. При обратном соотношении между скоростями откачки и газовыделения имеет место условие $P = \text{const}$, где P — предельное давление вакуумного насоса.

1.5. Тепловой эффект изохорных и изобарных процессов

Изохорные процессы, протекающие в условиях $V = \text{const}$, по определению не сопровождаются механической работой, так как $dR = PdV = 0$. Поэтому, согласно (1.12), вся теплота dQ_V ,

подведенная к телу в изохорных условиях, идет на увеличение его внутренней энергии:

$$dU = TdS \equiv dQ_V, \quad \text{при } V = \text{const и } dU_{\text{мат}} = 0. \quad (1.18)$$

Для изобарных условий (при $P = \text{const}$) удобно ввести новую термодинамическую функцию $H = U + PV$, называемую *энтальпией*. На основе равенства (1.16) получаем соотношение для дифференциала энтальпии

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i. \quad (1.19)$$

Отсюда следует, что теплота dQ_P , подведенная к телу в изобарном процессе, идет на увеличение его энтальпии, так как

$$dH = TdS \equiv dQ_P \quad \text{при } P = \text{const и } dU_{\text{мат}} = 0. \quad (1.20)$$

Количество тепла, необходимое для увеличения температуры тела на один градус, называется *теплоемкостью* (которая может быть отнесена к одной частице, к одному молю, к единице объема или к единице массы). Соответственно рассмотренному выше, различают теплоемкость при постоянном объеме,

$$C_V = \frac{\partial Q_V}{\partial T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (1.21)$$

и теплоемкость при постоянном давлении,

$$C_P = \frac{\partial Q_P}{\partial T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (1.22)$$

Знание зависимостей $C_V(T)$ и $C_P(T)$ позволяет рассчитать температурный ход кривых $U(T)$, $H(T)$ и $S(T)$:

при $V = \text{const}$

$$U(T) = U(T_0) + \int_{T_0}^T C_V(T) dT, \quad S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_V(T)}{T} dT; \quad (1.23)$$

при $P = \text{const}$

$$H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^T C_P(T) dT, \quad S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_P(T)}{T} dT, \quad (1.24)$$

где $U(T_0)$, $H(T_0)$ и $S(T_0)$ — известные значения соответствующих функций при температуре T_0 . Если в интервале $T_0 - T$ лежит температура $T_{\text{фп}}$ фазового превращения вещества, то равенства (1.23) и (1.24) должны содержать дополнительные члены $\Delta U_{\text{фп}}$, $\Delta S_{\text{фп}} = \Delta U_{\text{фп}}/T_{\text{фп}}$ и $\Delta H_{\text{фп}}$, $\Delta S_{\text{фп}} = \Delta H_{\text{фп}}/T_{\text{фп}}$, соответствующие тепловому эффекту и изменению энтропии при фазовом переходе первого рода (см. ниже рис. 1.6 и п. 2.1).

Основное термодинамическое содержание внутренней энергии U и энтальпии H состоит в том, что их изменение $\Delta U = U_{\text{к}} - U_{\text{н}}$ и $\Delta H = H_{\text{к}} - H_{\text{н}}$, происшедшее в результате того или иного перехода системы из начального (н) в конечное (к) состояние, равняется тепловому эффекту процесса фазового или химического превращения,

$$Q_V = \Delta U = T\Delta S \quad \text{или} \quad Q_P = \Delta H = T\Delta S, \quad (1.25)$$

соответственно, для изохорных или изобарных условий. Только для этих двух случаев теплота процесса (Q_V или Q_P) равняется изменению функций состояния (ΔU или ΔH) и поэтому не зависит от пути протекания процесса, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы.

Эта особенность изохорных и изобарных условий лежит в основе так называемого **теплого закона Гесса**, который гласит: *тепловой эффект реакции, происходящей при постоянном объеме или при постоянном давлении, зависит лишь от начального и конечного состояний системы и не зависит от промежуточных состояний и путей перехода.*

На основании закона Гесса теплота ΔH процесса растворения твердых и газообразных веществ в жидкостях представляется в виде суммы теплоты фазового перехода $\Delta H_{\text{фп}}$ (связанного с изменением агрегатного состояния вещества при плавлении твердого тела или при конденсации газа в жидкость) и теплоты $\Delta H_{\text{вз}}$, вызванной взаимодействием частиц двух жидкостей (жидкого растворителя и растворяемого вещества, находящегося в жидком состоянии, возникающем после плавления твердого тела или при конденсации газа в жидкость):

$$\Delta H = \Delta H_{\text{фп}} + \Delta H_{\text{вз}}. \quad (1.26)$$

Термодинамические соотношения, характерные для процесса образования растворов, будут рассмотрены в п. 1.12 и 1.13, а фазовые переходы первого рода — в следующей главе.

В применении к химическим реакциям закон Гесса позволяет выразить теплоту любой реакции в виде алгебраической суммы теплот образования реагентов из простых веществ, для кото-

рых теплота образования принимается равной нулю. *Простыми веществами* принято считать элементарные вещества, находящиеся в том агрегатном состоянии, которое устойчиво при атмосферном давлении ($P = 1$ атм) и рассматриваемой температуре T . Так, при комнатной температуре $T = 298$ К $\approx 25^\circ\text{C}$ простыми веществами являются атмосферные газы N_2 , O_2 , H_2 , только две жидкости бром Br и ртуть Hg , а также ряд твердых веществ, таких как C , Si , Fe , I_2 (йод) и др.

Теплота образования сложного вещества из простых веществ называется *стандартной теплотой образования* и обозначается в виде ΔH_{298}^0 . Здесь нижний индекс соответствует комнатной температуре $T = 298$ К, а верхний нуль отмечает так называемое *стандартное состояние*, введенное ниже (см. п. 1.11). Значения стандартной теплоты образования ΔH_{298}^0 для химических соединений, наряду с другими стандартными значениями, приведены в специальных таблицах стандартных термодинамических величин. Пересчет значений ΔH_{298}^0 на другую температуру (ΔH_T^0) производится с помощью формулы (1.24).

Любая обратимая химическая реакция может быть записана в следующей обобщенной форме:



где $\text{A}_{\text{н}}$ и $\text{A}_{\text{к}}$ — химические символы начальных (н) и конечных (к) участников реакции, $\nu_{\text{н}}$ и $\nu_{\text{к}}$ — стехиометрические коэффициенты, уравнивающие количество молей химических элементов до и после реакции.

По закону Гесса теплота химической реакции (1.27) вычисляется как разница между конечным ($H_{\text{к}}$) и начальным ($H_{\text{н}}$) значениями энтальпии системы:

$$\Delta H \equiv H_{\text{к}} - H_{\text{н}} = \sum_{\text{к}} \nu_{\text{к}} \Delta H_T^0(\text{A}_{\text{к}}) - \sum_{\text{н}} \nu_{\text{н}} \Delta H_T^0(\text{A}_{\text{н}}), \quad (1.28)$$

где $\Delta H_T^0(\text{A}_{\text{н}})$ и $\Delta H_T^0(\text{A}_{\text{к}})$ — стандартные мольные теплоты образования начальных ($\text{A}_{\text{н}}$) и конечных ($\text{A}_{\text{к}}$) химических реагентов при температуре T . Химические компоненты, стоящие в обратимой реакции (1.27) слева, условно названы начальными, а стоящие справа — конечными. При обратной записи реакции начальные и конечные реагенты меняются местами и знак теплоты (1.28) изменяется на противоположный.

1.6. Тепловой эффект и энтропия необратимых процессов

Любое тело вместе с внешней средой можно рассматривать как замкнутую систему, для которой в неравновесных условиях применим закон возрастания энтропии (1.7):

$$dS + dS^{\text{cp}} > 0, \quad (1.29)$$

где S — энтропия рассматриваемого тела, а S^{cp} — энтропия внешней среды.

Неравенство (1.29) показывает направление самопроизвольного протекания неравновесных процессов в открытой системе, взаимодействующей с внешней средой, часто называемой *термостатом* из-за огромной теплоемкости. Свойства внешней среды чрезвычайно многообразны и недоступны в полной мере нашему описанию. Поэтому задача состоит в том, чтобы исключить свойства среды из неравенства (1.29). Это можно сделать, если воспользоваться тем обстоятельством, что любой процесс теплообмена можно считать с точки зрения термостата квазистатическим (см. п. 1.4). В этом случае, согласно (1.17), все тепло dQ^{cp} , подведенное к термостату, равняется теплу $-dQ$, отобранному от тела, которое идет на обратимое изменение энтропии термостата, тогда

$$dS^{\text{cp}} = \frac{dQ^{\text{cp}}}{T} = -\frac{dQ}{T}. \quad (1.30)$$

Подстановка (1.30) в (1.29) дает условие самопроизвольности неравновесного процесса,

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad \text{или} \quad dQ < TdS, \quad (1.31)$$

которое связывает между собой величины dS и dQ только для рассматриваемого тела и не зависит от свойств внешней среды.

Неравновесные процессы, самопроизвольно протекающие в открытой системе в направлении, указанном неравенствами (1.31), являются необратимыми с точки зрения рассматриваемого тела, несмотря на то, что для термостата любой процесс теплообмена происходит квазистатически.

Если одно и то же *конечное количество тепла* Q подводить к телу в обратимом и необратимом процессах, то приращение энтропии в этих двух процессах будет различным:

- для обратимого процесса, согласно (1.25),

$$\Delta S_{\text{обр}} = \frac{Q}{T}. \quad (1.32)$$

• для *необратимого процесса*, согласно (1.31), возрастание энтропии $\Delta S_{\text{необр}}$ превышает значение (1.32) на некоторую положительную величину $\Delta S' > 0$, вызванную необратимостью процесса и называемую *производством энтропии*, тогда

$$\Delta S_{\text{необр}} = \Delta S_{\text{обр}} + \Delta S' = \frac{Q}{T} + \Delta S' > \Delta S_{\text{обр}}. \quad (1.33)$$

Поскольку энтропия является функцией состояния, то из выражения (1.33) следует, что в результате обратимого и необратимого процессов с одинаковым тепловым эффектом Q тело из начального состояния **н** переходит в разные конечные состояния **к**₁ и **к**₂, как показано на рис. 1.3 а.

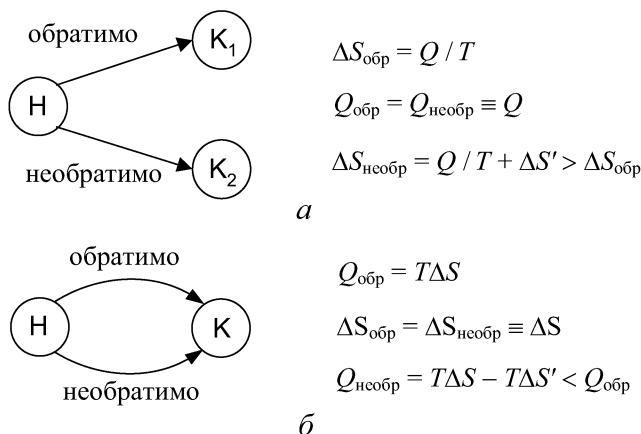


Рис. 1.3. Изменение энтропии в обратимом ($\Delta S_{\text{обр}}$) и необратимом ($\Delta S_{\text{необр}}$) процессах при одинаковом тепловом эффекте $Q \equiv Q_{\text{обр}} = Q_{\text{необр}}$ (а) и теплота обратимого ($Q_{\text{обр}}$) и необратимого ($Q_{\text{необр}}$) процессов при одинаковом изменении энтропии $\Delta S \equiv \Delta S_{\text{обр}} = \Delta S_{\text{необр}}$ (б)

Если, в противоположность рассмотренному случаю, в ходе обратимого и необратимого процессов переводить тело из начального состояния **н** в одно и то же конечное состояние **к** (см. рис. 1.3 б), то изменение энтропии для этих двух процессов будет одинаковым ($\Delta S_{\text{необр}} = \Delta S_{\text{обр}} = \Delta S \equiv S_{\text{к}} - S_{\text{н}}$), в то время как тепловой эффект в этом случае будет различным:

• для *обратимого процесса*, по аналогии с (1.32),

$$\Delta S_{\text{обр}} = \Delta S = \frac{Q_{\text{обр}}}{T}, \quad (1.34)$$

- для *необратимого процесса*, по аналогии с (1.33),

$$\Delta S_{\text{необр}} = \Delta S = \frac{Q_{\text{обр}}}{T} = \frac{Q_{\text{необр}}}{T} + \Delta S'. \quad (1.35)$$

Из сравнения (1.34) и (1.35) получаем, что $Q_{\text{необр}} = Q_{\text{обр}} - T\Delta S' < Q_{\text{обр}}$, т. е. тепловой эффект для необратимого и обратимого процессов различен.

Таким образом, в любом неравновесном процессе энтропия возрастает как за счет *подвода тепла* к системе ($Q/T > 0$), так и за счет *необратимости процесса* (производство энтропии $\Delta S' > 0$). Если неравновесный процесс протекает даже в адиабатических условиях (без подвода или отвода тепла), то он все равно сопровождается возрастанием энтропии на величину $\Delta S' > 0$. Примерами этого являются адиабатическое расширение газа в пустоту, изобарно-изотермическое смешение идеальных газов (см. п. 1.10) и образование атермальных растворов (см. п. 1.12).

1.7. Условия самопроизвольности изотермических процессов в открытых системах

Неравенство (1.31), указывающее направление самопроизвольного протекания неравновесных процессов, имеет общую форму, справедливую для всех без исключения открытых физических систем. В изотермических условиях ($T = \text{const}$) это неравенство принимает вид

$$d(Q - TS) < 0. \quad (1.36)$$

С учетом выражений (1.18) и (1.20), дополнительное требование в виде $V = \text{const}$ или $P = \text{const}$, наложенное на систему, приводит условие самопроизвольности процессов (1.36) к следующему виду:

а) для **изохорно-изотермических процессов**, когда $dQ_V = dU$,

$$d(U - TS) < 0 \quad \text{или} \quad dF < 0, \quad (1.37)$$

где $F = U - TS$ — *свободная энергия Гельмгольца*, называемая также *изохорно-изотермическим потенциалом* или просто *изохорным потенциалом*;

б) для **изобарно-изотермических процессов**, когда $dQ_P = dH$,

$$d(H - TS) < 0 \quad \text{или} \quad dG < 0, \quad (1.38)$$

где $G = H - TS$ — свободная энергия Гиббса, называемая также изобарно-изотермическим потенциалом или просто *изобарным потенциалом*.

Неравенства (1.37) и (1.38) вкладывают вполне определенное физическое содержание в свободные энергии F и G : они являются такими функциями состояния, уменьшение которых определяет направление *самопроизвольного протекания* процессов, соответственно, в изохорно-изотермических и изобарно-изотермических условиях. Состояние равновесия в этих условиях характеризуется минимальным значением свободной энергии Гельмгольца $F = U - TS$ и свободной энергии Гиббса $G = H - TS$. По знаку конечных приращений этих величин,

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad \text{или} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.39)$$

судят о возможности реализации тех или иных процессов в открытых системах при соответствующих условиях:

а) при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$:

$$\begin{aligned} \Delta F < 0 \quad \text{или} \quad \Delta U < T\Delta S & \text{— условие самопроизвольности,} \\ \Delta F = 0 \quad \text{или} \quad \Delta U = T\Delta S & \text{— условие равновесия;} \end{aligned} \quad (1.40)$$

б) при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$:

$$\begin{aligned} \Delta G < 0 \quad \text{или} \quad \Delta H < T\Delta S & \text{— условие самопроизвольности,} \\ \Delta G = 0 \quad \text{или} \quad \Delta H = T\Delta S & \text{— условие равновесия.} \end{aligned} \quad (1.41)$$

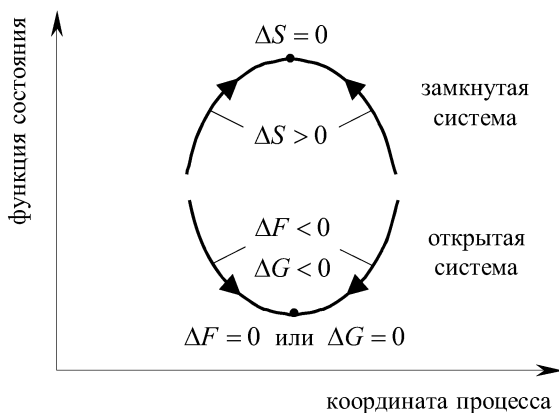


Рис. 1.4. К условиям равновесия и самопроизвольности процессов в замкнутых и открытых системах

Критерии (1.40) и (1.41) качественно изображены на рис. 1.4, где также показан аналогичный критерий для замкнутой (полностью изолированной) системы, определяемый законом возрастания энтропии в форме соотношений (1.7) и (1.8). Условию равновесия соответствует точка экстремума на кривой. По оси абсцисс отложена так называемая «координата процесса», под которой понимается любая физическая величина (например, концентрация одного из реагентов), которая меняется в ходе процесса и доступна опытному наблюдению.

В технологической практике чаще приходится иметь дело с процессами, протекающими при постоянном давлении ($P = 1$ атм). Поэтому в дальнейшем для оценки возможности осуществления процесса будем использовать изобарный критерий:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0, \quad (1.42)$$

где знак равенства соответствует термодинамическому равновесию.

Как видно из формулы (1.42), возможность протекания любого процесса определяется конкуренцией двух факторов — энтальпийного (энергетического) ΔH и энтропийного (статистического) $T\Delta S$. Направление процесса зависит от соотношения между этими факторами. Безусловное выполнение неравенства в формуле (1.42) имеет место лишь при

$$\Delta H < 0 \quad \text{и} \quad \Delta S > 0, \quad (1.43)$$

т. е. в тех условиях, когда теплота выделяется, а энтропия возрастает. В этом случае повышение температуры делает более весомым вклад энтропийного фактора в выражении (1.42) и тем самым увеличивает возможность протекания процесса.

В условиях равновесия (при $\Delta G = 0$) энтальпийный и энтропийный факторы компенсируют друг друга, так что

$$\Delta H = T\Delta S. \quad (1.44)$$

Нетрудно убедиться в том, что одновременное выполнение обоих неравенств в формуле (1.43) противоречиво для любого процесса, сопровождаемого изменением степени упорядоченности или разупорядоченности системы. Действительно, повышение разупорядоченности, происходящее при увеличении температуры, объема или числа частиц в системе, увеличивает ее статистический вес и повышает энтропию ($\Delta S > 0$). Наоборот, упорядочение сопровождается ростом сил притяжения между частицами, приводящим к снижению потенциальной энергии

системы (см. ниже рис. 1.5) с выделением избыточной энергии в виде тепла ($\Delta H < 0$).

Следовательно, переход к более упорядоченным системам всегда сопровождается выделением тепла и уменьшением энтропии:

$$\Delta H < 0 \quad \text{и} \quad \Delta S < 0. \quad (1.45)$$

Сюда относятся процессы, усложняющие структуру вещества и повышающие его агрегацию, такие как необратимое сжатие газов и тел, конденсация паров и газов, кристаллизация веществ из расплавов и растворов, образование молекул из атомов и ассоциация молекул в комплексы, экзотермические химические реакции с уменьшением числа молей и т. п.

Наоборот, все процессы, связанные с понижением степени упорядоченности, всегда сопровождаются поглощением тепла и увеличением энтропии:

$$\Delta H > 0 \quad \text{и} \quad \Delta S > 0. \quad (1.46)$$

Сюда относятся процессы, связанные с дезагрегацией вещества, такие как необратимое расширение и смешение газов, испарение и кипение жидкостей, сублимация и плавление твердых тел, растворение веществ, диссоциация молекул на атомы, эндотермические химические реакции с увеличением числа молей в системе и т. п.

Как видно из неравенств (1.45) и (1.46), установление равновесия в системе определяется противоборством двух конкурирующих тенденций к упорядочению и разупорядочению структуры.

1.8. Основные термодинамические функции и соотношения между ними

Четыре введенные термодинамические функции — внутренняя энергия U , энтальпия $H = U + PV$, свободная энергия Гельмгольца $F = U - TS$ и свободная энергия Гиббса $G = H - TS$, являются *функциями состояния*, т. е. каждая из них полностью описывает термодинамическое состояние системы при соответствующем выборе независимых переменных. Это означает, что, зная одну из величин U , H , F , G и ее частные производные, можно найти все остальные.

Выбор той или иной функции в качестве основной определяется физическими условиями рассматриваемой задачи. В качестве таковых обычно выступают *изохорно-изотермические* или *изобарно-изотермические* условия, при которых попарно работают следующие термодинамические функции:

а) U и F при $V = \text{const}$, $T = \text{const}$ или

б) H и G при $P = \text{const}$, $T = \text{const}$.

При этом приращения ΔU и ΔH , в соответствии с (1.18) и (1.20), характеризуют тепловой эффект соответствующих процессов, а величины ΔF и ΔG , согласно (1.40) и (1.41), служат критерием для определения условий самопроизвольности неравновесных процессов и условий равновесия.

Используя выражения (1.16) и (1.19) для получения полных дифференциалов, $dF = dU - d(TS)$ и $dG = dH - d(TS)$, запишем совместно полные дифференциалы для всех четырех термодинамических функций:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.47)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.48)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.49)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (1.50)$$

Отсюда видно, что независимыми переменными являются: S, V, n_i — для внутренней энергии U ; S, P, n_i — для энтальпии H ; T, V, n_i — для свободной энергии Гельмгольца F ; T, P, n_i — для свободной энергии Гиббса G . Тогда из полных дифференциалов (1.47)–(1.50) следуют очевидные дифференциальные соотношения:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, n_i}, \quad (1.51)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i}, \quad (1.52)$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i}, \quad (1.53)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i}. \quad (1.54)$$

В этих равенствах нижние индексы показывают, какие физические величины сохраняются неизменными при вычислении частных производных.

Если в выражениях $U = F + TS$ и $H = G + TS$ исключить энтропию S с помощью равенств (1.52), то получим так называемые *уравнения Гиббса–Гельмгольца*:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} \equiv -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_{V, n_i}, \quad (1.55)$$

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} \equiv -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{P, n_i}. \quad (1.56)$$

Эти уравнения содержат функции состояния (см. п. 1.3). Поэтому записывая их дважды для начального и конечного состояний и вычитая первое из второго, получаем соответствующие уравнения для теплового эффекта изохорного и изобарного процессов в следующем виде:

$$\Delta U = \Delta F - T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V \equiv -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta F}{T} \right)_V, \quad (1.57)$$

$$\Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \equiv -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_P. \quad (1.58)$$

Уравнения Гиббса–Гельмгольца в форме (1.57) и (1.58) будут использованы ниже (см. п. 3.3) для вывода уравнений изохоры и изобары Вант-Гоффа.

1.9. Химический потенциал и парциальные молярные величины

Химический потенциал i -го компонента μ_i входит в выражения (1.47)–(1.50) как коэффициент пропорциональности между полным дифференциалом одной из термодинамических функций и приращением dn_i числа молей i -го сорта при постоянстве других независимых переменных. На этом основании записываем

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad \text{при } j \neq i. \end{aligned} \quad (1.59)$$

Отсюда вытекает следующее физическое содержание химического потенциала: для каждого i -го компонента в системе его химический потенциал μ_i выражает скорость изменения любой

из термодинамических функций U, H, F, G при увеличении числа частиц данного сорта в условиях постоянства соответствующих независимых переменных.

Покажем, что химический потенциал (точнее, его пространственная неоднородность) является движущей силой процесса массопереноса в условиях неоднородного распределения частиц. Пусть химический потенциал i -го компонента в одной части системы равен μ'_i , а в другой — μ''_i . Если число частиц в этих областях изменяется соответственно на dn'_i и dn''_i , так что $n'_i + n''_i = \text{const}$, то, согласно (1.50), изменение изобарного потенциала системы, происходящее в результате переноса частиц между двумя областями при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$, равняется

$$dG = \mu'_i dn'_i + \mu''_i dn''_i = (\mu'_i - \mu''_i) dn'_i = -(\mu'_i - \mu''_i) dn''_i < 0.$$

Здесь неравенство записано на основании формулы (1.38), выражающей условие самопроизвольности изобарно-изотермического процесса, тогда

$$dn'_i < 0 \quad \text{и} \quad dn''_i > 0 \quad \text{при} \quad \mu'_i > \mu''_i.$$

Таким образом, частицы любого компонента самопроизвольно переходят из области с большим значением его химического потенциала в область с меньшим значением, стремясь обеспечить однородное распределение химического потенциала. Как увидим ниже (см. п. 1.14), однородное распределение химического потенциала μ_i в системе является условием одновременного сосуществования нескольких равновесных фаз, содержащих i -й компонент.

Из четырех термодинамических функций U, H, F, G особое место занимает изобарно-изотермический потенциал G . Он является функцией температуры T и давления P , которые относятся к числу так называемых *интенсивных* величин, не зависящих от количества вещества в системе. Кроме T и P , к ним также относится концентрация компонентов, выраженная в виде *мольно-объемной концентрации* $c_i = n_i/V$ или *мольной доли* $x_i = n_i/n$, где $n = n_1 + n_2 + \dots + n_K$ — суммарное число молей в системе. Все энергетические величины, такие как U, H, F, G , а также S и V , являясь аддитивными, пропорциональны количеству вещества в системе и по этой причине называются *экстенсивными*.

Воспользуемся вышеуказанным свойством экстенсивности свободной энергии Гиббса и увеличим в λ раз число частиц каждого сорта. Тогда во столько же раз возрастет и величина G

при сохранении неизменными интенсивных величин T и P :

$$\lambda G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K) = G(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_K).$$

Дифференцируем левую и правую части этого равенства по λ :

$$G(T, P, n_i) = \sum_{i=1}^K \frac{\partial G(T, P, \lambda n_i)}{\partial(\lambda n_i)} \frac{\partial(\lambda n_i)}{\partial \lambda} = \sum_{i=1}^K \frac{\partial G(T, P, n_i)}{\partial n_i} n_i. \quad (1.60)$$

Используя определение химического потенциала в форме (1.59), из равенства (1.60) получаем следующее важное соотношение:

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad \text{при} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}. \quad (1.61)$$

Следует подчеркнуть, что соотношение (1.61) имеет место только для изобарного потенциала G и не выполняется для других термодинамических функций, так как среди своих независимых переменных они содержат экстенсивные величины, в частности, $F \neq \sum n_i \mu_i$. Однако при постоянных P и T все без исключения экстенсивные величины U , H , F , G , S , V , подобно изобарному потенциалу G , обладают свойством аддитивности, т. е. для каждой из них можно по аналогии с (1.61) записать:

$$U = \sum_i n_i \bar{U}_i, \quad \text{где} \quad \bar{U}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}, \quad (1.62)$$

$$H = \sum_i n_i \bar{H}_i, \quad \text{где} \quad \bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}, \quad (1.63)$$

$$F = \sum_i n_i \bar{F}_i, \quad \text{где} \quad \bar{F}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}, \quad (1.64)$$

$$S = \sum_i n_i \bar{S}_i, \quad \text{где} \quad \bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}, \quad (1.65)$$

$$V = \sum_i n_i \bar{V}_i, \quad \text{где} \quad \bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}. \quad (1.66)$$

Введенные здесь величины $\bar{U}_i, \bar{H}_i, \bar{F}_i, \bar{S}_i, \bar{V}_i$ называются *парциальными* мольными величинами. Они характеризуют скорость изменения соответствующих величин при изменении числа молей i -го сорта в изобарно-изотермических условиях. Из сравнения (1.61) с формулами (1.62)–(1.66) следует, что химический

потенциал μ_i представляет собой парциальный изобарный потенциал \bar{G}_i . Парциальные молярные величины играют важную роль в термодинамике растворов (см. п. 1.12).

Нетрудно увидеть, что парциальные молярные величины связаны между собой соотношениями, имеющими место для полных величин:

$$\bar{H}_i = \bar{U}_i + P\bar{V}_i, \quad (1.67)$$

$$\bar{F}_i = \bar{U}_i - T\bar{S}_i, \quad (1.68)$$

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \equiv \mu_i. \quad (1.69)$$

Используем равенство (1.61) для получения соотношений, которым подчиняются химические потенциалы. На его основании записываем полный дифференциал изобарного потенциала:

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (1.70)$$

Сравнение выражений (1.50) и (1.70) приводит к равенству, известному как *соотношение Гиббса–Дюгема*:

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (1.71)$$

При $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$ из (1.71) следует упрощенная форма соотношения Гиббса–Дюгема:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (1.72)$$

Таким образом, химические потенциалы компонентов в системе не являются независимыми, а связаны между собой соотношением Гиббса–Дюгема (1.71) или (1.72). Для каждого компонента химический потенциал зависит от температуры, давления и состава многокомпонентной системы, т. е.

$$\mu_i = \mu_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K). \quad (1.73)$$

Частные производные, вычисленные для функции (1.73) с учетом (1.52), (1.54), (1.59), (1.65) и (1.66), равняются

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_j} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial T} \right)_{P, n_j} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \equiv -\bar{S}_i, \quad (1.74)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial P} \right)_{T, n_j} = - \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \equiv \bar{V}_i. \quad (1.75)$$

Все парциальные мольные величины, введенные равенствами (1.61)–(1.66), в предельном случае $x_i \rightarrow 1$ должны давать мольные величины для чистого i -го вещества (что отмечено верхним нулевым индексом):

$$\begin{aligned} \bar{G}_i &\equiv \mu_i \rightarrow \mu_i^0, & \bar{U}_i &\rightarrow U_i^0, & \bar{H}_i &\rightarrow H_i^0, \\ \bar{F}_i &\rightarrow F_i^0, & \bar{S}_i &\rightarrow S_i^0, & \bar{V}_i &\rightarrow V_i^0. \end{aligned} \quad (1.76)$$

В частности, для чистого i -го вещества, вместо (1.74) и (1.75) имеем

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_P = -S_i^0 < 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = V_i^0 > 0. \quad (1.77)$$

Разумеется, мольные величины для чистого вещества (отмеченные верхним нулевым индексом) всегда положительны, что и определяет неравенства в (1.77), в то время как в формулах (1.62)–(1.66) соответствующие парциальные величины (отмеченные чертой сверху) могут быть любого знака для многокомпонентных систем (жидких и твердых растворов).

Конкретный вид функциональных зависимостей (1.73) в общем случае установить достаточно сложно, так как это требует знания деталей взаимодействия между частицами. Однако для идеальных систем, в которых эти взаимодействия пренебрежимо малы, можно получить фундаментальные соотношения, которые ниже обобщаются на реальные растворы.

1.10. Термодинамические функции идеального газа

Идеальным газом называется газ, в котором потенциальная энергия взаимодействия между молекулами (в моменты их столкновения) пренебрежимо мала по сравнению с кинетической энергией их теплового хаотического движения (на длине свободного пробега). Пренебрежение взаимодействием между молекулами для модели идеального газа позволяет записать универсальное уравнение газового состояния, называемое *уравнением Клапейрона–Менделеева*, в одной из следующих форм:

$$PV = Nk_B T, \quad PV = nRT, \quad P = cRT. \quad (1.78)$$

Здесь $n = N/N_A$ — число газовых молей в объеме V , $c = N/V$ — мольно-объемная концентрация (моль/литр), $R = k_B N_A = 8,314$ Дж/моль · К — универсальная газовая постоянная. В силу пренебрежения взаимодействием между молекулами, каждое из уравнений (1.78) не зависит от сорта газа и поэтому

применимо к смесям идеальных газов. Величина P представляет собой суммарное давление, создаваемое всеми газообразными компонентами в объеме V и подчиняющееся закону *Дальтона*:

$$P = \sum_i p_i = \sum_i c_i RT, \quad (1.79)$$

где $p_i = c_i RT$ и $c_i = n_i/V$ — парциальное давление ¹⁾ и мольно-объемная концентрация i -го компонента.

Кроме *мольно-объемных концентраций* c_i , для характеристики состава многокомпонентной системы (газовой смеси, жидкого или твердого раствора) часто используют *мольные доли* x_i , равные долевого вкладу i -го вещества в один моль системы:

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{c_i}{c} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{N_i}{\sum_i N_i}, \quad \text{при этом} \quad \sum_{i=1}^K x_i = 1. \quad (1.80)$$

Для смеси идеальных газов переписываем уравнение $p_i = c_i RT$ с помощью выражений (1.78) и (1.80) в следующем виде:

$$p_i = x_i P. \quad (1.81)$$

Начнем анализ с рассмотрения однокомпонентного газа в пренебрежении внутренними (колебательными и вращательными) степенями свободы газовой молекулы. В силу классического закона равнораспределения энергии по степеням свободы, каждая молекула, совершающая поступательное движение, имеет среднюю кинетическую энергию, равную $3k_B T/2$. Это означает, что внутренняя энергия U и энтальпия H идеального газа не зависят от объема V и давления P , а определяются лишь температурой T :

$$U(T) = \frac{3}{2} nRT \quad \text{и} \quad H(T) = U + PV = \frac{5}{2} nRT. \quad (1.82)$$

Для нахождения других термодинамических величин используем уравнение (1.48), переписанное в виде

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP = \frac{C_P}{T} dT - \frac{nR}{P} dP, \quad (1.83)$$

где последнее равенство записано с использованием (1.22) и (1.78). Интегрирование уравнения (1.83) дает

$$S(T, P) = \int \frac{C_P(T)}{T} dT - nR \int \frac{dP}{P} \equiv S^0(T) - nR \ln \frac{P}{P^0}. \quad (1.84)$$

¹⁾ Парциальное давление p_i не относится к числу парциальных мольных величин, ранее введенных соотношениями (1.61)–(1.66); в данном случае совпадение названий — чисто терминологическое.

Здесь слагаемое $S^0(T)$ учитывает температурную зависимость энтропии, а величина P^0 появилась в составе постоянной интегрирования $C = nR \ln P^0$ и носит название *стандартного давления*, введенного так, что $S(T, P^0) = S^0(T)$. При этом верхний нулевой индекс обозначает так называемое *стандартное состояние*, определенное ниже (см. п. 1.11).

Интегрирование уравнения $dH = C_P dT$ дает для идеального газа температурную зависимость энтальпии в форме (1.82):

$$H(T) = \int C_P(T) dT = \frac{5}{2} nRT. \quad (1.85)$$

Из формул (1.84) и (1.85) для однокомпонентного газа получаем:

- свободную энергию Гиббса

$$G(T, P) = H - TS = G^0(T) + nRT \ln \frac{P}{P^0}, \quad (1.86)$$

- химический потенциал

$$\mu(T, P) = \frac{G(T, P)}{n} = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}, \quad (1.87)$$

где $G^0(T) = H(T) - TS^0(T)$ и $\mu^0(T) = G^0(T)/n$ — изобарный и химический потенциалы газа в стандартном состоянии.

Так как в смеси идеальных газов каждый газообразный компонент ведет себя независимо от других, то выражение (1.87) может быть обобщено на i -й компонент в следующей форме:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{p_i^0}. \quad (1.88)$$

Отсюда с помощью равенств $p_i = c_i RT = x_i P$ получаем две другие формы записи для химического потенциала i -го компонента в газовой смеси:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{c_i}{c_i^0}, \quad (1.89)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i, \quad (1.90)$$

где введены обозначения $c_i^0 = p_i^0/RT$ и $\mu_i^0(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln(P/p_i^0)$.

В формулах (1.88)–(1.90) первые слагаемые соответствуют химическому потенциалу в стандартном состоянии (отмеченном верхним нулевым индексом), которое рассмотрено в следующем параграфе. Особенность модели идеального газа отражена в этих

формулах в виде логарифмической зависимости химического потенциала от парциального давления p_i или концентрации c_i .

Рассмотрим процесс *изобарно-изотермического смешения* газов. Чистые компоненты будем характеризовать, подобно (1.76), следующими мольными величинами:

$$V_i^0, \quad S_i^0, \quad U_i^0, \quad H_i^0 = U_i^0 + PV_i^0, \quad G_i^0 = H_i^0 - TS_i^0 \equiv \mu_i^0, \quad (1.91)$$

отмечая их верхним нулевым индексом, что характерно для стандартных условий. В данном случае чистые вещества ($x_i = 1$) действительно соответствуют одной из форм стандартного состояния (см. п. 1.11).

Пусть до смешения каждый газовый компонент имел n_i молей в объеме $n_i V_i^0$ при температуре T и одинаковых давлениях $P_i = P$. В процессе смешения температура и общее давление в результирующем суммарном объеме,

$$V = \sum_i n_i V_i^0 \equiv V_0, \quad (1.92)$$

остаются неизменными. Здесь объем V_0 , а также введенные ниже величины U_0, H_0, G_0 соответствуют исходному состоянию до смешения газов, отмеченному нижним нулевым индексом.

В то же время парциальные давления в силу увеличения объема для каждого компонента снижаются от исходной величины P до значений $p_i = x_i P$, где $x_i = n_i/n$ — мольная доля i -го компонента после смешения. Из-за идеальности газов их внутренняя энергия после смешения равняется сумме энергий до смешения:

$$U = \sum_i n_i U_i^0 \equiv U_0, \quad (1.93)$$

где $U_i^0 = 3RT/2$ — внутренняя энергия одного моля газа в отсутствие теплового возбуждения внутренних (колебательных и вращательных) степеней свободы молекулы.

На основании формул (1.91)–(1.93) для энтальпии газа после смешения получаем

$$H = U + PV = \sum_i n_i (U_i^0 + PV_i^0) = \sum_i n_i H_i^0 \equiv H_0. \quad (1.94)$$

Следовательно, тепловой эффект изобарно-изотермического смешения идеальных газов отсутствует, поскольку

$$\Delta H_{\text{см}} \equiv H - H_0 = H - \sum_i n_i H_i^0 = 0. \quad (1.95)$$

Для нахождения изобарного потенциала G газовой смеси используем формулы (1.61), (1.91), а также выражение (1.90) для химического потенциала, тогда

$$\begin{aligned} G &= \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i \mu_i^0 + RT \sum_i n_i \ln x_i \equiv \\ &\equiv G_0 + nRT \sum_i x_i \ln x_i, \end{aligned} \quad (1.96)$$

где $G_0 = \sum_i n_i \mu_i^0 = \sum_i n_i G_i^0$ — суммарный изобарный потенциал чистых газообразных компонентов до смешения. Из выражения (1.96) следует изобарный потенциал смешения идеальных газов:

$$\Delta G_{\text{см}} \equiv G - G_0 = nRT \sum_i x_i \ln x_i. \quad (1.97)$$

На основании общего соотношения (1.39) записываем $\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T \Delta S_{\text{см}}$. Следовательно, в отсутствие теплоты смешения ($\Delta H_{\text{см}} = 0$) из равенства (1.97) получаем так называемую *энтропию смешения*

$$\Delta S_{\text{см}} = -nR \sum_i x_i \ln x_i. \quad (1.98)$$

Поскольку в результате смешения газов для каждого компонента молярная доля $x_i < 1$, то всегда выполняются неравенства $\Delta G_{\text{см}} < 0$ и $\Delta S_{\text{см}} > 0$. Это означает, что процесс изобарно-изотермического смешения газов происходит *самопроизвольно* (из-за $\Delta G_{\text{см}} < 0$) путем *необратимого* (в силу $\Delta S_{\text{см}} > 0$) расширения каждого компонента из начального объема $n_i V_i^0$ в суммарный объем $V = \sum_i n_i V_i^0$. При этом парциальные давления газов уменьшаются от исходного значения P до $p_i = x_i P < P$ и процесс смешения не сопровождается тепловым эффектом ($\Delta H_{\text{см}} < 0$).

Отмеченная выше особенность изобарно-изотермического смешения идеальных газов ниже обобщается на процесс образования идеальных растворов (см. п. 1.12).

1.11. Понятие о стандартном состоянии веществ и таблицах стандартных термодинамических величин

При любых термодинамических расчетах практический интерес представляют не абсолютные значения величин, а их относительные изменения, происходящие в результате того или иного процесса. Отсюда возникает необходимость отсчета реального состояния многообразных веществ от некоторого

условного состояния, единого для всех веществ и называемого *стандартным состоянием*. В этом смысле химический потенциал аналогичен электрическому, который принято отсчитывать от потенциала заземления, условно принимаемого за нуль (о связи химического μ_i и электрического φ потенциалов в форме электрохимического потенциала $\tilde{\mu}_i$ см. в п. 1.15).

Химический потенциал идеального газа был получен в трех формах (1.88)–(1.90), которые применимы и для идеальных растворов (их обобщение на реальные растворы выполнено в следующем параграфе, см. формулу (1.107)). При этом для газов обычно используют выражение (1.88), а для жидких и твердых растворов — либо (1.89), либо (1.90). Отсюда видно, что μ_i равняется стандартному химическому потенциалу μ_i^0 , принимаемому за точку отсчета, при равенстве единице величин, стоящих под логарифмами.

Таким образом, в соответствии с тремя формами записи химического потенциала возможны три варианта для выбора стандартного состояния:

1) для химического потенциала, записанного в форме (1.88), условились полагать $p_i^0 = 1$ атм, так что стандартное состояние соответствует газовой смеси, в которой каждый компонент имеет единичное парциальное давление $p_i = 1$ атм;

2) для химического потенциала, записанного в форме (1.89), условились полагать $c_i^0 = 1$ моль/л, так что стандартное состояние соответствует раствору, в котором каждый компонент имеет единичную мольно-объемную концентрацию $c_i = 1$ моль/л;

3) для химического потенциала, записанного в форме (1.90), стандартное состояние жидкого или твердого раствора соответствует совокупности входящих в раствор независимых компонентов, взятых в чистом виде, при этом $x_i = 1$ (для реальных растворов мольные доли x_i заменяются активностями a_i — см. п. 1.12).

Для многокомпонентных конденсированных сред чаще используют третий вариант стандартного состояния в виде набора компонентов раствора в чистом виде, хотя применяется и второй вариант, например, при анализе жидких растворов и для квази-химического описания дефектов в кристаллах (см. главу 4).

Итак, в стандартном состоянии все вещества берутся в той агрегатной форме, которая для них устойчива при рассматриваемой температуре (обычно $T = 298$ К) и общем давлении $P = 1$ атм, при этом парциальные давления p_i каждого газообразного компонента принимаются равными одной атмосфере, а конден-

сированные вещества (жидкие и твердые), входящие в состав растворов, берутся в чистом виде.

На основании вышесказанного выбор стандартных значений в форме $p_i^0 = 1$ атм и $c_i^0 = 1$ моль/л позволяет записать выражения (1.88)–(1.90) для химического потенциала в виде

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i, \quad (1.99)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln c_i, \quad (1.100)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i. \quad (1.101)$$

Здесь под логарифмами стоят безразмерные величины, численно равные количеству атмосфер, количеству молей в единице объема и мольной доле для i -го компонента. Это же относится и ко всем последующим формулам, при выводе которых использованы равенства (1.99)–(1.101), в частности, к закону действия масс (см. п. 3.1).

Следует отметить, что в формулах (1.99)–(1.101) химический потенциал относится к одному молю вещества. Переход к величинам для одной частицы осуществляется делением на N_A , т. е. везде надо заменить R на k_B .

Введение стандартного состояния диктуется практической необходимостью с целью выполнения термодинамического анализа физико-химических систем. Действительно, при одинаковых для всех веществ значениях температуры (обычно $T = 298$ К) и давления ($P = 1$ атм), а также при фиксированном составе системы (заданном единичными концентрациями и парциальными давлениями) стандартные значения различных термодинамических величин отражают только внутреннюю специфику конкретных веществ. Это позволяет сравнивать вещества по тем или иным физико-химическим признакам и проводить термодинамические расчеты фазовых и химических превращений.

Для этой цели созданы таблицы термодинамических свойств веществ в стандартных условиях. Эти таблицы обычно соответствуют температуре $T = 298$ К и содержат следующие мольные величины (см. табл. А.1 и А.2 в приложении А.1):

- во-первых, стандартные теплоты ΔH_{298}^0 (кал/моль) образования химических соединений из простых веществ (для последних $\Delta H_{298}^0 = 0$ — см. п. 1.5);
- во-вторых, стандартные энтропии ΔS_{298}^0 (кал/моль·К), которые, в отличие от энтальпии, на основании постулата Планка (1.5) имеют абсолютные значения, отсчитанные от общей

нулевой величины при $T = 0 \text{ K}$, так что для всех без исключения веществ, включая простые вещества, имеем $\Delta S_{298}^0 \neq 0$;

- в-третьих, температурные зависимости теплоемкости $C_P(T)$ (кал/моль·К), необходимые для пересчета величин ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 на другие температуры при вычислении ΔH_T^0 и ΔS_T^0 с помощью формул (1.24).

Методика пользования таблицами и выполнения термодинамических расчетов изложена в приложениях А.1 и А.2.

1.12. Модели и термодинамические свойства растворов

В общем случае образование растворов из чистых компонентов сопровождается тепловым эффектом ΔH , изменениями объема ΔV , энтропии ΔS и свободной энергии Гиббса ΔG .

Ниже рассмотрим изобарно-изотермическое смешение чистых компонентов без изменения их агрегатного состояния, когда справедливы следующие равенства (см. формулу (1.26) при $\Delta H_{\text{фп}} = 0$):

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_{\text{вз}}, & \Delta S &= \Delta S_{\text{вз}} + \Delta S_{\text{см}}, \\ \Delta V &= \Delta V_{\text{вз}}, & \Delta G &= \Delta G_{\text{вз}} + \Delta G_{\text{см}}.\end{aligned}\tag{1.102}$$

Здесь величины с индексом «вз» отражают взаимодействие между частицами в растворе, а величины $\Delta S_{\text{см}}$ и $\Delta G_{\text{см}}$ суть энтропия и изобарный потенциал смешения компонентов. Запишем приращения (1.102), используя парциальные величины, введенные равенствами (1.61), (1.63), (1.65) и (1.66):

$$\Delta H = H - H_0 = \sum_i n_i(\bar{H}_i - H_i^0),\tag{1.103}$$

$$\Delta V = V - V_0 = \sum_i n_i(\bar{V}_i - V_i^0),\tag{1.104}$$

$$\Delta S = S - S_0 = \sum_i n_i(\bar{S}_i - S_i^0),\tag{1.105}$$

$$\Delta G = G - G_0 = \sum_i n_i(\mu_i - \mu_i^0).\tag{1.106}$$

Здесь по аналогии с формулами (1.92)–(1.94) нижние нулевые индексы отвечают исходному состоянию чистых веществ до растворения, а верхние нули обозначают соответствующие им молярные величины (1.91).

Многообразие и сложность взаимодействий между частицами в реальных растворах делают невозможным их строгое описание. Поэтому в термодинамике растворов обычно используют формальный прием путем введения специальной величины a_i , называемой *активностью* ¹⁾ i -го компонента. Это позволяет сохранить для химического потенциала форму записи (1.101), полученную в рамках модели идеального газа, заменив в ней мольную долю x_i компонента на его активность $a_i = \gamma_i x_i$:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i = \mu_i^{\text{ид}} + RT \ln \gamma_i, \quad (1.107)$$

где γ_i — *коэффициент активности*, отражающий взаимодействие между частицами в растворе и зависящий в общем случае от его состава и температуры. Этот коэффициент определяет избыточный химический потенциал

$$\Delta\mu_i^{\text{изб}} \equiv \mu_i - \mu_i^{\text{ид}} = RT \ln \gamma_i \quad (1.108)$$

по отношению к химическому потенциалу идеальной системы

$$\mu_i^{\text{ид}} = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i, \quad (1.109)$$

а $\mu_i^0 = H_i^0 - TS_i^0$ означает химический потенциал чистого i -го компонента.

По знаку избыточного химического потенциала принято различать:

- *положительные растворы*, для которых $\Delta\mu_i^{\text{изб}} > 0$ и $\gamma_i > 1$, т.е. активность компонента больше его мольной доли ($a_i > x_i$);
- *отрицательные растворы*, для которых $\Delta\mu_i^{\text{изб}} < 0$ и $\gamma_i < 1$, т.е. активность компонента меньше его мольной доли ($a_i < x_i$).

Пользуясь формулой (1.69), можно выразить избыточный химический потенциал $\Delta\mu_i^{\text{изб}}$ через избыточные значения для парциальных величин:

$$\Delta\mu_i^{\text{изб}} = (\bar{H}_i - \bar{H}_i^{\text{ид}}) - T(\bar{S}_i - \bar{S}_i^{\text{ид}}) \equiv \Delta\bar{H}_i^{\text{изб}} - T\Delta\bar{S}_i^{\text{изб}}. \quad (1.110)$$

Из формул (1.108) и (1.110) получаем общее выражение для коэффициента активности:

¹⁾ По аналогии с активностью $a_i = \gamma_i x_i$, для реальных газов вводят так называемую *фугитивность* (летучесть) $f_i = \gamma_i p_i$, сохраняя при этом химический потенциал в форме (1.99) с заменой p_i на f_i . Однако в дальнейшем будем считать газовую фазу идеальной ($\gamma_i = 1$), что обычно соответствует действительности, и работать вместо фугитивностей с парциальными давлениями газообразных компонентов.

$$\ln \gamma_i = \frac{\Delta \bar{H}_i^{\text{изб}}}{RT} - \frac{\Delta \bar{S}_i^{\text{изб}}}{R}. \quad (1.111)$$

Таким образом, отклонение реального раствора от идеальных систем определяется двумя факторами — энтальпийным $\Delta \bar{H}_i^{\text{изб}} = \bar{H}_i - \bar{H}_i^{\text{ид}}$ и энтропийным $\Delta \bar{S}_i^{\text{изб}} = \bar{S}_i - \bar{S}_i^{\text{ид}}$. Путем последовательного учета этих факторов строят модели реальных растворов, для которых справедливы следующие соотношения:

- *модель идеального раствора*

$$\Delta \bar{H}_i^{\text{изб}} = 0, \quad \Delta \bar{S}_i^{\text{изб}} = 0, \quad \ln \gamma_i = 0; \quad (1.112)$$

- *модель атермального раствора*

$$\Delta \bar{H}_i^{\text{изб}} = 0, \quad \Delta \bar{S}_i^{\text{изб}} \neq 0, \quad \ln \gamma_i = -\Delta \bar{S}_i^{\text{изб}}/R; \quad (1.113)$$

- *модель регулярного раствора*

$$\Delta \bar{H}_i^{\text{изб}} \neq 0, \quad \Delta \bar{S}_i^{\text{изб}} = 0, \quad \ln \gamma_i = \Delta \bar{H}_i^{\text{изб}}/RT. \quad (1.114)$$

Рассмотрим термодинамические свойства, присущие растворам трех вышеуказанных типов.

Идеальные растворы. Модель идеального раствора является простейшим приближением к реальности, сильно упрощающим термодинамическое описание растворов. Согласно условиям (1.112), к идеальным растворам применимы все термодинамические соотношения, полученные для идеальных газов, тогда в соответствии с (1.92), (1.94), (1.97) и (1.98) имеем:

$$\Delta H = H - H_0 = \sum_i n_i (\bar{H}_i^{\text{ид}} - H_i^0) = 0, \quad (1.115)$$

$$\Delta V = V - V_0 = \sum_i n_i (\bar{V}_i^{\text{ид}} - V_i^0) = 0, \quad (1.116)$$

$$\begin{aligned} \Delta S = S - S_0 &= \sum_i n_i (\bar{S}_i^{\text{ид}} - S_i^0) = \\ &= -nR \sum_i x_i \ln x_i \equiv \Delta S_{\text{см}} > 0, \end{aligned} \quad (1.117)$$

$$\begin{aligned} \Delta G = G - G_0 &= \sum_i n_i (\mu_i^{\text{ид}} - \mu_i^0) = \\ &= nRT \sum_i x_i \ln x_i \equiv \Delta G_{\text{см}} < 0. \end{aligned} \quad (1.118)$$

Таким образом, образование идеального раствора происходит *самопроизвольно* ($\Delta G < 0$) путем *необратимого* ($\Delta S > 0$) перераспределения растворяемых компонентов по всему объему раствора, что *не сопровождается* тепловыми ($\Delta H = 0$) и объемными ($\Delta V = 0$) эффектами.

Для идеальных растворов, в отличие от идеальных газов, нельзя пренебречь потенциальной энергией взаимодействия между молекулами по сравнению с кинетической энергией их теплового движения. Приближение идеальности в данном случае означает пренебрежимо малое различие в межмолекулярных взаимодействиях между однородными и разнородными молекулами в растворе. Для этого разнородные молекулы должны иметь примерно одинаковые размеры и близкое химическое строение. Подобными свойствами обладают, например, жидкие растворы бензола и толуола, метилового и этилового спирта, твердые растворы изотопов различных веществ, смеси изомерных углеводородов и т. п.

Атермальные растворы. Модель атермального раствора является более общей по сравнению с моделью идеального раствора. Согласно условиям (1.113), для атермальных растворов, как и для идеальных, отсутствует теплота образования ($\Delta H = 0$).

Отличие между ними заключается, во-первых, в наличии объемного эффекта при атермальном растворении:

$$\Delta V = V - V_0 = \sum_i n_i(\bar{V}_i - V_i^0) > 0. \quad (1.119)$$

Во-вторых, ненулевая избыточная энтропия $\Delta \bar{S}_i^{\text{изб}} = \bar{S}_i - \bar{S}_i^{\text{ид}}$ атермальных растворов обеспечивает дополнительный вклад в энтропию смешения, равный $\Delta \bar{S}_{\text{вз}} = \sum_i n_i \Delta \bar{S}_i^{\text{изб}}$, так что

$$\begin{aligned} \Delta S = S - S_0 &= \sum_i n_i(\bar{S}_i - S_i^0) = \sum_i n_i(\bar{S}_i^{\text{ид}} - S_i^0) + \sum_i n_i \Delta \bar{S}_i^{\text{изб}} = \\ &= -nR \sum_i x_i \ln x_i + \sum_i n_i \Delta \bar{S}_i^{\text{изб}} \equiv \Delta S_{\text{см}} + \Delta S_{\text{вз}}. \end{aligned} \quad (1.120)$$

Атермальные растворы возникают при смешивании неполярных жидкостей с сильно различающимися по размерам молекулами. Сюда относятся, в частности, растворы высокомолекулярных веществ в обычных растворителях. Практически нулевая теплота образования этих растворов связана с тем, что обычно молекулы растворителя близки по размерам и молекулярной

природе к звеньям полимерных цепей, так что энергия взаимодействия между однородными и разнородными молекулами одного порядка по величине. Разветвленность и гибкость длинных полимерных цепей приводит к высокой степени неупорядоченности в их пространственном размещении, результатом чего является $\Delta S_{\text{см}} > 0$ и $\Delta \bar{S}_i^{\text{изб}} > 0$. Большие положительные значения энтропии растворения ($\Delta S = \Delta S_{\text{вз}} + \Delta S_{\text{см}} > 0$) обеспечивают самопроизвольное протекание этого процесса в силу того, что $\Delta G = -T\Delta S < 0$.

Атермальные растворы относятся к отрицательным растворам ($\gamma_i < 1$), так как при $\Delta \bar{S}_i^{\text{изб}} > 0$ из выражения (1.113) следует, что $\ln \gamma_i = -\Delta \bar{S}_i^{\text{изб}}/R < 0$.

Регулярные растворы. Модель регулярного раствора соответствует противоположному предельному случаю по отношению к модели атермального раствора. Согласно условиям (1.114), регулярные растворы близки по свойствам к идеальным растворам из-за отсутствия избыточной энтропии ($\Delta \bar{S}_i^{\text{изб}} \equiv \bar{S}_i - \bar{S}_i^{\text{ид}} = 0$), т.е. энтропия их образования определяется только энтропией смешения:

$$\begin{aligned} \Delta S &= S - S_0 = \sum_i n_i (\bar{S}_i - S_i^0) = \sum_i n_i (\bar{S}_i^{\text{ид}} - S_i^0) = \\ &= -nR \sum_i x_i \ln x_i \equiv \Delta S_{\text{см}} > 0. \end{aligned} \quad (1.121)$$

Как и для идеальных растворов, в модели регулярного раствора пренебрегают изменением мольного объема каждого компонента при растворении ($\bar{V}_i = V_i^0$), тогда

$$\Delta V = V - V_0 = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V_i^0) = 0. \quad (1.122)$$

Результат взаимодействия разнородных частиц в регулярном растворе проявляется в виде избыточной энтальпии $\Delta \bar{H}_i^{\text{изб}} = \bar{H}_i - \bar{H}_i^{\text{ид}}$, дающей основной вклад в тепловой эффект:

$$\begin{aligned} \Delta H &= H - H_0 = \sum_i n_i (\bar{H}_i - H_i^0) = \sum_i n_i (\bar{H}_i^{\text{ид}} - H_i^0) + \\ &+ \sum_i n_i \Delta \bar{H}_i^{\text{изб}} = \sum_i n_i \Delta \bar{H}_i^{\text{изб}} \equiv \Delta H_{\text{вз}}. \end{aligned} \quad (1.123)$$

где учтено, что для идеального раствора теплота образования равна нулю, так как $\bar{H}_i^{\text{ид}} = H_i^0$. Результирующий знак теплоты

растворения (1.123) определяется соотношением избыточных энтальпий $\Delta \bar{H}_i^{\text{изб}}$ для компонентов раствора, которые, как увидим ниже, могут иметь разный знак.

Теория регулярных растворов строится на основе учета взаимодействия только между ближайшими соседями. Зависимость потенциальной энергии u_{ij} взаимодействия двух частиц (с номерами i и j) от расстояния r_{ij} между ними качественно показана на рис. 1.5. Устойчивому расположению частиц на расстоянии r_{ij}^0 соответствует потенциальный минимум с энергией $u_{ij}^0 < 0$.

Величина u_{ij}^0 определяет избыточную энтальпию $\Delta \bar{H}_i^{\text{изб}}$ и коэффициент активности γ_i или знак раствора, определяемый как знак $\ln \gamma_i$. Покажем это на примере бинарного раствора, содержащего компоненты А и В.

Если для идеальных растворов полностью пренебрегают различием в размерах, форме и характере взаимодействия частиц, то в модели регулярного раствора следует учитывать эти факторы. Для

обеспечения соотношений (1.121) и (1.122), присущих как идеальному, так и регулярному растворам, необходимо потребовать, чтобы указанные различия были невелики. В этом случае замена однородных пар взаимодействующих частиц (А–А и В–В) на смешанные пары (А–В) не нарушает их хаотического пространственного распределения, лежащего в основе определения энтропии смешения.

Образование смешанной связи А–В с энергией $u_{AB}^0 < 0$ происходит в результате разрыва двух однородных связей А–А и В–В, обладающих энергиями $u_{AA}^0 < 0$ и $u_{BB}^0 < 0$. Энергия взаимодействия, отнесенная к одной связи А–В, равняется $u_{AB}^0 - (u_{AA}^0 + u_{BB}^0) / 2$. В пересчете на один моль раствора получаем энергию взаимообмена U_{AB} (называемую иногда параметром взаимодействия и обозначаемую α_{AB}), которая пропорциональна изменению энергии частицы при замене всех ее соседей частицами

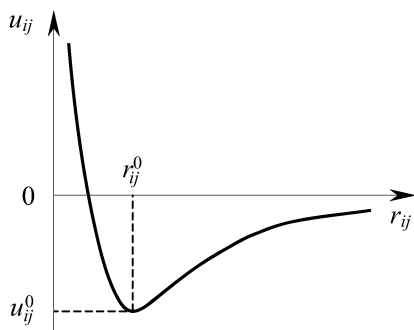


Рис. 1.5. Зависимость потенциальной энергии u_{ij} взаимодействия двух частиц с номерами i и j от расстояния r_{ij} между ними

другого сорта, а именно:

$$U_{AB} = zN_A \left(u_{AB}^0 - \frac{u_{AA}^0 + u_{BB}^0}{2} \right) = zN_A \left(\frac{|u_{AA}^0| + |u_{BB}^0|}{2} - |u_{AB}^0| \right). \quad (1.124)$$

Здесь N_A — постоянная Авогадро, z — координационное число, равное числу ближайших соседей (максимальное значение $z = 12$ достигается при плотной упаковке частиц одинакового размера).

Следовательно, тепловой эффект при образовании одного моля бинарного раствора, имеющего состав $x_A = n_A/(n_A + n_B) = 1 - x_B$, равняется $x_A x_B U_{AB}$. Отсюда получаем энтальпию образования раствора с общим числом молей $n = n_A + n_B$:

$$\Delta H = n x_A x_B U_{AB} = \frac{n_A n_B}{n_A + n_B} U_{AB}. \quad (1.125)$$

Из равенства (1.123) следует, что

$$\Delta \bar{H}_i^{\text{изб}} = \frac{\partial \Delta H}{\partial n_i}. \quad (1.126)$$

Применяя (1.126) к выражению (1.125), из формулы (1.114) получаем следующие соотношения:

$$\ln \gamma_A = \frac{\Delta \bar{H}_A^{\text{изб}}}{RT} = x_B^2 \frac{U_{AB}}{RT} = (1 - x_A)^2 \frac{U_{AB}}{RT}, \quad (1.127)$$

$$\ln \gamma_B = \frac{\Delta \bar{H}_B^{\text{изб}}}{RT} = x_A^2 \frac{U_{AB}}{RT} = (1 - x_B)^2 \frac{U_{AB}}{RT}. \quad (1.128)$$

Как видно из (1.124) и (1.125), знак теплоты образования раствора зависит от соотношения между энергиями взаимодействия однородных и разнородных частиц, входящих в состав раствора: а) если однородные частицы в растворе взаимодействуют сильнее, чем разнородные, т. е. $|u_{AA}^0 + u_{BB}^0| > 2|u_{AB}^0|$, тогда $U_{AB} > 0$ и $\Delta H > 0$, что дает *поглощение тепла*;

б) если преобладает взаимодействие между разнородными частицами, т. е. $|u_{AA}^0 + u_{BB}^0| < 2|u_{AB}^0|$, тогда $U_{AB} < 0$ и $\Delta H < 0$, что дает *выделение тепла*.

Из формул (1.127) и (1.128) следует, что в первом случае регулярный раствор является *положительным* по обоим компонентам ($\gamma_A > 1$ и $\gamma_B > 1$), а во втором случае — *отрицательным* ($\gamma_A < 1$ и $\gamma_B < 1$). Следовательно, знак регулярного раствора всегда совпадает со знаком теплового эффекта и, как увидим ниже, со знаком отклонения от закона Рауля (см. п. 2.3).

Для идеальных растворов энергии взаимодействия однородных и разнородных частиц равны, так что $U_{AB} = 0$, $\Delta H = 0$ и $\gamma_A = \gamma_B = 1$.

В технологии полупроводниковых приборов и интегральных микросхем в настоящее время применяют материалы высокой степени очистки, в которых содержание примесей на 5–10 порядков меньше количества атомов основного вещества. Такие твердые растворы являются *предельно разбавленными* и близки по свойствам к модели идеального раствора.

Полагаем, что компонент А в бинарном растворе является растворителем, для которого $x_A \approx 1$, а компонент В — малой примесью ($x_B \ll 1$). Тогда из выражений (1.127) и (1.128) получаем $\gamma_A = 1$ и $RT \ln \gamma_B = \Delta \bar{H}_B^{\text{изб}} = U_{AB} = \text{const}$, где константа не зависит ни от температуры, ни от состава раствора. Полученный результат можно обобщить на многокомпонентные предельно разбавленные растворы, приписывая растворителю индекс $i = 1$, а примесям — индекс $i \neq 1$. Тогда

$$\gamma_1 = 1 \quad \text{и} \quad RT \ln \gamma_i = \Delta \bar{H}_i^{\text{изб}} = U_{1i} = \text{const}. \quad (1.129)$$

Таким образом, в предельно разбавленных растворах растворитель подчиняется модели идеального раствора, в частности,

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1. \quad (1.130)$$

Для примесей (отмечаемых индексом $i \neq 1$) из формул (1.107), (1.109) и (1.129) получаем выражение для химического потенциала,

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^{\text{ид}} + RT \ln \gamma_i = \\ &= (\mu_i^0 + U_{1i}) + RT \ln x_i \equiv \mu_i^* + RT \ln x_i, \end{aligned} \quad (1.131)$$

по виду совпадающее с (1.130). Однако стандартное значение химического потенциала в выражении (1.131) отличается от μ_i^0 , так как в стандартном состоянии ($x_i = 1$) имеем $\mu_i = \mu_i^*$, при этом $\mu_i^* = \mu_i^0(T, P) + U_{1i}(u_{11}^0, u_{1i}^0, u_{ii}^0)$.

Следовательно, в рамках модели регулярного раствора химический потенциал i -й примеси в стандартном состоянии вещества определяется как свойствами чистого вещества (учитываемыми величиной μ_i^0), так и взаимодействием примеси с растворителем (учитываемым величиной U_{1i}). Тот факт, что величина U_{1i} не зависит ни от температуры T , ни от концентраций x_i , приближает описание примесей в предельно разбавленном растворе с помощью химического потенциала

в форме (1.131) к описанию идеального раствора. И это несмотря на то, что для них коэффициент активности $\gamma_i \neq 1$ и, как следует из (1.129), экспоненциально зависит от температуры:

$$\gamma_i(T) = \exp\left(\frac{U_{1i}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta\bar{H}_i^{\text{изб}}}{RT}\right). \quad (1.132)$$

Величина γ_i при данной температуре является константой, не зависящей от присутствия других примесей в растворе. Следовательно, активность любой примеси в предельно разбавленном растворе пропорциональна ее мольной доле: $a_i = \gamma_i(T)x_i$.

Как видно из (1.132), температурный ход коэффициента активности $\gamma_i(T)$ определяется знаком теплоты $\Delta\bar{H}_i^{\text{изб}} \propto \Delta H$: для положительных растворов (когда $\Delta H > 0$) с ростом температуры величина γ_i монотонно уменьшается от бесконечно больших значений до единицы, а для отрицательных растворов (когда $\Delta H < 0$) — увеличивается от нуля до единицы. Так как в обоих случаях $\gamma_i \rightarrow 1$ при $T \rightarrow \infty$, то предельно разбавленные растворы при возрастании температуры приближаются к идеальному раствору, для которого $\Delta G < 0$, согласно (1.118). Этот результат означает, что в природных условиях все вещества самопроизвольно загрязняются естественными примесями с образованием твердых растворов, близких по свойствам к модели предельно разбавленного или идеального раствора.

1.13. Термодинамика образования твердых и жидких растворов

В различных задачах технологии часто приходится иметь дело с процессами, в которых участвуют как твердые, так и жидкие растворы. Общим признаком всех растворов является хаотическое распределение разнородных частиц в объеме раствора без нарушения его однородности. Для жидких растворов характерен лишь ближний порядок в расположении частиц, а в твердых растворах проявляется также и дальний порядок, присущий кристаллической решетке либо исходных близких по структуре веществ (GaAs–GaP, AlAs–GaAs, Ge–Si), либо основного вещества (растворителя) при введении в него примесей.

Твердые растворы имеют атомную структуру, поскольку их кристаллическая решетка построена из атомов, связанных между собой силами химического взаимодействия ковалентной, ионной или ионно-ковалентной природы. При взаимном растворении веществ с близкими по структуре и размерам атомами возникают

твердые растворы замещения путем взаимной замены сходных атомов в узлах кристаллической решетки. Вхождение же в решетку растворителя атомов примеси относительно малых размеров, отличающихся по своим химическим свойствам от основных атомов и по этой причине размещающихся в междоузлиях решетки, дает *твердые растворы внедрения*. Если в междоузлиях размещаются собственные атомы химического соединения (например, атомы В бинарного соединения АВ), то нарушается его стехиометрический состав. Такой твердый раствор внедрения, приводящий к возникновению нестехиометричности соединения, часто называется *соединением переменного состава* и обозначается в виде $AB_{1\pm\delta}$. Стехиометрия соединения может нарушаться также в результате возникновения вакансий, т. е. отсутствующих атомов в узлах решетки, например, атомов В. Такое соединение вида $AB_{1-\delta}$ называют построенным по типу *твердого раствора вычитания*. Коэффициент δ (обычно $\delta \ll 1$), используемый в обозначениях $AB_{1\pm\delta}$ (или в более общем виде $A_mB_{n(1\pm\delta)}$), отражает степень нестехиометричности соединения АВ (или A_mB_n), вызванной собственными дефектами — междоузельными атомами и вакансиями (см. п. 4.1).

В микроэлектронике и оптоэлектронике широкое применение нашли твердые растворы полупроводников, построенные на основе двойных (А–В) или тройных (А–В–С) систем. Твердые растворы внедрения из-за различия компонентов чаще являются *ограниченными*, т. е. существуют лишь до определенной концентрации исходных компонентов, выше которой они распадаются. *Неограниченные* твердые растворы, существующие во всем интервале концентраций исходных компонентов (элементов А и В в двойных системах или стехиометрических соединений типа АВ и АС в тройных системах), могут быть построены по типу раствора замещения для компонентов с одинаковым типом кристаллической решетки и с близкими по размерам и электронному строению атомами. Такие соединения принято называть *упорядоченными твердыми растворами*. Их состав выражается в виде $A_{1-x}B_x$ — для раствора элементов А и В, $A_{1-x}B_xC$ — для раствора соединений АС и ВС или $AB_{1-x}C_x$ — для раствора соединений АВ и АС, где x — атомная доля ($0 \leq x \leq 1$) элемента или соединения в твердом растворе.

Жидкие растворы по физическому строению отличаются от только что описанной картины для твердых растворов. В первую очередь, между частицами жидкости должно отсутствовать химическое взаимодействие. В противном случае возникает хими-

чески активная система со своими специфическими свойствами, отличными от свойств раствора. В жидких растворах частицы могут находиться в виде как молекул, так и ионов, возникающих в результате электролитической диссоциации. Растворы, содержащие ионы и называемые *растворами электролитов*, исключаются из настоящего рассмотрения. Их термодинамические особенности, как и свойства химически активных систем, будут рассмотрены в главе 3.

Межмолекулярные взаимодействия в жидких растворах обусловлены силами Ван-дер-Ваальса (ориентационного, индукционного и дисперсионного типа), а также водородной и донорно-акцепторной (координационной) связями. Взаимодействие между однородными молекулами растворителя называют *ассоциацией*, а между разнородными молекулами (растворителя и растворенного вещества) — *сольватацией* (или *гидратацией* для водных растворов). Процессы ассоциации и сольватации формируют ближнюю упорядоченность в растворах путем создания молекулярных комплексов в форме малоустойчивых молекулярных образований переменного состава, называемых соответственно *ассоциатами* и *сольватами*. Образование ассоциатов в чистых жидкостях сильнее связывает молекулы между собой (чему отвечает минимум энергии на рис. 1.5), в результате этого избыточная энергия выделяется в виде тепла. Аналогичным образом проявляется и процесс сольватации. Ассоциация и сольватация являются конкурирующими процессами: образование сольватов, сопровождающееся выделением тепла ($\Delta H < 0$), уменьшает степень ассоциации растворителя, что вызывает, наоборот, поглощение теплоты ($\Delta H > 0$). Результирующий тепловой эффект определяет теплоту процесса растворения при смешивании жидкостей.

В случае растворения газов и твердых тел в жидкостях тепловой эффект, вызванный процессами ассоциации и сольватации, дает, согласно (1.26), вклад $\Delta H_{вз}$ в полную теплоту растворения:

$$\Delta H = \Delta H_{фп} + \Delta H_{вз}, \quad (1.133)$$

в дополнение к теплоте фазового перехода $\Delta H_{фп}$, связанной с изменением агрегатного состояния растворяемого вещества.

Наряду с тепловым эффектом $\Delta H_{вз}$, межмолекулярные взаимодействия в растворе приводят при смешении компонентов к изменению энтропии $\Delta S_{вз}$ и суммарного объема $\Delta V_{вз}$. Если растворение сопровождается изменением агрегатного состояния одного или нескольких компонентов, то по аналогии с (1.133)

к величинам $\Delta S_{\text{вз}}$ и $\Delta V_{\text{вз}}$ должны быть добавлены $\Delta S_{\text{фп}}$ и $\Delta V_{\text{фп}}$, в частности, полное изменение объема при растворении равно

$$\Delta V = \Delta V_{\text{фп}} + \Delta V_{\text{вз}}. \quad (1.134)$$

В отличие от этого, для получения полного изменения энтропии ΔS необходимо, кроме $\Delta S_{\text{вз}}$ и $\Delta S_{\text{фп}}$, учесть также энтропию смешения $\Delta S_{\text{см}}$:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{фп}} + \Delta S_{\text{вз}} + \Delta S_{\text{см}}. \quad (1.135)$$

Энтропия смешения раствора $\Delta S_{\text{см}}$ аналогична величине (1.98), полученной для газов, и учитывает хаотическое перераспределение каждого компонента по всему объему раствора в результате смешения. Этот эффект повышает разупорядочение в системе и, следовательно, по аналогии с выражением (1.98) всегда имеем

$$\Delta S_{\text{см}} > 0. \quad (1.136)$$

Как ясно из вышесказанного, знаки $\Delta H_{\text{вз}}$, $\Delta V_{\text{вз}}$ и $\Delta S_{\text{вз}}$ определяются конкуренцией между процессами ассоциации и сольватации молекул. Для слабо ассоциированных растворителей (с малополярными молекулами) преобладание сольватации повышает ближнюю упорядоченность в растворах с одновременным уменьшением объема и выделением тепла, так что

$$\Delta H_{\text{вз}} < 0, \quad \Delta V_{\text{вз}} < 0, \quad \Delta S_{\text{вз}} < 0. \quad (1.137)$$

Эти же неравенства могут иметь место и для сильно ассоциированных жидкостей с полярными молекулами (какой является вода), если они взаимодействуют с молекулами растворяемых веществ за счет более сильных донорно-акцепторных или водородных связей. В этом случае сольватация также преобладает над ассоциацией.

Для сильно ассоциированных жидкостей возможна и противоположная ситуация, когда взаимодействие между молекулами растворителя сильнее их взаимодействия с малополярными молекулами растворяемых веществ. Тогда ассоциация преобладает над сольватацией, т. е. имеют место неравенства, противоположные (1.137):

$$\Delta H_{\text{вз}} > 0, \quad \Delta V_{\text{вз}} > 0, \quad \Delta S_{\text{вз}} > 0. \quad (1.138)$$

Эти неравенства выражают поглощение тепла, увеличение объема и энтропии, порожденные сильным взаимодействием полярных молекул, приводящим к их ассоциации за счет диполь-дипольных, водородных или донорно-акцепторных связей.

Каждое из выражений (1.133)–(1.135), в сравнении с аналогичными в формуле (1.102), содержит дополнительное слагаемое с индексом «фп», вызванное переходом растворяемых частиц из одной фазы в другую. Величины $\Delta H_{\text{фп}}$, $\Delta V_{\text{фп}}$ и $\Delta S_{\text{фп}}$ определяются типом фазового перехода при взаимном растворении компонентов с различным исходным агрегатным состоянием.

Фазовые переходы первого рода, такие как плавление, испарение, сублимация и обратные им, рассмотрены ниже в п. 2.1. Там показано, что фазовые превращения, происходящие при увеличении температуры, всегда сопровождаются положительными скачками энтальпии и энтропии. В промежутке между точками фазового перехода температурный ход $H(T)$ и $S(T)$ определяется формулами (1.24). На этом основании можно качественно изобразить температурные зависимости энтальпии и энтропии, как показано на рис. 1.6. Точки плавления $T_{\text{пл}}$ и кипения $T_{\text{кип}}$ разделяют три агрегатные состояния вещества. В этих точках наблюдаются скачкообразные изменения H и S , равные теплотам и энтропиям плавления ($\Delta H_{\text{пл}} > 0$ и $\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}} > 0$) и испарения ($\Delta H_{\text{исп}} > 0$ и $\Delta S_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{кип}} > 0$).

Ниже оценим соотношение между энтальпийным и энтропийным факторами для трех различных случаев растворения с изменением агрегатного состояния растворяемого вещества.

Теплоты плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ и испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ по порядку величины составляют соответственно единицы и десятки ккал/моль, что, как правило, превышает $\Delta H_{\text{вз}}$. Следовательно, тепловой эффект (1.133) при растворении веществ с изменением их агрегатного состояния определяется, в основном, теплотой фазового перехода $\Delta H_{\text{фп}}$. Что касается энтропии растворения, то из трех слагаемых, входящих в выражение (1.135), величина $\Delta S_{\text{вз}}$ также является наименьшей. Поэтому результирующее значение энтропии растворения ΔS определяется соотношением между величинами $\Delta S_{\text{фп}}$ и $\Delta S_{\text{см}}$, при этом, согласно (1.136), всегда $\Delta S_{\text{см}} > 0$.

Растворение твердых тел в жидкостях сопровождается разрушением кристаллической решетки. Согласно рис. 1.6, для фазового перехода твердое тело \rightarrow жидкость имеем $\Delta H^{\text{т} \rightarrow \text{ж}} = \Delta H_{\text{пл}} > 0$ и $\Delta S^{\text{т} \rightarrow \text{ж}} = \Delta S_{\text{пл}} > 0$. Следовательно, растворение твердых тел в жидкостях является *эндотермическим* процессом ($\Delta H \approx \Delta H_{\text{пл}} > 0$) и сопровождается ростом энтропии ($\Delta S \approx \Delta S_{\text{пл}} + \Delta S_{\text{см}} > 0$). Отсюда следует вывод о том, что при низких температурах, когда преобладает энтальпийный фактор ($\Delta H > T\Delta S$), растворение практически отсутствует, а с ростом

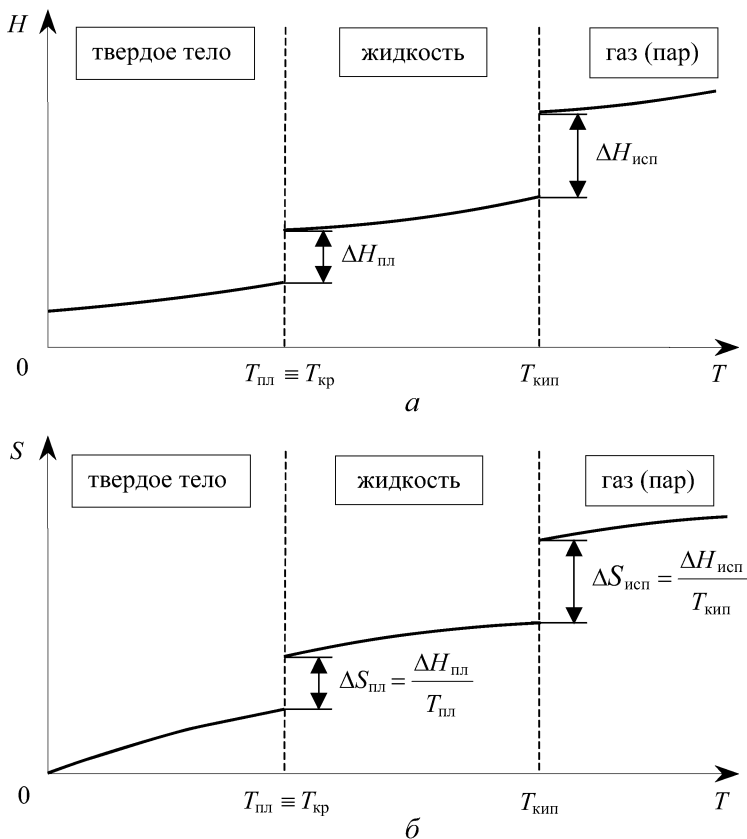


Рис. 1.6. Качественный ход температурных зависимостей энтальпии $H(T)$ и энтропии $S(T)$ с учетом фазовых превращений вещества при температуре плавления–кристаллизации $T_{\text{пл}} \equiv T_{\text{кр}}$ и температуре кипения $T_{\text{кип}}$

температуры возрастает роль энтропийного фактора, что обеспечивает растворение ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$).

Растворение газов в жидкостях, если оно происходит в молекулярной форме (без диссоциации молекул на атомы и ионы), сопровождается конденсацией газовых молекул. Для фазового перехода газ \rightarrow жидкость всегда имеем $\Delta H^{\text{г} \rightarrow \text{ж}} = -\Delta H_{\text{исп}} < 0$ и $\Delta S^{\text{г} \rightarrow \text{ж}} = -\Delta S_{\text{исп}} < 0$ (см. рис. 1.6). Следовательно, молекулярное растворение газов в жидкостях является *экзотермическим* процессом ($\Delta H \approx -\Delta H_{\text{исп}} < 0$). Возможность его осуществления зависит от энтропии растворения, которая может иметь разный знак ($\Delta S \approx -\Delta S_{\text{исп}} + \Delta S_{\text{см}} >$ или < 0 , при этом всегда $\Delta S_{\text{см}} > 0$). В случае, если $\Delta S_{\text{см}} > \Delta S_{\text{исп}}$, получаем $\Delta S > 0$, так что газ

растворяется в жидкостях при любых температурах, поскольку всегда $\Delta G = -|\Delta H| - T\Delta S < 0$. В тех случаях, когда $\Delta S < 0$, растворение газа может прекратиться при высоких температурах, когда станет $\Delta G = -|\Delta H| + T|\Delta S| > 0$.

Растворение газов в твердых телах может происходить как в молекулярной форме (без диссоциации молекул), так и в атомарной форме (с диссоциацией молекул на атомы).

Молекулярное растворение газов характерно для диэлектрических силикатных материалов типа стекол и керамики, когда газовые молекулы застревают в пустотах силикатной сетки по механизму «молекулярного сита». Этому механизму присущи рассмотренные выше особенности молекулярного растворения газов в жидкостях, в частности, выделение тепла ($\Delta H < 0$).

Атомарное растворение газов характерно для металлов. Так как диссоциация молекул на атомы всегда требует подвода энергии, то теплота процесса (1.133), в дополнение к двум вкладам, должна содержать третье слагаемое — теплоту диссоциации $\Delta H_{\text{дис}} > 0$:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{фп}} + \Delta H_{\text{вз}} + \Delta H_{\text{дис}}. \quad (1.139)$$

В отличие от жидких растворов, вклад $\Delta H_{\text{вз}}$, учитывающий химическое взаимодействие растворенных атомов с решеткой, может быть сравним с двумя другими слагаемыми в выражении (1.139). При этом обязательно $\Delta H_{\text{вз}} < 0$, так как силы притяжения, обеспечивающие это взаимодействие, уменьшают потенциальную энергию системы, как показано на рис. 1.5. Согласно рис. 1.6, фазовый переход газ \rightarrow твердое тело является *экзотермическим* процессом, тогда $\Delta H_{\text{фп}} = \Delta H^{\text{г} \rightarrow \text{т}} \approx -(\Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл}}) < 0$. Результирующий тепловой эффект определяется соотношением между двумя величинами: $\Delta H_{\text{дис}} > 0$ и $(\Delta H_{\text{фп}} + \Delta H_{\text{вз}}) < 0$. Принципиально возможны следующие две физические ситуации.

1. Растворение газов в обычных *конструкционных материалах* (таких, как Fe, Cu, Ni, Mo, W и др., в том числе, их сплавах) происходит с образованием *твердых растворов* внедрения или замещения. В этом случае энергия связи растворенных атомов с решеткой относительно невелика, так что $|\Delta H_{\text{фп}} + \Delta H_{\text{вз}}| < \Delta H_{\text{дис}}$ и растворение носит *эндотермический характер* ($\Delta H > 0$ — поглощение тепла). Для осуществления процесса растворения необходимо иметь $\Delta S > 0$, так как в противном случае $\Delta G = \Delta H + T|\Delta S| > 0$. Следовательно, при достаточно низких температурах, когда снижается вклад

энтропийного фактора $T\Delta S$, растворение газа в конструкционных металлах может прекратиться.

2. Растворение газов в активных *газопоглощающих материалах* (таких, как Ti, Ta, Zr, Nb и др.) происходит с образованием в твердой фазе *химических соединений* (типа гидридов, нитридов, оксидов). Энергия связи атомов газа в химических соединениях настолько велика, что $|\Delta H_{\text{фп}} + \Delta H_{\text{вз}}| \gg \Delta H_{\text{дис}}$, т.е. растворение носит *экзотермический характер* ($\Delta H < 0$ — выделение тепла). С точки зрения возможности осуществления процесса здесь ситуация аналогична той, что имеет место при растворении газов в жидкостях.

Знание полных величин ΔH и ΔS позволяет в изобарных условиях выяснить возможность образования раствора из чистых компонентов по знаку изобарного потенциала $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. При $\Delta G < 0$ процесс растворения идет самопроизвольно и раствор остается ненасыщенным. Условие равновесия $\Delta G = 0$ соответствует *насыщенному раствору*, в котором присутствует избыток растворяемых веществ в виде осадка. Концентрация растворенного компонента в насыщенном (равновесном) растворе называется *растворимостью* данного вещества. Она зависит от температуры и давления (а также от присутствия других компонентов в растворе) и выражается в виде функциональной зависимости $c_i = f(T, P)$ или $x_i = f(T, P)$.

Парогазовая среда над раствором, находящаяся с ним в равновесии, называется *насыщенной*, а парциальное давление каждого компонента в газе называют *давлением насыщенного пара* этого компонента. Давление насыщенного пара в общем случае зависит как от температуры, так и давления: $p_i = f(T, P)$ (см. п. 2.2 и 2.3).

Нахождение зависимостей $c_i = f(T, P)$ и $p_i = f(T, P)$ составляет основную задачу термодинамического анализа растворов. Эти зависимости следуют из так называемых условий фазового и химического равновесия. Анализ физических закономерностей, вытекающих из этих условий, и выяснение принципиальных возможностей для управления ими в технологических процессах рассмотрены в главах 2, 3 и 4.

1.14. Условия фазового и химического равновесия. Правило фаз Гиббса

Фазой называется совокупность однородных частей системы, одинаковых во всех точках по составу, физическим и химическим свойствам и имеющих видимые границы раздела. По составу

фазы могут быть однокомпонентными и многокомпонентными. При этом под *компонентом* понимается любое составляющее вещество (элементарное или в виде химического соединения), которое может быть выделено из системы и существовать вне ее. Такие многокомпонентные системы, как смеси газов, жидкие и твердые растворы, а также химически однородные вещества в одном агрегатном состоянии, являются однофазными или *гомогенными системами*. В многофазных или *гетерогенных системах* существует одна единственная газовая (или парогазовая) фаза, в то время как конденсированных фаз (жидких и твердых) может быть несколько.

Фазовое равновесие подразумевает одновременное сосуществование двух или более фаз. Оно осуществляется путем непрерывного обмена частицами между этими фазами, т.е. фазовое равновесие имеет *динамический характер*, а именно: число частиц, перешедших из одной фазы в другую за единицу времени, в среднем равняется числу частиц, совершивших обратный переход.

Условия фазового равновесия представляют собой математическую формулировку соотношений между физическими величинами, обеспечивающих существование нескольких фаз в многокомпонентной системе *в отсутствие* химических реакций.

Для их вывода будем рассматривать интересующую нас многофазную систему вместе с внешней средой как замкнутую систему, условием равновесия которой является максимум суммарной энтропии, что записано в виде соотношения (1.8). В отличие от обозначений, ранее использованных в п. 1.2, номер фазы будем отмечать верхними римскими цифрами I, II, ..., сохраняя нижние арабские цифры 1, 2, ... для обозначения номера компонента. В применении к конкретным физическим условиям римские цифры будут при необходимости заменяться буквами, явно указывающими состояние вещества: г — газообразное, п — парообразное, ж — жидкое, т — твердое и к — конденсированное (жидкое или твердое).

Рассмотрим две многокомпонентные фазы, содержащие K компонентов и составляющие замкнутую систему, для которой $dU^I = -dU^{II}$, $dV^I = -dV^{II}$, $dn_i^I = -dn_i^{II}$, $i = 1, 2, \dots, K$. На основании закона сохранения энергии (1.16) записываем дифференциал суммарной энтропии замкнутой системы,

$$dS = dS^I + dS^{II} = \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right) dU^I + \left(\frac{P^I}{T^I} - \frac{P^{II}}{T^{II}} \right) dV^I -$$

$$-\sum_i \left(\frac{\mu_i^{\text{I}}}{T^{\text{I}}} - \frac{\mu_i^{\text{II}}}{T^{\text{II}}} \right) dn_i^{\text{I}} = 0,$$

приравненный нулю в соответствии с условием равновесия (1.8). В силу произвольности независимых приращений dU^I , dV^I , dn_i^I обращение dS в нуль возможно лишь при равенстве нулю сомножителей при этих приращениях. Отсюда получаем искомые *условия фазового равновесия* для нескольких фаз:

$$T^{\text{I}} = T^{\text{II}} = \dots \equiv T = \text{const}, \quad (1.140)$$

$$P^{\text{I}} = P^{\text{II}} = \dots \equiv P = \text{const}, \quad (1.141)$$

[illegible]

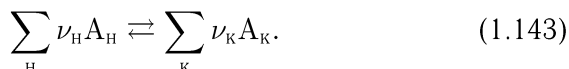
Постоянство температуры T и давления P во всех равновесных фазах, выражаемое равенствами (1.140) и (1.141), отражает соответственно равновесие теплового и механического контактов между этими фазами (см. п. 1.3).

Из равенств (1.142) следует, что для равновесия материального контакта химический потенциал каждого компонента должен быть одинаковым во всех фазах. В противном случае, как было показано в п.1.9, возникает массоперенос вещества из фазы с большим химическим потенциалом в фазу с меньшим его значением. Условия материального равновесия (1.142) справедливы для частиц, не имеющих электрического заряда. Обобщение их на случай заряженных частиц путем введения электрохимического потенциала будет выполнено в п.1.15.

Химическое равновесие подразумевает равновесие химических реакций в системах с активными компонентами. Реакции, протекающие в одной фазе (газовой, жидкой или твердой), называются *гомогенными* реакциями (соответственно, газофазными, жидкофазными или твердофазными). Если участники реакции находятся в разных фазах, то химическая реакция является *гетерогенной*. Для обратимой химической реакции равновесие имеет *динамический характер*: число элементарных актов химического взаимодействия в реакции, идущей слева направо, в среднем за единицу времени равняется числу элементарных актов в обратном направлении.

Условие химического равновесия обеспечивает неизменный состав сосуществующих многокомпонентных фаз при протекании гомогенных или гетерогенных химических реакций. Так как условия равновесия фаз, выражаемые равенствами (1.140) и (1.141), являются изобарно-изотермическими, то системы с химическими реакциями следует описывать с помощью свободной энергии Гиббса $G = \sum_i n_i \mu_i$.

Пусть в системе протекает обратимая химическая реакция, записанная по аналогии с (1.27) в обобщенной форме



Здесь химические компоненты $\text{A}_{\text{н}}$ и $\text{A}_{\text{к}}$ (стоящие со своими стехиометрическими коэффициентами $\nu_{\text{н}}$ и $\nu_{\text{к}}$, соответственно, в левой и правой частях реакции) условно названы начальными (н) и конечными (к) участниками данной реакции, несмотря на ее обратимый характер.

Изобарным потенциалом химической реакции называется изменение ΔG свободной энергии системы, происходящее при одном пробеге реакции слева направо. Если в исходном состоянии было $n_{\text{н}}$ молей начальных компонентов $\text{A}_{\text{н}}$ и $n_{\text{к}}$ молей конечных компонентов $\text{A}_{\text{к}}$, то свободная энергия Гиббса для системы в исходном состоянии равняется

$$G_0 = \sum_{\text{н}} n_{\text{н}} \mu_{\text{н}} + \sum_{\text{к}} n_{\text{к}} \mu_{\text{к}}.$$

Поскольку для реакции (1.143) за один пробег слева направо исчезает $\nu_{\text{н}}$ молей компонента $\text{A}_{\text{н}}$ и возникает $\nu_{\text{к}}$ молей компонента $\text{A}_{\text{к}}$, то свободная энергия Гиббса в результате такого пробега принимает значение

$$G = \sum_{\text{н}} (n_{\text{н}} - \nu_{\text{н}}) \mu_{\text{н}} + \sum_{\text{к}} (n_{\text{к}} + \nu_{\text{к}}) \mu_{\text{к}}.$$

Отсюда для обобщенной химической реакции (1.143) получаем изобарный потенциал

$$\Delta G = G - G_0 = \sum_{\text{к}} \nu_{\text{к}} \mu_{\text{к}} - \sum_{\text{н}} \nu_{\text{н}} \mu_{\text{н}}. \quad (1.144)$$

Тогда общее требование $\Delta G = 0$ дает искомое *условие химического равновесия* в виде

$$\sum_{\text{н}} \nu_{\text{н}} \mu_{\text{н}} = \sum_{\text{к}} \nu_{\text{к}} \mu_{\text{к}}. \quad (1.145)$$

Из сравнения формул (1.143) и (1.145) видно, что для записи условия химического равновесия надо химические символы A_n и A_k в уравнении реакции заменить соответствующими химическими потенциалами μ_n и μ_k , а на месте стрелок поставить знак равенства. В практике термодинамических расчетов вместо условия химического равновесия в форме (1.145) часто используют так называемый *закон действия масс*, выведенный в п. 3.1.

Правило фаз Гиббса дает число *термодинамических степеней свободы*, понимаемое как число независимых параметров системы, включая температуру и давление, которые можно произвольно менять без нарушения фазового и химического равновесия в системе.

Пусть в системе из K компонентов присутствует Φ фаз и протекает X химических реакций типа (1.143). Равновесное состояние системы в целом характеризуется температурой T , давлением P и составом каждой из Φ фаз. Состав одной фазы, содержащей K компонентов, однозначно задается их концентрациями, выраженными в мольных долях $x_i = n_i/n$, среди которых лишь $K-1$ независимых величин, ибо $\sum_i x_i = 1$, $i = 1, 2, \dots, K$. Следовательно, общее число параметров, характеризующих состояние системы, равняется $2 + (K-1)\Phi$. Эти параметры не являются полностью независимыми, так как на них наложены условия фазового (1.142) и химического (1.145) равновесия, куда входят химические потенциалы μ_i , в свою очередь зависящие от температуры, давления и состава фаз. Число фазовых ограничений равняется числу равенств в выражениях (1.142): в каждой из K строк имеется $\Phi-1$ независимых равенств, так что общее их число равно $(\Phi-1)K$. Число химических ограничений типа (1.145) обычно равняется числу X химических реакций ¹⁾.

Таким образом, число термодинамических степеней свободы S равняется числу параметров системы, остающемуся от их общего числа $2 + (K-1)\Phi$ за вычетом $(\Phi-1)K + X$ ограничений, накладываемых условиями фазового и химического равновесия,

¹⁾ Строго говоря, величина X может превышать число химических реакций на число так называемых *условий материального баланса*, выражающих сохранение химических элементов в соответствии со стехиометрией реакции и условием ввода исходных реагентов в систему. Так, для газофазной реакции $2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ ввод в систему хлористого водорода порождает в равных количествах H_2 и Cl_2 . Тогда условие материального баланса в форме $p_{\text{H}_2} = p_{\text{Cl}_2}$ совместно с условием химического равновесия типа (1.145) (записываемым обычно в форме закона действия масс — см. п. 3.1) дает два химических ограничения ($X = 2$). В результате из трех участников реакции независимым остается только один ($K_n = K - X = 1$).

а именно:

$$C = 2 + K - \Phi - X. \quad (1.146)$$

Обычно используют число независимых компонентов $K_n = K - X$, вычитая из общего их количества K число X химических ограничений. Тогда правило фаз Гиббса (1.146) принимает распространенную форму записи:

$$C = 2 + K_n - \Phi. \quad (1.147)$$

Число термодинамических степеней свободы возрастает с увеличением независимых компонентов и уменьшается при увеличении числа фаз в системе. По числу степеней свободы различают *нонвариантные* ($C = 0$), *моновариантные* ($C = 1$), *бивариантные* ($C = 2$) и *поливариантные* ($C > 2$) системы. Как видно из формулы (1.147), число равновесных фаз не может превышать числа независимых компонентов в системе больше, чем на два ($\Phi \leq 2 + K_n$). Максимальное число фаз реализуется в нонвариантной системе, когда $C = 0$. В этом случае все параметры системы строго фиксированы и ни один из них нельзя изменить без нарушения равновесия, что привело бы к исчезновению одной или более фаз.

В формулах (1.146) и (1.147) слагаемое 2 учитывает в качестве внешних факторов температуру T и давление P . Наиболее часто в технологических процессах полное давление поддерживается равным 1 атм. Тогда правило фаз, записанное в общей форме (1.147), принимает частный вид:

$$C = 1 + K_n - \Phi. \quad (1.148)$$

Здесь единица соответствует температуре T как единственному параметру, используемому в дополнение к составу фаз для управления фазовыми и химическими превращениями в системе.

1.15. Условия фазового и электрохимического равновесия в системах с заряженными частицами

До сих пор объектом нашего рассмотрения были макроскопические системы, состоящие из нейтральных частиц (атомов и молекул). Учет заряда частиц должен определенным образом модифицировать полученные ранее соотношения.

Сначала уточним условия фазового равновесия (1.140)–(1.142) для фаз, обменивающихся заряженными частицами, а затем рассмотрим влияние заряда взаимодействующих частиц на условие химического равновесия (1.145).

Пусть частицы i -го сорта имеют электрический заряд $z_i e$, где z_i — зарядовое число частицы, e — заряд электрона. В заряженную среду с электрическим потенциалом φ вводим dN_i частиц, несущих элементарный заряд $dq_i = z_i e dN_i = z_i F dn_i$, где $F = eN_A = 96\,485$ Кл/моль — число Фарадея. В результате этого внутренняя энергия системы должна увеличиться на дополнительную величину $\varphi dq_i = z_i F \varphi dn_i$ по отношению к величине (1.16). Тогда суммирование по всем сортам частиц дает дифференциал внутренней энергии

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i \varphi dq_i \equiv \\ &\equiv TdS - PdV + \sum_i \tilde{\mu}_i dn_i. \end{aligned} \quad (1.149)$$

Здесь введена новая величина

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi, \quad (1.150)$$

называемая *электрохимическим потенциалом* заряженных частиц i -го сорта с зарядовым числом z_i , которые находятся в среде с электрическим потенциалом φ .

Следовательно, учет заряда частиц приводит к замене химических потенциалов μ_i в формулах (1.47)–(1.50) их электрохимическими аналогами $\tilde{\mu}_i$ в форме (1.150).

Если проследить вывод условий фазового равновесия, сделанный в п. 1.14, то можно убедиться в том, что аналогичной замены требуют лишь условия (1.142), а равенства (1.140) и (1.141) остаются без изменения. Таким образом, для изобарно-изотермических процессов (протекающих при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$) условие фазового равновесия (1.142) принимает вид

$$\tilde{\mu}_i^I = \tilde{\mu}_i^{II} = \dots \equiv \tilde{\mu}_i = \text{const}, \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (1.151)$$

Итак, фазовое равновесие достигается при постоянстве во всех фазах электрохимического потенциала каждого компонента.

Полезно отметить, что для электронов ($z_e = -1$) в металлах и полупроводниках их электрохимический потенциал $\tilde{\mu}_e$ называется *энергией Ферми* E_F (см. п. 4.1). Равновесное требование постоянства уровня Ферми ($E_F^I = E_F^{II}$) в контактирующих средах I и II, записанное с учетом (1.150) в виде $\mu_e^I - F\varphi^I = \mu_e^{II} - F\varphi^{II}$, выполняется лишь при наличии на границе раздела сред контактной разности потенциалов:

$$\varphi_{\text{конт}} \equiv \varphi^I - \varphi^{II} = \frac{1}{F} (\mu_e^I - \mu_e^{II}), \quad (1.152)$$

где химический потенциал μ_e определяет положение уровня Ферми в областях с $\varphi = 0$.

Итак, при равновесии сред, обменивающихся заряженными частицами (электронами или ионами), химические потенциалы этих частиц в контактирующих средах не равны между собой, а различие между ними определяет контактную разность электрических потенциалов.

Нетрудно убедиться в том, что для обобщенной химической реакции типа (1.143) участие в ней заряженных частиц сохраняет условие химического равновесия в форме (1.145), но с заменой химических потенциалов μ_n и μ_k на соответствующие электрохимические потенциалы $\tilde{\mu}_n$ и $\tilde{\mu}_k$. Используя (1.150), запишем модифицированную форму (1.145) в виде

$$\sum_k \nu_k \mu_k - \sum_n \nu_n \mu_n = \sum_n \nu_n z_n F \varphi_n - \sum_k \nu_k z_k F \varphi_k, \quad (1.153)$$

где φ_n и φ_k — электрические потенциалы фаз, в которых находятся начальные (н) и конечные (к) участники химической реакции (1.143). В данном случае условие химического (точнее, электрохимического) равновесия (1.153) необходимо дополнить требованием электронейтральности

$$\sum_n \nu_n z_n = \sum_k \nu_k z_k. \quad (1.154)$$

Из равенства (1.154) следует, что для химической реакции, все участники которой (как без заряда, так и несущие заряд) находятся в одной и той же фазе с однородным распределением электрического потенциала ($\varphi_n = \varphi_k \equiv \varphi = \text{const}$), правая часть выражения (1.153) обращается в нуль, и оно принимает привычную форму (1.145). Следовательно, любая *гомогенная реакция* с участием как нейтральных, так и заряженных частиц управляется полученным ранее условием химического равновесия (1.145), включающим обычные химические (а не электрохимические) потенциалы. Это свойство гомогенных реакций будет использовано в п. 3.6 при анализе ионного равновесия в растворах жидких электролитов.

Учет электрохимических потенциалов необходим только для *гетерогенных реакций*, в частности, при рассмотрении электродных процессов в электрохимических системах (см. п. 3.8). В этом случае изобарный потенциал реакции ΔG , определенный в форме (1.144), вместо химических потенциалов μ_n и μ_k содержит электрохимические потенциалы $\tilde{\mu}_n$ и $\tilde{\mu}_k$. Используя для них выражение (1.150), представляем изобарный потенциал

в виде суммы двух вкладов,

$$\Delta G = \Delta G_{\text{хим}} + \Delta G_{\text{эл}}, \quad (1.155)$$

где химический вклад в форме (1.144) определяется химическими потенциалами частиц,

$$\Delta G_{\text{хим}} = \sum_K \nu_K \mu_K - \sum_H \nu_H \mu_H, \quad (1.156)$$

а электрический вклад равняется

$$\Delta G_{\text{эл}} = \sum_K \nu_K z_K F \varphi_K - \sum_H \nu_H z_H F \varphi_H. \quad (1.157)$$

Следовательно, *электрохимическое равновесие*, имеющее место, как всегда, при $\Delta G = 0$, осуществляется в результате взаимной компенсации химического и электрического вкладов:

$$\Delta G_{\text{хим}} = -\Delta G_{\text{эл}}, \quad (1.158)$$

что при использовании выражений (1.156) и (1.157) дает ранее полученное равенство (1.153).

Контрольные вопросы

1. Как принято характеризовать микросостояние и макросостояние физической системы при классическом и квантовом способах описания?
2. В чем заключается статистический смысл энтропии и температуры?
3. В рамках каких условий справедлив закон возрастания энтропии и какова область его применимости для реальных физических систем?
4. В чем состоит принципиальное различие между замкнутыми и открытыми физическими системами?
5. Сформулируйте три начала термодинамики с позиции статистической физики.
6. Какие каналы взаимодействия (контакты) выделенной термодинамической системы с окружающей средой вносят вклад во внутреннюю энергию системы?
7. Дайте определение адиабатических/изотермических и изохорных/изобарных процессов и приведите примеры их технологической реализации.

8. Каковы физические условия применимости теплового закона Гесса?
9. С какой целью в дополнение к внутренней энергии системы вводятся в рассмотрение термодинамические функции в форме энтальпии и свободных энергий Гельмгольца и Гиббса?
10. Какие термодинамические функции системы описывают тепловой эффект процессов, протекающих в изохорных и изобарных условиях?
11. Какая термодинамическая функция системы управляет равновесием и направлением самопроизвольного протекания неравновесных процессов в замкнутой системе?
12. Какие термодинамические функции системы управляют равновесием и направлением самопроизвольного протекания изохорно-изотермических и изобарно-изотермических процессов в открытой системе?
13. Существует ли различие в поведении замкнутой системы и открытой системы, выведенных из состояния термодинамического равновесия?
14. Сформулируйте физический смысл и основные свойства химического потенциала для компонента в составе многокомпонентной системы.
15. Какова необходимость введения стандартного состояния для материальных веществ и как оно отображается в таблицах стандартных термодинамических величин?
16. Имеется ли разница между стандартными состояниями одной и той же многокомпонентной системы при записи химического потенциала в двух формах (1.100) и (1.101)?
17. Какая физическая причина обеспечивает универсальность газового состояния вещества, описываемого уравнением Клапейрона–Менделеева?
18. Обоснуйте физическую причину появления энтропии смешения в процессе смешивания газов и образования жидких и твердых растворов.
19. В чем общность и различие между моделями идеального газа и идеального раствора?
20. Какую роль играет активность компонентов в термодинамической теории неидеальных растворов?

21. Сформулируйте основные термодинамические свойства растворов в рамках моделей идеального, атермального и регулярного раствора.
22. Дайте термодинамическую оценку вклада энтальпийного и энтропийного факторов при образовании жидких и твердых растворов.
23. Сформулируйте общие условия фазового равновесия для многокомпонентных гетерогенных систем без химически активных компонентов.
24. Сформулируйте условия химического равновесия для многокомпонентных гетерогенных систем с химически активными компонентами.
25. Как изменяются условия фазового и химического равновесия при учете электрического заряда частиц, входящих в состав многокомпонентной гетерогенной системы?

Глава 2

УПРАВЛЕНИЕ

ФАЗОВЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ ВЕЩЕСТВ

В основе любого технологического процесса лежит определенное физическое воздействие на материал с целью управляемого изменения его состояния, структуры или состава. Несмотря на многообразие технологических операций, методов и процессов, они могут быть объединены общностью физических явлений, лежащих в основе их действия.

Например, технологические операции, проводимые в вакууме и газовых средах (такие как вакуумное обезгаживание и очистка материалов, термовакуумное испарение и конденсация, газофазная эпитаксия, легирование полупроводников из газовой фазы и др.), управляются по законам испарения или сублимации конденсированных сред, растворения и диффузии газов в этих средах.

Закономерности взаимодействия между жидкой и твердой фазами, описываемые с помощью так называемых диаграмм плавкости, лежат в основе таких технологических операций, как пайка припоями, формирование омических контактов к полупроводникам, жидкофазная эпитаксия, кристаллизационные методы выращивания и очистки веществ и др.

Задача данной главы — рассмотрение физических закономерностей, описывающих равновесие между различными фазами и управляющих изменением фазового состояния вещества. Частным случаем фазового превращения являются так называемые *фазовые переходы первого рода*, связанные с обратимым изменением агрегатного состояния вещества, такие как плавление \rightleftharpoons кристаллизация, испарение \rightleftharpoons конденсация и сублимация \rightleftharpoons кристаллизация. Именно такие агрегатные превращения

веществ представляют основной практический интерес для технологических применений.

2.1. Фазовые превращения в однокомпонентных системах

Рассмотрим однокомпонентную систему без химических взаимодействий, для которой $K = 1$ и $X = 0$. Согласно правилу фаз (1.146), такая система имеет число термодинамических степеней свободы $C = 3 - \Phi$. Следовательно, в невариантных условиях (при $C = 0$) однокомпонентная система имеет максимальное число фаз, соответствующих трем агрегатным состояниям вещества. Существование одной фазы является бивариантным ($C = 2$), т. е. температура и давление могут изменяться независимо друг от друга.

Две фазы не могут находиться в равновесии при произвольных значениях температуры и давления, поскольку система является моновариантной ($C = 1$), т. е. задание одной величины T или P однозначно определяет другую. Требование (1.142), наложенное на химические потенциалы фаз, записывается с учетом (1.101) для чистого вещества в следующей форме (нижний индекс i и верхний индекс 0 для простоты опущены):

$$\mu^I(T, P) = \mu^{II}(T, P), \quad (2.1)$$

где римские цифры нумеруют сосуществующие равновесные фазы I и II. Равенство (2.1) представляет собой уравнение для нахождения функциональной зависимости $P = f(T)$.

Состояние однокомпонентной системы принято изображать в виде *фазовой диаграммы* на плоскости P – T , показанной на рис. 2.1. Кривые 1, 2 и 3, найденные из решения уравнения (2.1), дают линии равновесия, вдоль которых сосуществуют две фазы: 1 — *кривая сублимации* или *возгонки* (равновесие твердой и газовой фаз), 2 — *кривая испарения* (равновесие жидкой и газовой фаз), 3 — *кривая плавления* (равновесие твердой и жидкой фаз). В отличие от кривых сублимации и плавления, кривая испарения оканчивается в так называемой критической точке K , где плотности пара и жидкости сравниваются, так что различие между этими фазами исчезает.

Каждая кривая равновесия разделяет две смежные однофазные области, в которых система бивариантна. Изменение ее состояния, происходящее вдоль линии, которая пересекает кривую равновесия, соответствует фазовому превращению, называемому *фазовым переходом первого рода*. Точка O пересечения трех

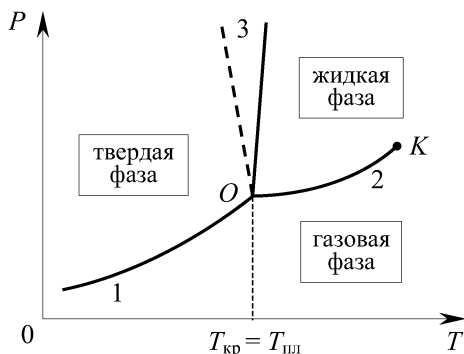


Рис. 2.1. Фазовая диаграмма для чистого вещества: 1 — кривая сублимации (возгонки), 2 — кривая испарения, 3 — кривая плавления, O — тройная точка, K — критическая точка

кривых, называемая *тройной точкой*, дает невариантное равновесие твердой, жидкой и газовой фаз. Такая физическая ситуация возникает при кристаллизации твердой фазы из жидкости, находящейся в равновесии с собственным паром, или при обратном процессе плавления твердого тела. Поэтому температуру тройной точки можно принять за температуру кристаллизации $T_{кр}$ жидкости или температуру плавления $T_{пл}$ твердого тела.

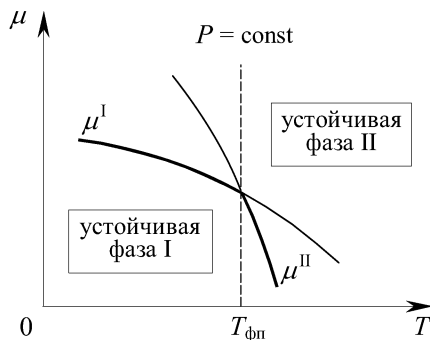


Рис. 2.2. Температурные зависимости химического потенциала чистого вещества, находящегося в двух фазах, для определения устойчивости и равновесия фаз при температуре фазового перехода $T_{фп}$

Покажем, что фазовые переходы, соответствующие агрегатным превращениям вещества, всегда сопровождаются тепловым эффектом и изменением мольного объема. Для этого качественно изобразим на рис. 2.2 температурный ход химических потенциалов μ^I и μ^{II} для одного и того же вещества, находящегося

в двух фазах I и II при $P = \text{const}$. Отрицательный наклон этих кривых соответствует формуле (1.77), согласно которой $\partial\mu/\partial T = -S < 0$. Аналогично могут быть построены зависимости $\mu^{I,II} = f(P)$ при $T = \text{const}$, но с положительным наклоном, поскольку $\partial\mu/\partial P = V > 0$.

Точка пересечения химических потенциалов дает температуру фазового перехода $T_{\text{фп}}$, при которой две фазы, в соответствии с равенством (2.1), находятся в равновесии при давлении $P = \text{const}$. С изменением давления температура $T_{\text{фп}}$ изменяется, давая одну из кривых равновесия 1, 2 или 3, показанных на рис. 2.1. При температурах, отличных от $T_{\text{фп}}$, устойчивой является фаза, имеющая наименьший химический потенциал (который в однокомпонентной системе при $n = \text{const}$ обеспечивает минимальность свободной энергии Гиббса $G = \mu n$). Фаза I на рис. 2.2 является низкотемпературной, поскольку существует при $T < T_{\text{фп}}$, а фаза II, существующая при $T > T_{\text{фп}}$, высокотемпературная. Результирующий температурный ход химического потенциала описывается жирной кривой, которая имеет излом в точке фазового перехода $T_{\text{фп}}$, такой что

$$\left(\frac{\partial\mu^I}{\partial T}\right)_P > \left(\frac{\partial\mu^{II}}{\partial T}\right)_P \quad \text{или} \quad S^I < S^{II}.$$

Следовательно, фазовый переход $I \rightarrow II$, возникающий при повышении температуры, всегда сопровождается скачкообразным увеличением мольной энтропии на величину $\Delta S^{I \rightarrow II} = S^{II} - S^I > 0$. Так как переход происходит равновесным образом ($\Delta G = 0$), то изменение энтальпии,

$$\Delta H^{I \rightarrow II} = T_{\text{фп}} \Delta S^{I \rightarrow II} = T_{\text{фп}} (S^{II} - S^I) > 0,$$

проявляется в виде поглощаемой теплоты, называемой *скрытой теплотой фазового перехода*. Этот термин означает, что поглощение тепла не приводит к изменению температуры системы, так как оно расходуется на перестройку структуры вещества при $T_{\text{фп}} = \text{const}$. Очевидно, что для обратного перехода $II \rightarrow I$, происходящего при понижении температуры, имеем $\Delta S^{II \rightarrow I} < 0$ и $\Delta H^{II \rightarrow I} < 0$, т.е. теплота выделяется. Именно эти скачки энтальпии и энтропии при температуре плавления–кристаллизации $T_{\text{пл}} \equiv T_{\text{кр}}$ и при температуре кипения $T_{\text{кип}}$ были качественно показаны на рис. 1.6.

Аналогично рассмотренной выше ситуации, должен наблюдаться излом также и на зависимости $\mu = f(P)$ при $T = \text{const}$,

для которого в точке фазового перехода

$$\left(\frac{\partial \mu^I}{\partial P}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu^{II}}{\partial P}\right)_T \quad \text{или} \quad V^I \neq V^{II}.$$

Следовательно, фазовый переход $I \rightarrow II$ обязательно сопровождается скачкообразным изменением мольного объема на величину

$$\Delta V^{I \rightarrow II} = V^{II} - V^I \neq 0.$$

Для процессов испарения и сублимации, когда газообразное состояние является конечным, всегда имеем $\Delta V_{\text{исп(субл)}} = V^g - V^k > 0$, так как мольный объем пара много больше объема, занимаемого тем же молекулом в конденсированном (жидком или твердом) состоянии. Например, один моль воды имеет объем, равный 18 см^3 , в то время как при $T = 273 \text{ К}$ и $P = 1 \text{ атм}$ для идеального газа мольный объем равняется $22,4 \text{ литра}$, т. е. $V^g \gg V^k$. Плавление большинства твердых тел также происходит с увеличением объема, т. е. $\Delta V_{\text{пл}} = V^{\text{ж}} - V^{\text{т}} > 0$. Однако имеются вещества с неплотной упаковкой атомов в твердом состоянии (такие как лед, германий, галлий и др.), объем которых при плавлении уменьшается ($\Delta V_{\text{пл}} < 0$). Этим двум случаям, как будет показано в п. 2.5, соответствует разный наклон кривой плавления 3 на рис. 2.1: сплошная линия — при $\Delta V_{\text{пл}} > 0$ и пунктир — при $\Delta V_{\text{пл}} < 0$.

Скачок первых производных химического потенциала по температуре и давлению, наблюдающийся при агрегатных превращениях вещества, дал им название *фазовых переходов первого рода*. Наряду с этим, в природе наблюдаются физические ситуации, когда в точке фазового перехода химические потенциалы на рис. 2.2 пересекаются с одновременным касанием, обеспечивающим непрерывность их первых производных. Если при этом скачком изменяются вторые частные производные, то имеют место *фазовые переходы второго рода*. Для этих переходов отсутствуют как тепловой ($\Delta H = 0$), так и объемный ($\Delta V = 0$) эффекты. Однако претерпевают резкие изменения такие физические величины, как изобарный коэффициент теплового расширения α_P , изотермическая сжимаемость β_T и изобарная теплоемкость C_P , пропорциональные вторым производным химического потенциала:

$$\alpha_P \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial P},$$

$$\beta_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2},$$

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}.$$

Фазовые переходы второго рода наблюдаются, как правило, в твердой фазе и вызваны изменением симметрии твердого тела (например, переходы ферромагнетик–парамагнетик, сегнетоэлектрик–параэлектрик и т. п.). Такие переходы не представляют существенного интереса для технологических применений и в дальнейшем не будут рассматриваться.

2.2. Давление насыщенного пара чистого вещества

Насыщенным паром называется пар, находящийся в равновесии со своей конденсированной (жидкой или твердой) фазой.

Кривые сублимации 1 и испарения 2, изображенные на рис. 2.1, по своей сути выражают температурную зависимость давления насыщенного пара над чистой конденсированной фазой. Выведем дифференциальное уравнение, описывающее эту зависимость, и выясним влияние полного давления P в газовой фазе на давление насыщенного пара $p_i^0 = f(T, P)$ для рассматриваемого i -го вещества в чистом виде. Здесь верхний нулевой индекс отвечает стандартному состоянию *конденсированной фазы* в виде чистого компонента, для которого $x_i = 1$. При этом не следует путать данное давление $p_i^0(T, P)$ с ранее принятым для газовой фазы обозначением фиксированного стандартного значения $p_i^0 = 1$ атм (см. п. 1.11), которое в дальнейшем нигде не встречается.

Пусть газовая фаза над чистым i -м веществом, помимо его собственного насыщенного пара с давлением p_i^0 , содержит также инертный газ с парциальным давлением $p_{\text{ин}}$, не растворяющийся в конденсированной фазе и не взаимодействующий с ее паром. Последующая задача — найти зависимость p_i^0 от температуры T и общего давления в газовой фазе $P = p_i^0 + p_{\text{ин}}$.

Исходя из равенства (2.1), записываем условие равновесия пара со своей конденсированной фазой (с соответствующей заменой верхних индексов I и II на «п» и «к») как

$$\mu_i^{\text{п}}(T, P) = \mu_i^{\text{к}}(T, P), \quad (2.2)$$

где согласно (1.99) химический потенциал пара равен

$$\mu_i^{\text{п}}(T, P) = \mu_i^{0\text{п}}(T) + RT \ln p_i^0(T, P), \quad (2.3)$$

при этом давление p_i^0 рассматривается как искомая функция T и P . Химический потенциал для конденсированной фазы обычно выражают в форме (1.101) через мольную долю x_i , которая в случае чистого вещества равна единице, поэтому

$$\mu_i^{\kappa}(T, P) \equiv \mu_i^{0\kappa}(T, P) + RT \ln x_i = \mu_i^{0\kappa}(T, P). \quad (2.4)$$

Для нахождения зависимости p_i^0 от температуры дифференцируем равенство (2.2) по T при $P = \text{const}$ вдоль кривой испарения (или сублимации), т. е. учитываем в (2.3) неявную зависимость $p_i^0 = f(T, P = \text{const})$:

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{\pi}}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial \mu_i^{\pi}}{\partial p_i^0} \right)_T \frac{\partial p_i^0}{\partial T} = \left(\frac{\partial \mu_i^{\kappa}}{\partial T} \right)_P, \quad (2.5)$$

где в соответствии с выражением (2.3) имеем

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{\pi}}{\partial p_i^0} \right)_T = \frac{RT}{p_i^0}. \quad (2.6)$$

В соответствии с формулой (1.77), первое слагаемое в левой части и правая часть равенства (2.5) представляют собой взятые с обратным знаком мольные энтропии i -го вещества в парогазовой фазе ($-S_i^{0\pi}$) и в конденсированном состоянии ($-S_i^{0\kappa}$). С учетом этого приводим равенство (2.5) к форме искомого дифференциального уравнения

$$\frac{\partial \ln p_i^0}{\partial T} = \frac{\Delta H_i^{0\kappa \rightarrow \pi}}{RT^2}, \quad (2.7)$$

где $\Delta H_i^{0\kappa \rightarrow \pi} = T(S_i^{0\pi} - S_i^{0\kappa}) > 0$ — мольная теплота фазового перехода конденсат \rightarrow пар, т. е. теплота испарения (или сублимации) одного моля i -го сорта. Напоминаем, что верхний нулевой индекс в данном случае соответствует чистому веществу.

Для выяснения влияния общего давления P на величину p_i^0 дифференцируем равенство (2.2) по P при $T = \text{const}$ с учетом неявной зависимости $p_i^0 = f(P, T = \text{const})$ в равенстве (2.3):

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{\pi}}{\partial p_i^0} \right)_T \frac{\partial p_i^0}{\partial P} = \left(\frac{\partial \mu_i^{\kappa}}{\partial P} \right)_T. \quad (2.8)$$

Согласно (1.77), правая часть этого выражения равняется мольному объему $V_i^{0\kappa}$ чистого i -го вещества в конденсированном

состоянии. С учетом (2.6) из формулы (2.8) получаем искомое дифференциальное уравнение:

$$\frac{\partial \ln p_i^0}{\partial P} = \frac{V_i^{0\kappa}}{RT}. \quad (2.9)$$

В соответствии с уравнением Клапейрона–Менделеева (1.78), для одного моля идеального газа имеем $p_i^0 V_i^{0\pi} = RT$, тогда уравнение (2.9) принимает вид

$$\frac{\partial p_i^0}{\partial P} = \frac{V_i^{0\kappa}}{V_i^{0\pi}} \ll 1. \quad (2.10)$$

Из-за малости мольного объема конденсата $V_i^{0\kappa}$ по сравнению с объемом $V_i^{0\pi}$, занимаемым одним молем в газовой фазе ($V_i^{0\kappa} \ll V_i^{0\pi}$ — см. п. 2.1), уравнение (2.10) позволяет считать, что $\partial p_i^0 / \partial P \simeq 0$, т.е. давление насыщенного пара p_i^0 практически не зависит от полного давления P . Такая зависимость начинает заметно проявляться только при давлениях в десятки и сотни атмосфер. Следовательно, давление паров конструкционных материалов внутри электровакуумного прибора практически не изменяется в результате его откачки и зависит лишь от рабочей температуры деталей прибора.

Нетрудно убедиться в том, что пренебрежение зависимостью p_i^0 от P связано с малостью правой части в уравнении (2.8), т.е. $\partial \mu_i^{\kappa} / \partial P \simeq 0$. Это означает, что стандартный химический потенциал (2.4) для чистой конденсированной фазы практически не зависит от давления, являясь, как и для газовой фазы, функцией только температуры:

$$\mu_i^{0\kappa}(T, P) \simeq \mu_i^{0\kappa}(T). \quad (2.11)$$

Температурная зависимость $p_i^0(T)$ описывается уравнением (2.7), в котором всегда $\Delta H_i^{0\kappa \rightarrow \pi} > 0$ (см. рис. 1.6), так как процессы испарения и сублимации, как и плавления, требуют подвода тепла. Теплота фазового перехода, строго говоря, сама зависит от температуры. Например, для жидкости теплота испарения уменьшается с ростом T и обращается в нуль в критической точке K на рис. 2.1, где исчезает различие между плотностями жидкости и ее пара. В определенном интервале температур вдали от критической точки можно положить $\Delta H_i^{0\kappa \rightarrow \pi}(T) \simeq \text{const}$. Тогда интегрирование уравнения (2.7) дает

$$p_i^0(T) = A \exp\left(-\frac{\Delta H_i^{0\kappa \rightarrow \pi}}{RT}\right). \quad (2.12)$$

Постоянная интегрирования A для жидкостей примерно одинакова и находится из эксперимента при температуре кипения $T_{i,\text{кип}}^0$ (см. формулу (2.13)).

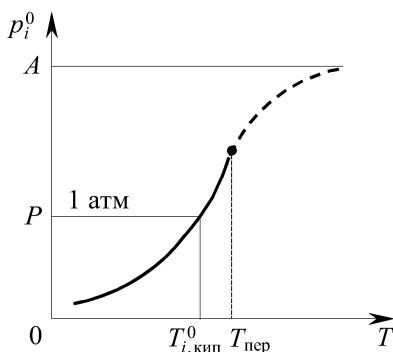


Рис. 2.3. Температурная зависимость давления насыщенного пара для чистого i -го вещества (практический интерес представляет участок экспоненциального нарастания, показанный сплошной линией до точки перегиба при $T_{\text{пер}}$)

Качественный ход зависимости (2.12) изображен на рис. 2.3. Так как для всех веществ $\Delta H_i^{0\text{к} \rightarrow \text{п}} > 0$, то давление насыщенного пара с ростом температуры всегда возрастает. Однако при высоких температурах, когда экспонента приближается к единице, зависимость $p_i^0(T)$ выходит на насыщение, где $p_i^0 = A$. Точке перегиба, в которой меняется кривизна кривой и начинается переход от участка экспоненциального нарастания (изображенного сплошной линией) к участку выхода на насыщение (изображенному пунктиром), соответствует температура $T_{\text{пер}} = \Delta H_i^{0\text{к} \rightarrow \text{п}} / 2R$. Поскольку теплоты испарения и сублимации обычно составляют десятки ккал/моль, то $T_{\text{пер}}$ превышает 2500 К, что выше температуры плавления для большинства твердых тел и критической температуры для жидкостей (так, для воды $T_{\text{крит}} = 674 \text{ К}$). Следовательно, участок, лежащий выше точки перегиба, не представляет практического интереса. По этой причине на кривых зависимости давления насыщенного пара от температуры обычно изображают лишь начальный участок экспоненциального нарастания при $T < T_{\text{пер}}$ (см. ниже рис. 2.4 и 2.6, а также температурные зависимости растворимости и констант химического равновесия, приведенные на рис. 2.7 б, 2.8 б и 3.1).

Внешнее давление, как было установлено выше, практически не влияет на давление насыщенного пара. Однако соотношение между ними видоизменяет характер испарения жидкости. До тех

пор пока p_i^0 меньше полного давления (пусть $P = 1$ атм), жидкость свободно испаряется со своей внешней поверхности. При $p_i^0 \approx P$ характер парообразования резко изменяется: начинается внутреннее испарение с образованием пузырьков пара во всем объеме жидкости и на внутренних стенках сосуда, называемое *кипением*. Следовательно, температура кипения $T_{i,\text{кип}}^0$, показанная на рис. 2.3, является рядовой точкой на кривой испарения и она всегда уменьшается с понижением внешнего давления.

Полагая в формуле (2.12) $p_i^0 = 1$ атм и $T = T_{i,\text{кип}}^0$, получаем следующее выражение для постоянной интегрирования:

$$A = \exp\left(\frac{\Delta H_{i,\text{исп}}^0}{RT_{i,\text{кип}}^0}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_{i,\text{исп}}^0}{R}\right), \quad (2.13)$$

где $\Delta S_{i,\text{исп}}^0 = \Delta H_{i,\text{исп}}^0 / T_{i,\text{кип}}^0$ — мольная энтропия испарения чистой i -й жидкости при температуре кипения $T_{i,\text{кип}}^0$ (см. рис. 1.6). Для большинства слабо ассоциированных жидкостей справедливо эмпирическое *правило Труттона*, согласно которому энтропия испарения при температуре кипения приблизительно одинакова для всех веществ: $\Delta S_{\text{исп}}^0 \approx 22$ кал/моль·К.

Соотношение, аналогичное (2.13), может быть записано и для процесса сублимации. При этом надо брать p_i^0 и $T_{i,\text{пл}}^0$ в тройной точке O на рис. 2.1, соответствующей пару, равновесному одновременно с твердым веществом и его расплавом. Для большинства металлов с плотной упаковкой атомов энтропия плавления примерно одинакова и равна $\Delta S_{\text{пл}}^0 \approx 2,2$ кал/г-атом·К. Упорядоченные сплавы и химические соединения этому эмпирическому правилу не подчиняются.

Зависимость давления насыщенного пара $p_i^0(T)$, качественно изображенная на рис. 2.3 сплошной кривой, для процесса сублимации твердого вещества оканчивается в тройной точке O , а для процесса испарения жидкости — в критической точке K , как показано на рис. 2.1.

2.3. Давление насыщенных паров над растворами и смесями веществ в конденсированном состоянии

Если при определенных условиях взаимная растворимость веществ в конденсированном (твердом или жидком) состоянии пренебрежимо мала, то их одновременное существование образует смесь этих веществ. Она представляет собой многофазную (по числу веществ) систему, например:

а) *поликристалл* как смесь в твердом состоянии кристаллов чистого вещества А (или твердого раствора α) и чистого вещества В (или твердого раствора β);

б) *расслаивающаяся жидкость* как смесь взаимно нерастворимых жидкостей;

в) *осадок* нерастворимого твердого вещества в жидкости.

В последних двух случаях при высокой степени дисперсности (измельчения веществ) они образуют соответственно *эмульсии* и *суспензии*.

В отсутствие взаимной растворимости термодинамические свойства компонентов в смеси остаются такими же, как и для чистых веществ. Так, парциальное давление насыщенного пара $p_i^0(T)$ для i -го компонента над смесью описывается формулой (2.12). Смесью взаимно нерастворимых жидкостей (эмульсия) закипает при той температуре, при которой суммарное давление паров, формируемое испарением всех ее компонентов, равняется внешнему давлению P (в частности, $P = 1$ атм). Иными словами, температура кипения смеси $T_{\text{кип}}^{\text{см}}$ находится из равенства

$$\sum_i p_i^0(T_{\text{кип}}^{\text{см}}) = P = 1 \text{ атм.} \quad (2.14)$$

Графическое решение уравнения (2.14) для бинарной системы из взаимно нерастворимых жидкостей А и В качественно показано на рис. 2.4. Очевидно, что для смеси температура $T_{\text{кип}}^{\text{см}}$ ниже температур кипения $T_{\text{А,кип}}^0$ и $T_{\text{В,кип}}^0$ чистых компонентов. Это свойство используется на практике для перегонки слабо летучей жидкости В путем ее совместного кипения с более летучей жидкостью А.

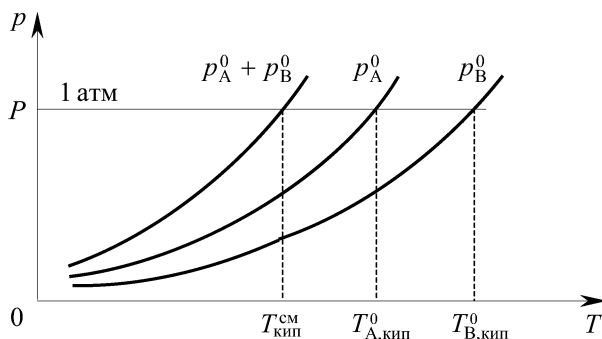


Рис. 2.4. Графическое нахождение температуры кипения $T_{\text{кип}}^{\text{см}}$ для бинарной смеси взаимно нерастворимых жидкостей

Рассмотрим давление насыщенных паров над твердыми и жидкими растворами. Первоначально будем считать конденсированную фазу идеальным раствором известного состава x_i , где $i = 1, 2, \dots, K$. Задача — найти парциальное давление насыщенного пара p_i для каждого i -го компонента в растворе.

Условие фазового равновесия имеет тот же вид (2.2), что и для чистого вещества. Однако в данном случае $p_i \neq p_i^0$ и $x_i \neq 1$, так что вместо равенств (2.3) и (2.4) работают общие выражения (1.99) и (1.101):

$$\mu_i^n(T, P) = \mu_i^{0n}(T) + RT \ln p_i(T, P), \quad (2.15)$$

$$\mu_i^k(T, x_i) = \mu_i^{0k}(T) + RT \ln x_i. \quad (2.16)$$

Парциальное давление $p_i(T, P)$, входящее в выражение (2.15), рассматривается как искомая функция температуры T и давления P . Из-за равенства (2.11) в выражении (2.16) опущена зависимость стандартного химического потенциала $\mu_i^{0k}(T, P)$ от давления P (именно это приведет ниже к отсутствию искомой зависимости $p_i(P)$).

Подстановка (2.15) и (2.16) в условие фазового равновесия (2.2) дает выражение

$$p_i = x_i f(T), \quad \text{где} \quad f(T) = \exp\left(\frac{\mu_i^{0k}(T) - \mu_i^{0n}(T)}{RT}\right). \quad (2.17)$$

Так как при $x_i = 1$ имеем дело с чистым веществом, для которого $p_i \equiv p_i^0$, то получаем $f(T) = p_i^0$. Тогда равенство (2.17) принимает форму **закона Рауля**,

$$p_i(T, x_i) = x_i p_i^0(T), \quad (2.18)$$

который гласит: *парциальное давление равновесного пара i -го компонента над идеальным раствором равняется давлению насыщенного пара p_i^0 чистого i -го вещества, умноженному на его мольную долю x_i в растворе.*

Искомая температурная зависимость $p_i(T)$ для раствора определяется выражением (2.12), дающим зависимость $p_i^0(T)$ для чистого компонента, в то время как зависимость $p_i(P)$ исчезла из-за отсутствия таковой для чистого вещества (см. формулу (2.10)).

Влияние состава бинарного раствора на давление насыщенного пара по закону Рауля (2.18) графически показано на рис. 2.5, где левый край соответствует чистому компоненту А ($x_A = 1$), а правый край — чистому компоненту В ($x_B = 1$). Суммарное

давление над идеальным раствором при любом его составе лежит между давлениями насыщенного пара p_A^0 и p_B^0 для чистых компонентов. Закону Рауля с достаточной точностью подчиняются лишь немногие растворы близких по структуре веществ (бензол и толуол, метиловый и этиловый спирты и т.п.). В реальных условиях наблюдаются отклонения от прямой пропорциональности, показанной на рис. 2.5.

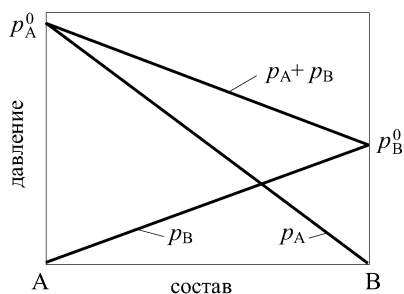


Рис. 2.5. Влияние состава бинарной системы на давление насыщенных паров над идеальным раствором в соответствии с законом Рауля

Как уже было установлено в п. 1.12, растворитель в предельно разбавленном растворе подчиняется закономерностям идеального раствора. Для него справедлив закон Рауля (2.18), переформулированный следующим образом: введение i -ой примеси в чистый растворитель (отмечаемый индексом $i = 1$) уменьшает давление его насыщенного пара на величину $\Delta p_1 = p_1^0 - p_1$, пропорциональную мольной доле x_i примеси в растворе, а именно:

$$\Delta p_1 = x_i p_1^0 \quad \text{при} \quad x_i \ll 1, \quad i \neq 1. \quad (2.19)$$

Так как в предельно разбавленном растворе каждая примесь взаимодействует с растворителем независимо от других, то формула (2.19) справедлива для всех примесей, которые аддитивно понижают парциальное давление паров растворителя, тогда

$$\Delta p_1 = \sum_{i \neq 1} x_i p_1^0 \quad \text{при} \quad \sum_{i \neq 1} x_i \ll 1. \quad (2.20)$$

На рис. 2.6 показаны температурные зависимости $p_1^0(T)$ и $p_1(T)$, соответственно, для растворителя в чистом виде и в растворе с малым количеством растворенных примесей, обеспечивающих, согласно (2.20), понижение давления паров растворителя на величину Δp_1 . Отсюда видно, что при введении примесей в раствор его температура кипения повышается на величину $\Delta T_{1,\text{кип}} = T_{1,\text{кип}} - T_{1,\text{кип}}^0$, пропорциональную сумме мольных долей примесей в растворе:

$$\Delta T_{1,\text{кип}} = \frac{\Delta p_1 / p_1^0}{\partial \ln p_1^0 / \partial T} = \frac{R (T_{1,\text{кип}}^0)^2}{\Delta H_{1,\text{исп}}^0} \sum_{i \neq 1} x_i, \quad (2.21)$$

где при вычислении были использованы формулы (2.7) и (2.20).

Закон Рауля для растворителя в форме (2.19) будет использован ниже (см. п. 2.5) для построения диаграмм плавкости различных типов.

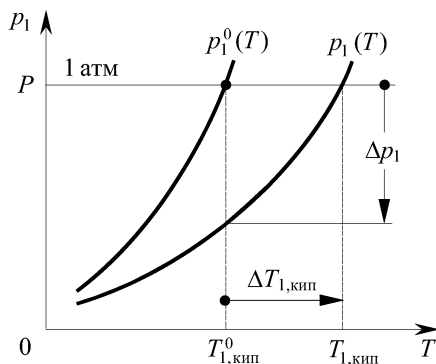


Рис. 2.6. Понижение давления пара растворителя Δp_1 и повышение температуры кипения $\Delta T_{1,\text{кип}}$ для предельно разбавленного раствора по отношению к чистому растворителю с давлением насыщенного пара $p_1^0(T)$

В отличие от растворителя, примесь в предельно разбавленном растворе в общем случае не подчиняется модели идеального раствора. Как отмечалось выше, химический потенциал (1.131) для примеси при $x_i = 1$ равняется величине μ_i^* , отличной от стандартного химического потенциала μ_i^0 чистого i -го компонента на величину потенциальной энергии U_{1i} взаимодействия этого компонента с растворителем. По этой причине для примеси в предельно разбавленном растворе вместо закона Рауля (2.18) имеет место **закон Рауля–Генри**:

$$p_i = G_i x_i \quad \text{при} \quad i \neq 1. \quad (2.22)$$

Равенство (2.22) выражает линейную связь между парциальным давлением пара примеси и ее мольной долей в растворе, аналогичную (2.18), но с коэффициентом пропорциональности G_i , который отличается от давления p_i^0 насыщенного пара чистого вещества. Соотношение между коэффициентом Генри G_i и давлением p_i^0 получено ниже.

Для реальных растворов область сильного разбавления ограничена достаточно малыми концентрациями растворенных веществ. В широком диапазоне концентраций наблюдаются отклонения от линейного закона Рауля. Это отклонение называют положительным или отрицательным в зависимости от того,

больше или меньше давление насыщенных паров над реальным раствором по сравнению с аналогичными давлениями для идеального раствора, показанными на рис. 2.5 в виде прямых линий. В качестве примера для растворов с положительным отклонением от закона Рауля могут служить растворы: вода–метиловый спирт, бензол–ацетон и этиловый спирт–ацетон, а для растворов с отрицательным отклонением — растворы: ацетон–хлороформ и бензол–хлороформ.

Покажем, что знак отклонения от закона Рауля совпадает со знаком раствора, введенным ранее (см. п. 1.12), в соответствии с величиной коэффициента активности: значения $\gamma_i > 1$ и $\gamma_i < 1$ характеризуют положительный и отрицательный раствор по i -му компоненту. Для этого из закона Рауля (2.18) выразим величину $x_i = p_i/p_i^0$ и подставим ее в (2.16), тогда

$$\mu_i^k = \mu_i^{0k} + RT \ln \frac{p_i}{p_i^0}. \quad (2.23)$$

Полученное выражение обобщается на реальные растворы путем введения активности $a_i = \gamma_i x_i$ с помощью равенства (1.107), так что формула (2.23) переписывается как

$$\mu_i^k = \mu_i^{0k} + RT \ln a_i, \quad \text{где} \quad a_i = \gamma_i x_i = p_i/p_i^0. \quad (2.24)$$

Введение активности для компонентов реального раствора позволяет на основании выражения (2.24) записать более общее, чем закон Рауля–Генри, соотношение,

$$p_i = a_i p_i^0 = \gamma_i x_i p_i^0 \equiv \gamma_i p_i^{\text{ид}}, \quad (2.25)$$

справедливое для любых растворов, где $p_i^{\text{ид}} = x_i p_i^0$ — давление пара i -го компонента над идеальным раствором, соответствующее закону Рауля (2.18). Из сравнения выражений (2.22) и (2.25) получаем коэффициент Генри для примесей в предельно разбавленном растворе,

$$\Gamma_i = \gamma_i p_i^0, \quad (2.26)$$

зависящий в данном случае только от температуры в силу температурных зависимостей $\gamma_i(T)$ и $p_i^0(T)$, выражаемых формулами (1.132) и (2.12).

Из формулы (2.25) видно, что для положительного ($\ln \gamma_i > 0$) или отрицательного ($\ln \gamma_i < 0$) раствора имеем положительное ($p_i > p_i^{\text{ид}}$) или отрицательное ($p_i < p_i^{\text{ид}}$) отклонение от закона Рауля. Это означает, что соответствующие этим растворам кривые проходят выше или ниже прямых линий на рис. 2.5, построенных для идеального раствора. Следовательно, атермаль-

ные растворы, для которых $\gamma_i < 1$, имеют только отрицательные отклонения от закона Рауля.

Как известно (см. п. 1.12), знак раствора ($\ln \gamma_i > 0$ или < 0) для регулярных растворов совпадает со знаком теплоты растворения ($\Delta H > 0$ или $\Delta H < 0$). Следовательно, знак отклонения от закона Рауля также совпадает со знаком теплоты растворения. Последнее физически объясняется тем, что, например, при $\Delta H < 0$ (когда теплота выделяется) разнородные молекулы (растворителя и растворенного вещества) взаимодействуют между собой сильнее, чем однородные. Это затрудняет переход молекул в газовую фазу и снижает давление насыщенного пара по сравнению с идеальным раствором (в котором разнородные и однородные молекулы взаимодействуют одинаково), что и обеспечивает неравенство $p_i < p_i^{\text{ид}}$.

Для нахождения температурной зависимости $p_i(T)$ для давления пара i -го компонента над реальным раствором логарифмируем равенство (2.25) с последующим дифференцированием по T при $x_i = \text{const}$:

$$\frac{\partial \ln p_i}{\partial T} = \frac{\partial \ln p_i^0}{\partial T} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}. \quad (2.27)$$

Первое слагаемое в правой части (2.27) описывается уравнением (2.7). Второе слагаемое, учитывающее температурную зависимость коэффициента активности $\gamma_i(T)$, наиболее просто записывается для предельно разбавленных растворов, для которых, согласно (1.129), имеем $RT \ln \gamma_i = \Delta \bar{H}_i^{\text{изб}} = \text{const}$. Тогда формула (2.27) дает для реального раствора уравнение

$$\frac{\partial \ln p_i}{\partial T} = \frac{\Delta \bar{H}_{i,\text{исп}}}{RT^2}, \quad (2.28)$$

совпадающее по форме с аналогичным уравнением (2.7), полученным для чистых веществ.

Входящая в уравнение (2.28) парциальная теплота испарения $\Delta \bar{H}_{i,\text{исп}} \equiv T(\bar{S}_i^{\text{п}} - \bar{S}_i^{\text{к}}) = \Delta H_i^{0_{\text{к} \rightarrow \text{п}}} - \Delta \bar{H}_i^{\text{изб}}$ содержит два вклада: а) теплоту фазового перехода конденсат \rightarrow пар $\Delta H_i^{0_{\text{к} \rightarrow \text{п}}} = T(S_i^{0_{\text{п}}} - S_i^{0_{\text{к}}})$ для чистого i -го компонента и б) избыточную энтальпию его растворения $\Delta \bar{H}_i^{\text{изб}}$. Последняя величина отражает неидеальность раствора и входит в $\Delta \bar{H}_{i,\text{исп}}$ с обратным знаком, так как испарение является процессом, обратным растворению газа в конденсированной фазе. Аналогичная картина имеет место и для процесса сублимации с заменой $\Delta \bar{H}_{i,\text{исп}}$ на $\Delta \bar{H}_{i,\text{субл}}$.

Решение уравнения (2.28) при $\Delta\bar{H}_{i,\text{исп(субл)}}(T) = \text{const}$ дает температурную зависимость $p_i(T)$ для насыщенного пара i -го компонента над раствором, по виду аналогичную формуле (2.12), но определяемую парциальной теплотой испарения (сублимации) и качественно показанную на рис. 2.6.

2.4. Молекулярная и атомарная растворимость газов в конденсированных средах

Как и в предыдущем параграфе, будем рассматривать равновесие газа с конденсированной средой. Однако в данном случае задача прямо противоположная — найти равновесную мольно-объемную концентрацию $c_i = n_i/V$ газовых частиц i -го сорта (молекул или атомов), растворенных в конденсированной фазе, зная парциальное давление p_i этого компонента в газовой фазе. Образующийся в равновесных условиях раствор (жидкий или твердый) является *насыщенным*, а концентрация в нем газовых частиц называется *растворимостью* газа.

Как отмечалось в п. 1.13, растворение многоатомных газов может происходить либо в молекулярной форме (без диссоциации газовых молекул на атомы), либо в атомарной форме (в виде атомов, возникающих в результате диссоциации молекул). Возможно также ионное растворение, реализуемое в растворах жидких электролитов (см. п. 3.6) и в твердых растворах, образуемых примесями в кристаллах полупроводников (см. п. 4.4). Специфика механизма отражается в закономерностях, управляющих процессом растворения. В данном параграфе ограничиваем рассмотрение анализом молекулярного и атомарного механизмов растворения газов.

Молекулярное растворение газов управляется законами фазового равновесия. Для i -го компонента по-прежнему выполняется условие равновесия (2.2), в котором химические потенциалы имеют вид (1.99) и (1.100):

$$\mu_i^{\text{г}} = \mu_i^{0\text{г}} + RT \ln p_i, \quad (2.29)$$

$$\mu_i^{\text{к}} = \mu_i^{0\text{к}} + RT \ln c_i, \quad (2.30)$$

где оба стандартных химических потенциала $\mu_i^{0\text{г}}$ и $\mu_i^{0\text{к}}$, согласно (2.11), зависят лишь от температуры. Подставляя (2.29) и (2.30) в равенство (2.2) и разрешая его относительно c_i , получаем закон молекулярной растворимости,

$$c_i(T, p_i) = s_i(T) p_i, \quad (2.31)$$

называемый **законом Генри**. Согласно этому закону, растворимость газа в молекулярной форме пропорциональна его парциальному давлению в газовой фазе над раствором, что качественно показано на рис. 2.7 а.

Закон молекулярной растворимости (2.31) по своей сути является обращением закона Рауля (2.18) для идеального раствора или закона Рауля–Генри (2.22) для примесей в предельно разбавленном растворе. Обычно этому закону подчиняется растворение газов в слабо полярных жидкостях, а также в твердых силикатных материалах типа стекол и керамики, в которых газовые молекулы размещаются в пустотах силикатной структуры по механизму «молекулярного сита».

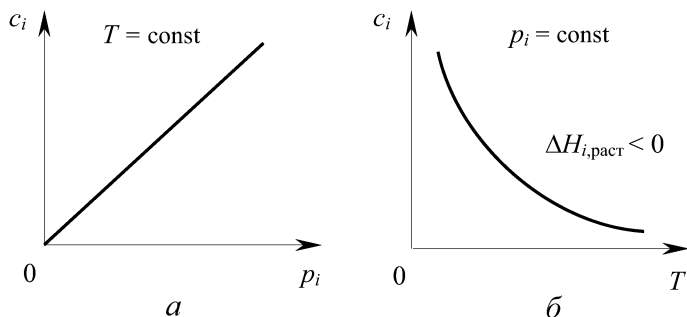


Рис. 2.7. Зависимость молекулярной растворимости газа в конденсированной фазе по закону Генри от парциального давления p_i (а) и от температуры T (б)

Температурная зависимость в законе Генри выражается при помощи *коэффициента растворимости* $s_i(T) \equiv \exp[(\mu_i^{0K}(T) - \mu_i^{0G}(T))/RT]$. Для нахождения $s_i(T)$ дифференцируем условие фазового равновесия $\mu_i^G(T, P) = \mu_i^K(T, P)$ по T при $P = \text{const}$ с учетом искомой зависимости $c_i = f(T, p_i = \text{const})$:

$$\left(\frac{\partial \mu_i^G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \mu_i^K}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_i^K}{\partial c_i}\right)_T \frac{\partial c_i}{\partial T}, \quad (2.32)$$

где равенство $\partial \mu_i^K / \partial c_i = RT / c_i$ следует из выражения (2.30). Согласно (1.74), вводим в рассмотрение парциальные энтропии для i -го компонента в газовой и конденсированной фазах, равные

$$\left(\frac{\partial \mu_i^G}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}_i^G \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \mu_i^K}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}_i^K. \quad (2.33)$$

Так как растворение газа происходит равновесным образом ($\Delta \bar{G}_i = 0$), то можно записать парциальную теплоту молекуляр-

ного растворения газового моля как

$$\Delta \bar{H}_{i,\text{раст}} \equiv \Delta \bar{H}_i^{\Gamma \rightarrow \text{K}} = T(\bar{S}_i^{\text{K}} - \bar{S}_i^{\Gamma}). \quad (2.34)$$

Эта величина противоположна по знаку парциальной теплоте испарения (сублимации) $\Delta \bar{H}_{i,\text{исп(субл)}} = T(\bar{S}_i^{\text{П}} - \bar{S}_i^{\text{K}})$, определяющей температурную зависимость давления насыщенного пара $p_i(T)$ в уравнении (2.28).

Подстановка (2.33) в (2.32) с учетом (2.34) дает искомое дифференциальное уравнение,

$$\frac{\partial \ln c_i}{\partial T} \equiv \frac{\partial \ln s_i}{\partial T} = \frac{\Delta \bar{H}_{i,\text{раст}}}{RT^2}, \quad (2.35)$$

которое по внешнему виду аналогично уравнению (2.28). При $\Delta \bar{H}_{i,\text{раст}}(T) = \text{const}$ решение уравнения (2.35) имеет форму

$$s_i(T) = s_{i0} \exp\left(-\frac{\Delta \bar{H}_{i,\text{раст}}}{RT}\right). \quad (2.36)$$

Как показано в п. 1.13, молекулярное растворение газов является экзотермическим процессом ($\Delta \bar{H}_{i,\text{раст}} < 0$), т. е. сопровождается выделением тепла, поскольку межмолекулярные взаимодействия в конденсированных средах сильнее, чем в газах. Следовательно, с увеличением температуры молекулярная растворимость газов, как правило, падает по экспоненциальному закону (2.36), как показано на рис. 2.7 б.

Атомарное растворение газов, в отличие от молекулярного, управляется законами не фазового, а химического равновесия. Это связано с тем, что процесс диссоциации газовой молекулы на атомы с последующим их растворением в конденсированной фазе можно представить в виде химической реакции. Например, растворение газовой молекулы водорода $\text{H}_2(\text{г})$ записывается в виде химической реакции



где справа стоят два атома водорода $\text{H}(\text{к})$, растворенные в конденсированной фазе. Для реакции (2.37) условие химического равновесия (1.145) принимает вид

$$\mu_{\text{H}_2}^{\Gamma} = 2 \mu_{\text{H}}^{\text{K}}. \quad (2.38)$$

Записывая $\mu_{\text{H}_2}^{\Gamma}$ в форме (2.29), а $\mu_{\text{H}}^{\text{K}}$ в форме (2.30) и подставляя их в равенство (2.38), получаем закон атомарной растворимости,

$$c_{\text{H}}(T, p_{\text{H}_2}) = s_{\text{H}}(T) p_{\text{H}_2}^{1/2}, \quad (2.39)$$

называемый **законом Сивертса**. Согласно этому закону, атомарная растворимость двухатомного газа пропорциональна квадратному корню из парциального давления этого газа над раствором. Качественный вид закона Сивертса показан на рис. 2.8.

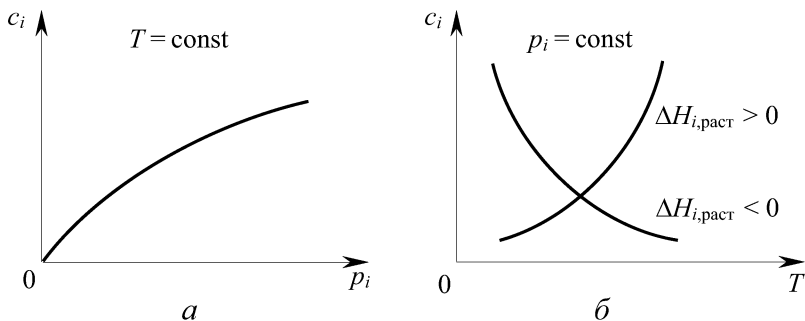


Рис. 2.8. Зависимость атомарной растворимости двухатомного газа в конденсированной фазе по закону Сивертса от парциального давления p_i (а) и от температуры T (б)

Для того, чтобы форма записи закона Сивертса была аналогична закону Генри (2.31), индексы Н и Н₂ в равенстве (2.39) заменяем на единый индекс i , так что оно принимает вид

$$c_i(T, p_i) = s_i(T) p_i^{1/2}. \quad (2.40)$$

Температурная зависимость в законе Сивертса (2.40), как и в законе Генри (2.31), выражается *коэффициентом растворимости* $s_i(T)$. Для нахождения $s_i(T)$ дифференцируем условие химического равновесия (2.38) (переписанное с введением единого индекса i) по T при $P = \text{const}$ с учетом искомой функциональной зависимости $c_i = f(T, p_i = \text{const})$:

$$\left(\frac{\partial \mu_i^r}{\partial T} \right)_P = 2 \left(\frac{\partial \mu_i^k}{\partial T} \right)_P + 2 \left(\frac{\partial \mu_i^k}{\partial c_i} \right)_T \frac{\partial c_i}{\partial T}, \quad (2.41)$$

где $\partial \mu_i^k / \partial c_i = RT / c_i$. Подставляя (2.33) в (2.41) и записывая, в отличие от (2.34), парциальную теплоту атомарного растворения газового моля в виде

$$\Delta \bar{H}_{i,\text{раст}} \equiv \Delta \bar{H}_i^{\text{r} \rightarrow \text{k}} = T(2\bar{S}_i^{\text{k}} - \bar{S}_i^{\text{r}}), \quad (2.42)$$

получаем искомое дифференциальное уравнение:

$$\frac{\partial \ln c_i}{\partial T} \equiv \frac{\partial \ln s_i}{\partial T} = \frac{\Delta \bar{H}_{i,\text{раст}}}{2RT^2}. \quad (2.43)$$

Множитель 2 в знаменателе правой части (2.43) учитывает тот факт, что при атомарном растворении число молей в конденсированной фазе удваивается по сравнению с двухатомным газом. При $\Delta \bar{H}_{i,\text{раст}}(T) = \text{const}$, решение уравнения (2.43) имеет следующий вид:

$$s_i(T) = s_{i0} \exp\left(-\frac{\Delta \bar{H}_{i,\text{раст}}}{2RT}\right). \quad (2.44)$$

Известно (см. п. 1.13), что атомарное растворение газов характерно для металлов: в *конструкционных материалах* (типа Fe, Ni, Cu и др.) процесс растворения эндотермический ($\Delta \bar{H}_{i,\text{раст}} > 0$), а в *активных газопоглотителях* (типа Ti, Zr, Ta и др.) — экзотермический ($\Delta \bar{H}_{i,\text{раст}} < 0$). В соответствии с этим, формула (2.44) дает два противоположных случая температурного хода атомарной растворимости, показанные на рис. 2.8б. В конструкционных материалах газ растворяется с поглощением тепла и с ростом температуры растворимость возрастает. В противоположность этому, растворение газа в активных газопоглотителях идет с выделением тепла, так что с ростом температуры растворимость уменьшается.

Качественное объяснение различия в механизмах растворения газов для конструкционных и газопоглощающих металлов с участием процессов адсорбции, растворения и диффузии будет дано в п. 6.5 (см. рис. 6.9).

Закономерности испарения и сублимации конденсированных веществ и растворения газов, изученные в п. 2.2–2.4, лежат в основе управления технологическими процессами, проводимыми в вакууме и газовых средах (такими как вакуумное обезгаживание и очистка материалов, термовакuumное испарение и конденсация, молекулярная и газофазная эпитаксия, легирование полупроводников из газовой фазы и т. п.), а также используются для оценки остаточного давления в электровакуумных приборах и в вакуумных камерах технологических установок.

Наряду с этим, широкое распространение в технологии электронных приборов получили процессы, основанные на фазовых превращениях жидкость \rightleftharpoons твердое тело, такие как пайка припоями, формирование вплавленных омических контактов к полупроводникам, кристаллизационные методы очистки веществ, жидкофазная эпитаксия и др. Нижеследующие параграфы посвящены рассмотрению фазового равновесия между жидкой и твердой фазами, которое лежит в основе построения так называемых *диаграмм плавкости*, необходимых для изучения основных закономерностей кристаллизации веществ.

2.5. Равновесие жидкой и твердой фаз в однокомпонентных и бинарных системах

В однокомпонентных системах равновесие между жидкой и твердой фазами имеет место вдоль кривой плавления 3, исходящей из тройной точки O на рис. 2.1. Условие равновесия для чистого i -го вещества записывается в виде равенства химических потенциалов,

$$\mu_i^{\text{т}}(T, P) = \mu_i^{\text{ж}}(T, P), \quad (2.45)$$

позволяющего найти равновесную температуру (плавления $T_{\text{пл}}$ при переходе $\text{т} \rightarrow \text{ж}$ или кристаллизации $T_{\text{кр}}$ при обратном переходе $\text{ж} \rightarrow \text{т}$) как функцию давления P , т. е. зависимость $T = f(P)$.

Для нахождения этой зависимости продифференцируем (2.45) по P вдоль кривой плавления:

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{\text{т}}}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \mu_i^{\text{т}}}{\partial T}\right)_P \frac{\partial T}{\partial P} = \left(\frac{\partial \mu_i^{\text{ж}}}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \mu_i^{\text{ж}}}{\partial T}\right)_P \frac{\partial T}{\partial P}. \quad (2.46)$$

Используя (1.77), преобразуем (2.46) к форме

$$\frac{\partial T}{\partial P} = \frac{V_i^{0\text{ж}} - V_i^{0\text{т}}}{S_i^{0\text{ж}} - S_i^{0\text{т}}} \equiv \frac{T \Delta V_{i,\text{пл}}^0}{\Delta H_{i,\text{пл}}^0}, \quad (2.47)$$

называемой *уравнением Клапейрона–Клаузиуса*. Это уравнение применимо не только для кривой плавления 3, но и для кривых сублимации 1 и испарения 2 на рис. 2.1. В частности, из него может быть получено уравнение (2.7) для давления насыщенного пара чистого вещества при использовании уравнения Клапейрона–Менделеева (1.78) и соответствующей замене величин в формуле (2.47).

Поскольку плавление твердых веществ всегда требует подвода теплоты, т. е. $\Delta H_{i,\text{пл}}^0 \equiv T(S_i^{0\text{ж}} - S_i^{0\text{т}}) > 0$, то знак производной в уравнении (2.47), дающей наклон кривых 3 на рис. 2.1, определяется только знаком объемного эффекта $\Delta V_{i,\text{пл}}^0 \equiv V_i^{0\text{ж}} - V_i^{0\text{т}}$ при плавлении. Как было отмечено в п. 2.1, встречаются вещества как с $\Delta V_{i,\text{пл}}^0 > 0$, так и с $\Delta V_{i,\text{пл}}^0 < 0$. Первым веществам (которых в природе явно больше) соответствует сплошная линия 3 с положительным наклоном, а вторым — штриховая линия 3 с отрицательным наклоном. Однако в обоих случаях величина $|\Delta V_{i,\text{пл}}^0|$ невелика, так как молярные объемы веществ в жидком и твердом состояниях примерно одинаковы. Поэтому кривые плавления 3 на рис. 2.1 выходят из тройной точки O

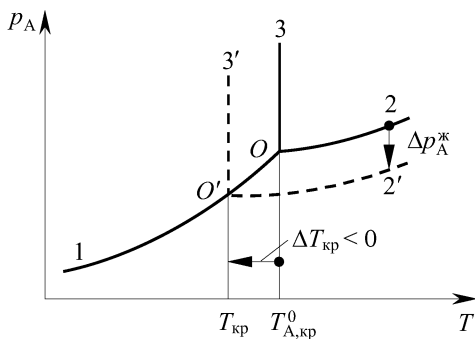


Рис. 2.9. Кривые равновесия фаз для чистого вещества А (сплошные линии) и для раствора примеси В в растворителе А (штриховые линии) при наличии растворимости только в жидком состоянии

почти вертикально, т. е. температура плавления–кристаллизации практически не зависит от давления. Так, для воды, имеющей $\Delta V_{i,пл}^0 < 0$, понижение давления от атмосферного (760 Тор) до 4,6 Тор в тройной точке увеличивает температуру ее замерзания с 0°C всего до $0,01^\circ\text{C}$.

На основании вышесказанного, за температуру кристаллизации–плавления $T_{кр} \equiv T_{пл}$ обычно принимают температуру, соответствующую пересечению кривых сублимации и испарения в тройной точке для всех веществ, в том числе для жидких растворителей с примесями. Физически это вполне объяснимо, так как возникновение твердой фазы при кристаллизации раствора требует равенства давления паров растворителя над твердой и жидкой фазами, ибо газовая фаза для них общая.

Выясним влияние растворенных веществ (примесей) на температуру кристаллизации–плавления растворителя. Для этой цели воспользуемся законом Рауля в форме (2.19), дающей понижение давления пара растворителя при введении в него примеси.

Будем рассматривать бинарную систему А–В, в которой оба компонента неограниченно взаимно растворимы в жидком состоянии. В зависимости от существования или отсутствия взаимной растворимости компонентов в твердой фазе поведение температуры кристаллизации $T_{кр}$ при изменении состава жидкой фазы будет различным.

Для определенности в качестве растворителя возьмем компонент А, для которого зависимость давления насыщенного пара от температуры показана на рис. 2.9 и 2.10. Сплошными линиями 1, 2 и 3 изображены кривые равновесия соответствующих фаз для чистого вещества А (аналогичные кривым на рис. 2.1),

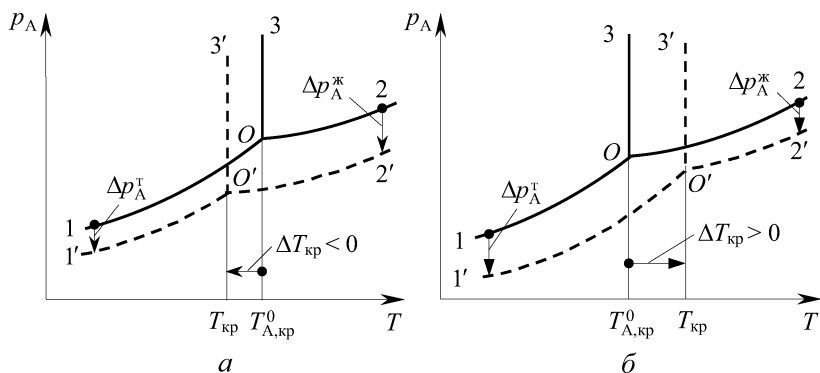


Рис. 2.10. Кривые равновесия фаз для чистого вещества А (сплошные линии) и для раствора примеси В в растворителе А (штриховые линии) при наличии растворимости как в жидком, так и в твердом состоянии, соответствующие случаям понижения (а) и повышения (б) температуры кристаллизации раствора $T_{кр}$ по отношению к аналогичной температуре $T_{\Lambda,кр}^0$ для чистого растворителя

а штриховыми линиями 1', 2' и 3' — аналогичные кривые при введении в растворитель А примеси В. В соответствии с законом Рауля (2.19) штриховые кривые сублимации 1' и испарения 2' смещены вниз по отношению к аналогичным сплошным кривым 1 и 2, соответственно, на $\Delta p_A^т = x_B^т p_A^{0т}$ и $\Delta p_A^ж = x_B^ж p_A^{0ж}$.

Рисунок 2.9 соответствует случаю отсутствия растворимости компонента В в твердом растворителе А ($x_B^т \equiv 0$), так что закон Рауля проявляется лишь для жидкой фазы: $\Delta p_A^т \equiv 0$ и $\Delta p_A^ж \neq 0$. В этом случае температура кристаллизации жидкого растворителя А обязательно понижается в результате растворения в нем примеси В, т. е. $\Delta T_{кр} = T_{кр} - T_{\Lambda,кр}^0 < 0$.

Рисунок 2.10 отвечает существованию растворимости компонента В как в твердом, так и в жидком растворителе А, так что $\Delta p_A^т \neq 0$ и $\Delta p_A^ж \neq 0$. В этом случае принципиально возможны две ситуации, соответствующие как понижению ($\Delta T_{кр} < 0$ на рис. 2.10 а), так и повышению ($\Delta T_{кр} > 0$ на рис. 2.10 б) температуры кристаллизации $T_{кр}$ жидкого раствора по отношению к аналогичной температуре $T_{\Lambda,кр}^0$ чистого растворителя.

Для получения количественных соотношений будем полагать содержание компонента В в растворителе А достаточно малым, чтобы рассматривать жидкий и твердый растворы как предельно разбавленные. Тогда к растворителю А применимы соотношения для идеальных растворов, в частности, следующие выражения для химических потенциалов:

$$\mu_A^т = \mu_A^{0т} + RT \ln x_A^т \quad \text{и} \quad \mu_A^ж = \mu_A^{0ж} + RT \ln x_A^ж. \quad (2.48)$$

Из равенства химических потенциалов ($\mu_A^T = \mu_A^J$) следует, что составы твердого и жидкого растворов различны, т. е. $x_A^T \neq x_A^J$, поскольку разным агрегатным состояниям одного и того же вещества А соответствуют разные химические потенциалы $\mu_A^T \neq \mu_A^J$. С изменением температуры равновесный состав растворов меняется, давая зависимости $x_A^T = f_1(T)$ и $x_A^J = f_2(T)$. Кривую $x_A^T = f_1(T)$, выражающую зависимость состава твердого раствора от температуры, принято называть *линией солидуса* и обозначать на диаграммах плавкости буквой *s*. Аналогичная кривая $x_A^J = f_2(T)$ для жидкого раствора, равновесного с твердым, называется *линией ликвидуса* и обозначается буквой *l*. На диаграммах плавкости, рассматриваемых ниже, эти линии изображают в обратных координатах T - x (температура-состав).

Растворы в равновесном состоянии принято характеризовать *коэффициентами распределения* (или *сегрегации*) компонентов между твердой и жидкой фазами в виде

$$K_A(T) = \frac{x_A^T(T)}{x_A^J(T)} \quad \text{и} \quad K_B(T) = \frac{x_B^T(T)}{x_B^J(T)}, \quad (2.49)$$

которые являются функциями температуры.

Приравниваем друг другу химические потенциалы (2.48) и дифференцируем полученное равенство по T при $P = \text{const}$, что дает

$$\left(\frac{\partial \mu_A^T}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial \mu_A^T}{\partial x_A^T} \right)_T \frac{\partial x_A^T}{\partial T} = \left(\frac{\partial \mu_A^J}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial \mu_A^J}{\partial x_A^J} \right)_T \frac{\partial x_A^J}{\partial T}, \quad (2.50)$$

Входящие сюда производные химических потенциалов следуют из выражений (2.48) в виде $\partial \mu_A^T / \partial x_A^T = RT / x_A^T$ и $\partial \mu_A^J / \partial x_A^J = = RT / x_A^J$. На основании (1.74) записываем

$$\left(\frac{\partial \mu_A^T}{\partial T} \right)_P = -\bar{S}_A^T \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \mu_A^J}{\partial T} \right)_P = -\bar{S}_A^J. \quad (2.51)$$

Подстановка (2.51) в равенство (2.50) дает уравнение для коэффициента распределения вещества А:

$$\frac{\partial \ln K_A}{\partial T} = \frac{\Delta \bar{H}_{A, \text{кр}}}{RT^2}. \quad (2.52)$$

Здесь $\Delta \bar{H}_{A, \text{кр}} \equiv \Delta \bar{H}_A^{J \rightarrow T} = T(\bar{S}_A^T - \bar{S}_A^J)$ — парциальная теплота кристаллизации растворителя А, при этом $\Delta \bar{H}_{A, \text{кр}} = -\Delta \bar{H}_{A, \text{пл}} < 0$. Считая $\Delta \bar{H}_{A, \text{пл}} \simeq \Delta H_{A, \text{пл}}^0 = \text{const}$, интегрируем уравнение (2.52) от температуры $T_{A, \text{кр}}^0$ для чистого вещества А, при которой

$K_A(T_{A,кр}^0) = 1$, до некоторого значения $T_{кр}$, при котором имеем $K_A(T_{кр})$. В результате интегрирования получаем *уравнение Шредера–Ван-Лаара*:

$$\ln K_A = \frac{\Delta H_{A,пл}^0}{R} \left(\frac{1}{T_{кр}} - \frac{1}{T_{A,кр}^0} \right). \quad (2.53)$$

Отсюда можно найти изменение температуры кристаллизации, $\Delta T_{кр} = T_{кр} - T_{A,кр}^0$, при введении как в жидкий, так и в твердый растворитель А примеси В с концентрациями $x_B^ж = 1 - x_A^ж$ и $x_B^т = 1 - x_A^т$, соответственно. Используя соотношение $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$ при $x_B \ll 1$, нетрудно из уравнения (2.53) при $\Delta T_{кр} \ll T_{A,кр}^0$ получить равенство (ср. с формулой (2.21))

$$\Delta T_{кр} = (K_B - 1) \frac{R (T_{A,кр}^0)^2}{\Delta H_{A,пл}^0} x_B^ж. \quad (2.54)$$

Это равенство показывает прямую пропорциональность между смещением температуры кристаллизации $\Delta T_{кр}$ и концентрацией примеси $x_B^ж$ в жидкой фазе с коэффициентом пропорциональности, зависящим от коэффициента распределения K_B для этой примеси.

Формула (2.54) является количественным выражением закономерностей, качественно представленных на рис. 2.9 и 2.10. Действительно, в отсутствие растворимости в твердом состоянии имеем $K_B = 0$, так что из (2.54) получаем $\Delta T_{кр} < 0$ (см. рис. 2.9). Итак, с увеличением мольной доли примеси в жидком растворе температура его кристаллизации $\Delta T_{кр}$ линейно понижается (при $x_B^ж \ll 1$) от значения $T_{A,кр}^0$ для чистого растворителя, как показано на рис. 2.11 а (где индексы «кр» для простоты опущены).

Если примесь В перераспределяется между твердым и жидким растворителями с коэффициентом распределения $K_B < 1$, то формула (2.54) дает всегда понижение температуры кристаллизации раствора ($\Delta T_{кр} < 0$), как показано на рис. 2.10 а. В случае $K_B > 1$ из (2.54) получаем $\Delta T_{кр} > 0$, что соответствует рис. 2.10 б.

При одновременном существовании жидкого и твердого растворов построение фазовой диаграммы в координатах T – x требует (в отличие от случая $K_B = 0$ на рис. 2.11 а) изображения двух линий — *ликвидуса* l и *солидуса* s . Эти линии характеризуют составы жидкой ($x_B^ж$) и твердой ($x_B^т$) фаз, находящихся в равновесии при температуре T , и показаны на рис. 2.11 б и в для случаев $K_B < 1$ и $K_B > 1$. Важно помнить, что на диаграммах

T - x (температура–состав) линии солидуса и ликвидуса следует читать в обратных координатах как $x_B^T = f_1(T)$ и $x_B^K = f_2(T)$.

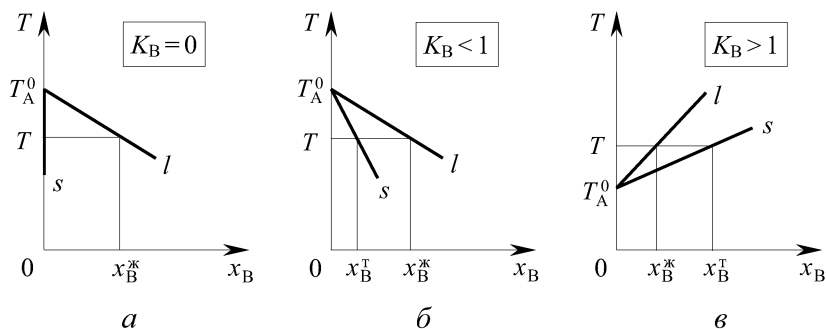


Рис. 2.11. Расположение линий ликвидуса l и солидуса s на диаграмме температура–состав при различных коэффициентах распределения примеси В между твердым и жидким растворителем А: a — $K_B = 0$, $б$ — $K_B < 1$, $в$ — $K_B > 1$

Отсутствие растворимости в твердой фазе (рис. 2.11 a) можно рассматривать как частный случай общей ситуации, отвечающей случаю $K_B < 1$ на рис. 2.11 $б$. Наклонная линия на рис. 2.11 a является линией ликвидуса l (выражающей состав жидкого раствора), в то время как линия, соответствующая чистому кристаллу А, идущая по оси ординат вертикально вниз из точки T_A^0 , играет роль линии солидуса s . Действительно, полагая $K_B \rightarrow 0$ на рис. 2.11 $б$ (т. е. $x_B^T \rightarrow 0$ при $x_B^K = \text{const}$), приходим к картине, изображенной на рис. 2.11 a с вертикальным расположением линии солидуса, которую назовем *вырожденным солидусом*.

Диаграммы фазового состояния бинарной системы, построенные в координатах T - x (температура–состав) при $P = \text{const}$, называются *диаграммами плавкости*. По оси состава слева размещается чистый компонент А ($x_A = 1$, $x_B = 0$), а справа — чистый компонент В ($x_B = 1$, $x_A = 0$). При этом в качестве компонентов А и В могут выступать не только элементарные вещества (Si-Ge, Ga-As и др.), но и химические соединения (NaCl-H₂O, AlAs-GaAs и др.).

Приведенные на рис. 2.11 линии ликвидуса l и солидуса s в виде прямых отрезков дают начальный участок диаграммы плавкости в области малых концентраций примеси ($x_B \ll 1$ и $x_A \ll 1$, соответственно, для левого и правого углов диаграммы). При удалении от этих углов линии ликвидуса и солидуса искривляются в соответствии с типом диаграммы и, смыкаясь между собой или с другими линиями равновесия твердых фаз, разби-

вают всю плоскость T – x на ряд областей, в пределах которых система может быть однофазной, двухфазной или трехфазной. Для бинарной системы последнее возможно лишь в одномерной области, вырожденной в горизонтальную линию $T = \text{const}$, называемую *эвтектической* или *перитектической горизонталью* (см. ниже п. 2.6 и 2.8). Максимальное число фаз в бинарной системе при $P = \text{const}$, в соответствии с правилом фаз (1.148), равняется трем ($\Phi = 3$), при этом система нонвариантна ($C = 0$).

Нахождение системы в той или иной области диаграммы плавкости и последовательность смены этих областей при изменении температуры определяются исходным состоянием жидкого раствора (T_0, x_0^*), из которого начинается его принудительное охлаждение с целью последующей кристаллизации. Охлаждение производится путем отвода тепла от системы с достаточно малой скоростью, при которой практически сохраняется термодинамическое равновесие в системе. Такой процесс кристаллизации, протекающий в соответствии с диаграммой плавкости, принято называть *равновесной кристаллизацией*.

В ходе равновесной кристаллизации точка начального состояния (T_0, x_0^*), называемая *фигуративной точкой*, при охлаждении смещается вниз по вертикальной линии $x_0^* = \text{const}$. При этом она пересекает линии ликвидуса, солидуса и эвтектические или перитектические горизонталы, тем самым переводя систему из одной области (одно-, двух- или трехфазной) в другую. Для конкретной температуры $T = \text{const}$ в двухфазных областях проводят горизонтальные отрезки линий, называемые *коннодами*, оканчивающиеся на границах данной области. Концы коннод, упирающиеся в линии ликвидуса и солидуса (или в эквивалентные им линии, в том числе, вырожденные солидусы для чистых элементов и соединений, идущие из их точек плавления вертикально вниз), показывают по оси x равновесный состав фаз, сосуществующих в этой области. Конкретная область диаграммы при данной температуре $T < T_0$ определяется положением в ней фигуративной точки, движущейся при снижении температуры вниз по вертикали $x_0^* = \text{const}$. Фигуративная точка делит определенную конноду двухфазной области в пропорции, равной отношению числа молей в сосуществующих фазах, в соответствии с так называемым *правилом рычага* (см. п. 2.7).

Ниже, основываясь на полученных результатах, качественно обсудим построение различных типов диаграммы плавкости и характерные для них особенности равновесной кристаллизации.

2.6. Диаграмма плавкости бинарных систем без твердых растворов

Если в бинарной системе компоненты А и В неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии и полностью нерастворимы в твердом, то нет расслоения жидкой фазы, и при кристаллизации из нее выпадают отдельно чистые кристаллы A^T и B^T . Следовательно, твердое состояние представляет собой поликристалл — двухфазную систему в виде смеси мелких кристаллов A^T и B^T .

В районе каждого чистого компонента А и В ход диаграммы плавкости должен быть таким, как изображено на рис. 2.11а. По мере увеличения концентрации растворенного вещества линии ликвидуса l_A и l_B , опускаясь вниз из точек T_A^0 и T_B^0 , искривляются, как показано на рис. 2.12а, и пересекаются в точке э, называемой *эвтектической точкой* (от греческого слова «легкоплавящийся»). В результате диаграмма плавкости принимает единственно возможный в данном случае вид, показанный на рис. 2.12а, часто называемый диаграммой типа *простой эвтектики*.

Выше линий ликвидуса l_A и l_B существует лишь жидкий раствор, т.е. система однофазная ($\Phi = 1$). Линии ликвидуса l_A и l_B характеризуют состав жидкого раствора, находящегося в равновесии, соответственно, с кристаллами A^T и B^T , при этом система двухфазная ($\Phi = 2$). Эти равновесные фазы $A^T + ж$ и $ж + B^T$ указаны внутри «треугольных» областей $T_A^0 \rightarrow T_э$ и $T_B^0 \rightarrow T_э$, лежащих выше эвтектической горизонтали $T_э = \text{const}$. Ниже температуры эвтектики жидкость исчезает и система становится твердой двухфазной ($A^T + B^T$). На эвтектической горизонтали $T_э$ система является трехфазной: эвтектический раствор-расплав состава $x_э$ находится в равновесии с кристаллами A^T и B^T .

Рассмотрим процесс равновесной кристаллизации жидких растворов разного исходного состава $x_0^ж$, отмеченных на рис. 2.12а фигуративными точками и стрелками с номерами от 1 до 5. Фигуративным точкам 1 и 5 соответствуют чистые вещества А и В, а точке 3 — раствор эвтектического состава $x_э$. Соответствующие кривые охлаждения (в виде зависимости температуры T от времени) показаны на рис. 2.12б под теми же номерами. На разных участках кривых охлаждения буквами указаны кристаллизующиеся вещества (A^T , B^T и $A^T + B^T$).

Для чистого вещества А или В число степеней свободы системы при $P = \text{const}$, согласно правилу фаз (1.148), равняется $C = 2 - \Phi$. До начала кристаллизации жидкий расплав $A^ж$

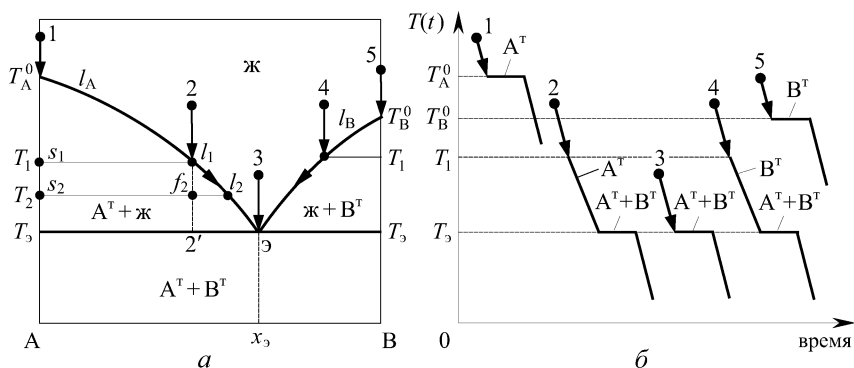


Рис. 2.12. Диаграмма плавкости типа простой эвтектики для бинарных систем без твердых растворов (а) и кривые охлаждения жидкого раствора (б) для пяти различных составов, обозначенных точками 1–5 на рисунке а. Коннода s_2l_2 с фигуративной точкой f_2 приведена для демонстрации правила рычага. На разных участках кривых охлаждения буквами указаны кристаллизующиеся вещества (A^T , B^T , $A^T + B^T$)

или $B^ж$ является моновариантной системой ($C = 1$), т. е. температура может изменяться в ходе принудительного охлаждения. При кристаллизации, когда $T = T_A^0$ или $T = T_B^0$, появляются две равновесные фазы ($A^ж + A^T$ или $B^ж + B^T$), так что система становится невариантной ($C = 0$). Это означает, что температура не может изменяться в процессе кристаллизации до тех пор, пока весь расплав не затвердеет и система снова не станет однофазной и моновариантной ($C = 1$). Следовательно, невариантному состоянию системы в процессе кристаллизации соответствует неизменная температура на кривых охлаждения 1 и 5 в форме *площадки невариантности*. Постоянная температура поддерживается путем отвода теплоты кристаллизации от системы.

Для бинарной системы при $P = \text{const}$ число степеней свободы, $C = 3 - \Phi$, изменяется по мере охлаждения в соответствии с изменением числа фаз. Выше линий ликвидуса l_A и l_B однофазная система является бивариантной ($C = 2$), т. е. могут независимо изменяться температура и состав жидкого раствора. В ходе принудительного охлаждения исходного раствора, состав которого соответствует фигуративной точке 2 или 4 на рис. 2.12 а, система остается бивариантной вплоть до температуры T_1 , при которой вертикальная линия 2 или 4 достигает линии ликвидуса l_A или l_B . В этот момент выпадают кристаллы A^T (для состава 2) или B^T (для состава 4) и система становится двухфазной и моновариантной ($C = 1$). Это означает, что при сохранении двух фаз ($A^T + ж$ или $ж + B^T$) допустимо изменять температуру,

каждому значению которой отвечает строго определенный состав раствора в соответствии с линиями ликвидуса l_A или l_B . Выделяющаяся теплота кристаллизации дополнительно подогревает систему, так что ниже температуры T_1 кривая охлаждения 2 или 4 на рис. 2.12 б идет менее круто по сравнению с кривой принудительного охлаждения при $T > T_1$.

Для исходного состава 2 по мере выделения кристаллов A^T жидкий раствор обогащается компонентом В, т.е. при охлаждении ниже температуры T_1 состав раствора изменяется вдоль линии ликвидуса l_A в направлении стрелки к эвтектической точке э. При температуре T_3 , наряду с кристаллами A^T (для исходного состава 2), начинают выпадать кристаллы B^T и система становится трехфазной и невариантной ($C = 0$). При этом на кривой охлаждения 2 (рис. 2.12 б) появляется площадка невариантности, которая сохраняется до тех пор, пока не исчезнет жидкая фаза и система вновь не станет двухфазной ($A^T + B^T$) и моновариантной ($C = 1$). Аналогично протекает процесс кристаллизации для исходного состава 4, т.е. по мере снижения температуры, система движется вдоль линии ликвидуса l_B в направлении стрелки к эвтектической точке э. Следует отметить, что начальная температура T_1 выбрана одинаковой для процессов кристаллизации 2 и 4 только ради удобства графического изображения на рис. 2.12.

Если исходный раствор-расплав имеет эвтектический состав x_3 (точка 3 на рис. 2.12 а), то при его охлаждении кристаллизация начинается при температуре эвтектики T_3 . Из раствора одновременно кристаллизуются чистые вещества A^T и B^T , т.е. при $T = T_3$ система сразу из бивариантной ($C = 2$) превращается в невариантную ($C = 0$). При этом на кривой охлаждения 3 (рис. 2.12 б) появляется площадка невариантности, исчезающая после кристаллизации всего раствора-расплава. В процессе кристаллизации эвтектического раствора возникает поликристаллическая смесь $A^T + B^T$.

Особенностью систем без твердых растворов является первоначальная кристаллизация из жидкой фазы только одного из веществ в чистом виде. Другие вещества (примеси) будут концентрироваться в последних порциях раствора-расплава, которые кристаллизуются при температуре эвтектики. Это свойство лежит в основе метода зонной очистки веществ.

Диаграмма плавкости типа простой эвтектики (рис. 2.12 а) характерна для ряда металлов, входящих в состав электродных сплавов, предназначенных для формирования выпрямляющих и невыпрямляющих (омических) контактов к кремнию и германию,

например, Si–Au (Ag, Ga, Sn, Sb), Ge–Au (In, Sn, Pb) и др. Так, для системы Si–Au диаграмма на рис. 2.12 *a* имеет следующие параметры: $T_{\text{Si}}^0 = 1417^\circ\text{C}$, $T_{\text{Au}}^0 = 1063^\circ\text{C}$, $T_9 = 370^\circ\text{C}$, состав эвтектики $x_9 = 69\%$ (ат.) Si.

Эвтектическую диаграмму имеют многие водные растворы солей, таких как NaCl, AgNO₃, CaCl₂, KNO₃, CuSO₄ и др. Затвердевшие эвтектические смеси соли и льда называются *криогидратами*, а их эвтектические температуры — криогидратными температурами. Например, для водного раствора поваренной соли NaCl при ее эвтектическом содержании 22,4% (вес.) криогидратная температура равна $T_9 = -21,2^\circ\text{C}$. Эти же соли могут образовывать с водой химические соединения типа $\text{NaCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$), $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 3, 5$), $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2, 4, 6$), называемые *кристаллогидратами*. В отличие от криогидратов, являющихся смесью кристаллов льда и соли, в кристаллогидратах молекулы воды химически связаны с ионной решеткой соли. При высоких температурах кристаллизационная вода полностью или частично удаляется и возникает безводная соль или низший кристаллогидрат. При низких температурах кристаллизуются высшие кристаллогидраты (с наибольшим значением n), которые в криогидратной точке вместе с кристаллами льда образуют криогидраты. Полная диаграмма состояния соль–вода с учетом образования кристаллогидратов, строго говоря, относится к диаграммам с инконгруэнтно плавящимися соединениями, рассмотренным в п. 2.9.

2.7. Диаграммы плавкости бинарных систем с неограниченным твердым раствором

Пусть вещества А и В, кроме полной взаимной растворимости в жидком состоянии, также неограниченно растворимы друг в друге в твердой фазе с образованием непрерывного твердого раствора. В этом случае принципиально возможны три типа диаграмм плавкости, изображенных на рис. 2.13 и 2.14, которые часто называются диаграммами типа «сигара» (рис. 2.13), «сигара с максимумом» (рис. 2.14 *a*) и «сигара с минимумом» (рис. 2.14 *б*). Угловые участки диаграмм вблизи чистых веществ А и В представляют собой три возможные комбинации двух вариантов понижения и повышения температуры кристаллизации, показанных на рис. 2.11 *б* и *в*.

Выше линии ликвидуса существует жидкий раствор ж , ниже линии солидуса — твердый раствор α непрерывного состава,

а между этими линиями — область разделения системы на жидкий и твердый растворы, находящиеся в равновесии.

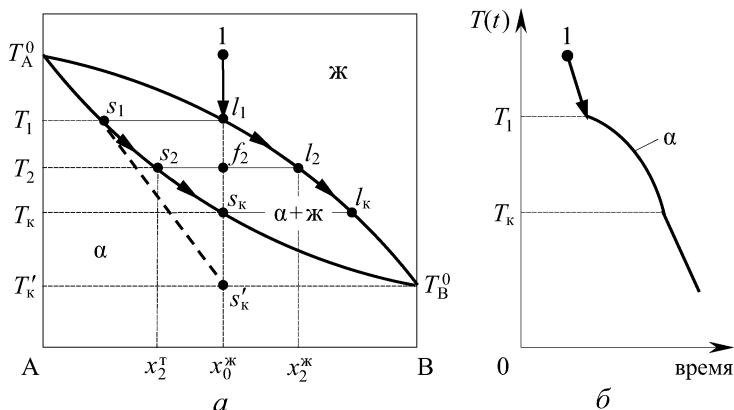


Рис. 2.13. Диаграмма плавкости типа «сигара» для бинарных систем с неограниченным твердым раствором (а) и кривая охлаждения жидкого раствора (б) для состава, обозначенного точкой 1 на рисунке а. Коннода s_2l_2 с фигуративной точкой f_2 приведена для демонстрации правила рычага. Штриховой кривой показан ход неравновесной кристаллизации

Рассмотрим процесс кристаллизации жидкого раствора, который соответствует фигуративной точке 1 с начальным составом x_0^* на рис. 2.13а. При охлаждении системы этот состав сохраняется неизменным вплоть до температуры T_1 в точке l_1 на линии ликвидуса. В этот момент начинают выпадать первые порции твердого раствора α состава, отвечающего точке s_1 на линии солидуса. Кристаллы s_1 беднее компонентом В по сравнению с жидким раствором l_1 ($K_B < 1$), так что при их осаждении последний обогащается компонентом В. Следовательно, по мере охлаждения жидкого раствора его состав должен изменяться вдоль линии ликвидуса в направлении стрелки от точки l_1 к l_2 и далее к точке l_K . Соответственно этому, состав твердого раствора α при равновесной кристаллизации меняется вдоль линии солидуса s_1 к s_2 и далее к точке s_K . Кристаллизация полностью заканчивается при температуре T_K .

В процессе кристаллизации система остается двухфазной и моновариантной ($C = 1$), так что на кривой охлаждения (рис. 2.13б) не возникает площадки невариантности. Это отличает системы с неограниченным твердым раствором (рис. 2.13 и 2.14) от систем с эвтектикой (рис. 2.12). Выделение теплоты кристаллизации, как и прежде, замедляет темп охлаждения.

Строго говоря, наклон кривой охлаждения ниже температуры T_K может отличаться от наклона на начальном участке (при $T > T_1$), так как теплоемкости жидкого и твердого растворов в общем случае различны.

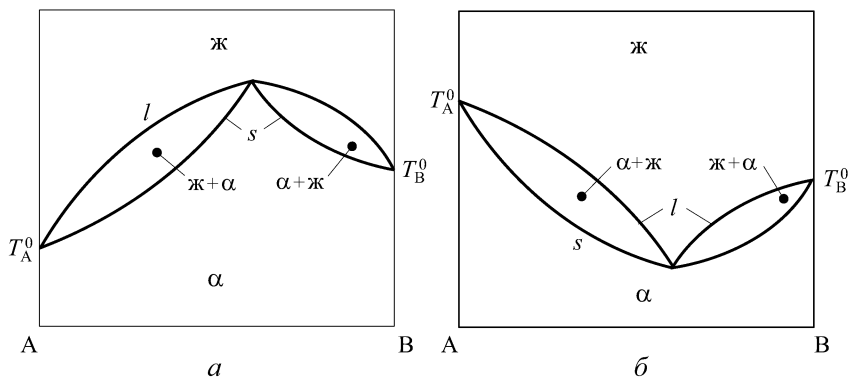


Рис. 2.14. Диаграммы плавкости типа «сигара с максимумом» (а) и «сигара с минимумом» (б) для бинарных систем с неограниченным твердым раствором

Описанный процесс равновесной кристаллизации следует осуществлять настолько медленно, чтобы ранее образовавшиеся кристаллы s_1 , s_2 и т. д. успевали за счет процесса диффузии изменять свой состав в соответствии с линией солидуса. В результате весь объем раствора после затвердевания при температуре T_K будет иметь однородный состав с концентрацией, равной концентрации x_0^* исходной жидкости.

При промежуточной температуре T_2 положение фигуративной точки f_2 на конноде s_2l_2 позволяет найти относительную долю закристаллизовавшегося раствора. Это делается с помощью так называемого *правила рычага*, доказываемого ниже.

Пусть в бинарном жидком растворе состава x_0^* (вычисленного по любому компоненту А или В) исходное количество молей равняется $n_0^* = n_{A0}^* + n_{B0}^*$. Как показано на рис. 2.13 а, при некоторой температуре T_2 существует равновесие твердого и жидкого растворов с концентрациями x_2^* и x_2^* (по тому же компоненту). Надо найти соотношение между количеством молей в твердой фазе $n_2^* = n_{A2}^* + n_{B2}^*$ и в жидкой фазе $n_2^* = n_{A2}^* + n_{B2}^*$. Для этого воспользуемся условиями сохранения общего числа молей $n_0^* = n_2^* + n_2^*$ и числа молей выбранного компонента $x_0^* n_0^* = x_2^* n_2^* + x_0^* n_2^*$. Отсюда получаем искомое *правило рычага*, записанное в форме следующего соотношения:

$$\frac{n_2^{\text{ж}}}{n_2^{\text{т}}} = \frac{x_0^{\text{ж}} - x_2^{\text{т}}}{x_2^{\text{ж}} - x_0^{\text{ж}}} \equiv \frac{s_2 f_2}{f_2 l_2}, \quad (2.55)$$

которое гласит: *число молей в сосуществующих фазах обратно пропорционально отрезкам, на которые делит конноду $s_2 l_2$ фигуративная точка f_2* (соответствующая температуре T_2 на рис. 2.13 а).

Правило (2.55) применимо также к кристаллизации чистого вещества, например, для компонента А на рис. 2.12 а, где при температуре T_2 показана коннода $s_2 l_2$, для которой $x_2^{\text{т}} = x_{\text{А}}^{\text{т}} \equiv 1$. Аналогичным образом строится правило рычага и на диаграммах более сложного вида (см., например, конноду $s_2 l_2$ с фигуративной точкой f_2 на рис. 2.16 а).

В отличие от равновесной кристаллизации, при *неравновесном* (быстром) *охлаждении*, диффузия в твердой фазе, будучи медленным процессом, не успевает выравнивать состав растущих кристаллов. В этом случае процесс кристаллизации на рис. 2.13 а, начинающийся при температуре T_1 , идет вдоль некой штриховой линии, лежащей ниже линии солидуса. Это вызвано тем, что кристаллы, выпадающие при температуре $T_2 < T_1$, оказываются более обедненными компонентом В по сравнению с равновесным составом вдоль линии солидуса. При достижении температуры $T_{\text{к}}$, соответствующей концу равновесной кристаллизации, суммарное число молей компонентов А и В в твердой фазе не равно их исходному числу $n_0^{\text{ж}}$ в растворе-расплаве, который в данных условиях более обогащен компонентом В. Последующая неравновесная кристаллизация (при температурах ниже $T_{\text{к}}$) еще более обогащает расплав компонентом В. Как результат этого, процесс затвердевания полностью заканчивается при температуре, равной температуре кристаллизации $T_{\text{В}}^0$ чистого вещества В. Таким образом, при неравновесной кристаллизации возникает неоднородный твердый раствор, зерна которого имеют в центре состав s_1 , а на периферии — чистое вещество В. Результирующее изменение состава твердой фазы при неравновесной кристаллизации показано на рис. 2.13 а штриховой линией, идущей из точки s_1 при температуре T_1 в точку $s'_{\text{к}}$ при $T'_{\text{к}} = T_{\text{В}}^0$.

Непрерывные твердые растворы характерны для многих двухкомпонентных систем, состоящих из близких материалов, таких как Si–Ge, Au–Ag, Au–Ni, Ni–Cu, Ni–Fe, Mo–W и др., а также для сложных трехкомпонентных систем типа NaCl–NaBr, Al_2O_3 – Cr_2O_3 или для полупроводниковых соединений типа AlAs–GaAs, GaP–GaAs, InP–InAs, InSb–InAs, ZnTe–ZnSe и др.

2.8. Диаграммы плавкости бинарных систем с ограниченными твердыми растворами

Часто компоненты, полностью взаимно растворимые в жидкой фазе, имеют ограниченную взаимную растворимость в твердом состоянии. В этом случае при малых концентрациях растворенного вещества краевые участки диаграмм плавкости (вблизи чистых компонентов А и В) могут иметь только два вида, показанные на рис. 2.11 б и в. Эти краевые участки по форме должны быть частью диаграмм, характерных для систем с непрерывными твердыми растворами, которые приведены на рис. 2.13 и 2.14. Однако в данном случае следует различать твердые растворы α (В в A^T) и β (А в B^T), которые имеют предельные растворимости x_α^T и x_β^T . Это означает, что при достаточно больших концентрациях растворенного вещества (В в A^T или А в B^T), превосходящих предельные растворимости x_α^T или x_β^T , система в твердом состоянии распадается на две равновесные фазы — твердые растворы α и β , существующие совместно ($\alpha + \beta$). Если, наряду с твердыми фазами, в системе имеется также жидкий раствор, то система невариантна ($C = 3 - \Phi = 0$). По характеру невариантного равновесия диаграммы плавкости делятся на диаграммы *эвтектического* и *перитектического* типа, показанные соответственно на рис. 2.15 а и 2.16 а.

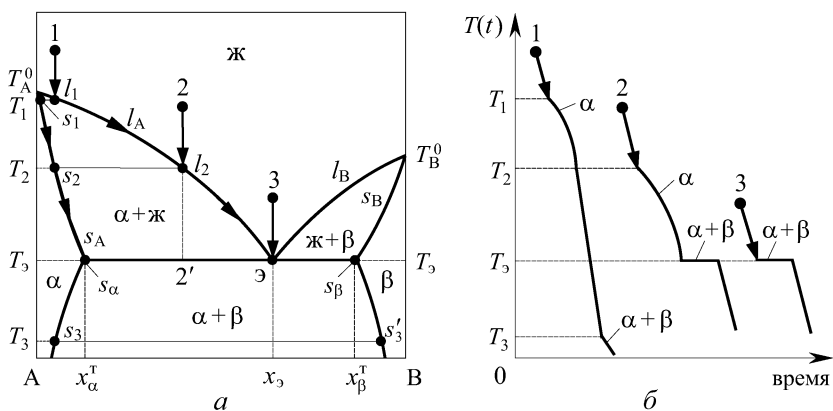


Рис. 2.15. Диаграмма плавкости типа сложной эвтектики для бинарных систем с ограниченными твердыми растворами (а) и кривые охлаждения жидкого раствора (б) для трех различных составов, обозначенных точками 1, 2, 3 на рисунке а. На разных участках кривых охлаждения буквами указаны кристаллизующиеся вещества (α , $\alpha + \beta$)

На обеих диаграммах невариантное (трехфазное) равновесие может быть реализовано лишь на горизонтальных отрезках $s_{\alpha} \varepsilon s_{\beta}$ (рис. 2.15 а) и $s_{\alpha} s_{\beta} \Pi$ (рис. 2.16 а), называемых соответственно *эвтектической* и *перитектической горизонталями*. Точкам s_{α} и s_{β} соответствуют предельные растворимости x_{α}^T и x_{β}^T , в то время как эвтектическая (э) и перитектическая (п) точки образуются пересечением линий ликвидуса l_A и l_B . Области моновариантного (двухфазного) равновесия, обозначенные как $\alpha + ж$, $\beta + ж$ и $\alpha + \beta$, соответствуют равновесию твердых растворов α и β с жидкостью и между собой. В областях, обозначенных буквами α , β и $ж$, независимо существуют отдельные фазы бивариантной системы. Переход из одной области в другую происходит при движении фигуративной точки системы в процессе ее охлаждения из начального положения (обозначенного цифрами 1, 2, 3) вниз по вертикали. В частности, когда фигуративная точка попадает на эвтектическую или перитектическую горизонталь (положения 1' и 2'), возникает разделение невариантной системы на три фазы ($\alpha + \beta + ж$). За время пребывания системы на площадке невариантности (см. кривые охлаждения, обозначенные цифрами 2, 3 на рис. 2.15 б и 1, 2 на рис. 2.16 б) одна из этих фаз полностью исчезает, в результате чего система снова превращается в моновариантную.

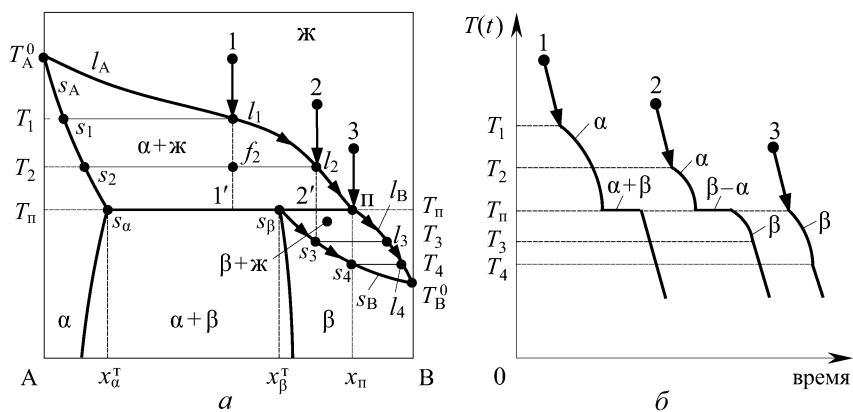


Рис. 2.16. Диаграмма плавкости типа перитектики для бинарных систем с ограниченными твердыми растворами (а) и кривые охлаждения жидкого раствора (б) для трех различных составов, обозначенных точками 1, 2, 3 на рисунке а. Коннода $s_2 l_2$ с фигуративной точкой f_2 приведена для демонстрации правила рычага. На разных участках кривых охлаждения буквами указаны кристаллизующиеся вещества (α , β , $\alpha + \beta$, $\beta - \alpha$)

В эвтектической точке э жидкий раствор состава $x_э$ находится в равновесии с двумя твердыми фазами, из которых одна (s_α) обогащена компонентом А, а другая (s_β) — компонентом В. В отличие от этого, в перитектической точке п жидкий раствор состава $x_п$ находится в равновесии с твердыми растворами s_α и s_β , каждый из которых богаче одним из компонентов (в данном случае компонентом А) по сравнению с составом $x_п$.

Из сравнения рис. 2.15а с рис. 2.12а и 2.14б видно, что диаграмма типа сложной эвтектики (рис. 2.15а) является комбинацией диаграммы типа простой эвтектики (рис. 2.12а) с диаграммой типа «сигара с минимумом» (рис. 2.14б). Действительно, диаграмма на рис. 2.15а превращается либо в простую эвтектику при исчезновении твердых растворов (при $x_\alpha^T \rightarrow A$ и $x_\beta^T \rightarrow B$), либо в «сигару с минимумом» при смыкании концов s_α и s_β эвтектической горизонтали.

Общим признаком для всех трех диаграмм является понижение температуры кристаллизации каждого компонента при добавлении в его расплав другого вещества. В отличие от этого, для диаграммы с перитектикой (рис. 2.16б) введение компонента В в расплав А понижает, а компонента А в расплав В повышает температуру кристаллизации. В этом смысле перитектическая диаграмма приближается к диаграмме типа «сигара» (рис. 2.13а) и переходит в нее при смыкании точек s_α и s_β .

Рассмотрим протекание процесса равновесной кристаллизации в системах со сложной эвтектикой и перитектикой для трех исходных положений 1, 2 и 3 фигуративной точки на рис. 2.15 и 2.16.

В эвтектической системе (рис. 2.15) кристаллизация в случае 1 протекает аналогично ходу кристаллизации на рис. 2.13. Она начинается при температуре T_1 с осаждения кристаллов α состава s_1 и заканчивается при температуре T_2 осаждением кристаллов состава s_2 , равного исходному $x_0^ж$ в точке 1. Совпадение точки s_2 конца кристаллизации в случае 1 с точкой начала кристаллизации в случае 2 выбрано только ради удобства графического изображения на рис. 2.15а.

Отличие между случаями 1, показанными на рис. 2.13б и 2.15б, состоит в том, что для последнего при температуре $T \leq T_3$ система вновь становится двухфазной, поскольку твердый раствор α состава s_3 частично распадается с образованием твердого раствора β состава, отвечающего точке s'_3 . В процессе дальнейшего медленного охлаждения происходит перекристаллизация твердых растворов в соответствии с ходом линий $s_\alpha s_3$ и $s_\beta s'_3$.

Твердая фаза в этом случае представляет собой поликристаллическую смесь твердых растворов α и β .

Кристаллизация в системах со сложной эвтектикой для случаев 2 и 3 (рис. 2.15) протекает в точности так же, как для аналогичных случаев в системе с простой эвтектикой (рис. 2.12). Разница лишь в том, что вместо чистых кристаллов A^T и B^T выпадают кристаллы твердых растворов α и β , указанные на соответствующих участках кривых охлаждения. В любой эвтектической системе при нахождении ее на площадке неинвариантности, когда фигуративная точка $2'$ или ε лежит на эвтектической горизонтали, из трех равновесных фаз ($\alpha + \beta + ж$) всегда исчезает жидкий раствор, т. е. заканчивается кристаллизация, а дальше возможна лишь перекристаллизация типа $\alpha \rightleftharpoons \beta$.

В отличие от этого, в перитектических системах (рис. 2.16) на площадке неинвариантности может исчезать либо жидкая фаза (для случая 1), либо один из твердых растворов (α для случая 2) в зависимости от расположения фигуративных точек $1'$ и $2'$ на перитектической горизонтали $s_\alpha s_\beta п$.

Начальный этап кристаллизации для случая 1 (показанный на рис. 2.16а стрелками, идущими вдоль линий ликвидуса l_A и солидуса s_A от точек l_1 и s_1 к точкам п и s_α) при температурах выше температуры перитектики $T_п$ ничем не отличается от аналогичного случая 2 на рис. 2.15. Когда жидкий раствор окажется в точке п, а твердый раствор α в точке s_α , дальнейший отбор теплоты от системы приводит к появлению кристаллов твердого раствора β . Так как состав s_β этих кристаллов лежит между s_α и п, то на их образование расходуются обе фазы (α и ж). В ходе кристаллизации жидкая фаза полностью исчезает, и остаются часть неиспользованного раствора α и вновь возникшая фаза β (см. $\alpha + \beta$ на площадке неинвариантности для кривой 1 на рис. 2.16б). При дальнейшем охлаждении возможна перекристаллизация типа $\alpha \rightleftharpoons \beta$.

При кристаллизации в случае 2 начальный этап до температуры перитектики $T_п$ ничем не отличается от предыдущего. Положение фигуративной точки $2'$ на перитектической горизонтали правее точек s_α и s_β свидетельствует о том, что в данном случае система обеднена компонентом А по сравнению как с ранее возникшими кристаллами α (состава x_α^T в точке s_α), так и с вновь образующимися кристаллами β (состава x_β^T в точке s_β). Поэтому образование последних идет за счет полного исчезновения первых совместно с частичным потреблением вещества из жидкой фазы. Обозначение $\beta - \alpha$ на площадке неинвариантности для кривой охлаждения 2 на рис. 2.16б отражает процесс появления

фазы β и исчезновения фазы α . После ее полного исчезновения система вновь становится моновариантной, содержащей фазу β состава x_β^T и жидкость состава x_Π . Дальнейшее охлаждение сопровождается выделением кристаллов β вплоть до температуры T_3 , при которой вертикаль, идущая вниз от исходной точки 2, пересекает линию солидуса s_β в точке s_3 . В процессе кристаллизации составы жидкого и твердого растворов изменяются по линиям ликвидуса l_β и солидуса s_β в направлении стрелок, идущих от точек Π и s_β к точкам l_3 и s_3 . При температуре T_3 процесс кристаллизации полностью заканчивается и в системе существуют лишь кристаллы твердого раствора β , состав которых равен исходному составу x_0^* жидкого раствора в точке 2.

Кристаллизация в случае 3 на рис. 2.16 (или по любому другому пути правее точки 3) аналогична кристаллизации одного твердого раствора (в данном случае β) из раствора-расплава, например, на рис. 2.13. В рассматриваемом случае из жидкого раствора перитектического состава x_Π (или более богатого компонентом В) начинают осаждаться только кристаллы β состава x_β^T , так как в этом случае кристаллы α на перитектической горизонтали неустойчивы. При охлаждении ниже температуры T_Π составы жидкого и твердого растворов изменяются вдоль линий ликвидуса l_β и солидуса s_β в направлении стрелок, идущих от точек Π и s_β к точкам l_4 и s_4 . В этих точках при температуре T_4 заканчивается кристаллизация жидкого раствора перитектического состава.

Принципиальная разница между процессами кристаллизации в системах с эвтектикой и перитектикой состоит в следующем. В системах с эвтектикой из жидкой фазы, обогащенной по сравнению с эвтектическим составом компонентом А (или В), всегда выделяются кристаллы твердого раствора α (или β), более богатые тем же компонентом А (или В), а в эвтектической точке одновременно выпадают две твердые фазы. В системах же с перитектикой из жидкой фазы любого состава выделяются кристаллы твердого раствора α или β , всегда обогащенные одним и тем же компонентом (А на рис. 2.16) по сравнению с исходным жидким раствором, а в перитектической точке одна твердая фаза выпадает, а другая растворяется.

Системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердой фазе довольно многочисленны. Для примера система Cu-Ag имеет диаграмму плавкости типа сложной эвтектики (рис. 2.15 а) с характерными температурами $T_{\text{Cu}}^0 = 1083^\circ\text{C}$, $T_{\text{Ag}}^0 = 960^\circ\text{C}$, $T_3 = 780^\circ\text{C}$ и следующего состава на эвтектической горизонта-

ли: $x_{\alpha}^T = 8\%$ (вес.), $x_{\beta} = 72\%$ (вес.), $x_{\beta}^T = 91,2\%$ (вес.) для Ag. Эвтектический сплав этой системы широко используется в качестве припоя, известного под маркой ПСр72, с температурой плавления $T_9 = 780^\circ\text{C}$.

Преимущество эвтектического припоя проявляется при многоступенчатой пайке узлов из медных деталей. В процессе пайки при температуре $T_0 > T_9$ происходит растворение меди в расплаве, что соответствует на диаграмме плавкости (рис. 2.15 а) смещению из точки э вверх влево по линии ликвидуса l_A . Быстрое охлаждение деталей после выдержки при температуре T_0 формирует паяный шов с температурой плавления, превышающей T_9 . Это допускает повторные нагревы паяного шва и последующие пайки с другими деталями из меди при последовательном снижении температуры в диапазоне от T_0 до T_9 .

Диаграмма плавкости перитектического типа (рис. 2.16 а) присуща, например, системе Pt–Ag, с характерными температурами $T_{\text{Pt}}^0 = 1770^\circ\text{C}$, $T_{\text{Ag}}^0 = 960^\circ\text{C}$, $T_{\text{п}} = 1185^\circ\text{C}$, имеющей следующий состав на перитектической горизонтали: $x_{\alpha}^T = 20\%$ (вес.), $x_{\beta}^T = 61\%$ (вес.), $x_{\text{п}} = 80\%$ (вес.) для серебра.

Кроме вышеуказанных, ограниченную взаимную растворимость имеют также системы Si–Al (Pb), Ge–Ag (Sb), Pb–Cu (Zn, Sn, Al), NaNO_3 – KNO_3 (AgNO_3) и др.

2.9. Диаграммы плавкости бинарных систем с химическими соединениями в твердой фазе

Между компонентами А и В в твердой фазе возможно взаимодействие с образованием химических соединений постоянного (стехиометрического) или переменного (нестехиометрического) состава с кристаллической решеткой, отличной от решеток A^T и B^T . Возможные химические соединения могут быть отнесены к одному из нижеследующих типов.

1. Химические соединения постоянного состава A_mB_n , построенные по правилам валентности из элементов разных групп (I – VII) периодической таблицы, например, $A^I B^{VII}$, $A^{II} B^{VI}$, $A^{III} B^V$, $A^{IV} B^{IV}$, $A^I B_3^V$, $A_2^I B_3^{VI}$, $A^{II} B_2^V$, $A_3^{II} B_2^{VII}$, $A_2^{III} B^{VI}$, $A_2^{III} B_2^{VII}$. Каждое из этих соединений имеет так называемую *электронную конфигурацию* e_1 , равную 4. Она определяется как среднее число валентных электронов, приходящихся на один атом соединения:

$$e_1 = \frac{me_A + ne_B}{m + n},$$

где e_A — число валентных электронов в атоме А, равное I, II, III, IV, e_B — число валентных электронов в атоме В, равное IV, V, VI, VII. Наибольшее применение нашли химические соединения: а) типа $A^I B^{VII}$ (LiF, NaCl, CuCl, AgI и др.), называемые *галогенидами*, б) типа $A^{II} B^{VI}$ (CdS, CdSe, CdTe, ZnS, HgTe и др.), называемые *халькогенидами*, в) типа $A^{III} B^V$ (GaAs, GaP, GaN, InP, AlAs и др.) и г) типа $A^{IV} B^{IV}$ (карбид кремния SiC различных политипных модификаций).

2. Интерметаллические соединения металлов $A_m B_n$, построенные с нарушением правила валентности, для которых электронная конфигурация принимает значения: а) $e_1 = 3/2$ (CuZn, Cu₃Al, Cu₅Sn, FeAl и др.), б) $e_1 = 21/13$ (Cu₅Zn₈, Cu₉Al₄, Cu₃₁Sn₈, Fe₅Zn₂₁ и др.), в) $e_1 = 7/4$ (CuZn₃, Cu₃Sn, Cu₅Al₃, CuCd₃, FeZn₇ и др.).

3. Химические соединения переменного состава $A_m B_{n(1\pm\delta)}$, построенные на основе стехиометрического соединения $A_m B_n$ по типу твердых растворов замещения, внедрения или вычитания (см. п. 1.13). Сюда, в частности, относятся: а) *карбиды* (WC, W₂C, TiC, TaC и др.), б) *нитриды* (TiN, TaN, ZrN, Fe₂N, Fe₄N и др.), в) *оксиды* (TiO, TiO₂, FeO, Fe₂O₃, BaTiO₃ и др.). Интервал изменения состава в окрестности соединения $A_m B_n$ (выражаемый параметром δ), в пределах которого существует соединение переменного состава, принято называть *областью гомогенности*. Химические соединения переменного состава, которые могут быть выражены конкретной формулой $A_m B_{n(1\pm\delta)}$ и обладают достаточно высокой степенью упорядоченности, получили название *дальтони́дов*.

4. Фазы переменного состава, возникшие по типу твердых растворов, в области существования которых (также называемой *областью гомогенности*) нет однако ни одного стехиометрического соединения типа $A_m B_n$. Такие промежуточные фазы, не выражаемые химической формулой и имеющие малую степень упорядоченности, называют *бертоллидами*.

Приведенное разделение на четыре типа химических соединений в твердой фазе является до некоторой степени условным. Практически не существует строго стехиометрических соединений с нулевой областью гомогенности. В соединениях первого типа область гомогенности, хоть и значительно более узкая по сравнению с дальтонидами, но обычно присутствует. В частности, это касается халькогенидов типа $A^{II} B^{VI}$ (CdS, CdSe, CdTe и др.), в которых оба элемента достаточно летучие, что приводит к нарушению стехиометричности за счет дефектов решетки.

Интерметаллические соединения также обычно имеют достаточно широкую область существования и могут быть отнесены к соединениям переменного состава.

Диаграммы плавкости бинарных систем с химическими соединениями первых трех типов получаются комбинацией ранее рассмотренных диаграмм эвтектического и перитектического типа, которые приведены на рис. 2.12 *а*, 2.15 *а* и 2.16 *а*. Совокупность всех химических или интерметаллических соединений A_mB_n с разными m и n изображается на диаграмме в виде вертикальных линий, идущих вниз из точек плавления соединений. Эти линии разбивают всю плоскость $T-x$ на ряд областей, каждая из которых содержит одну из диаграмм эвтектического или перитектического типа. Две возможные комбинации трех вышеуказанных диаграмм показаны на рис. 2.17 *а* и *б* для системы с одним химическим или интерметаллическим соединением. На первом из них соединение A_mB_n строго стехиометрического состава, на втором — переменного состава с областью гомогенности в виде двух твердых растворов γ_1 и γ_2 (один из которых может отсутствовать, тогда область гомогенности смещается в одну сторону от стехиометрического состава).

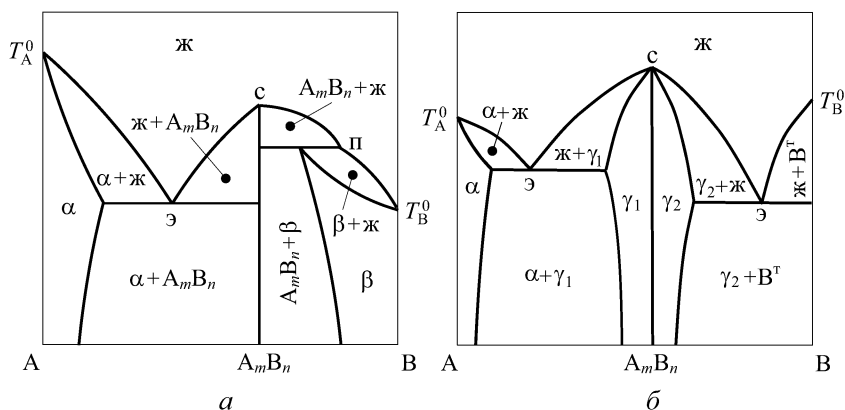


Рис. 2.17. Дистектические диаграммы плавкости для бинарных систем с конгруэнтно плавящимся химическим соединением A_mB_n постоянного состава (*а*) и переменного состава (*б*)

Фазы, существующие в различных областях диаграммы, указаны соответствующими буквами, а буквы э, п и с отмечают точки эвтектики, перитектики и плавления (кристаллизации) соединения. Процесс кристаллизации в каждой из областей протекает аналогично описанному в п. 2.6 и 2.8, только вместо чистых

веществ А и В или твердых растворов α и β в соответствующих областях кристаллизуется соединение A_mB_n или твердые растворы γ_1 и γ_2 на его основе. Если исходный состав жидкого раствора соответствует точке с, т.е. строго стехиометричен, то система при охлаждении ведет себя как однокомпонентная. При температуре кристаллизации соединения (в точке с) выпадают кристаллы A_mB_n , а на кривой охлаждения появляется площадка невариантности, как в случае чистых веществ А и В (см. кривые 1 и 5 на рис. 2.12 б).

Диаграммы состояния, аналогичные рис. 2.17, которые содержат соединения постоянного или переменного состава, имеющие химическую формулу типа A_mB_n , нередко называют *дистектическими диаграммами*. В отличие от них, для систем с бертоллидными фазами в области гомогенности отсутствует вертикальная линия, соответствующая химическому соединению. Так, на рис. 2.17 б в случае бертоллида исчезает вертикальная прямая, разделяющая твердые растворы γ_1 и γ_2 , на месте которых размещается непрерывный твердый раствор γ , образующий единую бертоллидную фазу.

Все вышесказанное в отношении дистектических диаграмм справедливо и для химических соединений с *конгруэнтным плавлением*. Так называются соединения A_mB_n , которые устойчивы вплоть до температуры своего плавления, когда образуется раствор-расплав строго стехиометрического состава ($mA^ж + nB^ж$). Наряду с этим, в природе существуют и соединения, плавящиеся инконгруэнтно. *Инконгруэнтное плавление* происходит в тех случаях, когда соединение неустойчиво при высоких температурах, так что, не доходя до своей истинной температуры плавления, оно разлагается по схеме $A_mB_n \rightleftharpoons ж + т$ (или п) с образованием жидкости ж и новой твердой фазы т (или пара п). При этом жидкий раствор ($m'A^ж + n'B^ж$) отличается по стехиометрии от твердой фазы A_mB_n , из которой образовалась жидкость.

Типичный вид фазовой диаграммы с инконгруэнтно плавящимся соединением приведен на рис. 2.18. Здесь $T_{пл}$ является температурой инконгруэнтного плавления соединения A_mB_n с образованием чистого твердого компонента $A^т$ и жидкости состава, отвечающего точке п. Горизонтальная линия $T_{пл} сп$, вдоль которой выполняется невариантное равновесие трех фаз ($A^т + A_mB_n + ж$), есть не что иное, как перитектическая горизонталь, а точка п — перитектическая точка, которые были рассмотрены в предыдущем параграфе. Истинная температура плавления соединения соответствует максимуму штриховой кривой и лежит

в области неустойчивости соединения A_mB_n . Кристаллизация жидкого раствора, имеющего состав правее точки п на рис. 2.18, ничем не отличается от аналогичных процессов, рассмотренных для систем с эвтектикой (см. рис. 2.12 и 2.15).

Растворы с составами левее точки п кристаллизуются по перитектическому типу, аналогично показанному на рис. 2.16. Для исходной фигуративной точки 1 (рис. 2.18) сначала кристаллизуется чистое вещество A^T при охлаждении вплоть до температуры $T_{пл}$, когда жидкость окажется в точке п, а система в целом — в точке 1'. Здесь начинают выпадать кристаллы A_mB_n до тех пор, пока не будет израсходован весь раствор-расплав. В результате возникает смесь кристаллов $A^T + A_mB_n$.

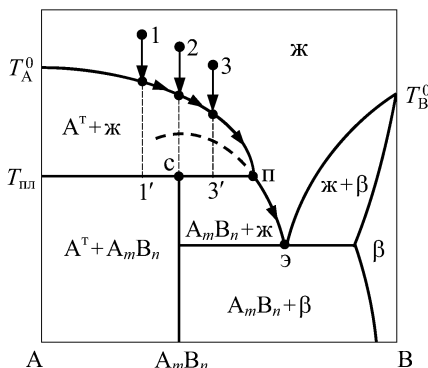


Рис. 2.18. Диаграмма плавкости для бинарных систем с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением A_mB_n

При охлаждении жидкого раствора из точки 2 (рис. 2.18) начальный этап кристаллизации протекает аналогично рассмотренному с образованием A^T . На этапе перитектической кристаллизации при температуре $T_{пл}$ (где имеет место невариантное равновесие трех фаз A^T , A_mB_n и ж) образование кристаллов A_mB_n неизбежно происходит за счет растворения ранее появившихся кристаллов A^T . Они исчезнут одновременно с полным израсходованием жидкого раствора. В результате этого в системе остаются лишь кристаллы химического соединения A_mB_n .

При охлаждении раствора из точки 3 (рис. 2.18) выделившиеся кристаллы A^T будут полностью израсходованы на образование кристаллов A_mB_n еще до того, как исчезнет вся жидкость. Поэтому на данном этапе кристаллизация не заканчивается и дальнейшее охлаждение сопровождается изменением состава жидкого раствора вдоль линии ликвидуса от точки п

к точке э с образованием кристаллов A_mB_n . При этом возникает новое неинвариантное эвтектическое равновесие трех фаз — кристаллов A_mB_n , жидкого раствора ж эвтектического состава и твердого раствора β . Здесь полностью заканчивается процесс кристаллизации с образованием эвтектической смеси кристаллов $A_mB_n + \beta$.

Многие соединения на основе слабо летучего компонента А (элементы I, II или III группы) и легко летучего неметаллического компонента В (галогены Cl, Br, I, халькогены S, Se, Te или элементы V группы P, As, Sb) при нагревании, еще находясь в твердом состоянии, начинают разлагаться с выделением легко летучего компонента. Далее они инконгруэнтно плавятся и образуют не только жидкость, но и паровую фазу, состоящую из одного или обоих компонентов. Так ведут себя многие полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$ (GaAs, GaP, InP, InSb и др.) и $A^{II}B^{VI}$ (ZnS, CdS, CdSe, CdTe и др.). В первом случае газовая фаза образована летучим компонентом B^V , а во втором — обоими компонентами A^{II} и B^{VI} .

Для описания бинарной системы в такой ситуации необходимо учитывать три независимые переменные: температуру T , состав раствора x и давление паров летучего компонента p_B (газовые молекулы которого могут иметь разные молекулярные формы B , B_2 , B_4 и т. п.). Для примера на рис. 2.19а приведена диаграмма состояния системы Ga–As, имеющей одно химическое соединение — арсенид галлия GaAs, который находит широкое применение в полупроводниковых приборах и интегральных микросхемах сверхвысокочастотного и оптического диапазона.

Показанная на рис. 2.19а кривая ликвидуса системы Ga–As может быть получена только при обеспечении в газовой фазе равновесного давления паров мышьяка в форме молекул As_2 и As_4 . Это давление меняется вдоль линии ликвидуса, так что: а) $p_{As_2} > p_{As_4}$ при $T < 930^\circ\text{C}$, б) $p_{As_2} = p_{As_4} \approx 2 \cdot 10^{-5}$ атм при $T = 930^\circ\text{C}$, в) $p_{As_2} = 0,074$ атм и $p_{As_4} = 0,902$ атм при температуре плавления GaAs, равной 1238°C .

Для чистого мышьяка его плавление при 817°C может быть наблюдаемо лишь при обеспечении избыточного давления паров мышьяка вплоть до 36 атм (в обычных условиях мышьяк сублимируется без плавления). Наоборот, галлий с низкой температурой плавления ($T_{Ga} = 29,8^\circ\text{C}$) имеет очень малое давление насыщенного пара ($p_{Ga} \approx 10^{-4}$ атм при $T_{пл} = 1238^\circ\text{C}$).

Диссоциация арсенида галлия начинается с температур около 600°C , когда $p_{As_2} = p_{Ga} \approx 10^{-8}$ атм. Жидкая фаза состоит из

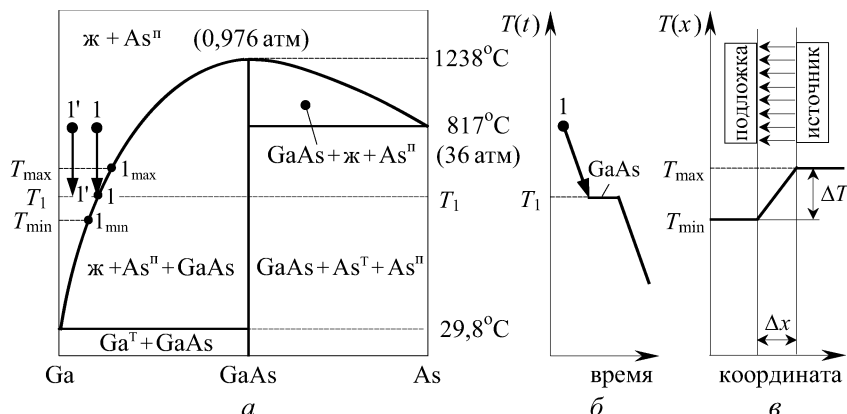


Рис. 2.19. Диаграмма фазового состояния системы Ga–As (а), кривая принудительного охлаждения жидкого раствора (б) и пространственное распределение температуры при кристаллизации с температурным градиентом (в). На рисунке а в скобках указано равновесное давление паров мышьяка As^n , возрастающее при движении вдоль линии ликвидуса от Ga к As

расплава галлия, насыщенного в соответствии с линией ликвидуса мышьяком, который находится в равновесии с собственными парами, обозначенными на диаграмме как As^n . Так как в правой части диаграммы (при $x_{\text{As}} > 0,5$) давление паров мышьяка велико (более 1 атм), то для практических целей при выращивании GaAs из жидкой фазы используется расплав галлия с малым содержанием мышьяка: при $x_{\text{As}}^{\text{ж}} = 0,1$ температура начала кристаллизации примерно 850°C .

Процессы кристаллизации с принудительным охлаждением раствора-расплава (см. рис. 2.19 б) и с использованием температурного градиента (см. рис. 2.19 в) будут рассмотрены ниже в п. 5.14.

Во всех рассмотренных диаграммах плавкости жидкая фаза предполагалась однородной при любом составе системы. В ряде случаев однородность жидкой фазы может нарушаться путем ее расслоения на два несмешивающихся жидких раствора ($\text{B}^{\text{ж}}$ в $\text{A}^{\text{ж}}$ и $\text{A}^{\text{ж}}$ в $\text{B}^{\text{ж}}$). Эти два раствора существуют на плоскости $T-x$ в определенной области жидкого состояния, ограниченной линиями расслаивания, которые характеризуют составы равновесных жидких фаз. Подобная картина может наблюдаться и в твердом состоянии, когда при некоторых условиях однородный твердый раствор распадается на два раствора, одновременно существующие в определенной области диаграммы состояния.

Описанная неустойчивость жидкой или твердой фазы, приводящая к появлению новых областей двухфазного равновесия, может существенно усложнить вид диаграмм плавкости.

Контрольные вопросы

1. В чем специфика фазовых превращений первого и второго рода в однокомпонентных системах?
2. Какая термодинамическая функция определяет температурный ход кривых сублимации и испарения на фазовой диаграмме, качественно показанной на рис. 2.1?
3. Что такое насыщенный пар чистой конденсированной фазы и как управлять давлением этого пара?
4. Сформулируйте закон Рауля для идеальных растворов и обоснуйте отклонения от него в применении к реальным растворам.
5. Как изменяется температура кипения жидкости при введении в нее растворимой или нерастворимой жидкой добавки?
6. Сформулируйте законы Генри и Сивертса для молекулярного и атомарного механизмов растворения. В каких материалах преимущественно реализуются эти механизмы?
7. Какая термодинамическая функция определяет температурную зависимость молекулярной и атомарной растворимости газов в конденсированных средах?
8. Чем определяется наклон кривой плавления на фазовой диаграмме, качественно показанной на рис. 2.1?
9. Поясните роль закона Рауля в обосновании типа диаграммы плавкости для бинарных систем с неограниченным растворением компонентов в жидкой фазе.
10. Каково назначение линий ликвидуса и солидуса на бинарных диаграммах плавкости?
11. Что такое фигуративная точка, коннода и правило рычага на диаграммах плавкости?
12. Как используется правило фаз Гиббса для обоснования хода кривой охлаждения при равновесной кристаллизации из бинарного жидкого раствора?

13. Какой тип диаграммы плавкости характерен для бинарных систем в отсутствие взаимной растворимости компонентов в твердой фазе?
14. Какие типы диаграммы плавкости характерны для бинарных систем с неограниченным твердым раствором?
15. Как видоизменяет диаграмму плавкости ограниченная растворимость компонентов в твердой фазе?
16. Чем отличается процесс равновесной кристаллизации в бинарных системах с диаграммами плавкости эвтектического и перитектического типа?
17. В чем состоит принципиальное видоизменение диаграммы плавкости при наличии химического соединения в твердой фазе?
18. Какие диаграммы плавкости принято называть дистектическими диаграммами?
19. Что такое химическое соединение переменного состава и как определена его область гомогенности на диаграмме плавкости?
20. Чем отличается процесс кристаллизации химических соединений с конгруэнтным и инконгруэнтным плавлением?

Глава 3

УПРАВЛЕНИЕ

ХИМИЧЕСКИМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ ВЕЩЕСТВ

Практически ни один технологический процесс электронного приборостроения не обходится без применения химических реакций. Закономерности химического и электрохимического взаимодействия управляют процессами очистки, травления и окисления поверхности, химическим транспортом веществ при газовой эпитаксии, формированием люминофорного и термоэмитирующего покрытий в вакуумных приборах и т. п.

В предыдущей главе были изучены основные закономерности фазового равновесия и управления фазовыми превращениями в системах с химически пассивными компонентами. Учет химических соединений в п. 2.9 проводился только с позиции их влияния на фазовую диаграмму бинарной системы.

Задача данной главы — последовательное рассмотрение основных положений термодинамики для систем с химически реактивными компонентами, включая также те ионные и электрохимические процессы, которые имеют непосредственное отношение к технологическим проблемам электроники.

3.1. Закон действия масс и константы химического равновесия

Пусть в системе протекает обратимая химическая реакция, записанная в обобщенной форме



где индексы «н» и «к» относятся к химическим реагентам A_n и A_k со стехиометрическими коэффициентами ν_n и ν_k , кото-

рые условно названы начальными (в левой части уравнения) и конечными (в правой части уравнения) реагентами. Так как общие условия равновесия фаз, выражаемые равенствами (1.140) и (1.141), являются изобарно-изотермическими, то для описания химических реакций следует использовать свободную энергию Гиббса G .

Как показано в п. 1.14, общее изобарно-изотермическое условие равновесия $\Delta G = 0$ для химической реакции (3.1) принимает вид (1.145):

$$\sum_{\text{н}} \nu_{\text{н}} \mu_{\text{н}} = \sum_{\text{к}} \nu_{\text{к}} \mu_{\text{к}}, \quad (3.2)$$

где $\mu_{\text{н}}$ и $\mu_{\text{к}}$ — химические потенциалы начальных и конечных реагентов.

Установим соотношение между равновесными концентрациями веществ (или парциальными давлениями газов), участвующих в химической реакции, которое принято называть *законом действия масс* (нередко называемым *законом действующих масс*).

Гомогенные химические реакции представляют простейший случай, рассмотрение которого начнем с газофазных реакций. Пусть в системе протекает реакция (3.1), все участники которой являются газообразными компонентами с химическими потенциалами μ_i в форме (1.99). Подставим это выражение в равенство (3.2) и преобразуем его к виду

$$\begin{aligned} \sum_{\text{к}} \nu_{\text{к}} \ln p_{\text{к}} - \sum_{\text{н}} \nu_{\text{н}} \ln p_{\text{н}} = \\ = -\frac{1}{RT} \left[\sum_{\text{к}} \nu_{\text{к}} \mu_{\text{к}}^0(T) - \sum_{\text{н}} \nu_{\text{н}} \mu_{\text{н}}^0(T) \right] \equiv f(T), \end{aligned} \quad (3.3)$$

в котором правая часть зависит только от температуры. Вводя новую функцию температуры $K_p(T) = \exp f(T)$ и заменяя в левой части (3.3) сумму логарифмов логарифмом произведения, получаем в окончательной форме искомый **закон действия масс**:

$$\frac{\prod_{\text{к}} p_{\text{к}}^{\nu_{\text{к}}}}{\prod_{\text{н}} p_{\text{н}}^{\nu_{\text{н}}}} = K_p(T). \quad (3.4)$$

Величина $K_p(T)$, зависящая только от температуры и нечувствительная к суммарному давлению P и исходному составу системы, называется *константой химического равновесия*. В левой части формулы (3.4) стоит произведение равновесных

парциальных давлений для конечных участников реакции, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, деленное на аналогичное произведение для начальных реагентов.

В качестве примера записи закона действия масс рассмотрим газообразные кислород, окись и двуокись углерода, взаимодействующие по обратимой реакции



Для этой реакции общее условие химического равновесия (3.2) и закон действия масс (3.4) принимают следующий вид:

$$2\mu_{\text{CO}} + \mu_{\text{O}_2} = 2\mu_{\text{CO}_2} \quad \text{и} \quad \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}} = K_p(T).$$

В выражении (3.4) парциальные давления можно записать как $p_i = c_i RT$ и выразить закон действия масс через мольно-объемные концентрации:

$$\frac{\prod_{\text{к}} c_{\text{к}}^{\nu_{\text{к}}}}{\prod_{\text{н}} c_{\text{н}}^{\nu_{\text{н}}}} = K_c(T), \quad (3.6)$$

где введена новая константа равновесия $K_c(T)$, связанная с константой $K_p(T)$ соотношением

$$K_c(T) = K_p(T)(RT)^{-\Delta\nu^\Gamma}, \quad (3.7)$$

при этом

$$\Delta\nu^\Gamma = \sum_{\text{к}} \nu_{\text{к}}^\Gamma - \sum_{\text{н}} \nu_{\text{н}}^\Gamma \quad (3.8)$$

— изменение числа молей в газовой фазе, происходящее при одном пробеге реакции слева направо (для реакции (3.5) $\Delta\nu^\Gamma = -1$).

Парциальные давления можно представить в форме $p_i = x_i P$, тогда закон действия масс (3.4) принимает вид

$$\frac{\prod_{\text{к}} x_{\text{к}}^{\nu_{\text{к}}}}{\prod_{\text{н}} x_{\text{н}}^{\nu_{\text{н}}}} = K_x(T, P), \quad (3.9)$$

где введена другая константа равновесия $K_x(T, P)$, связанная с $K_p(T)$ следующим соотношением:

$$K_x(T, P) = K_p(T) P^{-\Delta\nu^\Gamma}. \quad (3.10)$$

Если химическая реакция, оставаясь гомогенной, протекает не в газовой, а в конденсированной фазе, то химический потенциал μ_i каждого компонента выражается через его активность $a_i = \gamma_i x_i$ в виде (2.24). В этом случае прямым аналогом «газовой» формы (3.9) является запись закона действия масс в виде

$$\frac{\prod_{\text{к}} a_{\text{к}}^{\nu_{\text{к}}}}{\prod_{\text{н}} a_{\text{н}}^{\nu_{\text{н}}}} = K_a(T, P). \quad (3.11)$$

Константа равновесия $K_a(T, P)$, сформированная, по аналогии с выражениями (3.3) и (3.4), из химических потенциалов $\mu_i^{\text{ок}}(T, P)$ для чистых конденсированных фаз, в общем случае зависит как от температуры, так и общего давления в системе. Последней зависимостью обычно пренебрегают в силу равенства (2.11), т.е. полагают $K_a(T, P) \approx K_a(T)$.

Для идеального раствора каждый компонент имеет $\gamma_i = 1$ и $a_i = x_i$. Тогда закон действия масс (3.11) принимает форму (3.9) с выражением состава через мольные доли x_i , полученную для идеального газа. Поскольку в рамках модели идеального раствора отсутствуют объемные эффекты ($\Delta V = 0$, см. п. 1.12), то к идеальным растворам применима также и другая «газовая» форма (3.6), построенная на мольно-объемных концентрациях $c_i = n_i/V$.

В частном случае предельно разбавленного раствора левая часть закона действия масс (3.11) не содержит вклада растворителя (с индексом $i = 1$), так как для него, согласно (1.129), $\gamma_1 = 1$ и $a_1 = x_1 \simeq 1$. Остающийся вклад присутствующих в малых количествах примесей придает выражению (3.11) форму (3.9). Действительно, согласно (1.132), коэффициенты активности примесей γ_i ($i \neq 1$) зависят только от температуры, тогда их вклад может быть объединен с константой $K_a(T)$ в виде

$$K_x(T) = K_a(T) \frac{\prod_{\text{н}} \gamma_{\text{н}}^{\nu_{\text{н}}}(T)}{\prod_{\text{к}} \gamma_{\text{к}}^{\nu_{\text{к}}}(T)}. \quad (3.12)$$

К предельно разбавленным растворам также применим закон действия масс в форме (3.6), содержащей мольно-объемные концентрации $c_i = x_i c$. При этом общая концентрация раствора $c = n/V$ определяется в основном растворителем (с индексом $i = 1$) и может считаться постоянной в силу сравнительно малого содержания примесей, т.е. $c \simeq c_1 = n_1/V = \text{const}$. Тогда

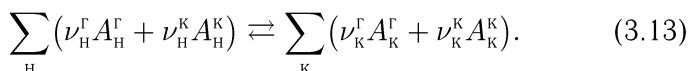
подстановка равенства $x_i = c_i/c$ в выражение (3.9) приводит его к виду (3.6), а константой химического равновесия становится величина $K_c(T) = K_x(T) c^{\Delta\nu^k}$, где $\Delta\nu^k = \sum_k \nu_k^k - \sum_n \nu_n^k$ — изменение числа молей в конденсированной фазе, происходящее за один пробег реакции слева направо.

Следовательно, для идеальных и предельно разбавленных растворов всегда применим закон действия масс, записанный в одной из форм (3.6) или (3.9), которые были получены для идеального газа. «Концентрационная» форма (3.6) используется также при квазихимическом описании дефектов в полупроводниках, ведущих себя подобно примесям в предельно разбавленных растворах (см. гл. 4).

До сих пор рассматривались лишь гомогенные химические реакции, протекающие в одной фазе (газовой, жидкой или твердой). Равновесный состав фазы характеризовался парциальными давлениями p_i , концентрациями c_i и x_i или активностями a_i компонентов.

Гетерогенные химические реакции определенным образом видоизменяют форму закона действия масс. Пусть имеем дело с реакцией между конденсированной смешанной фазой, содержащей твердые и жидкие растворы, характеризуемые активностями компонентов $a_i = \gamma_i x_i$, и газовой фазой, которую по-прежнему считаем идеальной и не требующей замены парциальных давлений p_i их фугитивностями $f_i = \gamma_i p_i$ (см. сноску на стр. 55).

По аналогии с (3.1) запишем эту реакцию в обобщенной форме:



Здесь по-прежнему нижние индексы «н» и «к» соответствуют начальным и конечным реагентам, а верхние индексы «г» и «к» отражают газообразное и конденсированное состояния. На основании вышеизложенного закон действия масс для реакции (3.13) записывается в виде

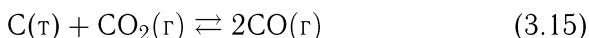
$$\frac{\prod_k p_k^{\nu_k^g} a_k^{\nu_k^k}}{\prod_n p_n^{\nu_n^g} a_n^{\nu_n^k}} = K_{pa}(T). \quad (3.14)$$

Уравнение (3.14) является наиболее общей формой записи закона действия масс. Если конденсированная фаза подчиняется модели идеального раствора, то активности соответствующих веществ заменяются на их мольные доли. Для практически чистых конденсированных фаз (как и для растворителя в предельно

разбавленном растворе) имеем $\gamma_i = 1$ и $a_i = x_i \simeq 1$. В результате этого они исключаются из равенства (3.14), которое принимает форму (3.4). В то же время для примесей в предельно разбавленном растворе коэффициенты активности $\gamma_i(T)$, будучи функциями только температуры, оказываются включенными в константу равновесия $K_{px}(T)$, связанную с $K_{pa}(T)$ тем же дробным множителем, который входит в соотношение (3.12) между $K_x(T)$ и $K_a(T)$. При этом в равенстве (3.14) активности a_i примесей заменяются на их молярные доли x_i .

Таким образом, когда в реакции участвуют только газы и чистые конденсированные вещества (без жидких и твердых растворов), закон действия масс сохраняет форму (3.4), полученную для гомогенной газофазной реакции. В этом случае левая часть (3.4) содержит парциальные давления только газообразных компонентов, несмотря на участие в реакции и конденсированных веществ. Последнее может быть интерпретировано как результат включения парциальных давлений $p_i(T)$ насыщенного пара чистых веществ (зависящих, согласно (2.12), только от температуры) в температурную зависимость константы равновесия $K_{pa}(T)$, которая входит в (3.14) и заново переобозначена в выражении (3.4) как $K_p(T)$.

Например, для гетерогенной химической реакции



закон действия масс записывается в форме

$$K_p(T) = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}. \quad (3.16)$$

Если в реакции участвует всего один газообразный продукт, возникающий как результат разложения исходного твердого соединения, то равновесное давление этого газа называется *давлением диссоциации* химического соединения. Например, для реакции разложения карбоната бария BaCO_3 (играющей важную роль в процессе формирования эмиссии оксидного катода при его термообработке на откачном посту),



закон действия масс, включающий давление диссоциации p_{CO_2} , имеет вид

$$K_p(T) = p_{\text{CO}_2}. \quad (3.18)$$

Следовательно, давление диссоциации твердого химического соединения (созданное молекулами газа CO_2), как и давление

его насыщенного пара (созданное молекулами BaCO_3 в газовой фазе), зависит только от температуры T и не зависит от полного давления P в системе. Однако последнее оказывает влияние на характер разложения соединения. Так как процесс разложения всегда требует подвода тепла ($\Delta H > 0$), то, как увидим ниже (см. п. 3.3), с ростом температуры константа равновесия $K_p(T)$, а значит и давление $p_{\text{CO}_2}(T)$ всегда возрастают. Температура, при которой давление диссоциации равняется внешнему давлению, называется *температурой разложения* соединения ($T_{\text{разл}}$). При $T < T_{\text{разл}}$ процесс разложения происходит медленно и спокойно, а при $T \geq T_{\text{разл}}$ начинается интенсивное разложение с бурным газовыделением. В этом смысле температура разложения твердого вещества аналогична температуре кипения жидкости.

Закон действия масс, записанный в одной из вышеуказанных форм, связывает между собой равновесные парциальные давления, концентрации или активности всех участников реакции таким образом, что при фиксированной температуре ничто не может быть изменено без нарушения равновесия. При анализе химических процессов константы равновесия для любой формы закона действия масс считаются известными функциями температуры, рассчитанными в стандартных условиях по известной методике (см. приложение А). Ниже установим математический критерий, показывающий направление протекания химической реакции в неравновесных условиях.

3.2. Направление протекания химической реакции. Уравнение изотермы Вант-Гоффа

В п. 1.14 для химической реакции типа (3.1) был определен изобарный потенциал ΔG в форме (1.144) как изменение $G_{\text{к}} - G_{\text{н}}$, происходящее в системе при химическом превращении веществ за один пробег реакции слева направо, т.е. в расчете на один акт взаимодействия начальных веществ, записанных в реакции (3.1) слева. Из этого определения вытекает следующее: а) при $\Delta G = 0$ любая рассматриваемая реакция находится в равновесии, б) при $\Delta G = G_{\text{к}} - G_{\text{н}} < 0$ — реакция смещена вправо, т.е. самопроизвольно протекает слева направо, так как $G_{\text{н}} > G_{\text{к}}$, в) при $\Delta G = G_{\text{к}} - G_{\text{н}} > 0$ — реакция смещена влево, т.е. самопроизвольно протекает справа налево, так как $G_{\text{к}} > G_{\text{н}}$. Два последние заключения являются следствием того, что при $P = \text{const}$ система стремится к минимуму свободной энергии Гиббса (см. рис. 1.4).

Сначала будем рассматривать гетерогенные химические реакции с участием газовой фазы и чистых конденсированных веществ без растворов. Полученные ниже результаты нетрудно будет обобщить на реакции с участием растворов, используя результаты предыдущего параграфа.

Как известно, газообразные реагенты, в соответствии с выражением (1.99), имеют химический потенциал

$$\mu_i^{\Gamma}(T, p_i) = \mu_i^{0\Gamma}(T) + RT \ln p_i.$$

Для чистых конденсированных веществ их химический потенциал практически зависит только от температуры T , поскольку, согласно (2.11), имеем $\mu_i^{0\kappa}(T, P) \simeq \mu_i^{0\kappa}(T)$. Тогда изобарный потенциал (1.144) химической реакции равен

$$\begin{aligned} \Delta G &\equiv G_{\kappa} - G_{\text{н}} = \sum_{\kappa} \nu_{\kappa} \mu_{\kappa} - \sum_{\text{н}} \nu_{\text{н}} \mu_{\text{н}} = \\ &= \Delta G_T^0 + RT \left(\sum_{\kappa} \nu_{\kappa} \ln p_{\kappa} - \sum_{\text{н}} \nu_{\text{н}} \ln p_{\text{н}} \right), \end{aligned} \quad (3.19)$$

где введена функция температуры

$$\Delta G_T^0 = \sum_{\kappa} \nu_{\kappa} \mu_{\kappa}^0(T) - \sum_{\text{н}} \nu_{\text{н}} \mu_{\text{н}}^0(T), \quad (3.20)$$

называемая *стандартным изобарным потенциалом* реакции. В стандартных условиях, когда $p_{\text{н}} = p_{\kappa} = 1$ атм, из равенства (3.19) действительно получаем $\Delta G = \Delta G_T^0$.

Следует обратить внимание на то, в выражении (3.20) при суммировании учитываются все участники реакции (т. е. $\nu_{\text{н},\kappa} = \nu_{\text{н},\kappa}^{\Gamma}$ и $\nu_{\text{н},\kappa}^{\kappa}$), а в последнем равенстве (3.19) — только газообразные компоненты (т. е. $\nu_{\text{н},\kappa} = \nu_{\text{н},\kappa}^{\Gamma}$). При этом парциальные давления $p_{\text{н}}$ и p_{κ} в выражении (3.19) соответствуют реальной неравновесной ситуации. Чтобы отличить эти давления от парциальных давлений в условиях химического равновесия, обозначим последние в виде $\bar{p}_{\text{н}}$ и \bar{p}_{κ} (в отличие от предыдущего параграфа, где все равновесные давления, входящие в закон действия масс (3.4), имели обозначения $p_{\text{н}}$ и p_{κ}).

Полагая при равновесии $\Delta G = 0$, из выражения (3.19) получаем

$$\Delta G_T^0 = -RT \left(\sum_{\kappa} \nu_{\kappa} \ln \bar{p}_{\kappa} - \sum_{\text{н}} \nu_{\text{н}} \ln \bar{p}_{\text{н}} \right) \equiv -RT \ln K_p(T), \quad (3.21)$$

где на основании закона действия масс (3.4) (с переобозначением равновесных давлений в виде \bar{p}_i) имеем

$$K_p(T) = \frac{\prod_{\kappa} \bar{p}_{\kappa}^{\nu_{\kappa}}}{\prod_{\text{H}} \bar{p}_{\text{H}}^{\nu_{\text{H}}}}. \quad (3.22)$$

Выражение (3.21) дает важное для термодинамических расчетов соотношение между стандартным изобарным потенциалом ΔG_T^0 и константой химического равновесия $K_p(T)$.

Подстановка равенства (3.21) в формулу (3.19) приводит изобарный потенциал химической реакции в неравновесных условиях, когда $p_i \neq \bar{p}_i$, к форме

$$\Delta G = RT \left[\left(\sum_{\kappa} \nu_{\kappa} \ln p_{\kappa} - \sum_{\text{H}} \nu_{\text{H}} \ln p_{\text{H}} \right) - \ln K_p(T) \right], \quad (3.23)$$

называемой *уравнением изотермы Вант-Гоффа*.

В выражении (3.23) первое слагаемое, заключенное в круглые скобки, по структуре аналогично второму слагаемому $\ln K_p(T)$, записанному с учетом (3.22). Однако оно содержит парциальные давления p_{H} и p_{κ} газовых компонентов, взятых в реальных условиях, отличных от равновесного состояния системы. Введем обозначение в виде новой функции

$$\Pi(p_i) \equiv \frac{\prod_{\kappa} p_{\kappa}^{\nu_{\kappa}}}{\prod_{\text{H}} p_{\text{H}}^{\nu_{\text{H}}}}, \quad (3.24)$$

зависящей от реальных давлений $p_i = \{p_{\text{H}}, p_{\kappa}\}$ в системе. По структуре выражение (3.24) в точности совпадает с константой равновесия $K_p(T)$ в законе действия масс (3.22), которая, в отличие от $\Pi(p_i)$, выражается через равновесные давления \bar{p}_i и зависит лишь от температуры T .

С учетом (3.24) уравнение изотермы Вант-Гоффа (3.23) принимает следующий вид:

$$\Delta G = \Delta G_T^0 + RT \ln \Pi(p_i) \equiv RT \left[\ln \Pi(p_i) - \ln K_p(T) \right]. \quad (3.25)$$

Уравнение (3.25) показывает, что соотношение между величинами $\Pi(p_i)$ и $K_p(T)$ определяет *химическое равновесие* ($\Delta G = 0$ при $\Pi = K_p$) и *самопроизвольное протекание* обратимой реакции (3.1) в обоих направлениях: слева направо при $\Pi < K_p$ ($\Delta G < 0$) и справа налево при $\Pi > K_p$ ($\Delta G > 0$).

Для гетерогенных химических реакций типа (3.13) с участием газовой и смешанных конденсированных фаз (включая чистые вещества и растворы) закон действия масс имеет наиболее общую форму (3.14). Эта форма отражает состав газа и растворов в виде определенной комбинации, связывающей парциальные давления \bar{p}_i и активности \bar{a}_i химических реагентов в равновесных условиях (напомним, что в выражении (3.14) черта сверху, отражающая равновесность ситуации, была опущена — см. ниже формулу (3.28)).

Легко понять, что в неравновесных условиях аналогичная комбинация, включающая реальные давления p_i и активности a_i , должна дать новую функцию $\Pi(p_i, a_i)$, тождественную с (3.24) по смыслу и совпадающую с (3.14) по структуре:

$$\Pi(p_i, a_i) \equiv \frac{\prod_K p_K^{\nu_K^r} a_K^{\nu_K^k}}{\prod_H p_H^{\nu_H^r} a_H^{\nu_H^k}}. \quad (3.26)$$

В этом случае уравнение изотермы Вант-Гоффа (3.25) и закон действия масс (3.14) (с переобозначением равновесных величин в виде \bar{p}_i и \bar{a}_i) переписываются в следующей форме:

$$\Delta G = RT \left[\ln \Pi(p_i, a_i) - \ln K_{pa}(T) \right], \quad (3.27)$$

$$K_{pa}(T) = \frac{\prod_K \bar{p}_K^{\nu_K^r} \bar{a}_K^{\nu_K^k}}{\prod_H \bar{p}_H^{\nu_H^r} \bar{a}_H^{\nu_H^k}}. \quad (3.28)$$

Понятно, что для предельно разбавленного раствора функция $\Pi(p_i, a_i)$ вида (3.26) не содержит вклада от растворителя (с индексом $i = 1$), так как для него $\gamma_1 = 1$ и $a_1 = x_1 \simeq 1$. Вклад же примесей учитывается в виде соответствующей комбинации их мольных долей x_i , ибо коэффициенты активности $\gamma_i(T)$ для них, как функции только температуры, включены в константу равновесия $K_{pa}(T)$.

До сих пор речь шла об управлении химическими реакциями, протекающими в условиях постоянного давления ($P = \text{const}$). Если реакция осуществляется при постоянном объеме ($V = \text{const}$), то ее протеканием управляет свободная энергия Гельмгольца $F \equiv G - PV = \sum_i n_i \mu_i - PV$. Ее изменение $\Delta F \equiv \Delta G - \Delta PV$, происходящее при одном пробеге реакции слева направо и называемое *изохорным потенциалом* реакции,

с использованием формулы (3.19) записывается в виде

$$\begin{aligned}\Delta F &\equiv F_K - F_H = \sum_K \nu_K \mu_K - \sum_H \nu_H \mu_H - \Delta P V = \\ &= \Delta F_T^0 + RT \left(\sum_K \nu_K \ln c_K - \sum_H \nu_H \ln c_H \right).\end{aligned}\quad (3.29)$$

При выводе (3.29) было использовано выражение (1.100) для химического потенциала $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln c_i$, а изменение общего давления ΔP в объеме $V = \text{const}$, вызванное изменением числа газовых молей $\Delta \nu^g$ в виде (3.8), записано как $\Delta P = \Delta \nu^g RT/V$. В равновесных условиях, когда $\Delta F = 0$ и $c_i = \bar{c}_i$, выражение (3.29) дает равенство

$$\Delta F_T^0 = -RT \ln K_c(T), \quad (3.30)$$

определяющее связь между *стандартным изохорным потенциалом* ΔF_T^0 и константой химического равновесия $K_c(T)$. Равенство (3.30) аналогично (3.21), при этом константы равновесия $K_c(T)$ и $K_p(T)$ связаны между собой соотношением (3.7).

Подстановка (3.30) в (3.29) дает окончательное выражение для изохорного потенциала химической реакции в неравновесных условиях, когда $c_i \neq \bar{c}_i$:

$$\Delta F = RT \left[\left(\sum_K \nu_K \ln c_K - \sum_H \nu_H \ln c_H \right) - \ln K_c(T) \right], \quad (3.31)$$

по форме совпадающее с (3.23) и также называемое *уравнением изотермы Вант-Гоффа*.

Для идеальных газов, взаимодействующих с идеальными и предельно разбавленными растворами и чистыми конденсированными фазами, использование равенств $p_i = c_i RT$ и $\bar{p}_i = \bar{c}_i RT$ позволяет убедиться в том, что $\Delta F = \Delta G$. Действительно, различие между K_p и K_c , выражаемое формулой (3.7), компенсируется в равенствах (3.23) и (3.31) различием между p_i и c_i . В более общих случаях с участием реальных газов и растворов возможно $\Delta F \neq \Delta G$.

Таким образом, изобарный ΔG и изохорный ΔF потенциалы в реальных неравновесных условиях являются движущей силой процесса химического (а также и фазового) превращения, характеризуя так называемое *пересыщение*, возникающее в системе при условиях, отличных от равновесных. Это пересыщение можно рассчитать по уравнению изотермы Вант-Гоффа (3.23) или (3.31), причем в случае идеальных и практически чистых сред

величины ΔG и ΔF равны между собой. Однако их стандартные значения

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p(T) \quad \text{и} \quad \Delta F_T^0 = -RT \ln K_c(T)$$

численно различны и используются для расчета температурных зависимостей $K_p(T)$ и $K_c(T)$. В практике термодинамических расчетов обычно вычисляют стандартный изобарный потенциал $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$, пользуясь таблицами стандартных термодинамических величин (см. п. 1.11). Методика термодинамического расчета изложена в приложении А.

3.3. Температурная зависимость констант химического равновесия. Уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа

Для вывода уравнений, описывающих температурную зависимость констант равновесия $K_p(T)$ и $K_c(T)$, будем использовать уравнения Гиббса–Гельмгольца, полученные в п. 1.8. Поскольку при выводе этих уравнений не использовались какие-либо ограничения, то они применимы всегда, включая стандартные условия. На этом основании перепишем уравнения (1.57) и (1.58) для стандартного состояния системы, заменяя приращения термодинамических функций соответствующими стандартными приращениями (отмеченными верхним нулевым индексом):

$$\Delta U_T^0 = \Delta F_T^0 - T \left(\frac{\partial \Delta F_T^0}{\partial T} \right)_V \equiv -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta F_T^0}{T} \right)_V, \quad (3.32)$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta G_T^0 - T \left(\frac{\partial \Delta G_T^0}{\partial T} \right)_P \equiv -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_T^0}{T} \right)_P. \quad (3.33)$$

Для стандартных свободных энергий ΔG_T^0 и ΔF_T^0 , входящих в уравнения (3.33) и (3.32), в предыдущем параграфе были получены выражения (3.21) и (3.30), связывающие их с константами химического равновесия $K_p(T)$ и $K_c(T)$.

Для реакций, протекающих в условиях $P = \text{const}$, подстановка выражения $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p(T)$ в уравнение (3.33) дает уравнение изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}. \quad (3.34)$$

Величина ΔH_T^0 , называемая *стандартной изобарной теплотой* химической реакции, связана с ΔG_T^0 соотношением типа (1.39):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \quad (3.35)$$

где ΔS_T^0 — *стандартная энтропия* химической реакции. Стандартные величины ΔH_T^0 и ΔS_T^0 рассчитываются по таблицам стандартных термодинамических величин (см. приложение А). Так, для обобщенной химической реакции (3.1) эти величины вычисляются как изменение энтальпии и энтропии системы за один пробег реакции слева направо в стандартных условиях и равняются (см. формулу (1.28))

$$\Delta H_T^0 \equiv H_K^0(T) - H_H^0(T) = \sum_K \nu_K \Delta H_T^0(A_K) - \sum_H \nu_H \Delta H_T^0(A_H), \quad (3.36)$$

$$\Delta S_T^0 \equiv S_K^0(T) - S_H^0(T) = \sum_K \nu_K S_T^0(A_K) - \sum_H \nu_H S_T^0(A_H). \quad (3.37)$$

Здесь $\Delta H_T^0(A_{K,H})$ и $S_T^0(A_{K,H})$ — стандартные мольные теплоты образования и стандартные энтропии, взятые из таблиц при температуре T (в частности, ΔH_{298}^0 и S_{298}^0 при 298 К) для конечных (A_K) и начальных (A_H) участников реакции типа (3.1).

Вычисленные значения (3.36) и (3.37), отвечающие стандартному состоянию, в общем случае отличаются от аналогичных величин ΔH и ΔS при равновесии, когда $\Delta G \equiv \Delta H - T\Delta S = 0$. Последние вычисляются как изменения энтальпии ($\Delta H = H_K - H_H$) и энтропии ($\Delta S = S_K - S_H$) системы, происходящие в равновесных условиях при одном пробеге реакции слева направо. Именно эти равновесные величины $\Delta H(T)$ и $\Delta S(T)$ принято называть *изобарной теплотой* и *энтропией* химической реакции. Их отличие от стандартных величин ΔH_T^0 и ΔS_T^0 проявляется уже в том, что при равновесии имеем $\Delta H = T\Delta S$, в то время как $\Delta H_T^0 \neq T\Delta S_T^0$ в силу соотношения (3.35), где в общем случае $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p(T) \neq 0$.

Покажем, что для реакций с участием газообразных компонентов и чистых конденсированных фаз можно положить $\Delta H(T) = \Delta H_T^0$, в то время как $\Delta S(T) \neq \Delta S_T^0$. Поскольку стандартное состояние для конденсированных фаз (в том числе для растворов) соответствует совокупности компонентов, взятых в чистом виде при $x_i = 1$ (см. п. 1.11), то в рассматриваемом случае различие между стандартным и равновесным состояниями

касается только газовой фазы, для которой в стандартном состоянии $p_i = p_i^0 = 1$ атм, а при равновесии $p_i = \bar{p}_i$.

Согласно (1.84), энтропия одного газового моля для i -го компонента в равновесных условиях равняется

$$S_i = S_i^0 - R \ln \bar{p}_i, \quad i = \text{н, к.} \quad (3.38)$$

Учтем тот факт, что стандартное и равновесное состояния для чистых конденсированных фаз одинаковы, а термодинамические свойства (в частности, химический потенциал $\mu_i^{0\text{к}}(T)$, выражаемый формулой (2.11)) практически не зависят от общего давления P . Тогда вычисление энтропии химической реакции,

$$\Delta S(T) = \sum_{\text{к}} \nu_{\text{к}} S_{\text{к}}(T) - \sum_{\text{н}} \nu_{\text{н}} S_{\text{н}}(T), \quad (3.39)$$

с учетом формул (3.22), (3.37) и (3.38) дает соотношение

$$\Delta S(T) = \Delta S_T^0 - R \ln K_p(T) \neq \Delta S_T^0, \quad (3.40)$$

где ΔS_T^0 вычисляется по формуле (3.37). Отсюда изобарная теплота химической реакции с учетом формул (3.21), (3.35) и (3.40) равняется

$$\Delta H(T) = T \Delta S(T) = T \Delta S_T^0 + \Delta G_T^0 \equiv \Delta H_T^0. \quad (3.41)$$

На этом основании обычно не делают различия между величинами $\Delta H(T)$ и ΔH_T^0 . Это позволяет вычислять изобарный тепловой эффект реакции по формуле (3.36), используя стандартные теплоты образования компонентов из простых веществ, что и было ранее учтено при записи выражения (1.28). Сделанное заключение в отношении взаимодействия идеальной газовой фазы с чистыми конденсированными фазами распространяется также на идеальные и предельно разбавленные растворы, так как в них каждый компонент ведет себя независимо от других, как если бы он был взят в чистом виде (в частности, коэффициент активности не зависит от состава раствора).

Для химических реакций, протекающих в условиях $V = \text{const}$, подстановка выражения $\Delta F_T^0 = -RT \ln K_c(T)$ в уравнение (3.32) дает *уравнение изохоры Вант-Гоффа*:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U_T^0}{RT^2}. \quad (3.42)$$

Величина ΔU_T^0 , называемая *стандартной изохорной теплотой* химической реакции, связана с ΔF_T^0 соотношением типа (1.39):

$$\Delta F_T^0 = \Delta U_T^0 - T \Delta S_T^0. \quad (3.43)$$

По аналогии с (3.41), обычно не делают различия между стандартной и реальной теплотами химической реакции, т.е. полагают $\Delta U(T) = \Delta U_T^0$.

Таким образом, температурный ход констант химического равновесия определяется, как видно из уравнений (3.34) и (3.42), тепловым эффектом реакции: с ростом температуры константа $K_p(T)$ или $K_c(T)$ возрастает для *эндотермических реакций* (при $\Delta H > 0$ или $\Delta U > 0$) и убывает для *экзотермических реакций* (при $\Delta H < 0$ или $\Delta U < 0$). Характер температурной зависимости констант равновесия, получаемой при решении уравнений (3.34) и (3.42), если в них положить $\Delta H_T^0 = \Delta H(T) = \text{const}$ и $\Delta U_T^0 = \Delta U(T) = \text{const}$, является экспоненциальным:

$$\begin{aligned} K_p(T) &= K_{p0} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \\ K_c(T) &= K_{c0} \exp\left(-\frac{\Delta U}{RT}\right). \end{aligned} \quad (3.44)$$

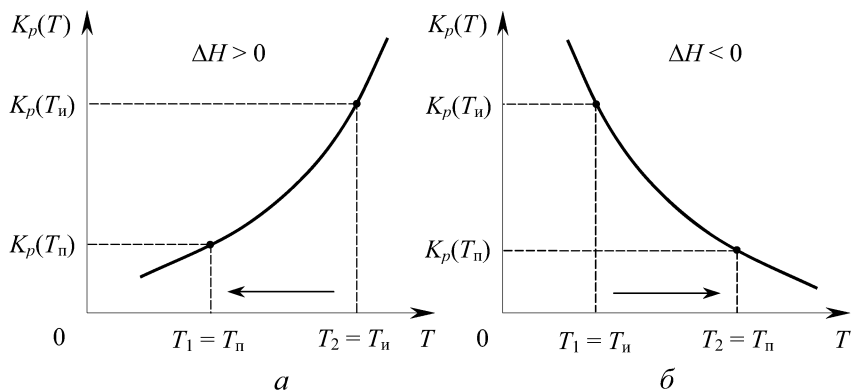


Рис. 3.1. Качественный ход температурной зависимости константы равновесия $K_p(T)$ для эндотермических реакций (а) и для экзотермических реакций (б). Стрелками указано направление транспорта твердого вещества с помощью газотранспортной химической реакции из зоны источника с температурой T_n в зону подложки с температурой T_n

Температурная зависимость константы равновесия $K_p(T)$ для эндотермических и экзотермических реакций качественно показана на рис. 3.1. Как увидим в следующем параграфе, разный характер температурного хода константы равновесия для эндотермических и экзотермических реакций определяет разное направление химического транспорта твердого вещества через газовую фазу.

3.4. Управление химическими реакциями. Принцип Ле Шателье

Управление химическими реакциями в технологических процессах выполняется для решения двух взаимосвязанных задач:

1) создание оптимальных физических условий для протекания химической реакции в направлении достижения желаемого технологического эффекта, например, максимального выхода полезного продукта реакции;

2) подавление нежелательных химических реакций, конкурирующих с основной реакцией и препятствующих решению первой задачи.

Для этой цели условия проведения процесса, дающие наилучший технологический эффект, должны быть выбраны такими, при которых изобарный потенциал ΔG конкурирующих реакций обеспечивает их самопроизвольное протекание в направлении, не препятствующем выходу полезного продукта за счет основной реакции.

Анализ влияния внешних условий на протекание обобщенной химической реакции (3.1) с участием газовой и чистых конденсированных фаз будем проводить с использованием уравнения изотермы Вант-Гоффа в форме (3.25). В качестве исходного состояния берем равновесие ($\Delta G = 0$), при котором $p_i = \bar{p}_i$ и $\Pi(\bar{p}_i) = K_p(T)$, согласно (3.25). Функция $\Pi(p_i)$, определенная в виде (3.24), для конкретной реакции меняется соответствующим образом при изменении парциальных давлений p_i в реальных технологических условиях, а константа равновесия $K_p(T)$ как функция температуры считается известной из литературы или полученной из термодинамического расчета.

Для управления химической реакцией будем изменять внешние условия путем варьирования ряда параметров системы, среди которых:

- температура T ,
- состав газовой фазы (т. е. парциальные давления газов p_i),
- общее давление P в системе,
- разбавление газовой смеси инертным газом.

Температура влияет на смещение химического равновесия через температурную зависимость константы $K_p(T)$, входящей в уравнение (3.25) для изотермы химической реакции. Согласно (3.44), возрастание температуры увеличивает $K_p(T)$ для эндотермических реакций ($\Delta H > 0$) и уменьшает для экзотермических реакций ($\Delta H < 0$) (см. рис. 3.1). На этом основании из (3.25)

следует, что рост температуры смещает эндотермическую реакцию вправо ($\Delta G < 0$), а экзотермическую — влево ($\Delta G > 0$).

Следовательно, обратимая химическая реакция протекает в эндотермическом направлении (с поглощением тепла: $\Delta H > 0$) при повышении температуры (за счет подвода тепла к системе) и в противоположном экзотермическом направлении (с выделением тепла: $\Delta H < 0$) при понижении температуры (за счет отбора тепла от системы).

Состав газовой фазы изменяется путем введения (или удаления) дополнительного количества химически активного компонента, что изменяет его парциальное давление p_i и отражается на величине $\Pi(p_i)$ в уравнении (3.25). Согласно (3.24), числитель функции $\Pi(p_i)$ содержит парциальные давления конечных химических реагентов, стоящих в реакции справа. Поэтому увеличение этих давлений при $T = \text{const}$ обеспечивает неравенство $\Pi(p_i) > K_p(T)$, что смещает реакцию (3.1) влево ($\Delta G > 0$). Наоборот, дополнительное введение начальных химических реагентов, стоящих в реакции слева, смещает ее вправо ($\Delta G < 0$).

Следовательно, введение в равновесную систему дополнительного количества какого-либо химического реагента всегда сдвигает реакцию в том направлении, которое обеспечивает уменьшение парциального давления (или концентрации) этого компонента.

Общее давление в системе влияет на величину $\Pi(p_i)$, входящую в уравнение (3.25), через соотношение $p_i = x_i P$, что приводит функцию (3.24) к форме с явной зависимостью от P :

$$\Pi(p_i) = \Pi(x_i) P^{\Delta\nu^r}, \quad \text{где} \quad \Pi(x_i) \equiv \frac{\prod_{\kappa} x_{\kappa}^{\nu_{\kappa}}}{\prod_{\text{H}} x_{\text{H}}^{\nu_{\text{H}}}}. \quad (3.45)$$

При этом изменение числа газовых молей $\Delta\nu^r$, происходящее в ходе реакции слева направо, описывается формулой (3.8). Для химических реакций, протекающих в изобарных условиях, изменение числа молей на величину $\Delta\nu^r$ изменяет объем газовой фазы на $\Delta V = \Delta\nu^r RT/P$.

Как видно из формулы (3.45), при постоянном составе системы ($x_i = \text{const}$) давление P по-разному влияет на величину $\Pi(p_i)$ (а через нее и на знак ΔG) в зависимости от величины и знака $\Delta\nu^r$:

а) при $\Delta\nu^r = 0$ изменение P не влияет на величину $\Pi(p_i)$ и не нарушает равновесия реакции;

б) при $\Delta\nu^\Gamma > 0$ (или $\Delta\nu^\Gamma < 0$) возрастание P увеличивает (или уменьшает) величину $\Pi(p_i)$, при этом соответственно $\Delta G > 0$ (или $\Delta G < 0$), т. е. реакция смещается влево (или вправо).

в) при $\Delta\nu^\Gamma > 0$ (или $\Delta\nu^\Gamma < 0$) понижение P уменьшает (или увеличивает) величину $\Pi(p_i)$, при этом соответственно $\Delta G < 0$ (или $\Delta G > 0$), т. е. реакция смещается вправо (или влево).

Следовательно, сжатие (или расширение) системы, происходящее при повышении (или понижении) в ней давления, смещает химическое равновесие (при $\Delta\nu^\Gamma \neq 0$) всегда в том направлении, которое обеспечивает уменьшение (или увеличение) числа молей в газовой фазе. Иными словами, повышение (или понижение) давления благоприятствует образованию веществ, занимающих в данных условиях меньший (или больший) объем, т. е. усиливает то направление реакции, которое уменьшает (или увеличивает) число газовых молей в системе.

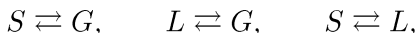
Разбавление газовой смеси путем введения в систему инертного газа (при этом $P = \text{const}$) всегда уменьшает мольную долю x_i (или парциальное давление $p_i = x_i P$) каждого i -го химического реагента в газовой фазе. Действительно, при добавлении Δn молей инертного газа к n молям химически активных газов значение x_i снижается от n_i/n до $n_i/(n + \Delta n) = n_i/n(1 + \vartheta)$, где $\vartheta = \Delta n/n$ — степень разбавления газовой смеси. Иными словами, введение инертного газа при $P = \text{const}$ уменьшает мольную долю x_i в $(1 + \vartheta)$ раз. С точки зрения влияния на парциальное давление $p_i = x_i P$ это эквивалентно уменьшению общего давления P в $(1 + \vartheta)$ раз при $x_i = \text{const}$.

Это позволяет обратиться к формуле (3.45), откуда видно, что химические реакции с $\Delta\nu^\Gamma = 0$ нечувствительны к введению инертного газа. Для реакций, сопровождающихся увеличением объема газа ($\Delta V > 0$ при $\Delta\nu^\Gamma > 0$), введение инертного газа уменьшает $\Pi(p_i)$, что дает $\Delta G < 0$, т. е. реакция сдвигается вправо. Наоборот, реакции с $\Delta\nu^\Gamma < 0$ смещаются влево при разбавлении газовой смеси инертным газом.

Смещение равновесия гетерогенной химической системы, осуществляемое путем изменения одного или нескольких ее параметров, необходимо осуществлять в соответствии с правилом фаз Гиббса, а именно (см. п. 1.14): число варьируемых параметров не должно превышать числа термодинамических степеней свободы. В противном случае, по крайней мере, одна из взаимодействующих фаз будет исчезать и состояние системы изменится.

Легко убедиться в том, что все рассмотренные случаи смещения химического равновесия подчиняются **принципу Ле Шателье**: *внешнее воздействие, выводящее систему из состояния термодинамического равновесия, стимулирует в ней протекание процессов, противодействующих этому воздействию.*

Этот принцип управляет не только химическими, но и фазовыми превращениями веществ. Более того, любое фазовое превращение может быть описано методами химической термодинамики с использованием закона действия масс (для константы равновесия K_p) и уравнения изотермы Вант-Гоффа (для изобарного потенциала ΔG). Например, фазовые переходы первого рода, связанные с обратимым изменением агрегатного состояния вещества, такие как сублимация \rightleftharpoons кристаллизация, испарение \rightleftharpoons конденсация, плавление \rightleftharpoons кристаллизация, можно записать в форме следующих квазихимических реакций:



где S , L и G обозначают твердое (*Solid*), жидкое (*Liquid*) и газообразное (*Gaseous*) состояния вещества. Применением закона действия масс к этим квазихимическим реакциям можно получить все соотношения, ранее полученные в главе 2 на основании условий фазового равновесия.

Как уже отмечалось, управление химическими превращениями производится с целью реализации таких технологических условий, при которых обеспечивается наибольший выход полезного продукта. Наряду с основной химической реакцией, обеспечивающей желаемый эффект, могут протекать конкурирующие реакции, которые должны быть по возможности исключены. Поэтому основной задачей термодинамического расчета является нахождение оптимальных условий осуществления того или иного технологического процесса, при которых протекание конкурирующих реакций подавлено, а основная реакция эффективно осуществляется с наибольшей степенью превращения исходных веществ в полезный продукт.

Термодинамическая возможность или невозможность протекания какой-либо реакции в нужном направлении оценивается по знаку изобарного потенциала ($\Delta G < 0$ или $\Delta G > 0$), который вычисляется из уравнения изотермы Вант-Гоффа, записанного в одной из форм (3.23), (3.25) или (3.27). Для расчета ΔG по этим формулам необходимо знать, во-первых, реальные парциальные давления p_i для всех компонентов газовой фазы и, во-вторых, температурный ход константы химического равновесия $K_p(T)$ или величины $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p(T)$, рассчитываемой

в стандартных условиях на основании табличных данных (см. приложение А).

Парциальные давления реальных газов входят в изобарный потенциал ΔG под логарифмом величины $\Pi(p_i)$ в сумме с ΔG_T^0 (см. формулу (3.25)). Поэтому вклад парциальных давлений p_i является существенным лишь в условиях, близких к равновесным, когда $RT|\ln \Pi(p_i)| \approx |\Delta G_T^0|$. При достаточно больших значениях $|\Delta G_T^0|$ (> 10 ккал/моль) логарифмический вклад давлений p_i реальных газов в суммарную величину $\Delta G = \Delta G_T^0 + RT \ln \Pi(p_i)$ не может изменить результирующий знак по сравнению со знаком ΔG_T^0 . В этих условиях стандартный изобарный потенциал ΔG_T^0 свидетельствует о принципиальной возможности протекания реакции либо слева направо (при $\Delta G_T^0 < -10$ ккал/моль), либо справа налево (при $\Delta G_T^0 > 10$ ккал/моль) не только в стандартных условиях (при $p_i = 1$ атм), но и в любых реальных условиях. При $|\Delta G_T^0| \leq 10$ ккал/моль для выяснения принципиальной возможности или невозможности осуществления желаемого процесса следует использовать полное выражение $\Delta G = \Delta G_T^0 + RT \ln \Pi(p_i)$, учитывающее реальные давления в системе. Методика подобного термодинамического расчета изложена в приложениях А.1 и А.2.

Следует иметь в виду, что практическая осуществимость того или иного процесса (в отличие от принципиальной термодинамической возможности) и скорость его протекания определяются не только термодинамическими, но и кинетическими факторами, которые будут рассмотрены в главе 5.

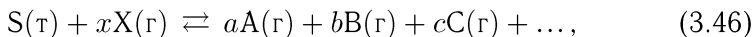
3.5. Газотранспортные химические реакции

Химическое взаимодействие между твердым веществом и газообразным реагентом с образованием газообразных продуктов реакции играет важную роль в различных технологических процессах.

Газотранспортной химической реакцией (ГХР) называется обратимая гетерогенная реакция, протекающая в двух температурных зонах (травления и осаждения), с помощью которой в *зоне травления* труднолетучее твердое вещество переводится из твердой фазы в газовую в виде продуктов реакции, после транспорта которых в *зону осаждения* происходит их обратное превращение в твердый продукт. Механизм транспорта и кинетика химического переноса веществ будут изучены позже

в п. 5.15 и 5.16. Ниже рассмотрим основные термодинамические закономерности ГХР.

Запишем обратимую газотранспортную химическую реакцию в обобщенной форме



приведенной к одному молю твердого вещества S (x, a, b, c, \dots — соответствующие стехиометрические коэффициенты для газов X, A, B, C, \dots).

Компонент X , осуществляющий газовое травление вещества S и перевод его в газовую фазу в виде одной или нескольких молекулярных форм A, B, C, \dots (которые содержат химические элементы, входящие в состав S), называется *транспортным агентом*. Именно эти газообразные компоненты осуществляют перенос через газовую фазу исходного твердого вещества S в «разобранном виде».

В проточных системах в газовую фазу вводят *газ-носитель*, парциальное давление которого существенно превышает давления других компонентов газовой фазы (см. ниже рис. 5.20). Основная функция газа-носителя состоит в создании общего газового потока, осуществляющего доставку транспортного агента в зону травления (где размещается исходное вещество S , называемое *источником*) и дальнейший перенос химически активных газовых молекул из зоны травления в зону осаждения (где размещается *подложка*, на которой осаждается продукт S). В качестве газа-носителя может выступать как инертный газ (например, аргон Ar), так и химически активный участник реакции из числа A, B, C, \dots (например, H_2, N_2 и др.). Присутствие газа-носителя необходимо в технологических процессах, проводимых в проточных системах, в которых транспорт осуществляется в результате конвективного массопереноса (см. п. 5.15). Массоперенос может осуществляться также за счет молекулярной диффузии в газовой фазе при использовании так называемой сэндвич-системы (см. п. 5.16).

Покажем, что химический перенос веществ с помощью ГХР возможен не только из горячей зоны в холодную (как для процесса испарения–конденсации), но и в обратном направлении; при этом направление транспорта определяется знаком теплоты химической реакции. В соответствии с (3.44), на рис. 3.1 качественно показан температурный ход константы равновесия $K_p(T)$ для эндотермической ($\Delta H > 0$) и экзотермической ($\Delta H < 0$) реакции. Температура зон источника (травления) и подложки (осаждения) обозначена соответственно как $T_{\text{и}}$ и $T_{\text{п}}$,

в то время как T_1 и T_2 всегда таковы, что $T_1 < T_2$. Распределение температуры в проточной и сэндвич-системах показано ниже на рис. 5.20 и 5.21.

Для реакции (3.46) закон действия масс (3.22) имеет следующий вид (вещество S — чистое):

$$K_p(T) = \frac{\bar{p}_A^a \bar{p}_B^b \bar{p}_C^c \dots}{\bar{p}_X^x}. \quad (3.47)$$

Отсюда видно, что большие значения K_p соответствуют большему выходу газообразных продуктов реакции A, B, C, ..., в то время как уменьшение K_p означает преимущественный сдвиг реакции (3.46) влево с образованием твердого продукта S. На этом основании температурная зона с большим значением $K_p(T_{\text{и}})$ должна быть зоной источника (травления), а с меньшим значением $K_p(T_{\text{п}})$ — зоной подложки (осаждения). Газовая смесь, образующаяся в зоне источника при температуре $T_{\text{и}}$ и транспортируемая тем или иным способом (за счет газового потока или диффузии) в зону подложки, является для нее неравновесной. Парциальные давления $\bar{p}_i(T_{\text{и}})$, равновесные при температуре $T_{\text{и}}$, играют роль реальных неравновесных давлений p_i для зоны подложки с температурой $T_{\text{п}}$. Тогда для зоны подложки функция (3.24) принимает вид

$$\Pi(p_i) \Big|_{T_{\text{п}}} \equiv \frac{p_A^a p_B^b p_C^c \dots}{p_X^x} = \left(\frac{\bar{p}_A^a \bar{p}_B^b \bar{p}_C^c \dots}{\bar{p}_X^x} \right)_{T_{\text{и}}} \equiv K_p(T_{\text{и}}).$$

Следовательно, согласно (3.25), в зоне подложки возникает пересыщение,

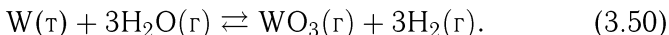
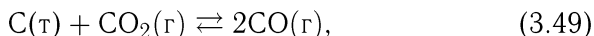
$$\begin{aligned} \Delta G(T_{\text{п}}) &= RT_{\text{п}} \left[\ln \Pi(p_i) \Big|_{T_{\text{п}}} - \ln K_p(T_{\text{п}}) \right] = \\ &= RT_{\text{п}} \left[\ln K_p(T_{\text{и}}) - \ln K_p(T_{\text{п}}) \right] > 0, \end{aligned} \quad (3.48)$$

знак которого соответствует сдвигу реакции (3.46) в сторону осаждения твердого продукта S. Выделяющийся в этой зоне транспортный агент X диффундирует в обратном направлении (если этому не препятствует газовый поток). Это совместно с отводом газов A, B, C, ... из зоны источника создает в ней пересыщение, противоположное по знаку (3.48), обеспечивающее травление твердого источника S.

Как следует из неравенства $K_p(T_{\text{и}}) > K_p(T_{\text{п}})$ в формуле (3.48), химический перенос твердого вещества в газотранспортной системе всегда осуществляется из температурной зоны

с большим значением константы равновесия $K_p(T_{\text{и}})$ в температурную зону с ее меньшим значением $K_p(T_{\text{п}})$, что показано стрелками на рис. 3.1 а и б.

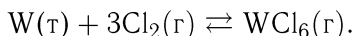
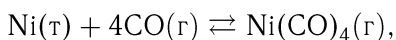
Для эндотермических реакций (с поглощением тепла) транспорт вещества всегда происходит из высокотемпературной зоны в низкотемпературную ($T_2 \rightarrow T_1$ на рис. 3.1 а). Примером таких реакций являются следующие:



Реакция (3.49) играет важную роль в процессе формирования термоэмиссионных свойств оксидного катода в электровакуумных приборах. Оксидная масса наносится на kern катода в виде суспензии карбонатов бария, стронция и кальция (BaCO_3 , SrCO_3 и CaCO_3), приготовленной на органическом связующем веществе (биндере). Разложение биндера в процессе термообработки создает большое количество углерода, в результате чего оксидный слой чернеет и увеличивается его теплоизлучающая способность. В таком случае возникала бы необходимость повышения мощности подогревателя для обеспечения рабочей температуры катода. Реакция (3.49) способствует удалению углерода и осветлению оксидного покрытия, при этом транспортный агент CO_2 образуется в результате разложения карбонатов по реакции (3.17). Следовательно, в данном случае газотранспортная химическая реакция (3.49) играет положительную роль.

В противоположность этому, реакция (3.50) является вредной, так как обеспечивает перенос парами воды тугоплавкого вольфрама в виде летучего окисла WO_3 с горячей нити накаливания (в осветительных лампах) или с подогревателя катода (в электровакуумных приборах) в более холодные области прибора (экраны, стенки колбы и т.п.). В результате этого вольфрамовые нити и подогреватели утоньшаются и со временем перегорают. Следовательно, наличие в электронных приборах остаточных паров воды снижает их срок службы.

Для экзотермических реакций (с выделением тепла) транспорт вещества всегда осуществляется из низкотемпературной зоны в высокотемпературную ($T_1 \rightarrow T_2$ на рис. 3.1 б). Такими реакциями, например, являются



Эти реакции лежат в основе карбонильного и хлоридного методов извлечения тугоплавких металлов из руд.

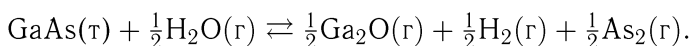
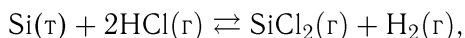
Химический транспорт веществ из холодной зоны в горячую с помощью экзотермических газотранспортных реакций особенно опасен для катодов электровакуумных приборов. Перенос на горячий катод ряда веществ может снижать его термоэмиссионную способность в результате следующих процессов:

а) химического отравления — при переносе химически активных веществ (кислорода, хлора, серы и т. п.), взаимодействующих с атомами бария в оксидном покрытии;

б) спекания оксидного слоя — при переносе инертных легкоплавких веществ;

в) почернения поверхности оксидного слоя и снижения его рабочей температуры — при переносе инертных тугоплавких веществ (типа углерода и карбидов).

Газотранспортные химические реакции широко применяются в процессах эпитаксиального роста монокристаллических полупроводниковых слоев. В частности, химический транспорт кремния и арсенида галлия с помощью, соответственно, хлористого водорода и паров воды осуществляется с применением реакций



В результате этих реакций образуются газообразные продукты $\text{SiCl}_2(\text{г})$ и $\text{Ga}_2\text{O(г)}$, транспортирующие, соответственно, кремний и галлий из высокотемпературной зоны в низкотемпературную, поскольку обе реакции являются эндотермическими. Методика термодинамического расчета химического транспорта арсенида галлия парами воды изложена в приложении А.2.

Другие примеры использования газотранспортных реакций в технологических процессах эпитаксиального роста пленок газофазными методами будут рассмотрены ниже в п. 5.14.

3.6. Ионное равновесие и термодинамические свойства растворов электролитов

До сих пор при рассмотрении процессов с участием жидких растворов мы пренебрегали существованием в них ионов, возникающих в результате электролитической диссоциации.

Электролитическая диссоциация, проявляющаяся в виде распада молекул растворяемого вещества на ионы, возможна лишь в растворителях с сильно полярными молекулами, имеющих

высокую диэлектрическую проницаемость (каковой является, например, вода с $\epsilon = 81$). Вещества, которые в растворе состоят полностью или частично из ионов, называются соответственно *сильными* и *слабыми электролитами*. Растворы электролитов проводят электрический ток в результате движения ионов, что сопровождается процессами массопереноса и химическими превращениями веществ на электродах, объединенных общим названием *электролиз* (см. п. 3.7 и 3.8). Ионы с положительным зарядом, движущиеся при электролизе к катоду, принято называть *катионами*, а отрицательные ионы, идущие к аноду, — *анионами*.

Процесс электролитической диссоциации протекает в форме четырех последовательных этапов (см. п. 1.13):

а) ориентационное окружение молекул растворимого вещества полярными молекулами растворителя (воды), притягивающимися друг к другу за счет взаимодействия диполь-дипольного типа (для полярных молекул типа HCl) или ионно-дипольного типа (для ионных кристаллов типа NaCl);

б) ионизация полярных молекул (типа HCl) силовым полем окружающих их диполей растворителя, возникающая как следствие сильной поляризации ковалентной связи внутри молекулы растворимого вещества с превращением ее в ионную;

в) диссоциация молекул вещества с ионной связью (естественной для кристаллов типа NaCl или наведенной для молекулы HCl) на ионы, возникающая как следствие ослабления связи между ионами в молекуле растворимого вещества за счет ионно-дипольных разрывающих усилий со стороны полярных молекул растворителя;

г) сольватация (гидратация) путем окружения возникших ионов растворимого вещества полярными молекулами растворителя (воды) с образованием сольватных (гидратных) оболочек, которые экранируют заряды ионов и препятствуют обратному соединению ионов в молекулы.

Будем рассматривать лишь водные растворы электролитов. Как показано в п. 1.15, гомогенные химические реакции, связанные с ионными взаимодействиями в однофазной системе, управляются теми же закономерностями, что и реакции между нейтральными частицами, с использованием обычных химических (а не электрохимических) потенциалов в форме закона действия масс и уравнения изотермы Вант-Гоффа, полученных в п. 3.1 и 3.2. Водные растворы электролитов будем считать сильно разбавленными, что позволяет для их описания использовать

концентрации взаимодействующих ионов без введения их активностей.

Чистая вода диссоциирует по реакции



Водородный ион H^+ (протон) неустойчив в воде и соединяется с молекулой воды H_2O , образуя устойчивый ион гидроксония H_3O^+ . Однако в дальнейшем будем для простоты говорить о водородных ионах H^+ (понимая под ними ионы гидроксония H_3O^+), так как это не отразится на результатах в силу тождественного равенства их концентраций ($c_{\text{H}^+} \equiv c_{\text{H}_3\text{O}^+}$).

Равновесие между молекулами воды и образовавшимися ионами H^+ и OH^- управляется законом действия масс (3.6), записанным для реакции (3.51) в форме

$$K_c(T) = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (3.52)$$

Поскольку степень диссоциации воды очень мала, то равновесная концентрация молекул практически равна общей мольной концентрации воды, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 55,56 \text{ моль/л} = \text{const}$, объединяя которую с K_c , можно переписать равенство (3.52) в виде

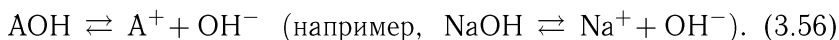
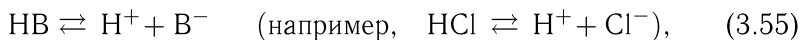
$$K_w(T) = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}, \quad (3.53)$$

где константа $K_w(T)$ называется *ионным произведением воды*. Для чистой воды из (3.53) и условия электронейтральности получаем

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_w(T)}. \quad (3.54)$$

При $T = 298 \text{ К}$ имеем $K_w = 10^{-14}$ и $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ г-ион/л}$, что дает очень малую степень диссоциации воды $\alpha \equiv c_{\text{H}^+}/c_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-9}$. Электрохимическое объяснение малой величины ионного произведения воды будет дано в п. 3.9.

Концентрацию ионов водорода H^+ (точнее, гидроксония H_3O^+) и гидроксила OH^- можно изменять добавлением кислоты НВ (например, HCl) или основания АОН (например, щелочи NaOH), диссоциирующих в воде по реакциям



Водородные и гидроксильные ионы, возникающие по трем различным механизмам, описываемым реакциями (3.51), (3.55) и (3.56), неразличимы в растворах электролитов. Поэтому в водном растворе, содержащем произвольное количество кислот, ще-

лочей и солей, концентрации c_{H^+} и c_{OH^-} не могут изменяться произвольно. Их произведение, согласно (3.53), сохраняется неизменным при $T = \text{const}$. Таким образом, закон действия масс (3.53) управляет *ионным равновесием* в воде: любое повышение концентрации водородных ионов, характерное для кислых сред, где $c_{\text{H}^+} > c_{\text{OH}^-}$, вызывает соответствующее уменьшение концентрации гидроксильных ионов и наоборот для щелочных сред, где $c_{\text{OH}^-} > c_{\text{H}^+}$.

Характер раствора — кислый или основной (щелочной) — принято оценивать с помощью так называемого *водородного показателя*

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} \equiv -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+}, \quad (3.57)$$

где c_{H^+} — безразмерная величина, равная числу грамм-ионов в литре раствора. Согласно сказанному, при $T = 298 \text{ K}$ в нейтральной среде $\text{pH} = 7$, в кислых средах $\text{pH} < 7$ (тем меньше, чем выше кислотность), в щелочных средах $\text{pH} > 7$ (тем больше, чем выше щелочность).

Знание величины pH и поддержание ее постоянной важно при использовании растворов электролитов в технологических процессах, например, для химического травления полупроводников, так как от значения pH зависят термодинамические и кинетические закономерности процесса травления. На практике величину pH оценивают с помощью окрашенных индикаторов или измеряют специальными pH -метрами.

Для создания растворов с практически неизменным значением pH , называемых *буферными растворами*, используется кислота HВ , слабо диссоциирующая по реакции (3.55), и ее соль АВ , почти полностью диссоциирующая по реакции $\text{АВ} \rightleftharpoons \text{А}^+ + \text{В}^-$. Исходные концентрации HВ и АВ в водном растворе обозначим как $c_{\text{кисл}}$ и $c_{\text{соль}}$. На основании закона действия масс для реакции (3.55) можно записать

$$c_{\text{H}^+} = K_{\text{HВ}} \frac{c_{\text{HВ}}}{c_{\text{В}^-}}, \quad (3.58)$$

где $K_{\text{HВ}}$ — константа химического равновесия реакции (3.55), называемая *константой диссоциации* кислоты HВ .

Так как степень диссоциации для соли $\alpha_{\text{АВ}} \simeq 1$, а для кислоты $\alpha_{\text{HВ}} \ll 1$, то число ионов В^- , образующихся из молекул АВ , много больше числа аналогичных ионов, образующихся из кислоты HВ . Это позволяет для равновесных концентраций HВ и В^- в растворе записать $c_{\text{HВ}} \simeq c_{\text{кисл}}$ и $c_{\text{В}^-} \simeq c_{\text{соль}}$. В этом случае

равенство (3.58) принимает следующий вид:

$$c_{\text{H}^+} = K_{\text{НВ}} \frac{c_{\text{кисл}}}{c_{\text{соль}}} \quad \text{или} \quad \text{pH} = -\lg K_{\text{НВ}} - \lg \frac{c_{\text{кисл}}}{c_{\text{соль}}}. \quad (3.59)$$

Основное свойство буферных растворов — малая чувствительность водородного показателя pH к разбавлению. Действительно, добавление воды, уменьшая $c_{\text{кисл}}$ и $c_{\text{соль}}$, оставляет их отношение практически без изменения.

Кроме того, буферные растворы оказываются малочувствительными к добавлению умеренного количества другой сильно диссоциирующей кислоты или щелочи. Действительно, если концентрация добавленной кислоты невелика ($\Delta c \ll c_{\text{кисл}}$ и $c_{\text{соль}}$), то при полной ее диссоциации в одном литре дополнительно возникает Δc ионов H^+ . В соответствии с рассмотренным в п. 3.4, это сдвигает реакцию (3.55) влево с образованием слабой кислоты НВ. При этом концентрация молекул НВ увеличивается, а ионов В^- уменьшается на одну и ту же величину Δc , т. е. $c_{\text{НВ}} = c_{\text{кисл}} + \Delta c$ и $c_{\text{В}^-} = c_{\text{соль}} - \Delta c$. Тогда из равенства (3.58) получаем

$$c_{\text{H}^+} = K_{\text{НВ}} \frac{c_{\text{кисл}}(1 + \Delta c/c_{\text{кисл}})}{c_{\text{соль}}(1 - \Delta c/c_{\text{соль}})} \approx K_{\text{НВ}} \frac{c_{\text{кисл}}}{c_{\text{соль}}}, \quad (3.60)$$

т. е. pH раствора практически не изменяется при $\Delta c \ll c_{\text{кисл}}$ и $c_{\text{соль}}$. При добавлении небольшого количества сильной щелочи, полностью диссоциирующей по реакции (3.56), концентрация ионов гидроксила OH^- увеличивается, а водородных ионов H^+ уменьшается. Если, как и ранее, это уменьшение Δc мало, то величины $c_{\text{НВ}} = c_{\text{кисл}} - \Delta c$ и $c_{\text{В}^-} = c_{\text{соль}} + \Delta c$ обеспечивают приближенное равенство в (3.60), т. е. постоянство водородного показателя pH.

Буферные растворы важны для поддержания стабильными условий проведения химических реакций не только в технологических процессах, но и в биологических системах, в том числе, для существования живых организмов (в человеческой крови $\text{pH} \simeq 7,4$).

Рассмотрим обратимый процесс растворения в воде твердого сильного электролита АВ по уравнению



выражающему равновесие ионов A^+ и В^- в растворе с твердым осадком АВ(т). В случае малорастворимой соли, дающей сильно разбавленный раствор, это равновесие управляется законом

действия масс, записанным через концентрации в виде

$$K_{AB}(T) = \frac{c_{A^+}c_{B^-}}{c_{AB}}. \quad (3.62)$$

В силу постоянства c_{AB} для твердого осадка из формулы (3.62) получаем

$$L(T) = c_{A^+}c_{B^-}, \quad (3.63)$$

где величина $L(T) = K_{AB}(T)c_{AB}$ названа *произведением растворимости*.

Если в растворе отсутствуют другие электролиты, образующие ионы A^+ и B^- , то $c_{A^+} = c_{B^-} = L^{1/2}$ из-за стехиометрии соединения АВ. При добавлении к насыщенному раствору АВ другого электролита, содержащего общий с ним ион (например, ион A^+), увеличивается концентрация c_{A^+} . Равенство (3.63) требует уменьшения концентрации ионов B^- в растворе, что может быть обеспечено лишь при выпадении в осадок части ранее растворенного вещества АВ. Следовательно, растворимость твердой соли понижается при введении в раствор другого электролита, содержащего общие с ней ионы.

Рассмотрим ту же обратимую реакцию (3.61), но для процесса диссоциации жидкого электролита АВ(ж) в водном растворе. Если исходная концентрация электролита c_0 , а степень его диссоциации α , то равновесные концентрации в растворе равняются

$$c_{A^+} = c_{B^-} = \alpha c_0 \quad \text{и} \quad c_{AB} = (1 - \alpha)c_0.$$

Подставив эти значения в закон действия масс (3.62), получим

$$K_{AB}(T) = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_0.$$

Отсюда при слабой диссоциации ($\alpha \ll 1$) получаем *закон разбавления Оствальда*,

$$\alpha(T) \approx \sqrt{K_{AB}(T)/c_0}, \quad (3.64)$$

утверждающий, что разбавление раствора увеличивает степень диссоциации слабого жидкого электролита обратно пропорционально квадратному корню из его мольной концентрации.

Следует иметь в виду, что все приведенные выше соотношения справедливы для сильно разбавленных растворов. В противном случае концентрации компонентов c_i должны быть заменены их активностями a_i .

3.7. Термодинамика электрохимических процессов

Электрохимической системой называют совокупность проводников первого рода (с электронным механизмом электропроводности) и второго рода (с ионным механизмом электропроводности). Химические взаимодействия в таких системах происходят на поверхности металлических электродов по *гетерогенному механизму* путем обмена электронами между ионами в растворе и металлом, выполняющим роль резервуара с неограниченным запасом электронов. Аналогичные гомогенные реакции, идущие в жидких электролитах с передачей электрона в актах непосредственного столкновения реагирующих частиц, называются *окислительно-восстановительными реакциями*. При этом окислению соответствует потеря электрона частицей, а восстановлению — его приобретение (см. п. 3.8). В электрохимических реакциях процессы окисления и восстановления протекают на разных электродах, т. е. пространственно разделены в отличие от химических реакций. Именно это позволяет превратить большую часть химической энергии в электрическую. Электронные явления на поверхности электродов сопровождаются процессами массопереноса в объеме раствора с возможным растворением или осаждением материала электродов.

Протекание обратимой окислительно-восстановительной реакции на металлических электродах порождает между ними электродвижущую силу (ЭДС), вызывающую ток во внешней электрической цепи (гальванические процессы) и, наоборот, протекание через раствор тока от внешнего источника сопровождается химическими превращениями веществ на электродах (электролитические процессы). Соответственно этому, электрохимические системы применяют на практике в двух вариантах:

а) в виде *гальванического элемента* для создания химических источников тока,

б) в виде *электролитической ячейки* для осаждения или удаления вещества в процессе электролиза.

В электролитической ячейке положительный и отрицательный электроды называются *анодом* и *катодом*, а в гальваническом элементе — *положительным* и *отрицательным полюсом*. Положительный потенциал анода, созданный внешним источником, оттягивает электроны от поверхности внутрь металла, «оголяя» его ионную решетку. Тем самым обеспечивается переход ионов металла в раствор электролита. Следовательно, на аноде происходит процесс окисления (путем отбора электрона от аниона в растворе) одновременно с возможным растворением

материала электрода — *анодное окисление и растворение*. На катоде процессы идут в обратном направлении, создавая избыток электронов на поверхности металла, и тем самым обеспечивают восстановление (путем передачи электрона катиону в растворе) с одновременным осаждением вещества на электроде — *катодное восстановление и осаждение*.

В гальваническом элементе отрицательный полюс, посылая электроны во внешнюю цепь, ведет себя как анод в электролитической ячейке, обеспечивая протекание процессов окисления и растворения. Напротив, положительный полюс, подобно катоду электролитической ячейки, обеспечивает восстановление и осаждение материала на своей поверхности.

Характерной особенностью любой электрохимической системы является самопроизвольное возникновение обратимой ЭДС между металлическими электродами как результат протекания в системе обратимой химической реакции. Термин «обратимая электродвижущая сила» означает, что один и тот же электрохимический элемент может быть обратимо использован как в гальваническом, так и в электролитическом режиме. Для этого надо выполнить вполне определенное соотношение между двумя противодействующими друг другу электродвижущими силами — внутренней ЭДС ΔE элемента и внешней ЭДС $E_{\text{вн}}$, приложенной к элементу.

Для работы в гальваническом режиме необходимо внутреннюю ЭДС частично скомпенсировать внешней ЭДС, так чтобы незначительное превышение $\Delta E \geq E_{\text{вн}}$ обеспечивало протекание бесконечно малого тока во внешней цепи. Обращение гальванического элемента в электролитический достигается при обратном неравенстве $E_{\text{вн}} \geq \Delta E$, обеспечивающем протекание бесконечно малого тока в противоположном направлении. Требование бесконечно малого тока обеспечивает, как увидим ниже, *электрохимическое равновесие* в системе (см. п. 1.15).

Протекание тока конечной величины вызывает необратимость процесса. В этом случае превышение ЭДС $|E_{\text{вн}} - \Delta E|$, называемое *перенапряжением*, складывается из омического падения напряжения в электролите $U_{\text{ом}}$ и так называемой *электродной поляризации* $E_{\text{пол}}$. При наличии перенапряжения внешняя ЭДС равняется: а) $E_{\text{вн}} = \Delta E - (U_{\text{ом}} + E_{\text{пол}}) < \Delta E$ — для гальванического элемента, б) $E_{\text{вн}} = \Delta E + (U_{\text{ом}} + E_{\text{пол}}) > \Delta E$ — для электролитической ячейки. Омические потери напряжения $U_{\text{ом}} = IR$ связаны с необратимым выделением тепла Джоуля–Ленца, $Q = I^2 R$, за счет протекания тока I через раствор электролита с электрическим сопротивлением R .

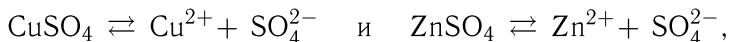
Возникновение электродной поляризации $E_{\text{пол}}$ вызвано неравновесностью электродных процессов при протекании тока конечной величины, изменяющего концентрацию ионов в электролите по сравнению с равновесной. Это, как увидим ниже, влияет на потенциалы электродов, т. е. вызывает так называемую *концентрационную поляризацию*. В применении к электролизу нередко говорят также о *химической поляризации*, понимая под ней возникновение ЭДС ΔE между электродами электролитической ячейки. Действительно, выделение продуктов электролиза на электродах приводит к образованию гальванической пары, порождающей ΔE . Химическая и концентрационная поляризации противодействуют электролизу. Как результат этого, ток $I = [E_{\text{вн}} - (\Delta E + E_{\text{пол}})]/R$, возникает под действием превышения внешней ЭДС $E_{\text{вн}}$ над суммарной (химической и концентрационной) поляризацией ($\Delta E + E_{\text{пол}}$).

В качестве примера рассмотрим обратимую химическую реакцию



работающую в элементе Даниэля–Якоби, который схематически изображен на рис. 3.2. Цинку (Zn), стоящему в реакции слева, соответствует левый электрод, а меди (Cu), стоящей в реакции справа, — правый электрод. Электроды погружены в растворы своих солей ZnSO_4 и CuSO_4 , разделенные пористой перегородкой, показанной двойным пунктиром. Эта перегородка предотвращает взаимное перемешивание электролитов, но способна проводить ионы SO_4^{2-} . Фигурная стрелка с надписью «анионы» указывает направление движения общего для обоих электролитов аниона SO_4^{2-} (движение катионов Zn^{2+} и Cu^{2+} противоположно). Знаки + и –, поставленные на электродах, соответствуют внутренней ЭДС ΔE , условно направленной вдоль электрического поля от правого электрода к левому, как показано жирной стрелкой на рис. 3.2.

Реакция (3.65) с учетом диссоциации солей,



путем удаления общего иона SO_4^{2-} может быть записана в ионной форме:



На рис. 3.2а показан гальванический режим работы элемента, когда $\Delta E \geq E_{\text{вн}}$. В этом случае направление тока во внешней цепи (обозначенное сплошными стрелками, показывающими движение положительных зарядов) таково, что внутри растворов

отрицательные ионы SO_4^{2-} движутся от плюса к минусу, т.е. против действия внутренней ЭДС ΔE . Такое «противодвижение» поддерживается силами химической природы, порожденными самопроизвольным протеканием реакции (3.66) в прямом направлении (слева направо). Движение анионов SO_4^{2-} из раствора CuSO_4 в раствор ZnSO_4 вызвано тем, что в первом растворе их заряд преобладает над зарядом катионов Cu^{2+} , а во втором, наоборот, доминирует заряд катионов Zn^{2+} . Действительно, на положительном полюсе в результате процесса восстановления катионы Cu^{2+} превращаются в атомы Cu (осаждающиеся на медном электроде). На отрицательном полюсе идет процесс окисления с превращением атомов Zn в ионы Zn^{2+} , переходящие как катионы в раствор электролита (т.е. цинковый электрод растворяется). При таком направлении движения ионов SO_4^{2-} поддерживается электронейтральность растворов и обеспечивается непрерывность электронного и ионного токов.

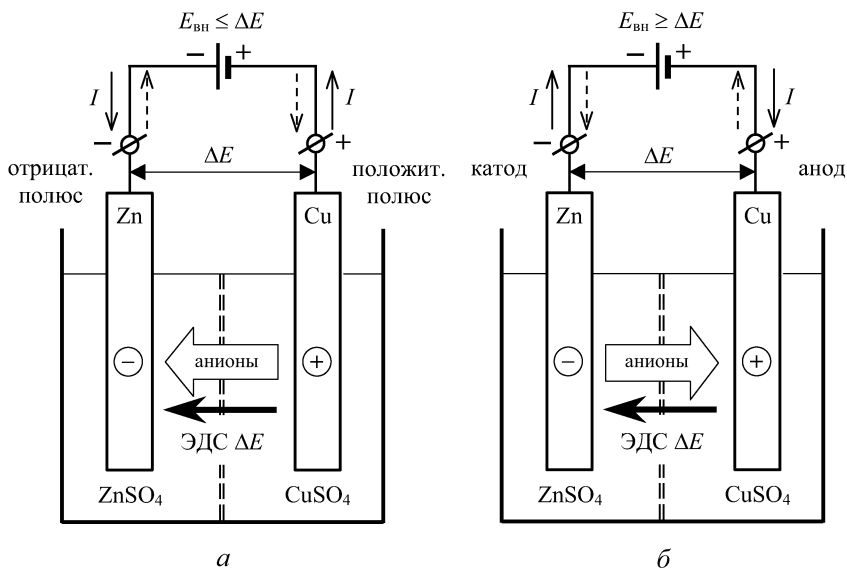


Рис. 3.2. Схематическое изображение элемента Даниэля–Якоби при работе в гальваническом (а) и электролитическом (б) режимах. Сплошными стрелками показано направление тока в электрической цепи, замыкающее движение катионов внутри элемента. Пунктирные стрелки указывают направление движения электронов между электродами во внешней электрической цепи

На рис. 3.2 б показан электролитический режим работы элемента, когда $\Delta E \leq E_{\text{вн}}$. Направление тока внешней цепи,

обозначенное сплошными стрелками, меняется на противоположное по отношению к рис. 3.2*а*. В этом случае анионы SO_4^{2-} движутся под действием внешней ЭДС $E_{\text{вн}}$ от минуса к плюсу. Это обеспечивает подвод электрической энергии от внешнего источника к химической системе и делает возможным протекание реакции (3.66) в обратном направлении (справа налево). На катоде катионы Zn^{2+} восстанавливаются до атомов Zn, а на аноде идет процесс окисления с переходом в раствор атомов Cu в форме катиона Cu^{2+} , т. е. при электролизе медный электрод растворяется, а цинк выделяется из раствора.

Пунктирными стрелками на рис. 3.2 показано направление движения электронов во внешней электрической цепи. Из сравнения рис. 3.2*а* и *б* видно, что электронные процессы на отрицательном полюсе гальванического элемента и на аноде (положительном электроде) электролитической ячейки одинаковы: и тот, и другой поставляют электроны во внешнюю цепь, отбирая их от нейтральных атомов металла (путем перевода ионов металла из кристаллической решетки в раствор электролита в форме катиона). Противоположным образом ведут себя положительный полюс гальванического элемента и катод (отрицательный электрод) электролитической ячейки: они оба принимают электроны от внешней цепи, передавая их катионам раствора с переводом последних в кристаллическую решетку металла. В терминах окислительно-восстановительных реакций первый случай соответствует процессу окисления, а второй — процессу восстановления (см. п. 3.8).

Покажем, что обратимая электродвижущая сила ΔE электрохимического элемента однозначно определяется изобарным потенциалом ΔG химической реакции, лежащей в основе работы этого элемента.

Пусть ЭДС ΔE перемещает по электрической цепи заряд, равный заряду одного грамм-иона zF (z — зарядовое число, $F = eN_A = 96485$ Кл — число Фарадея), совершая электрическую работу $R_{\text{эл}} = zF\Delta E$. Для гальванического элемента, как источника тока, электрическая работа всегда положительна (что соответствует термодинамическому правилу знаков, см. п. 1.3), поскольку он производит ее над внешней цепью, в которой $E_{\text{вн}} \leq \Delta E$. Электрическая ($R_{\text{эл}}$) и механическая ($R_{\text{мех}} \equiv P\Delta V$) работа совместно с тепловым эффектом обратимого процесса ($Q_{\text{обр}} \equiv T\Delta S$) дают вклад во внутреннюю энергию системы, равный $\Delta U = Q_{\text{обр}} - (R_{\text{мех}} + R_{\text{эл}})$ (см. п. 1.6). С учетом вышесказанного закон сохранения энергии (1.12), записанный для конечных

приращений, принимает вид

$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V - zF\Delta E. \quad (3.67)$$

В этом случае свободная энергия Гиббса $G = U + PV - TS$ получает приращение

$$\Delta G = -S\Delta T + V\Delta P - zF\Delta E. \quad (3.68)$$

Отсюда следует, что электрическая работа в изобарно-изотермических условиях (при $\Delta T = \Delta P = 0$) равна

$$R_{\text{эл}} \equiv zF\Delta E = -\Delta G. \quad (3.69)$$

Таким образом, источником электрической энергии является химическая энергия реакции, протекающей в элементе, выражаемая ее изобарным потенциалом ΔG . Поскольку в *гальваническом режиме* всегда $R_{\text{эл}} > 0$, а химическая реакция, записанная в обобщенной форме (3.1), может *самопроизвольно* протекать как слева направо (при $\Delta G < 0$), так и справа налево (при $\Delta G > 0$). Согласно (3.69), в первом случае имеем $\Delta E > 0$, а во втором случае — $\Delta E < 0$. Электродвижущая сила считается *положительной* ($\Delta E > 0$), если анионы в растворе движутся от правого электрода к левому. Именно такая картина изображена на рис. 3.2а, чему соответствует реакция (3.65), самопроизвольно идущая слева направо ($\Delta G < 0$). Для реакций с обратным направлением самопроизвольного протекания ($\Delta G > 0$) анионы движутся от левого электрода к правому, что дает $\Delta E < 0$. Направление движения катионов в обоих случаях противоположно движению анионов.

Все вышесказанное выполняется только в *гальваническом режиме*, когда $\Delta E \geq E_{\text{вн}}$. В результате этого ионы в электролите движутся под действием сил химической природы против внутреннего электрического поля (катионы — против поля, анионы — по полю), совершая электрическую работу $R_{\text{эл}} > 0$ над внешней цепью.

В *электролитическом режиме* внешняя ЭДС такая, что $E_{\text{вн}} \geq \Delta E$. Это заставляет химическую реакцию протекать в «не-самопроизвольном» направлении, затрачивая электрическую работу $R_{\text{эл}} < 0$ на перемещение ионов в направлении внутреннего электрического поля (анионы — против поля, катионы — по полю), что несвойственно самой реакции. Такая картина изображена на рис. 3.2б, где анионы SO_4^{2-} движутся от отрицательного электрода к положительному.

Следует обратить внимание на то, что для одного и того же электрохимического элемента внутреннее электрическое поле

всегда направлено одинаково как в гальваническом, так и в электролитическом режимах работы, а движение ионов в растворе по отношению к внутреннему полю для этих режимов противоположно. Это ясно видно из сравнения рис. 3.2а и б.

Изобарный потенциал ΔG химической реакции задается уравнением изотермы Вант-Гоффа (3.27), переписанным с учетом (3.26) через активности a_i химических компонентов в следующей форме (в пренебрежении влиянием компонентов газовой фазы):

$$\begin{aligned}\Delta G &= RT \left[\left(\sum_{\kappa} \nu_{\kappa} \ln a_{\kappa} - \sum_{\text{H}} \nu_{\text{H}} \ln a_{\text{H}} \right) - \ln K_a(T) \right] \equiv \\ &\equiv \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{\prod_{\kappa} a_{\kappa}^{\nu_{\kappa}}}{\prod_{\text{H}} a_{\text{H}}^{\nu_{\text{H}}}}.\end{aligned}\quad (3.70)$$

Константа химического равновесия $K_a(T)$, входящая в закон действия масс (3.28),

$$K_a(T) = \frac{\prod_{\kappa} \bar{a}_{\kappa}^{\nu_{\kappa}}}{\prod_{\text{H}} \bar{a}_{\text{H}}^{\nu_{\text{H}}}},$$

связана со стандартным изобарным потенциалом ΔG_T^0 соотношением

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a(T). \quad (3.71)$$

Из выражений (3.69) и (3.70) получаем обратимую ЭДС электрохимического элемента в реальных условиях,

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{zF} = \Delta E_T^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_{\kappa} a_{\kappa}^{\nu_{\kappa}}}{\prod_{\text{H}} a_{\text{H}}^{\nu_{\text{H}}}}, \quad (3.72)$$

где стандартная ЭДС (при $a_i = 1$) равняется

$$\Delta E^0 = -\frac{\Delta G_T^0}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K_a \equiv \frac{k_B T}{ze} \ln K_a. \quad (3.73)$$

Формула (3.72) является прямым аналогом уравнения изотермы Вант-Гоффа и называется *уравнением Нернста* для ЭДС гальванического элемента. Это уравнение вместе с уравнением (3.73) для стандартной ЭДС позволяет, рассчитав для некоторой реакции термодинамические величины K_a и ΔG , найти реальную и стандартную электродвижущую силу элемента. Можно, наоборот, по измеренным электрическим величинам ΔE и ΔE^0

вычислить термодинамические характеристики химической реакции. Как следует из уравнения Гиббса–Гельмгольца (1.58), чтобы найти ΔH и ΔS для химической реакции, протекающей в электрохимическом элементе, необходимо знать температурную зависимость $\Delta E(T)$, тогда

$$\Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -zF \left(\Delta E - T \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right),$$

$$\Delta S \equiv \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = zF \frac{\partial \Delta E}{\partial T}.$$

Легко убедиться в том, что уравнение Нернста (3.72) соответствует *электрохимическому равновесию* в системе. Для этого надо отождествить рассмотренные здесь величины ΔG и $R_{\text{эл}}$ с химическим ($\Delta G_{\text{хим}}$) и электрическим ($\Delta G_{\text{эл}}$) вкладками в изобарный потенциал реакции, введенными формулами (1.156) и (1.157), т.е. положить $\Delta G \equiv \Delta G_{\text{хим}}$ и $R_{\text{эл}} \equiv \Delta G_{\text{эл}}$. Подстановка этих тождеств в формулу (3.69) приводит ее к условию электрохимического равновесия (1.158).

Таким образом, величина и знак обратимой ЭДС ΔE электрохимического элемента определяются величиной и знаком изобарного потенциала ΔG химической реакции, протекающей в элементе. Если условия таковы, что реакция находится в химическом равновесии ($\Delta G = 0$), то ЭДС отсутствует ($\Delta E = 0$). Она возникает лишь в том случае, когда химическая реакция протекает *самопроизвольно* ($\Delta G \neq 0$), будучи способной совершать электрическую работу $R_{\text{эл}} > 0$ в гальваническом режиме.

Как известно (см. п. 1.14), изобарным потенциалом ΔG химической реакции, записанной в обобщенной форме (3.1), принято называть изменение свободной энергии $G_{\text{к}} - G_{\text{н}}$, происходящее в системе при одном пробеге реакции *слева* (где записаны химические реагенты, названные начальными) *направо* (где стоят конечные продукты реакции). Такая условность, принятая в отношении $\Delta G = G_{\text{к}} - G_{\text{н}}$, делает вполне определенным знак обратимой ЭДС ΔE . С точки зрения расположения электродов в электрохимическом элементе условились величину ΔE вычислять как разность вводимых ниже *электродных потенциалов* для правого ($E_{\text{п}}$) и левого ($E_{\text{л}}$) электродов:

$$\Delta E = E_{\text{п}} - E_{\text{л}}. \quad (3.74)$$

В соответствии с установленным правилом, в гальваническом режиме, когда реакция самопроизвольно протекает слева направо (при $\Delta G < 0$), имеем $\Delta E > 0$, т.е. правый электрод

положительнее левого ($E_{\text{п}} > E_{\text{л}}$), а при протекании реакции справа налево (при $\Delta G > 0$) имеем $\Delta E < 0$, т. е. левый электрод положительнее правого ($E_{\text{л}} > E_{\text{п}}$). Следовательно, выбор знаков таков, что направление возрастания электродных потенциалов совпадает с направлением самопроизвольного протекания реакции и с направлением движения катионов в растворе: при $\Delta G < 0$ и $\Delta E > 0$ все три направления идут слева направо, а при $\Delta G > 0$ и $\Delta E < 0$ — справа налево (см. рис. 3.2а для реакции (3.65), соответствующий первому случаю).

Итак, в гальваническом элементе обратимая ЭДС ($\Delta E > 0$ или $\Delta E < 0$) возникает лишь при самопроизвольном протекании реакции (слева направо при $\Delta G < 0$ или справа налево при $\Delta G > 0$). Реакция, протекающая в обратном направлении, не только не может служить источником электрической энергии, но, наоборот, требует затраты энергии извне путем приложения внешней противоЭДС, такой что $|E_{\text{вн}}| \geq |\Delta E|$, т. е. может осуществляться лишь в режиме электролиза.

В качестве примера вычислим, пользуясь таблицами стандартных термодинамических величин, значения изобарного потенциала образования соединений из простых веществ для реакции (3.65) при $T = 298 \text{ К}$: $\Delta G_{\text{CuSO}_4(\text{ж})}^0 = -161,8 \text{ ккал/моль}$, $\Delta G_{\text{ZnSO}_4(\text{ж})}^0 = -212,5 \text{ ккал/моль}$, при этом для простых веществ $\Delta G_{\text{Cu}(\text{т})}^0 = 0$ и $\Delta G_{\text{Zn}(\text{т})}^0 = 0$. Отсюда стандартный изобарный потенциал реакции равняется $\Delta G_{298}^0 = \Delta G_{\text{ZnSO}_4(\text{ж})}^0 - \Delta G_{\text{CuSO}_4(\text{ж})}^0 = -50,7 \text{ ккал/моль}$. Как уже было ранее отмечено (см. п. 3.4), логарифмический вклад в величину ΔG , определяемую формулой (3.70), может быть опущен при $|\Delta G_{298}^0| > 10 \text{ ккал/моль}$. Поэтому в данном случае $\Delta G \approx \Delta G_{298}^0 = -50,7 \text{ ккал/моль}$, т. е. реакция (3.65) самопроизвольно протекает слева направо. Это означает, что цинк растворяется с образованием ZnSO_4 и вытесняет из раствора медь, осаждающуюся на медном электроде. Соответствующая этому процессу стандартная ЭДС элемента Даниэля–Якоби равняется $\Delta E^0 = -\Delta G_{298}^0/2F = +1,1 \text{ В}$. Отсюда, в соответствии с установленным правилом, при $\Delta E^0 > 0$ правый (медный) электрод заряжается положительно по отношению к левому (цинковому) электроду, что и показано на рис. 3.2а. Ниже мы подтвердим полученный результат численного расчета рассмотрением окислительно-восстановительных реакций на электродах.

3.8. Электродные процессы в электрохимических системах

Основное различие между химическими и электрохимическими реакциями состоит в том, что в акте электрохимического взаимодействия непосредственный контакт между реагирующими частицами, имеющий место в химической реакции, заменен на контакт участников реакции с электродами. В результате этого происходит обмен ионами между электродом и раствором электролита. Электроды, обеспечивающие обмен катионами (положительными ионами), называют *обратимыми относительно катиона*, а электроды, обеспечивающие обмен анионами (отрицательными ионами) — *обратимыми относительно аниона*.

Существуют также электроды, которые не обмениваются ионами с раствором, а обеспечивают только подвод или отвод электронов, необходимых для осуществления окислительно-восстановительной реакции на поверхности электрода. Такие электроды принято называть *окислительно-восстановительными* или *редокс-электродами* (сокращение от англ. *reduction* — восстановление, *oxidation* — окисление). Для этих электродов, в отличие от обратимых, отсутствует массоперенос их материала через раствор.

Следовательно, в любой электрохимической системе электронные и ионные процессы, протекающие на электродах, играют ключевую роль.

Выясним физическую природу возникновения обратимой ЭДС в электрохимическом элементе путем изучения термодинамики электродных процессов на металле, погруженном в водный раствор электролита. Для этого сначала покажем, что при соприкосновении металла M с раствором, содержащим ионы M^{z+} того же металла, на границе электрод–раствор возникает двойной электрический слой.

Электрохимический потенциал, введенный равенством (1.150), для иона M^{z+} в кристаллической решетке металла ($\tilde{\mu}_M^T$) можно считать постоянным при данной температуре, а в растворе электролита ($\tilde{\mu}_M^{\text{ж}}$) — зависящим от его концентрации (активности). При $\tilde{\mu}_M^T > \tilde{\mu}_M^{\text{ж}}$ начинается переход ионов M^{z+} из металла в раствор. При этом металл заряжается отрицательно, а раствор по отношению к нему положительно, т.е. в районе границы раздела возникает двойной заряженный слой с электрическим полем, способствующим переходу ионов в обратном направлении. По мере прямого перехода ионов в электролит их концентрация в растворе возрастает, что увеличивает электрохимический

потенциал $\tilde{\mu}_M^{\text{ж}}$. Так продолжается до тех пор, пока скорости прямых и обратных переходов металл \rightleftharpoons раствор не уравниваются, т. е. пока не наступит фазовое равновесие, при котором, согласно формуле (1.151),

$$\tilde{\mu}_M^{\text{т}} = \tilde{\mu}_M^{\text{ж}} \quad \text{или} \quad (\mu_M^{\text{т}} - \mu_M^{\text{ж}}) + zF(\varphi^{\text{т}} - \varphi^{\text{ж}}) = 0. \quad (3.75)$$

Здесь $\varphi^{\text{т}}$ и $\varphi^{\text{ж}}$ — электрические потенциалы металла и раствора электролита, при этом в рассматриваемом случае $\mu_M^{\text{т}} > \mu_M^{\text{ж}}$ имеем $\varphi^{\text{т}} < \varphi^{\text{ж}}$. Следовательно, разность химических потенциалов при равновесии скомпенсирована разностью электрических потенциалов.

Если исходная концентрация электролита такова, что $\tilde{\mu}_M^{\text{т}} < \tilde{\mu}_M^{\text{ж}}$, то при погружении металла в раствор часть ионов M^{z+} из раствора переходит в металл, заряжая его положительно по отношению к раствору, так что при равновесии $\varphi^{\text{т}} > \varphi^{\text{ж}}$.

Таким образом, в обоих случаях (при $\tilde{\mu}_M^{\text{т}} > \tilde{\mu}_M^{\text{ж}}$ и $\tilde{\mu}_M^{\text{т}} < \tilde{\mu}_M^{\text{ж}}$) на границе раздела электрод–раствор возникает двойной электрический слой, одной обкладкой которого является заряд на металле, локализованный практически на его поверхности. Равный и противоположный по знаку заряд в растворе создается ионами: катионами при $\varphi^{\text{т}} < \varphi^{\text{ж}}$ и анионами при $\varphi^{\text{т}} > \varphi^{\text{ж}}$. Так как ионы в растворе совершают тепловое движение, то ионная обкладка двойного слоя частично размыта в так называемый *диффузный слой* (или *слой Гуи*). Оставшаяся меньшая часть ионного заряда, локализованная между диффузным слоем и поверхностью металла, называется *плотным слоем* (или *слоем Гельмгольца*).

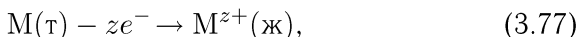
Результирующее падение напряжения $\varphi = \varphi^{\text{т}} - \varphi^{\text{ж}}$ на диффузном и плотном слоях называется *электрическим потенциалом электрода* по отношению к раствору (не путать с вводимым ниже *электродным потенциалом* E) и находится из равенства (3.75) как

$$\varphi \equiv \varphi^{\text{т}} - \varphi^{\text{ж}} = \frac{1}{zF}(\mu^{\text{ж}} - \mu^{\text{т}}). \quad (3.76)$$

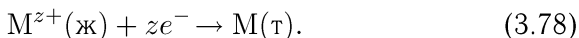
Из сравнения выражения (3.76) с ранее записанной формулой (1.152) видно, что электрический потенциал электрода φ по физическому смыслу совпадает с контактной разностью потенциалов $\varphi_{\text{конт}}$, обычно вводимой в электронной теории металлов и полупроводников.

Описанные процессы обмена ионами M^{z+} между кристаллической решеткой металла и жидким раствором электролита могут быть представлены как две химические реакции:

а) *реакция ионизации* нейтральных атомов металла $M(t)$, которые отдают электроны во внешнюю цепь с образованием ионов $M^{z+}(ж)$ в растворе:



б) *реакция разряда* ионов $M^{z+}(ж)$ на электроде, получающем электроны от внешней цепи, с образованием нейтральных атомов $M(t)$ металла:

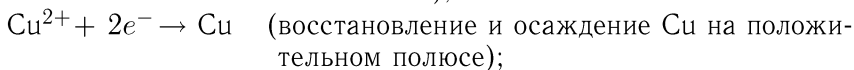
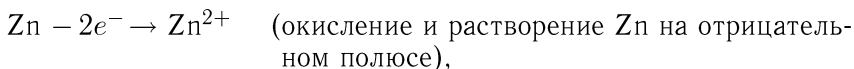


Как уже отмечалось, процесс, протекающий по реакции (3.77) и сопровождаемый потерей электронов, принято называть *окислением*, а обратный ему процесс, описываемый реакцией (3.78) и связанный с приобретением электронов, — *восстановлением*. На основании вышесказанного, процесс окисления (3.77) протекает всегда на отрицательном полюсе гальванического элемента и на аноде электролитической ячейки (*анодное окисление* при электролизе). Окисление обязательно сопровождается переходом ионов металла в раствор (*анодное растворение* при электролизе).

В противоположность этому, процесс восстановления (3.78) идет всегда на положительном полюсе гальванического элемента и на катоде электролитической ячейки (*катодное восстановление* при электролизе). Восстановление обязательно сопровождается переходом ионов из раствора на поверхность металла (*катодное осаждение* при электролизе).

Для рассмотренного в п. 3.7 элемента Даниэля–Якоби, где левый электрод цинковый, а правый — медный (рис. 3.2), обратимая химическая реакция (3.65), лежащая в основе работы этого электрохимического элемента, была записана в ионной форме (3.66), которая в свою очередь может быть представлена в виде двух электродных реакций:

а) *в гальваническом режиме* для прямой реакции (протекающей слева направо):



б) *в электролитическом режиме* для обратной реакции (протекающей справа налево):



Таким образом, на электродах электрохимического элемента всегда протекает обратимая *окислительно-восстановительная реакция*, записанная в обобщенном виде



где Ox — окисленная форма (от англ. *Oxided*), Red — восстановленная форма (от англ. *Reduced*).

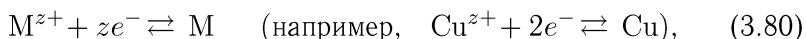
Эти атомные формы (одна или обе), будучи ионами, несут электрические заряды, для которых выполняется условие электронейтральности:

$$\text{заряд}\{\text{Ox}\} - \text{заряд}\{\text{Red}\} = ze,$$

где e — заряд электрона.

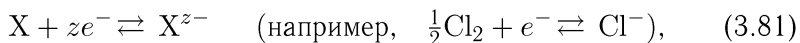
Форма записи уравнения (3.79) для обратимого *редокс-процесса* (от англ. сокращения *redox*) всегда такова, что прямая реакция (слева направо) отвечает процессу восстановления окисленной формы, а обратная реакция (справа налево) — процессу окисления восстановленной формы.

К реакциям типа (3.79) относятся реакции (3.77) и (3.78) для металла M, которые имеют общую обратимую форму,



называемую *обратимой относительно катиона*. На электроде, обратимом относительно катиона, в процессе восстановления (при протекании реакции слева направо) выделяется металл.

К реакциям типа (3.79) относятся также реакции, аналогичные (3.77) и (3.78), но с участием неметалла X, записанные ниже



называемой *обратимой относительно аниона*. На электроде, обратимом относительно аниона, в процессе окисления (при протекании реакции справа налево) выделяется неметалл (типа S, Se и Te) или химически активный газ (типа F_2 , Cl_2 , O_2 и H_2 — газовые электроды).

Электрический потенциал φ электрода по отношению к раствору, определенный равенством (3.76), невозможно измерить экспериментально, так как для этого обязательно требуется еще один измерительный электрод, контактирующий с раствором без скачка потенциалов, называемый *нулевым электродом*. Такого универсального нулевого электрода, пригодного для электролитов разного состава, в природе не существует. Поскольку практический интерес представляет лишь разность электрических

потенциалов, то условились отсчитывать потенциал любого электрода от потенциала так называемого *водородного электрода*, принятого в качестве электрода сравнения, чей стандартный электродный потенциал положен равным нулю. Иными словами, водородный электрод выполняет функцию своеобразного «электрохимического заземления».

Потенциал электрода, определенный по водородной шкале (относительно стандартного водородного электрода), принято называть *электродным потенциалом* и обозначать его буквой E . Для определенности условились в *стандартном* гальваническом элементе водородный электрод всегда брать *левым* с электрическим потенциалом $\varphi_H \equiv \varphi_{\text{л}}$. Тогда электродный потенциал другого электрода с электрическим потенциалом φ равен $E = \varphi - \varphi_H$. При этом соответствующая химическая реакция записана в виде (3.79), где окисленная форма стоит слева, а восстановленная форма — справа.

Электроды, обратимые относительно катиона, ведут себя таким образом, что их потенциал а) *положителен*, если реакция (3.79) на данном электроде протекает в направлении восстановления (слева направо при $\Delta G < 0$) с переходом катионов из раствора на электрод (осаждение вещества) и б) *отрицателен* при обратном (окислительном) направлении реакции (справа налево при $\Delta G > 0$), сопровождаемом переходом катионов с электрода в раствор (растворение вещества). Отсюда ясно, что в реальном гальваническом элементе металл с более низким электродным потенциалом *самопроизвольно* растворяется и вытесняет из раствора электролита ионы другого металла, имеющего больший электродный потенциал. Переход ионов металла в обратном направлении требует приложения внешней ЭДС, т. е. он возможен лишь в режиме электролиза.

Электроды, обратимые относительно аниона, ведут себя прямо противоположно: электрод приобретает а) *положительный* потенциал при переходе анионов с электрода в раствор (растворение вещества) и б) *отрицательный* потенциал — при их обратном переходе из раствора на электрод (осаждение вещества). В этом случае неметалл вытесняет из раствора другие неметаллы с меньшим электродным потенциалом.

Более строгое термодинамическое обоснование правила вытеснения металлов и неметаллов из раствора электролитов дано в конце параграфа.

В реальном электрохимическом элементе с электрическими потенциалами правого и левого электродов их электродные потенциалы (вводимые как $\varphi_{\text{п}}$ и $\varphi_{\text{л}}$, отсчитанные от электрического

потенциала водородного электрода φ_H) соответственно равны $E_{\text{п}} = \varphi_{\text{п}} - \varphi_H$ и $E_{\text{л}} = \varphi_{\text{л}} - \varphi_H$. Тогда из (3.74) получаем обратимую ЭДС элемента

$$\Delta E \equiv E_{\text{п}} - E_{\text{л}} = (\varphi_{\text{п}} - \varphi_H) - (\varphi_{\text{л}} - \varphi_H) = \varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{л}} \equiv \Delta \varphi.$$

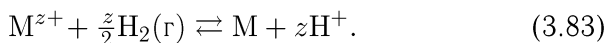
Следовательно, ЭДС элемента, вычисляемая как разность электродных потенциалов для правого и левого электродов, равняется разности электрических потенциалов этих электродов по отношению к раствору. В величину ΔE вносит вклад также контактная разность потенциалов $\varphi_{\text{конт}}$ между металлами с разными работами выхода электрона, даваемая формулой (1.152).

Водородный электрод обычно выполняется в виде платиновой пластины с губчатым поверхностным слоем, опущенной в раствор серной кислоты и омываемой потоком газообразного водорода. На поверхности платины, насыщенной растворенным в ней водородом, протекает реакция



аналогичная реакции (3.80), идущей на поверхности металлических электродов, обратимых относительно катиона. Платина Pt, как и другие благородные металлы типа Au, Pd, Ir, играет роль инертного материала, в котором растворенный водород имеет устойчивый электродный потенциал.

Для нахождения электродного потенциала металла M, на котором протекает реакция (3.80), обратимая относительно катиона, составляется стандартный гальванический элемент из водородного электрода (левого) и металлического электрода (правого). Для записи химической реакции, протекающей в этом элементе, в уравнении (3.80) слева и справа добавляется слагаемое $z\text{H}^+$. Тогда с использованием реакции (3.82) получаем



ЭДС такого элемента, вычисленная по формуле (3.72) для реакции (3.83), равняется

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{M}} a_{\text{H}^+}^z}{a_{\text{M}^{z+}} p_{\text{H}_2}^{z/2}}. \quad (3.84)$$

Согласно определению ЭДС в виде (3.74), имеем $\Delta E \equiv E_{\text{п}} - E_{\text{л}} = E_{\text{М}} - E_{\text{Н}}$ и $\Delta E^0 = E_{\text{М}}^0 - E_{\text{Н}}^0$. Тогда из выражения (3.84) можно выделить два электродных потенциала:

а) для металлического электрода М ($a_M = 1$ — чистый металл):

$$E_M = E_{M^{z+}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M}{a_{M^{z+}}} \equiv E_{M^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}, \quad (3.85)$$

б) для водородного электрода (по реакции (3.82)):

$$E_H = E_{H^+}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{H_2}^{1/2}}{a_{H^+}}. \quad (3.86)$$

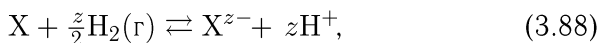
Действительно, разность (3.85) и (3.86) дает выражение (3.84).

Водородная шкала электродных потенциалов построена таким образом, что стандартному состоянию соответствуют $p_{H_2}^0 = 1$ атм и $a_{H^+}^0 = 1$ (или $c_{H^+}^0 = 1$ г-ион/л), при этом стандартный потенциал водородного электрода при всех температурах принят равным нулю ($E_{H^+}^0 = 0$). Тогда из (3.86) получаем потенциал водородного электрода при $p_{H_2} = 1$ атм:

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = -2,3 \frac{RT}{F} \text{ рН}, \quad (3.87)$$

где $\text{рН} = -\lg a_{H^+}$ — водородный показатель, записанный по аналогии с (3.57) через активность a_{H^+} водородных ионов (точнее, ионов гидроксония H_3O^+).

Аналогично для неметаллического электрода Х реакция (3.81), обратимая относительно аниона, вместе с водородной реакцией (3.82) дает суммарную реакцию



для которой формула (3.72) дает обратимую ЭДС

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{X^{z-}} a_{H^+}^z}{a_X p_{H_2}^{z/2}}. \quad (3.89)$$

Используя потенциал водородного электрода (3.87), из формулы (3.89) получаем электродный потенциал неметаллического электрода Х (для чистого вещества $a_X = 1$):

$$E_X = E_{X^{z-}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{X^{z-}}}{a_X} \equiv E_{X^{z-}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{X^{z-}}. \quad (3.90)$$

Формулы типа (3.85), (3.86) и (3.90) часто называют *уравнениями Нернста* для электродного потенциала. Сопоставление каждой из этих формул с соответствующей химической реакцией (3.80), (3.82) и (3.81) позволяет легко установить правило их написания: логарифмическое слагаемое, добавляемое с множи-

телом ($-RT/zF$) к стандартному потенциалу, содержит вклады восстановленной формы (X^{z-}) в числителе и окисленной формы (M^{z+}) в знаменателе, а вклад электронов исключен.

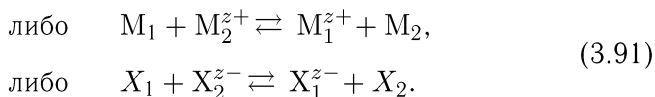
В реальных условиях расчет электродного потенциала по уравнению Нернста возможен, если для обратимых ионов в растворе известны как их активности $a_{M^{z+}}$ и $a_{X^{z-}}$ (или концентрации $c_{M^{z+}}$ и $c_{X^{z-}}$ при сильном разбавлении), так и стандартные электродные потенциалы $E_{M^{z+}}^0$ и $E_{X^{z-}}^0$. Электродные потенциалы обычно измеряют в стандартных условиях при $T = 298$ К и $a_{M^{z+}}^0 = a_{X^{z-}}^0 = 1$ (или $c_{M^{z+}}^0 = c_{X^{z-}}^0 = 1$ г-ион/л). Для различных веществ в справочной литературе приведены стандартные электродные потенциалы в виде так называемого *ряда напряжений*, построенного в порядке возрастания значений E^0 , начиная с лития (сильного восстановителя с $E_{Li^+}^0 = -3,045$ В) и кончая фтором (сильным окислителем с $E_{F^-}^0 = +2,65$ В).

В отличие от стандартного изобарного потенциала реакции ΔG^0 , электродный потенциал вещества E^0 не меняется при пропорциональном изменении стехиометрических коэффициентов в реакциях типа (3.79). Дело в том, что величина E^0 приведена к одному электрону, о чем свидетельствует наличие зарядового числа z в знаменателе формул (3.85) и (3.90). Например, для хлора имеем $E_{Cl^-}^0 = +1,36$ В независимо от записи реакции в форме $\frac{1}{2}Cl_2 + e^- \rightleftharpoons Cl^-$ или в форме $Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$. Однако величина E^0 для одного и того же вещества зависит от заряда его иона в растворе. Так, для однозарядных и двухзарядных ионов меди имеем $E_{Cu^+}^0 = +0,521$ В и $E_{Cu^{2+}}^0 = +0,337$ В.

Знание электродных потенциалов позволяет рассчитать ЭДС гальванического элемента по формуле (3.74). Так, в случае элемента Даниэля–Якоби (рис. 3.2) для цинкового (левого) и медного (правого) электродов из таблиц находим $E_{Zn^{2+}}^0 = -0,763$ В и $E_{Cu^{2+}}^0 = +0,337$ В. Отсюда получаем стандартную ЭДС как $\Delta E^0 = E_{Cu^{2+}}^0 - E_{Zn^{2+}}^0 = +1,1$ В. Это значение оказалось в точности равным величине, полученной в предыдущем параграфе для реакции (3.65) путем расчета стандартного изобарного потенциала ΔG_{298}^0 .

Электродные потенциалы могут применяться для анализа не только электрохимических реакций, но и обычных реакций окислительно-восстановительного типа, протекающих по химическому пути без участия металлических электродов, поскольку $\Delta E = -\Delta G/zF$ (см. формулы (3.70) и (3.72)).

Рассмотрим применение такого подхода к анализу взаимодействия между солями M_1X_1 и M_2X_2 в водном растворе. Если рассматриваемые соли имеют общий анион $X_1^{z_1-} = X_2^{z_2-} \equiv X^{z-}$ или катион $M_1^{z_1+} = M_2^{z_2+} \equiv M^{z+}$, то этот ион может быть исключен из уравнения реакции при записи ее в ионной форме (см. формулы (3.65) и (3.66)):



Уравнение (3.72) для обратимой ЭДС принимает соответствующий вид (для чистых веществ $a_{M_1} = a_{M_2} = a_{X_1} = a_{X_2} = 1$),

$$\begin{aligned} \text{либо} \quad \Delta E &= \Delta E_M^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M_1^{z+}}}{a_{M_2^{z+}}} \equiv E_{M_2} - E_{M_1}, \\ \text{либо} \quad \Delta E &= \Delta E_X^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{X_1^{z-}}}{a_{X_2^{z-}}} \equiv E_{X_1} - E_{X_2}, \end{aligned} \quad (3.92)$$

где использованы следующие обозначения для обратимой ЭДС в стандартных условиях:

$$\Delta E_M^0 = E_{M_2^{z+}}^0 - E_{M_1^{z+}}^0 \quad \text{и} \quad \Delta E_X^0 = E_{X_1^{z-}}^0 - E_{X_2^{z-}}^0.$$

При записи тождественных равенств в (3.92) были использованы выражения (3.85) и (3.90) для электродных потенциалов металлов $E_{M_{1,2}}$ и неметаллов $E_{X_{1,2}}$, соответственно.

Пусть для определенности $\Delta G < 0$, т. е. каждая из реакций (3.91) протекает слева направо с превращением вещества с индексом 1 в ионы раствора и с выделением из раствора вещества с индексом 2. При этом $\Delta E > 0$ и выражения (3.92) дают следующие соотношения между электродными потенциалами: $E_{M_1} < E_{M_2}$ и $E_{X_1} > E_{X_2}$.

Следовательно, металл M_1 с меньшим электродным потенциалом растворяется в виде катиона и вытесняет из раствора катионы другого металла M_2 с большим потенциалом, восстанавливая их до чистого металла. Для неметаллов правило вытеснения прямо противоположное: любой неметалл X_1 вытесняет из раствора другие неметаллы X_2 , имеющие меньший электродный потенциал.

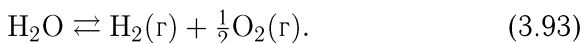
Все вышесказанное касается в общем случае электродных потенциалов, учитывающих логарифмический вклад активности (или концентрации при сильном разбавлении) обратимого иона в реальном растворе в соответствии с уравнениями Нернста (3.85)

и (3.90). Однако на практике для этих целей обычно используют стандартные значения электродных потенциалов, представленные, как уже говорилось, в виде *ряда напряжений*. **Вверху** ряда расположены активные металлы (литий с $E_{\text{Li}^+}^0 = -3,045$ В, калий с $E_{\text{K}^+}^0 = -2,925$ В, натрий с $E_{\text{Na}^+}^0 = -2,714$ В), а также пассивные неметаллы (теллур с $E_{\text{Te}^{2-}}^0 = -1,14$ В, селен с $E_{\text{Se}^{2-}}^0 = -0,77$ В, сера с $E_{\text{S}^{2-}}^0 = -0,51$ В) с наименьшими значениями E^0 . **Внизу** ряда расположены пассивные (благородные) металлы (серебро с $E_{\text{Ag}^+}^0 = +0,8$ В, платина с $E_{\text{Pt}^{2+}}^0 = +1,2$ В, золото с $E_{\text{Au}^{2+}}^0 = +1,5$ В и $E_{\text{Au}^+}^0 = +1,69$ В) и активные неметаллы (бром с $E_{\text{Br}^-}^0 = +1,065$ В, хлор с $E_{\text{Cl}^-}^0 = +1,36$ В, фтор с $E_{\text{F}^-}^0 = +2,65$ В) с наибольшими значениями E^0 (см. на рис. 3.3 левую и правую вертикальные оси с направлением, обратным ряду напряжений).

Следовательно, при контактировании через водную среду двух металлов первым начинает растворяться более активный металл (с меньшим значением $E_{\text{M}^{z+}}^0$) и только после его полного исчезновения может начаться растворение благородного металла (с большим значением $E_{\text{M}^{z+}}^0$). По этой причине цинк с $E_{\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,763$ В защищает от коррозии железо с $E_{\text{Fe}^{2+}}^0 = -0,44$ В и $E_{\text{Fe}^{3+}}^0 = -0,036$ В (оцинкованное железо), а золото, имеющее наибольший стандартный электродный потенциал, устойчиво в большинстве химически активных сред.

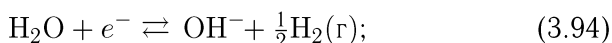
3.9. Управление ионными процессами в водных растворах электролитов

До сих пор вода рассматривалась как химически пассивный растворитель. Однако она может принимать активное участие в химических и электрохимических реакциях с выделением газообразного водорода или кислорода. В основе водных реакций лежит процесс электролитического разложения воды, описываемый реакцией

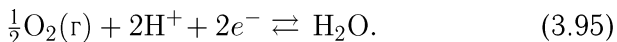


При протекании реакции (3.93) по электрохимическому пути она распадается на два электродных процесса:

а) разложение воды путем *восстановления* с выделением водорода (при протекании слева направо),



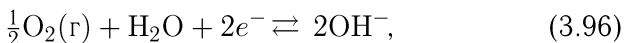
б) разложение воды путем *окисления* с выделением кислорода (при протекании справа налево),



Легко убедиться в том, что суммирование электродных реакций (3.94) и (3.95) дает общую реакцию разложения воды (3.93).

Реакция (3.94) является другой формой записи реакции восстановления водорода (3.82), видоизмененной за счет прибавления к обеим частям гидроксильного иона OH^- . Поэтому к реакции восстановления воды (3.94) применимы формулы (3.86) и (3.87) для электродного потенциала *водородного электрода*.

Реакция (3.95) также прибавлением 2OH^- к обеим частям может быть представлена в новой форме



отвечающей так называемому *кислородному электроду*, для которого стандартный электродный потенциал $E_{\text{OH}^-}^0 = +0,401 \text{ В}$. В условиях, отличных от стандартных, электродный потенциал кислородного электрода записывается по аналогии с водородным электродом (см. формулы (3.82) и (3.86)) в виде уравнения Нернста для реакции (3.96):

$$E_{\text{O}} = E_{\text{OH}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}}{p_{\text{O}_2}^{1/4}}. \quad (3.97)$$

Здесь активность воды $a_{\text{H}_2\text{O}}$ включена, как постоянная, в стандартный потенциал $E_{\text{OH}^-}^0$. Отсюда при $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$ получаем потенциал кислородного электрода в форме

$$E_{\text{O}} = E_{\text{OH}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} \equiv E_{\text{OH}^-}^0 - 2,3 \frac{RT}{F} [\lg K_w(T) + \text{pH}], \quad (3.98)$$

где использовано ионное произведение воды $K_w(T)$, для которого из закона действия масс (3.53) получаем

$$\lg K_w(T) = \lg a_{\text{H}^+} + \lg a_{\text{OH}^-} \equiv -\text{pH} + \lg a_{\text{OH}^-} \quad (3.99)$$

и $\lg K_w(298) = -14$. Как видно из формулы (3.99), стандартному состоянию кислородного электрода ($a_{\text{OH}^-}^0 = 1$) соответствует предельно щелочная среда ($\text{pH} = 14$), что отличает его от водородного электрода, для которого стандартной является предельно кислая среда ($\text{pH} = 0$ при $a_{\text{H}^+}^0 = 1$).

Таким образом, электродные процессы восстановления и окисления воды по формулам (3.94) и (3.95) управляются соответственно реакцией (3.82), протекающей на водородном

электроде с потенциалом E_H в форме (3.87), и реакцией (3.96), протекающей на кислородном электроде с потенциалом E_O в форме (3.98).

Уравнения (3.87) и (3.98) при $T = 298 \text{ K}$, когда $2,3RT/F = 0,059 \text{ В}$, принимают форму

$$E_H = -0,059 \text{ рН} \quad \text{и} \quad E_O = 0,401 + 0,059 (14 - \text{рН}), \quad (3.100)$$

выражающую в явном виде зависимость электродных потенциалов от водородного показателя рН раствора.

Зависимости (3.100) изображены на рис. 3.3 сплошными прямыми линиями, где возрастание потенциала E снизу вверх противоположно расположению электродных потенциалов сверху вниз, принятому в ряду напряжений. Слева и справа от графика приведены значения электродных потенциалов для металлов $E_{M^{z+}}^0$ и неметаллов $E_{X_z^-}^0$ с указанием зарядового состояния их ионов.

Следует иметь в виду, что выражения (3.100) получены из уравнений (3.87) и (3.98), справедливых лишь при $p_{H_2} = p_{O_2} = 1 \text{ атм}$. Более общие уравнения (3.86) и (3.97), учитывающие реальные давления водорода и кислорода в системе, дают

$$E_H = -0,059 \left(\text{рН} + \lg p_{H_2}^{1/2} \right)$$

и

$$E_O = 0,401 + 0,059 \left(14 - \text{рН} + \lg p_{O_2}^{1/4} \right).$$

Как известно, в атмосферном воздухе парциальные давления водорода и кислорода равны $p_{H_2} \simeq 5 \cdot 10^{-7} \text{ атм}$ и $p_{O_2} \simeq 0,21 \text{ атм}$. Это приводит к тому, что на рис. 3.3 линия E_H для водородного потенциала параллельно смещается вверх на 0,186 В, а линия E_O для кислородного потенциала — вниз на 0,01 В, что отображено штриховыми линиями. Этим различием обычно пренебрегают и на практике пользуются формулами (3.100) и соответствующими им сплошными прямыми на рис. 3.3. В этом случае при всех значениях рН реакция (3.94) преимущественно сдвинута влево ($\Delta E \equiv E_H < 0$ и $\Delta G > 0$), а реакция (3.95) — вправо ($\Delta E \equiv E_O > 0$ и $\Delta G < 0$), т. е. обе реакции протекают в направлении образования молекул H_2O . Именно этот факт объясняет малое ионное произведение воды ($K_w = a_{H^+} a_{OH^-} = 10^{-14}$ при 298 К). Однако присутствие в водном растворе соответствующих ионов может обращать протекание этих реакций, т. е. приводить к разложению воды либо с выделением H_2 по реакции (3.94), либо с выделением O_2 по реакции (3.95).

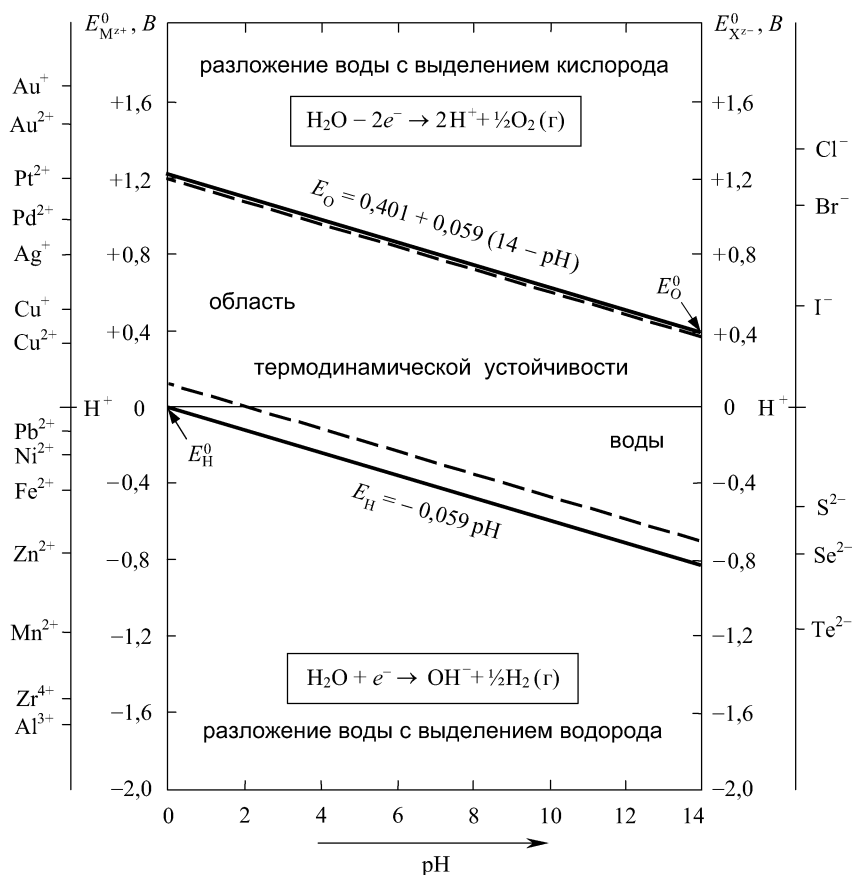
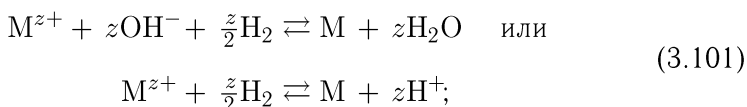


Рис. 3.3. Зависимость электродных потенциалов E_{O} и E_{H} для кислородного и водородного электродов от pH раствора с указанием областей электрохимического поведения воды. Вертикальные оси слева и справа содержат электродные потенциалы некоторых металлов ($E_{\text{M}^{z+}}$) и неметаллов ($E_{\text{X}^{z-}}^0$) с указанием зарядового состояния их ионов

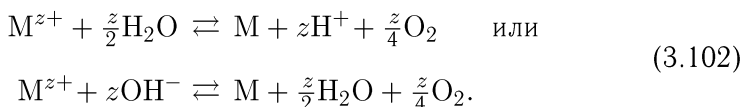
Для выяснения закономерностей взаимодействия металлов и неметаллов с водой будем действовать по обычному правилу, используя электродные пары, составленные из электрода сравнения и металла М или неметалла Х. В качестве электрода сравнения (левого) будем брать либо водородный электрод, либо кислородный электрод с электродными потенциалами, даваемыми формулами (3.100), которые соответствуют реакциям разложения воды (3.94) и (3.95).

Для **металлов** M результирующие реакции взаимодействия с водой получаются из уравнения (3.80): а) вычитанием уравнений (3.94) и (3.82), умноженных соответственно на z и $z/2$, — для водородного электрода; б) вычитанием уравнений (3.95) и (3.96), умноженных на $z/2$, — для кислородного электрода. В результате этого получаем:

а) для водородного электрода (комбинация реакции (3.80) с реакциями (3.94) или (3.82))



б) для кислородного электрода (комбинация реакции (3.80) с реакциями (3.95) или (3.96))



Для реакций (3.101) и (3.102) обратимая ЭДС, вычисленная по уравнению Нернста (3.72), равняется:

а) для водородного электрода

$$\Delta E = \Delta E_{M-H}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{H^+}^z}{a_{M^{z+}} p_{H_2}^{z/2}} \equiv E_M - E_H, \quad (3.103)$$

$$\text{где} \quad \Delta E_{M-H}^0 = E_{M^{z+}}^0 - E_{H^+}^0;$$

б) для кислородного электрода

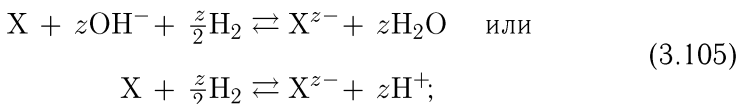
$$\Delta E = \Delta E_{M-O}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{O_2}^{z/4}}{a_{M^{z+}} a_{OH^-}^z} \equiv E_M - E_O, \quad (3.104)$$

$$\text{где} \quad \Delta E_{M-O}^0 = E_{M^{z+}}^0 - E_{OH^-}^0;$$

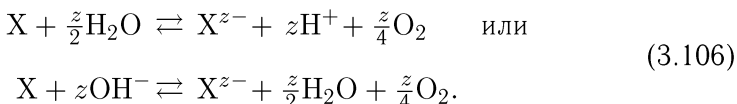
при этом для электродных потенциалов металлического (E_M), водородного (E_H) и кислородного (E_O) электродов использованы соответственно формулы Нернста (3.85), (3.86) и (3.97)

Для **неметаллов** X результирующие реакции взаимодействия с водой получаются из уравнения (3.81): а) вычитанием уравнений (3.94) и (3.82), умноженных соответственно на z и $z/2$, — для водородного электрода; б) вычитанием уравнений (3.95) и (3.96), умноженных на $z/2$, — для кислородного электрода. В результате этого получаем:

а) для водородного электрода (комбинация реакции (3.81) с реакциями (3.94) или (3.82))



б) для кислородного электрода (комбинация реакции (3.81) с реакциями (3.95) или (3.96))



Для реакций (3.105) и (3.106) обратимая ЭДС, вычисленная по уравнению Нернста (3.72), равняется

а) для водородного электрода

$$\Delta E = \Delta E_{X-H}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{X^{z-}} a_{\text{H}^+}^z}{p_{\text{H}_2}^{z/2}} \equiv E_X - E_H, \quad (3.107)$$

$$\text{где} \quad \Delta E_{X-H}^0 = E_{X^{z-}}^0 - E_{\text{H}^+}^0;$$

б) для кислородного электрода

$$\Delta E = \Delta E_{X-O}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{X^{z-}} p_{\text{O}_2}^{z/4}}{a_{\text{OH}^-}^z} \equiv E_X - E_O, \quad (3.108)$$

$$\text{где} \quad \Delta E_{X-O}^0 = E_{X^{z-}}^0 - E_{\text{OH}^-}^0;$$

при этом для электродных потенциалов неметаллического (E_X), водородного (E_H) и кислородного (E_O) электродов использованы соответственно формулы Нернста (3.90), (3.86) и (3.97).

В гальваническом режиме работы электрохимического элемента (а также в применении к обычным реакциям, протекающим по *химическому пути*) анализ полученных результатов будем проводить на основе стандартных электродных потенциалов металлов и неметаллов, некоторые из которых указаны на рис. 3.3. Такой анализ позволяет сделать нижеследующие выводы в отношении самопроизвольности протекания рассмотренных выше реакций.

1. Металлы и неметаллы с E_M и $E_X < E_H$ (чьи электродные потенциалы лежат *ниже линии* E_H на рис. 3.3), согласно уравнениям (3.103) и (3.107), дают $\Delta E < 0$ и $\Delta G > 0$ для «водородных» реакций (3.101) и (3.105), что соответствует их протеканию

справа налево. Следовательно, обе реакции обеспечивают *разложение воды с выделением водорода*, при этом активные металлы (Li, K, Na и др.) термодинамически неустойчивы и растворяются в воде с образованием катионов M^{z+} , а неметаллы (Te, Se и S при $pH < 8$) устойчивы в силу превращения анионов X^{z-} в атомы.

2. Металлы и неметаллы с E_M и $E_X > E_H$ (чьи электродные потенциалы лежат *выше линии* E_H на рис. 3.3), согласно уравнениям (3.103) и (3.107), дают $\Delta E > 0$ и $\Delta G < 0$ для «водородных» реакций (3.101) и (3.105), что соответствует их протеканию *слева направо*. Следовательно, такие вещества *не разлагают воду*, а, наоборот, взаимодействуя с OH^- , превращают в воду газообразный водород, при этом металлы термодинамически устойчивы, а неметаллы растворяются в воде с образованием анионов X^{z-} .

3. Металлы и неметаллы с E_M и $E_X < E_O$ (чьи электродные потенциалы лежат *ниже линии* E_O на рис. 3.3), согласно уравнениям (3.104) и (3.108), дают $\Delta E < 0$ и $\Delta G > 0$ для «кислородных» реакций (3.102) и (3.106), что соответствует их протеканию *справа налево*. Следовательно, такие вещества *не разлагают воду*, а, наоборот, взаимодействуя с H^+ , превращают в воду газообразный кислород, при этом неметаллы термодинамически устойчивы, а металлы растворяются в воде с образованием катионов M^{z+} .

4. Металлы и неметаллы с E_M и $E_X > E_O$ (чьи электродные потенциалы лежат *выше линии* E_O на рис. 3.3), согласно уравнениям (3.104) и (3.108), дают $\Delta E > 0$ и $\Delta G < 0$ для «кислородных» реакций (3.102) и (3.106), что соответствует их протеканию *слева направо*. Следовательно, обе реакции обеспечивают *разложение воды с выделением кислорода*, при этом активные неметаллы (F_2 , Cl_2 и Br_2 при $pH > 3$) термодинамически неустойчивы и растворяются в воде с образованием анионов X^{z-} , а металлы (Au, Pt и Pd при $pH > 4$) устойчивы в силу превращения катионов M^{z+} в атомы.

Таким образом, *вода термодинамически устойчива* при контакте с веществами (металлами и неметаллами), электродный потенциал которых лежит между двумя линиями E_H и E_O , соответствующими водородному и кислородному электродам. Выше верхней линии вода разлагается с выделением кислорода, а ниже нижней линии — с выделением водорода.

В водных растворах, контактирующих с *кислородом* в газовой фазе, *термодинамически устойчивы металлы*, электродный потенциал E_M которых положительнее потенциала E_O кислородного электрода (лежит выше верхней линии на рис. 3.3),

а также *неметаллы*, электродный потенциал E_X которых отрицательнее E_O (лежит ниже верхней линии на рис. 3.3). К первым относятся благородные металлы (Ag, Pd, Pt и Au) по отношению к нейтральным и щелочным средам ($7 < \text{pH} < 14$). Повышение кислотности среды ($0 < \text{pH} < 7$) приводит к растворению даже благородных металлов, за исключением золота.

В водных растворах, контактирующих с *водородом* в газовой фазе, *термодинамически устойчивы металлы*, электродный потенциал E_M которых положительнее потенциала E_H водородного электрода (лежит выше нижней линии на рис. 3.3), а также *неметаллы*, электродный потенциал E_X которых отрицательнее E_H (лежит ниже нижней линии на рис. 3.3). К последним относятся Te, Se и S, находящиеся в нейтральных и кислых растворах (при $\text{pH} \leq 8$).

В электролитическом режиме работы электрохимического элемента рассмотренные процессы управляют конкуренцией за участие в электродных процессах между металлами (неметаллами) и молекулами воды.

Как уже отмечалось, при электролизе *анодный процесс* всегда *окислительный* и при участии в нем металла анода сопровождается его растворением. Физически это объясняется тем, что сообщение положительного заряда аноду делает его способным принимать электроны (т.е. быть окислителем) и одновременно оттягивает вовнутрь собственные электроны металла, оголяя его ионную решетку на границе с раствором электролита. Последнее способствует взаимодействию ионов решетки с полярными молекулами воды и переходу катионов металла в раствор (*анодное растворение*).

Напротив, *катодный процесс* всегда *восстановительный* и сопровождается осаждением металла. Действительно, сообщение отрицательного заряда катоду делает его способным отдавать электроны (т.е. быть восстановителем). При этом избыточный электронный заряд на поверхности металла экранирует его ионную решетку от взаимодействия с молекулами воды, тем самым подавляя растворение металла и способствуя выделению катионов из раствора (*катодное осаждение*).

При электролизе водных растворов катодное осаждение (управляемое восстановительной реакцией (3.78): $M^{z+} + ze^- \rightarrow M$) и анодное растворение (управляемое окислительной реакцией (3.77): $M - ze^- \rightarrow M^{z+}$) испытывают конкуренцию со стороны процесса электролитического разложения воды, протекающего:

а) на катоде по реакции восстановления воды (3.94) с выделением водорода за счет разряда водородных ионов ($\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H} \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$), что характеризуется линией E_{H} на рис. 3.3;

б) на аноде по реакции окисления воды (3.95) с выделением кислорода за счет разряда гидроксильных ионов ($\text{OH}^- - e^- \rightarrow \text{OH} \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{4}\text{O}_2$), что характеризуется линией E_{O} на рис. 3.3.

На катоде в конкурентной борьбе за восстановление участвуют катионы M^{z+} и H^+ . Как известно (см. п. 3.8), металлы с отрицательным электродным потенциалом ($E_{\text{M}^{z+}}^0 < 0$), измеренным по водородной шкале, склонны к окислению с переходом катионов из ионной решетки металла в раствор электролита, что не может быть обеспечено на катоде. Поэтому при электролизе водных растворов солей таких металлов, как щелочные и щелочноземельные металлы, Mg, Al, Zr и др. (электродный потенциал которых лежит ниже линии E_{H} на рис. 3.3), на катоде выделяется водород без осаждения этих металлов. Следовательно, для катодного осаждения указанных легких металлов надо использовать обезвоженные расплавы их солей.

Металлы, имеющие положительный электродный потенциал ($E_{\text{M}^{z+}}^0 > 0$) проявляют тенденцию к восстановлению с переходом катионов из раствора на электрод. В первую очередь на катоде разряжаются катионы благородных металлов с большими значениями $E_{\text{M}^{z+}}^0$, поскольку для них реакция (3.80) имеет $\Delta G^0 < 0$ с наибольшим значением $|\Delta G^0|$. По этой причине для таких металлов, как Au, Pt, Pd и Ag, энергетически более выгодным является осаждение из водных растворов их солей без выделения водорода.

По мере уменьшения $E_{\text{M}^{z+}}^0$ (при движении сверху вниз от благородных металлов к химически активным на рис. 3.3) с приближением к линии E_{H} , соответствующей катодному разложению воды с выделением водорода, возрастает конкуренция со стороны этого процесса. Для металлов (от меди до марганца) с электродным потенциалом (положительным или отрицательным), лежащим недалеко от линии E_{H} , при электролизе водных растворов их солей одновременно происходит восстановление катионов металла и водорода. Чем больше значение $E_{\text{M}^{z+}}^0$ и выше концентрация электролита, тем вероятнее первый процесс и больше выход осаждаемого металла. Выделение водорода при этом приводит к тому, что раствор электролита у катода приобретает более щелочной характер.

На аноде в конкурентной борьбе за окисление принимают участие атомы металла М, гидроксильные ионы OH^- и анионы солей или кислот. Растворение материала анода при электролизе возможно лишь при использовании достаточно активных металлов в качестве анода, таких как Zn, Fe, Ni и Cu, для которых величина $E_{\text{M}^{z+}}^0$ находится в середине ряда напряжений. Щелочные и щелочноземельные металлы всегда термодинамически неустойчивы, т.е. растворяются в растворах с любыми рН, и по этой причине неприменимы для использования в качестве анода.

Аноды из благородных металлов типа Au, Pt и Pd являются инертными, т.е. практически не растворяются при любых токах электролиза. На инертном аноде окисляются анионы электролита, как правило, с выделением соответствующего газа. В первую очередь разряжаются анионы X^{z-} с наименьшими значениями $E_{\text{X}^{z-}}^0$ (Te^{2-} , Se^{2-} , S^{2-}), имеющие наибольшую склонность к окислению с выделением вещества X, ибо для них реакция (3.81) имеет $\Delta G^0 > 0$ с наибольшим значением ΔG^0 .

По мере увеличения $E_{\text{X}^{z-}}^0$ (при движении снизу вверх к химически активным неметаллам на рис. 3.3) с приближением к линии E_0 , соответствующей анодному разложению воды с выделением кислорода, возрастает конкуренция со стороны этого процесса. Поэтому на аноде может оказаться термодинамически вероятнее процесс разряда ионов гидроксила OH^- , которому отвечает линия E_0 для кислородного электрода. Так, при электролизе щелочей (NaOH , KOH), кислородосодержащих кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4) и соответствующих солей щелочных и щелочноземельных металлов единственным возможным процессом является разложение воды с выделением водорода на катоде и кислорода на аноде. Это объясняется тем, что кислородосодержащие ионы (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} и др.) имеют достаточно высокие значения $E_{\text{X}^{z-}}^0 > 0$ (лежащие выше линии E_0 на рис. 3.3), так что их разряд на аноде энергетически невыгоден по сравнению с разрядом гидроксильных ионов OH^- .

Иная картина наблюдается при электролизе соляной кислоты HCl и водных растворов ее солей (NaCl , NiCl_2 , CuCl_2 и др.): на катоде выделяется водород (для HCl и NaCl) или соответствующий металл (для NiCl_2 и CuCl_2), а на аноде — обычно газообразный хлор Cl_2 (при инертном аноде из Pt). Последнее противоречит данным рис. 3.3, так как стандартный электродный потенциал разряда иона хлора ($E_{\text{Cl}^-}^0 = +1,36$ В) превышает потенциал разряда иона OH^- , лежащий в интервале от +1,23 В

при $pH = 0$ до $+0,401$ В при $pH = 14$ (см. линию E_O для кислородного электрода). Следовательно, по термодинамическим соображениям выделение хлора на аноде должно быть подавлено разложением воды с выделением кислорода. Однако на практике это не наблюдается.

Дело в том, что в дополнение к термодинамическим (равновесным) факторам существенное значение реально приобретают кинетические (неравновесные) факторы. Как отмечалось в п. 3.7, кинетические эффекты проявляются в форме возникновения поляризации электродов при протекании тока конечной величины. Такой ток вызывает отклонение концентрации ионов в растворе вблизи поверхности электродов и их электродных потенциалов от соответствующих равновесных значений. При этом катодная поляризация всегда отрицательная (потенциал электрода с током ниже равновесного), а анодная поляризация — положительная (потенциал электрода с током выше равновесного). Следовательно, в реальных условиях потенциал разряда ионов на электроде отличается от равновесного электродного потенциала на некоторую величину, называемую *электродным перенапряжением*, которая зависит от вида иона, материала электрода, состава раствора и силы тока.

Перенапряжения, влияющие на процессы выделения водорода и кислорода, называют соответственно *перенапряжением водорода* и *кислорода*. Перенапряжение водорода (вызванное отрицательной поляризацией катода) и перенапряжение кислорода (вызванное положительной поляризацией анода) приводят к тому, что в неравновесных условиях потенциалы разряда ионов гидроксония H_3O^+ и гидроксила OH^- проходят соответственно ниже равновесной линии E_H для водородного электрода и выше равновесной линии E_O для кислородного электрода, проведенных на рис. 3.3. Перенапряжения водорода и кислорода в зависимости от материала электрода, состава раствора, температуры и силы тока могут достигать десятых долей вольта (вплоть до 1 В).

Возвращаясь к электролизу с участием хлора, следует учесть перенапряжение кислорода на аноде, повышающее потенциал выделения кислорода с $E_O = +0,814$ В при $pH = 7$ до 1,5 В, что превышает потенциал разряда ионов хлора ($E_{Cl^-}^0 = +1,36$ В) и способствует преимущественному выделению хлора перед кислородом. Однако в разбавленных растворах снижение концентрации (активности) ионов хлора увеличивает, согласно (3.90), величину $E_{Cl} = E_{Cl^-}^0 - (RT/F) \ln a_{Cl^-} = +1,36 - 0,059 \lg a_{Cl^-}$ (где численные значения соответствуют $T = 298$ К). Эта величина

может превысить 1,5 В, так что выделение хлора сменится выделением кислорода.

Перенапряжение водорода имеет принципиальное значение для катодного осаждения таких металлов, как Pb, Sn, Ni, Fe, Zn, Cr и др., которые стоят выше водорода в ряду напряжений. Их осаждение может быть объяснено только различием в величине перенапряжения для металлов и водорода. Для этих металлов значения $E_{M^{z+}}^0$ лежат при определенных рН ниже равновесной линии E_H на рис. 3.3. Следовательно, по термодинамическому критерию разряд ионов H^+ с выделением водорода должен преобладать над разрядом ионов M^{z+} и подавлять осаждение металла на катоде. Однако в реальных условиях электролиза перенапряжение металла величиною в сотые доли вольта значительно меньше перенапряжения водорода, что опускает вниз линию E_H на рис. 3.3 в неравновесных условиях. Тогда между потенциалами разряда H^+ и M^{z+} возникает обратное соотношение, делающее преимущественным осаждение металла по сравнению с выделением водорода.

В конкурентной борьбе за участие в электродных процессах при электролизе преимущество остается за теми реакциями, которые при данном токе обеспечивают минимальное значение $\Delta E + E_{\text{пол}}$, где ΔE — ЭДС гальванической пары, возникающей при выделении на электродах продуктов электролиза, $E_{\text{пол}}$ — суммарная поляризация катода и анода (см. п. 3.7). В случае, когда материал анода совпадает с осадком на катоде (например, медный анод в растворе CuSO_4 или CuCl_2), гальванической пары не образуется, т. е. $\Delta E = 0$. В результате этого преимущественно протекает процесс растворения анода с выделением его материала на катоде (так называемый электролиз с растворимым анодом, применяемый на практике для рафинирования металлов).

Помимо рассмотренных первичных реакций при электролизе возможно протекание вторичных (совмещенных) химических реакций с участием продуктов электролиза. Совмещенные реакции существенно усложняют физическую картину электродных процессов. При электролизе водных растворов электролитов химически активные газы (водород и кислород), выделяющиеся в результате разложения воды, могут приводить к образованию гидридов на катоде (где выделяется H_2) и оксидов на аноде (где выделяется O_2). Так как обычно гидриды легколетучие, то вторичная реакция их образования может быть использована для катодного травления полупроводников, например, для травления Ge или Si в кислых растворах с катодным выделением газообразных продуктов — моногермана GeH_4 или моносилана SiH_4 .

Наоборот, окислы, возникающие как вторичный продукт в анодном процессе, обычно являются достаточно химически стойкими и надежно защищают (пассивируют) поверхность металла, делая его малочувствительным к внешним воздействиям; например, алюминий защищен от коррозии тонким слоем окисла Al_2O_3 .

Контрольные вопросы

1. Поясните физическое содержание закона действия масс для обратимых химических реакций.
2. Может ли изменяться константа химического равновесия, входящая в закон действия масс, при изменении состава системы?
3. Запишите двояко условие химического равновесия для реакций, приведенных в п. 3.5 и 5.14: в общей форме (через химические потенциалы) и в форме закона действия масс. Почему в последнем случае исчезает вклад чистых конденсированных фаз?
4. Дайте общее определение изобарного потенциала химической реакции для реальных и стандартных условий.
5. Какая существует связь между стандартным изобарным потенциалом ΔG^0 реакции и константой химического равновесия K_p ?
6. Какова методика расчета температурной зависимости константы химического равновесия $K_p(T)$ на основе таблиц стандартных термодинамических величин?
7. Поясните физическое содержание уравнения изотермы Вант-Гоффа.
8. Каким образом обеспечивается термодинамическое подавление нежелательных конкурирующих реакций?
9. Каков физический смысл уравнений изобары и изохоры Вант-Гоффа?
10. Какие термодинамические функции определяют температурную зависимость констант химического равновесия $K_p(T)$ и $K_c(T)$?
11. Чем отличаются эндотермические и экзотермические химические реакции?

12. Каким образом изменение температуры и давления смещает химическое равновесие?
13. Как влияет изменение состава системы на протекание химической реакции?
14. Может ли введение инертного газа повлиять на газофазную химическую реакцию?
15. Сформулируйте в общей форме принцип Ле Шателье и приведите конкретные примеры его проявления.
16. Что такое газотранспортные химические реакции и какова область их практического применения?
17. Чем определяется направление химического транспорта твердого вещества из одной температурной зоны в другую?
18. Что такое ионное произведение воды и водородный показатель pH водного раствора электролитов?
19. Как управлять смещением ионного равновесия в водных растворах электролитов?
20. В чем состоит принципиальное различие между химическими и электрохимическими реакциями?
21. В каком направлении протекает окислительно-восстановительная реакция в электрохимическом элементе при работе в гальваническом и электролитическом режимах?
22. Обоснуйте соотношение между обратимой электродвижущей силой электрохимического элемента и изобарным потенциалом химической реакции, лежащей в основе работы этого элемента.
23. Как связано уравнение Нернста для обратимой ЭДС электрохимического элемента с уравнением изотермы Вант-Гоффа для изобарного потенциала химической реакции?
24. Поясните с общих позиций, каким образом протекают процессы окисления/восстановления и растворения/осаждения материалов на электродах электрохимического элемента.
25. Какова роль электрохимического разложения воды с выделением водорода и кислорода в электродных процессах?

Глава 4

УПРАВЛЕНИЕ ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ В КРИСТАЛЛАХ

Некоторые физические свойства твердых тел, такие как плотность, упругость, решеточная теплоемкость и диэлектрическая проницаемость, малочувствительны к несовершенству кристаллической решетки и адекватно описываются в рамках модели идеального кристалла. Реальные твердые тела неидеальны, так как всегда имеются нарушения периодической структуры кристалла. Основные физические свойства твердых тел (электрические, магнитные, оптические, механические, тепловые), как правило, существенно зависят от степени несовершенства кристалла, т. е. являются структурно-чувствительными. Любые нарушения периодичности кристаллической решетки принято называть *дефектами*.

Анализ дефектообразования и влияния дефектов на физические свойства материалов является одной из ключевых проблем физики твердого тела. Особенно актуальна эта проблема для физики полупроводников, поскольку свойства полупроводниковых кристаллов в наибольшей степени по сравнению с другими кристаллами изменяются в зависимости от концентрации и типа дефектов.

Классификацию дефектов обычно проводят по размерному признаку, а именно, по числу измерений макроскопической протяженности дефекта. Принято различать:

1) *точечные* (нульмерные) *дефекты*, вызванные нарушениями структуры, локализованными в ее отдельных точках, с размерами микроскопического масштаба, не превышающими нескольких периодов решетки по каждому из трех измерений;

2) *линейные* (одномерные) *дефекты*, имеющие макроскопическую протяженность только в одном измерении на расстоя-

ния, много большие периода решетки, с поперечными размерами микроскопического масштаба (порядка нескольких межатомных расстояний) — краевые и винтовые дислокации;

3) *поверхностные* (двухмерные) *дефекты*, имеющие макроскопическую протяженность в двух измерениях — границы зерен, межфазные границы, дефекты упаковки и свободная поверхность кристалла;

4) *объемные* (трехмерные) *дефекты* — пустоты и включения другой фазы.

По энергетическому состоянию принято различать равновесные и неравновесные дефекты. Точечные дефекты образуются, в частности, как результат тепловых колебаний решетки и поэтому существуют даже в равновесных условиях, находясь в термодинамическом равновесии с кристаллической структурой. При облучении кристаллов фотонами и частицами высоких энергий появляются неравновесные точечные дефекты, называемые радиационными дефектами. Линейные, поверхностные и объемные дефекты также относятся к неравновесным дефектам, так как они обычно возникают в неравновесных условиях, наряду с точечными дефектами, например, при кристаллизации и термической или механической обработке материалов. Ниже ограничим свое рассмотрение лишь *равновесными* точечными дефектами.

Задача данной главы — изучение физических закономерностей, определяющих поведение точечных дефектов в кристаллах, и управление ими для целенаправленного изменения электрофизических свойств полупроводниковых материалов путем их легирования, т. е. искусственного создания точечных дефектов в кристаллах.

4.1. Точечные дефекты и физические свойства кристаллов

Точечными дефектами называют несовершенства периодической структуры кристалла, область силового влияния которых простирается по всем направлениям на расстояния в несколько периодов решетки. К точечным дефектам относятся:

1) *собственные дефекты* кристаллической структуры:

- *вакансии* в виде незанятых атомами или ионами узлов кристаллической решетки,
- *междоузельные атомы* в виде собственных атомов кристалла, находящихся в междоузельных пустотах решетки,
- *антиструктурные дефекты* кристаллических соединений (например, бинарных кристаллов MX) в виде собственных

атомов кристалла, занимающих несвойственные им узлы чужой подрешетки (M_X — атом М на месте атома Х или X_M — атом Х на месте атома М);

2) **примесные дефекты** кристаллической структуры:

- *примеси замещения* в виде чужеродных атомов, заменяющих атомы в узлах решетки или заполняющих ее вакансии,
- *примеси внедрения* в виде чужеродных атомов, занимающих междоузлия решетки или заменяющих собственные междоузельные атомы.

В результате хаотического распределения дефектов с увеличением их концентрации может возникать взаимодействие между ними, что приводит к образованию комплексов, состоящих из нескольких дефектов и называемых *ассоциатами*. По своим электронным свойствам они, как правило, отличаются от исходных простых дефектов, но по размерному признаку также относятся к разряду точечных. Примером ассоциатов могут служить *бивакансии*, образующиеся в результате спаривания электронов двух соседних вакансий.

Устойчивое местоположение дефекта в решетке определяется двумя факторами — энергетическим (как результат стремления системы к минимуму свободной энергии) и геометрическим (как необходимость выполнения определенных соотношений между эффективными размерами дефекта и соответствующего для него места в решетке).

Энергетический фактор зависит от соотношения сил притяжения и отталкивания, обусловленного близостью электронных конфигураций дефекта и атомов решетки. На этом основании примеси замещения в соединении МХ стремятся занять узлы более близких к ним по химической природе атомов решетки: атомы металлов занимают узлы М, а атомы неметаллов — узлы Х. *Геометрический фактор* может стать определяющим для атомов внедрения (примесных или собственных) в плотноупакованных решетках (гранецентрированной кубической и гексагональной), где объем междоузельных пустот относительно невелик.

Электронная структура дефекта определяет его электрическое поведение в кристалле. Если в дополнение к необходимому для закрепления в решетке числу валентных электронов дефект (примесный или собственный) имеет один или несколько избыточных электронов, локализованных около этого дефекта и слабо связанных с ним, то в результате тепловых колебаний решетки эти электроны могут быть оторваны от своего центра и обобществлены кристаллом в виде подвижных *электронов проводимости*. Такие дефекты называются *донорами*, а созда-

ваемая ими проводимость — *электронной проводимостью* или проводимостью *n*-типа. Если для закрепления в решетке дефекту (примесному или собственному) недостает собственных валентных электронов, то недостающие электроны он забирает из валентных связей между основными атомами кристалла с образованием одной или нескольких положительно заряженных пустот в этих связях, называемых *дырками*. Такие дефекты называются *акцепторами*, а создаваемая ими проводимость — *дырочной проводимостью* или проводимостью *p*-типа. Примесь, способную выполнять функции как донора, так и акцептора в зависимости от ее положения в решетке одного и того же кристалла, принято называть *амфотерной примесью*.

Энергия, необходимая для отрыва электрона от донорного атома D (с возникновением подвижного электрона проводимости e^- и неподвижного положительного иона D^+) или для присоединения электрона к акцепторному атому A (с возникновением подвижной дырки e^+ и отрицательного иона A^-), называется *энергией ионизации* донорного или акцепторного центра. Эти величины обозначаются соответственно как ΔE_D или ΔE_A .

Можно сформулировать следующие общие правила, позволяющие в большинстве случаев предсказывать электронные свойства дефектов.

1. Атомы замещения (примесные и собственные в виде антиструктурных дефектов) действуют как *доноры*, если их валентность больше числа валентных электронов замещаемого атома, и как *акцепторы* — в противном случае. Например, в полупроводниковых кристаллах Si и Ge (элементы IV группы) атомы элементов V группы (P, As, Sb) и III группы (B, Al, Ga) являются соответственно донорами и акцепторами. В то же время атомы Si и Ge являются амфотерными примесями для полупроводникового соединения GaAs (типа $A^{III}B^V$), выполняя функции донора при размещении в подрешетке галлия и акцептора при размещении в подрешетке мышьяка. В кристалле GaAs антиструктурный дефект Ga_{As} является двузарядным акцептором, а дефект As_{Ga} — двузарядным донором.

2. Атомы внедрения (примесные и собственные), занимающие междоузельные положения, действуют как *доноры*, если их внешняя электронная оболочка заполнена меньше, чем наполовину (что характерно для металлов), и как *акцепторы* — в противном случае (что характерно для неметаллов). Междоузельных доноров существует сравнительно много (Li в Si, Ge, GaSb, ZnO; Cu в PbS и др.), тогда как междоузельных акцепторов довольно мало в природе.

3. Вакансии действуют как *доноры*, если число неспаренных электронов вблизи вакансии меньше половины числа валентных электронов, имеющих в аналогичном месте совершенного кристалла, и как *акцепторы* — в противном случае. Например, в кристалле GaAs насыщенная связь между Ga и As создается с помощью восьми валентных электронов. В результате вакансия галлия, окруженная пятью неспаренными электронами атомов мышьяка, для связывания с ними может принимать электроны, заряжаясь отрицательно и выполняя функции акцептора. Наоборот, вакансия мышьяка, окруженная тремя неспаренными электронами атомов галлия, является донором.

Как уже ранее отмечалось, в большинстве случаев зависимость физических свойств реального кристалла от дефектов оказывается настолько сильной, что в конечном итоге эти свойства определяются не столько исходной структурой твердого тела, сколько концентрацией и типом дефектов. В частности, сюда относятся такие структурно-чувствительные свойства, как электропроводность, люминесценция и термоэлектронная эмиссия, кратко описываемые ниже.

Электрические свойства полупроводников (в частности, электропроводность) определяются в основном поведением *мелких примесей*, энергия ионизации которых (ΔE_D для доноров и ΔE_A для акцепторов) много меньше «теплового кванта» $k_B T$ (равного $0,026 \text{ эВ}^1$) при 300 К). Это обеспечивает практически полную тепловую ионизацию мелких примесей. Для описания электронных состояний в кристалле используют энергетические зонные диаграммы, изображенные на рис. 4.1.

Как известно, дефекты (примесные и собственные) создают *локализованные* электронные состояния — донорные и акцепторные, в отличие от *нелокализованных* состояний, соответствующих подвижным электронам и описываемых функциями Блоха. На зонной диаграмме нелокализованным состояниям соответствуют зона *проводимости* для электронов и *валентная зона* для дырок, разделенные областью энергий, запрещенных для нелокализованных состояний, шириною ΔE_g . В *запрещенной зоне* располагаются только энергетические уровни, отвечающие локализованным состояниям. При этом одному и тому же дефекту может принадлежать несколько локальных уровней — по

¹) В физике твердого тела энергию частиц обычно измеряют в электрон-вольтах, при этом $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, что в пересчете на один моль (путем умножения на постоянную Авогадро N_A) дает $1 \text{ эВ/моль} = 9,635 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль} = 23 \text{ ккал/моль}$.

числу электронов, которыми дефект в состоянии обмениваться с зоной проводимости или с валентной зоной. Это так называемые *многозарядные центры*: например, примесь Au в Ge может находиться в одном из зарядовых состояний $+1e$, $-1e$, $-2e$, $-3e$, каждому из которых в запрещенной зоне соответствует один уровень донорного типа (при заряде $+1e$) или акцепторного типа (при зарядах $-1e$, $-2e$, $-3e$).

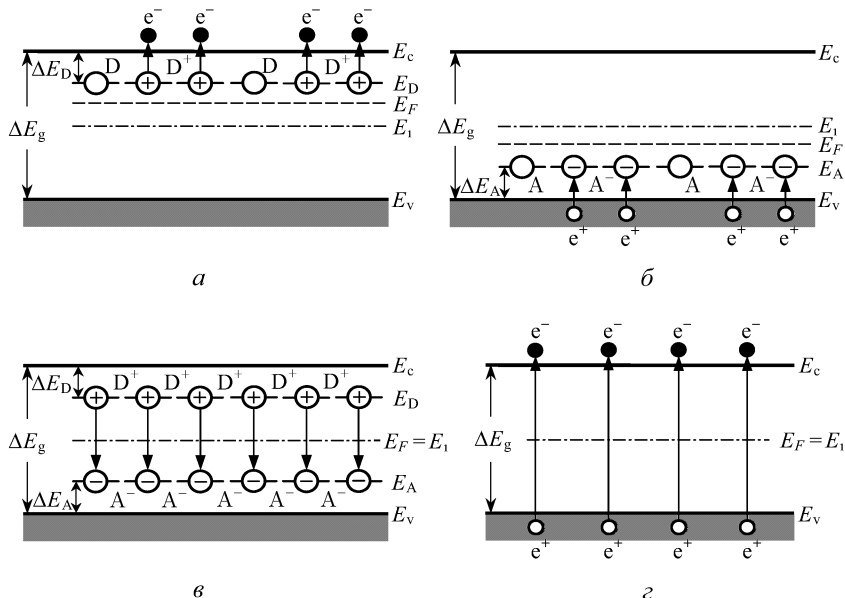


Рис. 4.1. Энергетические зонные диаграммы полупроводников *n*-типа (*a*), *p*-типа (*б*), компенсированных полупроводников (*в*) и собственных полупроводников (*г*)

Мелкая донорная примесь создает в запрещенной зоне локальный уровень с энергией E_D вблизи дна зоны проводимости E_c (рис. 4.1 *a*). Аналогично мелкая акцепторная примесь создает локальный уровень с энергией E_A вблизи потолка валентной зоны E_v (рис. 4.1 *б*). Тепловая ионизация примесных центров изображена на рис. 4.1 *a* и *б* направленными вверх стрелками, которые соответствуют электронным переходам:

а) для полупроводников *n*-типа — с уровня донора E_D в зону проводимости с образованием донорного иона D^+ и электрона проводимости e^- (рис. 4.1 *a*),

б) для полупроводников *p*-типа — из валентной зоны на уровень акцептора E_A с образованием акцепторного иона A^- и подвижной дырки e^+ (рис. 4.1 б).

Процессы, связанные с тепловым перебросом электронов на вышележащие уровни (что изображено стрелками, идущими снизу вверх), в равновесном состоянии уравниваются обратными переходами, что отображается стрелками, направленными сверху вниз (которые не показаны на рис. 4.1 а и б). Такие переходы изображены на рис. 4.1 в для так называемых *компенсированных полупроводников*, в которых донорные и акцепторные центры присутствуют примерно в одинаковых концентрациях. В этом случае электроны, стремясь к минимуму энергии, самопроизвольно переходят от донорных атомов к акцепторным (на энергетической диаграмме переходы сверху вниз, т.е. с донорного уровня на акцепторный), превращая их в ионы. При полной компенсации отсутствуют подвижные носители заряда, порожденные ионизацией доноров и акцепторов. По характеру изменения концентрации электронов и дырок в зависимости от температуры компенсированные полупроводники близки к *собственным* (бездефектным) *полупроводникам*, зонная диаграмма которых приведена на рис. 4.1 г.

Для собственных полупроводников единственным источником подвижных носителей заряда является *межзонное возбуждение*. Так называется процесс «вырывания» электрона из валентной связи между основными атомами кристалла. Ему соответствуют стрелки, идущие вверх из валентной зоны в зону проводимости на рис. 4.1 г, что характеризует парное возникновение электронов и дырок при межзонном возбуждении. Самопроизвольный процесс, обратный межзонному возбуждению, называют *межзонной рекомбинацией*. Понятно, что тепловое межзонное возбуждение имеет место во всех без исключения полупроводниках, т.е. на рис. 4.1 а, б и в должны быть дополнительно изображены такие же стрелки, как и на рис. 4.1 г.

Глубина залегания энергетического уровня в запрещенной зоне отсчитывается от верхней (для доноров) или нижней (для акцепторов) ее границы и равняется энергии ионизации примесного центра: $\Delta E_D = E_c - E_D$ и $\Delta E_A = E_A - E_v$. При этом для мелких примесей ΔE_D и $\Delta E_A \ll \Delta E_g$, где $\Delta E_g = E_c - E_v$ — ширина запрещенной зоны, равная энергии, необходимой для вырывания электрона из валентной связи кристалла в результате процесса межзонного возбуждения. Для таких полупроводников, как германий, кремний и арсенид галлия, при $T = 300$ К имеем: $\Delta E_g = 0,67$ эВ (Ge), $1,12$ эВ (Si) и $1,43$ эВ (GaAs).

В то же время глубина залегания уровня для атомов фосфора Р и бора В (наиболее часто используемых при легировании кремния в качестве донора и акцептора) равняется $\Delta E_D = 0,044$ эВ (Р в Si) и $\Delta E_A = 0,046$ эВ (В в Si). В арсениде галлия энергия ионизации практически для всех мелких доноров при комнатной температуре очень мала и равняется $\Delta E_D \approx 0,006$ эВ.

Физика полупроводников дает следующие выражения для равновесной концентрации электронов и дырок в невырожденном полупроводнике:

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right) \quad \text{и} \quad p = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{k_B T}\right). \quad (4.1)$$

Здесь E_F — уровень Ферми, N_c и N_v — эффективные плотности состояний в зоне проводимости и в валентной зоне, определяемые как

$$N_{c(v)} = 2 \left(\frac{m_{n(p)} k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (4.2)$$

где $m_{n(p)}$ — эффективная масса электрона (дырки), $\hbar = 1,05 \times 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка. Положение уровня Ферми внутри запрещенной зоны находится на основании условия электронейтральности полупроводника:

$$n + N_{A-} = p + N_{D+}, \quad (4.3)$$

где N_{D+} и N_{A-} — концентрация ионизованных донорных и акцепторных центров.

Равенства (4.1) позволяют записать следующее выражение для уровня Ферми:

$$E_F = E_c - k_B T \ln \frac{N_c}{n} = E_v + k_B T \ln \frac{N_v}{p}. \quad (4.4)$$

Отсюда видно, что в собственном или полностью компенсированном полупроводнике (когда $n = p \equiv n_i$) уровень Ферми проходит близко к середине запрещенной зоны, в частности, точно посередине при равных эффективных массах электрона и дырки. Действительно, согласно (4.2), при $m_n = m_p$ имеем $N_c = N_v$, тогда из (4.4) получаем $E_F = E_i \equiv (E_c + E_v)/2$. Равенства (4.4) показывают, что уровень Ферми смещается от середины запрещенной зоны: а) *вверх*, приближаясь к дну зоны проводимости E_c при введении донорной примеси (когда возрастает n), б) *вниз*, приближаясь к потолку валентной зоны E_v при введении акцепторной примеси (когда возрастает p). Для многих полупроводников, в том числе для Ge, Si и GaAs, мелкие донорные

и акцепторные примеси практически полностью ионизированы при комнатной температуре, что обеспечивает соответствующую электропроводность n -типа и p -типа.

При сильном легировании полупроводников описанная выше ситуация существенно изменяется. Дело в том, что локальность примесных уровней в запрещенной зоне сохраняется до тех пор, пока примеси хаотически распределены в кристалле на достаточно больших расстояниях друг от друга, т.е. при сравнительно малой их концентрации. В этом случае каждому типу примесей соответствует свой энергетический уровень в запрещенной зоне с N -кратным вырождением, где N — концентрация примесей рассматриваемого типа. С ростом N расстояния между примесными атомами уменьшаются и может возникнуть перекрытие волновых функций электронов (или дырок), локализованных на соседних донорных (или акцепторных) центрах. Это приводит к снятию энергетического вырождения и к расщеплению примесных уровней в так называемую «примесную подзону». Поскольку такая подзона образуется в результате взаимодействия хаотически распределенных атомов примеси, то движению электрона в ней нельзя ставить в соответствие волну Блоха, что отличает примесную подзону от разрешенных зон кристалла. При дальнейшем увеличении числа примесей примесная подзона сливается с основной зоной, что соответствует *сильно легированным полупроводникам*. Для Ge это происходит при $N_D \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, для Si при $N_D \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, для GaAs при $N_D \approx 1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Наряду с дефектами, создающими мелкие уровни, в полупроводниках существуют также *глубокие уровни*, образованные, как правило, многозарядными дефектами. Эти уровни играют роль *центров прилипания* (или *ловушек захвата*) и *центров рекомбинации* (или *рекомбинационных ловушек*). Первые располагаются относительно близко от границ запрещенной зоны и могут захватывать только носители одного знака с последующим их тепловым высвобождением (электронные и дырочные центры прилипания). Вторые, располагаясь вблизи середины запрещенной зоны, поочередно захватывают носители обоих знаков, обеспечивая их рекомбинацию.

Оптические и люминесцентные свойства полупроводников определяются именно такими дефектами (примесными или собственными), имеющими глубоко залегающие энергетические уровни, поскольку их энергия ионизации или возбуждения близка к кванту $\hbar\omega$ «рабочего» оптического излучения. Вынужденные электронные переходы с нижележащих уровней

(в том числе, из валентной зоны) на вышележащие уровни (включая зону проводимости), сопровождаемые генерацией неравновесных носителей, происходят при поглощении оптического кванта $\hbar\omega$. Обратные переходы (спонтанные или индуцированные) обеспечивают соответствующее оптическое излучение — *люминесценцию*. Кроме фотolumинесценции при оптическом возбуждении, возможны также катодolumинесценция при возбуждении быстрыми электронами (катодными лучами) и электролюминесценция при возбуждении электрическим полем (например, полем p - n -перехода). Независимо от способа возбуждения, обеспечивающего неравновесную концентрацию электронов в зоне проводимости или наличие электронов на верхних возбужденных уровнях дефекта (часто называемого активатором), структура люминесцентного излучения определяется обратными излучательными переходами.

Типичными представителями кристаллофосфоров с рекомбинационной люминесценцией являются халькогениды цинка и кадмия, например, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe и другие соединения типа $A^{II}B^{VI}$, а также соединения типа $A^{III}B^V$, такие как GaAs, GaP, InAs, InP, GaN и др.

Если излучение вызвано электронными переходами между возбужденным и основным уровнями одного и того же дефекта (называемого *центром свечения*), то такую люминесценцию называют внутрицентральной (нерекombинационной). К типичным кристаллофосфорам с внутрицентральной люминесценцией относятся щелочно-галогидные кристаллы NaCl, KCl и другие соединения типа A^IB^{VII} . Дефектами с внутрицентральной люминесценцией являются также примеси редкоземельных элементов (Er, Yb и др.) в германии, кремнии и в соединениях типа $A^{III}B^V$.

В щелочно-галогидных кристаллах оптически активные центры носят название *центров окраски* или F -центров (от нем. *Farbenzentrum*). Они представляют собой собственный дефект кристаллической решетки в виде галогидной вакансии, захватившей электрон, освобождение которого происходит при оптическом поглощении в видимой части спектра (что и дает название «центр окраски»).

Термоэлектронная эмиссия оксидных катодов определяется именно собственными дефектами типа F -центра в эмиттирующем покрытии. Плотность тока термоэмиссии дается известной формулой Ричардсона–Дэшмана:

$$i = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{k_B T}\right), \quad (4.5)$$

где $A = e m_e k_B^2 / 2\pi^2 \hbar^3 = 120 \text{ А/см}^2 \cdot \text{К}^2$ — постоянная Ричардсона. Величина $\Phi = E_0 - E_F$ представляет собой *работу выхода* электрона, определяемую как разность между уровнем вакуума E_0 и уровнем Ферми E_F . *Уровень вакуума* соответствует энергии покоящегося электрона в вакууме вне силовых полей, т. е. находящегося на бесконечно большом удалении от эмиттера.

На энергетических диаграммах уровень вакуума (не изображенный на рис. 4.1) располагается выше дна зоны проводимости E_c на расстоянии χ , называемом *электронным сродством*. Эта величина является параметром решетки кристалла, не зависящим от наличия в нем дефектов. Наоборот, положение уровня Ферми внутри запрещенной зоны определяется соотношением между концентрациями дефектов донорного и акцепторного типа. Поскольку в соответствии с формулой (4.4) введение дефекта донорного типа приближает уровень Ферми к дну зоны проводимости, то при этом уменьшается работа выхода $\Phi = \chi + (E_c - E_F)$ и, согласно формуле Ричардсона–Дэшмана, возрастает ток термоэмиссии.

Как известно, оксидный катод представляет собой твердый раствор оксидов бария Ва, стронция Sr и кальция Са, преобладающим среди которых является ВаО. Собственно оксид бария — диэлектрик, имеющий $\Delta E_g \approx 3,8 \text{ эВ}$ и $\chi \approx 0,9 \text{ эВ}$, так что при отсутствии дефектов $\Phi_{\max} = \chi + \Delta E_g/2 \approx 2,8 \text{ эВ}$.

В реальных условиях кристалл оксида бария содержит катионные и анионные вакансии, среди которых преобладающими по концентрации должны быть анионные (кислородные) вакансии, проявляющие донорные свойства. Достигается это в результате специальной термообработки катода, называемой *активировкой*. Во время активировки атомы бария, появляющиеся при разложении оксида, заполняют катионные вакансии, вследствие чего их концентрация уменьшается. Это обеспечивает электронный тип проводимости, поскольку избыточные кислородные вакансии, захватившие два электрона, ведут себя как двухзарядные F -центры, дающие донорные уровни с глубиной залегания $\Delta E_{D1} \approx \approx 1,4 \text{ эВ}$ и $\Delta E_{D2} \approx 2,3 \text{ эВ}$. В результате процесса активировки уровень Ферми поднимается вверх, обеспечивая работу выхода оксидного катода, на практике равную $\Phi = (1,4 - 1,7) \text{ эВ}$.

4.2. Квазихимический метод описания дефектов

В реальных условиях количество точечных дефектов (собственных и примесных) в полупроводниках относительно невелико, т. е. их концентрация много меньше числа основных атомов

в единице объема. Так, для кремния имеем $N_{\text{Si}} = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, в то время как концентрация легирующих примесей обычно на несколько порядков ниже (от $10^{12} \div 10^{13} \text{ см}^{-3}$ для предельно очищенных материалов с естественным уровнем остаточных примесей до $10^{19} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для сильно легированных полупроводников). На этом основании реальные кристаллы полупроводников можно рассматривать как твердые растворы, близкие по свойствам к предельно разбавленным или идеальным растворам. Следовательно, для анализа поведения дефектов в полупроводниках можно использовать термодинамические соотношения из теории растворов (см. п. 1.12 и 1.13) с тем, чтобы процессы, связанные с образованием и исчезновением дефектов, описывать при помощи уравнений, аналогичных по форме с уравнениями для обычных химических реакций (см. п. 3.1–3.3). Такой подход к описанию дефектообразования в кристаллах, базирующийся на основных положениях химической термодинамики, называется *квазихимическим методом*.

Квазихимический метод в применении к полупроводникам требует использования специальных обозначений для структурных элементов кристалла и их концентраций (записанных путем заключения соответствующего элемента в квадратные скобки):

M — элементарный полупроводник (например, Ge и Si);

MX — бинарный полупроводник типа $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ и $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ (например, CdS, GaAs и др.);

M_{I} и X_{I} — междоузельные атомы M и X (например, Ga_{I} и As_{I});

$[M_{\text{I}}]$ и $[X_{\text{I}}]$ — концентрация междоузельных атомов M и X (например, $[\text{Ga}_{\text{I}}]$ и $[\text{As}_{\text{I}}]$);

M_{I}^{+} и X_{I}^{-} — ионизованные междоузельные атомы M и X (например, Ga_{I}^{+} и As_{I}^{-});

$[M_{\text{I}}^{+}]$ и $[X_{\text{I}}^{-}]$ — концентрация ионизованных междоузельных атомов M и X (например, $[\text{Ga}_{\text{I}}^{+}]$ и $[\text{As}_{\text{I}}^{-}]$);

V_{M} и V_{X} — вакансии в подрешетках M и X (например, V_{Ga} и V_{As});

$[V_{\text{M}}]$ и $[V_{\text{X}}]$ — концентрация вакансий в подрешетках M и X (например, $[V_{\text{Ga}}]$ и $[V_{\text{As}}]$);

V_{M}^{-} и V_{X}^{+} — заряженные вакансии в подрешетках M и X (например, V_{Ga}^{-} и V_{As}^{+});

$[V_{\text{M}}^{-}]$ и $[V_{\text{X}}^{+}]$ — концентрация заряженных вакансий в подрешетках M и X (например, $[V_{\text{Ga}}^{-}]$ и $[V_{\text{As}}^{+}]$);

D и A — донорный и акцепторный атомы (например, P и B в Si);

[D] и [A] — концентрация донорных и акцепторных атомов (например, [P] и [B] в Si);

D^+ и A^- — донорный и акцепторный ионы (например, P^+ и B^- в Si);

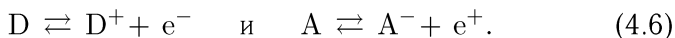
$[D^+]$ и $[A^-]$ — концентрация донорных и акцепторных ионов (например, $[P^+]$ и $[B^-]$ в Si);

$[e^-] \equiv n$ — концентрация электронов,

$[e^+] \equiv p$ — концентрация дырок.

Междоузельные атомы и вакансии в нейтральном и заряженном состояниях, примесные атомы и ионы (донорные, акцепторные, амфотерные) совместно с электронами и дырками рассматриваются как компоненты квазихимических реакций. Эти реакции, как и обычные химические реакции, в равновесном состоянии подчиняются закону действия масс и могут быть охарактеризованы константами равновесия, зависящими от температуры (см. п. 3.1)

Процессы ионизации донорного атома D и акцепторного атома A с образованием неподвижных ионов D^+ и A^- и подвижных электрона e^- и дырки e^+ записываются в форме следующих квазихимических уравнений:



Применение закона действия масс (3.6) к уравнениям (4.6) дает следующий результат:

$$K_D(T) = \frac{[D^+]}{[D]} n \quad \text{и} \quad K_A(T) = \frac{[A^-]}{[A]} p, \quad (4.7)$$

где $K_D(T)$ и $K_A(T)$ — константы равновесия процессов ионизации донора и акцептора.

В полупроводниковых соединениях типа MX собственные дефекты могут находиться в заряженном состоянии и, как уже говорилось в п. 4.1, выполнять функции донора или акцептора. Это связано с тем, что химическая связь между атомами M и X в кристаллической решетке MX не является чисто ковалентной, как в случае гомеополярных кристаллов Ge или Si. Она имеет определенную степень ионности, т.е. элементы M и X несут некоторый эффективный заряд. В полупроводниках типа MX обычно элемент M относится к II или III группе периодической таблицы элементов и по свойствам близок к металлам. Поэтому

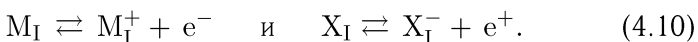
в решетке атом М несет положительный эффективный заряд. Элемент Х относится к VI или V группам и имеет в решетке отрицательный эффективный заряд. При образовании вакансии V_M или V_X соответствующий элемент М или Х удаляется из узла решетки в виде нейтрального атома. Оставшийся на освободившемся месте эффективный заряд, ранее принадлежавший ушедшему элементу, сохраняется вакансией, обеспечивая ее нейтральность. В результате тепловых колебаний решетки этот заряд может быть высвобожден в виде дырки e^+ или электрона e^- с образованием, соответственно, заряженной вакансии V_M^- или V_X^+ . Иными словами, эффективный заряд катионной вакансии V_M^- создается за счет нескомпенсированных отрицательных зарядов анионов X^- , окружающих эту вакансию. Процесс ионизации вакансий можно описать квазихимическими уравнениями:



Закон действия масс для квазихимических реакций (4.8) имеет следующий вид:

$$K_{V_M}(T) = \frac{[V_M^-]p}{[V_M]} \quad \text{и} \quad K_{V_X}(T) = \frac{[V_X^+]n}{[V_X]}. \quad (4.9)$$

Собственные атомы кристалла, оказавшиеся в междоузлиях, также могут ионизоваться в соответствии с квазихимическими уравнениями:



Вторая реакция (4.10) менее вероятна, поскольку присоединение электрона приводит к увеличению эффективного размера элемента Х, что затрудняет его размещение в междоузлии. Законы действия масс для квазихимических реакций (4.10) записываются по аналогии с формулами (4.9) для реакций (4.8).

4.3. Электронно-дырочное равновесие в полупроводниках

Квазихимическое изучение механизмов возникновения подвижных носителей заряда начинаем с чистого (беспримесного) полупроводника, называемого *собственным полупроводником*. В таком полупроводнике предполагаются полностью отсутствующими как примесные, так и собственные дефекты, что является модельной идеализацией. Реально не существует абсолютно чистых веществ, поскольку они самопроизвольно загрязняются

естественными примесями из-за отрицательности изобарного потенциала смещения ($\Delta G_{\text{см}} < 0$ — см. п. 1.10 и 1.12).

В собственном полупроводнике носители заряда возникают в результате межзонного возбуждения. На рис. 4.2 показана соответствующая энергетическая диаграмма, где, в отличие от рис. 4.1 з, одновременно отображены обратимые процессы межзонного возбуждения и рекомбинации в виде стрелок, направленных вверх и вниз. Вследствие тепловых колебаний решетки электрон может перебрасываться из валентной зоны в зону проводимости, преодолевая энергетический барьер, равный ширине запрещенной зоны ΔE_g . Вероятность межзонного переброса должна возрастать с ростом температуры. В результате этого процесса в зоне проводимости возникает отрицательно заряженная частица e^- (электрон), а в валентной зоне — положительно заряженная частица e^+ (дырка).

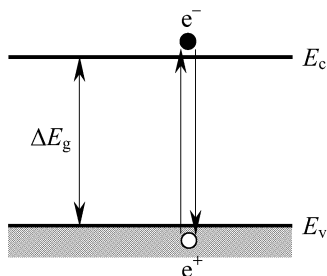
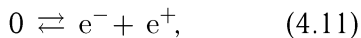


Рис. 4.2. Энергетическая диаграмма для собственного полупроводника, отображающая процесс межзонного возбуждения — рекомбинации

Уравнение квазихимической реакции, описывающее процесс межзонного возбуждения — рекомбинации, имеет форму



которой соответствует закон действия масс

$$K_i(T) = n_i p_i, \quad (4.12)$$

где индекс i происходит от английского слова *intrinsic* (собственный). В данном случае условие электронейтральности (4.3) включает лишь собственные концентрации

электронов n_i и дырок p_i , так что

$$n_i = p_i. \quad (4.13)$$

Подстановка равенства (4.13) в уравнение (4.12) дает соотношение

$$K_i(T) = n_i^2 \equiv p_i^2, \quad (4.14)$$

позволяющее вычислять собственную концентрацию носителей заряда при температуре T , если известна температурная зависимость константы равновесия $K_i(T)$.

Для нахождения $K_i(T)$ используем известные термодинамические соотношения. Тепловую генерацию носителей заряда в полупроводниках обычно рассматривают происходящей в изохорно-

изотермических условиях, так как объем кристалла практически неизменен. В этом случае процессы управляются свободной энергией Гельмгольца F , изменение которой в стандартных условиях, записанное в соответствии с (3.30) как $\Delta F_T^0 = -RT \ln K_c(T)$, определяет температурный ход константы равновесия $K_c(T)$.

Для реакции (4.11) роль константы равновесия K_c играет K_i , поэтому для нее можем записать:

$$\Delta F_T^0 = -RT \ln K_i(T). \quad (4.15)$$

Как известно, стандартный изохорный потенциал ΔF_T^0 химической реакции можно выразить через изменения внутренней энергии ΔU_T^0 и энтропии ΔS_T^0 в стандартных условиях:

$$\Delta F_T^0 = \Delta U_T^0 - T \Delta S_T^0. \quad (4.16)$$

Из формул (4.14)–(4.16) следует выражение для собственной константы равновесия:

$$K_i(T) \equiv \exp\left(-\frac{\Delta F_T^0}{RT}\right) = K_{i0} \exp\left(-\frac{\Delta U_T^0}{RT}\right), \quad (4.17)$$

где
$$K_{i0} = \exp\left(\frac{\Delta S_T^0}{R}\right).$$

Поскольку прямая реакция (4.11) межзонного возбуждения требует затраты тепловой энергии, т. е. является эндотермической ($\Delta U_T^0 > 0$), то константа равновесия $K_i(T)$ всегда возрастает с ростом температуры.

Для выяснения физического содержания величин ΔU_T^0 и ΔS_T^0 , входящих в (4.17), воспользуемся сведениями из физики полупроводников, приведенными в п. 4.1. Собственная концентрация определяется выражениями (4.1) при $n_i = p_i$:

$$n_i^2(T) = N_c N_v \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{k_B T}\right). \quad (4.18)$$

Из сравнения выражений (4.17) и (4.18) с учетом (4.14) получаем ($R = k_B N_A$)

$$\begin{aligned} \Delta U_T^0 &= \Delta E_g N_A, \\ K_{i0} &\equiv \exp\left(\frac{\Delta S_T^0}{R}\right) = N_c N_v \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{k_B T}{\pi \hbar^2}\right)^3 (m_n m_p)^{3/2}, \end{aligned} \quad (4.19)$$

где $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — постоянная Авогадро.

Таким образом, стандартная внутренняя энергия ΔU_T^0 , как следует из формулы (4.19), равняется энергии, израсходованной на межзонную генерацию носителей заряда в одном моле собственного полупроводника. Величина K_{i0} , входящая в (4.17) и определяемая стандартной энтропией ΔS_T^0 , равняется произведению $N_c N_v$ эффективных плотностей состояний в зонах и слабо зависит от температуры ($\propto T^3$) по сравнению с экспоненциальной зависимостью для $K_i(T)$ в форме (4.17). Собственная концентрация носителей заряда является физическим параметром каждого полупроводника и зависит только от температуры. Например, для таких полупроводников, как германий, кремний и арсенид галлия, при $T = 300$ К имеем: $n_i = 2,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (Ge), $n_i = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ (Si) и $n_i = 1,8 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ (GaAs).

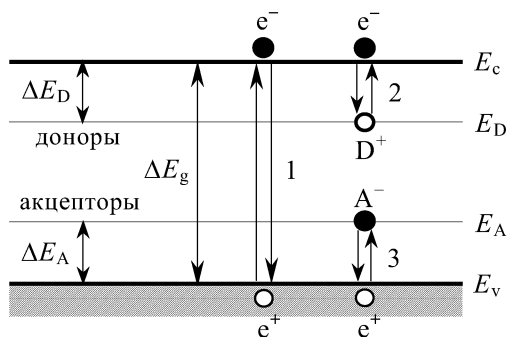


Рис. 4.3. Энергетическая диаграмма для примесного полупроводника, отображающая три процесса генерации – рекомбинации носителей заряда

Рассмотрим *примесный полупроводник*, где в общем случае присутствуют как донорные, так и акцепторные примеси. Возможны три механизма генерации подвижных носителей заряда, показанные направленными вверх стрелками 1, 2 и 3 на рис. 4.3 (направленные вниз стрелки соответствуют процессам рекомбинации):

1 — тепловое межзонное возбуждение с одновременным возникновением «парных» электрона и дырки;

2 — ионизация донорной примеси с образованием только электрона в зоне проводимости (без «парной» дырки) в результате его отрыва от донорного центра;

3 — ионизация акцепторной примеси с образованием только дырки в валентной зоне (без «парного» электрона) в результате захвата электрона акцепторным центром.

Используя выражения (4.6), (4.7), (4.11) и (4.12), запишем уравнения квазихимических реакций и соответствующие им законы действия масс для трех вышеуказанных процессов:

$$0 \rightleftharpoons e^- + e^+, \quad K_i(T) \equiv n_i^2 = np, \quad (4.20)$$

$$D \rightleftharpoons D^+ + e^-, \quad K_D(T) = [D^+] n / [D], \quad (4.21)$$

$$A \rightleftharpoons A^- + e^+, \quad K_A(T) = [A^-] p / [A]. \quad (4.22)$$

Константа равновесия $K_i(T)$ для процесса межзонного возбуждения по-прежнему определяется выражением (4.17), которое с учетом (4.19) может быть переписано как

$$K_i(T) = K_{i0} \exp \left(-\frac{\Delta E_g}{k_B T} \right). \quad (4.23)$$

Выражения для констант равновесия $K_D(T)$ и $K_A(T)$ реакций ионизации донорной и акцепторной примеси можно записать по аналогии с (4.23) в виде (см. рис. 4.3)

$$K_D(T) = K_{D0} \exp \left(-\frac{\Delta E_D}{k_B T} \right), \quad (4.24)$$

$$K_A(T) = K_{A0} \exp \left(-\frac{\Delta E_A}{k_B T} \right), \quad (4.25)$$

где $\Delta E_D = E_c - E_D$ и $\Delta E_A = E_A - E_v$ — глубина залегания донорного и акцепторного уровней. Так как $\Delta E_D > 0$ и $\Delta E_A > 0$, то с ростом температуры константы равновесия (4.24) и (4.25) всегда увеличиваются. Однако скорость нарастания констант $K_D(T)$ и $K_A(T)$ меньше, чем $K_i(T)$, поскольку ΔE_D и ΔE_A меньше, чем ΔE_g .

В дополнение к трем уравнениям (4.20)–(4.22), в форме закона действия масс, запишем еще три уравнения:

$$n + [A^-] = p + [D^+], \quad (4.26)$$

$$[D] + [D^+] = N_D, \quad (4.27)$$

$$[A] + [A^-] = N_A. \quad (4.28)$$

Уравнение (4.26) представляет собой условие электронейтральности (4.3), переписанное в новых обозначениях, а уравнения (4.27) и (4.28) задают полное количество доноров N_D и акцепторов N_A , которые введены в единицу объема полупроводника.

Система из шести уравнений (4.20)–(4.22) и (4.26)–(4.28) позволяет найти неизвестные концентрации n , p , $[D]$, $[A]$, $[D^+]$ и $[A^-]$, характеризующие равновесное состояние полупроводника при разных температурах. Для этого необходимо знать степень легирования полупроводника (путем задания $N_D = \text{const}$ и $N_A = \text{const}$) и температурную зависимость констант равновесия $K_D(T)$, $K_A(T)$ и $K_i(T)$.

Следует иметь в виду, что при постоянной температуре T произведение концентраций электронов и дырок, $np = n_i^2(T) = \text{const}$, не зависит от количества введенных примесей, а константа равновесия $K_i(T) = n_i^2(T)$ определяется, согласно (4.23), только шириной ΔE_g запрещенной зоны. Следовательно, введение в полупроводник добавочных доноров увеличивает концентрацию электронов n и с неизбежностью уменьшает концентрацию дырок $p = n_i^2(T)/n$ или наоборот. Именно в этом и заключается физический смысл *электронно-дырочного равновесия*.

В заключение интересно обратить внимание на аналогию между электронно-дырочным равновесием в полупроводниках, выражаемым соотношением (4.20), и ионным равновесием в воде, ранее записанным в форме (3.53). Равенство (3.53) выражает соотношение между равновесными концентрациями водородных и гидроксильных ионов при их возникновении по трем различным механизмам: диссоциация молекул воды по реакции (3.51) (аналог процесса межзонного возбуждения (4.20)) и диссоциация кислот и щелочей по реакциям (3.55) и (3.56) (аналог процессов ионизации доноров и акцепторов (4.21) и (4.22)).

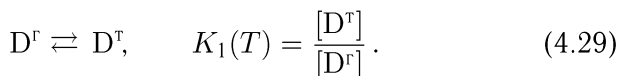
4.4. Растворимость примесей в полупроводниках с учетом ионизации примесных атомов

В п. 2.4 были изучены закономерности молекулярного и атомарного растворения газов в конденсированных средах. Наряду с этим возможен ионный механизм, реализуемый в растворах жидких электролитов, что уже было изучено в п. 3.6, и в твердых растворах, образуемых примесями в полупроводниках, что будет рассмотрено ниже.

Цель рассмотрения — нахождение закономерностей взаимного влияния примесей при легировании полупроводников из газовой фазы и анализ температурного хода растворимости легирующих примесей при ионном механизме растворения. В отличие от предыдущего параграфа, где полная концентрация примесей считалась заданной и неизменной ($N_D = \text{const}$ и $N_A = \text{const}$),

в данном случае предполагается равновесие между полупроводником и газовой фазой, содержащей легирующую примесь с заданным парциальным давлением; при этом величины N_D и N_A подлежат определению.

Для определенности будем рассматривать донорную примесь, имеющую парциальное давление p_D в газовой фазе. Пусть это давление создается газом в атомарной форме D^g , который растворяется в твердой фазе с превращением в D^t , что записывается в виде квазихимической реакции с соответствующим законом действия масс:

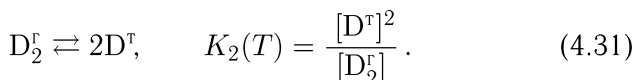


Считая заданным парциальное давление $p_D = [D^g]RT$, находим концентрацию растворенных атомов в твердой фазе (опуская для простоты верхний индекс «t»):

$$[D] = s_D(T) p_D, \quad (4.30)$$

где $s_D(T) = K_1(T)/RT$ — коэффициент растворимости. Соотношение (4.30) выражает в новых обозначениях *закон Генри* (2.31), справедливый при растворении газа в твердой фазе без диссоциации газовых молекул (в данном случае атомов газа).

Пусть газ имеет молекулярную форму D_2^g , тогда атомарное растворение в твердой фазе сопровождается диссоциацией двухатомных молекул на атомы по реакции:



Аналогично сделанному выше, при парциальном давлении $p_D = [D_2^g]RT$ в газовой фазе, из равенства (4.31) получаем атомарную растворимость в твердой фазе:

$$[D] = s_D(T) p_D^{1/2}, \quad (4.32)$$

где $s_D(T) = [K_2(T)/RT]^{1/2}$ — коэффициент растворимости. Соотношение (4.32) выражает в новых обозначениях *закон Сиверта* (2.40) для атомарного механизма растворения.

Таким образом, равновесная концентрация донорных атомов, растворенных в полупроводнике в нейтральном состоянии, однозначно определяется соответствующим парциальным давлением в газовой фазе, согласно законам Генри и Сиверта.

Тепловая ионизация донорных атомов D порождает ионы D^+ в соответствии с квазихимической реакцией (4.21). Из закона действия масс для этой реакции получаем равновесную

концентрацию донорных ионов

$$[D^+] = [D] \frac{K_D(T)}{n}. \quad (4.33)$$

С учетом выражения (4.33) общая растворимость донорной примеси (в виде атомов и ионов) равняется

$$N_D \equiv [D] + [D^+] = [D] \left(1 + \frac{K_D(T)}{n} \right). \quad (4.34)$$

Аналогично можно записать общую растворимость акцепторной примеси

$$N_A \equiv [A] + [A^-] = [A] \left(1 + \frac{K_A(T)}{p} \right). \quad (4.35)$$

Формулы (4.34) и (4.35) позволяют выяснить взаимное влияние примесей на их растворимость в полупроводниках. Если в полупроводник, содержащий примеси с концентрациями N_D и N_A , равными (4.34) и (4.35), вводить другие донорные атомы при $T = \text{const}$, то в силу ионизации последних концентрация электронов n увеличивается, а дырок $p = n_i^2/n$ уменьшается. Тогда растворимость исходной донорной примеси, определяемая формулой (4.34), падает при величине $[D]$, поддерживаемой постоянной с помощью внешней газовой фазы, в которой $p_D = \text{const}$. В то же время, согласно (4.35), растворимость акцепторной примеси растет при $p_A = \text{const}$ в газовой фазе.

Следовательно, примеси одного типа (или доноры, или акцепторы) при растворении в полупроводнике взаимно уменьшают растворимость друг друга, а растворимость примесей противоположного типа (доноров и акцепторов) взаимно увеличивается.

Исследуем температурную зависимость растворимости $N_D(T)$, считая, что полупроводник n -типа находится в равновесии с газовой фазой, содержащей донорную примесь при парциальном давлении $p_D = \text{const}$. Для этого проанализируем формулу (4.34) в двух температурных областях.

Область низких температур, где все атомы примеси практически неионизованы ($[D^+] \ll [D]$), обеспечивает с учетом (4.30), (4.32) и (4.34) существование соотношения

$$N_D \simeq [D] = s_D(T) p_D^m. \quad (4.36)$$

В этом случае примеси растворяются в неионизованной форме либо по закону Генри ($m = 1$), либо по закону Сивертса ($m = 1/2$). Температурная зависимость коэффициентов растворимости $s_D(T)$ обсуждалась в п. 2.4 (см. формулы (2.36) и (2.44)).

Область средних и высоких температур, где практически вся примесь ионизована ($[D^+] \gg [D]$), обеспечивает с учетом (4.34) и (4.36) существование соотношения

$$N_D \simeq [D^+] = [D] \frac{K_D(T)}{n} = s_D(T) K_D(T) \frac{p_D^m}{n}. \quad (4.37)$$

Обычно теплота растворения ΔU_D для атомов примеси относительно невелика, т. е. $\Delta U_D/N_A \ll \Delta E_D$. Поэтому вкладом температурной зависимости коэффициента растворимости в (4.37) можно пренебречь и учитывать только температурный ход константы равновесия $K_D(T)$.

Воспользуемся общим условием электронейтральности (4.26), которое для рассматриваемого полупроводника n -типа принимает следующий вид

$$n = [D^+] + p \simeq N_D + \frac{n_i^2}{n}, \quad (4.38)$$

где использовано приближенное равенство в (4.37) и условие электронно-дырочного равновесия (4.20). Выражая n из равенства (4.37) и подставляя его в (4.38), получаем уравнение для нахождения N_D , откуда следует, что

$$N_D \simeq [D^+] = \frac{[D] K_D}{\sqrt{[D] K_D + n_i^2}}. \quad (4.39)$$

Температурную зависимость, описываемую общей формулой (4.39), проанализируем для двух частных случаев.

1. *Средние температуры* обеспечивают малый вклад процесса межзонного возбуждения в концентрацию подвижных носителей заряда, так что $n_i^2 \ll [D] K_D$. В этом случае $p \approx 0$ и условие электронейтральности (4.38) принимает вид $n \approx [D^+]$. Температурный ход ионной растворимости следует из выражения (4.39) в форме

$$N_D(T) \approx \sqrt{[D] K_D(T)} \propto K_D^{1/2}(T) = K_{D0}^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{2k_B T}\right), \quad (4.40)$$

где использовано выражение (4.24) для константы равновесия $K_D(T)$. Как видно из формулы (4.40), с ростом температуры растворимость $N_D \simeq [D^+]$ увеличивается, что изображено в виде начального участка кривой на рис. 4.4.

2. *Высокие температуры* обеспечивают определяющий вклад процесса межзонного возбуждения в концентрацию подвижных носителей заряда. В этом случае вся примесь хоть и ионизована, но $[D^+] \ll p$, так что условие электронейтральности

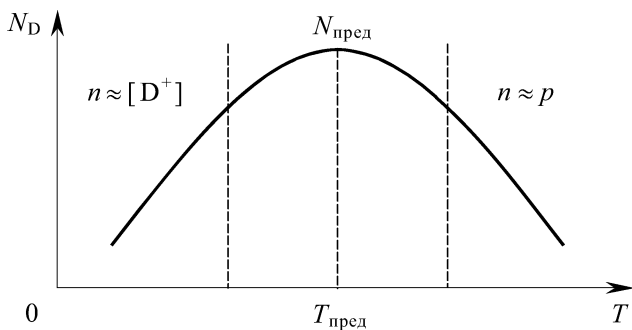


Рис. 4.4. Качественный вид ретроградного хода температурной зависимости ионной растворимости примесей в полупроводниках

(4.38) принимает вид $n \approx p \approx n_i$. Это означает, что $[D]K_D \ll n_i^2$ в формуле (4.39), в результате чего

$$N_D(T) \approx \frac{[D]K_D(T)}{n_i(T)} \propto K_D(T)n_i^{-1}(T) = \\ = K_{D0}K_{i0}^{-1/2} \exp\left(\frac{\Delta E_g/2 - \Delta E_D}{k_B T}\right). \quad (4.41)$$

Здесь применены выражения (4.23) и (4.24) для констант равновесия $K_D(T)$ и $K_i(T) \equiv n_i^2(T)$. Так как $\Delta E_D < \Delta E_g/2$, то величина $N_D(T)$, даваемая формулой (4.41), уменьшается с ростом температуры, что изображено в виде конечного участка кривой на рис. 4.4.

Таким образом, температурный ход ионной растворимости примесей отличается от законов Генри и Сиверкса, характеризующихся монотонной зависимостью от температуры (см. рис. 2.7 б и 2.8 б). В данном случае, как показывает рис. 4.4, температурная зависимость не является монотонной и называется *ретроградным ходом* кривой растворимости. Термин «ретроградный» означает возврат с ростом температуры к значениям ионной растворимости, уже имевшим место при более низких температурах.

Для каждой пары примесь–полупроводник при вполне определенной температуре $T_{\text{пред}}$ существует предельная растворимость $N_{\text{пред}}$, выше которой невозможно обеспечить концентрацию данной примеси в полупроводнике. Так, для кремния с температурой плавления $T_{\text{пл}} = 1420^\circ\text{C}$ донорная примесь фосфора имеет $N_{\text{пред}} = 1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ при $T_{\text{пред}} = 1180^\circ\text{C}$, а акцепторная примесь бора имеет $N_{\text{пред}} = 6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при $T_{\text{пред}} = 1250^\circ\text{C}$.

4.5. Внутреннее равновесие собственных и примесных дефектов

Как уже отмечалось, модель совершенного кристалла является физической идеализацией. Эта модель даже в пренебрежении примесями нереализуема при конечных температурах решетки. Наряду с тем, что все атомы совершают тепловые колебательные движения (что само по себе рассматривается как один из видов дефектности, приводящей к генерации квазичастиц, называемых фононами), некоторые из них нарушают идеальный порядок в заселении узлов кристаллической решетки. Именно такие дефекты в виде вакансий, междоузельных атомов и атомов в антиструктурных положениях были в п. 4.1 названы *собственными дефектами*.

Равновесная концентрация собственных дефектов обусловлена тем обстоятельством, что ее возрастание до определенного уровня приводит к уменьшению свободной энергии Гельмгольца F в условиях постоянства объема кристалла. Если создание одного дефекта (например, вакансии) требует затраты энергии ΔE_V , то при их концентрации $N_V \equiv [V]$ увеличение внутренней энергии единицы объема кристалла равняется $\Delta U = N_V \Delta E_V$. Наряду с этим возрастает энтропия кристалла на величину $\Delta S = \Delta S_{\text{кон}} + N_V \Delta S_{\text{кол}}$, состоящую из двух вкладов. Первый вклад $\Delta S_{\text{кон}}$, называемый *конфигурационной энтропией*, представляет собой не что иное, как энтропию смешения, возникающую в результате статистического распределения дефектов (вакансий) по всем доступным узлам решетки. Второй вклад, называемый *колебательной энтропией*, вызван понижением частоты колебаний атомов, окружающих одиночную вакансию, по сравнению с аналогичной частотой до образования вакансии, поэтому всегда $\Delta S_{\text{кол}} > 0$.

Вычислим конфигурационную энтропию для кристалла, имеющего N атомов в единице объема, которые до образования вакансий занимали N узлов решетки. Пусть возникло N_V вакансий путем перехода соответствующих атомов на поверхность кристалла с образованием N_V новых узлов. Статистический вес W такого состояния, определяемый как число возможных комбинаций, приводящих к распределению атомов по $N + N_V$ узлам решетки, равен общему числу перестановок $(N + N_V)!$, из которого надо исключить перестановки одинаковых структурных элементов, а именно, $N!$ перестановок атомов и $N_V!$ перестановок вакансий. Тогда статистический вес для кристалла с вакансиями,

равный $W = (N + N_V)!/N!N_V!$, определяет его конфигурационную энтропию, вычисляемую по общей формуле (1.1):

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{кон}} &\equiv k_B \ln W = \\ &= k_B \ln \frac{(N + N_V)!}{N!N_V!} \approx k_B \left(N \ln \frac{N + N_V}{N} + N_V \ln \frac{N + N_V}{N_V} \right),\end{aligned}$$

где приближенное равенство записано для больших значений N и N_V , когда справедлива формула Стирлинга $\ln x! \approx x \ln x - x$.

На основании вышесказанного свободная энергия образования N_V вакансий представляется в виде

$$\begin{aligned}\Delta F &\equiv \Delta U - T\Delta S = \\ &= N_V(\Delta E_V - T\Delta S_{\text{кол}}) - k_B T \left(N \ln \frac{N + N_V}{N} + N_V \ln \frac{N + N_V}{N_V} \right).\end{aligned}$$

Отсюда условие минимума изохорного потенциала, записанное в форме

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial N_V} \right)_T = \Delta E_V - T\Delta S_{\text{кол}} - k_B T \ln \frac{N + N_V}{N_V} = 0,$$

при $N_V \ll N$ дает искомую равновесную концентрацию вакансий:

$$N_V \equiv [V] = N \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{кол}}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_V}{k_B T}\right). \quad (4.42)$$

Выполненный анализ соответствует так называемому *механизму Шоттки*, для которого характерно возникновение вакансий путем выхода атома на поверхность кристалла без образования междоузельного атома. Наряду с этим, возможен другой механизм, называемый *механизмом Френкеля*, при котором атом из узла решетки переходит в междоузлие с парным образованием вакансии и междоузельного атома, обеспечивая равные концентрации $N_V = N_I$. Аналогично сделанному выше, записываем для механизма Френкеля статистический вес кристалла с вакансиями и междоузельными атомами в виде

$$W = \frac{N!}{(N - N_V)!N_V!} \frac{N'!}{(N' - N_I)!N_I!},$$

что дает равновесную концентрацию дефектов:

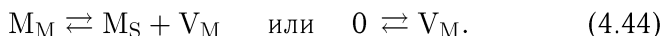
$$N_V = N_I = (NN')^{1/2} \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{кол}}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_I}{2k_B T}\right), \quad (4.43)$$

где ΔE_1 — энергия, необходимая для перевода атома из узла в междоузлие, N' — число междоузлий в единице объема кристалла до образования дефектов по Френкелю.

Следовательно, при любой конечной температуре устойчивому состоянию соответствует дефектный кристалл, содержащий вакансии и междоузельные атомы, концентрация которых, согласно (4.42) и (4.43), экспоненциально возрастает с увеличением температуры. Это служит подтверждением ранее высказанного утверждения о практической нереализуемости модели идеального кристалла.

Применим квазихимический подход для описания генерации собственных дефектов по механизмам Шоттки и Френкеля.

1. Дефекты по Шоттки. В элементарном полупроводнике M атом M_M , находящийся в своем узле, из приповерхностного слоя переходит на поверхность кристалла в форме атома M_S , а на его месте возникает вакансия V_M . Созданная таким образом вакансия диффундирует вглубь кристалла как результат встречного движения атомов по вакансиям. Этот процесс записывается в виде квазихимического уравнения



Вторая форма записи в (4.44) получена из первой путем сокращения M_M и M_S , являющихся обозначением одного и того же атома. Эта форма носит название реакции растворения вакуума и ей соответствует закон действия масс в следующем виде:

$$K_{\text{Ш}}(T) = [V_M]. \quad (4.45)$$

В полупроводниковом соединении MX с ионными связями вакансии по механизму Шоттки возникают одновременно в двух подрешетках (катионной и анионной). В противном случае, при выходе на поверхность ионов только одного знака она (поверхность) оказалась бы заряженной. Квазихимическая реакция растворения вакуума для бинарного полупроводника и соответствующий закон действия масс имеют вид

$$0 \rightleftharpoons V_M + V_X, \quad K_{\text{Ш}}(T) = [V_M][V_X]. \quad (4.46)$$

Уравнение реакции (4.46) отражает парное возникновение вакансий в обеих подрешетках, что сохраняет стехиометрию полупроводникового соединения MX при $[V_M] = [V_X]$.

Сравнение формул (4.42) и (4.45) дает выражение для константы равновесия по Шоттки,

$$K_{\text{Ш}}(T) = K_{\text{Ш}0} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{V}}}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (4.47)$$

экспоненциально зависящей от температуры.

2. Дефекты по Френкелю. В элементарном полупроводнике М возникают одновременно вакансии $V_{\text{М}}$ и междоузельный атом M_{I} . Квазихимическая реакция и соответствующий закон действия масс имеют вид

$$0 \rightleftharpoons M_{\text{I}} + V_{\text{М}}, \quad K_{\text{ФМ}}(T) = [M_{\text{I}}][V_{\text{М}}]. \quad (4.48)$$

В полупроводниковых соединениях МХ дефекты по Френкелю возникают в двух подрешетках. Для подрешетки М справедлива та же квазихимическая реакция (4.48), что и для элементарного полупроводника М. В подрешетке Х механизм по Френкелю управляется аналогичными соотношениями:

$$0 \rightleftharpoons X_{\text{I}} + V_{\text{Х}}, \quad K_{\text{ФХ}}(T) = [X_{\text{I}}][V_{\text{Х}}]. \quad (4.49)$$

В силу парного возникновения вакансий и междоузельных атомов из закона действия масс (4.48) получаем их равные концентрации

$$[V_{\text{М}}] = [M_{\text{I}}] = K_{\text{ФМ}}^{1/2}(T). \quad (4.50)$$

Сравнение формул (4.43) и (4.50) дает выражение для константы равновесия по Френкелю:

$$K_{\text{Ф}}(T) = K_{\text{Ф}0} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{I}}}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (4.51)$$

где ΔE_{I} — энергия, затрачиваемая на переход атома из узла в междоузельное положение.

Из выражений (4.47) и (4.51) видно, что температурная зависимость константы равновесия определяется энергией образования соответствующего дефекта. Так как $\Delta E_{\text{V}} > 0$ и $\Delta E_{\text{I}} > 0$, то с ростом температуры константы равновесия $K_{\text{Ш}}(T)$ и $K_{\text{Ф}}(T)$ всегда возрастают.

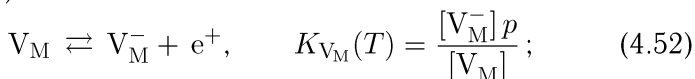
Механизм генерации дефектов по Шоттки (реакции (4.44) и (4.46)) наиболее вероятен, поскольку отсутствует геометрический фактор, который может стать определяющим при возникновении дефектов по Френкелю (реакции (4.48) и (4.49)), особенно в плотноупакованных решетках. В этом случае размер атома должен быть достаточно малым для размещения его в междоузлии решетки.

Представляет интерес выяснение вопроса о взаимном влиянии собственных и примесных дефектов кристалла в процессе их образования.

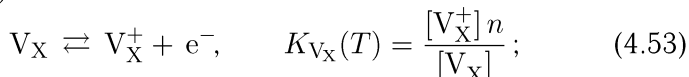
Рассмотрим бинарный полупроводник MX , из собственных дефектов которого будем учитывать только вакансии в подрешетках M и X , возникающие по механизму Шоттки в соответствии с квазихимической реакцией (4.46). В реальной ситуации существенными могут оказаться также дефекты по Френкелю, антиструктурные дефекты, бивакансии и комплексы с участием собственных и примесных атомов. Это естественно усложняет задачу, но принципиально не изменяет порядок ее рассмотрения.

В дополнение к реакции (4.46) генерации вакансий по Шоттки запишем также другие необходимые реакции и соотношения. Сюда относятся:

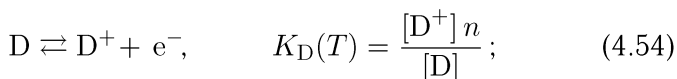
- реакция ионизации вакансий в подрешетке M (см. формулы (4.8) и (4.9))



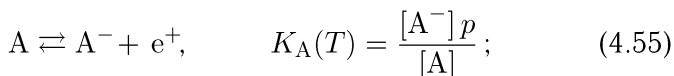
- реакция ионизации вакансий в подрешетке X (см. формулы (4.8) и (4.9))



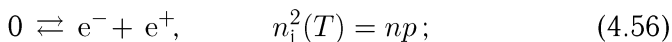
- реакция ионизации донорных атомов D (см. формулу (4.21))



- реакция ионизации акцепторных атомов A (см. формулу (4.22))



- реакция межзонного возбуждения (см. формулу (4.20))



- условие электронейтральности (см. формулу (4.26))

$$n + [\text{A}^{-}] + [\text{V}_{\text{M}}^{-}] = p + [\text{D}^{+}] + [\text{V}_{\text{X}}^{+}]; \quad (4.57)$$

- условие сохранения общего числа донорных атомов, введенных в кристалл,

$$[\text{D}] + [\text{D}^{+}] = N_{\text{D}}; \quad (4.58)$$

- условие сохранения общего числа акцепторных атомов, введенных в кристалл,

$$[A] + [A^-] = N_A; \quad (4.59)$$

- условие сохранения стехиометрии полупроводникового кристалла:

$$[V_M] + [V_M^-] = [V_X] + [V_X^+]. \quad (4.60)$$

Система из десяти уравнений (4.46) и (4.52)–(4.60) принципиально разрешима относительно искомых концентраций n , p , $[V_M]$, $[V_M^-]$, $[V_X]$, $[V_X^+]$, $[D]$, $[D^+]$, $[A]$, $[A^-]$, характеризующих равновесное состояние полупроводника при разных температурах. Для этого нужно знать степень легирования полупроводника (путем задания $N_D = \text{const}$ и $N_A = \text{const}$) и температурную зависимость всех констант равновесия, входящих в законы действия масс (4.46) и (4.52)–(4.56). Термодинамические величины, необходимые для расчета констант равновесия реакций образования дефектов, на практике рассчитываются в рамках вполне определенных приближений с использованием экспериментальных данных по межфазовым равновесиям.

Для качественного анализа запишем общую концентрацию вакансий с помощью уравнений (4.52) и (4.53):

$$N_{V_M} \equiv [V_M] + [V_M^-] = [V_M] \left(1 + \frac{K_{V_M}(T)}{p} \right), \quad (4.61)$$

$$N_{V_X} \equiv [V_X] + [V_X^+] = [V_X] \left(1 + \frac{K_{V_X}(T)}{n} \right). \quad (4.62)$$

Если в кристалл МХ вводится донорная примесь D, то концентрация электронов n возрастает, а дырок $p = n_i^2/n$ снижается. Тогда на основании выражений (4.61) и (4.62) при $T = \text{const}$ концентрация вакансий в подрешетке М должна увеличиться, а в подрешетке Х уменьшиться. Противоположное заключение можно сделать в отношении акцепторной примеси, вводимой в кристалл с вакансиями.

Обратное влияние вакансий на растворимость примесных атомов при снятии условий (4.58) и (4.59) следует из формул (4.34) и (4.35), а именно: увеличение концентрации $[V_M]$ для вакансий акцепторного типа (или уменьшение концентрации $[V_X]$ для вакансий донорного типа) увеличивает растворимость донорной примеси, $N_D \equiv [D] + [D^+]$, и снижает растворимость акцепторной примеси, $N_A \equiv [A] + [A^-]$.

Полученный результат является обобщением сделанного ранее в п. 4.5 заключения о растворимости доноров и акцепторов.

Он позволяет сформулировать общее правило взаимного влияния заряженных собственных и примесных дефектов в кристаллах: *растворимость дефекта* (как примесного, так и собственного) *в ионной форме возрастает, если присутствуют ионизованные дефекты противоположного знака*, и, в свою очередь, повышает концентрацию этих дефектов; *если же ионизованные дефекты имеют заряды одного знака, то они взаимно снижают растворимость друг друга*.

4.6. Управление собственными дефектами путем отжига кристаллов в парогазовой среде

В предыдущем параграфе было рассмотрено внутреннее равновесие дефектов в полупроводниковом соединении MX в отсутствие его контакта с окружающей средой. В этом случае возникающие собственные дефекты не нарушают стехиометрический состав соединения (см. формулу (4.60)). Желаемое отклонение от стехиометрии можно получить путем управляемого обмена атомами между полупроводником и внешней газовой фазой. Это достигается в процессе высокотемпературного отжига кристалла MX в газе, содержащем избыточные компоненты M или X (последний чаще в молекулярной форме X_2).

Обычно компонент X является более летучим, что изначально приводит к нарушению стехиометрии за счет преобладания вакансий V_X . Поэтому длительная выдержка кристалла в атмосфере газа X_2 при высокой температуре (*отжиг* для установления равновесной концентрации дефектов) и последующее быстрое охлаждение до комнатной температуры (*закалка* для сохранения требуемой дефектности кристалла) позволяют управлять нестехиометричностью кристалла путем заполнения вакансий атомами газа и тем самым регулировать величину и тип проводимости полупроводника. Возникшее замороженное состояние дефектов является неравновесным, однако устойчивым, поскольку при комнатной температуре диффузионные перемещения атомов настолько медленные, что практически исключается миграция дефектов и сохраняется нестехиометричность кристалла, достигнутая на этапе отжига.

Рассмотрим термодинамическое равновесие в системе, состоящей из бинарного соединения MX (например, оксида или халькогенида типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$) и двух газообразных компонентов $\text{M}(\text{г})$ и $\text{X}_2(\text{г})$. Сначала пренебрежем влиянием примесей и будем считать, что среди собственных дефектов преобладающую роль играют дефекты по Шоттки V_M и V_X , причем V_M действует

как акцептор, а V_X — как донор. Равновесные концентрации электронов, дырок и вакансий подчиняются системе уравнений, включающей:

- уравнение генерации вакансий по механизму Шоттки,

$$0 \rightleftharpoons V_M + V_X, \quad K_{\text{Ш}}(T) = [V_M][V_X]; \quad (4.63)$$

- уравнение ионизации вакансий в подрешетке M,

$$V_M \rightleftharpoons V_M^- + e^+, \quad K_{V_M}(T) = \frac{[V_M^-]p}{[V_M]}; \quad (4.64)$$

- уравнение ионизации вакансий в подрешетке X,

$$V_X \rightleftharpoons V_X^+ + e^-, \quad K_{V_X}(T) = \frac{[V_X^+]n}{[V_X]}; \quad (4.65)$$

- уравнение межзонного возбуждения,

$$0 \rightleftharpoons e^- + e^+, \quad n_i^2(T) = np; \quad (4.66)$$

- уравнение электронейтральности,

$$n + [V_M^-] = p + [V_X^+]; \quad (4.67)$$

- уравнение равновесия кристалла с газом, имеющим избыточные атомы M,

$$M_M \rightleftharpoons M(\text{г}) + V_M, \quad K_M(T) = p_M[V_M]; \quad (4.68)$$

- уравнение равновесия кристалла с газом, имеющим избыточные атомы X,

$$X_X \rightleftharpoons \frac{1}{2} X_2(\text{г}) + V_X, \quad K_X(T) = p_{X_2}^{1/2} [V_X]. \quad (4.69)$$

Комбинация квазихимических реакций (4.68) и (4.69) с учетом (4.63) дает общую реакцию диссоциации твердого вещества MX на газовые компоненты:

$$MX \rightleftharpoons M(\text{г}) + \frac{1}{2} X_2(\text{г}), \quad K_{MX}(T) = p_M p_{X_2}^{1/2}. \quad (4.70)$$

Следовательно, при $T = \text{const}$ нельзя независимо регулировать парциальные давления p_M и p_{X_2} , т.е. управляемым параметром является одно из этих давлений. Тогда шесть уравнений (4.63)–(4.67) и (4.68) или (4.69) принципиально позволяют рассчитать искомые концентрации n , p , $[V_M]$, $[V_M^-]$, $[V_X]$, $[V_X^+]$, при условии, что известны соответствующие константы равновесия.

Исследуем качественно влияние парциального давления p_{X_2} на концентрацию электронов и дырок в полупроводнике при его изотермическом отжиге в среде, содержащей газ X_2 .

Сначала рассмотрим кристалл МХ, помещенный в запаянную ампулу, внутри которой в результате диссоциации соединения при $T = \text{const}$ формируется газовая фаза с равновесными давлениями \bar{p}_M и \bar{p}_{X_2} , связанными между собой законом действия масс (4.70). В этом случае сохраняется стехиометрия кристалла, так как парная генерация вакансий в подрешетках обеспечивает их равные концентрации $[V_M] = [V_X] = K_{\text{ш}}^{1/2}(T)$. Такая ситуация соответствует компенсированному полупроводнику (рис. 4.1 в) с условием электронейтральности (4.67) в форме $n = p$, которая аналогична собственному полупроводнику (рис. 4.1 г).

Пусть в газовую фазу вводится избыток компонента X_2 под давлением $p_{X_2} > \bar{p}_{X_2}$. Тогда из закона действия масс (4.69) следует, что концентрация $[V_X]$ вакансий донорного типа уменьшается, а для вакансий акцепторного типа их концентрация $[V_M]$, согласно (4.63), увеличивается. В этом случае стехиометрия соединения нарушается, так как $[V_M] > [V_X]$, что обеспечивает неравенство $p > n$, т. е. кристалл превращается в полупроводник p -типа. При введении в газовую фазу избытка компонента М под давлением $p_M > \bar{p}_M$ из (4.70) получаем $p_{X_2} < \bar{p}_{X_2}$. Ситуация становится прямо противоположной: $[V_X] > [V_M]$ и $n > p$, что соответствует полупроводнику n -типа.

Иллюстрация вышеизложенного качественно изображена на рис. 4.5 в виде зависимости $|n - p|$ от парциального давления p_{X_2} . Поскольку эти величины на практике изменяются в широких пределах, то используется логарифмический масштаб, отображенный на рис. 4.5 в виде знака \lg перед переменными вдоль координатных осей.

Рассмотренный случай отсутствия легирующих примесей иллюстрируется средней кривой в форме «птички», центральный участок («носик») которой соответствует высокоомному компенсированному полупроводнику, в котором $[V_M] \approx [V_X]$ и $n \approx p$. По обе стороны от этого участка компенсация нарушается за счет преобладающего действия вакансий в одной из подрешеток: слева $[V_X] > [V_M]$ и $n \approx [V_X^+]$, а справа $[V_M] > [V_X]$ и $p \approx [V_M^-]$.

Вясним характер зависимости концентрации дырок p от p_{X_2} в области высоких давлений, где $p \simeq [V_M^-]$. Из закона действия масс (4.64) получаем $p^2 \simeq K_{V_M}[V_M] = K_{V_M}K_{\text{ш}}[V_X]^{-1}$, при этом последнее равенство записано с учетом (4.63). Найдя из уравнения (4.69) значение $[V_X]$ и подставив его в предыдущее

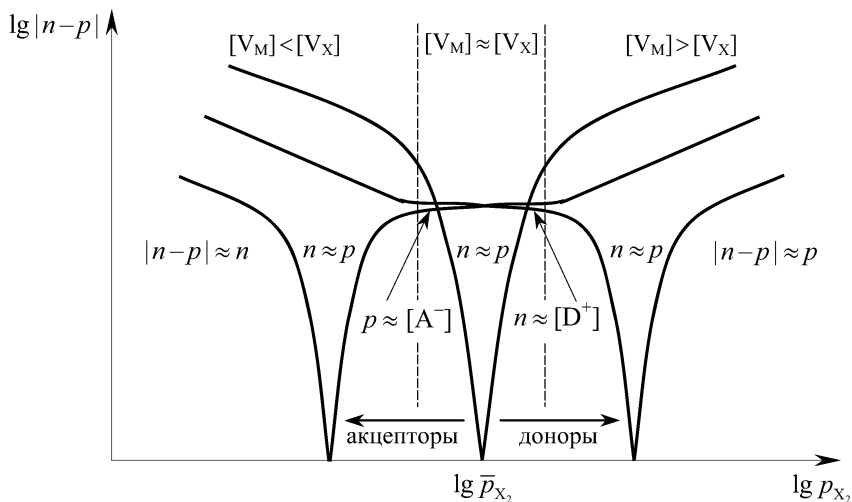


Рис. 4.5. Качественный вид зависимости концентрации носителей заряда в бинарном полупроводнике MX от парциального давления p_{X_2} в газовой фазе: центральная кривая соответствует отсутствию легирующих примесей; горизонтальными стрелками показано направление смещения центральной кривой при наличии легирующей примеси: для доноров кривая смещается вправо, для акцепторов — влево

равенство, окончательно получаем искомое выражение:

$$p = \left(\frac{K_{\text{Ш}}(T) K_{V_M}(T)}{K_X(T)} \right)^{1/2} p_{X_2}^{1/4}.$$

Следовательно, в области высоких давлений (при $p_{X_2} \gg \bar{p}_{X_2}$) концентрация дырок p нарастает как $p \propto p_{X_2}^{1/4}$ (правое «дырочное крыло птички»). Аналогично можно показать, что в области низких давлений (при $p_{X_2} \ll \bar{p}_{X_2}$ или $p_M \gg \bar{p}_M$) концентрация электронов падает как $n \propto p_{X_2}^{-1/4}$ (левое «электронное крыло птички»). Особенностью средней кривой является симметрия «крыльев», которая нарушается при наличии примесей в кристалле.

Покажем, что если в полупроводник с дефектами по Шоттки вводятся примеси, то они смещают кривую в направлении стрелок на рис. 4.5: вправо для донорной примеси и влево для акцепторной примеси.

Действительно, при $p_{X_2} = \bar{p}_{X_2}$, когда наблюдается полная взаимная компенсация вкладов вакансий, полупроводник с мелкими донорами, для которых $[D] \simeq [D^+]$, сохраняет электронную проводимость за счет ионизации доноров, тогда $n \approx [D^+]$. В этом

случае компенсация может быть достигнута за счет преобладающего влияния вакансий V_M акцепторного типа, что реализуется при $p_{X_2} > \bar{p}_{X_2}$. Это означает, что при введении донорной примеси «носик птички» смещается вправо, так что при давлении \bar{p}_{X_2} располагается ее «электронное крыло». Аналогично при наличии акцепторной примеси в кристалле, когда $p \approx [A^-]$ при $p_{X_2} = \bar{p}_{X_2}$, здесь расположено «дырочное крыло птички», а ее «носик» смещен влево.

Именно это и показано на рис. 4.5 в виде двух кривых, смещенных относительно средней кривой. В центральной части, ограниченной вертикальными пунктирными линиями, условие электронейтральности $n \approx p$ для компенсированного полупроводника без примесей (средняя кривая) заменяется на условия $n \approx [D^+] = \text{const}$ и $p \approx [A^-] = \text{const}$, соответственно, для доноров и акцепторов (две крайние кривые). По этой причине возникает асимметрия «крыльев» для этих кривых на рис. 4.5: в центральной части соответствующего «крыла» наблюдается близкий к горизонтальному ход, который в дальнейшем переходит в зависимость типа $n \propto p_{X_2}^{-1/4}$ (для левого «электронного крыла донорной птички») или $p \propto p_{X_2}^{1/4}$ (для правого «дырочного крыла акцепторной птички»).

4.7. Распределение амфотерной примеси в кристаллической решетке полупроводников

Известно, что в определенных случаях одна и та же примесь может занимать различные места в решетке полупроводника и соответственно находиться в разных ионизационных состояниях, выполняя функцию либо донора, либо акцептора, т.е. является амфотерной примесью. Например, медь, расположенная в междоузлиях германия или кремния, служит донором электронов, а при нахождении в узлах решетки является акцептором с кратностью ионизации, равной трем.

Другим примером амфотерного поведения примеси служит кремний в кристаллической решетке арсенида галлия. Кристалл GaAs состоит из двух подрешеток: одна построена из атомов галлия Ga (элемент III группы), другая — из атомов мышьяка As (элемент V группы). Кремний Si (элемент IV группы) может занимать узлы в обеих подрешетках GaAs, выполняя либо функцию донора на месте галлия, либо функцию акцептора на месте мышьяка. Термодинамический анализ такой системы требует применения следующей системы уравнений:

- уравнение перераспределения атомов Si между подрешетками кристалла GaAs,

$$\text{Si}_{\text{Ga}} \rightleftharpoons \text{Si}_{\text{As}}, \quad K_{\text{Si}}(T) = \frac{[\text{Si}_{\text{As}}]}{[\text{Si}_{\text{Ga}}]}; \quad (4.71)$$

- уравнение ионизации атомов кремния,

$$\text{Si}_{\text{Ga}} \rightleftharpoons \text{Si}_{\text{Ga}}^+ + e^-, \quad K_{\text{Si}_{\text{Ga}}}(T) = \frac{[\text{Si}_{\text{Ga}}^+]n}{[\text{Si}_{\text{Ga}}]}; \quad (4.72)$$

$$\text{Si}_{\text{As}} \rightleftharpoons \text{Si}_{\text{As}}^- + e^+, \quad K_{\text{Si}_{\text{As}}}(T) = \frac{[\text{Si}_{\text{As}}^-]p}{[\text{Si}_{\text{As}}]}; \quad (4.73)$$

- уравнение межзонного возбуждения,

$$0 \rightleftharpoons e^- + e^+, \quad n_i^2(T) = np; \quad (4.74)$$

- уравнение электронейтральности,

$$n + [\text{Si}_{\text{As}}^-] = p + [\text{Si}_{\text{Ga}}^+]; \quad (4.75)$$

- уравнение сохранения общего числа атомов кремния, введенных в GaAs,

$$[\text{Si}_{\text{Ga}}] + [\text{Si}_{\text{As}}] + [\text{Si}_{\text{Ga}}^+] + [\text{Si}_{\text{As}}^-] = [\text{Si}]. \quad (4.76)$$

Численное решение задачи, описываемой системой уравнений (4.71)–(4.76), в принципе возможно только при известной температурной зависимости констант равновесия и заданной общей концентрации кремния $[\text{Si}]$.

Используя законы действия масс (4.72) и (4.73), запишем полную концентрацию атомов кремния, размещенных в двух подрешетках GaAs:

$$N_{\text{Si}_{\text{Ga}}} \equiv [\text{Si}_{\text{Ga}}] + [\text{Si}_{\text{Ga}}^+] = [\text{Si}_{\text{Ga}}] \left(1 + \frac{K_{\text{Si}_{\text{Ga}}}(T)}{n} \right), \quad (4.77)$$

$$N_{\text{Si}_{\text{As}}} \equiv [\text{Si}_{\text{As}}] + [\text{Si}_{\text{As}}^-] = [\text{Si}_{\text{As}}] \left(1 + \frac{K_{\text{Si}_{\text{As}}}(T)}{p} \right). \quad (4.78)$$

На основании этих уравнений проведем качественный анализ влияния $[\text{Si}]$ на концентрацию электронов проводимости в GaAs. Из эксперимента известно, что при малом содержании кремния около 98% его атомов располагаются в подрешетке Ga, выполняя роль мелкого донора, т. е. $[\text{Si}_{\text{Ga}}] \ll [\text{Si}_{\text{Ga}}^+]$. Поскольку собственная концентрация для GaAs невелика ($n_i = 1,8 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ при $T = 300 \text{ K}$), то $p = n_i^2/n \ll n$. Тогда уравнения (4.75) и (4.76) позволяют записать $n \approx [\text{Si}_{\text{Ga}}^+] \approx [\text{Si}]$. Следовательно, concentra-

ция электронов проводимости в арсениде галлия растет пропорционально степени легирования его кремнием. Такая картина сохраняется вплоть до значений $[\text{Si}] \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$, как показано на рис. 4.6.

По мере дальнейшего увеличения $[\text{Si}]$ возрастание концентрации электронов n вызывает, в соответствии с (4.74), настолько существенное снижение концентрации дырок p , что реакция (4.73) заметным образом смещается вправо, обеспечивая рост концентрации $[\text{Si}_{\text{As}}^-]$. Из равенства (4.78) следует, что с уменьшением концентрации p полная величина $N_{\text{Si}_{\text{As}}}$ возрастает. Это означает, что при достаточном увеличении общей концентрации вводимого кремния, он начинает размещаться в подрешетке мышьяка, где является акцептором. Поэтому на рис. 4.6 рост концентрации электронов n замедляется и, начиная со значений $[\text{Si}] \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$, полностью прекращается, обеспечивая предельную растворимость $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для кремния как донора.

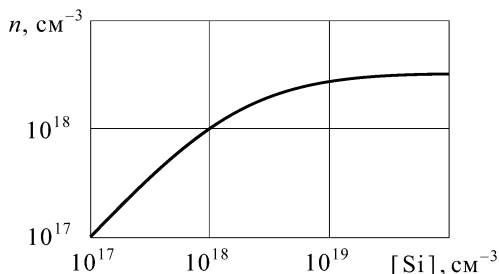


Рис. 4.6. Концентрация электронов проводимости как функция содержания Si в арсениде галлия

Если в арсенид галлия ввести другую донорную примесь (например, Te или Se), то возрастает растворимость кремния в подрешетке мышьяка, а при введении акцепторной примеси (например, Zn или Cd) растет его растворимость в подрешетке галлия. Такое заключение следует из соотношений (4.77) и (4.78) и полностью согласуется с общим правилом о взаимном влиянии ионизованных дефектов в полупроводниках.

Мы рассмотрели простейший вариант задачи с амфотерным поведением кремния в арсениде галлия. Реальная ситуация в этом случае (как, впрочем, и во многих других) оказывается значительно сложнее. При высокой концентрации кремния не все его атомы располагаются в узлах галлиевой и мышьяковой подрешеток с образованием мелких доноров Si_{Ga} и акцепторов Si_{As} . Оставшиеся атомы кремния образуют между собой ассоциаты

(например, донорно-акцепторного типа $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{Si}_{\text{As}}$) или комплексы совместно с собственными дефектами решетки и с неконтролируемыми примесями, которые всегда присутствуют в реальном кристалле.

Модельное описание таких комплексов зачастую трудно осуществить, что усложняет задачу анализа, и обычно она решается экспериментальным путем. Так, экспериментально установлено, что один из комплексов, образованный с участием Si, дает акцепторный уровень с энергией ионизации $\Delta E_{\text{A}} \approx 0,1$ эВ. Концентрация этих акцепторных комплексов зависит от ряда факторов и, в частности, увеличиваясь с ростом полной концентрации $[\text{Si}]$, может превзойти концентрацию мелких доноров $[\text{Si}_{\text{Ga}}]$. В результате этого происходит инверсия проводимости арсенида галлия от электронного типа к дырочному.

Описанная ситуация изменяет ход кривой на рис. 4.6 в области больших концентраций $[\text{Si}]$. Инверсия типа проводимости GaAs за счет комплексообразования с участием амфотерных атомов Si используется на практике при выращивании светодиодных $p-n$ -структур методом жидкофазной эпитаксии. При этом управление инверсией проводимости осуществляется выбором температуры эпитаксиального роста, которая зависит не только от количества примеси кремния, введенной в жидкий раствор-расплав Ga-As, но и от других технологических факторов.

Контрольные вопросы

1. Дайте физическое обоснование классификации точечных дефектов в реальных кристаллах.
2. Чем определяются электронные свойства примесных и собственных дефектов в кристаллах полупроводников?
3. По какому признаку различают донорные, акцепторные и амфотерные примеси? Приведите примеры для конкретных полупроводников.
4. Дайте определение собственного полупроводника, компенсированного полупроводника и полупроводников с электронным и дырочным типом проводимости.
5. Каким образом точечные дефекты определяют электрические, оптические и термоэмиссионные свойства полупроводников и диэлектриков?

6. В чем заключается основная идея квазихимического подхода к описанию точечных дефектов в полупроводниках? Приведите примеры квазихимических реакций и соответствующие им законы действия масс.
7. Сформулируйте физическое содержание электронно-дырочного равновесия в полупроводниках и проведите аналогию с ионным равновесием в водных растворах электролитов.
8. Сравните вывод закона Генри в форме (4.30) при квазихимическом подходе с аналогичным выводом в форме (2.31), основанным на условии фазового равновесия при молекулярном механизме растворения.
9. Сравните вывод закона Сивертса в форме (4.32) при квазихимическом подходе с аналогичным выводом в форме (2.40), основанным на условии химического равновесия при атомарном механизме растворения.
10. В чем состоит специфика ионного механизма растворения примесей в полупроводниках по сравнению с молекулярным и атомарным механизмами растворения?
11. Каковы механизмы тепловой генерации собственных дефектов в полупроводниках? Приведите примеры квазихимических реакций с соответствующими законами действия масс.
12. Сформулируйте общее правило взаимного влияния заряженных точечных дефектов (собственных и примесных) на их растворимость в кристаллической решетке полупроводника.
13. В чем заключается основная идея управления концентрацией собственных дефектов в полупроводниках при изотермическом отжиге кристаллов в парогазовой среде?
14. Качественно объясните ход кривых на рис. 4.5 с обоснованием влияния донорных и акцепторных примесей на положение кривой.
15. На основе уравнений (4.71)–(4.76) объясните поведение амфотерной примеси кремния в кристаллической решетке арсенида галлия.

Глава 5

УПРАВЛЕНИЕ ДИФфуЗИОННЫМИ И КИНЕТИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ

В предыдущих главах были рассмотрены основные равновесные закономерности, лежащие в основе управления фазовыми, химическими и электрохимическими превращениями веществ и процессами образования дефектов в кристаллах полупроводников. Принципиальная возможность смещения термодинамического равновесия в нужном направлении выяснялась на основании знака изобарно-изотермического потенциала ΔG (или изохорно-изотермического потенциала ΔF) для рассматриваемого процесса. Однако практическая осуществимость процесса определяется не только термодинамическими факторами. Важную роль при этом, в частности, при управлении скоростью протекания процессов, играют существенно неравновесные закономерности, лежащие в основе диффузионной и химической кинетики.

Задача данной главы — последовательное рассмотрение физических явлений, возникающих при нарушении условий фазового и химического равновесия в применении к технологическим проблемам электроники, включая диффузионные и кинетические задачи, принципиально важные для вакуумной и полупроводниковой технологии.

5.1. Термоактивационные процессы. Закон Аррениуса

В задачах управления фазовыми, химическими и структурными превращениями веществ ранее рассматривалось смещение термодинамического равновесия в соответствии с принципом Ле Шателье в результате внешних воздействий и выяснялась возможность протекания процессов при нарушении равновесных условий в системе. Однако не изучались закономерности разви-

тия неравновесных процессов во времени, что является предметом нижеследующего рассмотрения.

Нарушение фазового равновесия. Как известно (см. п. 1.14 и 1.15), любая гетерогенная многокомпонентная система с химически пассивными компонентами находится в условиях фазового равновесия, если все фазы имеют одинаковую температуру и давление ($T = \text{const}$ и $P = \text{const}$) и для каждого i -го компонента его химический потенциал (или электрохимический потенциал для заряженных частиц) одинаков во всех равновесных фазах ($\mu_i = \text{const}$, $i = 1, 2, \dots, K$ — номер компонента).

Следовательно, нарушение термодинамического равновесия между фазами возможно лишь в условиях неоднородного распределения температуры $T(\mathbf{r})$, давления $P(\mathbf{r})$ и химических потенциалов $\mu_i(\mathbf{r})$, характеризующихся соответствующими градиентами, а именно, $\text{grad } T(\mathbf{r}) \neq 0$, $\text{grad } P(\mathbf{r}) \neq 0$ и $\text{grad } \mu_i(\mathbf{r}) \neq 0$. В нестационарных условиях все эти величины зависят также от времени t , не указываемого здесь для упрощения записи.

Ненулевые градиенты являются *движущей силой* процессов массопереноса (или массоотдачи) и теплопереноса (или теплоотдачи). Проявляются эти неравновесные процессы в виде потоков частиц (или массы) и энергии (или тепла). Направление этих потоков таково, что при выключении внешних воздействий они стремятся вернуть систему в равновесное состояние.

Оставив в стороне тепловые процессы, как малосущественные для дальнейшего рассмотрения, запишем *плотность потока частиц* i -го компонента в форме векторной величины,

$$\mathbf{J}_i = \alpha_i^T \text{grad } T + \alpha_i^P \text{grad } P + \alpha_i^\mu \text{grad } \mu_i, \quad (5.1)$$

содержащей в общем случае аддитивные вклады от каждого из трех градиентов с соответствующими коэффициентами пропорциональности. Такой поток, учитывающий линейные вклады градиентов, называют *диффузионным потоком*, а физические процессы, обеспечивающие эти три вклада, носят название *термодиффузии* ($\alpha_i^T \text{grad } T$), *бародиффузии* ($\alpha_i^P \text{grad } P$) и *концентрационной диффузии* ($\alpha_i^\mu \text{grad } \mu_i$). Последнее название связано с тем обстоятельством, что химический потенциал i -го компонента определяется его концентрацией c_i в соответствии с равенством (1.107):

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln a_i \equiv \mu_i^0 + k_B T \ln \gamma_i c_i. \quad (5.2)$$

Здесь химический потенциал отнесен к одной частице, при этом $a_i = \gamma_i c_i$ — активность i -го компонента и γ_i — коэффициент

активности, зависящий в общем случае от концентраций c_j всех компонентов системы ($j = 1, 2, \dots, K$).

На практике вклады термодиффузии и бародиффузии обычно играют малозначительную роль и могут быть опущены в формуле (5.1) по сравнению с концентрационной диффузией, которая в этом случае называется просто *диффузией*.

Известно (см. п. 1.9), что при неоднородном распределении химического потенциала $\mu_i(\mathbf{r})$ происходит переход частиц i -го сорта из области с бóльшим значением μ_i в область с меньшим его значением. В то же время градиент химического потенциала всегда направлен в сторону возрастания потенциала, что дает $\alpha_i^\mu = -|\alpha_i^\mu| < 0$. Это позволяет, используя выражение (5.2) и равенство $\text{grad } \mu_i = (\partial \mu_i / \partial c_i) \text{grad } c_i$, записать *плотность диффузионного потока* (5.1) в виде

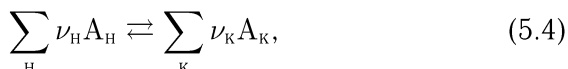
$$\mathbf{J}_i = -D_i \text{grad } c_i, \quad (5.3)$$

где $D_i = |\alpha_i^\mu| (k_B T / c_i) (1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln c_i)$ — коэффициент диффузии, имеющий размерность $\text{см}^2/\text{с}$. В общем случае коэффициент диффузии для любого i -го компонента является функцией температуры и концентраций всех компонентов, так как для многокомпонентных систем $\gamma_i = f_i(T, c_1, c_2, \dots, c_K)$. Однако при небольших пространственных неоднородностях в сильно разбавленных растворах пренебрегают зависимостью от концентраций и учитывают лишь температурную зависимость $D_i(T)$.

Известно, что для газов такая зависимость обычно имеет вид $D(T) = D_0(T/273)^m$, где $m = 1,5-2$ и по порядку величины $D_0 = (0,1-1,5) \text{ см}^2/\text{с}$. Для жидкостей и твердых тел температурная зависимость $D(T)$ определяется, как увидим ниже, законом Аррениуса (5.12) и по порядку величины дает значения $D = (10^{-6}-10^{-4}) \text{ см}^2/\text{с}$ для жидкостей и $D = (10^{-14}-10^{-10}) \text{ см}^2/\text{с}$ для твердых тел.

Согласно выражению (5.3), диффузионный поток вещества всегда вытекает из области с большей концентрацией соответствующих частиц и стремится выровнять их пространственное распределение.

Нарушение химического равновесия. В гетерогенной системе обратимая химическая реакция записывается в обобщенной форме:



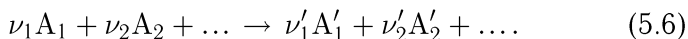
где $\text{A}_{\text{н}}$ и $\text{A}_{\text{к}}$ — химические символы реагентов, условно названных начальными (стоящие слева) и конечными (стоящие справа),

а ν_{H} и ν_{K} — соответствующие им стехиометрические коэффициенты. Как известно (см. п. 1.14), термодинамическое равновесие в этом случае обеспечивается, в дополнение к изобарно-изотермическим условиям $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$, требованием обращения в нуль изобарного потенциала реакции ($\Delta G = 0$), из которого следует равенство, накладываемое на химические потенциалы реагентов (см. формулу (1.145)):

$$\sum_{\text{H}} \nu_{\text{H}} \mu_{\text{H}} = \sum_{\text{K}} \nu_{\text{K}} \mu_{\text{K}}. \quad (5.5)$$

При нарушении условия (5.5) обратимая химическая реакция (5.4) смещается в ту или иную сторону в зависимости от знака изобарного потенциала ΔG , вычисляемого на основании уравнения изотермы Вант-Гоффа (3.23): при $\Delta G < 0$ возможно протекание реакции слева направо, а при $\Delta G > 0$ — справа налево.

Рассмотрим одностороннюю реакцию, протекающую слева направо, которую в отличие от (5.4) более удобно для последующего изложения записать в виде



Процесс превращения начальных реагентов A_i в конечные продукты A'_i протекает нестационарно, развиваясь во времени. Кинетическими величинами, характеризующими химический процесс, в данном случае являются мгновенные значения концентраций для участников реакции. Скорость изменения этих величин во времени определяет скорость химической реакции, обозначенную как $r(t)$. Эту величину можно оценивать либо по уменьшению концентрации $c_{A_i}(t)$ любого из начальных реагентов (нештрихованных), либо по увеличению концентрации $c_{A'_i}(t)$ любого из продуктов реакции (штрихованных), так как они жестко связаны между собой следующим соотношением стехиометричности:

$$-\frac{1}{\nu_1} \frac{\partial c_{A_1}(t)}{\partial t} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{\partial c_{A_2}(t)}{\partial t} = \dots = \frac{1}{\nu'_1} \frac{\partial c_{A'_1}(t)}{\partial t} = \frac{1}{\nu'_2} \frac{\partial c_{A'_2}(t)}{\partial t} = \dots \quad (5.7)$$

На этом основании определяем скорость химической реакции (5.6) по i -му реагенту:

$$r(t) = -\frac{\partial c_{A_i}(t)}{\partial t} \quad (\text{моль/см}^3 \cdot \text{с}). \quad (5.8)$$

Согласно *основному постулату химической кинетики*, скорость реакции, протекающей слева направо, пропорциональна произведению концентраций исходных реагентов, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам:

$$r(t) = k(T) c_{A_1}^{\nu_1}(t) c_{A_2}^{\nu_2}(t) \dots \equiv k(T) \prod_i c_i^{\nu_i}(t). \quad (5.9)$$

Коэффициент пропорциональности $k(T)$ для каждой реакции постоянен при неизменной температуре и по этой причине называется *константой скорости* химической реакции. Эта константа, как увидим ниже, является, в соответствии с законом Аррениуса, функцией только температуры. Она характеризует кинетику химического процесса, под которой понимают закономерность развития процесса во времени. Согласно определению, константа скорости равняется реальной скорости реакции при единичной концентрации каждого из исходных веществ.

Подстановка формулы (5.8) в левую часть основного постулата химической кинетики (5.9) дает уравнение, называемое *кинетическим уравнением*.

Следует отметить, что присутствие стехиометрических коэффициентов ν_i в формуле (5.9) оправдано лишь в двух случаях: для *простых реакций*, протекающих в одну стадию, и для *квазиравновесных реакций*, протекающих в условиях, близких к равновесным.

В общем случае сложная реакция протекает по разветвленному пути, выискивая промежуточные стадии с наибольшей скоростью протекания для того, чтобы обеспечить высокую вероятность достижения конечного состояния. В этом случае уравнение (5.9) содержит на месте стехиометрического коэффициента ν_i другой численный коэффициент n_i , называемый *порядком реакции по данному компоненту*. Каждый из коэффициентов n_i подлежит специальному экспериментальному нахождению. Суммарная величина $n = \sum_i n_i$ определяет *порядок реакции в целом*. По этому признаку различают химические реакции первого порядка (типа $A \rightarrow B + C + \dots$), второго порядка (типа $A + B \rightarrow C + D + \dots$) и т. д., для которых кинетическое уравнение соответственно имеет вид

$$\begin{aligned} r(t) &\equiv -\frac{\partial c_A(t)}{\partial t} = k(T) c_A(t), \\ r(t) &\equiv -\frac{\partial c_A(t)}{\partial t} = k(T) c_A(t) c_B(t) \quad \text{и т. д.} \end{aligned} \quad (5.10)$$

В выражениях (5.10) порядок реакции отождествлен с ее *молекулярностью*, определяемой как число $\nu = \sum_i \nu_i$ молекул, одновременно участвующих в акте химического взаимодействия. Отождествление порядка реакции с молекулярностью ($n = \nu$) часто применяют на практике, хотя из вышесказанного ясно, что это справедливо лишь для простых и квазиравновесных реакций.

Рассмотренные выше неравновесные процессы — диффузионный и кинетический — на элементарном уровне обусловлены переходом частиц из одного состояния в другое с преодолением потенциального барьера высотой E , изображенного на рис. 5.1. Вероятность w перехода частицы из состояния 1 в состояние 2 зависит лишь от температуры T и определяется обычной больцмановской экспонентой:

$$w = w_0 e^{-E/k_B T}, \quad (5.11)$$

где w_0 и E — постоянные величины, характерные для рассматриваемого неравновесного процесса. Высота потенциального барьера E , который разделяет соседние положения частицы, называется *энергией активации*.

Исходя из общих энергетических соображений, можно утверждать, что вероятность осуществления процесса, записанная в форме (5.11), характерна как для диффузионного перемещения частиц, так и для химической кинетики. В связи с этим следует ожидать, что величины D и k , характеризующие эти процессы, должны иметь экспоненциальную зависимость от температуры, аналогичную (5.11), а именно:

$$D(T) = D_0 e^{-E/k_B T}, \quad (5.12)$$

$$k(T) = k_0 e^{-E/k_B T}. \quad (5.13)$$

Отсюда видно, что чем больше энергия активации E для диффузионного или химического процесса, тем меньше величина коэффициента диффузии $D(T)$ или константы скорости $k(T)$ и тем сильнее они изменяются с изменением температуры.

Выражения (5.12) и (5.13) определяют так называемый *закон Аррениуса*, а процессы, подчиняющиеся этому закону, называются *термоактивационными процессами*. Для таких процессов энергия активации, введенная как высота потенциального барьера, всегда положительна. Это означает, что с ростом температуры коэффициенты $D(T)$ и $k(T)$ всегда возрастают. Именно такой смысл вкладывается в термин «термоактивационный

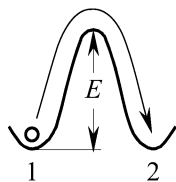
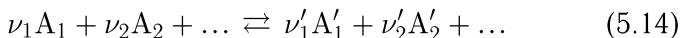


Рис. 5.1. К определению энергии активации E для термоактивационного процесса

процесс», поскольку повышение температуры увеличивает вероятность преодоления частицами энергетического барьера и тем самым активизирует протекание неравновесного процесса.

5.2. Механизм кинетики химических реакций. Уравнение Аррениуса

Рассмотрим обратимую химическую реакцию, записанную по аналогии с необратимой реакцией (5.6) в виде



В соответствии с основным постулатом химической кинетики (5.9) представляем скорости прямой и обратной реакции (5.14) в следующем виде:

$$\begin{aligned} r_1(t) &= k_1(T) c_{A_1}^{\nu_1}(t) c_{A_2}^{\nu_2}(t) \dots, \\ r_2(t) &= k_2(T) c_{A'_1}^{\nu'_1}(t) c_{A'_2}^{\nu'_2}(t) \dots, \end{aligned} \quad (5.15)$$

где $k_1(T)$ и $k_2(T)$ — константы скорости этих реакций, рассматриваемые как известные функции температуры.

Определим начальные условия, задавая при $t = 0$ ненулевыми только концентрации исходных (нештрихованных) компонентов, входящих в левую часть реакции (5.14), тогда

$$c_{A_i}(0) \neq 0 \quad \text{и} \quad c_{A'_i}(0) = 0.$$

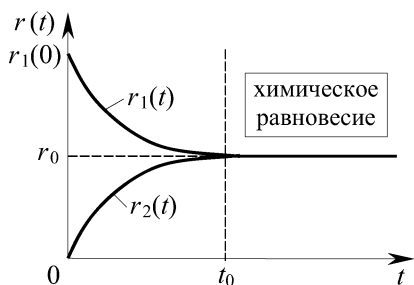


Рис. 5.2. Зависимость скорости прямой (r_1) и обратной (r_2) реакций от времени

Эти начальные условия, примененные к выражениям (5.15), дают значения начальной скорости для прямой и обратной реакций:

$$r_1(0) \neq 0 \quad \text{и} \quad r_2(0) = 0.$$

По мере расходования начальных реагентов A_i и возникновения конечных продуктов A'_i , величина $r_1(t)$ будет с течением времени уменьшаться, а величина $r_2(t)$ расти, как показано качественно на рис. 5.2. В момент времени t_0 достигается химическое равновесие, при котором скорости прямой и обратной реакций становятся равными:

$$r_1(t_0) = r_2(t_0) \equiv r_0. \quad (5.16)$$

Равенство (5.16), начинающее действовать при $t \geq t_0$, содержит равновесные концентрации, стоящие в формулах (5.15), которые, как и ранее, обозначим чертой сверху, т.е. \bar{c}_{A_i} и $\bar{c}_{A'_i}$. Тогда подстановка (5.15) в равенство (5.16) дает

$$\frac{k_1(T)}{k_2(T)} = \frac{\bar{c}_{A'_1}^{\nu'_1} \bar{c}_{A'_2}^{\nu'_2} \dots}{\bar{c}_{A_1}^{\nu_1} \bar{c}_{A_2}^{\nu_2} \dots} \equiv \frac{\prod_{\kappa} \bar{c}_{A_{\kappa}}^{\nu_{\kappa}}}{\prod_{\text{н}} \bar{c}_{A_{\text{н}}}^{\nu_{\text{н}}}} = K_c(T), \quad (5.17)$$

где начальным (нештрихованным) и конечным (штрихованным) реагентам присвоены прежние индексы «н» и «к». Появление в формуле (5.17) константы химического равновесия $K_c(T)$ обусловлено законом действия масс (3.6), записанным в виде последнего равенства в (5.17).

Таким образом, константа химического равновесия равна отношению констант скорости для прямой и обратной реакций:

$$K_c(T) = \frac{k_1(T)}{k_2(T)}. \quad (5.18)$$

Этот результат является следствием динамического характера равновесия в химических реакциях (см. п. 1.14).

Воспользуемся уравнением изохоры Вант-Гоффа (3.42), которому подчиняется константа равновесия:

$$\frac{d \ln K_c(T)}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (5.19)$$

где ΔU — изохорный тепловой эффект реакции.

Подставляя соотношение (5.18) в уравнение (5.19) и полагая $\Delta U = U'_1 - U'_2$, получаем

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{U'_1}{RT^2} - \frac{U'_2}{RT^2}. \quad (5.20)$$

В уравнении (5.20) введены два энергетических параметра U'_1 и U'_2 , которые, как увидим далее, определяют высоту потенциальных барьеров, преодолеваемых частицами химической системы при прямой и обратной реакциях. Уравнение (5.20) можно расчленить на два уравнения

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{U'_1}{RT^2} + B \quad \text{и} \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{U'_2}{RT^2} + B, \quad (5.21)$$

относящиеся к прямой и обратной реакциям и содержащие одинаковую величину B , которая, как показывают многочисленные

эксперименты, всегда равняется нулю. Опуская индексы 1 и 2, записываем оба уравнения (5.21) в общем виде

$$\frac{d \ln k(T)}{dT} = \frac{E}{k_B T^2}, \quad (5.22)$$

где $E = U'/N_A$ — энергия активации химической реакции (прямой или обратной), отнесенная к одной частице, N_A — число Авогадро.

Уравнение (5.22) получило название *уравнения Аррениуса*. Его интегрирование при условии $E = \text{const}$ дает температурный ход константы скорости в форме закона Аррениуса (5.13). Таким образом, подтверждается зависимость $k(T)$, которая в предыдущем параграфе была записана на основании выражения (5.11) для вероятности преодоления частицей потенциального барьера высотой E .

Уточним смысл термина «преодоление потенциального барьера» на примере обратимой реакции замещения $A + BC \rightleftharpoons AB + C$. Соответствующая энергетическая диаграмма изображена на рис. 5.3.

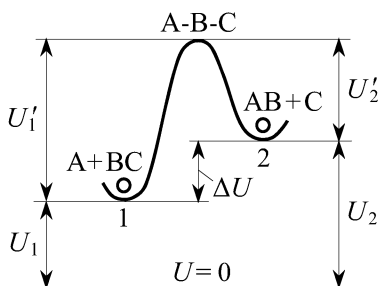


Рис. 5.3. Энергетическая диаграмма для обратимой реакции $A + BC \rightleftharpoons AB + C$

Рассмотрим механизм взаимодействия между частицами для прямой реакции. Исходная система $A + BC$, состоящая из атомов A и молекул BC , переходит из состояния 1 с внутренней энергией U_1 , преодолевая потенциальный барьер высотой U_1' , в состояние 2 для системы $AB + C$, состоящей из молекул AB и атомов C , с энергией U_2 . Максимуму диаграммы соответствует так называемое *переходное состояние*, которое система выбирает как наиболее вероятное среди возможных промежуточных состояний. Здесь система находится в возбужденном состоянии, при котором возникает неустойчивый *активированный комплекс* в виде трех связанных атомов $A-B-C$.

Появление активированного комплекса, сопровождающееся возрастанием энергии системы, обусловлено двумя факторами. При сближении атома А с молекулой ВС, во-первых, они испытывают силы взаимного отталкивания как структуры с насыщенными электронными конфигурациями, а во-вторых, по мере их сближения ослабляется связь В–С внутри молекулы из-за влияния полей атома А. Оба эти фактора увеличивают энергию системы, что объясняет возрастающий характер потенциального профиля на рис. 5.3 при движении системы из состояния 1 в направлении к переходному состоянию. В этом состоянии парные химические связи внутри системы из трех атомов не имеют избирательного характера и они создают некоторую конфигурацию А–В–С, названную активированным комплексом, которая обладает максимальной энергией.

Естественно, что переходное состояние не является устойчивым и активированный комплекс при преобладающем парном взаимодействии между атомами А и В может образовать новую молекулу АВ. В результате этого энергия понижается, что соответствует «скатыванию» системы с максимума энергетической диаграммы в правый потенциальный минимум 2. Величина ΔU была введена в формуле (5.20) как разность энергий активации для прямой ($U'_1 \equiv E_1 N_A$) и обратной ($U'_2 \equiv E_2 N_A$) реакций. Как видно из рис. 5.3, одновременно с $\Delta U = U'_1 - U'_2$ имеем $\Delta U = U_2 - U_1$, что определяет тепловой эффект реакции в изохорных условиях. Следовательно, энергии активации прямой и обратной реакции отличаются друг от друга на величину теплового эффекта ($E_1 - E_2 = \Delta U / N_A$).

Таким образом, при столкновении частиц в химическое взаимодействие вступают лишь достаточно активные частицы, имеющие избыток энергии (в виде кинетической энергии поступательного движения молекулы или потенциальной энергии колебательного и вращательного движения атомов в молекуле) по сравнению со средней энергией частиц при данной температуре. Эта избыточная энергия и составляет энергию активации, которая идет на преодоление активными частицами потенциального барьера для того, чтобы участвовать в акте химического взаимодействия.

Для управления скоростью химической реакции (прямой или обратной) в систему вводят вещества, которые напрямую не участвуют в реакции, а предназначены для понижения или повышения активационного барьера интересующей реакции. Первые, называемые *катализаторами*, ускоряют реакцию, а вторые, называемые *ингибиторами* (отрицательными катализаторами), замед-

ляют ее. Это происходит по той причине, что атомы катализатора лишь участвуют в образовании активированного комплекса, уменьшая или увеличивая энергию активации, но не входят в состав конечных продуктов. Следовательно, катализатор не влияет на константу равновесия $K_c = k_1/k_2$, так как одновременно изменяет константы скорости k_1 и k_2 для прямой и обратной реакций, сохраняя неизменным их отношение.

5.3. Механизмы диффузии атомов в твердом теле

Диффузия в твердом теле представляет собой физический процесс перемещения атомов растворенного вещества в кристаллической решетке твердого растворителя. Кроме примесных атомов, диффундировать могут и собственные дефекты решетки при их неоднородном распределении. Такой процесс называется *самодиффузией* в отличие от *гетеродиффузии* примесей. Количественной характеристикой процесса является коэффициент диффузии D , введенный уравнением (5.3). Он связывает градиент концентрации диффундирующих атомов с плотностью их потока.

С микроскопической точки зрения процесс диффузии заключается в случайных перемещениях атомов в объеме твердого тела. Перемещения происходят в форме последовательных скачков из одного потенциального минимума в другой, которые разделены потенциальным барьером, называемым *энергией активации процесса диффузии*. Величина энергии активации E зависит от конкретного механизма диффузии.

Различают следующие механизмы, энергетические диаграммы которых приведены на рис. 5.4.

1. *Обменный механизм* реализуется при взаимном обмене местами двух атомов, расположенных в соседних узлах решетки (рис. 5.4 а).

2. *Кольцевой механизм* реализуется при согласованном обмене местами группы атомов, расположенных по кольцу (рис. 5.4 б). Оба обменных механизма характерны для процесса самодиффузии.

3. *Вакансионный механизм* осуществляется при движении атомов по вакансиям (рис. 5.4 в). В районе вакансии энергетический барьер E понижен по сравнению с обычным потенциальным профилем (пунктирные кривые), так что атом может достаточно легко его преодолеть. Движение атома по вакансиям сопровождается встречным движением вакансии как собственного дефекта решетки. Очевидно, что скорость диффузии пропорциональна

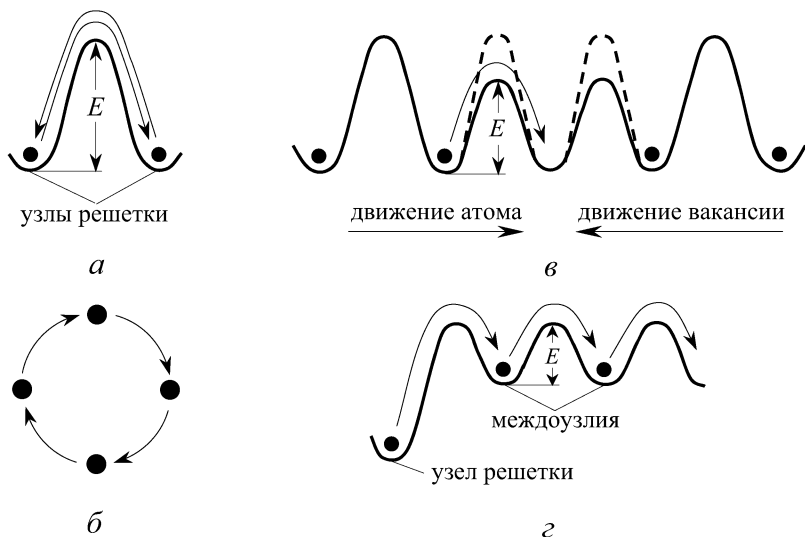


Рис. 5.4. Энергетические диаграммы и перемещения атомов для разных механизмов диффузии: *а* — обменный механизм, *б* — кольцевой механизм, *в* — вакансионный механизм, *г* — междоузельный механизм

концентрации вакансий, которая сильно зависит от температуры. Данный механизм характерен как для процесса самодиффузии, так и для гетеродиффузии примесных атомов замещения, находящихся в узлах кристаллической решетки.

4. *Междоузельный механизм* осуществляется путем движения атомов по междоузлиям (рис. 5.4 *г*). Энергия атома в междоузлии выше, чем для атома в узле, однако потенциальный барьер E , разделяющий соседние междоузлия, ниже. Поэтому междоузельный механизм приводит к большим скоростям диффузии, нежели предыдущие механизмы. Данный механизм характерен для гетеродиффузии примесных атомов внедрения, которые при растворении располагаются в междоузлиях решетки.

5. *Комбинированные механизмы* (диссоциативный и эстафетный) имеют место в том случае, если атомы растворенного вещества занимают как узлы, так и междоузлия твердого растворителя. Так как для примесных атомов коэффициент диффузии по вакансиям значительно меньше, чем по междоузлиям, то при *диссоциативном механизме* атомы примеси покидают узлы и перемещаются лишь по междоузлиям. При *эстафетном механизме* междоузельный атом примеси вытесняет из соседнего узла собственный атом решетки, который в свою очередь замеща-

ет примесный атом в ближайшем соседнем узле, вытесняя его в междоузлие и т. д.

Кроме вышеуказанных механизмов диффузии, существенную роль в дефектных материалах может играть диффузия вдоль дислокаций и по границам зерен, а также поверхностная диффузия адсорбированных атомов и молекул.

Дадим на качественном уровне микроскопическое обоснование закона Аррениуса (5.12) для коэффициента диффузии атомов в твердых телах, воспользовавшись аналогией с диффузионным движением молекул в газах. В обоих случаях перемешивание неоднородно распределенных веществ происходит в результате их теплового движения, однако в твердых телах из-за больших сил сцепления между частицами эти процессы протекают в миллиарды раз медленнее, чем в газах. Скорость перемешивания веществ в твердом состоянии определяется вероятностью (или частотой) w перехода частицы за единицу времени из одного равновесного положения в другое в соответствии с законом Больцмана (5.11). Френкель ввел в рассмотрение вместо w обратную величину $\tau = 1/w$, назвав ее *временем оседлой жизни* атома, которое характеризует среднее время его пребывания в минимуме потенциального рельефа решетки.

Согласно соотношению (5.11), для времени оседлой жизни атома справедливо выражение

$$\tau = \tau_0 e^{E/k_B T}, \quad (5.23)$$

где E — высота энергетического барьера, разделяющего соседние потенциальные минимумы (энергия активации). Постоянная τ_0 по порядку величины близка к периоду колебаний атома около положения равновесия и определяется упругостью межатомных связей (см. п. 6.3), которая не сильно изменяется для разных кристаллов, так что $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с. Как и следовало ожидать, с повышением энергии активации и с понижением температуры возрастает среднее время жизни атома в потенциальном минимуме.

Таким образом, каждый атом в среднем через время τ перескакивает в соседний потенциальный минимум, смещаясь в пространстве на постоянную решетки a . Это позволяет ввести в рассмотрение среднюю скорость перемещения атомов в кристалле, определив ее как $v = a/\tau$. Отсюда следует аналогия с газами, для которых средняя тепловая скорость молекул равняется $\bar{v} = \bar{\lambda}/\bar{\tau}$, где $\bar{\lambda}$ и $\bar{\tau}$ — средняя длина и время свободного пробега молекулы между двумя столкновениями. Кинетическая

теория газов дает известное выражение для коэффициента диффузии молекул:

$$D = \frac{1}{3} \bar{v}^2 \bar{\tau} = \frac{1}{3} \frac{\bar{\lambda}^2}{\bar{\tau}}.$$

По аналогии с этой формулой, отождествляя \bar{v} с $v = a/\tau$ и $\bar{\tau}$ с $\tau = \tau_0 \exp(E/k_B T)$, записываем коэффициент диффузии атомов в твердом теле в следующей форме:

$$D = \alpha v^2 \tau = \alpha \frac{a^2}{\tau} \equiv D_0 e^{-E/k_B T}, \quad (5.24)$$

где $D_0 \equiv \alpha a^2/\tau_0$ и E — энергия активации процесса диффузии. Коэффициент пропорциональности α принимает различные значения для кристаллических решеток разного типа (в частности, для простой, гранецентрированной и объемноцентрированной кубических решеток α принимает значения 1/6, 1/12 и 1/24).

Формула (5.24) в точности совпадает с выражением (5.12), записанным ранее на основании общих энергетических соображений, что подтверждает термоактивационную природу процесса диффузии. Значения коэффициента D_0 и энергии активации E , входящих в выражение (5.24), существенным образом зависят от механизма диффузии, имеющего место в реальных кристаллах.

В заключение приведем ориентировочные значения D_0 и E для самодиффузии кремния Si, а также для гетеродиффузии фосфора P и бора B в кремнии, выполняющих соответственно функцию донора и акцептора:

$$D_0 = 1,8 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{с} \text{ (Si)}, \quad D_0 = 10,5 \text{ см}^2/\text{с} \text{ (P в Si)}, \quad D_0 = 5,1 \text{ см}^2/\text{с} \text{ (B в Si)};$$

$$E = 4,48 \text{ эВ (Si)}, \quad E = 3,69 \text{ эВ (P в Si)}, \quad E = 3,70 \text{ эВ (B в Si)}.$$

Эти величины и подобные им для других полупроводников практически вычисляют на основе экспериментально разработанных методик и могут быть найдены в справочной литературе.

5.4. Законы Фика. Начальные и граничные условия в задачах диффузии

Рассмотрим произвольный объем V , внутри которого распределены частицы с неоднородной концентрацией $c(\mathbf{r}, t)$, зависящей также от времени t в нестационарном состоянии. Изменение числа частиц в объеме V связано с их вытеканием через поверхность S , ограничивающую этот объем. Если выделить на поверхности элементарную площадку dS с единичной внешней

нормалью \mathbf{n} , то количество частиц, вытекающих через нее за единицу времени, равно $J_n dS$, где $J_n = \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}$ — нормальная компонента плотности потока частиц \mathbf{J} . Скорость убыли частиц внутри объема V дается поверхностным интегралом $\oint_S J_n dS$, поэтому очевидным становится следующее интегральное соотношение:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V c(\mathbf{r}, t) dV = - \oint_S J_n dS. \quad (5.25)$$

С учетом теоремы Остроградского–Гаусса,

$$\int_V \operatorname{div} \mathbf{J} dV = \oint_S (\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}) dS,$$

соотношение (5.25) принимает вид

$$\int_V \left(\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J} \right) dV = 0.$$

Поскольку выбор объема V произволен, то последний интеграл равен нулю лишь при обращении в нуль подынтегрального выражения, что дает уравнение непрерывности

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J} = 0. \quad (5.26)$$

Следует иметь в виду, что при выводе уравнения (5.26) были исключены из рассмотрения процессы появления и исчезновения частиц внутри объема V в результате, например, протекания химических реакций с участием частиц рассматриваемого сорта. С учетом этого уравнение непрерывности (5.26) должно содержать в правой части дополнительные слагаемые, включающие скорости таких реакций.

Используем соотношение (5.3), связывающее плотность потока частиц с их концентрацией (индекс i для простоты опущен):

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -D \operatorname{grad} c(\mathbf{r}, t), \quad (5.27)$$

называемое **первым законом Фика**. Подстановкой (5.27) в уравнение (5.26) получаем **второй закон Фика**. Этот закон описывает изменение частиц во времени и в пространстве с помощью диффузионного уравнения,

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 c(\mathbf{r}, t), \quad (5.28)$$

где введен оператор Лапласа $\nabla^2 c \equiv \operatorname{div} \operatorname{grad} c$. Коэффициент диффузии в уравнении (5.28) вынесен за знак оператора Лапласа,

хотя в общем случае он может быть функцией координат. Поэтому более общей формой для правой части уравнения (5.28) является $\text{div}(D \text{grad} c)$.

Диффузионное уравнение (5.28) является дифференциальным уравнением в частных производных. Так как оно содержит производную по времени первого порядка и пространственные производные второго порядка, то для его решения необходимо задать одно начальное условие (при $t = 0$) и два граничных условия (в случае одномерной пространственной задачи).

При решении диффузионных задач обычно используют следующие два варианта границы:

• **отражающая граница** реализуется при отсутствии нормальной компоненты потока частиц через границу S , т. е.

$$J_n(t) \equiv \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}(t)|_S = -D \frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial n} \Big|_S = 0; \quad (5.29)$$

• **связывающая граница** не требует отсутствия нормальной компоненты потока на границе S и реализуется путем задания поверхностной концентрации частиц $c_s(t)$ (в частном случае постоянной или равной нулю), т. е.

$$c_s(t) = c(\mathbf{r}, t)|_S \quad (= \text{const или } 0). \quad (5.30)$$

При использовании модели полуограниченного тела одно из граничных условий (5.29) или (5.30) дополняют требованием поведения концентрации частиц на бесконечности, исходя из физической постановки задачи.

Среди практических задач, встречающихся в технологии электронных приборов, по виду начальных условий можно выделить следующие два типа:

• **задачи на удаление вещества** из твердого тела (обезгаживание деталей вакуумных приборов и геттерирование или испарение примесей из полупроводников):

$$c(\mathbf{r}, t)|_{t=0} = c_0(\mathbf{r}), \quad \text{когда при } t > 0 \quad c(\mathbf{r}, t) < c_0(\mathbf{r}); \quad (5.31)$$

• **задачи на введение вещества** в твердое тело (легирование полупроводников примесями и поглощение газов материалами):

$$c(\mathbf{r}, t)|_{t=0} = c_0(\mathbf{r}), \quad \text{когда при } t > 0 \quad c(\mathbf{r}, t) > c_0(\mathbf{r}), \quad (5.32)$$

где в частном случае может быть $c_0(\mathbf{r}) = 0$.

5.5. Диффузионные задачи на удаление вещества из твердого тела

Можно указать две практические задачи, когда целью технологической операции является удаление атомов вещества из твердого тела.

Во-первых, сюда относится задача обезгаживания элементов конструкции вакуумных приборов. Эту операцию проводят перед сборкой прибора путем отжига деталей в вакууме или в атмосфере очищенного водорода; окончательное обезгаживание достигается путем вакуумной обработки прибора на откачном посту.

Во-вторых, в технологии полупроводниковых материалов для очистки их от примесей используется метод геттерирования. Он заключается в нанесении на поверхность полупроводника материала, называемого геттером, который (обычно в расплавленном состоянии) эффективно экстрагирует растворенные в полупроводнике примеси. Так, для удаления быстро диффундирующих примесей меди, золота и железа, создающих нежелательные глубокие ловушки в кремнии, в качестве геттера используют фосфорно-силикатное стекло.

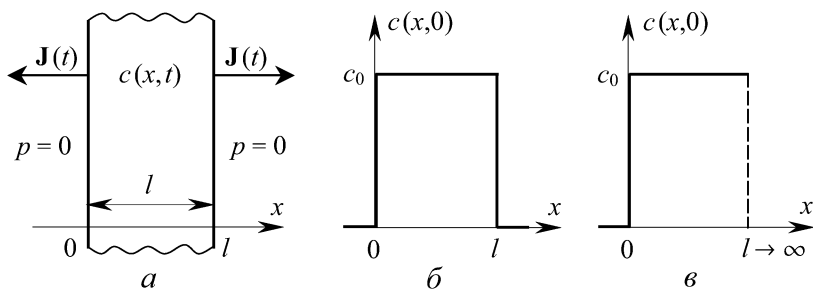


Рис. 5.5. К решению задачи диффузионного обезгаживания пластины, толщиной l (а) с однородным начальным распределением растворенного газа (б), и полуограниченного тела (при $l \rightarrow \infty$) с однородным начальным распределением растворенного газа (в). Векторы $\mathbf{J}(t)$ показывают диффузионные потоки газовой выделения через границы пластины.

Закономерности диффузионного удаления вещества из твердого тела будем изучать на примере вакуумного обезгаживания пластины толщиной l с неограниченными поперечными размерами, которая показана на рис. 5.5а. В этом случае диффузионная задача становится одномерной и для нее второй закон Фика

в форме (5.28) принимает следующий вид:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}. \quad (5.33)$$

Величина $c(x, t)$, входящая в уравнение (5.33), представляет собой искомое распределение растворенного газа в пластине, изменяющееся во времени в нестационарных условиях.

Начальное распределение газа по толщине пластине принимаем однородным (рис. 5.5 б), так что начальное условие типа (5.31) в данном случае имеет вид

$$c(x, t)|_{t=0} = \begin{cases} 0 & \text{при } x < 0 \text{ и } x > l, \\ c_0 & \text{при } 0 \leq x \leq l. \end{cases} \quad (5.34)$$

Для записи граничных условий при $x = 0$ и $x = l$ воспользуемся законами растворения газов в твердом теле. Как известно (см. п. 2.4), эти законы, называемые законами Генри и Сивертса, справедливы лишь в равновесных условиях. К рассматриваемой неравновесной задаче они в общем случае неприменимы, если речь идет о внутренних точках пластины. Однако равновесие между газом и поверхностными слоями твердого тела обычно устанавливается достаточно быстро. Это позволяет считать, что поверхностная концентрация растворенного газа c_s (отмечаемая индексом s), входящая в граничное условие (5.30), подчиняется законам Генри и Сивертса, т.е. определяется парциальным давлением p этого газа (без индекса i):

$$c_s = s(T)p^m. \quad (5.35)$$

Здесь $s(T)$ — температурно-зависимый коэффициент растворимости, m — показатель степени, равный 1 или 1/2 для молекулярного или атомарного механизма растворения двухатомных газов в соответствии с законами Генри или Сивертса.

Будем считать скорость диффузионного выделения газов много меньшей скорости их откачки вакуумным насосом, что обеспечивает в газовой среде, окружающей пластину, очень низкое давление (в пределе $p = 0$ — модель абсолютного вакуума). В этом случае граничное условие (5.30) с учетом (5.35) позволяет записать

$$c_s(t) \equiv c(x, t)|_{x=0} = c(x, t)|_{x=l} = 0 \quad \text{при } t > 0. \quad (5.36)$$

Уравнение в частных производных (5.33) при условиях (5.34) и (5.36) будем решать по методу Фурье путем разделения переменных. Для этого неизвестная функция двух переменных $c(x, t)$

представляется в виде произведения двух искомых функций X и T , зависящих соответственно только от x и t :

$$c(x, t) = X(x) T(t). \quad (5.37)$$

Подстановка (5.37) в уравнение (5.33) с последующим делением на $X(x) T(t)$ дает

$$\frac{X''(x)}{X(x)} = \frac{1}{D} \frac{T'(t)}{T(t)} = -\lambda^2, \quad (5.38)$$

где производные обозначены штрихами.

Уравнение (5.38) приведено к форме с разделением переменных, поскольку его левая часть зависит только от x , а правая — только от t . Функции разных переменных могут быть равными друг другу, лишь будучи константой, обозначенной $-\lambda^2$ и называемой константой разделения, которая подлежит определению. Из уравнения (5.38) следуют два обыкновенных уравнения:

$$\frac{d^2 X(x)}{dx^2} + \lambda^2 X(x) = 0,$$

$$\frac{dT(t)}{dt} + \lambda^2 D T(t) = 0.$$

Общее решение этих уравнений может быть записано в следующем виде:

$$X(x) = A' \sin \lambda x + B' \cos \lambda x, \quad (5.39)$$

$$T(t) = C' \exp(-\lambda^2 D t). \quad (5.40)$$

Граничное условие (5.36) при $x = 0$ требует $X(0) = 0$, что после подстановки в равенство (5.39) дает $B' = 0$. Другое граничное условие (5.36) при $x = l$, записанное в виде $X(l) = 0$, удовлетворяется при $\sin \lambda l = 0$. Отсюда получаем допустимые значения константы разделения:

$$\lambda_n = (2n + 1) \frac{\pi}{l}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

При этом отбрасываются значения $\lambda_n = 2n\pi/l$, дающие решения, антисимметричные относительно середины пластины, как физически нереализуемые при одновременном обезгаживании пластины с двух сторон.

Подстановка полученных результатов в (5.39) и (5.40) позволяет записать общее решение путем суммирования слагаемых $c_n(x, t)$ типа (5.37):

$$\begin{aligned} c(x, t) &= \sum_{n=0}^{\infty} A_n \sin \lambda_n x \exp(-\lambda_n^2 D t) \equiv \\ &\equiv \sum_{n=0}^{\infty} A_n \sin \left[(2n+1) \frac{\pi x}{l} \right] \exp \left\{ - \left[(2n+1) \frac{\pi}{l} \right]^2 D t \right\}. \end{aligned} \quad (5.41)$$

Неизвестная амплитудная постоянная $A_n \equiv A'_n C'_n$ находится из начального условия (5.34), записанного с помощью (5.41) при $t = 0$ в виде

$$\sum_{n=0}^{\infty} A_n \sin \lambda_n x = \begin{cases} 0 & \text{при } x < 0 \text{ и } x > l, \\ c_0 & \text{при } 0 \leq x \leq l. \end{cases}$$

Иными словами, амплитуды A_n являются фурье-коэффициентами для разложения по синусам прямоугольного пространственного импульса, изображенного на рис. 5.5 б. Отсюда

$$A_n = \frac{2}{l} \int_0^l c_0 \sin \lambda_n x \, dx = \frac{4c_0}{\lambda_n l}. \quad (5.42)$$

Подстановка фурье-коэффициентов (5.42) в выражение (5.41) дает искомое нестационарное распределение концентрации в форме ряда

$$\begin{aligned} c(x, t) &= \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \left[(2n+1) \frac{\pi x}{l} \right] \times \\ &\times \exp \left\{ - \left[(2n+1) \frac{\pi}{l} \right]^2 D t \right\}. \end{aligned} \quad (5.43)$$

Скорость удельного газовыделения, измеряемая количеством газа, выделяющегося из толщи материала через единицу площади в единицу времени, определяется выражением (см. рис. 5.5)

$$J(t) = D \left. \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{4Dc_0}{l} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ - \left[(2n+1) \frac{\pi}{l} \right]^2 D t \right\}. \quad (5.44)$$

Пространственное распределение концентрации растворенного газа, построенное по формуле (5.43), показано на рис. 5.6 для пяти моментов времени. Среди этих кривых выделены жирными

линиями две кривые, соответствующие моментам времени $t_1 = 0,0263 l^2/D$ и $t_2 = 0,045 l^2/D$, которые отделяют начальный и конечный этапы обезгаживания.

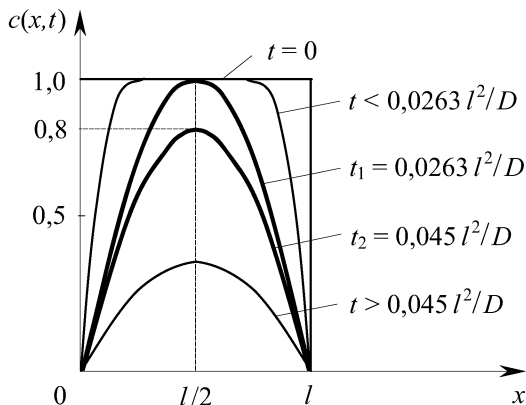


Рис. 5.6. Качественный вид распределения растворенного в пластине газа для разных моментов времени, среди которых значения $t_1 = 0,0263 l^2/D$ и $t_2 = 0,045 l^2/D$ разделяют начальный (при $t < t_1$) и конечный (при $t > t_2$) этапы обезгаживания

Ряды, входящие в формулы (5.43) и (5.44), содержат экспоненту, сильно затухающую с ростом n , что обеспечивает их быструю сходимость. Легко убедиться в том, что при условии $\pi^2 Dt/l^2 \geq 0,45$ можно ограничиться лишь первым членом ряда, делая при этом ошибку, не превышающую 1%. Эта ситуация соответствует конечному этапу обезгаживания, реализуемому по прошествии времени $t \geq t_2 = 0,045 l^2/D$.

С другой стороны, на начальном этапе вплоть до момента времени $t_1 = 0,0263 l^2/D$, когда начальная концентрация c_0 сохраняется только в центре пластины (см. рис. 5.6), каждая ее сторона обезгаживается независимо от другой. В этом случае работает модель полуограниченного тела, реализуемая для левой стороны пластины при $l \rightarrow \infty$, когда начальное распределение концентрации растворенных газов имеет вид, как на рис. 5.5 в. Рассмотрим по-отдельности эти два этапа обезгаживания.

Начальный этап обезгаживания имеет место при $t < t_1 = 0,0263 l^2/D$ и описывается моделью *полуограниченного тела*, для которой диффузионное уравнение (5.33) решается при

начальном условии (ср. формулу (5.34))

$$c(x, t)|_{t=0} = \begin{cases} 0 & \text{при } x < 0, \\ c_0 & \text{при } 0 \leq x < \infty, \end{cases} \quad (5.45)$$

и граничных условиях (ср. формулу (5.36))

$$c(x, t)|_{x=0} = 0 \quad \text{и} \quad c(x, t)|_{x \rightarrow \infty} \rightarrow c_0 \quad \text{при } t > 0. \quad (5.46)$$

Начальное условие (5.45) соответствует профилю распределения растворенных газов, изображенному на рис. 5.5 в.

Искомое решение граничной задачи, поставленной уравнениями (5.33), (5.45) и (5.46), имеет вид

$$c(x, t) = c_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (5.47)$$

Здесь использовано общепринятое обозначение для *функции ошибок*,

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\xi^2) d\xi, \quad (5.48)$$

название которой происходит от английских слов *error function*, а график функции показан на рис. 5.7. Аргументом этой функции является комбинация координаты x и времени t в форме $z = x/2\sqrt{Dt}$, в то время как нормировочный множитель выбран таким, чтобы обеспечить условия $\operatorname{erf}(\pm\infty) = \pm 1$.

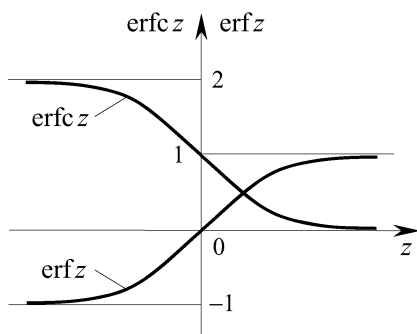


Рис. 5.7. Функция ошибок $\operatorname{erf} z$ и дополнительная функция ошибок $\operatorname{erfc} z$

В справедливости решения граничной задачи для модели полуграниченного тела, полученного в форме (5.47), легко убедиться простой подстановкой выражения (5.47) в уравне-

ние (5.33). При этом надо учитывать правила дифференцирования интеграла (5.48) по переменному верхнему пределу, так что

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}(\operatorname{erf} z) &= \frac{\partial}{\partial z}(\operatorname{erf} z) \frac{\partial z}{\partial t}, \\ \frac{\partial}{\partial x}(\operatorname{erf} z) &= \frac{\partial}{\partial z}(\operatorname{erf} z) \frac{\partial z}{\partial x}, \\ \frac{\partial}{\partial z}(\operatorname{erf} z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2}.\end{aligned}\quad (5.49)$$

Качественный вид решения (5.47) показан на рис. 5.8 для трех моментов времени, не превышающих значение $0,0263 l^2/D$, когда работает модель полуограниченного тела.

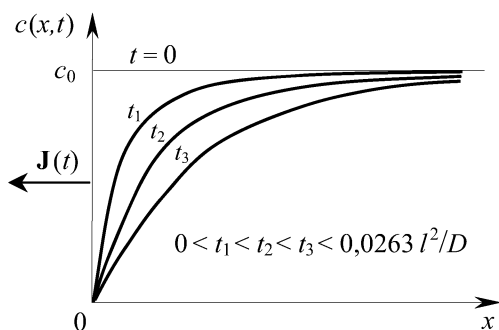


Рис. 5.8. Качественный вид распределения растворенного газа для начального этапа обезгаживания пластины в разные моменты времени

Скорость удельного газовыделения, полученная из выражения (5.47) с учетом (5.49), равняется

$$J(t) = D \left. \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}. \quad (5.50)$$

Формулы (5.47) и (5.50) перестают работать, начиная с момента времени $t_1 = 0,0263 l^2/D$, когда происходит смыкание профилей обезгаживания левой и правой стороны пластины. При промежуточных значениях времени (когда $0,0263 l^2/D < t < 0,045 l^2/D$) для определения концентрации растворенного газа $c(x,t)$ и удельного газовыделения $J(t)$ необходимо применять общие формулы (5.43) и (5.44).

Конечный этап обезгаживания наступает при $t > t_2 = 0,045 l^2/D$, когда доминирующий вклад в общие выраже-

ния (5.43) и (5.44) вносит первый член ряда с номером $n = 0$. В этом случае

$$c(x, t) = \frac{4c_0}{\pi} \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) \exp\left[-\frac{\pi^2 D}{l^2}(t - t_2)\right], \quad (5.51)$$

$$J(t) = D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{4Dc_0}{l} \exp\left[-\frac{\pi^2 D}{l^2}(t - t_2)\right]. \quad (5.52)$$

Следует иметь в виду, что конечной целью обезгаживания является не достижение предельно низкой концентрации остаточных растворенных газов, а обеспечение малых газовых потоков $J_{\text{экс}}$ в эксплуатационном режиме работы прибора. Для этого вакуумная термическая обработка деталей прибора предварительно проводится в более жестком тепловом режиме, обеспечивающем за время обработки $t_{\text{обр}}$ малые газовые потоки $J(t_{\text{обр}}) < J_{\text{экс}}$.

Зависимость удельного газовыделения от времени, подчиняющаяся формулам (5.44), (5.50) и (5.52), показана на рис. 5.9. Бесконечно большая скорость газоотделения, получаемая из (5.50) при $t \rightarrow 0$, вполне объяснима в рамках рассматриваемой модели. Действительно, начальное распределение (5.45) обеспечивает на поверхности пластины концентрацию растворенного газа, равную c_0 при $t = 0$, а сразу же при $t > 0$ граничное условие (5.46) требует $c_s = 0$ при $x = 0$. Именно это создает конечный скачок концентрации $\Delta c = c_0$ за бесконечно малый интервал времени $\Delta t \rightarrow 0$.

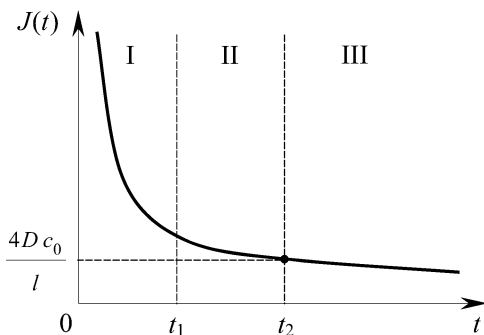


Рис. 5.9. Качественный ход удельного газовыделения для трех этапов обезгаживания пластины: I — начальный этап ($0 < t < t_1 = 0,0263 l^2/D$), описываемый формулой (5.50), II — промежуточный этап ($t_1 < t < t_2$), описываемый формулой (5.44), III — конечный этап ($t > t_2 = 0,045 l^2/D$), описываемый формулой (5.52)

Оценим численные значения величин t_1 и t_2 для металлических и силикатных материалов. Коэффициент диффузии D газов в различных металлах лежит в широком диапазоне от 10^{-10} см²/с до 10^{-4} см²/с в зависимости от температуры и конкретной пары газ–металл, в то время как для стекол и керамики аналогичные значения в 10^5 – 10^6 раз меньше. Для пластины толщиной $l = 2$ мм расчет величины $t_1 = 0,0263 l^2/D$ дает для металлов $t_1 \approx 45$ мин при $D = 10^{-7}$ см²/с, а для силикатных материалов $t_1 \approx 85$ лет при $D = 10^{-13}$ см²/с. На основании этих численных оценок можно сделать следующие выводы.

В реальных условиях обезгаживания стекол и керамики газы удаляются из очень тонкого приповерхностного слоя, включая адсорбированные на поверхности атомы, в то время как растворенные в объеме газы практически не удаляются. Несмотря на это, малый коэффициент диффузии газов в силикатных материалах за время обработки $t_{\text{обр}} \ll t_1 \approx 85$ лет обеспечивает, согласно (5.50), достаточно малые газовые потоки, $J(t_{\text{обр}}) = c_0 \sqrt{D/\pi t_{\text{обр}}} \ll J_{\text{экс}}$, с поверхности стеклянных и керамических вакуумных оболочек.

В отличие от этого, для металлов вполне достижима конечная стадия обезгаживания за время вакуумной обработки $t_{\text{обр}} > t_2 = 0,045 l^2/D$. Как следует из формулы (5.52), времени t_2 соответствует газовый поток $J(t_2) = 4Dc_0/l$ (точка на кривой рис. 5.9), который может заметно превышать необходимую величину $J_{\text{экс}}$. Так как удельное газовыделение (5.52) с течением времени экспоненциально убывает, то требуемому соотношению,

$$J(t_{\text{обр}}) = J(t_2) \exp[-\pi^2 D(t_{\text{обр}} - t_2)/l^2] < J_{\text{экс}},$$

отвечают реально достижимые времена $t_{\text{обр}}$ термической обработки прибора.

Отсюда следует, что для металлических деталей, которые при обработке на откачном посту могут быть прогреты до высокой температуры (с помощью индукционного нагрева или электронной бомбардировки), нужно выбирать материалы с большим коэффициентом диффузии (такие как медь, никель или сплавы на их основе). Это обеспечивает быстрый экспоненциальный спад газового потока со временем. Наоборот, для внутренних деталей, которые трудно или недопустимо прогревать при высоких температурах, выгоднее использовать материалы с малым коэффициентом диффузии (типа нержавеющей стали и алюминированного железа). В этом случае требуемое условие $J(t_{\text{обр}}) < J_{\text{экс}}$, несмотря на медленный экспоненциальный спад газовыделения, может

быть обеспечено за счет малости величины $J(t_2) = 4Dc_0/l$. Такие детали, даже при недостаточном обезгаживании, будут иметь меньшее газовыделение, чем если бы они были изготовлены из материала с большим коэффициентом диффузии.

5.6. Принципы вакуумного обезгаживания материалов

Остаточная газовая среда в вакуумных приборах, формируемая как в процессе откачки, так и в результате газовыделения деталей и газопроницаемости оболочки в рабочих условиях, определяет срок службы прибора, в первую очередь термокатода. Для оксидного катода наиболее опасны, во-первых, кислород, хлор и сера, которые химически отравляют его путем связывания избыточного бария в составе окиси бария (что снижает ток эмиссии из-за повышения работы выхода электронов — см. п. 4.1) или приводят к спеканию оксидного покрытия из-за низкой температуры плавления образующихся соединений (например, хлоридов и сульфидов металлов) и, во-вторых, вещества типа углерода, которые окрашивают покрытие в темный цвет (что снижает ток эмиссии из-за понижения рабочей температуры катода — см. п. 4.1). Неблагоприятное состояние газовой среды сильно влияет также на работу газоразрядных приборов, например, понижает мощность излучения газовых лазеров или даже приводит к выходу прибора из строя в результате газового пробоя. Поэтому обезгаживание внутренних деталей и вакуумной оболочки прибора имеет принципиально важное значение.

По характеру локализации в металлах и силикатных материалах различают следующие три группы газов.

I группа — поверхностный монослой адсорбированных газов, включая углеводороды и компоненты воздуха. Для стекол и полированных металлических поверхностей сорбционная емкость составляет $(1-5) \cdot 10^{-5}$ л·Тор/см²¹⁾. Эта величина может в десятки раз возрасти при разрыхленной поверхности металла.

¹⁾ В вакуумной технике газосодержание и газовыделение часто измеряют в так называемых *PV*-единицах ($1 \text{ см}^3 \cdot \text{атм} = 0,76 \text{ л} \cdot \text{Тор}$), так как, согласно (1.78), число молей n при известной температуре T равняется $n = PV/RT$. Строго говоря, *PV*-единицы являются энергетическими единицами, такими что $1 \text{ Дж} = 0,239 \text{ кал} = 7,5 \text{ л} \cdot \text{Тор}$; в этом случае $R = k_B N_A = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 1,987 \text{ кал/моль} \cdot \text{К} = 62,335 \text{ л} \cdot \text{Тор/моль} \cdot \text{К}$. Отсюда при температуре $T = 298 \text{ К}$ получаем $n [\text{моль}] = 5,382 \cdot 10^{-5} PV [\text{л} \cdot \text{Тор}]$, в результате этого $1 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{Тор/см}^2 = 5,382 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2 = 3,348 \cdot 10^{14} \text{ частиц/см}^2$.

Время десорбции таких газов равняется 2–3 мин для металлов при 300–500°C (с преимущественным выделением N_2 , O_2 , H_2O и углеводородов) и для стекол при 150–250°C (с преимущественным выделением H_2O и CO_2). Физические закономерности адсорбции и механизмы удаления поверхностных загрязнений будут рассмотрены в следующей главе.

II группа — газы, содержащиеся в тонком приповерхностном слое в виде окислов и других химических соединений. Вещества, растворенные в металлах (водород, углерод и др.), при нагреве диффундируют к поверхности, где вступают в химическое взаимодействие с поверхностными окислами и восстанавливают их с выделением H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , H_2 и др. Общее количество таких газов, выделившихся за несколько часов прогрева при температурах 700–900°C, достигает $(5-100) \cdot 10^{-2} \text{ л} \times \times \text{Тор/см}^2$. В приповерхностных слоях стекол газосодержание составляет $(5-10) \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{Тор/см}^2$, что эквивалентно нескольким десяткам мономолекулярных слоев. Здесь преимущественно содержатся вода и небольшое количество углекислого газа, что вызвано химической неустойчивостью структурных связей в стеклах. Как известно (см. ниже п. 5.7), структура стекол включает, кроме основных стеклообразующих связей $Si-O-Si$, также связи типа $Si-O-X$ (где X — ион примеси-модификатора, в частности, щелочного или щелочноземельного металла). Последние под воздействием воды разрушаются, давая новые связи $Si-O-H$ (типа силикагеля) с выделением растворимых в воде соединений (типа $NaOH$). Углекислый газ CO_2 растворяется, например, в натриевых стеклах с образованием соды Na_2CO_3 , что способствует разрушению приповерхностного слоя. Удаление этих газов достигается прогревом стекла при температуре 300–400°C в течение нескольких часов путем восстановления связей $Si-O-Si$ и $Si-O-X$ с выделением главным образом паров воды и в меньшей степени (на два порядка ниже) углекислого газа.

III группа — газы, растворенные внутри материала, а именно: а) в металлах — преимущественно водород и в меньшей степени азот (последний, главным образом, в Mo , W , Fe и сталях), б) в стеклах — преимущественно пары воды и в меньшей степени другие газы, определяемые составом исходных для варки стекла материалов.

Количество таких газов в металлах составляет небольшую долю от газов II группы, в то время как в стеклах их содержание в сотни раз больше, чем в приповерхностных слоях. Однако это не создает особых затруднений в обеспечении вакуума в приборе,

если стекло (как и керамика) не подвергается электронной бомбардировке, способствующей разложению окислов. Действительно, ввиду медленной диффузии газов в стеклах полное их обезгаживание практически неосуществимо (см. п. 5.5) и обезгаживается лишь тонкий приповерхностный слой толщиной в несколько десятков микрон. При удалении из металлов газов III группы приемлемое газовыделение достигается за несколько часов при температуре прогрева 800–900°C.

Таким образом, предварительная обработка деталей вакуумных приборов включает, во-первых, *химические методы очистки* для удаления поверхностных загрязнений и газов I (и отчасти II) группы и, во-вторых, *термические методы очистки* с целью пиролиза остатков промывочных жидкостей и химических растворителей, восстановления или разложения окислов на поверхности металлов и удаления растворенных газов II и III группы. Рафинирующий термический отжиг как завершающий этап очистки металлических деталей является чрезвычайно важным, так как по эффективности превосходит предыдущие этапы, сглаживая технологические шероховатости различных химических обработок.

Основа обезгаживания состоит в достижении равновесия растворенного в металле газа с внешней средой. Согласно закону Сиверта (2.40), концентрация i -го двухатомного газа в металлах пропорциональна $p_i^{1/2}$, т. е. уменьшается с понижением парциального давления газа. Поэтому обезгаживание может вестись не только в вакууме, но и в любой газовой среде, не содержащей газ i -го сорта. В частности, для отжига металлов могут быть использованы чистые инертные газы (He, Ne, Ar), а для никеля и меди — также и азот N₂, так как эти газы не растворяются в металлах.

Наиболее распространен рафинирующий отжиг металлических деталей в чистом водороде, который эквивалентен отжигу в вакууме для очистки от всех газов, кроме водорода. Водородный отжиг в открытой проточной системе (при $p_{H_2} = 1$ атм) дешевле и технически проще по сравнению с вакуумным отжигом и обеспечивает за приемлемое время (не свыше 30–90 мин) эффективное удаление растворенных газов и восстановление поверхностных окислов. Однако при этом происходит «наводороживание» материала, что в ряде случаев (например, при отжиге Ti, Ta, Zr или графитовых и карбонизированных деталей) нежелательно, так как либо повышается его хрупкость в результате образования гидридов, либо наблюдается образо-

вание летучих углеводородов. В этих случаях применим только вакуумный отжиг.

Однако достигнуть желаемого эффекта лишь за счет понижения соответствующего парциального давления в окружающей среде не удастся, так как основным процессом при обезгаживании является диффузия, скорость которой по закону Аррениуса (5.12) возрастает с повышением температуры отжига. Но увеличение температуры также влияет и на растворимость газов в металлах (см. п. 2.4): для конструкционных металлов (типа Fe, Ni, Cu и др.) с ростом температуры растворимость газов возрастает, а для активных газопоглотителей (типа Ti, Zr, Ta и др.) — падает. Это различие принципиально меняет требование к скорости охлаждения деталей после водородного отжига (чего нет при отжиге в вакууме). Действительно, длительная выдержка при высокой температуре в атмосфере водорода при $p_{H_2} = 1$ атм насыщает растворенным водородом конструкционные металлы до больших концентраций, а газопоглотители — до меньших концентраций по сравнению с комнатной температурой.

Следовательно, чтобы обеспечить меньшее количество остаточного водорода в холодном состоянии, в первом случае (для конструкционных металлов) требуется малая скорость остывания с целью приближения к равновесному режиму охлаждения, а во втором случае — быстрое охлаждение для «замораживания» в объеме газопоглотителя меньшего количества водорода, равного растворенному ранее при более высокой температуре отжига.

5.7. Роль диффузии в газопроницаемости вакуумных оболочек

Диффузионное проникновение газов через оболочку вакуумного прибора происходит в несколько последовательных этапов, таких как адсорбция газов из атмосферы на наружной поверхности оболочки, молекулярное или атомарное растворение в поверхностных слоях, собственно диффузия через толщу оболочки и газовыделение внутри прибора.

В стационарных условиях левая часть уравнения (5.33) обращается в нуль, тогда $\partial c / \partial x = \text{const}$. Это обеспечивает линейное распределение концентрации растворенного газа по толщине оболочки, тогда плотность диффузионного потока записывается в виде

$$J = D \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{c_{s1} - c_{s2}}{l}, \quad (5.53)$$

где c_{s1} и c_{s2} — поверхностные концентрации растворенного газа, соответственно, на наружной и внутренней сторонах оболочки. Эти концентрации связаны с парциальными давлениями данного газа в атмосфере (p_1) и в приборе (p_2) соотношением (5.35), общим для законов Генри и Сивертса:

$$c_{s1,2} = s(T) p_{1,2}^m. \quad (5.54)$$

При растворении двухатомных газов показатель степени m равняется 1 для силикатных оболочек (молекулярная растворимость по закону Генри) и $1/2$ — для металлических оболочек (атомарная растворимость по закону Сивертса). Подстановка (5.54) в (5.53) дает плотность потока газонатекания в прибор через вакуумную оболочку:

$$J_{\text{газ}} = K_{\text{газ}} \frac{p_1^m - p_2^m}{l} \simeq K_{\text{газ}} \frac{p_1^m}{l}, \quad (5.55)$$

где примерное равенство соответствует условию $p_1 \gg p_2$. Здесь введен *коэффициент газопроницаемости* $K_{\text{газ}} = sD$ в виде произведения коэффициентов растворимости и диффузии, который равняется плотности газового потока при $p_1 = 1$ атм и единичной толщине стенки (обычно 1 мм). Как правило, энергия активации процесса диффузии превосходит теплоту растворения, поэтому с увеличением температуры функция $K_{\text{газ}}(T)$, подобно функции $D(T)$ в законе Аррениуса (5.12), возрастает. Поскольку плотность газового потока часто измеряют в PV -единицах — л·Тор/см²·с (см. сноску на стр. 253), то согласно (5.55) для коэффициента газопроницаемости $K_{\text{газ}}$ используют комбинированную единицу измерения — (л·Тор/см²·с)(мм/(атм) ^{m}).

Рассмотрим механизмы газопроницаемости металлических и силикатных оболочек, основываясь на составе атмосферного воздуха (в парциальных давлениях): N_2 — 595 Тор, O_2 — 159 Тор, Ar — 7 Тор, CO_2 — 0,25 Тор, Ne — $1,4 \cdot 10^{-2}$ Тор, He — $4 \cdot 10^{-3}$ Тор, H_2 — $4 \cdot 10^{-4}$ Тор, H_2O — до 12 Тор. Если исходить из этих данных, то наибольшую опасность газонатекания создают азот, кислород и аргон, как имеющие наибольшие парциальные давления. Однако это не соответствует действительности по следующим причинам.

Металлические оболочки проницаемы только для атомов (но не молекул) газа, поскольку процессу диффузии предшествует растворение газа в атомарной форме (см. п. 2.4). Возможность диффузионного перемещения растворенных атомов зависит от характера их химической связи с основными атомами и от того, насколько прочны эти связи. Азот и кислород образуют проч-

ные нитриды и окислы на поверхности металлов, поэтому они слабо диффундируют сквозь металлические оболочки. Сложные газы типа H_2O , CO_2 и др., если и диффундируют, то в форме входящих в них атомов с последующим образованием молекул на поверхности металла. Благородные газы типа Ar , Ne и He практически не проникают через металлы, поскольку они не растворяются в них из-за невозможности химической адсорбции (см. ниже п. 6.3).

Единственно возможным для металлов остается проникновение атомарного водорода. Несмотря на то, что атомы водорода образуют с большинством металлов гидриды и твердые растворы, энергия их связи с решеткой невелика, что и определяет возможность диффузии. Более того, атомарный водород, растворенный в металле, легко теряет свой единственный электрон и превращается в протон, уменьшаясь в размере примерно в 10^4 раз. Именно это обстоятельство и объясняет наблюдаемую на практике высокую проницаемость металлов по водороду. Следовательно, предельное атмосферное натекание через металлические оболочки ограничивается величиной $p_{\text{H}_2} = 4 \cdot 10^{-4}$ Тор.

Силикатные оболочки изготавливаются из диэлектрических материалов (типа стекол и керамики), имеющих в своем составе двуокись кремния SiO_2 . Основную структурную группу в силикатах (являющихся солями кремниевой кислоты $\text{H}_2\text{SiO}_3 \equiv \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) составляет комплексный ион SiO_4^{4-} в форме кислородного тетраэдра, окружающего атом Si . Каждый из четырех атомов кислорода в тетраэдре одной валентностью связывается с центральным атомом Si , а остающейся валентностью — с другим атомом кремния, расположенным в центре соседнего тетраэдра. Следовательно, между атомами кремния существует кислородный мостик, образующий разветвленную силикатную сетку с хаотически меняющимся углом мостиковой связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. В результате этого возникает аморфное состояние структуры, сохраняющее лишь ближний порядок в расположении кремний-кислородных тетраэдров.

Примером аморфной силикатной структуры является чистое кварцевое стекло (плавленый кварц), представляющее собой затвердевшую переохлажденную жидкость. Она термодинамически неустойчива при высоких температурах (выше 1700°C), когда появляются включения кристаллических модификаций кварца («расстекловывание»).

Изменение свойств кварцевого стекла достигается путем введения дополнительных окислов — *стеклообразующих* (B_2O_3

и P_2O_5) и *структурообразующих* (PbO и Al_2O_3), а также примесей-модификаторов типа Na, K, Ca, Ba, Mg и др. Атомы B, P, Pb и Al, входящие в состав стеклообразующих и структурообразующих окислов, замещают атомы кремния в центре тетраэдров. Это формирует стекла со специфическими свойствами, которые называют по названию окисла, а именно: боросиликатное стекло $mB_2O_3 \cdot nSiO_2$ (БСС), фосфорно-силикатное стекло $mP_2O_5 \cdot nSiO_2$ (ФСС), свинцово-силикатное стекло $mPbO \times \times nSiO_2$ (ССС) и алюмосиликатное стекло $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2$ (АСС) (последнее название применяют чаще к алюмосиликатной керамике). В отличие от этого, атомы примесей-модификаторов не участвуют в образовании структуры стекла, а располагаются в пустотах силикатной сетки, будучи окруженными ионами кислорода, что сильно изменяет термические, механические и электрические свойства стекол.

Приведенные краткие сведения о структуре стекла позволяют понять физический механизм проникновения атмосферных газов сквозь стеклянные оболочки. Этот механизм отличается от описанного выше механизма для металлов, где преобладает газонатекание по водороду. Стекла как структурно неупорядоченные материалы с пустотами силикатной сетки ведут себя по отношению к газам как «молекулярное сито»: чем больше размер газовой молекулы, тем вероятнее ее застревание в пустотах сетки и тем меньше таких молекул должно проходить сквозь «сито». В этом случае заполнение пустот атомами модификаторов должно снижать газопроницаемость стекол в сравнении с чистым кварцевым стеклом, что действительно подтверждается на опыте.

Молекулы атмосферных газов имеют следующие эффективные диаметры: He — 2,0 Å, H_2 — 2,5 Å, Ar — 3,1 Å, O_2 — 3,2 Å, N_2 — 3,4 Å, H_2O — 4,6 Å. Поэтому гелий как газ с наименьшим диаметром атома должен наиболее интенсивно проникать через стекла. Молекула водорода, имея также небольшой диаметр, тем не менее не проходит сквозь стекла, так как ее взаимодействие с кислородом силикатной сетки приводит к образованию большой по размерам молекулы воды. Следовательно, предельное атмосферное натекание через стеклянные оболочки ограничивается величиной $p_{He} = 4 \cdot 10^{-3}$ Тор.

Керамика является превосходным материалом для вакуумных оболочек, так как сочетает в себе положительные качества стекла и металла. Вакуумные керамические материалы, такие как алюмосиликатная керамика (АСК) и магнезиально-силикатная керамика (МСК), получают спеканием SiO_2 с тугоплавкими окислами Al_2O_3 и MgO . Керамика является многофазной

системой, в которой силикатная компонента, образующая стеклофазу, цементирует кристаллофазу, созданную окислом Al_2O_3 или MgO . Керамика на основе Al_2O_3 с предельно низким содержанием стеклофазы (до 1–10%) носит название алюмооксидной керамики (АОК).

По отношению к гелию керамика сходна с металлами, так как химически инертный гелий не имеет устойчивого иона и не может проникать в решетку кристаллофазы, которая в процентном содержании преобладает над стеклофазой. По отношению к водороду керамика ведет себя подобно стеклу, поскольку водород, имея сильное химическое сродство с окислами керамики, химически связывается в объеме как стеклофазы, так и кристаллофазы, и не может проникать сквозь керамическую оболочку.

Приведем ориентировочные данные о величине коэффициента проницаемости по водороду K_{H_2} (для металлов и керамики) и по гелию K_{He} (для стекол и керамики), измеренные в комбинированных единицах — $(\text{л} \cdot \text{Тор}/\text{см}^2 \cdot \text{с})(\text{мм}/(\text{атм})^m)$:

- **Металлы** (298 К): $K_{\text{H}_2} \approx 10^{-6}$ (Pd), 10^{-9} (Fe), 10^{-11} (Ni), 10^{-14} (Cu), 10^{-20} (Al);
- **Стекла** (298 К): $K_{\text{He}} \approx 10^{-8}$ (кварцевое стекло), $10^{-10} \div 10^{-14}$ (щелочные стекла), 10^{-12} (БСС), 10^{-13} (ФСС), 10^{-15} (ССС);
- **Керамика** (973 К): $K_{\text{H}_2} \approx 10^{-12}$ (АОК и МСК), $K_{\text{He}} \approx 10^{-11}$ (АОК), 10^{-13} (МСК).

Приведенные значения K_{H_2} и K_{He} соответствуют температуре, указанной в скобках, и экспоненциально возрастают с ростом температуры.

Как видно из этих данных, наибольшей проницаемостью по водороду обладает палладий, из которого по этой причине изготавливают мембраны для диффузионной очистки водорода. Из металлов, используемых в качестве элементов оболочек, малым значением K_{H_2} обладает медь, которая по своим вакуумным свойствам не уступает стеклам, что делает ее пригодной для корпусов мощных СВЧ-приборов. Алюминий, из-за предельно низкой газопроницаемости, применяется в качестве наружного покрытия вакуумных колб с целью предотвращения натекаания атмосферных газов. Данные по керамике свидетельствуют в пользу ее применения вместо стекол для создания металлокерамических оболочек приборов. Газонатекание таких приборов в целом по воздуху превышает примерно на порядок приведенные значения,

что вызвано капиллярным проникновением атмосферных газов в силу как естественной пористости керамики, так и пористости металлов, возникшей в результате их коррозионного и усталостного растрескивания.

5.8. Диффузионные задачи на введение вещества в твердое тело

Характерным практическим примером задачи такого типа является диффузионное легирование полупроводников с целью изменения их электрофизических свойств при создании электронно-дырочных переходов и изоляции элементов интегральных схем.

Для анализа процесса легирования, описываемого диффузионным уравнением (5.33), применяется *модель полуограниченного тела*, занимающего полупространство при $x > 0$. Полупроводник считается изначально нелегированным, т.е. всегда $c(x > 0, t) = 0$ при $t \leq 0$, где момент времени $t = 0$ соответствует началу процесса легирования.

Рассмотрим постановку граничной задачи и приведем ее окончательное решение (без вывода) для трех наиболее распространенных моделей диффузионного легирования.

1. Диффузия из постоянного источника. В этой модели предполагается, что среда, расположенная при $x < 0$, содержит диффузانت (легирующую примесь), убыль которого в результате диффузии в полупространство $x > 0$ непрерывно восполняется за счет внешнего источника. Это обеспечивает на границе полупроводника при $x = 0$ неизменную во времени поверхностную концентрацию $c_s(t) = \text{const}$ (*связывающая граница* с граничным условием (5.30)). На этом основании начальное и граничные условия имеют следующий вид:

$$c(x, t)|_{t=0} = 0 \quad \text{при } 0 < x < \infty, \quad (5.56)$$

$$c(x, t)|_{x=0} = c_s \quad \text{и} \quad c(x, t)|_{x \rightarrow \infty} \rightarrow 0 \quad \text{при } t > 0. \quad (5.57)$$

Искомое решение граничной задачи, поставленной уравнениями (5.33), (5.56) и (5.57), имеет вид (ср. формулу (5.47))

$$c(x, t) = c_s \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (5.58)$$

где $\operatorname{erfc} z = 1 - \operatorname{erf} z$ — дополнительная функция ошибок (от англ. *error function complement*), график которой дан на рис. 5.7; при

этом erf-функция определена в форме (5.48). Качественный вид решения (5.58) показан на рис. 5.10.

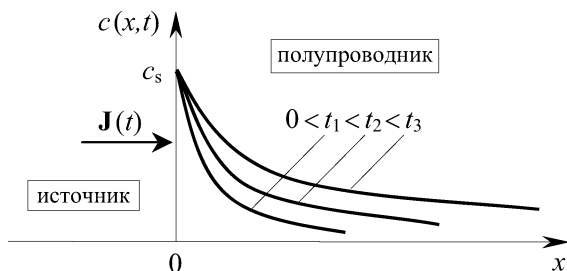


Рис. 5.10. Распределение легирующей примеси в полупроводнике в разные моменты времени при диффузии из постоянного источника

Рассматриваемая диффузионная задача противоположна «вакуумной» задаче обезгаживания, поставленной уравнениями (5.33), (5.45) и (5.46), которая в «полупроводниковой» формулировке соответствует случаю испарения примеси из предварительно насыщенного полупроводника. В данном рассматриваемом случае полученное «полупроводниковое» решение (5.58) близко по структуре к «вакуумному» решению (5.47). В частности, плотность потока диффузанта, вводимого в полупроводник в момент времени t , вычисляется аналогично тому, как это было сделано при выводе формулы (5.50):

$$J(t) = -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = c_s \sqrt{\frac{D}{\pi t}}. \quad (5.59)$$

Общее количество примеси $Q(t) = \int_0^\infty c(x, t) dx$, введенной через единицу поверхности полупроводника за время t , легко найти интегрированием плотности диффузионного потока (5.59):

$$Q(t) = \int_0^t J(t') dt' = 2c_s \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \simeq 1,13 c_s \sqrt{Dt}. \quad (5.60)$$

2. Диффузия из полуограниченного источника. В этой модели предполагается, что среда, расположенная при $x < 0$, изначально содержит однородно распределенную легирующую примесь с концентрацией c_0 , убыль которой при диффузии в полупространство $x > 0$ не восполняется внешним источником.

На этом основании начальные и граничные условия имеют вид

$$c(x, t)|_{t=0} = \begin{cases} c_0 & \text{при } -\infty < x < 0, \\ 0 & \text{при } 0 \leq x < \infty, \end{cases} \quad (5.61)$$

$$c(x, t)|_{x \rightarrow -\infty} = c_0 \quad \text{и} \quad c(x, t)|_{x \rightarrow \infty} \rightarrow 0 \quad \text{при } t > 0. \quad (5.62)$$

При $x = 0$ обеспечивается непрерывность диффузионного потока $D(\partial c / \partial x)$ в силу того, что на границе раздела областей нет источников стока или истока частиц.

Искомое решение граничной задачи, поставленной уравнениями (5.33), (5.61) и (5.62), имеет вид (ср. формулу (5.58))

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (5.63)$$

На рис. 5.11 качественно показана зависимость (5.63) для трех моментов времени. В данном случае распределение примеси в полупроводнике (при $x > 0$) полностью совпадает с аналогичными распределениями, полученными при диффузии из постоянного источника (рис. 5.10), только концентрация в плоскости $x = 0$ вместо c_s равняется $c_0/2$.

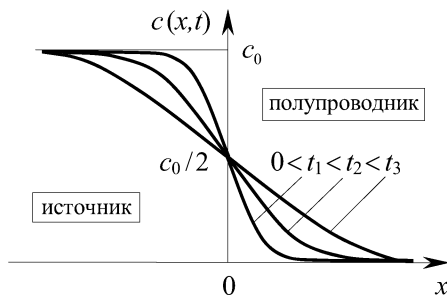


Рис. 5.11. Распределение легирующей примеси в источнике и полупроводнике в разные моменты времени при диффузии из полуограниченного источника в гомогенной системе

Представленные на рис. 5.11 кривые в большинстве случаев далеки от реального распределения примесей, так как они получены в предположении, что коэффициент диффузии примеси одинаков для материала источника и для полупроводника (*гомогенная система*). В действительности это не так, поскольку обычно источник и полупроводник представляют собой разные вещества, т.е. имеем дело с *гетерогенной системой*.

В этом случае источник и полупроводник должны рассматриваться как две отдельные среды с искомыми распределениями

диффузанта: $c_1(x, t)$ — в источнике (при $-\infty < x < 0$) и $c_2(x, t)$ — в полупроводнике (при $0 < x < \infty$). Для каждой из этих функций записывается свое диффузионное уравнение типа (5.33), а начальные и граничные условия (5.61) и (5.62), переписанные с введением индексов 1 и 2, дополняются следующими граничными условиями при $x = 0$, обеспечивающими

- непрерывность потока из-за отсутствия накопления примеси на границе:

$$D_1 \frac{\partial c_1(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = D_2 \frac{\partial c_2(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad \text{при } t > 0, \quad (5.64)$$

- перераспределение примеси между средами из-за различия ее растворимости в материале источника и в полупроводнике, характеризуемого коэффициентом распределения (сегрегации) $K = c_{s1}/c_{s2}$:

$$c_1(x, t) \Big|_{x=0} = K c_2(x, t) \Big|_{x=0} \quad \text{при } t > 0. \quad (5.65)$$

Коэффициент распределения примеси между двумя твердыми фазами введен по аналогии с таким же коэффициентом (2.49) для жидкости и твердого тела. По определению эта величина чисто равновесная. Применимость ее к рассматриваемой неравновесной ситуации обосновывается теми же соображениями, которые были высказаны в связи с формулой (5.35). На этом основании коэффициент распределения связывает только поверхностные значения концентрации $c_{s1}(t) \equiv c_1(0, t)$ и $c_{s2}(t) \equiv c_2(0, t)$.

Решение данной граничной задачи имеет следующий вид:

$$c_1(x, t) = \frac{c_0}{K + R} \left(K - R \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} \right) \quad \text{при } -\infty < x < 0, \quad (5.66)$$

$$c_2(x, t) = \frac{c_0}{K + R} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_2 t}} \quad \text{при } 0 < x < \infty, \quad (5.67)$$

где введено обозначение $R = \sqrt{D_2/D_1}$.

Характер распределения диффузанта, описываемый формулами (5.66) и (5.67), качественно можно понять, если воспользоваться кривыми, показанными на рис. 5.11, и дополнительными граничными условиями (5.64) и (5.65). Согласно (5.65), отличный от единицы коэффициент распределения обеспечивает различные поверхностные концентрации c_{s1} и c_{s2} в смежных фазах, как показано на рис. 5.12, где $K > 1$.

При разных коэффициентах диффузии ($D_1 \neq D_2$) требование (5.64), выражающее равенство диффузионных потоков на гра-

нице раздела сред, обеспечивает различный наклон кривых по разные стороны от границы, что видно из рис. 5.12, где $D_1 > D_2$. Поскольку на границе отсутствуют источники стока или истока частиц и нет их накопления, в любой момент времени $t > 0$ количество ушедших из источника и поступивших в полупроводник частиц одинаково. Следовательно, на рис. 5.12 площади выше кривой $c_1(x, t)$, до горизонтальной линии c_0 , и под кривой $c_2(x, t)$ должны быть равными.

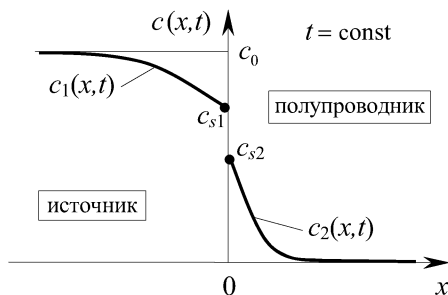


Рис. 5.12. Распределение легирующей примеси в источнике и полупроводнике при диффузии из полуограниченного источника в гетерогенной структуре

3. Диффузия из поверхностного источника с отражающей границей. В этой модели источником служит поверхностный слой ($0 < x < d$), в котором изначально присутствует однородно распределенная примесь с концентрацией c_0 . Левая граница этого слоя предполагается отражающей с граничным условием (5.29) при $x = 0$, т.е. она не пропускает частицы в область $x < 0$. Тогда в процессе диффузии легирующая примесь из слоя толщиной d может быть «разогнана» только в область $x > d$. На этом основании начальные и граничные условия имеют следующий вид:

$$c(x, t)|_{t=0} = \begin{cases} c_0 & \text{при } 0 < x < d, \\ 0 & \text{при } d \leq x < \infty, \end{cases} \quad (5.68)$$

$$J(t)|_{x=0} = -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad \text{и} \quad c(x, t)|_{x \rightarrow \infty} \rightarrow 0 \quad \text{при } t > 0. \quad (5.69)$$

Искомое решение граничной задачи, поставленной уравнениями (5.33), (5.68) и (5.69), имеет вид

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left(\operatorname{erf} \frac{x+d}{2\sqrt{Dt}} - \operatorname{erf} \frac{x-d}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (5.70)$$

При диффузии из слоя конечной толщины количество легирующей примеси ограничено исходной величиной $Q = c_0 d$. В процессе легирования происходит перераспределение примеси между слоями, называемое «разгонкой примеси». Естественно, что при $t \rightarrow \infty$ концентрация примеси, разогнанной на очень большое расстояние, стремится к нулю.

В пределе бесконечно тонкого слоя, когда сохраняется количество примеси $Q = c_0 d$ в слое при $d \rightarrow 0$, выражение (5.70) существенно упрощается. При этом начальное распределение примеси (5.68) представляется в виде единичной импульсной функции $\delta(x)$, для которой $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$. Отсюда

$$c(x, t)|_{t=0} = Q\delta(x), \quad \text{так что} \quad \int_{-\infty}^{\infty} c(x, 0) dx = Q. \quad (5.71)$$

Применяя к выражению (5.70) предельный переход $d \rightarrow 0$ при условии $Q = c_0 d = \text{const}$, с учетом того факта, что для erf-функции (5.48) разложение в ряд Тейлора в линейном приближении дает

$$\text{erf}(z \pm u) \approx \text{erf} z \pm \frac{2u}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2} \quad \text{при} \quad u \ll z,$$

получаем распределение легирующей примеси в форме *функции Гаусса*:

$$c(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (5.72)$$

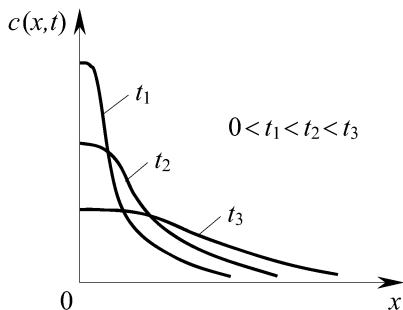


Рис. 5.13. Распределение легирующей примеси в полупроводнике в разные моменты времени при диффузионной разгонке примеси из бесконечно тонкого поверхностного источника с отражающей границей

Качественный вид зависимости (5.72) для разных моментов времени показан на рис. 5.13. При этом площадь под каждой кривой одинакова и равняется $Q = \text{const}$, а касательная, проведенная к кривой в точке $x = 0$, горизонтальна, поскольку граничное условие (5.69) для отражающей границы обеспечивает здесь $\partial c / \partial x = 0$.

В заключение полезно сопоставить две модели диффузии — из постоянного

источника и из бесконечно тонкого слоя с отражающей границей, в которых проявляется разное поведение поверхностной концентрации c_s и количества введенной примеси Q (при этом $z \equiv x/2\sqrt{Dt}$):

erfc-распределение (5.58)

гауссово распределение (5.72)

$$c(x, t) = c_s \operatorname{erfc} z,$$

$$c(x, t) = c_s(t) \exp(-z^2),$$

$$c_s = \text{const}, \quad Q(t) = c_s \sqrt{\frac{4Dt}{\pi}}, \quad Q = \text{const}, \quad c_s(t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}}.$$

Графическое сравнение этих распределений дано ниже на рис. 5.14 а, где качественно показано распределение акцепторной примеси $N_A(x)$ при легировании из постоянного источника (сплошная кривая) и из бесконечно тонкого слоя с отражающей границей (пунктирная кривая) для случая одинаковой поверхностной концентрации.

Применимость рассмотренных выше моделей диффузии к различным практическим способам легирования полупроводников и нахождение глубины залегания p – n -перехода обсуждаются в следующем параграфе.

5.9. Принципы диффузионного легирования полупроводников

Рассмотрим некоторые вопросы практической реализации моделей диффузионного легирования, изложенных в предыдущем параграфе.

По типу источника и способу введения примесей в полупроводник все современные методы легирования можно разделить на две большие группы.

1. Легирование из парогазовой фазы. В этом случае процесс диффузионного легирования обычно проводят одним из следующих способов:

- в запаянной кварцевой ампуле с необходимыми компонентами;
- в открытой проточной системе с потоком газа-носителя (H_2 , N_2 , Ar , He);
- в вакуумной камере с откачкой или с наполнением ее инертным газом (N_2 , Ar , He).

Необходимая для легирования примесь поставляется в газовую фазу либо путем подачи соответствующего газа, либо за счет испарения твердого или жидкого источника. Подбором техноло-

гических параметров (давления газа или температуры испаряемого источника) поддерживают постоянным нужное парциальное давление p легирующего газового компонента. Неизменная температура T в зоне легирования обеспечивает постоянство коэффициента растворения примеси $s(T)$. Согласно соотношению (5.35), это приводит к постоянной поверхностной концентрации c_s растворенной в полупроводнике примеси, а именно: $c_s(T)p^m = \text{const}$. Следовательно, при легировании из парогазовой фазы реализуется *модель постоянного источника* (см. формулу (5.58) и рис. 5.10).

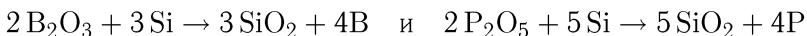
2. Легирование из поверхностных источников. В полупроводниковой технологии используют следующие типы поверхностных источников.

Легирование из напыленного металлического слоя проводят при температуре, превышающей температуру плавления предварительно напыленного металла-примеси. Расплав металла растворяет в себе атомы полупроводника, создавая жидкий раствор-расплав состава $c^{\text{ж}}$. Наряду с этим, в приповерхностном слое полупроводника в результате вхождения в его решетку атомов металла (донора или акцептора) возникает твердый раствор состава $c^{\text{т}}$. В соответствии с диаграммой плавкости системы металл–полупроводник, при данной температуре устанавливается вполне определенное значение коэффициента распределения примеси $K(T) = c^{\text{т}}/c^{\text{ж}}$. Условие $T = \text{const}$ обеспечивает постоянную поверхностную концентрацию c_s растворенного в полупроводнике металла-примеси, а именно: $c_s \equiv c^{\text{т}} = K(T)c^{\text{ж}} = \text{const}$. Следовательно, при легировании из напыленного металлического слоя реализуется *модель постоянного источника* (см. формулу (5.58) и рис. 5.10).

Легирование из эпитаксиального слоя происходит за счет управляемой или неконтролируемой диффузии примеси, присутствующей в эпитаксиальном слое, в смежный с ним кристалл. Как правило, толщина слоя превышает диффузионную длину примеси, $L_{\text{диф}} = \sqrt{Dt}$, так что в данном случае работает *модель полуограниченного источника*. В многослойных эпитаксиальных структурах обычно подложка содержит наибольшее количество примесей, которые могут нежелательным образом легировать эпитаксиальные слои. Закономерность легирования для гомоэпитаксиальных структур (в которых материал эпитаксиальных слоев и подложки один и тот же) подчиняется соотношению (5.63), показанному на рис. 5.11, в отличие от гетероэпитаксиальных структур, для которых применимы более

сложные зависимости (5.66) и (5.67), качественно изображенные на рис. 5.12.

Легирование из поверхностных окислов в кремниевой технологии выполняют, используя в качестве источников бора В (акцептор) и фосфора Р (донор), соответственно, боросиликатное стекло $m\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ (БСС) и фосфорно-силикатное стекло $m\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{SiO}_2$ (ФСС). Окислы B_2O_3 и P_2O_5 взаимодействуют с кремнием по реакциям



с образованием свободных атомов бора и фосфора, легирующих приповерхностный слой кремния. Поскольку толщина слоев БСС и ФСС велика по сравнению с диффузионной длиной, $L_{\text{диф}} = \sqrt{Dt}$, бора и фосфора в кремнии, то к этому случаю применима модель *полуограниченного источника* в гетероструктуре, описываемая зависимостями (5.66) и (5.67), качественно показанными на рис. 5.12.

Легирование из рекристаллизованного и ионно-имплантированного слоев проводят следующим образом. Рекристаллизованный слой образуется на поверхности полупроводника в результате расплавления предварительно напыленного металла или сплава, содержащего легирующую примесь, с последующей рекристаллизацией раствора-расплава. Возникающий на поверхности полупроводника легированный слой достаточно тонкий (измеряемый единицами микрон), и в дальнейшем требуется разгонка примеси в глубь полупроводника. Операция формирования рекристаллизованного слоя соответствует «загонке примеси». Цель загонки может быть также достигнута применением ионной имплантации, заключающейся во внедрении в кристаллическую решетку полупроводника высокоэнергетических ионов примеси, бомбардирующих его поверхность. Толщина ионно-имплантированных слоев определяется средней длиной пробега ионов в твердом теле. Ее величина измеряется десятками и сотнями ангстрем в зависимости от энергии ионов, что на 1–2 порядка меньше толщины рекристаллизованных слоев.

Операция загонки примеси является первым этапом комбинированного процесса легирования. Заключительному этапу разгонки предшествует операция окисления кремния с целью создания на его поверхности окисла SiO_2 , моделирующего отражающую границу, которая должна предотвращать диффузию атомов примеси из кристалла. Модель отражающей границы может быть реализована только для тех примесей, коэффициент

диффузии которых в двуокиси кремния существенно меньше, чем в кремнии. Ориентировочные отношения этих коэффициентов для основных легирующих примесей в кремнии при 1100°C составляют $D_{\text{SiO}_2}/D_{\text{Si}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ для бора и $D_{\text{SiO}_2}/D_{\text{Si}} = 1,2 \times 10^{-2}$ для фосфора. Однако не для всех примесей справедливы такие соотношения: например, галлий и алюминий диффундируют в оксиде кремния в 400–500 раз быстрее, чем в кремнии, что исключает их практическое использование в качестве легирующих примесей.

Таким образом, после окисления поверхности кремния заключительная стадия разгонки примеси реализуется в рамках модели *поверхностного источника с отражающей границей*, при этом рекристаллизованный слой соответствует *источнику конечной толщины* (см. формулу (5.70)), а ионно-имплантированный слой — *бесконечно тонкому источнику* (см. формулу (5.72) и рис. 5.13).

Подведем итог вышеизложенным сведениям.

1. Модель диффузии из постоянного источника, описываемая уравнениями (5.33) и (5.56)–(5.58) (см. рис. 5.10), реализуется при легировании из парогазовой фазы и напыленного металлического слоя.

2. Модель диффузии из полуограниченного источника в гомогенной структуре, описываемая уравнениями (5.33) и (5.61)–(5.63) (см. рис. 5.11), реализуется для процессов взаимного легирования слоев в гомоэпитаксиальных структурах.

3. Модель диффузии из полуограниченного источника в гетерогенной структуре, описываемая уравнениями (5.33), (5.61), (5.62) и (5.64)–(5.67) (см. рис. 5.12), реализуется при легировании из гетероэпитаксиальных слоев и поверхностных окислов.

4. Модель диффузии из поверхностного источника конечной толщины с отражающей границей, описываемая уравнениями (5.33) и (5.68)–(5.70), реализуется при легировании из рекристаллизованных слоев.

5. Модель диффузии из бесконечно тонкого поверхностного источника с отражающей границей, описываемая уравнениями (5.33), (5.69), (5.71) и (5.72) (см. рис. 5.13), реализуется при легировании из ионно-имплантированных слоев.

Кратко рассмотрим схемы создания диффузионных $p-n$ -переходов на основе модели легирования из постоянного источника, часто реализуемой в полупроводниковой технологии. На рис. 5.14 показаны распределения донорной и акцепторной примесей для трех случаев: a — диффузия акцепторной примеси

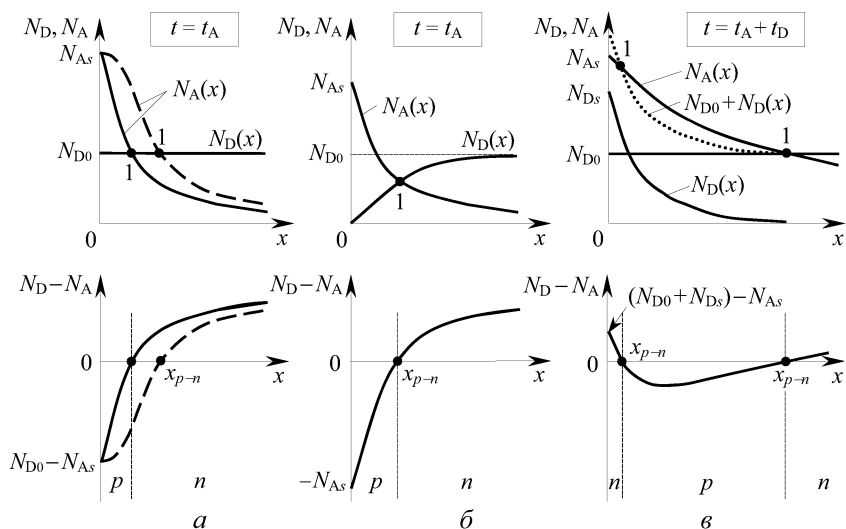


Рис. 5.14. Картины распределения донорной и акцепторной примесей для трех случаев легирования полупроводника n -типа с однородным распределением N_{D0} исходных донорных центров: *а* — легирование акцепторами из постоянного источника (сплошные кривые) и из бесконечно тонкого поверхностного источника с отражающей границей (пунктирные кривые), *б* — легирование акцепторами из постоянного источника с одновременным испарением исходных доноров, *в* — комбинированное легирование акцепторами и донорами из постоянного источника

в кристалл с однородной концентрацией N_{D0} исходных доноров, *б* — то же при одновременном испарении исходных доноров из кристалла, *в* — комбинированная диффузия акцепторной и донорной примесей в однородно легированный полупроводник n -типа. Для сравнения на рис. 5.14*а* пунктирными кривыми показан случай легирования из бесконечно тонкого источника с отражающей границей. Точки пересечения кривых на верхних графиках, обозначенные цифрами 1, дают положение $p-n$ -перехода x_{p-n} , показанное на нижних графиках, изображающих ход разности концентраций $N_D(x) - N_A(x)$. Для вычисления глубины залегания $p-n$ -перехода воспользуемся формулами предыдущего параграфа.

Случай 1. Легирование полупроводника с однородной концентрацией доноров N_{D0} акцепторной примесью из постоянного источника (сплошные кривые на рис. 5.14*а*). В этом случае применение формулы (5.58) при $c_s = N_{As}$ позволяет записать

условие образования $p-n$ -перехода в виде

$$N_A(x_{p-n}, t_A) \equiv N_{As} \operatorname{erfc} \frac{x_{p-n}}{2\sqrt{D_A t_A}} = N_{D0},$$

где D_A и t_A — коэффициент диффузии и время введения акцепторной примеси. Тогда глубина залегания $p-n$ -перехода равняется

$$x_{p-n} = 2z_0 L_A, \quad \text{при этом } \operatorname{erf} z_0 = 1 - \frac{N_{D0}}{N_{As}}, \quad (5.73)$$

где $L_A = \sqrt{D_A t_A}$ — длина диффузии акцепторной примеси, а величина z_0 находится как корень второго уравнения (5.73).

Случай 2. *Легирование полупроводника с однородной концентрацией доноров N_{D0} акцепторной примесью из бесконечно тонкого поверхностного источника с отражающей границей* (пунктирные кривые на рис. 5.14а). В этом случае применение формулы (5.72) позволяет записать условие образования $p-n$ -перехода в виде

$$N_A(x_{p-n}, t_A) \equiv \frac{Q_A}{\sqrt{\pi D_A t_A}} \exp\left(-\frac{x_{p-n}^2}{4D_A t_A}\right) = N_{D0},$$

где Q_A — количество акцепторов на единицу площади, введенных в полупроводник на этапе загонки примеси. Отсюда получаем уравнение для нахождения глубины залегания $p-n$ -перехода:

$$x_{p-n}^2 = 4D_A t_A \ln \frac{Q_A}{N_{D0} \sqrt{\pi D_A t_A}}. \quad (5.74)$$

Из выражения (5.74) следует, что с ростом времени t_A величина x_{p-n} сначала возрастает, а затем начинает убывать, когда максимум функции Гаусса снижается до значений, близких к величине N_{D0} . Нетрудно найти максимальное удаление $p-n$ -перехода от поверхности полупроводника:

$$x_{p-n}^{\max} = \sqrt{2D_A t_A^{\max}} \equiv \sqrt{2} L_A^{\max},$$

при этом

$$t_A^{\max} = \frac{1}{2,72 \pi D_A} \left(\frac{Q_A}{N_{D0}} \right)^2 = \frac{0,117}{D_A} \left(\frac{Q_A}{N_{D0}} \right)^2.$$

Случай 3. *Легирование полупроводника акцепторной примесью из постоянного источника с одновременным испарением исходной донорной примеси* (рис. 5.14б). В этом случае применение формул (5.47) и (5.58) при $c_0 = N_{D0}$ и $c_s = N_{As}$ позволяет записать условие образования $p-n$ -перехода

в следующем виде

$$\begin{aligned} N_A(x_{p-n}, t_A) &\equiv N_{As} \operatorname{erfc} \frac{x_{p-n}}{2\sqrt{D_A t_A}} = \\ &= N_{D0} \operatorname{erf} \frac{x_{p-n}}{2\sqrt{D_D t_A}} \equiv N_D(x_{p-n}, t_A). \end{aligned}$$

Здесь D_A и D_D — коэффициенты диффузии акцепторов и доноров, t_A — время диффузионного введения акцепторов и одновременного испарения исходной донорной примеси. Отсюда получаем глубину залегания $p-n$ -перехода:

$$x_{p-n} = 2z_0 L_A, \quad \text{при этом} \quad \operatorname{erf} z_0 = 1 - \frac{N_{D0}}{N_{As}} \operatorname{erf} R z_0, \quad (5.75)$$

где $R = \sqrt{D_A/D_D} \equiv L_A/L_D$ — отношение диффузионных длин акцепторов и доноров, а величина z_0 находится как корень второго уравнения (5.75).

Случай 4. Комбинированное легирование полупроводника в виде последовательных циклов введения акцепторов и доноров из постоянного источника. В подобных случаях обычно вместо диффузионной длины $L_{\text{диф}} = \sqrt{Dt}$ вводят в рассмотрение эффективную диффузионную длину

$$L_{\text{диф}}^{\text{эф}} = \sqrt{D_1(T_1)t_1 + D_2(T_2)t_2 + \dots}.$$

Здесь $D_1(T_1)$, $D_2(T_2)$, ... — значения коэффициента диффузии для акцепторов или доноров при температурах нагрева T_1, T_2, \dots , а t_1, t_2, \dots — продолжительность циклов нагрева.

В нашем случае (рис. 5.14 в) полупроводник n -типа имеет однородную концентрацию N_{D0} исходной донорной примеси. В процессе диффузии сначала вводятся акцепторы, а затем доноры со следующими параметрами процесса: $D_1(T_1) \equiv D_A(T_A)$, $t_1 \equiv t_A$ — для первого («акцепторного») цикла и $D_2(T_2) \equiv D_D(T_D)$, $t_2 \equiv t_D$ — для второго («донорного») цикла. Тогда применение формулы (5.58) позволяет записать условие образования $p-n$ -перехода в виде

$$\begin{aligned} N_{D0} + N_{Ds} \operatorname{erfc} \frac{x_{p-n}}{2\sqrt{D_D(T_D)t_D}} &= \\ &= N_{As} \operatorname{erfc} \frac{x_{p-n}}{2\sqrt{D_A(T_A)t_A + D_A(T_D)t_D}}. \end{aligned}$$

Здесь N_{Ds} и N_{As} — концентрация доноров и акцепторов на поверхности при $x = 0$ (см. рис. 5.14 в), $D_A(T_D)$ — коэффициент диффузии акцепторов при температуре $T_2 \equiv T_D$ для второго

(«донорного») цикла легирования за время $t_2 \equiv t_D$. Отсюда получаем глубину залегания p — n -перехода:

$$x_{p-n} = 2z_0 L_D, \text{ при этом } \operatorname{erf} z_0 = \left(1 - \frac{N_{As} - N_{D0}}{N_{Ds}}\right) + \frac{N_{As}}{N_{Ds}} \operatorname{erf} R z_0, \quad (5.76)$$

где $R = \sqrt{D_D(T_D)t_D / [D_A(T_A)t_A + D_A(T_D)t_D]}$, $L_D = \sqrt{D_D(T_D)t_D}$ — диффузионная длина донорной примеси, а величина z_0 находится как корень второго уравнения (5.76).

Таким образом, комбинированная диффузия примесей при определенных параметрах процесса легирования позволяет создавать транзисторные структуры типа n — p — n или p — n — p .

5.10. Диффузионная и химическая кинетика гетерогенных процессов

До сих пор рассматривалась лишь диффузионная кинетика в задачах удаления из твердого тела и введения в него необходимых веществ. В технологической практике широкое распространение получили процессы, в которых одновременно с диффузионным массопереносом принципиальную роль играют гетерогенные химические реакции. Эти реакции происходят на поверхности твердого тела, граничащего со смежной (газовой или жидкой) фазой, движущейся относительно этого тела и подпитывающей компонентами реакционную поверхность.

Примером гетерогенного процесса могут служить газотранспортные химические реакции (см. п. 3.5), служащие для химического осаждения на подложке твердофазных (в том числе эпитаксиальных) слоев путем транспорта веществ в газовой фазе. Наряду с осаждением, при помощи таких процессов решаются и прямо противоположные задачи удаления твердых веществ путем химического травления в газовой или жидкой фазе.

Сложные гетерогенные процессы, как правило, протекают в несколько последовательных стадий (этапов), среди которых:

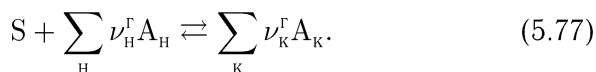
- диффузионная доставка исходных химических реагентов из объема питающей фазы (газовой или жидкой) к реакционной поверхности,
- адсорбция молекул и атомов реагентов поверхностью,
- диффузия адсорбированных частиц (атомов и молекул) по поверхности,
- химические взаимодействия между частицами на реакционной поверхности (собственно химическая реакция),

- десорбция продуктов реакции с поверхности,
- диффузионный отвод продуктов реакции от поверхности вглубь внешней фазы (газовой или жидкой).

Для многостадийных процессов их результирующая скорость обычно лимитируется скоростью наиболее медленной стадии. Принято говорить, что процесс протекает *в диффузионной области*, если медленной лимитирующей стадией является диффузионный массоперенос, и, наоборот, — *в кинетической области*, если скорость процесса в целом определяется скоростью собственно химической реакции на границе раздела фаз как самой медленной стадии процесса.

Как правило, сорбционные процессы на поверхности твердого тела, рассмотренные позже в главе 6, являются достаточно быстрыми в сравнении с диффузионным массопереносом и химическими взаимодействиями. Поэтому в данный момент исключаем их из рассмотрения как мало существенные, поскольку они не лимитируют общую скорость гетерогенного процесса. Более того, в стационарных условиях поверхностные процессы (адсорбция, поверхностная диффузия, десорбция) неотделимы от собственно химической реакции и вместе с ней формируют кинетическую стадию процесса.

Для определенности будем рассматривать гетерогенные процессы с участием газовой фазы. По аналогии с химическими реакциями (3.13) и (3.46), запишем реакцию взаимодействия между твердым веществом S и многокомпонентной газовой средой в обобщенной форме (приведенной к одному молю твердого компонента S):



Здесь по-прежнему нижние индексы «н» и «к» соответствуют начальным и конечным участникам реакции, а верхний индекс «г» отображает их газообразное состояние.

Можно говорить, что реакция (5.77) формирует на реакционной поверхности парциальные *химические потоки* $J_{A_n}^{\text{хим}}$ и $J_{A_k}^{\text{хим}}$, порожденные компонентами A_n и A_k . Будем считать данные потоки отрицательными для исчезающих реагентов ($J_{A_n}^{\text{хим}} < 0$ при прямой реакции и $J_{A_k}^{\text{хим}} < 0$ при обратной реакции) и положительными для возникающих реагентов ($J_{A_k}^{\text{хим}} > 0$ при прямой реакции и $J_{A_n}^{\text{хим}} > 0$ при обратной реакции).

В стационарном режиме парциальные химические потоки жестко связаны между собой условием стехиометрии обобщен-

ной химической реакции (5.77), записанным в форме

$$\frac{J_{\text{Ан}}^{\text{хим}}}{\nu_{\text{Н}}^{\Gamma}} = -\frac{J_{\text{Ак}}^{\text{хим}}}{\nu_{\text{К}}^{\Gamma}} = J_{\text{S}}^{\text{хим}}, \quad (5.78)$$

где знак минус отражает противоположные знаки потоков для исчезающих и возникающих участников реакции. Соотношение (5.78) содержит химический поток $J_{\text{S}}^{\text{хим}}$ твердого компонента S, который определяет скорость травления (при $J_{\text{S}}^{\text{хим}} < 0$) или осаждения (при $J_{\text{S}}^{\text{хим}} > 0$) вещества S, получаемую для конкретной ситуации с использованием основного постулата химической кинетики (5.9).

Следуя формулам (5.14) и (5.15), представим результирующую скорость обратимой химической реакции (5.77) в виде разности скоростей прямой (r_1) и обратной (r_2) реакции:

$$\begin{aligned} r &= r_1 - r_2 = k_1 \prod_{\text{Н}} p_{\text{Н}}^{\nu_{\text{Н}}^{\Gamma}} - k_2 \prod_{\text{К}} p_{\text{К}}^{\nu_{\text{К}}^{\Gamma}} = \\ &= k_1 \prod_{\text{Н}} p_{\text{Н}}^{\nu_{\text{Н}}^{\Gamma}} \left(1 - K_p^{-1} \frac{\prod_{\text{К}} p_{\text{К}}^{\nu_{\text{К}}^{\Gamma}}}{\prod_{\text{Н}} p_{\text{Н}}^{\nu_{\text{Н}}^{\Gamma}}} \right) = k_2 \prod_{\text{К}} p_{\text{К}}^{\nu_{\text{К}}^{\Gamma}} \left(K_p \frac{\prod_{\text{Н}} p_{\text{Н}}^{\nu_{\text{Н}}^{\Gamma}}}{\prod_{\text{К}} p_{\text{К}}^{\nu_{\text{К}}^{\Gamma}}} - 1 \right), \end{aligned} \quad (5.79)$$

где, согласно формуле (5.18), использована константа равновесия $K_p = k_1/k_2$. Здесь в сравнении с выражениями (5.15) вместо концентраций c_i введены парциальные давления $p_i = c_i RT$, а соответствующие температурные зависимости включены в константы скорости $k_1(T)$ и $k_2(T)$. Для преобразования (5.79) воспользуемся уравнением (3.23) для изотермы Вант-Гоффа, переписанным в виде

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{1}{K_p} \frac{\prod_{\text{К}} p_{\text{К}}^{\nu_{\text{К}}^{\Gamma}}}{\prod_{\text{Н}} p_{\text{Н}}^{\nu_{\text{Н}}^{\Gamma}}} \right). \quad (5.80)$$

Нетрудно убедиться в том, что подстановка равенства (5.80) в выражение (5.79) дает искомые соотношения:

$$\begin{aligned} r &= k_1(T) \left[1 - \exp \left(\frac{\Delta G}{RT} \right) \right] \prod_{\text{Н}} p_{\text{Н}}^{\nu_{\text{Н}}^{\Gamma}} = \\ &= k_2(T) \left[\exp \left(-\frac{\Delta G}{RT} \right) - 1 \right] \prod_{\text{К}} p_{\text{К}}^{\nu_{\text{К}}^{\Gamma}}. \end{aligned} \quad (5.81)$$

Вышеизложенное позволяет отождествить плотность химического потока $J_{\text{S}}^{\text{хим}}$ (моль/см²·с) со скоростью гомогенной химической реакции r (моль/см³·с) и на основании равенства (5.81) записать для гетерогенной реакции (5.77) следующие выражения

для скорости химического травления (реакция смещена вправо) и осаждения (реакция смещена влево) вещества S:

$$|J_S^{\text{хим}}|_{\text{тр}} = k_{\text{тр}}(T) \prod_{\text{H}} p_{\text{H}}^{\nu_{\text{H}}^{\text{r}}},$$

$$k_{\text{тр}}(T) = k_1(T) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{тр}}}{RT}\right) \right] \approx k_1(T) \frac{|\Delta G_{\text{тр}}|}{RT}, \quad (5.82)$$

$$|J_S^{\text{хим}}|_{\text{ос}} = k_{\text{ос}}(T) \prod_{\text{K}} p_{\text{K}}^{\nu_{\text{K}}^{\text{r}}},$$

$$k_{\text{ос}}(T) = k_2(T) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ос}}}{RT}\right) \right] \approx k_2(T) \frac{\Delta G_{\text{ос}}}{RT}. \quad (5.83)$$

Здесь введены эффективные константы скорости травления $k_{\text{тр}}$ и скорости осаждения $k_{\text{ос}}$, для которых приближенные равенства соответствуют малому химическому пересыщению в системе, такому что $|\Delta G| \ll RT$; при этом $\Delta G_{\text{тр}} = -|\Delta G_{\text{тр}}| < 0$ для процесса травления (когда реакция (5.77) протекает слева направо) и $\Delta G_{\text{ос}} > 0$ для процесса осаждения (когда реакция (5.77) протекает справа налево). Следует иметь в виду, что величина ΔG , входящая в выражения (5.82) и (5.83), не является параметром системы, а сама зависит от состава газовой фазы и подлежит определению в каждом конкретном случае.

Как уже отмечалось, большинство гетерогенных процессов сопровождается движением газовой (или жидкой) фазы вдоль границы раздела с твердым телом. Если диффузионный поток, вызванный неоднородной концентрацией компонентов, происходит на фоне общего массового движения вещества, вызванного конвекцией, то такую диффузию принято называть *конвективной диффузией*.

В этом случае для i -го компонента к диффузионному потоку (5.3) должна быть добавлена конвективная составляющая в виде $\mathbf{J}_i^{\text{конв}} = c_i \mathbf{v}$. Тогда полная плотность потока записывается в виде суммы диффузионного $\mathbf{J}_i^{\text{диф}}$ и конвективного $\mathbf{J}_i^{\text{конв}}$ потоков:

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{J}_i^{\text{диф}} + \mathbf{J}_i^{\text{конв}} = -D_i \text{grad} c_i + c_i \mathbf{v}, \quad (5.84)$$

где \mathbf{v} — общая массовая скорость движения частиц газовой (или жидкой) фазы, вызванная, например, перепадом полного давления в проточной системе или разностью температур при естественной конвекции.

Подобная ситуация имеет место при конвективном потоке газовой (или жидкой) среды вдоль границы химически активного

твердого тела S, потребляющего или рождающего частицы этой среды. Неоднородная концентрация таких частиц изменяется по закону диффузии в направлении нормали к границе, формируя диффузионный поток $\mathbf{J}_i^{\text{диф}}$ в этом направлении, а конвективный массоперенос со скоростью \mathbf{v} направлен по касательной к границе раздела фаз.

Картина неоднородного распределения концентрации i -го компонента в газовой фазе в районе границы твердого тела S качественно изображена на рис. 5.15, где введена *эффективная толщина диффузионного слоя* δ_i . В этом случае вместо формулы (5.3), выражающей дифференциальную связь между плотностью диффузионного потока $\mathbf{J}_i^{\text{диф}} = \mathbf{e}_x J_i^{\text{диф}}$ и концентрацией частиц $c_i(x)$, на границе раздела фаз используют следующее алгебраическое соотношение:

$$J_i^{\text{диф}} \equiv -D_i \frac{\partial c_i(x)}{\partial x} \Big|_{x=0} = D_i \frac{c_{si} - c_{0i}}{\delta_i} \equiv \beta_i (c_{si} - c_{0i}), \quad (5.85)$$

где c_{si} и c_{0i} — значения концентрации на границе твердой фазы и в объеме газовой фазы. Здесь введена величина $\beta_i = D_i/\delta_i$, называемая *коэффициентом диффузионного массопереноса* (или массоотдачи) и имеющая размерность м/с. Использование алгебраического равенства (5.85) вместо дифференциального соотношения (5.3) существенно упрощает анализ неравновесных систем с одновременным участием диффузионных процессов и процессов химической кинетики. При этом коэффициент массопереноса β_i считается феноменологически заданной величиной.

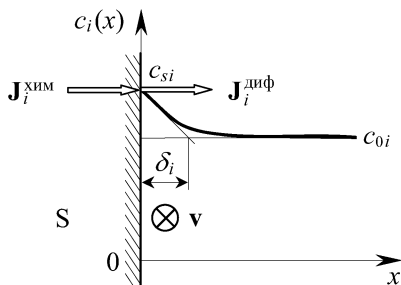


Рис. 5.15. К определению эффективной толщины δ_i диффузионного слоя для i -го компонента в газовой (или жидкой) фазе. Кругок \otimes обозначает конвективный поток газа (или жидкости) со скоростью течения \mathbf{v} вдоль границы твердого тела S

На рис. 5.15 в дополнение к диффузионному потоку i -го компонента показан также химический поток $\mathbf{J}_i^{\text{хим}} = \mathbf{e}_x J_i^{\text{хим}}$, форми-

руемый гетерогенной реакцией (5.77). В стационарных условиях естественно потребовать равенства этих потоков:

$$J_i^{\text{хим}} = J_i^{\text{диф}}, \quad (5.86)$$

где номер i соответствует любому из газовых компонентов A_n или A_k , участвующих в реакции (5.77). Картина на рис. 5.15 справедлива для конечных компонентов A_k при протекании реакции слева направо или для начальных компонентов A_n при обратном протекании реакции.

Простейшая связь типа (5.85) между плотностью диффузионного потока $J_i^{\text{диф}}$ и перепадом концентрации ($c_{si} - c_{0i}$) существенно осложняется в тех случаях, когда гетерогенная химическая реакция (5.77) на поверхности твердой фазы S протекает с изменением числа молей в газовой фазе, определяемым как $\Delta\nu^r = \sum_k \nu_k^r - \sum_n \nu_n^r$.

Покажем, что при $\Delta\nu^r \neq 0$ для реакции (5.77) в системе возникает дополнительный газовый поток по нормали к реакционной поверхности, называемый *стефановским потоком*, направление которого определяется, как увидим ниже, знаком $\Delta\nu^r$. Для этого записываем x -ю компоненту плотности потока (5.84) с учетом искомого стефановского потока $J_i^{\text{ст}}$ в виде

$$J_i \equiv J_i^{\text{диф}} + J_i^{\text{ст}} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + c_i v_{\text{ст}} \equiv -\frac{D_i}{RT} \frac{\partial p_i}{\partial x} + \frac{p_i}{RT} v_{\text{ст}}, \quad (5.87)$$

где $v_{\text{ст}}$ — стефановская скорость движения газовой смеси по нормали к реакционной поверхности раздела фаз, которую необходимо найти. Суммирование по всем компонентам смеси дает общий газовый поток:

$$J \equiv \sum_l J_l = -\frac{D}{RT} \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{P}{RT} v_{\text{ст}}, \quad (5.88)$$

где введен результирующий коэффициент диффузии D газовой смеси и общее давление P в системе. Обычно гидродинамическое сопротивление движению газа очень мало, так что можно положить $\partial P / \partial x = 0$. Тогда из формулы (5.88) получаем выражение для скорости стефановского потока:

$$v_{\text{ст}} = \frac{RT}{P} J. \quad (5.89)$$

Как и следовало ожидать, стефановская скорость обращается в нуль в отсутствие результирующего потока в направлении нормали к поверхности (при $J = 0$). Следовательно, с использовани-

ем выражения (5.89) плотность потока (5.87) для интересующего нас i -го компонента принимает следующий вид:

$$J_i = -\frac{D_i}{RT} \frac{\partial p_i}{\partial x} + \frac{p_i}{P} J. \quad (5.90)$$

Для нахождения общего газового потока J воспользуемся равенством (5.86), в котором при наличии стефановского потока величина $J_i^{\text{диф}}$ должна быть заменена на J_i , тогда из (5.86) получаем $J_i^{\text{хим}} = J_i$. В качестве i -го компонента возьмем для определенности любой из начальных реагентов, стоящих в левой части реакции (5.77) (например, транспортный агент X для газотранспортной химической реакции типа (3.46)). Таким образом, соотношение (5.78) между парциальными химическими потоками переписывается в следующем виде:

$$\frac{J_i^{\text{хим}}}{\nu_i^\Gamma} = \frac{J_{A_n}^{\text{хим}}}{\nu_n^\Gamma} = -\frac{J_{A_k}^{\text{хим}}}{\nu_k^\Gamma}. \quad (5.91)$$

Используем соотношение (5.91) для вычисления общего газового потока:

$$\begin{aligned} J &= \sum_l J_l = \sum_l J_l^{\text{хим}} \equiv \sum_n J_{A_n}^{\text{хим}} + \sum_k J_{A_k}^{\text{хим}} = \\ &= \left(\sum_n \nu_n^\Gamma - \sum_k \nu_k^\Gamma \right) \frac{J_i^{\text{хим}}}{\nu_i^\Gamma} = -\frac{\Delta \nu^\Gamma}{\nu_i^\Gamma} J_i, \end{aligned} \quad (5.92)$$

где $\Delta \nu^\Gamma = \sum_k \nu_k^\Gamma - \sum_n \nu_n^\Gamma$ — изменение числа молей в газовой фазе при одном пробеге реакции (5.77) в прямом направлении (слева направо). Подстановка (5.92) в (5.89) дает искомое выражение для скорости стефановского потока:

$$v_{\text{ст}} = \frac{RT}{P} J = -\frac{RT}{P} \frac{\Delta \nu^\Gamma}{\nu_i^\Gamma} J_i. \quad (5.93)$$

Так как рассматриваемый i -й компонент выбран из числа начальных реагентов A_n , исчезающих при пробеге реакции слева направо, то $J_i < 0$ в формуле (5.93). Это означает, что стефановский поток направлен от реакционной поверхности ($v_{\text{ст}} > 0$) при протекании реакции с увеличением газового объема ($\Delta \nu^\Gamma > 0$) или к поверхности ($v_{\text{ст}} < 0$) при уменьшении объема ($\Delta \nu^\Gamma < 0$).

Подставляя J в форме (5.92) в уравнение (5.90), получаем следующее выражение для плотности суммарного (диффузион-

ного и стефановского) потока i -го компонента:

$$J_i \equiv J_i^{\text{диф}} + J_i^{\text{ст}} = - \frac{D_i}{1 + (\Delta\nu^\Gamma/\nu_i^\Gamma)(RT/P)} c_i \frac{\partial c_i}{\partial x}. \quad (5.94)$$

Используем полученное выражение (5.94) для введения эффективной толщины диффузионного слоя δ_i и коэффициента массопереноса $\beta_i = D_i/\delta_i$ при наличии стефановского потока. Для этого по аналогии с (5.85) записываем для границы раздела фаз следующее соотношение (см. рис. 5.15):

$$\begin{aligned} J_i &= - \frac{D_i}{b_i} \frac{\partial \ln[1 + b_i c_i(x)]}{\partial x} \Big|_{x=0} = \\ &= \frac{D_i}{b_i} \frac{\ln(1 + b_i c_{si}) - \ln(1 + b_i c_{0i})}{\delta_i} \equiv \frac{\beta_i}{b_i} \ln \frac{1 + b_i c_{si}}{1 + b_i c_{0i}}, \end{aligned} \quad (5.95)$$

где введено обозначение $b_i = (\Delta\nu^\Gamma/\nu_i^\Gamma)(RT/P)$.

Легко убедиться в том, что для разбавленной газовой смеси при $p_i \ll P$, в случае, если изменение числа газовых молей невелико, так что $b_i c_i = (\Delta\nu^\Gamma/\nu_i^\Gamma)(p_i/P) \ll 1$ и $\ln(1 + b_i c_i) \approx b_i c_i$, вклад стефановского потока становится пренебрежимо малым и выражение (5.95) принимает вид (5.85). Именно это выражение будет использовано в дальнейшем.

Следует иметь в виду, что при анализе гетерогенных процессов на реакционной границе раздела фаз парциальные давления p_n и p_k (или концентрации $c_n = p_n/RT$ и $c_k = p_k/RT$), входящие в формулы (5.82) и (5.83), соответствуют их поверхностным значениям $p_{si} = c_{si}RT$ ($i = n, k$), взятым на границе раздела фаз при $x = 0$.

Строго говоря, рассуждения, приведшие к введению диффузионного слоя соотношениями (5.85) и (5.95), справедливы лишь в пренебрежении вязкостью в газовой (или жидкой) среде. Ее учет приводит к появлению вязкостного пограничного слоя, называемого *динамическим слоем*. В пределах этого слоя касательная компонента скорости плавно нарастает от нуля на стенке до установившейся величины в потоке. Толщина динамического слоя изменяется в зависимости от характера течения вязкой среды. При относительно небольших скоростях потока имеет место *ламинарное течение* с упорядоченным движением отдельных слоев по отношению друг к другу. Возрастание силы трения между слоями с увеличением скорости приводит к хаотическим пульсациям при обмене поперечным импульсом между слоями. Это обеспечивает неупорядоченное движение частиц, называ-

емое *турбулентным течением*. Ламинарный и турбулентный режимы течения влияют на толщину как динамического, так и диффузионного слоя. Однако для последующего рассмотрения принципиальным является учет неоднородности в распределении лишь концентрации частиц, характеризуемой толщиной диффузионного слоя δ_i и коэффициентом массопереноса $\beta_i = D_i/\delta_i$. Эти величины будем считать феноменологически заданными, не вдаваясь в детали гидродинамического течения вязкой среды.

5.11. Маскирующие свойства слоев двуокиси кремния

Диэлектрические слои имеют различное функциональное назначение в полупроводниковых приборах и интегральных микросхемах, играя как активную, так и пассивную роль. *Активную функцию* эти слои выполняют в МДП-приборах в качестве подзатворного диэлектрика, а также в качестве изолятора активных и пассивных элементов ИМС. В кремниевой технологии для этой цели используют аморфные пленки двуокиси кремния SiO_2 и нитрида кремния Si_3N_4 . *Пассивная функция* диэлектрических слоев реализуется при их использовании в качестве защитных покрытий для электрической стабилизации, пассивации и защиты поверхности приборов (особенно в местах выхода $p-n$ -переходов) от внешних атмосферных воздействий, в первую очередь, от кислорода и паров воды. Для этой цели, кроме пленок SiO_2 , Si_3N_4 и Al_2O_3 , успешно используют легкоплавкие силикатные или халькогенидные стекла, а также кремнийорганические полимерные пленки, влагостойкие лаки и компаунды.

Для технологических применений диэлектрические пленки представляют интерес в качестве *маскирующих покрытий*, локально защищающих поверхность полупроводника от технологических воздействий, например, при легировании методом диффузии или ионной имплантации. Исключительно важное значение маскирующая функция диэлектрических покрытий приобретает в планарной технологии, где локальность и селективность технологических воздействий играет первостепенную роль.

Из полупроводников, широко используемых в современной электронике, только кремний имеет химически стабильный и структурно плотный собственный окисел SiO_2 . На поверхности германия, арсенида галлия и других полупроводников собственные окислы термически нестабильны и склонны к гидролизу. По этой причине будем анализировать маскирующую функцию диэлектрических слоев на примере пары Si-SiO_2 , а в следую-

щем параграфе рассмотрим физико-технологические особенности окисления кремния.

Под маскирующей функцией двуокиси кремния понимается ее способность предотвращать диффузионное проникновение примесей сквозь нее при проведении высокотемпературных локальных процессов, в частности, при локальном диффузионном легировании кремния через окна, вскрытые в поверхностном слое маскирующего покрытия SiO_2 .

Рассмотрим диффузионную задачу проникновения легирующей примеси (например, фосфора или бора) в кремний через слой SiO_2 , толщиной x_0 , с образованием $p-n$ -перехода в точке 1 на расстоянии x_{p-n} от границы раздела $\text{SiO}_2\text{--Si}$, как показано на рис. 5.16 а. Это означает, что вводимая примесь (донор или акцептор) с искомой концентрацией $c_1(x, t)$ противоположна по типу исходной (акцепторной или донорной) примеси с заданной концентрацией $c_{20} = \text{const}$.

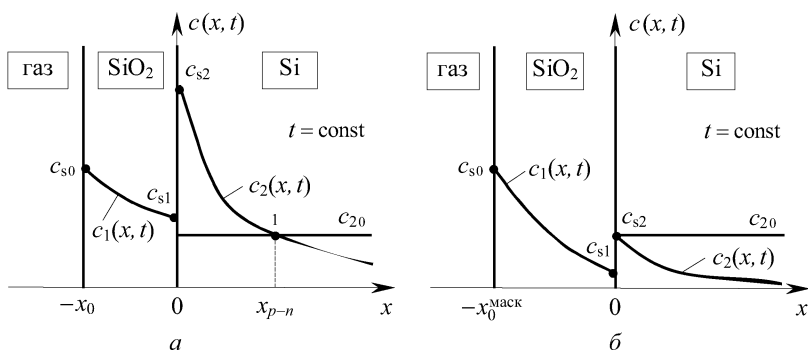


Рис. 5.16. Распределение легирующей примеси в двуокиси кремния $c_1(x, t)$ и в кремнии $c_2(x, t)$ при диффузии ее из газовой фазы как постоянного источника через тонкий слой SiO_2 с образованием $p-n$ -перехода (а) и через слой SiO_2 маскирующей толщины $x_0^{\text{маск}}$ (б)

Пусть легирование производится из газовой фазы, содержащей легирующую примесь с парциальным давлением p_0 . В этом случае, как отмечалось в п. 5.9, работает модель постоянного источника, обеспечивающего неизменную поверхностную концентрацию растворенной в SiO_2 примеси, равную $c_{s0} = s(T)p_0$.

Для решения поставленной диффузионной задачи надо использовать (рис. 5.16 а):

- уравнение диффузии

$$\frac{\partial c_{1,2}(x, t)}{\partial t} = D_{1,2} \frac{\partial^2 c_{1,2}(x, t)}{\partial x^2}, \quad (5.96)$$

где $D_{1,2}$ — коэффициенты диффузии примеси в двуокиси кремния (D_1) и в кремнии (D_2);

- начальные условия

$$c_1(x, t)|_{t=0} = 0 \quad \text{при} \quad -x_0 < x < 0, \quad (5.97, \text{а})$$

$$c_2(x, t)|_{t=0} = 0 \quad \text{при} \quad 0 < x < \infty, \quad (5.97, \text{б})$$

выражающие отсутствие примеси в SiO_2 и Si при $t \leq 0$;

- граничные условия

$$c_1(x, t)|_{x=-x_0} = c_{s0}, \quad (5.98, \text{а})$$

$$c_2(x, t)|_{x \rightarrow \infty} \rightarrow 0, \quad (5.98, \text{б})$$

$$D_1 \frac{\partial c_1(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = D_2 \frac{\partial c_2(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad (5.98, \text{в})$$

$$c_1(x, t)|_{x=0} = K c_2(x, t)|_{x=0}, \quad (5.98, \text{г})$$

выражающие: а — постоянство поверхностной концентрации на границе с питающей газовой фазой, б — отсутствие рассматриваемой примеси в Si при бесконечном удалении от границы, в — непрерывность потока из-за отсутствия накопления примеси на границе SiO_2 – Si , г — перераспределение примеси между SiO_2 и Si из-за различия ее растворимости, выражаемого температурно-зависимым коэффициентом распределения примеси, $K(T) = c_{\text{SiO}_2}/c_{\text{Si}} \equiv c_{s1}/c_{s2}$, где $c_{s1} = c_1(0, t)$ и $c_{s2} = c_2(0, t)$.

Внутри области, занятой кремнием (при $0 < x < x_{\max}$), решение имеет следующий вид:

$$c_2(x, t) \simeq c_{s0} \frac{2}{K + R} \operatorname{erfc} \left(\frac{x_0}{2\sqrt{D_1 t}} + \frac{x}{2\sqrt{D_2 t}} \right), \quad (5.99)$$

где введен температурно-зависимый параметр

$$R(T) = \sqrt{D_2(T)/D_1(T)} \equiv \sqrt{D_{\text{Si}}(T)/D_{\text{SiO}_2}(T)}.$$

Приблизительное равенство в (5.99) связано с тем фактом, что область применимости этого выражения не распространяется на бесконечно большие расстояния x , а ограничена максимальным значением $x_{\max} = x_0 R \equiv x_0 \sqrt{D_{\text{Si}}/D_{\text{SiO}_2}}$. Так как обычно $D_{\text{SiO}_2} \ll D_{\text{Si}}$, то $R \gg 1$, что дает достаточно большие, но практически приемлемые значения $x_{\max} \gg x_0$. Именно этой ситуации соответствует картина, качественно изображенная на рис. 5.16 а.

Условие образования $p-n$ -перехода в виде $c_2(x_{p-n}, t) = c_{20}$ записывается с использованием выражения (5.99) как

$$\frac{2c_{s0}}{K+R} \operatorname{erfc}\left(\frac{x_0}{2\sqrt{D_1t}} + \frac{x_{p-n}}{2\sqrt{D_2t}}\right) = c_{20}. \quad (5.100)$$

Равенство (5.100) является трансцендентным уравнением для нахождения глубины x_{p-n} залегания $p-n$ -перехода, графическое решение которого показано точкой 1 на рис. 5.16 а.

Выражение (5.99) позволяет записать поверхностные значения c_{s1} и c_{s2} , так как $c_{s2} = c_2(0, t)$ и $c_{s1} = Kc_{s2} = Kc_2(0, t)$. Отсюда получаем

$$c_{s1} = c_{s0} \frac{2K}{K+R} \operatorname{erfc}\frac{x_0}{2\sqrt{D_1t}} \quad \text{и} \quad c_{s2} = c_{s0} \frac{2}{K+R} \operatorname{erfc}\frac{x_0}{2\sqrt{D_1t}}. \quad (5.101)$$

Эти формулы позволяют выяснить поведение величины x_{p-n} с увеличением толщины x_0 слоя SiO_2 при $t = \text{const}$, $T = \text{const}$ и $c_{s0} = \text{const}$ (за счет неизменности состава газовой фазы), что обеспечивает постоянство значений $K(T)$, $R(T)$ и $D_1(T)$. Как видно из рис. 5.7, функция $\operatorname{erfc}z$ при $z = x_0/2\sqrt{D_1t}$ уменьшается с ростом x_0 , что, согласно (5.101), понижает поверхностные значения c_{s1} и c_{s2} . Следовательно, кривая $c_2(x, t)$ на рис. 5.16 а опускается вниз, а точка 1 смещается влево, что приводит к уменьшению величины x_{p-n} . Дальнейшим увеличением толщины x_0 можно придти к ситуации, при которой $c_{s2} = c_{20}$ и $x_{p-n} = 0$, так что $p-n$ -переход возникает как раз на границе раздела $\text{SiO}_2\text{--Si}$. Соответствующая этой ситуации толщина слоя двуокиси кремния называется *маскирующей толщиной*. Картина, качественно изображенная на рис. 5.16 б, соответствует слою двуокиси кремния маскирующей толщины.

Маскирующая толщина $x_0^{\text{маск}}$ находится из трансцендентного уравнения

$$\operatorname{erfc}\frac{x_0^{\text{маск}}}{2\sqrt{D_1t}} = \frac{c_{20}}{2c_{s0}}(K+R), \quad (5.102)$$

вытекающего из уравнения (5.100) при $x_0 = x_0^{\text{маск}}$ и $x_{p-n} = 0$. Графическое решение уравнения (5.102) получается, если на рис. 5.7 функцию $\operatorname{erfc}z$ при $z = x_0/2\sqrt{D_1t} > 0$ пересечь горизонтальной прямой $(c_{20}/2c_{s0})(K+R)$, представляющей собой правую часть уравнения (5.102). Точка их пересечения дает искомую величину $x_0^{\text{маск}}$.

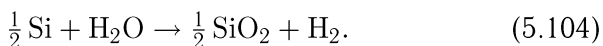
Эффективность маскирования считается тем выше, чем меньше величина $x_0^{\text{маск}}$. Как следует из графического решения

уравнения (5.102), при постоянстве c_{20} и c_{s0} , это достигается за счет уменьшения коэффициента диффузии $D_1 \equiv D_{\text{SiO}_2}$ и увеличения как коэффициента распределения примеси $K = c_{\text{SiO}_2}/c_{\text{Si}}$, так и параметра $R = \sqrt{D_{\text{Si}}/D_{\text{SiO}_2}}$. Следовательно, для повышения маскирующих свойств надо не просто выбирать диэлектрики с минимальным коэффициентом диффузии D_1 , а стремиться подбирать такие пары диэлектрик–полупроводник, в которых для диэлектрика коэффициент диффузии примеси D_1 был бы много меньше, а ее растворимость c_1 много больше по сравнению с аналогичными величинами D_2 и c_2 для полупроводника.

5.12. Кинетика термического окисления кремния

Как уже было отмечено, кремний — единственный из полупроводников, который имеет стабильный собственный окисел SiO_2 , пригодный для технологического использования в качестве маскирующего покрытия при проведении высокотемпературных локальных процессов. В свое время именно отработка надежного технологического процесса нанесения маскирующих слоев двуокиси кремния на поверхность кремния дала импульс развитию планарной технологии, являющейся основой создания современных интегральных микросхем.

В настоящее время окисление поверхности кремния осуществляют с помощью следующих химических реакций:



Процесс проводят при температуре в интервале 900–1200°C либо в сухом кислороде по реакции (5.103), либо в парах воды по реакции (5.104), либо в увлажненном кислороде с использованием обеих реакций. На практике нередко применяют комбинированное окисление: сначала в сухом кислороде формируют совершенную границу раздела при толщине оксида до 0,1 мкм, а затем в увлажненном кислороде увеличивают толщину слоя до 0,4–0,8 мкм.

Согласно данным радиоизотопного анализа, окисляющий агент (O_2 или H_2O) диффундирует через растущий слой оксида, т.е. процесс окисления происходит на внутренней границе раздела SiO_2 – Si . Так как мольный объем двуокиси кремния больше, чем кремния, то примерно половина образовавшегося

слоя SiO_2 замещает по толщине окисленный кремний, а другая половина растет наружу.

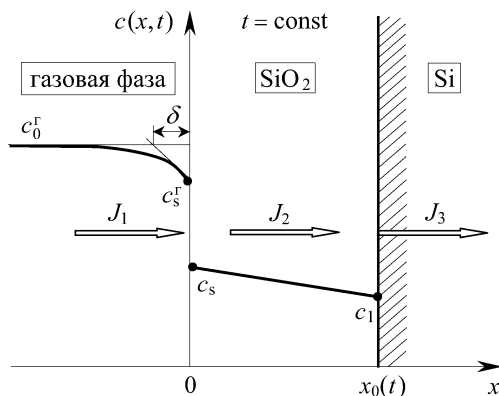


Рис. 5.17. Распределение концентрации молекул окислителя в газовой фазе и в растущем слое SiO_2 для процесса окисления кремния

Схематически процесс окисления изображен на рис. 5.17, где показано распределение концентрации молекул окислителя $c(x, t)$ вдоль оси x , перпендикулярной плоскости пластины кремния. Толщина растущего слоя окисла как функция времени t обозначена через $x_0(t)$. Границе окисла с газовой фазой, содержащей молекулы окислителя, соответствует координата $x = 0$. На рис. 5.17 введены следующие обозначения для концентрации молекул окислителя: c_0^r — в объеме газовой фазы, c_s^r и c_s — на границе раздела фаз (при $x = 0$), соответственно, в газовой фазе и в двуокиси кремния, c_1 — на границе между SiO_2 и Si .

По современным представлениям процесс роста окисла на поверхности кремния происходит в три стадии:

- диффузионный транспорт молекул окислителя из объема газовой фазы к поверхности SiO_2 , характеризуемый потоком J_1 ;
- диффузионный транспорт растворенных в оксиде молекул окислителя через слой SiO_2 к границе $\text{SiO}_2\text{--Si}$, характеризуемый потоком J_2 ;
- химическая реакция окисления кремния, протекающая на границе $\text{SiO}_2\text{--Si}$ и характеризуемая потоком J_3 .

Целью изучения кинетики процесса окисления является установление временной зависимости толщины $x_0(t)$ слоя окисла и выяснение влияния на нее управляемых технологических параметров, таких как температура T и парциальное давление p_0 окислителя в объеме газовой фазы, зависящее от c_0^r . Толщину

$x_0(t)$ можно связать с величинами T и c_0^Γ , используя выражения для трех потоков J_1 , J_2 и J_3 , которые в стационарных условиях должны быть равными друг другу, т. е.

$$J_1 = J_2 = J_3 \equiv J. \quad (5.105)$$

Запишем выражения для этих трех потоков молекул окислителя.

Диффузионный поток J_1 определяет подвод молекул окислителя из объема внешней газовой фазы к наружной поверхности растущего слоя двуокиси кремния. Внутри газовой фазы концентрация молекул окислителя c_0^Γ соответствует парциальному давлению газовых молекул:

$$p_0 = c_0^\Gamma k_B T. \quad (5.106)$$

Поскольку слой окисла растет непрерывно, то происходит непрерывное растворение молекул окислителя в двуокиси кремния с обеднением приповерхностной области газа этими молекулами. По этой причине их концентрация c_s^Γ на границе раздела фаз при $x = 0$ всегда меньше, чем в объеме, т. е. $c_s^\Gamma < c_0^\Gamma$ (см. рис. 5.17). Следовательно, в приповерхностном диффузионном слое толщиной δ возникает градиент концентрации молекул окислителя, который создает диффузионный поток по направлению к границе, равный (см. формулу (5.85))

$$J_1 = -D^\Gamma \frac{\partial c^\Gamma(x)}{\partial x} \Big|_{x=0} = D^\Gamma \frac{c_0^\Gamma - c_s^\Gamma}{\delta} \equiv \beta(c_0^\Gamma - c_s^\Gamma), \quad (5.107)$$

где β — коэффициент массопереноса в газовой фазе, связанный соотношением $\beta = D^\Gamma/\delta$ с коэффициентом диффузии D^Γ молекул окислителя. Толщина диффузионного слоя δ является феноменологическим параметром, который определяется экспериментально или рассчитывается методами газодинамики.

Плотность потока J_1 можно выразить через поверхностную концентрацию c_s молекул окислителя, растворенных в SiO_2 . Процесс растворения происходит в молекулярной форме и подчиняется закону Генри:

$$c_s = s p_s. \quad (5.108)$$

Здесь s — коэффициент растворимости молекул окислителя в двуокиси кремния, а p_s — парциальное давление окислителя на межфазной границе при $x = 0$, записанное по аналогии с выражением (5.106) как $p_s = c_s^\Gamma k_B T$. Тогда равенство (5.108) принимает следующий вид:

$$c_s = c_s^\Gamma s k_B T. \quad (5.109)$$

Аналогично этому для объемной концентрации c_0^r можно ввести величину

$$c_0 = c_0^r sk_B T \equiv sp_0. \quad (5.110)$$

Величина c_0 определяет концентрацию растворенных в SiO_2 молекул окислителя, если в законе Генри (5.108) вместо давления p_s подставить парциальное давление p_0 окислителя в объеме газовой фазы, равное (5.106). С учетом равенств (5.109) и (5.110) выражение (5.107) для плотности диффузионного потока принимает вид

$$J_1 = \bar{\beta}(c_0 - c_s). \quad (5.111)$$

где $\bar{\beta} = \beta/sk_B T \equiv D^r/\delta sk_B T$ — коэффициент массопереноса молекул окислителя в газовой фазе, приведенный к твердой фазе (к окислу SiO_2).

Диффузионный поток J_2 определяет транспорт молекул окислителя через слой SiO_2 за счет диффузии, характеризуемой коэффициентом D . Так как в стационарных условиях левая часть диффузионного уравнения (5.33) обращается в нуль, то $\partial^2 c/\partial x^2 = 0$. Это обеспечивает линейное распределение растворенных в SiO_2 молекул окислителя, показанное на рис. 5.17. Тогда плотность диффузионного потока равняется

$$J_2 = -D \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{c_s - c_1}{x_0}. \quad (5.112)$$

Химический поток J_3 следует понимать как потерю молекул окислителя вследствие превращения их в молекулы SiO_2 . Этот поток в соответствии с основным постулатом химической кинетики (5.9) пропорционален концентрации c_1 молекул окислителя на границе SiO_2 – Si , так что для реакции (5.103) или (5.104) можно записать

$$J_3 = kc_1, \quad (5.113)$$

где k — константа скорости реакции окисления кремния.

В стационарном режиме справедливо равенство (5.105), которое с учетом (5.111)–(5.113) принимает вид

$$\bar{\beta}(c_0 - c_s) = \frac{D}{x_0}(c_s - c_1) = kc_1.$$

Решение этой системы уравнений относительно неизвестных c_s и c_1 дает

$$c_s = \frac{(1 + kx_0/D)c_0}{1 + kx_0/D + k/\bar{\beta}} \quad \text{и} \quad c_1 = \frac{c_0}{1 + kx_0/D + k/\bar{\beta}}. \quad (5.114)$$

Скорость роста слоя SiO_2 определяется плотностью химического потока (5.113), а значит и концентрацией c_1 , даваемой формулой (5.114):

$$J = kc_1 = \frac{kc_0}{1 + kx_0/D + k/\beta}. \quad (5.115)$$

За время dt на единицу площади поверхности кремния поступает Jdt молекул окислителя (O_2 или H_2O). В результате этого толщина слоя SiO_2 увеличивается на величину dx_0 , так что

$$Jdt = N_0 dx_0, \quad (5.116)$$

где N_0 — число молекул окислителя, необходимое для построения единицы объема SiO_2 . Величину N_0 легко рассчитать, зная число молекул SiO_2 в единице объема:

$$N_{\text{SiO}_2} = \frac{\rho_{\text{SiO}_2} N_A}{M_{\text{SiO}_2}}. \quad (5.117)$$

Здесь $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,2 \text{ г/см}^3$ — массовая плотность SiO_2 , $M_{\text{SiO}_2} = 60,1 \text{ г/моль}$ — молярная масса SiO_2 , $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ — число Авогадро. Находим значение $N_{\text{SiO}_2} \approx 2,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ по формуле (5.117), тогда $N_0 = N_{\text{SiO}_2} \approx 2,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ для реакции (5.103) и $N_0 = 2N_{\text{SiO}_2} \approx 4,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ для реакции (5.104).

Из выражений (5.115) и (5.116) следует дифференциальное уравнение для нахождения функции $x_0(t)$:

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{kc_0/N_0}{1 + kx_0/D + k/\beta}. \quad (5.118)$$

Начальное условие для решения уравнения (5.118), означающее отсутствие окисла при $t \leq 0$, имеет вид $x_0(0) = 0$. Интегрирование этого уравнения методом разделения переменных дает следующий результат:

$$x_0^2 + Ax_0 = Bt, \quad (5.119)$$

где введены величины $A = 2D(1/k + 1/\beta)$ и $B = 2Dc_0/N_0 \equiv 2Dsp_0/N_0$, имеющие размерность м и м²/с, соответственно.

Следовательно, для отыскания функции $x_0(t)$ необходимо решить квадратное уравнение (5.119). Это решение в качественной форме графически изображено на рис. 5.18. Не записывая здесь общее решение уравнения (5.119), проведем анализ двух частных случаев.

1. Начальная стадия окисления реализуется при такой длительности процесса, когда $x_0(t) \ll A$, и описывается решением уравнения (5.119) в форме

$$x_0(t) \approx C_{\text{л}} t. \quad (5.120)$$

Этой стадии соответствует так называемый *линейный рост*, поскольку зависимость $x_0(t)$ описывается линейной функцией (5.120). Константа линейного роста,

$$C_{\text{л}} \equiv \frac{B}{A} = \frac{k\bar{\beta}}{k + \bar{\beta}} \frac{sp_0}{N_0}, \quad (5.121)$$

во-первых, пропорциональна парциальному давлению p_0 окислителя в газовой фазе и коэффициенту растворимости s молекул окислителя в двуокиси кремния и, во-вторых, не содержит коэффициента диффузии D . Это справедливо только для слоев малой толщины, когда диффузия молекул окислителя через тонкий слой SiO_2 протекает достаточно быстро. В этом случае медленной стадией, лимитирующей рост двуокиси кремния, является химическая реакция, так как обычно $k \ll \bar{\beta}$. Тогда константа линейного роста (5.121) принимает форму $C_{\text{л}} \approx k(sp_0/N_0)$, содержащую только константу скорости реакции k . Это означает, что процесс окисления кремния на начальном этапе протекает в *кинетической области* и скорость роста линейно возрастает с увеличением парциального давления p_0 окислителя в газовой фазе. Кинетической области процесса окисления кремния соответствует область I на рис. 5.18.

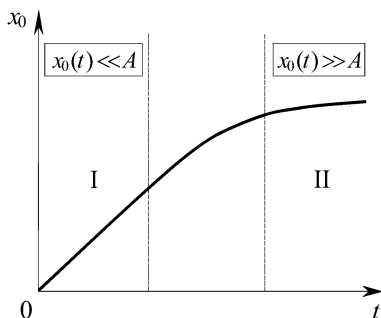


Рис. 5.18. Качественный ход зависимости толщины растущего слоя SiO_2 от времени

Влияние температуры на процесс линейного роста SiO_2 определяется противоборством температурных зависимостей для константы скорости $k(T)$ и коэффициента растворимости $s(T)$.

Несмотря на то, что, согласно (2.36), при молекулярном механизме растворения величина $s(T)$ уменьшается с увеличением температуры (см. рис. 2.7 б), произведение $k(T)s(T)$, стоящее в числителе константы линейного роста (5.121), тем не менее растет. Это происходит из-за преобладающего вклада закона Аррениуса (5.13) для константы скорости $k(T)$. Следовательно, увеличение температуры всегда приводит к росту константы линейного роста $C_{\text{л}}(T) \approx k(T)s(T)p_0/N_0$.

2. Конечная стадия окисления реализуется при такой длительности процесса, когда $x_0(t) \gg A$, и описывается решением уравнения (5.119) в форме

$$x_0(t) \approx C_{\text{п}} t^{1/2}. \quad (5.122)$$

Этой стадии соответствует так называемый *параболический рост*, поскольку зависимость $x_0(t)$ описывается функцией вида (5.122). Константа параболического роста

$$C_{\text{п}} \equiv B^{1/2} = \sqrt{\frac{2K_{\text{газ}}}{N_0}} p_0 \quad (5.123)$$

содержит коэффициент газопроницаемости $K_{\text{газ}} = sD$, введенный равенством (5.55), который в данном случае соответствует проницаемости двуокиси кремния для молекул окислителя. Температурная зависимость $K_{\text{газ}}(T)$ определяет влияние температуры на процесс параболического роста SiO_2 . Так как энергия активации процесса диффузии превосходит теплоту молекулярного растворения, то вклад в зависимость $K_{\text{газ}}(T)$ от закона Аррениуса (5.12) для коэффициента диффузии $D(T)$ преобладает над температурной зависимостью (2.36) для коэффициента растворимости $s(T)$. Следовательно, с ростом температуры коэффициент газопроницаемости $K_{\text{газ}}(T)$ и константа параболического роста $C_{\text{п}}(T)$ всегда возрастают.

Поскольку константа параболического роста (5.123) не включает константу скорости k для реакции (5.103) или (5.104), то процесс окисления не управляется химической реакцией, являющейся быстрой стадией процесса. Следовательно, на конечном этапе процесс роста двуокиси кремния протекает в *диффузионной области*, т.е. управляется исключительно стадией диффузионного массопереноса, являющейся лимитирующей стадией. Действительно, через толстый слой SiO_2 диффузия молекул окислителя происходит гораздо медленнее по сравнению с химической реакцией. При этом с увеличением парциального давления p_0 константа параболического роста $C_{\text{п}}$ возрастает как $p_0^{1/2}$.

Диффузионной области процесса окисления кремния соответствует область II на рис. 5.18.

В промежуточном диффузионно-кинетическом режиме, когда скорости диффузионного массопереноса и химической реакции сравнимы, ход кривой $x_0(t)$ на рис. 5.18 между областями I и II описывается решением полного уравнения (5.119).

Выполненный выше анализ не учитывает существования естественного окисла, всегда присутствующего на поверхности кремния, толщиной около $x_i = 3-5$ нм. Для его учета начальное условие при $t = 0$ должно быть записано в виде $x_0(0) = x_i$. В этом случае изменяется лишь правая часть уравнения (5.119), принимая форму $B(t + \tau)$, где $\tau = (x_i^2 + Ax_i)/B$ — временной сдвиг, вызванный наличием естественного окисла SiO_2 . Этот временной сдвиг проявляется лишь на начальной стадии роста, описываемой уравнением (5.120), в правой части которого вместо t теперь стоит $(t + \tau)$.

В заключение следует отметить, что в настоящее время, кроме описанного способа высокотемпературного окисления кремния по реакциям (5.103) и (5.104), для получения совершенных слоев SiO_2 применяют также низкотемпературное ионно-плазменное окисление в потоке кислорода.

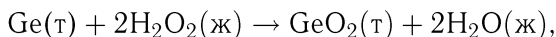
5.13. Кинетика химического травления полупроводников

Процессы химического травления находят широкое применение как в вакуумной, так и в полупроводниковой технологии на различных этапах изготовления дискретных приборов и интегральных микросхем. С их помощью решаются различные технологические задачи, например, такие как:

- межоперационная подготовка поверхности и очистка от посторонних загрязнений с удалением механически нарушенных поверхностных слоев,
- контролируемое удаление материала с целью локального профилирования поверхности,
- селективное травление с целью выявления неоднородностей структуры и дефектов кристалла (неоднородностей в распределении примесей, выходов дислокаций, границ зерен, блоков, двойников и $p-n$ -переходов).

Применимость химических методов существенно расширяется за счет обратных травлению процессов химического осаждения материалов с целью управления физико-технологическими свойствами поверхности.

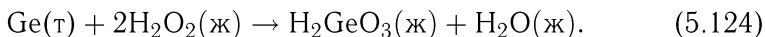
По современным воззрениям жидкостное травление рассматривается как процесс окисления поверхности полупроводника с образованием растворимых в травителе продуктов окисления ¹⁾. Например, при травлении германия водным раствором перекиси водорода H_2O_2 по реакции



возникающая двуокись германия $\text{GeO}_2(\text{т})$ растворяется в воде с образованием метагерманиевой кислоты:

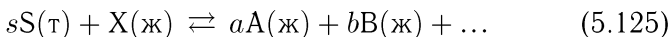


Результирующая реакция окисления германия с образованием жидкофазных продуктов записывается в виде



В тех случаях, когда образующийся окисел нерастворим в воде, как в случае SiO_2 , в состав травителя, наряду с окислителем, вводят также растворитель окисла, например, фтористоводородную кислоту HF . Она растворяет SiO_2 с образованием жидкофазного соединения $\text{H}_2\text{SiF}_6(\text{ж})$, в результате чего атомы кремния переходят в водный раствор в форме устойчивых комплексных ионов SiF_6^{2-} , возникающих за счет гидролитической диссоциации соединения по реакции $\text{H}_2\text{SiF}_6 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SiF}_6^{2-}$.

Для выяснения общих закономерностей кинетики жидкостного травления полупроводников, запишем химическую реакцию типа (5.124) как обратимую в обобщенной форме (ср. формулу (3.46)):



В отличие от (3.46) и (5.124), эта реакция приведена к одному молю жидкого травителя X (окислителя H_2O_2 в реакции (5.124)): в результате травления s молей твердого вещества S дают a, b, \dots молей жидкофазных продуктов $\text{A}, \text{B}, \dots$

Найдем скорость процесса химического травления в рамках упрощенной модели, описываемой реакцией (5.125). В соответствии с рассмотренным в п. 5.10, процесс травления протекает в три последовательные стадии:

¹⁾ Наряду с химическим механизмом травления, для объяснения некоторых особенностей поведения полупроводников в травящем растворе, в ряде случаев лучше работает электрохимический механизм. В основе этого механизма лежат сопряженные реакции анодного окисления полупроводника и катодного восстановления окислителя, которые протекают на различных микроанодных и микрокатодных участках поверхности полупроводниковой пластины.

- подвод химического травителя X к поверхности S (диффузионный поток $J_X^{\text{диф}}$);
- гетерогенная химическая реакция на поверхности S (химические потоки $J_S^{\text{хим}}$, $J_X^{\text{хим}}$, $J_A^{\text{хим}}$, $J_B^{\text{хим}}$, ... для всех участников реакции S, X, A, B, ...);
- отвод продуктов реакции A, B, ... от поверхности S (диффузионные потоки $J_A^{\text{диф}}$, $J_B^{\text{диф}}$, ...).

Как было отмечено в п. 5.10, относительно быстрые сорбционные процессы на поверхности (адсорбция, поверхностная диффузия, десорбция) включены в стадию гетерогенного химического взаимодействия.

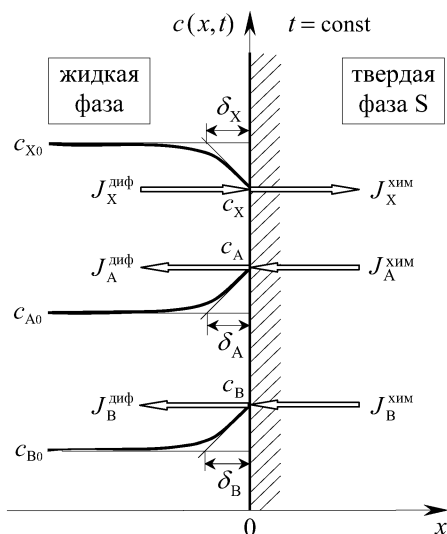


Рис. 5.19. Распределение в жидкой фазе концентраций травящего компонента X и продуктов A и B химической реакции (5.125) при травлении твердого вещества S

Качественная картина распределения концентрации травителя X и продуктов травления A и B приведена на рис. 5.19, при этом c_{X0} , c_{A0} и c_{B0} обозначают заданные концентрации в объеме приготовленного травящего раствора, в то время как c_X , c_A и c_B — искомые концентрации на реакционной поверхности S.

Для каждого жидкофазного участника реакции плотность диффузионного потока представляется в соответствии с формулой (5.85) в виде

$$J_i^{\text{диф}} = \beta_i |c_i - c_{i0}|, \quad i = X, A, B, \dots, \quad (5.126)$$

где $\beta_i = D_i/\delta_i$ — коэффициент диффузионного массопереноса i -го компонента в жидкой фазе.

В стационарном режиме травления, как уже было отмечено формулой (5.86), диффузионный поток должен быть равен химическому потоку для каждого компонента. Тогда с использованием выражения (5.126) можно записать следующие равенства:

$$\begin{aligned} J_X &\equiv J_X^{\text{хим}} = J_X^{\text{диф}} = \beta_X(c_{X0} - c_X), \\ J_A &\equiv J_A^{\text{хим}} = J_A^{\text{диф}} = \beta_A(c_A - c_{A0}), \\ J_B &\equiv J_B^{\text{хим}} = J_B^{\text{диф}} = \beta_B(c_B - c_{B0}). \end{aligned} \quad (5.127)$$

В отличие от п. 5.10, диффузионные и химические потоки, введенные равенствами (5.126) и (5.127), являются положительными, так как их направления учтены стрелками на рис. 5.19.

Условие стехиометрии, записанное для реакции (5.125) по аналогии с выражением (5.78), устанавливает следующее соотношение между химическими потоками:

$$J_X^{\text{хим}} = \frac{J_A^{\text{хим}}}{a} = \frac{J_B^{\text{хим}}}{b} = \dots = \frac{J_S^{\text{хим}}}{s}. \quad (5.128)$$

В соответствии с основным постулатом химической кинетики, для реакции травления (5.125), по аналогии с (5.82) поток

$$J_X^{\text{хим}} = k_{\text{тр}} c_X, \quad (5.129)$$

где $k_{\text{тр}}$ — константа скорости травления, определенная для обратимой реакции в форме (5.82), включающей пересыщение травления $|\Delta G_{\text{тр}}|$.

Подстановкой (5.129) в первое равенство (5.127) получаем концентрацию травителя X на реакционной поверхности S:

$$c_X = \frac{\beta_X}{\beta_X + k_{\text{тр}}} c_{X0}. \quad (5.130)$$

Формулы (5.128)–(5.130) дают окончательное выражение для плотности потока травления твердого вещества S:

$$J_S^{\text{хим}} = s \frac{\beta_X k_{\text{тр}}}{\beta_X + k_{\text{тр}}} c_{X0} \equiv k_{\text{эф}} c_{X0}, \quad (5.131)$$

где введена эффективная константа травления $k_{\text{эф}}$, такая что

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{s k_{\text{тр}}} + \frac{1}{s \beta_X}. \quad (5.132)$$

Чтобы найти «геометрическую» скорость травления, определяемую как $v_{\text{тр}} = dx/dt$ (мкм/мин), надо использовать соотношение, аналогичное равенству (5.116):

$$J_S^{\text{хим}} = N_S \frac{dx}{dt} \equiv N_S v_{\text{тр}}, \quad (5.133)$$

где $N_S = \rho_S N_A / M_S$ — число молекул в единице объема твердого вещества S (см. формулу (5.117)). В частности, для кремния $\rho_{\text{Si}} = 2,33$ г/см³ и $M_{\text{Si}} = 28,08$ г/моль, тогда $N_{\text{Si}} = 5 \cdot 10^{22}$ см⁻³. Из формул (5.131) и (5.133) получаем скорость травления

$$v_{\text{тр}} \equiv \frac{1}{N_S} J_S^{\text{хим}} = \frac{1}{N_S} k_{\text{эф}} c_{\text{XO}}. \quad (5.134)$$

Возвращаясь к соотношению (5.131), удобно воспользоваться аналогией с электрическими цепями, записав его с помощью (5.132) в виде

$$J_S \equiv J_S^{\text{хим}} = \frac{c_{\text{XO}}}{R_{\text{диф}} + R_{\text{хим}}}. \quad (5.131, a)$$

Подобно току в электрической цепи, протекающему через сопротивление под действием электродвижущей силы, поток, $J_S = sJ_X$, вещества S создается заданной концентрацией травителя c_{XO} в объеме жидкой фазы, которая играет роль «движущей силы» процесса травления. Согласно выражению (5.131, a), система оказывает сопротивление протеканию потока J_S , складывающееся из *диффузионного сопротивления* $R_{\text{диф}} = 1/s\beta_X$ и *химического сопротивления* $R_{\text{хим}} = 1/sk_{\text{тр}}$. В зависимости от соотношения между этими сопротивлениями различают диффузионную и кинетическую области процесса травления.

1. Диффузионная область травления реализуется при $R_{\text{хим}} \ll R_{\text{диф}}$, или $\beta_X \ll k_{\text{тр}}$. В этом случае из двух последовательных стадий процесса — диффузионного массопереноса и собственно химической реакции — наиболее медленной (лимитирующей) стадией является диффузия. Именно она управляет процессом травления в целом, при этом $k_{\text{эф}} \approx s\beta_X$ и $v_{\text{тр}} \approx (s\beta_X/N_S)c_{\text{XO}}$. Следовательно, скорость травления ограничивается скоростью диффузионной доставки молекул травителя X к реакционной поверхности S, т.е. процесс травления протекает в диффузионной области. Поскольку диффузионная константа β_X для жидкой фазы является изотропной, то все кристаллографические грани и дефекты кристалла травятся с одинаковой скоростью, определяемой диффузионной массодоставкой компонента X к поверхности полупроводника S. Независимость от кристаллографической ориентации и дефектности границы обеспечивает

достаточно гладкую зеркально-полированную поверхность пластины.

Иными словами, для диффузионной области процесса характерен режим *полирующего травления* поверхности. Увеличение полирующих свойств травителя может быть достигнуто за счет усиления неравенства $\beta_X \equiv D_X/\delta_X \ll k_{\text{тр}}$. Следовательно, введение вязких добавок в травящий раствор и понижение температуры должно улучшать полирующее действие травителя в результате снижения коэффициента диффузии D_X . В то же время интенсивное перемешивание раствора может оказать обратное действие в результате уменьшения эффективной толщины диффузионного слоя δ_X .

2. Кинетическая область травления реализуется при $R_{\text{диф}} \ll R_{\text{хим}}$, или $k_{\text{тр}} \ll \beta_X$. В этом случае из двух стадий процесса наиболее медленной (лимитирующей) стадией является собственно химическая реакция, при этом $k_{\text{эф}} \approx sk_{\text{тр}}$ и $v_{\text{тр}} \approx (sk_{\text{тр}}/N_S)c_{X0}$. Следовательно, процесс травления протекает в кинетической области, так как его скорость ограничивается скоростью химической реакции, а быстрая диффузионная доставка молекул травителя X обеспечивает практически постоянную их концентрацию на поверхности S , равную c_{X0} . Так как константа травления $k_{\text{тр}}$ чувствительна к дефектности поверхности и имеет различные значения для разных граней кристалла, то для кинетической области процесса характерно *селективное и анизотропное травление*.

Селективность травления проявляется в преимущественном вытравливании дефектных мест на поверхности в форме ямок травления (например, в местах выхода дислокаций). В районе этих мест атомы находятся в возбужденном состоянии, что понижает активационный барьер для константы $k_{\text{тр}}$ и увеличивает локальную скорость травления. *Анизотропность травления* связана с различной скоростью травления разных кристаллографических граней, характеризующихся разными индексами Миллера. Обычно (например, для кремния Si и арсенида галлия GaAs) выполняются неравенства $v_{\{100\}} > v_{\{110\}} > v_{\{111\}}$. В результате этого даже на бездефектных поверхностях, ориентированных по плоскостям $\{100\}$ или $\{110\}$, при локальном травлении через специальные окна в защитной маске можно получить профилированные углубления, ограниченные плоскостями, которые характеризуются малыми скоростями травления.

Подбором химического состава специально создают полирующие или селективные травители для полупроводников. Нередко

применяют *химико-динамическое травление* путем перемещения травителя по поверхности пластины с помощью механического вращения сосуда с жидкостью. Фактор движения травителя не влияет на константу травления $k_{\text{тр}}$, но изменяет диффузионную константу $\beta_{\text{Х}} \equiv D_{\text{Х}}/\delta_{\text{Х}}$ из-за изменения эффективной толщины диффузионного слоя $\delta_{\text{Х}}$. Следовательно, подбором скорости вращения, температуры и вязкости раствора можно обеспечить необходимое качество полировки пластин. Более того, при достаточно высокой скорости вращения, когда разрушается диффузионный слой ($\delta_{\text{Х}} \rightarrow 0$), принципиально возможно обеспечить неравенство $\beta_{\text{Х}} \gg k_{\text{тр}}$, т. е. перевести процесс травления из диффузионной области в кинетическую, осуществляя переход от полирующего режима травления к селективному.

В заключение отметим, что в настоящее время, наряду с жидкостным травлением, широкое распространение получили методы так называемого «сухого травления», основанные на использовании реактивных парогазовых смесей и ионно-плазменных сред. Парогазовое травление обеспечивает высокое качество и чистоту поверхности и легко совмещается с другими процессами планарно-эпитаксиальной технологии. В дополнение к этому, ионно-плазменное травление обладает более высокой разрешающей способностью и пригодно для изготовления элементов субмикронных размеров. Естественно, что рассмотренные здесь основные закономерности кинетики жидкостного химического травления в общих чертах применимы и к травлению с применением газофазных реакций.

5.14. Принципы выращивания монокристаллических слоев методами жидкофазной и газофазной эпитаксии

Планарно-эпитаксиальная технология составляет основу производства современных интегральных микросхем различного функционального назначения. Эпитаксиальные слои полупроводников в структурном отношении превосходят объемные монокристаллы и обладают более высокими электрофизическими параметрами. Это вызвано существенно меньшим содержанием неконтролируемых загрязнений при практически идеальной однородности распределения легирующих примесей. Именно благодаря эпитаксиальной технологии за последние годы резко повысилась надежность микроэлектронных изделий и возрос процент выхода годных вплоть до 98%. Развитие новых эпитаксиальных методов и технологий, в частности, молекулярно-пучковой эпитаксии, позволило создать многослойные структуры

и сверхрешетки с управляемыми геометрическими параметрами и уникальными физическими свойствами.

Эпитаксиальные процессы, применяемые в современной твердотельной технологии, можно разделить на две большие группы по агрегатному состоянию исходной (питающей) фазы — процессы жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) и процессы газофазной эпитаксии (ГФЭ). Кратко рассмотрим особенности практической реализации этих технологических процессов.

1. Процессы жидкофазной эпитаксии осуществляются в результате кристаллизации на поверхности подложки монокристаллического вещества из жидкой фазы, представляющей собой либо расплав этого вещества, либо его раствор (или раствор-расплав) в другом жидком (или расплавленном) веществе как растворителе. При этом роль растворителя может выполнять либо один из компонентов твердого соединения (например, раствор арсенида галлия GaAs в жидком галлии Ga), либо постороннее вещество (например, раствор железо-иттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$ — перспективного материала ферритовой техники — в расплаве окиси свинца PbO).

Понятно, что в идейном плане методы ЖФЭ мало чем отличаются от выращивания объемных монокристаллов из жидкой фазы — методов направленной кристаллизации и зонной перекристаллизации. Термодинамическую основу этих методов составляют диаграммы плавкости, рассмотренные в главе 2.

Выращивание из расплавов применимо только для элементарных веществ и химических соединений, плавящихся конгруэнтно. Пересыщение в системе достигается принудительным охлаждением расплава ниже температуры плавления $T_{пл}$, что вызывает осаждение полупроводника на подложке с выделением скрытой теплоты кристаллизации. Если не предпринять меры по отводу этой теплоты, то повышение температуры может прекратить кристаллизацию при достижении $T_{пл}$. Для элементарных полупроводников (например, для кремния с $T_{пл} = 1420^\circ\text{C}$) кривые принудительного охлаждения аналогичны изображенным на рис. 2.12 б под номерами 1 и 5. Различие между методами выращивания монокристаллов из расплава состоит главным образом в способе отвода скрытой теплоты кристаллизации.

Выращивание из растворов-расплавов позволяет выбором растворителя и состава раствора вблизи линии ликвидуса проводить кристаллизацию вещества при температурах на сотни градусов ниже его температуры плавления, что применимо, в том числе, и к сложным (бинарным и тройным) соединениям

с инконгруэнтным плавлением. Понижение температуры кристаллизации снижает концентрацию структурных дефектов (тепловых вакансий) и уменьшает опасность загрязнения кристалла побочными примесями, для большинства которых коэффициент распределения (2.49) уменьшается с понижением температуры. Преимущества кристаллизации из нестехиометрических растворов-расплавов особенно ярко проявляются при выращивании полупроводниковых соединений с высокими температурами плавления и разлагающихся соединений со значительным давлением паров летучих компонентов, входящих в состав кристалла. В последнем случае в процессе роста надо обеспечивать подпитку раствора летучим компонентом из парагазовой фазы.

При кристаллизации из нестехиометрических растворов-расплавов в бинарной системе А–В пересыщение может быть достигнуто тремя способами:

- путем *принудительного охлаждения*, т. е. в неизотермических условиях (как и при кристаллизации из расплава): $T = \text{var}$ при неизменном составе раствора, $c_B^{\text{ж}} = \text{const}$, соответствующем исходной жидкой фазе;

- путем *подпитки раствора-расплава из газовой фазы* в изотермических условиях: $T = \text{const}$ при изменяющемся составе раствора, $c_B^{\text{ж}} = \text{var}$;

- путем *подпитки раствора-расплава из твердой фазы* в условиях температурного градиента.

Рассмотрим особенности трех способов пересыщения жидкой фазы на примере бинарной системы Ga–As, фазовая диаграмма которой ранее была приведена на рис. 2.19а вместе с кривыми принудительного охлаждения (рис. 2.19б) и неоднородного распределения температуры (рис. 2.19в).

Принудительное охлаждение изначально насыщенного мышьяком расплава галлия, соответствующего точке 1 на рис. 2.19а, осуществляется в соответствии с кривой охлаждения, изображенной на рис. 2.19б. Согласно правилу фаз (1.148), для бинарной системы при $P = \text{const}$ число степеней свободы равняется $C = 3 - \Phi$. Поэтому с понижением температуры при достижении линии ликвидуса, когда начинается кристаллизация GaAs, система становится трехфазной ($\text{ж} + \text{As}^{\text{п}} + \text{GaAs}$) и неинвариантной ($C = 0$). Такому состоянию отвечает постоянная температура T_1 на кривой охлаждения в форме площадки неинвариантности (при условии отвода теплоты кристаллизации). При этом в процессе кристаллизации исходный состав раствора, соответствующий точке 1 на линии ликвидуса, остается неизменным.

Подпитка раствора-расплава из газовой фазы осуществляется для исходного расплава $\text{Ga}^{\text{ж}}$, насыщенного мышьяком, что соответствует верхней точке $1'$ на рис. 2.19а. При охлаждении до температуры T_1 раствор-расплав будет ненасыщенным, так как нижняя точка $1'$ не совпадает с линией ликвидуса. Сохраняя неизменной температуру $T_1 = \text{const}$, можно повышением давления паров мышьяка $\text{As}^{\text{п}}$ (путем нагрева его источника, расположенного в специальной температурной зоне) насыщать $\text{Ga}^{\text{ж}}$ мышьяком, т.е. смещать точку $1'$ вправо до совпадения ее с линией ликвидуса в точке 1. С этого момента начинается изотермическая кристаллизация арсенида галлия.

Подпитка раствора-расплава из твердой фазы реализуется в условиях существования температурного градиента в жидкой фазе, расположенной между двумя пластинами одного и того же вещества, в данном случае GaAs. Профиль распределения температуры показан на рис. 2.19в, где перепад $\Delta T = T_{\text{max}} - T_{\text{min}}$ обеспечивает температурный градиент $\Delta T / \Delta x$, на практике равный $(10-15)^\circ\text{C}/\text{см}$. Пластина GaAs с температурой T_{max} , растворяясь, служит источником подпитки жидкой фазы мышьяком. Другая пластина с температурой T_{min} является подложкой, на которой кристаллизуется GaAs из раствора-расплава, заполняющего зазор между пластинами. Действительно, температуре T_{max} соответствует точка 1_{max} на линии ликвидуса (рис. 2.19а), в которой раствор обогащен мышьяком по сравнению с точкой 1_{min} при температуре T_{min} . Избыточный мышьяк диффундирует через слой расплава галлия из высокотемпературной зоны с T_{max} в низкотемпературную зону с T_{min} , что показано стрелками в верхней части рис. 2.19в. Это создает на поверхностях пластин GaAs пересыщения, противоположные по знаку и обеспечивающие растворение источника при T_{max} и осаждение GaAs на подложке при T_{min} . Изложенная идея составляет основу градиентной зонной перекристаллизации слитков, а также применяется при выращивании эпитаксиальных слоев.

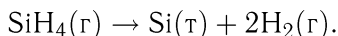
2. Процессы газофазной эпитаксии осуществляются в результате кристаллизации на поверхности подложки монокристаллического вещества из парогазовой фазы, содержащей атомы или молекулы, идентичные по составу осаждаемому веществу, либо имеющие более сложный состав, включающий элементы кристаллизующего материала. В этой связи все используемые методы ГФЭ могут быть отнесены к одной из следующих трех групп.

Метод конденсации осаждаемых компонентов из парогазовой фазы связан с нарушением условий фазового равновесия

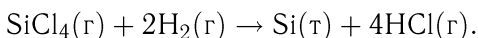
между газом и подложкой, содержащими одни и те же частицы (молекулы, атомы, ионы). Газовая фаза обычно создается в результате термовакuumного испарения или катодного и ионно-плазменного распыления материала источника. Эта идея в простейшем виде реализуется на обычных установках вакуумного и плазменного осаждения, а также составляет основу современной молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ). Метод МПЭ позволяет получать самые совершенные монокристаллические пленки с уникальными физическими и геометрическими свойствами. Молекулярно-ростовая застройка поверхности подложки обеспечивает создание идеальных монокристаллических слоев толщиной в несколько постоянных решетки кристалла. При МПЭ подбором различных источников формируется многокомпонентная газовая фаза, соотношение между парциальными давлениями которой позволяет выращивать полупроводниковые сверхрешетки на основе двойных и тройных твердых растворов. Эпитаксиальные структуры сложного состава со слоями нанометровой толщины составляют основу современной наноэлектроники.

Метод диссоциации и восстановления химических соединений в газовой фазе связан с нарушением условий гетерогенного химического равновесия, в результате чего на подложке осаждается твердотельный продукт реакции. Источником материала для роста кристаллов служат легколетучие химические соединения (обычно гидриды и галогениды). Эти соединения на реакционной поверхности подвергаются термической диссоциации или восстановлению газообразным восстановителем, которым чаще всего является водород. В качестве примера использования таких реакций можно привести силановый и хлоридный методы эпитаксии кремния, осуществляемые в проточных системах.

Силановый метод основан на реакции термического разложения моносилана кремния SiH_4 , подаваемого в смеси с водородом в реакционную камеру, где при температурах $950\text{--}1100^\circ\text{C}$ протекает реакция пиролиза:

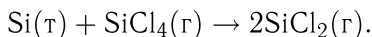


Хлоридный метод использует гетерогенную реакцию водородного восстановления тетрахлорида кремния SiCl_4 :



В реальных условиях при температурах $1150\text{--}1250^\circ\text{C}$ эта реакция сопровождается аналогичными газофазными реакциями, в правой части которых вместо $\text{Si}(\text{т})$ стоят газообразные продукты — дихлорид SiCl_2 и трихлорсилан SiHCl_3 . Это существенно

осложняет термодинамический и кинетический анализ процесса. В частности, наряду с основной реакцией осаждения кремния, надо также учитывать конкурирующую реакцию его газового травления:

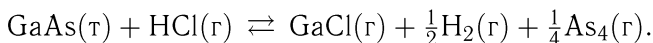


Как показывают эксперименты и кинетический анализ, конкурирующая реакция начинает заметно преобладать при достаточно большом количестве вводимого в систему тетрахлорида кремния. Тогда скорость осаждения, пройдя через максимум, начинает уменьшаться и изменяет знак, т. е. кристаллизация кремния сменяется его травлением.

Метод газотранспортных химических реакций использует химический транспорт труднолетучих компонентов, которые с помощью обратимой гетерогенной реакции в зоне источника переводятся из твердой фазы в газовую, а затем обратно в твердую фазу на поверхности подложки. Термодинамика ГХР, представленной в обобщенной форме (3.46), подробно изучена в п. 3.5. Химические транспортные реакции осуществляют разными способами в зависимости от выбора реакционной системы, такой как:

- проточная система типа открытой кварцевой трубы,
- закрытая система типа запаянной кварцевой ампулы,
- сэндвич-система типа параллельных пластин с малым (не более 1 мм) зазором.

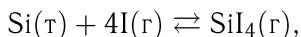
Примером применения ГХР в *открытой проточной камере* является хлоридный метод эпитаксии арсенида галлия в системе $\text{Ga}-\text{AsCl}_3-\text{H}_2$. В реакционную камеру подается газ-носитель H_2 , насыщенный парами AsCl_3 . Взаимодействие между этими газами во входной зоне при $T_{\text{вх}} = 400 - 450^\circ\text{C}$ дает газообразные продукты $\text{HCl}(\text{r})$ и $\text{As}_4(\text{r})$, которые поступают в зону источника, содержащую лодочку с расплавленным галлием $\text{Ga}(\text{ж})$. Здесь при $T_{\text{и}} = 800 - 850^\circ\text{C}$ газообразный мышьяк $\text{As}_4(\text{r})$ насыщает расплав $\text{Ga}(\text{ж})$ с образованием на его поверхности твердого слоя GaAs . Хлористый водород, образовавшийся во входной зоне, выполняет функцию транспортного агента X в обобщенной ГХР (3.46). В данном случае транспортная химическая реакция имеет вид



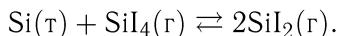
В зоне источника при $T_{\text{и}} = 800 - 900^\circ\text{C}$ реакция смещена вправо в сторону образования газообразных продуктов. Так как эта реакция является эндотермической ($\Delta H > 0$, см. рис. 3.1), то кристаллизация арсенида галлия происходит при температуре

подложки $T_{\text{п}} \approx T_{\text{и}} - 50^\circ\text{C}$, на поверхности которой реакция смещена влево.

Примером применения ГХР в запаянной ампуле является йодидный метод эпитаксии кремния, в котором транспортным агентом являются пары йода $\text{I}(\text{г})$ или его газообразное соединение с кремнием — тетрайодид кремния $\text{SiI}_4(\text{г})$. Как показывает термодинамический анализ, при низких давлениях паров йода в ампуле (ниже 1 Тор) химический транспорт кремния осуществляется с помощью реакции

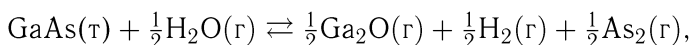


в то время как при высоких давлениях (выше 10 Тор) преобладает реакция диспропорционирования:



Так как первая реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$), а вторая эндотермическая ($\Delta H > 0$), то при одинаковой температуре зоны источника $T_{\text{и}} = 1100^\circ\text{C}$, содержащей поликристаллический кремний, температура подложки для этих двух реакций различна: $T_{\text{п}} \approx T_{\text{и}} \pm 150^\circ\text{C}$ для первой и второй реакции, соответственно.

Сэндвич-метод, называемый иногда методом близкого переноса, используется в лабораторных условиях для химического транспорта разнообразных веществ. В частности, он применяется в системе $\text{GaAs}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ для переноса арсенида галлия парами воды. В этом случае транспортной химической реакцией является реакция



с образованием газообразного окисла галлия $\text{Ga}_2\text{O}(\text{г})$. Как и в хлоридном методе, водород выполняет функцию газа-носителя, т. е. имеет наибольшее парциальное давление $p_{\text{H}_2} \simeq 1$ атм. Термодинамический анализ этой системы с учетом конкурирующих реакций образования жидкого галлия $\text{Ga}(\text{ж})$ и твердого окисла $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{т})$, препятствующих процессу кристаллизации GaAs , выполнен в приложении А.2.

5.15. Кинетика химического транспорта веществ в проточных системах

Рассмотрим проточную систему, схематически показанную на рис. 5.20, с двумя температурными зонами. В этих зонах протекает обратимая газотранспортная реакция типа (3.46). В первой зоне с температурой $T_{\text{и}}$ располагается лодочка с твердым веще-

ством S, служащим источником для роста эпитаксиальной пленки на подложке, расположенной в другой зоне с температурой $T_{\text{п}}$. Поскольку $T_{\text{и}} > T_{\text{п}}$ на рис. 5.20, то распределение температуры соответствует эндотермической химической реакции.

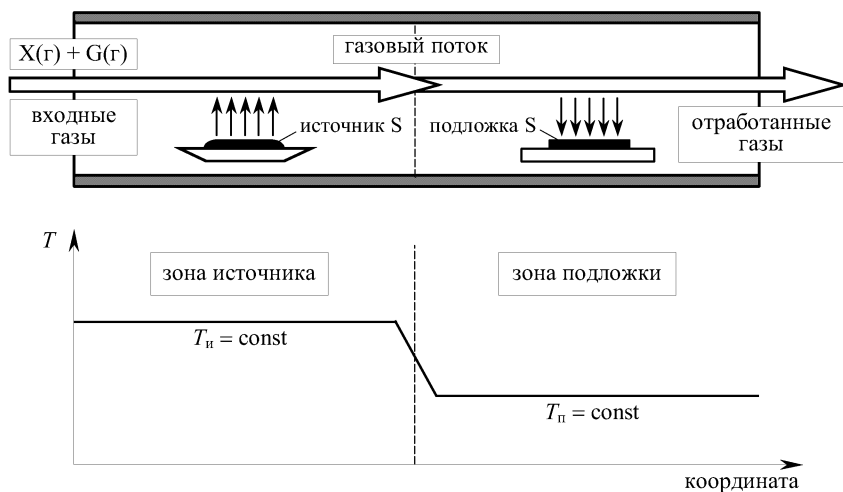


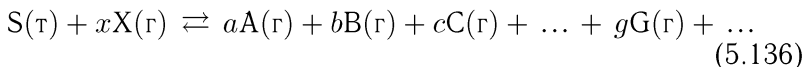
Рис. 5.20. Схематическое изображение газотранспортной проточной системы и распределение температуры в зонах источника с температурой $T_{\text{и}}$ и подложки с температурой $T_{\text{п}}$. Вертикальными стрелками в этих зонах показано направление движения газовых компонентов, содержащих элементы, входящие в твердое вещество S

На вход системы подается газовая смесь, в которую входит транспортный агент $X(r)$ (переносчик элементов, входящих в состав твердого вещества S) и газ-носитель $G(r)$, каковым наиболее часто является водород. Пусть в единицу времени на вход поступает n_X^0 молей газа-переносчика и n_G^0 молей газ-носителя. Эти величины при комнатной температуре T_0 связаны с входным давлением P_0 (обычно $P_0 = 1$ атм) соотношением

$$P_0 V_0 = (n_X^0 + n_G^0) RT_0. \quad (5.135)$$

Здесь V_0 (л/с) означает объемную скорость подачи входной газовой смеси, равную объему $(n_X^0 + n_G^0)$ молей, вводимых в реактор за единицу времени (не путать верхний индекс «0» с нулевым индексом «0», ранее введенным для стандартного состояния).

Перепишем ГХР типа (3.46) в форме, содержащей в явном виде газ-носитель в правой части уравнения:



Если степень превращения газового травителя X равняется α , то на основании стехиометрии реакции (5.136) можно записать, во-первых, число существующих газовых молей:

$$n_X = (1 - \alpha)n_X^0, \quad n_A = \frac{a}{x} \alpha n_X^0, \\ n_B = \frac{b}{x} \alpha n_X^0, \dots, \quad n_G = \alpha n_G^0 + \frac{g}{x} \alpha n_X^0, \dots$$

и, во-вторых, число молей твердого вещества S , вступивших в реакцию за единицу времени:

$$n_S \equiv \frac{1}{x} \alpha n_X^0 = \frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b} = \frac{n_C}{c} = \dots = \frac{n_G - n_G^0}{g} = \dots \quad (5.137)$$

Из этих равенств вытекают следующие соотношения:

$$n_X = n_X^0 - \frac{x}{a} n_A, \quad n_G = n_G^0 + \frac{g}{a} n_A, \quad n_B = \frac{b}{a} n_A \quad \text{и т. д.}, \quad (5.138)$$

которые выражают величины n_X, n_G, n_B и т. д. через n_A .

Записывая с помощью (5.137) выражения для n_S в зоне источника $n_S(T_{\text{и}})$ и в зоне подложки $n_S(T_{\text{п}})$, можно найти число молей Δn_S вещества S , кристаллизующихся на подложке в единицу времени, как разность

$$\Delta n_S \equiv n_S(T_{\text{и}}) - n_S(T_{\text{п}}) = \frac{1}{a} [n_A(T_{\text{и}}) - n_A(T_{\text{п}})]. \quad (5.139)$$

Здесь $n_A(T_{\text{и}})$ и $n_A(T_{\text{п}})$ — число молей компонента A при температуре источника $T_{\text{и}}$ и подложки $T_{\text{п}}$. Для их нахождения необходимо установить связь между парциальным давлением p_A компонента A и полным давлением P в соответствующей температурной зоне.

По аналогии с равенством (5.135), для полного давления P при температуре T имеем соотношение

$$PV = (n_X + n_A + n_B + n_C + \dots + n_G + \dots)RT. \quad (5.140)$$

С помощью равенств (5.138) соотношение (5.140) преобразуется к виду

$$PV = (n_X^0 + n_G^0)RT + \left[1 + \frac{(b + c + \dots + g + \dots) - x}{a} \right] n_A RT \equiv$$

$$\equiv (n_X^o + n_G^o)RT + \frac{\Delta\nu^\Gamma}{a} n_A RT, \quad (5.141)$$

где $\Delta\nu^\Gamma = \sum_k \nu_k^\Gamma - \sum_n \nu_n^\Gamma = (a + b + c + \dots + g + \dots) - x$ — изменение числа молей в газовой фазе при одном пробеге реакции (5.136) слева направо.

Из формулы (5.140) следует, что $p_A V = n_A RT$, тогда с учетом выражения (5.141) легко получить отношение давлений

$$\frac{p_A}{P} = \frac{n_A / (n_X^o + n_G^o)}{1 + (\Delta\nu^\Gamma/a) [n_A / (n_X^o + n_G^o)]}.$$

Отсюда находим искомое выражение для числа молей компонента А:

$$n_A = (n_X^o + n_G^o) \frac{p_A}{P_0 - (\Delta\nu^\Gamma/a) p_A}, \quad (5.142)$$

в котором давление P в реакционной камере принято равным входному давлению P_0 (возможно, атмосферному). Поскольку обычно $p_A \ll P_0$, то второе слагаемое в знаменателе (5.142) может быть опущено, что дает приближенное выражение

$$n_A \simeq \frac{V_0}{RT_0} p_A, \quad (5.143)$$

где использовано соотношение (5.135), содержащее объемную скорость подачи газовой смеси V_0 (л/с).

Подстановка (5.143) в (5.139) дает окончательное выражение для числа молей вещества S, осаждающихся на подложке в единицу времени:

$$\Delta n_S = \frac{V_0}{RT_0} \frac{p_A(T_{\text{и}}) - p_A(T_{\text{п}})}{a} \text{ (моль/с)}, \quad (5.144)$$

где $p_A(T_{\text{и}})$ и $p_A(T_{\text{п}})$ — парциальные давления компонента А в зонах источника и подложки, соответственно. Для вычисления «геометрической» скорости кристаллизации надо воспользоваться выражением (ср. формулу (5.134))

$$v_{\text{кр}} = \Delta n_S \frac{N_A}{N_S A_{\text{п}}} \equiv \Delta n_S \frac{M_S}{\rho_S A_{\text{п}}} \text{ (см/с)},$$

где N_A — число Авогадро (моль⁻¹), N_S — число молекул S в единице объема твердого вещества (см⁻³), ρ_S и M_S — плотность (г/см³) и молярная масса (г/моль) вещества S, $A_{\text{п}}$ — площадь поверхности подложки.

Как видно из формулы (5.144), для нахождения скорости эпитаксиального роста надо знать парциальное давление ком-

понента А в обеих температурных зонах. С ним жестко связаны давления других компонентов, в соответствии с равенствами (5.137):

$$p_B = \frac{b}{a} p_A, \quad p_C = \frac{c}{a} p_A \quad \text{и т. д.} \quad (5.145)$$

Давления транспортного агента p_X и газа-носителя p_G с помощью формул (5.138) и (5.143) также могут быть выражены через p_A :

$$p_X = \frac{n_X^0 - (x/a)n_A}{n_A} p_A = \left(n_X^0 \frac{RT_0}{p_A V_0} - \frac{x}{a} \right) p_A = p_X^0 - \frac{x}{a} p_A, \quad (5.146)$$

$$p_G = \frac{n_G^0 + (g/a)n_A}{n_A} p_A = \left(n_G^0 \frac{RT_0}{p_A V_0} + \frac{g}{a} \right) p_A = p_G^0 + \frac{g}{a} p_A, \quad (5.147)$$

где $p_X^0 = n_X^0 RT_0/V_0$ и $p_G^0 = n_G^0 RT_0/V_0$ — парциальные давления во входной газовой смеси, такие что $p_X^0 + p_G^0 = P_0$; обычно $p_X^0 \ll p_G^0 \approx P_0 = 1$ атм.

Для нахождения давления p_A воспользуемся законом действия масс для реакции (5.136),

$$K_p(T) = \frac{p_A^a p_B^b p_C^c \dots p_G^g \dots}{p_X^x},$$

который после подстановки в него равенств (5.145)–(5.147) принимает вид

$$K_p(T) = p_A^{a+b+c+\dots} \frac{(b/a)^b (c/a)^c \dots}{[p_X^0 - (x/a)p_A]^x}. \quad (5.148)$$

Здесь учтено, что в силу неравенства $p_A \ll p_G^0$ для давления газа-носителя (5.147) можно принять $p_G \simeq p_G^0 \approx P_0 = 1$ атм.

Выражение (5.148) позволяет найти значения $p_A(T)$, соответствующие температурам источника $T_{\text{и}}$ и подложки $T_{\text{п}}$, которые входят в выражение (5.144) для скорости кристаллизации. Простейший вариант возникает в том случае, если $p_A \ll p_X^0$, тогда в знаменателе (5.148) можно опустить второе слагаемое. В этом случае температурная зависимость парциального давления компонента А принимает вид

$$p_A(T) = \left[K_p(T) (p_X^0)^x \left(\frac{a}{b} \right)^b \left(\frac{a}{c} \right)^c \dots \right]^{\frac{1}{a+b+c+\dots}}. \quad (5.149)$$

Подстановка в выражение (5.149) значений констант равновесия в зонах источника $K_p(T_{\text{и}})$ и подложки $K_p(T_{\text{п}})$ дает величины

$p_A(T_{\text{и}})$ и $p_A(T_{\text{п}})$, которые, согласно (5.144), определяют скорость эпитаксиального роста в открытых проточных системах.

5.16. Кинетика химического транспорта веществ в сэндвич-системах

Рассмотрим сэндвич-систему, схематически изображенную на рис. 5.21 *а* в виде двух параллельных пластин твердого вещества S, на поверхности которых при температурах T_1 и T_2 протекает обратимая газотранспортная химическая реакция типа (3.46).

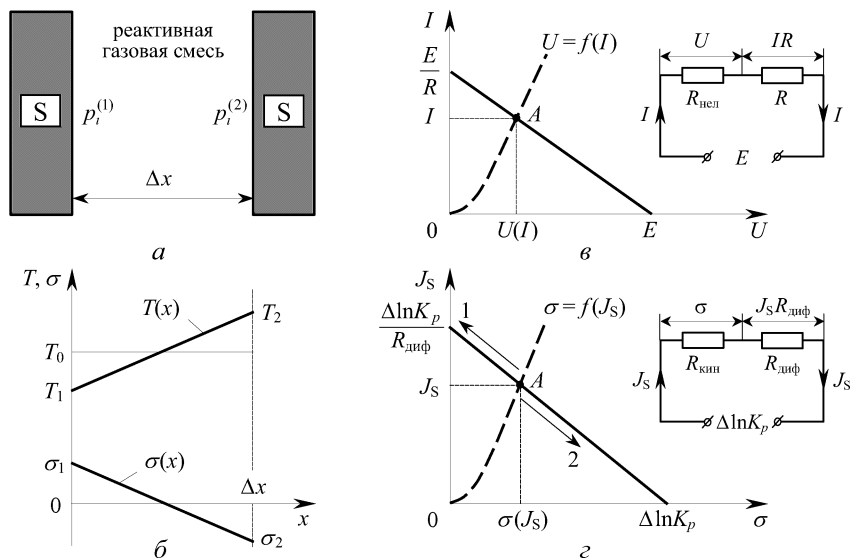


Рис. 5.21. Схематическое изображение газотранспортной сэндвич-системы (*а*), распределение температуры $T(x)$ и пересыщения $\sigma(x)$ в системе (*б*), электрический аналог транспортных процессов (*в*), скорость роста кристалла $J_S(\sigma)$ как функция пересыщения и эквивалентная схема химического транспорта вещества S (*г*)

Физические процессы в рассматриваемой системе определяются диффузионным массопереносом через многокомпонентную газовую смесь, заполняющую промежуток между пластинами. В обычных условиях для газовой смеси в процессах рассеяния частиц преобладают парные столкновения. По этой причине бинарный коэффициент диффузии D_{ij} для каждой пары компонентов, входящих в *многокомпонентную* смесь, обычно полагают равным аналогичной величине для *двухкомпонентной* ($i-j$) смеси. Простейшая модель парного рассеяния представляет

частицы в форме абсолютно упругих жестких шаров с массами m_i и m_j и с эффективными радиусами a_i и a_j .

Эта модель дает следующее выражение для бинарного коэффициента диффузии как функции температуры T и давления P :

$$D_{ij}(T, P) = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8}{\pi m_{ij}}} \frac{(k_B T)^{3/2}}{\sigma_{ij} P}, \quad (5.150)$$

где $\sigma_{ij} = \pi(a_i + a_j)^2$ — сечение рассеяния, $m_{ij} = m_i m_j / (m_i + m_j)$ — приведенная масса двух частиц, $P = (c_i + c_j) R T$ — полное давление в бинарной смеси газов с мольно-объемными концентрациями c_i и c_j .

Используя формулу (5.87), запишем полную плотность потока для i -го и j -го компонентов с учетом вклада стефановского потока, возникающего при изменении числа молей в газовой фазе:

$$J_i = J_i^{\text{диф}} + J_i^{\text{ст}} = -\frac{D_{ij}}{RT} \frac{\partial p_i}{\partial x} + \frac{p_i}{RT} v_{\text{ст}},$$

$$J_j = J_j^{\text{диф}} + J_j^{\text{ст}} = -\frac{D_{ji}}{RT} \frac{\partial p_j}{\partial x} + \frac{p_j}{RT} v_{\text{ст}},$$

Из этих выражений с учетом того, что $D_{ij} = D_{ji}$, составляем комбинацию

$$p_i J_j - p_j J_i = \frac{D_{ij}}{RT} \left(p_j \frac{\partial p_i}{\partial x} - p_i \frac{\partial p_j}{\partial x} \right), \quad (5.151)$$

которая явно не включает стефановские вклады, так как соответствующие слагаемые в предыдущих равенствах скомпенсировали друг друга. После умножения выражения (5.151) на RT/D_{ij} и суммирования по j получаем

$$RT \sum_j \frac{p_i J_j - p_j J_i}{D_{ij}} = \sum_j \left(p_j \frac{\partial p_i}{\partial x} - p_i \frac{\partial p_j}{\partial x} \right) = P \frac{\partial p_i}{\partial x} - p_i \frac{\partial P}{\partial x}.$$

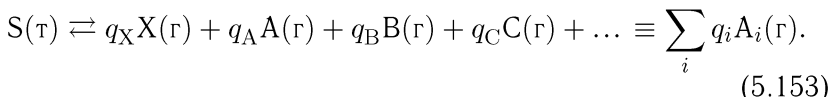
Полагая, что $P \equiv \sum_j p_j = c R T$ и $\partial P / \partial x = 0$, получаем общее уравнение, справедливое для многокомпонентной газовой смеси с учетом стефановских потоков (входящих в J_i и J_j),

$$\frac{\partial p_i}{\partial x} = \sum_j \frac{p_i J_j - p_j J_i}{c D_{ij}}, \quad (5.152)$$

которое называется *уравнением Кертисса–Гиришфельдера*. Стоящая в знаменателе величина $c D_{ij}$, как видно из выраже-

ния (5.150), пропорциональна $T^{1/2}$ и не зависит от давления P в системе.

Для последующего анализа удобно переписать газотранспортную химическую реакцию, представленную в обобщенной форме (3.46), таким образом, чтобы в ее левой части осталось только твердое вещество S:



Введенные здесь новые стехиометрические коэффициенты q_i могут быть положительными, отрицательными и нулевыми (для инертных газов), в частности, $q_X = -x$, $q_A = a$, $q_B = b$ и т. д.

В стационарных условиях газовые потоки J_i , созданные ГХР, связаны с потоком J_S твердого вещества S равенством (5.78), переписанным для реакции (5.153) в форме

$$J_i = -q_i J_S. \quad (5.154)$$

Подстановка (5.154) в уравнение (5.152) приводит к следующему виду:

$$\frac{\partial p_i}{\partial x} = J_S \sum_j \frac{q_i p_j - q_j p_i}{c D_{ij}}. \quad (5.155)$$

Запишем уравнение изотермы Вант-Гоффа в форме (3.23) для газотранспортной реакции (5.153):

$$\Delta G(T) = RT \left[\sum_i q_i \ln p_i - \ln K_p(T) \right], \quad (5.156)$$

где p_i — парциальные давления газообразных компонентов $A_i(\tau)$ в неравновесных условиях.

Считаем, что для сэндвич-системы с распределением температуры $T(x)$, показанным на рис. 5.21 б, при средней температуре $T_0 = (T_1 + T_2)/2$ реакция (5.153) находится в равновесии. На поверхности пластин с температурами T_1 и T_2 она смещена вправо над травящейся поверхностью ($\Delta G < 0$) и влево над растущей поверхностью ($\Delta G > 0$). Используя выражение (5.156), запишем для этих температур нормированные пересыщения:

$$\sigma_1 \equiv \frac{\Delta G(T_1)}{RT_1} = \sum_i q_i \ln p_i^{(1)} - \ln K_p(T_1),$$

$$\sigma_2 \equiv \frac{\Delta G(T_2)}{RT_2} = \sum_i q_i \ln p_i^{(2)} - \ln K_p(T_2).$$

Составляем разностное соотношение вычитанием первого уравнения из второго и после деления его на Δx получаем

$$\frac{\Delta \ln K_p}{\Delta x} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\Delta x} + \sum_i q_i \frac{\Delta \ln p_i}{\Delta x}, \quad (5.157)$$

где

$$\Delta \ln K_p = \ln K_p(T_2) - \ln K_p(T_1). \quad (5.158)$$

Как увидим ниже, величина $\Delta \ln K_p$, определенная равенством (5.158), является движущей силой процесса химического транспорта. Эта величина находится из уравнения изобары Вант-Гоффа типа (3.34) путем интегрирования его по T в пределах от T_1 до T_2 :

$$\Delta \ln K_p = \frac{\Delta H \Delta T}{RT_0^2}, \quad (5.159)$$

где ΔH — энтальпия химической реакции (5.153) и $\Delta T = T_2 - T_1$, при этом обычно $\Delta T \ll T_0 = (T_1 + T_2)/2$.

Для преобразования суммы в правой части (5.157) используем уравнение (5.155), в котором производная $\partial p_i / \partial x$ заменена отношением конечных приращений $\Delta p_i / \Delta x$, в силу малости величины Δx . Итак,

$$\begin{aligned} \sum_i q_i \frac{\Delta \ln p_i}{\Delta x} &= \sum_i \frac{q_i}{p_i} \frac{\Delta p_i}{\Delta x} = J_S \sum_i \sum_j \frac{q_i}{p_i} \frac{q_i p_j - q_j p_i}{c D_{ij}} = \\ &= J_S \sum_i \sum_j \frac{1}{2 c D_{ij}} \left(q_i^2 \frac{p_j}{p_i} - 2 q_i q_j + q_j^2 \frac{p_i}{p_j} \right) = \\ &= J_S \sum_i \sum_j \frac{1}{2 c D_{ij}} \frac{(q_i p_j - q_j p_i)^2}{p_i p_j}. \end{aligned} \quad (5.160)$$

Подставляя (5.160) в выражение (5.157), записываем его в следующем виде:

$$\Delta \ln K_p = \sigma + J_S R_{\text{диф}}, \quad \text{или} \quad J_S = \frac{\Delta \ln K_p - \sigma}{R_{\text{диф}}}, \quad (5.161)$$

где $\sigma = \sigma_1 - \sigma_2 = \sigma_1 + |\sigma_2| > 0$ — результирующее пересыщение в системе, соответствующее распределению $\sigma(x)$, показанному на рис. 5.21 б. Нетрудно убедиться в том, что приведенные на этом рисунке распределения $T(x)$ и $\sigma(x)$ соответствуют эндотермической реакции, при которой левая пластина S является подложкой ($\sigma_1 > 0$: реакция (5.153) смещена влево), а правая

пластина S — источником ($\sigma_2 < 0$: реакция (5.153) смещена вправо).

Как увидим ниже, введенная в формуле (5.161) величина

$$R_{\text{диф}} = \Delta x \sum_i \sum_{j>i} \frac{\Phi_{ij}}{cD_{ij}}, \quad \text{где } \Phi_{ij} = \frac{(q_i p_j - q_j p_i)^2}{p_i p_j}, \quad (5.162)$$

имеет физический смысл *диффузионного сопротивления* процессу химического транспорта.

Для каждой конкретной реакции величина $R_{\text{диф}}$ рассчитывается с использованием формулы (5.150) при параметрах газовой фазы, соответствующих средней температуре T_0 . Вклад каждой пары молекулярных форм учитывается коэффициентом Φ_{ij} , который всегда положителен или равен нулю, в частности $\Phi_{ii} = 0$, а также

а) при $p_i/q_i = p_j/q_j$ и $q_i q_j > 0$ (коэффициенты q_i и q_j одного знака)

$$\Phi_{ij} = 0; \quad (5.163)$$

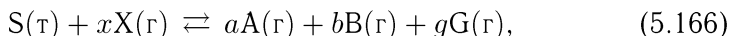
б) при $p_i/q_i = -p_j/q_j$ и $q_i q_j < 0$ (коэффициенты q_i и q_j разных знаков)

$$\Phi_{ij} = -4q_i q_j; \quad (5.164)$$

в) для газа i -го сорта, являющегося либо инертным газом ($q_i = 0$), либо газом-носителем (при $p_i \equiv p_G \gg$ всех p_j), либо любым компонентом газовой смеси с парциальным давлением $p_i \gg p_j |q_i/q_j|$,

$$\Phi_{ij} = q_j^2 \frac{p_i}{p_j}. \quad (5.165)$$

Найдем диффузионное сопротивление $R_{\text{диф}}$ для широко распространенных ГХР типа (5.136),



содержащих четыре газовых компонента, включая транспортный агент X и газ-носитель G, которые, как и в предыдущем параграфе, подаются в систему с парциальными давлениями p_X^0 и p_G^0 . Для реакции (5.166) имеем $q_X = -x$, $q_A = a$, $q_B = b$, $q_G = g$, а парциальные давления связаны между собой соотношениями (5.145)–(5.147), т. е.

$$p_B = \frac{b}{a} p_A,$$

$$p_X = p_X^0 - \frac{x}{a} p_A \approx p_X^0 \gg p_A \text{ и } p_B,$$

$$p_G = p_G^0 + \frac{g}{a} p_A \approx p_G^0 \gg p_X^0 \gg p_A \text{ и } p_B.$$

С учетом этих соотношений по формулам (5.163) и (5.165) получаем равенства

$$\begin{aligned} \Phi_{AB} &= 0, & \Phi_{XA} &= ab \Phi_{XB} = a^2 \frac{p_X^0}{p_A}, \\ \Phi_{GX} &= x^2 \frac{p_G^0}{p_X^0}, & \Phi_{GA} &= \frac{a^3}{b} \Phi_{GB} = a^2 \frac{p_G^0}{p_A}. \end{aligned} \quad (5.167)$$

Диффузионное сопротивление (5.162) для реакции (5.166) принимает вид

$$\begin{aligned} R_{\text{диф}} &= \frac{\Delta x}{c} \left(\frac{\Phi_{XA}}{D_{XA}} + \frac{\Phi_{XB}}{D_{XB}} + \frac{\Phi_{GA}}{D_{GA}} + \frac{\Phi_{GB}}{D_{GB}} + \frac{\Phi_{GX}}{D_{GX}} \right) = \\ &= \frac{\Delta x}{c} \left[\frac{x^2}{D_{GX}} \frac{p_G^0}{p_X^0} + \left(\frac{a^2}{D_{GA}} + \frac{b/a}{D_{GB}} \right) \frac{p_G^0}{p_A} + \left(\frac{a^2}{D_{XA}} + \frac{a/b}{D_{XB}} \right) \frac{p_X^0}{p_A} \right], \end{aligned} \quad (5.168)$$

где при переходе ко второму равенству были использованы равенства (5.167).

Следовательно, для вычисления $R_{\text{диф}}$ по формуле (5.168) необходимо знать бинарные коэффициенты диффузии (5.150) и состав газовой фазы (в частности, как и в п. 5.15, парциальное давление p_A), найденный из термодинамического расчета при температуре T_0 .

Для физической интерпретации формулы (5.161) полезно, как и ранее в п. 5.13, обратиться к электрической аналогии. Как известно, в последовательной электрической цепи, содержащей нелинейный элемент (вакуумный или полупроводниковый диод) и его нагрузочное сопротивление R , электродвижущая сила E делится между ними за счет протекания тока I . Этот ток создает падение напряжения IR на нагрузке и напряжение на нелинейном элементе $U(I)$, определяемое его вольт-амперной характеристикой (ВАХ) $U = f(I)$, тогда

$$E = U(I) + IR, \quad \text{или} \quad I = \frac{E - U(I)}{R}. \quad (5.169)$$

Выражение (5.169) является нелинейным уравнением для нахождения тока в цепи при известной ВАХ нелинейного элемента. В координатах $I - U$ оно описывает прямую линию с отрицательным наклоном, которая отсекает на осях отрезки E/R и E . Эта линия, называемая «нагрузочной прямой», изображена сплошной

линией на рис. 5.21 в. Нелинейная ВАХ элемента показана пунктирной кривой $U = f(I)$. Графическое решение уравнения (5.169) дается точкой A , в которой пересекаются пунктирная и сплошная линии. Координаты точки A дают ток I и напряжение $U(I)$ в рабочем режиме нелинейной цепи.

На рис. 5.21 в показана также эквивалентная схема, в которой нелинейный элемент изображен в виде сопротивления $R_{\text{нел}} = U(I)/I$, так что

$$I = \frac{E}{R + R_{\text{нел}}}. \quad (5.170)$$

Сравнение уравнения (5.161) с аналогичным «электрическим» уравнением (5.169) позволяет провести между ними следующую параллель. Отождествляя электрический ток I с потоком J_S твердого вещества S , видим, что роль движущей силы для процесса химического транспорта играет величина $\Delta \ln K_p$ (аналог ЭДС E). Тогда пересыщение σ выполняет в системе ту же роль, которую в электрической цепи выполняет напряжение на нелинейном элементе как функция $U = f(I)$. Следовательно, поверхностные процессы травления или роста кристаллов формируют в общем случае нелинейную зависимость $\sigma = f(J_S)$, задаваемую данным типом кристалла. Именно эта зависимость показана пунктирной кривой на рис. 5.21 г.

Уравнение (5.161) в координатах $J_S - \sigma$ изображается прямой линией с отрицательным наклоном, определяемым величиной диффузионного сопротивления $R_{\text{диф}}$, которая отсекает на осях отрезки $\Delta \ln K_p / R_{\text{диф}}$ и $\Delta \ln K_p$. Следовательно, эта линия выполняет роль «нагрузочной прямой» для нелинейных поверхностных процессов, описываемых кривой $\sigma = f(J_S)$. Нахождение той или иной конкретной зависимости $\sigma = f(J_S)$ составляет основную задачу теории роста кристаллов.

По аналогии с рис. 5.21 в, точка A пересечения двух линий на рис. 5.21 г дает графическое решение нелинейного уравнения (5.161). Координаты этой точки соответствуют потоку J_S и пересыщению $\sigma(J_S)$ в рабочем режиме. Этот режим определяется как массопереносом в газовой фазе, характеризуемым *диффузионным сопротивлением* $R_{\text{диф}}$, так и кинетическими процессами травления и кристаллизации. Для этих процессов по аналогии с нелинейным электрическим сопротивлением $R_{\text{нел}} = U(I)/I$ можно ввести *кинетическое сопротивление* $R_{\text{кин}} = \sigma(J_S)/J_S$. Эта аналогия позволяет изобразить эквивалентную схему для процесса химического транспорта вещества S , показанную на рис. 5.21 г, где движущей силой является $\Delta \ln K_p$. В полном со-

ответствии с эквивалентной схемой и с формулой (5.170) можно записать следующее выражение:

$$J_S = \frac{\Delta \ln K_p}{R_{\text{диф}} + R_{\text{кин}}} \equiv \frac{\Delta \ln K_p}{R_{\text{тр}} + R_{\text{диф}} + R_{\text{кр}}}. \quad (5.171)$$

Здесь кинетическое сопротивление $R_{\text{кин}}$ представлено в виде двух слагаемых, обязанных процессам травления (*сопротивление травления* $R_{\text{тр}}$) и кристаллизации (*сопротивление кристаллизации* $R_{\text{кр}}$). Строго говоря, экспериментальному определению доступна лишь суммарная величина $R_{\text{кин}} = R_{\text{тр}} + R_{\text{кр}}$. Найти по-отдельности вклады $R_{\text{кин}}$ и $R_{\text{диф}}$ можно благодаря тому, что от величины зазора Δx зависит лишь $R_{\text{диф}}$ (см. формулу (5.168)). Тогда, измеряя кривую $J_S(\Delta x)$, удастся разделить эти вклады и построить нелинейную «ростовую» зависимость $\sigma = f(J_S)$, показанную на рис. 5.21 г.

В заключение можно сделать следующие выводы из уравнения (5.171).

1. *Диффузионная область* процесса, для которой $R_{\text{диф}} \gg R_{\text{кин}}$, контролируется медленной стадией диффузионного массопереноса, при этом

$$J_S \simeq \frac{\Delta \ln K_p}{R_{\text{диф}}} \quad \text{и} \quad R_{\text{кин}} \equiv \frac{\sigma}{J_S} = \frac{\sigma}{\Delta \ln K_p} R_{\text{диф}} \ll R_{\text{диф}}.$$

Отсюда следует, что $\sigma \ll \Delta \ln K_p$, т.е. в диффузионной области рабочая точка A на рис. 5.21 г смещается вверх вдоль «нагрузочной прямой» в направлении стрелки 1. Следовательно, скорость роста кристалла J_S достигает максимально возможного значения $\Delta \ln K_p / R_{\text{диф}}$ при фиксированной величине $\Delta \ln K_p$. Это значение не зависит от кристаллографической ориентации и дефектности поверхности.

2. *Кинетическая область* процесса, для которой $R_{\text{кин}} \gg R_{\text{диф}}$, контролируется медленной стадией гетерогенной химической реакции, при этом

$$J_S \simeq \frac{\Delta \ln K_p}{R_{\text{кин}}} = \frac{\Delta \ln K_p}{\sigma} J_S.$$

Отсюда следует, что $\sigma \simeq \Delta \ln K_p$, т.е. в кинетической области рабочая точка A на рис. 5.21 г смещается вниз вдоль «нагрузочной прямой» в направлении стрелки 2. Следовательно, скорость роста кристалла в кинетической области много меньше, чем в диффузионной, и сильно зависит от дефектности, кристаллографической ориентации и свойств поверхности роста.

Поскольку величина диффузионного сопротивления $R_{\text{диф}}$ линейно зависит от расстояния Δx между пластинами, то изменением его можно регулировать соотношение между $R_{\text{диф}}$ и $R_{\text{кин}}$, переводя процесс кристаллизации в диффузионную область при достаточно большом зазоре. В применяемых на практике сэндвич-системах величина зазора обычно выбирается в пределах от 0,2 до 0,5 мм.

5.17. Кинетика процессов в электрохимических системах

Для технологических применений интерес представляют процессы электрохимического травления и осаждения вещества в режиме электролиза, когда материал анода растворяется, а на катоде выделяется осаждаемое вещество. Отличительная особенность неравновесных процессов в таких системах связана с протеканием электрического тока, вызванного подключением внешнего источника к электродам электролитической ячейки. Согласно первому закону Фарадея, масса выделившегося (или удаленного) вещества прямо пропорциональна количеству электричества, протекшего через электролит. Поэтому кинетика ионных процессов и скорость электрохимических реакций на электродах определяются током в цепи электролитической ячейки. Следовательно, изучение неравновесных процессов сводится к анализу так называемой поляризационной кривой отдельных электродов и вольт-амперной характеристики (ВАХ) электролитической ячейки в целом.

Термодинамические особенности электрохимических систем и равновесные электродные процессы были изучены в п. 3.7–3.9. Как известно, при бесконечно малом токе реализуется электрохимическое равновесие. В этом случае анод и катод в растворе электролита принимают, в соответствии с уравнением Нернста, определенные электродные потенциалы, разность которых дает обратимую ЭДС элемента ΔE . Следовательно, в отсутствие тока внешняя ЭДС $E_{\text{вн}}$ уравнивает внутреннюю ЭДС ΔE , так что $E_{\text{вн}} = \Delta E$. Тот факт, что для обеспечения бесконечно малого (в пределе нулевого) тока требуется конечная величина ЭДС $E_{\text{вн}}$, трактуется как *химическая поляризация* электродов с ЭДС ΔE , имеющая место даже в равновесных условиях.

Протекание тока конечной силы I изменяет равновесные электродные потенциалы на некоторую величину η , вызванную неравновесной поляризацией электрода и называемую *электродным перенапряжением*: для анода $\eta_a > 0$ (потенциал электрода

выше равновесного), для катода $\eta_k < 0$ (потенциал электрода ниже равновесного). Зависимость электродного перенапряжения от тока в форме $\eta = f(I)$ (или наоборот $I = f(\eta)$) называется *поляризационной кривой* электрода. Суммарная электродная поляризация $E_{\text{пол}}(I) = \eta_a(I) - \eta_k(I) \equiv \eta_a(I) + |\eta_k(I)|$ (неравновесная) вместе с химической поляризацией ΔE (равновесной) и падением напряжения IR на омическом сопротивлении R электролита и электрической цепи уравниваются внешней ЭДС $E_{\text{вн}}$, тогда

$$E \equiv E_{\text{вн}} - \Delta E = E_{\text{пол}}(I) + IR \quad \text{или} \quad I = \frac{E - E_{\text{пол}}(I)}{R}. \quad (5.172)$$

Здесь $E = E_{\text{вн}} - \Delta E$ — внешняя ЭДС, отсчитанная от обратимой ЭДС (постоянной для рассматриваемой электролитической ячейки), так что в отсутствие тока $E = 0$.

Сравнение (5.172) с аналогичной формулой (5.169) показывает их полную идентичность при условии, что $E_{\text{пол}}(I) \equiv U(I)$. Следовательно, для анализа электролитической цепи применима эквивалентная схема, изображенная на рис. 5.21 в, при этом нелинейное сопротивление в схеме $R_{\text{нел}} = U(I)/I \equiv E_{\text{пол}}(I)/I$ отражает нелинейность физического процесса поляризации электродов. Суммарная поляризационная кривая $E_{\text{пол}} = f(I)$ качественно изображена на рис. 5.21 в пунктирной линией $U = f(I)$. Таким образом, для понимания механизма электрохимической кинетики надо знать поляризационные кривые электродов $\eta_a(i)$ и $\eta_k(i)$, которые обычно измеряют в зависимости от плотности тока $i = I/A$, где A — площадь поверхности электрода.

В основе возникновения электродного перенапряжения, вызванного поляризацией электрода, лежит кинетическая замедленность той или иной стадии электрохимического процесса, среди которых:

- *стадия диффузионной кинетики*, обеспечивающая за счет диффузии (электрического поля или конвекции) транспорт реагирующих частиц к поверхности электрода и отвод от нее продуктов реакции;
- *стадия электрохимической кинетики*, связанная с переносом электронов через границу раздела электролит–электрод при разряде или ионизации частиц на поверхности электрода, называемая также *стадией разряда–ионизации*;
- *стадия фазового превращения*, определяющая зарождение и развитие новой фазы в условиях электролиза.

Та из стадий, которая является наиболее замедленной, т. е. лимитирует процесс в целом и определяет его результирующую

щую скорость, является непосредственной причиной поляризации электрода. Именно медленная стадия и вызывает электродное перенапряжение, названное в соответствии с вышеуказанными стадиями *диффузионным, электрохимическим и фазовым перенапряжением*.

Выведем уравнения, описывающие поляризационную кривую электрода, вызванную стадиями диффузионной и электрохимической кинетики.

Диффузионная кинетика управляет электрохимическим процессом в том случае, если лимитирующей стадией является транспортировка участников электродной реакции. Это означает, что все частицы, которые за счет диффузии медленно подводятся к электроду, очень быстро там разряжаются или ионизируются, так что их концентрация на поверхности электрода отличается от ее равновесного значения внутри объема электролита. По этой причине поляризацию, вызванную торможением на стадии диффузионного транспорта, часто называют *концентрационной поляризацией*.

Распределение частиц в районе электрода имеет тот же качественный вид, что и на рис. 5.15. Изображенный ход кривой соответствует анодному процессу, так как растворение материала анода обеспечивает неравенство $c_{si} > c_{0i}$, где c_{si} и c_{0i} — концентрации ионов i -го вещества на поверхности электрода и в объеме раствора. Для процесса катодного осаждения концентрация ионов у электрода меньше, чем вдали от него, т. е. $c_{si} < c_{0i}$ (индекс i для упрощения записи ниже опускаем).

Плотность стационарного диффузионного потока J на поверхности электрода дается формулой (5.85), тогда плотность электрического тока, $i \equiv qJ$, равна

$$i = zF\beta(c_s - c_0) = i_0 \left(\frac{c_s}{c_0} - 1 \right), \quad (5.173)$$

где $\beta = D/d$ — феноменологический коэффициент массопереноса для рассматриваемых частиц, $q = zF \equiv zeN_A$ — заряд одного моля частиц с зарядовым числом z , при этом концентрация измеряется в мольно-объемных единицах. В последнем равенстве (5.173) введена величина $i_0 = zF\beta c_0$, называемая *предельным током диффузии*.

Даже в условиях медленного подвода и отвода вещества, нарушающего концентрационное равновесие в растворе, можно считать выполненным электродное равновесие, связанное с быстрыми переходами электронов через границу раздела фаз. Это

означает, что для определения концентрационной поляризации можно воспользоваться равновесным уравнением Нернста.

В частности, можно применять формулу Нернста (3.85) для металлического электрода, процесс разряда–ионизации на котором описывается реакцией (3.80). Тогда для электрода, обратимого относительно катиона, равновесный потенциал (помечаемый нижним индексом 0) определяется следующим соотношением (в условиях, когда можно оперировать концентрациями вместо активностей):

$$E_0 = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_0. \quad (5.174)$$

Здесь c_0 — концентрация потенциалобразующих ионов в объеме раствора, E^0 — стандартный потенциал данной системы. При прохождении тока концентрация потенциалобразующих ионов вблизи поверхности электрода принимает значение c_s , отличное от c_0 , что дает новое (неравновесное) значение электродного потенциала (без нижнего индекса 0):

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_s. \quad (5.175)$$

Таким образом, поляризация электрода (электродное перенапряжение) на стадии диффузионной кинетики, определяемая разностью величин (5.175) и (5.174), выражается в виде

$$\eta \equiv E - E_0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_s}{c_0}. \quad (5.176)$$

Подстановка отношения c_s/c_0 , найденного из равенства (5.176), в формулу (5.173) дает искомое уравнение поляризационной кривой:

$$i(\eta) = i_0 \left(\exp \frac{ze\eta}{k_B T} - 1 \right). \quad (5.177)$$

Это уравнение справедливо для металлического электрода, обратимого относительно катиона, на котором в диффузионном режиме происходит разряд–ионизация собственных ионов металла, например, ионов Ag^+ в растворе AgNO_3 .

На рис. 5.22 изображены две ветви поляризационной кривой (5.177), соответствующие разряду ионов (катодная ветвь $i_k(\eta)$ при $\eta < 0$) и ионизации атомов (анодная ветвь $i_a(\eta)$ при $\eta > 0$) на одноименном металле в условиях лимитирующей диффузии в растворе электролита.

Отрицательным значениям перенапряжения $\eta < 0$ соответствует процесс катодного осаждения вещества, при котором

область у электрода обедняется ионами (вплоть до $c_s \rightarrow 0$) при большой отрицательной поляризации электрода, когда $z|\eta| \gg \gg k_B T/e \simeq 26$ мВ при 298 К. В этом пределе экспонентой в формуле (5.177) можно пренебречь по сравнению с единицей, так что катодный ток (отрицательный) равняется предельному току диффузии $i_0 = zF\beta c_0$.

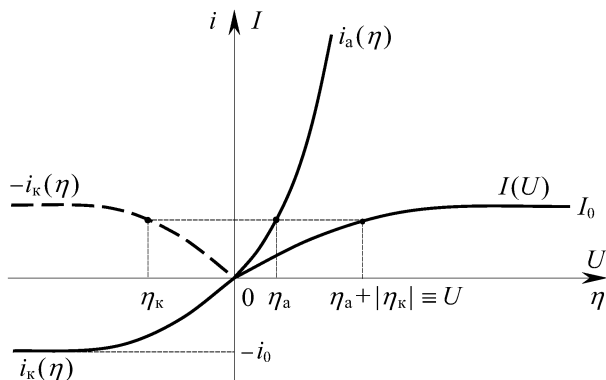


Рис. 5.22. Катодная (i_k) и анодная (i_a) ветви поляризационной кривой $i(\eta)$, соответствующие разряду ионов и ионизации атомов на одноименном металлическом электроде в условиях замедленной стадии диффузионного массопереноса. Показана схема построения ВАХ $I(U)$ для электролитической ячейки с одинаковыми металлическими электродами

Положительные перенапряжения $\eta > 0$ соответствуют анодному процессу, при этом плотность тока, а значит, и скорость растворения материала, экспоненциально возрастает с ростом η . Это вызвано тем, что по мере растворения вещества концентрация ионов металла у поверхности растворяемого электрода в принципе может возрастать до довольно высоких значений, однако не превышающих произведение растворимости соли этого металла. При достижении этого значения выпадает осадок соли, который экранирует электрод, и анодный ток падает. С ростом концентрации ионов возможна смена лимитирующей стадии электрохимического процесса, так что его скорость уже не будет определяться диффузией.

Более того, в электролитической ячейке с одинаковыми металлическими электродами протекающий ток в принципе не может превышать предельный ток диффузии. Действительно, в последовательной цепи анод – электролит – катод течет ток одного направления, совпадающий, например, с током анода $I = i_a A$ (считаем площади анода и катода одинаковыми и равными A).

В этом случае надо изменить знак тока катода, поскольку $i_k = -i_a$, что графически сделано на рис. 5.22 в виде пунктирной кривой $-i_k(\eta)$, зеркально симметричной по отношению к катодной ветви $i_k(\eta)$. Как видно из графического построения на рис. 5.22, плотности тока i_a соответствуют разные катодная ($\eta_k < 0$) и анодная ($\eta_a > 0$) поляризации. Суммарная электродная поляризация $E_{\text{пол}}(i_a) = \eta_a(i_a) - \eta_k(i_a) \equiv \eta_a(i_a) + |\eta_k(i_a)|$ дает полное падение напряжения U на электролитической ячейке (при одинаковых электродах обратимая ЭДС $\Delta E = 0$). Построенная таким способом ВАХ ячейки имеет форму кривой $I(U)$, изображенной на рис. 5.22, с током насыщения, равным предельному току диффузии $I_0 = i_0 A = zF\beta c_0 A$.

Полезно отметить, что уравнение поляризационной кривой (5.177) по форме в точности совпадает с ВАХ полупроводникового диода на $p-n$ -переходе, что неудивительно, так как в обоих случаях транспортные процессы управляются диффузией.

Электрохимическая кинетика управляет процессом электролиза в случае, если лимитирующей стадией является замедленная стадия разряда-ионизации, вызванная медленным переходом заряженных частиц через границу между электродом и раствором электролита.

Рассмотрим кинетику редокс-процесса на электроде, когда в прямом направлении окисленная форма Ox принимает z электронов и превращается в восстановленную форму Red по окислительно-восстановительной реакции (3.79):



Так как в рассматриваемом случае предполагается, что электронные процессы на электроде протекают намного медленнее транспортных процессов в объеме электролита, то последние обеспечивают на поверхности электрода концентрацию реагирующих частиц c_{Ox} и c_{Red} , близкую к объемным значениям.

По аналогии с уравнениями (5.15) записываем скорости электрохимической реакции (5.178), протекающей в прямом направлении (r_1) и в обратном направлении (r_2), как (в единицах плотности тока)

$$i_1 \equiv qr_1 = zFk_1 c_{Ox} \quad \text{и} \quad i_2 \equiv qr_2 = zFk_2 c_{Red}. \quad (5.179)$$

Здесь электрохимические константы скорости k_1 и k_2 , в отличие от обычных химических реакций, зависят от неравновесного потенциала электрода: $E = E_0 + \eta$, где η — электрохимическое перенапряжение, называемое также *перенапряжением разряда*.

Если, как показано на рис. 5.3, при $E = 0$ энергии активации для прямой и обратной реакции, соответственно, равняются U'_1 и U'_2 , то ненулевой потенциал электрода ($E \neq 0$) изменяет высоту активационных барьеров для частицы с зарядом $q = zF$ на величину, пропорциональную энергии, $qE = zFE$. На этом основании можно записать закон Аррениуса (5.13) (в котором не надо путать энергию активации E с потенциалом электрода) для констант скорости прямой и обратной реакции в следующей форме:

$$k_1 = k_{10} \exp\left(-\frac{U'_1 + \alpha zFE}{RT}\right) \equiv k_1^0 \exp\left(-\alpha \frac{zFE}{RT}\right), \quad (5.180)$$

$$k_2 = k_{20} \exp\left(-\frac{U'_2 - \beta zFE}{RT}\right) \equiv k_2^0 \exp\left(\beta \frac{zFE}{RT}\right). \quad (5.181)$$

Разные знаки перед коэффициентами пропорциональности α и β вызваны тем, что по реакции (5.178) заряд окисленной формы Ox уменьшается на величину ze , а восстановленной формы Red увеличивается на ту же величину.

В условиях электрохимического равновесия скорости прямой и обратной реакции становятся одинаковыми ($i_1 = i_2 \equiv i_0$ при $E = E_0$), давая с учетом формул (5.179)–(5.181) так называемый ток обмена:

$$\begin{aligned} i_0 &\equiv zFk_1^0 c_{\text{Ox}} \exp\left(-\alpha \frac{zFE_0}{RT}\right) = \\ &= zFk_2^0 c_{\text{Red}} \exp\left(\beta \frac{zFE_0}{RT}\right). \end{aligned} \quad (5.182)$$

Решение уравнения (5.182) относительно равновесного потенциала E_0 дает величину

$$E_0 = \frac{RT}{(\alpha + \beta)zF} \ln K_c - \frac{RT}{(\alpha + \beta)zF} \ln \frac{c_{\text{Red}}}{c_{\text{Ox}}}, \quad (5.183)$$

где, согласно (5.17), введена константа равновесия $K_c = k_1^0/k_2^0$. С другой стороны, по уравнению Нернста для редокс-процесса (5.178) имеем

$$E_0 = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Red}}}{c_{\text{Ox}}}. \quad (5.184)$$

Из сравнения (5.183) и (5.184) следует, что $\alpha + \beta = 1$ и $E^0 = (RT/zF) \ln K_c$. Подставляя выражения (5.180) и (5.181)

в равенства (5.179) с учетом (5.182), получаем следующие выражения для плотности прямого и обратного токов:

$$i_1 = i_0 \exp\left(-\alpha \frac{zF(E-E_0)}{RT}\right) \equiv i_0 \exp\left(-\alpha \frac{ze\eta}{k_B T}\right), \quad (5.185)$$

$$i_2 = i_0 \exp\left((1-\alpha) \frac{zF(E-E_0)}{RT}\right) \equiv i_0 \exp\left((1-\alpha) \frac{ze\eta}{k_B T}\right). \quad (5.186)$$

Определяя результирующий ток в форме $i \equiv i_2 - i_1$, делаящей его положительным для анодного процесса окисления, из выражений (5.185) и (5.186) получаем искомое уравнение поляризационной кривой $i = f(\eta)$ для редокс-электрода, работающего в режиме замедленного разряда-ионизации:

$$i(\eta) = i_0 \left[\exp\left((1-\alpha) \frac{ze\eta}{k_B T}\right) - \exp\left(-\alpha \frac{ze\eta}{k_B T}\right) \right]. \quad (5.187)$$

Коэффициент α , называемый *коэффициентом электронного переноса*, рассматривается, как и ток обмена i_0 , в качестве феноменологического параметра задачи.

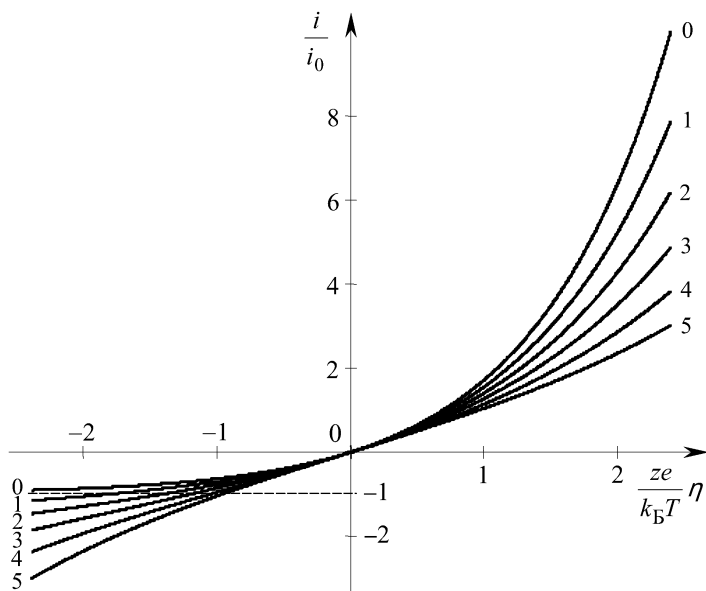


Рис. 5.23. Поляризационные кривые для редокс-электрода в условиях замедленной стадии разряда-ионизации, соответствующие разным значениям коэффициента электронного переноса: $\alpha = 0$ (кривая 0), $\alpha = 0,1$ (кривая 1), $\alpha = 0,2$ (кривая 2), $\alpha = 0,3$ (кривая 3), $\alpha = 0,4$ (кривая 4), $\alpha = 0,5$ (кривая 5)

Графики поляризационных кривых, рассчитанных по формуле (5.187), в нормированном виде приведены на рис. 5.23 для шести значений коэффициента α , взятых в диапазоне от 0 до 0,5. Значениям α от 0,5 до 1 отвечают значения $(1 - \alpha)$, лежащие в диапазоне от 0,5 до 0, т.е. соответствующие им кривые получаются инверсией кривых, изображенных на рис. 5.23 (путем выполнения следующих замен: $i \rightarrow -i$ и $\eta \rightarrow -\eta$).

Рассмотрим отдельные частные случаи формулы (5.187) и соответствующие им кривые на рис. 5.23.

1. При нулевом коэффициенте электронного переноса ($\alpha = 0$) уравнение (5.187) принимает форму

$$i(\eta) = i_0 \left(\exp \frac{ze\eta}{k_B T} - 1 \right), \quad (5.188)$$

совпадающую по виду с уравнением (5.177) для стадии диффузионного массопереноса. Соответствующая этому случаю кривая под номером 0 на рис. 5.23 имеет наибольшую асимметрию относительно равновесной точки $\eta = 0$, при этом обратная (катодная) ветвь при $z|\eta| \gg k_B T/e$ обеспечивает ток насыщения, равный току обмена i_0 .

2. При $\alpha = 0,5$ уравнение (5.187) преобразуется к виду

$$i(\eta) = 2i_0 \operatorname{sh} \frac{ze\eta}{2k_B T}, \quad (5.189)$$

которому соответствует кривая 5 на рис. 5.23, симметрично расположенная относительно начала координат $\eta = 0$.

3. При малых перенапряжениях, когда $z|\eta| \ll k_B T/e = 26$ мВ, экспоненты в уравнении (5.187) могут быть разложены в ряд Тейлора, тогда в линейном приближении

$$\eta(i) = \frac{k_B T/ze}{i_0} i \equiv R_e i, \quad (5.190)$$

где $R_e = (k_B T/ze)/i_0$ — сопротивление электролита при электрохимической поляризации электрода.

4. При большом отклонении от состояния равновесия, когда $z|\eta| \gg k_B T/e$, одна из экспонент в уравнении (5.187) становится пренебрежимо малой, в частности,

$$i(\eta) = i_0 \exp \left[(1 - \alpha) \frac{ze\eta}{k_B T} \right] \quad \text{или} \quad \eta(i) = a + b \lg i. \quad (5.191)$$

Последнее выражение в (5.191) известно как *формула Тафеля* с эмпирическими параметрами $a = -[k_B T/(1 - \alpha)ze] \ln i_0$ и

$b = 2, 3 [k_B T / (1 - \alpha) z e]$, которые позволяют находить величины i_0 и α на основании экспериментальных кривых $\eta(i)$.

Особенностью стадии разряда–ионизации является тот факт, что скорость перехода электронов через границу раздела фаз зависит от строения двойного электрического слоя на этой границе, что существенно усложняет анализ этой стадии электрохимического процесса. Еще большей сложностью отличается смешанная кинетика процесса, протекающего при сравнимых скоростях диффузионной и электрохимической стадий, усугубленная влиянием фазового перенапряжения.

Контрольные вопросы

1. Вспомните общие условия фазового равновесия и поясните, что происходит в случае их нарушения.
2. Вспомните общее условие химического равновесия и поясните, к чему приводит его нарушение.
3. Дайте определение термоактивационного процесса и сформулируйте закон Аррениуса.
4. В чем заключается принципиальное различие между температурными зависимостями для термоактивационных процессов и для равновесных процессов испарения, растворения и химического взаимодействия?
5. Сформулируйте основной постулат химической кинетики и приведите обоснование механизма кинетики для обратимой химической реакции.
6. Как связаны константы скорости прямой и обратной реакции с константой равновесия?
7. Опишите механизмы диффузии атомов в твердом теле и дайте качественное обоснование закона Аррениуса для коэффициента диффузии.
8. Сформулируйте диффузионные законы Фика и граничные условия для задач диффузии.
9. Обоснуйте физическую постановку задачи диффузионного удаления растворенного газа из твердого тела и обсудите конечную цель вакуумного обезгаживания металлической пластины и стеклянной оболочки.

10. Опишите практические принципы и приемы вакуумного обезгаживания материалов.
11. Какие механизмы газопроницаемости реализуются для металлических и силикатных вакуумных оболочек?
12. Обсудите физическую постановку и конечное решение задачи диффузионного легирования полупроводника в рамках модели диффузии из постоянного источника, полуограниченного источника и поверхностного источника с отражающей границей.
13. Опишите практические принципы и приемы диффузионного легирования полупроводников.
14. Какие физические принципы положены в основу определения диффузионной и кинетической областей протекания многостадийного гетерогенного процесса?
15. Дайте обоснование введению диффузионного слоя, коэффициента массопереноса и стефановского потока на химически реакционной границе раздела фаз.
16. В чем выражается маскирующая функция двуокиси кремния в планарной кремниевой технологии и как вводится маскирующая толщина слоя двуокиси кремния?
17. Перечислите последовательные стадии термического окисления кремния и укажите их лимитирующее влияние при осуществлении процесса окисления в кинетической и диффузионной областях.
18. Перечислите последовательные стадии химического травления полупроводников и укажите их лимитирующее влияние при осуществлении процесса травления в кинетической и диффузионной областях.
19. Какая из областей процесса травления (диффузионная или кинетическая) обеспечивает режим полирующего травления и режим селективного анизотропного травления?
20. Опишите принципы выращивания монокристаллических слоев методами жидкофазной и газофазной эпитаксии.
21. Каковы особенности кинетики химического транспорта веществ в проточных системах?
22. Каковы особенности кинетики химического транспорта веществ в сэндвич-системах?

23. Поясните эквивалентную схему газотранспортного процесса в сэндвич-системе, изображенную на рис. 5.21 *з*, и обоснуйте с ее помощью появление диффузионной и кинетической областей процесса кристаллизации.
24. Перечислите последовательные стадии электрохимического процесса и укажите особенности диффузионной и электрохимической кинетики.
25. Какова природа поляризации электродов и электродного перенапряжения в электрохимических системах?

Глава 6

УПРАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫМИ ЯВЛЕНИЯМИ И МЕЖФАЗНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

В предыдущих главах любая граница раздела фаз рассматривалась как чисто геометрический объект, не обладающий самостоятельными термодинамическими свойствами, в частности, не имеющий собственного запаса энергии. Именно по этой причине к макроскопическим системам было применено понятие квази-замкнутости, порождающее аддитивность физических характеристик, таких как энергия, энтропия и др.

Действительно, взаимодействие любой макросистемы со своим внешним окружением осуществляется с преимущественным участием тех частиц, которые находятся в приповерхностных слоях системы. Обычно количество таких частиц сравнительно невелико по отношению к числу частиц внутри объема, занятого системой. Тогда относительный вклад «приповерхностных» частиц в общую энергию системы также невелик и быстро падает с увеличением ее размеров. Следовательно, для системы больших размеров энергия ее взаимодействия с внешним окружением пренебрежимо мала по сравнению с внутренней энергией. Это позволяет с достаточной точностью считать внутреннюю энергию системы равной сумме энергий ее частей.

Таким образом, свойство аддитивности экстенсивных характеристик системы начинает нарушаться при уменьшении размеров входящих в нее частей, когда становятся сравнимыми количества «приповерхностных» и «объемных» частиц. Для подобного рода систем, содержащих, например, зародыши новой фазы, адсорбированные поверхностью частицы, мелкодисперсные частицы в коллоидных средах и т. п., основные положения термодинамики подлежат пересмотру с целью учета энергетического вклада поверхности.

Задача данной главы — дать общие представления о термодинамических и кинетических особенностях тех поверхностных явлений и межфазных взаимодействий, которые играют принципиальную роль в технологических проблемах электроники.

6.1. Термодинамика поверхностных явлений

Состояние частицы (молекулы, атома, иона), находящейся в приповерхностном слое конденсированной фазы, отличается от состояния той же частицы внутри объема этой фазы. В последнем случае любые парные взаимодействия между «объемными» частицами уравновешены аналогичными взаимодействиями со стороны других соседних частиц, что и определяет минимум свободной энергии в объеме фазы.

В отличие от этого, для частицы, находящейся в районе границы раздела фаз, ее взаимодействие со своими соседями не является уравновешенным по всем направлениям из-за различия физических свойств смежных фаз. Это приводит к тому, что в межфазном (приповерхностном) слое возникает дополнительное поле межмолекулярных (межатомных или межионных) сил, изменяющее термодинамические свойства этого слоя по отношению к объемным свойствам смежных фаз. Возникающие при этом изменения проявляются двояким образом:

во-первых, в дополнительном силовом поле запасается избыточная поверхностная (или межфазная) энергия, характеризующаяся *поверхностным натяжением* σ ;

во-вторых, это поле изменяет концентрацию частиц в поверхностном (межфазном) слое, что характеризуется *гиббсовской адсорбцией* Γ_i для частиц i -го сорта.

Для выяснения физического смысла новых термодинамических величин σ и Γ_i , вводимых для описания поверхностных свойств, будем следовать анализу, впервые сделанному Гиббсом.

Гиббс предложил рассматривать межфазный переходной слой, показанный на рис. 6.1, в качестве самостоятельной фазы, термодинамические свойства которой отличаются от свойств смежных объемных фаз I и II. В частности, отличаются внутренняя энергия U , свободная энергия F , энтропия S и число молей n_i каждого i -го компонента. Эти отличия принято задавать в виде избытков соответствующих величин:

$$\begin{aligned}\Delta U &= U - (U^I + U^{II}), & \Delta F &= F - (F^I + F^{II}), \\ \Delta S &= S - (S^I + S^{II}), & \Delta n_i &= n_i - (n_i^I + n_i^{II}).\end{aligned}\tag{6.1}$$

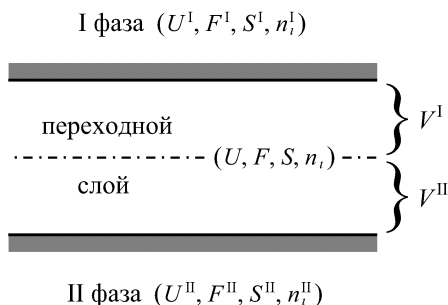


Рис. 6.1. К выводу поверхностных термодинамических соотношений. Штрих-пунктирная линия соответствует резкой межфазной границе в отсутствие переходного слоя

Здесь верхние индексы I и II характеризуют значения величин в объемах V^I и V^{II} , занимаемых фазами I и II до возникновения на их месте межфазного переходного слоя (см. рис. 6.1). Следовательно, объем переходного слоя равен $V = V^I + V^{II}$, тогда

$$\Delta V = V - (V^I + V^{II}) = 0. \quad (6.2)$$

Поверхностное натяжение σ принято вводить как удельную поверхностную энергию,

$$\sigma = \frac{\Delta F}{\Delta A} \quad (\text{Дж/м}^2), \quad (6.3)$$

т. е. избыточную свободную энергию, приходящуюся на единицу площади поверхности.

Гиббсовская адсорбция Γ_i вводится как удельный избыток числа молей i -го сорта в поверхностном слое:

$$\Gamma_i = \frac{\Delta n_i}{\Delta A} \quad (\text{моль/м}^2), \quad (6.4)$$

где ΔA — площадь элемента поверхности границы раздела фаз.

Следует иметь в виду, что молекулярное силовое поле, возникающее в переходном слое, всегда запасает избыточную энергию, что дает $\sigma > 0$. В то же время это поле может одни частицы втягивать внутрь слоя, а другие выталкивать из него, обеспечивая алгебраические избытки Δn_i разных знаков, что дает $\Gamma_i > 0$ или $\Gamma_i < 0$.

Согласно (6.2), образование межфазного слоя осуществляется в условиях постоянного объема. Поэтому термодинамической функцией, подходящей для описания поверхностных явлений, является изохорный потенциал F . На основании вышесказан-

ного, результирующий избыток ΔF_Σ для поверхностного слоя можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$\Delta F_\Sigma = \sigma \Delta A + \sum_i \mu_i \Delta n_i. \quad (6.5)$$

Первое слагаемое учитывает увеличение свободной энергии за счет сил поверхностного натяжения ($\sigma > 0$), а второе слагаемое — изменение энергии за счет алгебраического избытка числа молей в поверхностном слое ($\Delta n_i > 0$ или < 0), при этом μ_i — химический потенциал частиц i -го сорта.

Разделив левую и правую части равенства (6.5) на площадь ΔA элемента поверхности границы раздела фаз, получим выражение для удельной свободной энергии поверхностного слоя $F_s \equiv \Delta F_\Sigma / \Delta A$:

$$F_s = \sigma + \sum_i \mu_i \Gamma_i. \quad (6.6)$$

Поверхностное натяжение σ и гиббсовская адсорбция Γ_i должны быть связаны между собой, поскольку их образование вызвано общей причиной, а именно, полем поверхностных молекулярных сил.

Для установления этой связи рассмотрим поверхность раздела фаз площадью A и запишем для межфазного слоя дифференциал полной свободной энергии $F_s A$, используя выражение (6.6):

$$\begin{aligned} d(F_s A) &= d(\sigma A) + d \sum_i \mu_i \Gamma_i A = \\ &= \sigma dA + Ad\sigma + \sum_i \mu_i d(\Gamma_i A) + \sum_i (\Gamma_i A) d\mu_i. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Выразим дифференциал $d(F_s A)$ другим способом, исходя из известного выражения (1.49) для объемной фазы:

$$dF = -SdT + (-PdV) + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (6.8)$$

где второе слагаемое $(-PdV) > 0$ отражает работу, производимую над системой при ее сжатии ($dV < 0$), что увеличивает энергию системы.

По аналогии с «объемным» выражением (6.8) для межфазного слоя записываем

$$d(F_s A) = -SdT + \sigma dA + \sum_i \mu_i d(\Gamma_i A). \quad (6.9)$$

Здесь всегда $\sigma > 0$, поэтому работа $\sigma dA > 0$, производимая при увеличении поверхности слоя ($dA > 0$), приводит к росту энергии, запасенной в этом слое, подобно работе ($-PdV$), совершаемой внешней средой против давления P в объемной фазе.

Приравнивание выражений (6.7) и (6.9) дает равенство

$$SdT + Ad\sigma + A \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0, \quad (6.10)$$

являющееся поверхностным аналогом соотношения Гиббса–Дюгема (1.71). Отсюда для изотермических условий ($T = \text{const}$) получаем соотношение

$$d\sigma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (6.11)$$

называемое *адсорбционной формулой Гиббса*.

Из выражения (6.11) как полного дифференциала следует искомая связь между гиббсовской адсорбцией частиц i -го сорта и поверхностным натяжением в виде

$$\Gamma_i = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_{T = \text{const}}. \quad (6.12)$$

Рассмотрим жидкий раствор с достаточно малой концентрацией c_i растворенного вещества i -го сорта, так что его химический потенциал равен

$$\mu_i(T, c_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln c_i. \quad (6.13)$$

Перепишем выражение (6.12) с учетом производной $\partial \mu_i / \partial c_i = RT / c_i$, получаемой из формулы (6.13), в следующей форме:

$$\Gamma_i \equiv - \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} = - \frac{\partial \sigma}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial \mu_i} = - \frac{c_i}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial c_i}. \quad (6.14)$$

Рассмотрим физические следствия, вытекающие из соотношения (6.14).

1. Если с ростом концентрации растворенного вещества поверхностное натяжение раствора снижается ($\partial \sigma / \partial c_i < 0$), то гиббсовская адсорбция такого вещества положительна: $\Gamma_i > 0$ или $n_i > (n_i^I + n_i^{II})$. Следовательно, концентрация вещества в поверхностном слое превышает его концентрацию в растворе. Такие вещества, накапливаемые на поверхности, называются *поверхностно-активными веществами* (ПАВ).

К растворам с подобными свойствами относятся растворы с положительным отклонением от закона Рауля. Для них процесс растворения является эндотермическим ($\Delta H > 0$ — см. п. 2.3).

Это является следствием того, что взаимодействие между одинаковыми молекулами растворителя сильнее, чем между разнородными молекулами растворителя и растворенного вещества. Поэтому энергетически невыгодно введение в растворитель такого вещества и его молекулы преимущественно вытесняются из раствора на поверхность ($\Gamma_i > 0$). Вследствие накопления на поверхности молекулярное взаимодействие в поверхностном слое уменьшается и поверхностное натяжение падает.

Примером ПАВ являются сложные углеводороды, например, соли высших жирных кислот и спиртов типа мыла, водные растворы которых используются для очистки поверхности от загрязнения. Их молекулы в форме длинного углеводородного радикала, несмачиваемого водой, имеют на конце полярную группу типа COOH , сильно взаимодействующую с полярными молекулами воды. Поэтому вода вытесняет гидрофобные радикалы ПАВ из своего объема и они располагаются на поверхности раствора вертикально полярными группами вниз (см. ниже рис. 6.22). Механизмы очистки путем удаления поверхностных загрязнений с помощью поверхностно-активных веществ рассмотрены ниже в п. 6.9.

2. Если с ростом концентрации растворенного вещества поверхностное натяжение жидкого раствора повышается, ($\partial\sigma/\partial c_i > 0$), то гиббсовская адсорбция такого вещества отрицательна: $\Gamma_i < 0$ или $n_i < (n_i^I + n_i^{II})$, тогда его концентрация в поверхностном слое меньше, чем в растворе. Для таких поверхностно-инактивных веществ характерно отрицательное отклонение от закона Рауля вследствие экзотермичности процесса растворения ($\Delta H < 0$). Более сильное взаимодействие между разнородными молекулами (ионами) растворителя и растворенного вещества способствует преимущественному размещению растворенных частиц внутри раствора. Сюда относятся водные растворы обычных неорганических солей, являющиеся сильными электролитами. В них растворенные вещества диссоциированы на ионы, присутствующие в поверхностном слое в очень малом количестве, да и то в гидратированной форме.

6.2. Поверхностное давление. Формулы Гиббса–Томсона

В предыдущем параграфе были приведены формулы (6.8) и (6.9), выражающие дифференциал свободной энергии для объемной фазы и для межфазного слоя. Из сравнения этих формул видно, что отличие между ними заключается только в форме

записи второго слагаемого. Оно определяет механическую работу, совершаемую системой при изменении ее размеров (объема или поверхности). На этом основании следует ожидать изменения условия механического равновесия, полученного ранее для объемных фаз в виде равенства давлений ($P^I = P^{II} = \dots \equiv P = \text{const}$ — см. формулу (1.141)), при сохранении условия теплового равновесия ($T^I = T^{II} = \dots \equiv T = \text{const}$ — см. формулу (1.140)) и условий материального равновесия ($\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots \equiv \mu_i = \text{const}$, $i = 1, 2, \dots, K$ — см. формулы (1.142)).

Рассмотрим механическое равновесие в системе, состоящей из двух объемных фаз I и II, разделенных переходным слоем (рис. 6.1). Полная свободная энергия такой системы равняется

$$F = F^I + F^{II} + F_s A. \quad (6.15)$$

Запишем дифференциал выражения (6.15), используя формулы (6.8) и (6.9) для изотермических условий ($T = \text{const}$):

$$dF = (-P^I dV^I - P^{II} dV^{II} + \sigma dA) + \sum_i [\mu_i^I dn_i^I + \mu_i^{II} dn_i^{II} + \mu_i d(\Gamma_i A)]. \quad (6.16)$$

С учетом того, что суммарное число частиц каждого сорта в системе неизменно ($n_i^I + n_i^{II} + \Gamma_i A = \text{const}$) и $\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu$, из формулы (6.16) при фазовом равновесии, когда $dF = 0$, получаем $P^I dV^I + P^{II} dV^{II} = \sigma dA$. Так как $dV^I = -dV^{II}$, то

$$P^I - P^{II} = \sigma \frac{dA}{dV^I}. \quad (6.17)$$

Из выражения (6.17) следует вывод о том, что равновесные давления в двух смежных фазах отличаются друг от друга за счет сил поверхностного натяжения. В пренебрежении ими (при $\sigma = 0$) выполняется известное условие механического равновесия двух фаз: $P^I = P^{II}$.

Ниже будем рассматривать двухфазную однокомпонентную систему, в которой поверхность раздела фаз является сферой радиуса r . Внутренность сферы (фаза I) имеет объем $V^I = 4\pi r^3/3$ и площадь поверхности $A = 4\pi r^2$. Тогда из (6.17) получаем

$$P^I - P^{II} = \sigma \frac{dA/dr}{dV^I/dr} = \frac{2\sigma}{r}. \quad (6.18)$$

Отсюда видно, что для плоской границы раздела (при $r \rightarrow \infty$) давления в смежных фазах всегда равны друг другу ($P^I = P^{II} \equiv P_\infty$) даже при ненулевом поверхностном натяжении ($\sigma \neq 0$).

Разность давлений $P^I - P^{II}$, вызванную поверхностным натяжением на искривленной поверхности конденсата, принято называть *поверхностным давлением* $P_{\text{пов}}$, где номером II обозначена фаза, окружающая сферу. Согласно (6.18), поверхностное давление $P_{\text{пов}} = 2\sigma/r$ всегда положительно, поскольку $\sigma > 0$. Следовательно, внутри сферы давление P^I всегда выше, чем давление P^{II} снаружи ее, независимо от агрегатного состояния вещества, заполняющего внутренность сферы.

Для системы газ–конденсат (жидкий или твердый) из равенства (6.18) получаем

$$P^K = P^G \pm P_{\text{пов}} = P^G \pm \frac{2\sigma}{r}, \quad (6.19)$$

где верхний знак соответствует сферическому зародышу конденсата в газовой среде, а нижний знак — газовому пузырьку в среде конденсата.

Оба давления (внутри конденсата P^K и в газе P^G) при искривленной поверхности отличаются от давления насыщенного пара P_∞ над плоской границей (при $r \rightarrow \infty$). Для их нахождения в дополнение к формуле (6.19) необходимо использовать равенства химических потенциалов:

$$\mu^K(P^K, T) = \mu^G(P^G, T) \quad \text{и} \quad \mu^K(P_\infty, T) = \mu^G(P_\infty, T), \quad (6.20)$$

записанные соответственно для искривленной границы и для плоской границы.

Для газовой фазы в рамках модели идеального газа имеем

$$\begin{aligned} \mu^G(P^G, T) &= \mu^0(T) + RT \ln P^G, \\ \mu^G(P_\infty, T) &= \mu^0(T) + RT \ln P_\infty. \end{aligned} \quad (6.21)$$

Для конденсированной фазы вводим избыточное давление $\Delta P^K \equiv P^K - P_\infty$ и записываем химический потенциал конденсата $\mu^K(P^K, T)$ в виде ряда Тейлора в окрестности значения P_∞ , ограничиваясь линейным по ΔP^K вкладом ввиду малой сжимаемости конденсата:

$$\begin{aligned} \mu^K(P^K, T) &= \mu^K(P_\infty + \Delta P^K, T) \approx \mu^K(P_\infty, T) + \left(\frac{\partial \mu^K}{\partial P^K} \right)_{P_\infty} \Delta P^K = \\ &= \mu^K(P_\infty, T) + v^K \Delta P^K. \end{aligned} \quad (6.22)$$

Здесь введен мольный объем конденсата $v^K \equiv (\partial \mu^K / \partial P^K)_{P_\infty}$, вычисляемый как отношение его молярной массы M^K к массовой плотности ρ^K , т. е. $v^K = M^K / \rho^K$.

Из выражений (6.20)–(6.22) легко получить соотношение

$$\Delta P^{\kappa} \equiv P^{\kappa} - P_{\infty} = \frac{RT}{v^{\kappa}} \ln \frac{P^{\Gamma}}{P_{\infty}}. \quad (6.23)$$

Равенства (6.19) и (6.23) позволяют независимо выразить P^{κ} и P^{Γ} через P_{∞} и $P_{\text{пов}}$. Подставляя (6.19) в левую часть выражения (6.23) и учитывая уравнение газового состояния $P_{\infty} v^{\Gamma} = RT$, приходим к уравнению для нахождения давления насыщенного пара P^{Γ} над сферической поверхностью конденсата:

$$\ln \frac{P^{\Gamma}}{P_{\infty}} + \frac{v^{\kappa}}{v^{\Gamma}} \left(1 - \frac{P^{\Gamma}}{P_{\infty}} \right) = \pm \frac{P_{\text{пов}} v^{\kappa}}{RT} \equiv \pm \frac{2\sigma}{RT} \frac{M^{\kappa}}{\rho^{\kappa} r}. \quad (6.24)$$

Поскольку всегда $v^{\kappa} \ll v^{\Gamma}$, то вторым слагаемым в левой части уравнения (6.24) обычно пренебрегают и записывают его в виде

$$P^{\Gamma} = P_{\infty} \exp \left(\pm \frac{P_{\text{пов}} v^{\kappa}}{RT} \right) \equiv P_{\infty} \exp \left(\pm \frac{2\sigma}{RT} \frac{M^{\kappa}}{\rho^{\kappa} r} \right). \quad (6.25)$$

Двойные знаки в формулах (6.24) и (6.25) соответствуют аналогичным знакам в равенстве (6.19).

Следует подчеркнуть, что полученные соотношения становятся неверными при $r \rightarrow 0$. Действительно, в этом случае из (6.23) и (6.24) получаем $|\Delta P^{\kappa}| \rightarrow \infty$, что нарушает справедливость линейного приближения, использованного в разложении (6.22).

Формула (6.25) характеризует зависимость давления насыщенного пара P^{Γ} над сферической поверхностью конденсата от радиуса сферы r , что графически показано на рис. 6.2 сплошными линиями. Пунктирные линии изображают аналогичные зависимости для давления P^{κ} внутри конденсированной фазы, равновесной с газом над искривленной поверхностью. Согласно равенству (6.19), пунктирные кривые смещены относительно сплошных на величину поверхностного давления $P_{\text{пов}} = 2\sigma/r$. С увеличением размеров тела кривые смыкаются и приближаются к давлению насыщенного пара P_{∞} над плоской границей.

Кривые выше и ниже горизонтальной линии $P_{\infty} = \text{const}$ соответствуют верхнему и нижнему знакам в формулах (6.19) и (6.25), т. е. характеризуют зародыш конденсата в газе и газовый пузырек в конденсате. Отсюда видно, что давление насыщенного пара над искривленной поверхностью зависит от того, внутри или вне сферы находится газовая фаза. Повышенное давление пара над мелкими каплями и маленькими кристалликами приводит к тому, что они являются нестабильными образованиями, поскольку при $T = \text{const}$ все еще продолжают испаряться, в то

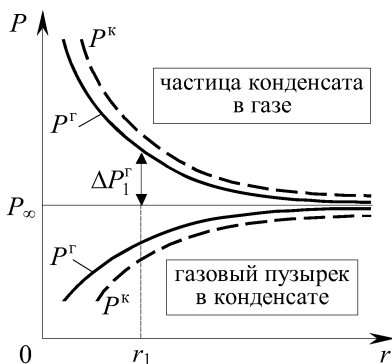


Рис. 6.2. Зависимость давления внутри конденсата P^K и давления насыщенного пара P^{Γ} над поверхностью сферической частицы от ее радиуса r

время как для объектов больших размеров пар уже является насыщенным.

Вышеизложенный подход может быть также применен к анализу равновесия между жидким раствором и твердым веществом в форме сферических частиц, растворимость которого задается величиной c_{∞} , характерной для частиц достаточно больших размеров. Получаемый результат аналогичен формуле (6.25) с верхним знаком при замене давления P^{Γ} растворимостью c , которая в данном случае зависит от радиуса частицы r , согласно соотношению

$$c = c_{\infty} \exp\left(\frac{2\sigma}{RT} \frac{M^K}{\rho^K r}\right), \quad (6.26)$$

где σ — поверхностное натяжение на границе между твердой фазой и жидким раствором, $v^K = M^K/\rho^K$ — мольный объем кристалла.

Соотношение (6.26) показывает, что маленькие кристаллики из-за большей растворимости нестабильны в жидкой фазе, как и в газе, поскольку раствор, являющийся насыщенным для больших кристаллов, для них остается ненасыщенным и они продолжают растворяться в этом растворе.

Полученные соотношения (6.25) и (6.26) называются *формулами Гиббса–Томсона*.

Нестабильность малых частиц проявляется не только в отношении испарения и растворимости, но и приводит к понижению их точки плавления. Этот вывод является прямым следствием формулы Гиббса–Томсона (6.25).

Сначала рассмотрим качественную сторону этого явления, основываясь на P – T диаграмме фазового состояния чистого ве-

плавления всегда ниже точки плавления $T_{\text{пл}}$ для безграничной твердой фазы.

Для получения количественных соотношений используем формулу Гиббса–Томсона (6.25), в которой полагаем $\Delta P^{\text{г}} \equiv P^{\text{г}} - P_{\infty} \ll P_{\infty}$ и раскладываем экспоненту в ряд Тейлора, тогда в линейном приближении получаем

$$\frac{\Delta P^{\text{г}}}{P_{\infty}} \simeq \frac{P_{\text{пов}} v^{\text{к}}}{RT} \equiv \frac{2\sigma}{RT} \frac{M^{\text{к}}}{\rho^{\text{к}} r}. \quad (6.27)$$

Конечной целью анализа является вывод формулы, дающей понижение ΔT температуры плавления для частиц конечных размеров относительно точки плавления вещества $T_{\text{пл}}$. Для расчета приращения температуры ΔT при изменении давления на величину ΔP будем использовать соотношение

$$\Delta T = \frac{dT}{dP} \Delta P = \left(\frac{d \ln P(T)}{dT} \right)^{-1} \frac{\Delta P}{P}. \quad (6.28)$$

Входящая сюда температурная зависимость давления насыщенного пара $P(T)$ для кривых сублимации и испарения дается уравнением (2.7), переписанным в форме

$$\left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_{\text{субл}} = \frac{\Delta H_{\text{субл}}}{RT^2} \quad \text{и} \quad \left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}. \quad (6.29)$$

Здесь $\Delta H_{\text{субл}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$ — теплоты сублимации и испарения в тройной точке O , т.е. при температуре $T_{\text{пл}}$, которой соответствует давление насыщенного пара P_{∞} (см. рис. 6.3).

Геометрические построения для участка фазовой диаграммы внутри круга на рис. 6.3, выполненные в правой его части, показывают, что для частиц с характерным размером r_1 величина ΔT_1 содержит два вклада, обязанных наклону кривой сублимации $(dP/dT)_{\text{субл}}$:

$$\Delta T_1 = \Delta T'_1 + \Delta T''_1. \quad (6.30)$$

Первый вклад порожден приращением давления пара на величину $\Delta P'_1$, которая показана на рис. 6.2 и 6.3 для частиц размером r_1 . Применение формулы (6.28) позволяет записать

$$\Delta T'_1 = \left(\frac{d \ln P(T)}{dT} \right)^{-1}_{\text{субл}} \frac{\Delta P'_1}{P_{\infty}}. \quad (6.31)$$

Второй вклад связан с изменением давления пара на величину $\Delta P^{\text{ж}}_1$, вызванным понижением давления над жидкостью при

переходе вдоль кривой испарения из точки O в точку O_1 . Тогда по аналогии с (6.31) записываем

$$\Delta T_1'' = \left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_{\text{субл}}^{-1} \frac{\Delta P_1^*}{P_\infty}. \quad (6.32)$$

Величина ΔP_1^* определяется наклоном кривой испарения $(dP/dT)_{\text{исп}}$ и в соответствии с рис. 6.3 для нее справедливо следующее равенство:

$$\Delta P_1^* = \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{исп}} \Delta T_1 \quad \text{или} \quad \frac{\Delta P_1^*}{P_\infty} = \left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_{\text{исп}} (\Delta T_1' + \Delta T_1''). \quad (6.33)$$

Подстановка (6.33) в выражение (6.32) позволяет выразить $\Delta T_1''$ и ΔT_1 через $\Delta T_1'$:

$$\Delta T_1'' = \frac{a}{1-a} \Delta T_1' \quad \text{и} \quad \Delta T_1 \equiv \Delta T_1' + \Delta T_1'' = \frac{1}{1-a} \Delta T_1', \quad (6.34)$$

где введено обозначение

$$a \equiv \frac{(d \ln P/dT)_{\text{исп}}}{(d \ln P/dT)_{\text{субл}}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{\Delta H_{\text{субл}}}, \quad (6.35)$$

при этом последнее равенство получено с использованием уравнений (6.29).

Подстановка (6.27) и (6.29) в равенство (6.31) дает

$$\frac{\Delta T_1'}{T_{\text{пл}}} = \frac{P_{\text{пов}} v^{\text{K}}}{\Delta H_{\text{субл}}} \equiv \frac{2\sigma}{\Delta H_{\text{субл}}} \frac{M^{\text{K}}}{\rho^{\text{K}} r_1}. \quad (6.36)$$

Тогда из формул (6.34) и (6.36) с учетом (6.35) получаем искомое выражение (опуская везде нижний индекс 1, характеризующий размер r_1):

$$\frac{\Delta T}{T_{\text{пл}}} = \frac{P_{\text{пов}} v^{\text{K}}}{\Delta H_{\text{субл}} - \Delta H_{\text{исп}}} \equiv \frac{2\sigma}{\Delta H_{\text{субл}} - \Delta H_{\text{исп}}} \frac{M^{\text{K}}}{\rho^{\text{K}} r}. \quad (6.37)$$

Так как по закону Гесса теплоты сублимации, испарения и плавления связаны между собой соотношением $\Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл}}$, то выражение (6.37) принимает привычную форму

$$\frac{\Delta T}{T_{\text{пл}}} = \frac{P_{\text{пов}} v^{\text{K}}}{\Delta H_{\text{пл}}} \equiv \frac{2\sigma}{\Delta H_{\text{пл}}} \frac{M^{\text{K}}}{\rho^{\text{K}} r}. \quad (6.38)$$

Следовательно, понижение температуры плавления частиц сферической формы обратно пропорционально их радиусу. Для достаточно малых частиц с размерами в доли микрона такое

понижение может достигать сотен градусов, что подтверждается экспериментом. Например, для серебра с точкой плавления 960°C кристаллики диаметром 0,1 мкм плавятся при 830°C .

6.3. Физическая и химическая адсорбция на поверхности твердых тел

Адсорбцией называется процесс концентрирования вещества на границе раздела двух фаз. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называют *адсорбентом*, а поглощаемое из объемной фазы — *адсорбатом*. В зависимости от характера силовых взаимодействий между молекулами адсорбата и поверхностью адсорбента различают физическую адсорбцию (*физадсорбцию*) и химическую адсорбцию (*хемосорбцию*), составляющие два последовательных этапа единого сорбционного процесса.

Физическая адсорбция обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия (*силами Ван-дер-Ваальса*) и водородной связью. Межмолекулярные взаимодействия по своей природе относятся к типу диполь-дипольных взаимодействий и включают:

а) *дисперсионные силы*, порожденные синхронными осцилляциями взаимодействующих диполей и характерные для адсорбции неполярных молекул (N_2 , O_2 , H_2 и инертных газов) на неполярных адсорбентах (типа графита);

б) *индукционные силы*, порожденные взаимодействием диполя с другим наведенным им диполем и характерные для адсорбции неполярных молекул (N_2 , O_2 , H_2 и инертных газов) на полярных адсорбентах с ионной связью (типа NaCl , BaO и др.) и для адсорбции полярных молекул (H_2O , CO_2 , NH_3 и др.) на неполярных адсорбентах и металлах;

в) *ориентационные силы*, порожденные взаимной ориентацией взаимодействующих диполей и характерные для адсорбции полярных молекул (H_2O , CO_2 , NH_3 и др.) на полярных адсорбентах с ионной связью (типа NaCl , BaO и др.).

Водородная связь обеспечивает адсорбцию полярных молекул (H_2O , CO_2 , NH_3 и др.) на поверхности адсорбентов с гидроксильными группами OH (типа стекол, силикагелей и цеолитов). Распределение электронной плотности в гидроксильных группах, прочно связанных с атомами кремний-кислородного остова, таково, что отрицательный заряд в них смещен к атому кислорода. Следовательно, гидроксильная группа OH представляет собой электрический диполь с положительным зарядом у атома водорода, выдвинутого наружу. Этот положительный заряд обес-

печивает связь с отрицательными зарядами других молекул, например, с молекулами воды. Именно этим обусловлены высокие сорбционные свойства по отношению к H_2O , характерные для стекол, силикагелей (гелей кремниевой кислоты H_2SiO_3) и цеолитов (кристаллических алюмосиликатов щелочных и щелочно-земельных металлов).

При физической адсорбции адсорбированная молекула сохраняет свою структуру, не теряя индивидуальности, т. е. молекула и адсорбент представляют собой независимые подсистемы, связанные слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Так как прочность межмолекулярных связей невелика, то физически адсорбированная молекула может быть относительно легко удалена с поверхности.

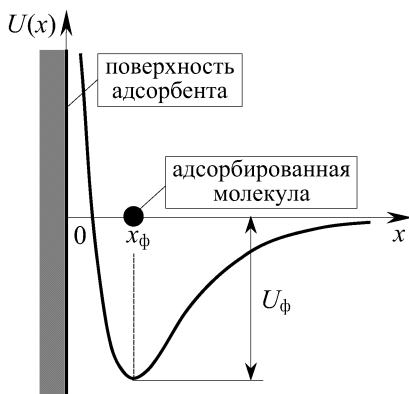


Рис. 6.4. Энергетическая диаграмма для процесса физической адсорбции на поверхности твердого тела

Энергетическое состояние адсорбированной частицы принято изображать в виде диаграммы $U(x)$, показывающей зависимость энергии взаимодействия частицы с поверхностью твердого тела от расстояния до этой поверхности. На энергетической диаграмме, приведенной на рис. 6.4, устойчивому состоянию физадсорбции соответствует положение молекулы в потенциальной яме глубиной U_ϕ , расположенной на расстоянии x_ϕ от поверхности. Величина U_ϕ определяется силой взаимодействия молекулы с поверхностью и называется энергией физической адсорбции. Процесс физического сорбирования всегда идет с выделением энергии в виде *теплоты физической адсорбции* $Q_\phi = U_\phi N_A$, где N_A — число Авогадро.

Адсорбированная молекула, удерживаемая силами Ван-дер-Ваальса в потенциальной яме, совершает тепловые колебания

по нормали к поверхности. Для нахождения частоты этих колебаний разложим потенциальную энергию $U(x)$ в ряд Тейлора по малому смещению $u = x - x_\Phi$ частицы из потенциального минимума, ограничиваясь квадратичным слагаемым:

$$U(x) = U(x_\Phi) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2} \Big|_{x=x_\Phi} (x - x_\Phi)^2 + \dots \equiv U_\Phi + \frac{1}{2} f u^2 + \dots$$

Здесь вторая производная, обозначенная как $f = \partial^2 U / \partial x^2|_{x=x_\Phi}$, характеризует кривизну потенциального минимума и называется коэффициентом упругости. В соответствии со вторым законом механики $m d^2 x / dt^2 = F$, сила $F \equiv -\partial U / \partial x = -f u$, действующая на частицу, приводит к уравнению ее движения

$$m \frac{d^2 u}{dt^2} = -f u.$$

Это уравнение описывает гармонические колебания типа $u(t) = A \sin \omega_0 t$, частота которых ($\omega_0 = \sqrt{f/m}$) определяется упругостью связи молекулы с поверхностью.

Тепловые колебания в направлении нормали к поверхности, совершаемые молекулами в потенциальной яме, приводят к тому, что наиболее энергичные из них покидают поверхность. Среднее время τ_a жизни молекулы в адсорбированном состоянии зависит от энергии физической адсорбции U_Φ . Оно определяется соотношением, аналогичным формуле (5.23), которая была получена для диффузионных скачков частицы в периодическом поле кристаллической решетки:

$$\tau_a = \tau_0 \exp\left(\frac{U_\Phi}{k_B T}\right) \equiv \tau_0 \exp\left(\frac{Q_\Phi}{RT}\right). \quad (6.39)$$

Здесь τ_0 по порядку величины близка к периоду колебаний молекулы в потенциальной яме, определяемых упругостью ее связи с поверхностью, и может быть принята равной $1/\omega_0$, где ω_0 — введенная выше частота колебаний. Поскольку для разных адсорбционных пар упругость связи примерно одинакова, то полагают $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с. Теплота физической адсорбции Q_Φ обычно не превышает 10 ккал/моль. Тогда величина τ_a , вычисленная по формуле (6.39), при комнатной температуре измеряется микросекундами, уменьшаясь с ростом температуры.

Время жизни адсорбированной молекулы, даваемое формулой (6.39), является одним из основных параметров, определяющих постоянную времени процесса физической адсорбции. Кинетической характеристикой процесса служит степень заполнения

адсорбционных центров, определяемая как $\theta(t) = N_a(t)/N_{\text{ц}}$, где $N_a(t)$ — концентрация занятых адсорбционных центров (т.е. адсорбированных молекул) в момент времени t , а $N_{\text{ц}}$ — общее число адсорбционных центров на единице площади. Кинетика процесса физической адсорбции будет рассмотрена в следующем параграфе.

Физической адсорбцией начинается и заканчивается сорбционный процесс только для инертных газов, молекулы которых, имея полностью застроенную электронную конфигурацию, способны удерживаться у поверхности лишь межмолекулярными силами Ван-дер-Ваальса. Молекулы других газов и паров металлов, пройдя этап физадсорбции, способны к дальнейшему более сильному взаимодействию с поверхностью за счет сил химической природы типа гомеопольной и гетеропольной связи. Поскольку такая связь возможна лишь на атомарном уровне, то физически адсорбированная молекула предварительно диссоциирует на атомы, которые и обеспечивают межатомное взаимодействие, лежащее в основе процесса хемосорбции. Хемосорбцию нельзя считать химической реакцией, так как при этом не образуется каких-либо новых веществ. Она является лишь преддверием гетерогенной химической реакции, также как физическая адсорбция предшествует процессу хемосорбции.

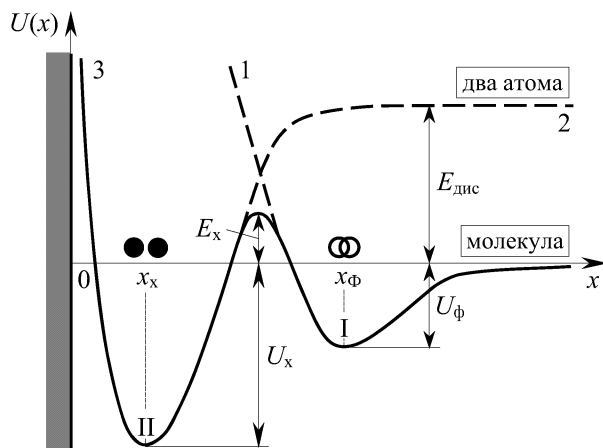


Рис. 6.5. Энергетическая диаграмма для последовательных этапов физической и химической адсорбции двухатомной молекулы на поверхности твердого тела

Энергетическая диаграмма для сорбционного процесса, включающего физадсорбцию и хемосорбцию как последовательные

этапы, изображена на рис. 6.5. Пунктирная кривая 1 описывает процесс физической адсорбции и аналогична кривой на рис. 6.4, а кривая 2 — процесс химической адсорбции двух атомов, возникающих в результате диссоциации исходной молекулы, где $E_{\text{дис}}$ — энергия диссоциации. Сплошная кривая 3 описывает результирующий процесс адсорбции молекулы, протекающий следующим образом.

Приближающаяся к поверхности молекула самопроизвольно физически адсорбируется, т.е. скатывается в потенциальную яму I глубиной $U_{\text{ф}}$ и располагается на расстоянии $x_{\text{ф}}$ от поверхности. Дальнейший переход молекулы в хемосорбционную потенциальную яму II глубиной $U_{\text{х}}$ в виде двух атомов, расположенных на расстоянии $x_{\text{х}}$, требует преодоления потенциального барьера высотой $E_{\text{х}}$, который разделяет ямы I и II. На это способны лишь энергичные молекулы, обладающие достаточным запасом энергии, превышающим энергию диссоциации $E_{\text{дис}}$. Высота $E_{\text{х}}$ хемосорбционного потенциального барьера называется *энергией активации процесса хемосорбции*. В этом смысле хемосорбция, подобно диффузии, является термоактивационным процессом. Поэтому ее часто называют активированной адсорбцией.

Поскольку межатомные силы в 5–10 раз превышают силы Ван-дер-Ваальса, то *теплота хемосорбции* $Q_{\text{х}} = U_{\text{х}}N_{\text{А}}$ достигает 50–100 ккал/моль. Согласно формуле, аналогичной (6.39) при замене $Q_{\text{ф}}$ на $Q_{\text{х}}$, это обеспечивает времена жизни частицы в адсорбированном состоянии, измеряемые часами, сутками и даже годами в зависимости от температуры.

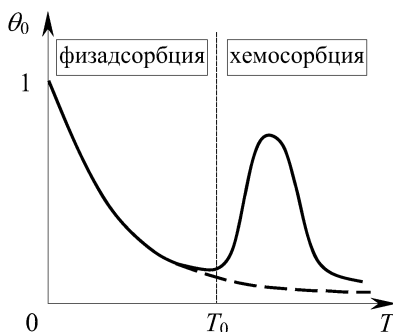


Рис. 6.6. Температурная зависимость стационарной степени заполнения адсорбционных центров на поверхности твердого тела

Энергетическая диаграмма, изображенная на рис. 6.5, позволяет дать следующее объяснение температурного хода для

стационарной степени заполнения адсорбционных центров θ_0 , качественно показанного на рис. 6.6, что подтверждается экспериментом.

В области низких температур энергия тепловых колебаний физически адсорбированных молекул недостаточна для их отрыва от поверхности. В результате возникает адсорбционный монослой со степенью заполнения θ_0 , близкой к единице. С повышением температуры величина θ_0 падает из-за увеличения вероятности выброса молекул наружу из потенциальной ямы I. По мере роста температуры вступает в действие конкурирующий процесс переброса молекулы (в форме двух атомов) через активационный барьер E_x в яму II. Следовательно, при достаточно большой температуре процесс превращения физически адсорбированных молекул в хемосорбированные атомы начинает преобладать над процессом теплового выброса первых наружу из потенциальной ямы I. Это объясняет рост θ_0 , начинающийся с некоторой температуры T_0 на рис. 6.6. Однако при еще более высокой температуре хемосорбированные атомы имеют настолько высокую энергию тепловых колебаний, что выбрасываются наружу из потенциальной ямы II глубиной $(U_x + E_x)$ и, соединившись в молекулы, испаряются с поверхности. В результате этого появляется хемосорбционный максимум на кривой рис. 6.6. Количественные соотношения, подтверждающие температурную зависимость $\theta_0(T)$ для процесса физической адсорбции, будут получены в следующем параграфе.

Термоактивационная природа делает процесс хемосорбции, в отличие от физической адсорбции, необратимым: изменение температуры от T_1 до T_2 с последующим возвратом к исходной температуре T_1 не оставляет неизменным количество адсорбированного газа.

Из-за существенного различия в энергии адсорбции хемосорбированные газы высвобождаются значительно труднее, чем физически адсорбированные инертные газы, и обычно выделяются в измененном виде. Например, кислород с вольфрама удаляется в виде WO_3 , а с графита — в виде CO и CO_2 , так как прочность связей в этих молекулах превышает силы когезии между атомами W или C. На многих металлах такие газы, как N_2 , O_2 , CO_2 , сорбируются сильнее, чем H_2 , поскольку имеют большую теплоту адсорбции. Это приводит к тому, что они сорбционно вытесняют водород с поверхности этих металлов. Все это усложняет процессы сорбции, так что теоретически полученные закономерности в большинстве своем носят качественный характер.

6.4. Кинетика процесса физической адсорбции. Уравнение изотермы Ленгмюра

Как уже отмечалось, кинетической характеристикой процесса адсорбции является степень заполнения адсорбционных центров $\theta(t) = N_a(t)/N_{\text{ц}}$, где $N_{\text{ц}}$ и $N_a(t)$ — концентрация адсорбционных центров и адсорбированных молекул в момент времени t .

Будем изучать кинетику монослойной адсорбции, при которой $N_a(t) \leq N_{\text{ц}}$, так что $\theta(t) \leq 1$. Скорость изменения концентрации адсорбированных молекул равняется разности между плотностями потока адсорбируемых частиц dN^+/dt и потока десорбируемых частиц dN^-/dt :

$$\frac{dN_a}{dt} = \frac{dN^+}{dt} - \frac{dN^-}{dt}. \quad (6.40)$$

Как известно из молекулярно-кинетической теории газов, при температуре T из парогазовой фазы, имеющей для рассматриваемого компонента парциальное давление p , на любую поверхность падает поток молекул с массой m , имеющий плотность

$$\nu = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (6.41)$$

Часть этих молекул отражается от поверхности, а другая часть адсорбируется ею, что феноменологически учитывается коэффициентом прилипания α , характеризующим вероятность закрепления падающей молекулы на поверхности. Естественно предположить, что зависимость коэффициента прилипания от степени заполнения адсорбционных центров описывается функцией $\alpha(\theta) = \alpha_0(1 - \theta)$, такой что $\alpha = \alpha_0 < 1$ для свободной поверхности (при $\theta = 0$) и $\alpha = 0$ для полностью заполненного монослоя (при $\theta = 1$). Тогда плотность потока адсорбируемых молекул равняется

$$\frac{dN^+}{dt} = \alpha(\theta) \nu. \quad (6.42)$$

Число молекул, десорбируемых с единицы площади в единицу времени (т.е. плотность потока dN^-/dt), прямо пропорционально концентрации молекул $N_a(t) = N_{\text{ц}}\theta(t)$, адсорбированных в данный момент на поверхности, и обратно пропорционально среднему времени τ_a их жизни в адсорбированном состоянии, даваемому формулой (6.39):

$$\frac{dN^-}{dt} = \frac{N_{\text{ц}}\theta}{\tau_a}. \quad (6.43)$$

Подстановка (6.42) и (6.43) в равенство (6.40) дает уравнение для $\theta(t)$:

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_a} + \frac{\alpha_0\nu}{N_{\text{ц}}}\right)\theta(t) + \frac{\alpha_0\nu}{N_{\text{ц}}}. \quad (6.44)$$

Использование выражения (6.41) для ν позволяет привести уравнение (6.44) к окончательной форме:

$$\frac{d}{dt}\left(\theta(t) - \frac{\tau_{\text{эф}}}{\tau_p}\right) = -\frac{1}{\tau_{\text{эф}}}\left(\theta(t) - \frac{\tau_{\text{эф}}}{\tau_p}\right), \quad (6.45)$$

которая имеет вид уравнения релаксации, описывающего кинетику процесса физической адсорбции.

Уравнение (6.45) содержит два характерных времени:

а) постоянную времени τ_p , зависящую от давления p в форме

$$\tau_p \equiv \frac{N_{\text{ц}}}{\alpha_0\nu} = \frac{N_{\text{ц}}}{\alpha_0} \frac{\sqrt{2\pi mk_B T}}{p} \equiv \frac{\tau_a}{bp}, \quad (6.46)$$

где с учетом (6.39) введена температурно-зависимая константа

$$b(T) = \frac{\alpha_0}{N_{\text{ц}}} \frac{\tau_a(T)}{\sqrt{2\pi mk_B T}} = \frac{\alpha_0\tau_0}{N_{\text{ц}}\sqrt{2\pi mk_B T}} \exp\left(\frac{Q_{\text{ф}}}{RT}\right); \quad (6.47)$$

б) эффективное время релаксации для процесса физической адсорбции

$$\tau_{\text{эф}} = \left(\frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_p}\right)^{-1} = \frac{\tau_a}{1 + bp}. \quad (6.48)$$

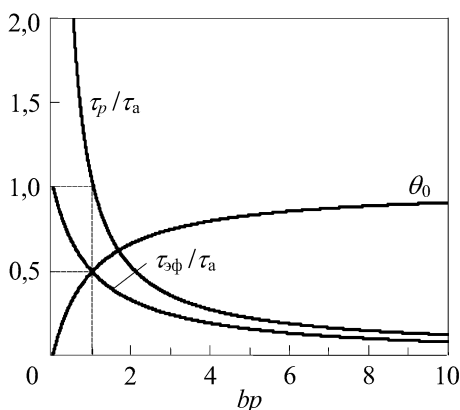


Рис. 6.7. Зависимости стационарной степени заполнения адсорбционных центров θ_0 и нормированных значений постоянной времени τ_p/τ_a и эффективного времени релаксации $\tau_{\text{эф}}/\tau_a$ от параметра bp

Зависимость этих постоянных времени, рассчитанных по формулам (6.46) и (6.48) в нормированном виде τ_p/τ_a и $\tau_{\text{эф}}/\tau_a$, от параметра bp показана на рис. 6.7. Отсюда видно, что с увеличением давления p обе постоянные уменьшаются. Влияние температуры проявляется более сложным образом, так как нормировочная величина τ_a в форме (6.39) сама зависит от T . Согласно (6.46), возрастающая зависимость $\tau_p(T) \propto (k_B T)^{1/2}$ незначительна во всем температурном диапазоне. Как видно из (6.48), для эффективного времени релаксации ситуация иная: а) $\tau_{\text{эф}}(T) \approx \tau_p(T) \propto (k_B T)^{1/2}$ слабо возрастает в области низких температур, где $\tau_p \ll \tau_a$, б) $\tau_{\text{эф}}(T) \approx \tau_a(T) \propto \exp(Q_{\text{ф}}/RT)$ экспоненциально убывает в области высоких температур, где $\tau_a \ll \tau_p$.

Решение уравнения (6.45) при начальном условии $\theta(0) = 0$ имеет вид

$$\theta(t) = \theta_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{эф}}}\right) \right], \quad (6.49)$$

Стационарная степень заполнения θ_0 , достигаемая при $t \rightarrow \infty$, дается выражением

$$\theta_0(T, p) \equiv \frac{\tau_{\text{эф}}}{\tau_p} = \frac{b(T)p}{1 + b(T)p}, \quad (6.50)$$

которое является функцией температуры T и давления p . Выражение (6.50) называют *уравнением изотермы Ленгмюра*.

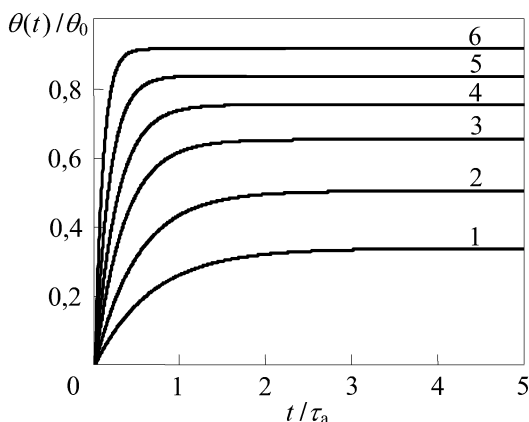


Рис. 6.8. Временная зависимость нестационарной степени заполнения адсорбционных центров $\theta(t)$ для различных значений параметра bp , равных: 0,5 (кривая 1), 1 (кривая 2), 2 (кривая 3), 3 (кривая 4), 5 (кривая 5), 10 (кривая 6)

Зависимость θ_0 от параметра bp , рассчитанная по формуле (6.50), приведена на рис. 6.7. Таким образом, с ростом давления в газовой фазе стационарная степень заполнения θ_0 возрастает, стремясь к единице, в то время как эффективное время релаксации $\tau_{\text{эфф}}$ уменьшается от значения τ_a , приближаясь к нулю. Следовательно, при более высоких давлениях адсорбционные центры заполняются до больших значений θ_0 за более короткое время. Именно это и отображает рис. 6.8, где показано изменение во времени нестационарной степени заполнения адсорбционных центров, $\theta(t)$, при разных значениях параметра bp , рассчитанное по формулам (6.48) и (6.49).

В соответствии с изотермой Ленгмюра (6.50), зависимость θ_0 от температуры определяется температурной зависимостью параметра $b(T)$, введенного формулой (6.47). Величина $b(T) \propto \tau_a(T)$ с ростом температуры уменьшается от бесконечно больших значений до нуля. Тогда соотношение (6.50) при $p = \text{const}$ обеспечивает экспоненциальное снижение θ_0 от единицы при $T = 0$ К до нуля, наблюдаемое в эксперименте и показанное на рис. 6.6. Физическая трактовка этого была дана в предыдущем параграфе, включая качественное объяснение хемосорбционного максимума на кривой рис. 6.6.

6.5. Роль адсорбции, растворения и диффузии в газопоглощении материалов

Процесс газопоглощения заключается в проникновении газовых молекул внутрь твердого тела с образованием твердых растворов или химических соединений в объеме этого тела. Молекулы газа, пройдя предварительные этапы физической и химической адсорбции на поверхности твердого тела, растворяются в его поверхностных слоях путем вхождения в кристаллическую решетку с последующим диффузионным распределением по всему объему. Таким образом, физадсорбция, хемосорбция, растворение и диффузия представляют собой последовательные стадии единого процесса поглощения газов твердым телом. Исключение одной из стадий в этой последовательности делает невозможным газопоглощение в целом. Следовательно, отдельные газы, не хемосорбируемые поверхностью металлов, не могут растворяться в них. Как пример, все благородные газы и азот не хемосорбируются такими металлами, как Cu, Ni, Al, Ag, Au, а золото не хемосорбирует водород и кислород, что и делает его благородным металлом.

Так как растворение и диффузия завершают предшествующие им этапы адсорбции, то возможно построение общей энергетической диаграммы для процесса газопоглощения в целом, которая дана на рис. 6.9. Правая часть диаграммы при $x > 0$ повторяет энергетическую диаграмму для физической и химической адсорбции, показанную на рис. 6.5. Левая часть диаграммы при $x < 0$ соответствует кристаллической решетке твердого тела.

Растворение, будучи продолжением процесса хемосорбции, требует более сильного сближения хемосорбированных атомов с поверхностью твердого тела с целью их последующего проникновения в кристаллическую решетку. Однако этому препятствуют силы отталкивания со стороны атомов (ионов) решетки. Для преодоления этих сил необходима дополнительная энергия E_p , называемая *энергией активации процесса растворения*. На энергетической диаграмме это отображено в форме потенциального барьера высотой E_p , разделяющего газовую фазу (при $x > 0$) и твердое тело (при $x < 0$). Хемосорбированные атомы, обладающие достаточной энергией, преодолевают барьер E_p и попадают в кристаллическую решетку. Далее они распределяются в минимумах потенциального рельефа решетки, перемещаясь путем диффузионных скачков с преодолением активационных барьеров высотой E_d , равной *энергии активации процесса диффузии*. Механизмы диффузии атомов в твердом теле были рассмотрены в п. 5.3.

Последовательность прохождения молекулой этапов физадсорбции, хемосорбции, растворения и диффузии показана на рис. 6.9 соответствующими цифрами ①, ②, ③ и ④.

Растворение газов в конденсированных средах подчиняется закономерностям, изученным в п. 2.4. Диаграмма, показанная на рис. 6.9, позволяет понять энергетическую природу эндотермического и экзотермического растворения газов в металлах. Как известно, при поглощении двухатомных газов (типа H_2 , N_2 и др.) металлами концентрация s атомов газа, растворенных в поверхностных слоях металла, связана законом Сивертса (2.40) с парциальным давлением p этого газа (индекс i опущен):

$$c(T, p) = s(T) \sqrt{p}. \quad (6.51)$$

Коэффициент растворимости $s(T)$ зависит от температуры, согласно формуле (2.44),

$$s(T) = s_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{раст}}}{2RT}\right). \quad (6.52)$$

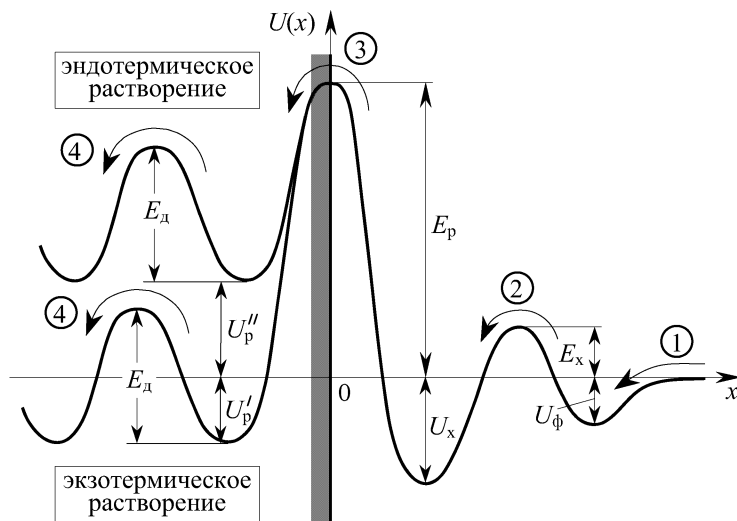


Рис. 6.9. Энергетическая диаграмма поглощения газов твердым телом, включающая последовательные этапы физической адсорбции (стрелка ①), хемосорбции (стрелка ②), растворения (стрелка ③) и диффузии (стрелки ④)

Здесь $\Delta H_{\text{раст}} = \pm Q_p$ (> 0 или < 0) — тепловой эффект процесса растворения, происходящего с поглощением (при $\Delta H_{\text{раст}} > 0$) или выделением (при $\Delta H_{\text{раст}} < 0$) теплоты $Q_p = U_p N_A$. Пропорциональность концентрации растворенного газа $c \propto p^{1/2}$ в формуле (6.51) и множитель $1/2$ в показателе экспоненты (6.52) вызваны атомарным механизмом растворения двухатомных газов с диссоциацией молекулы на два атома.

Как уже отмечалось в п. 1.13, в зависимости от характера связи растворенных атомов газа с кристаллической решеткой принципиально возможны два случая температурного хода растворимости (см. рис. 6.9).

1. Если энергия связи атомов с решеткой велика, то процесс растворения *экзотермический*, т. е. сопровождается выделением теплоты ($\Delta H_{\text{раст}} = -Q_p \equiv -U'_p N_A < 0$). Энергетическая диаграмма отображает этот факт тем, что минимумы потенциального рельефа решетки располагаются, как и в случае процесса адсорбции, ниже нулевого уровня ($U = 0$) на величину U'_p . Такая ситуация реализуется, например, при поглощении газов активными газопоглощающими материалами типа Ti, Zr, Ta, Th, Nb и др., в которых растворение газов идет с образованием химических соединений в твердой фазе (гидридов, нитридов, оксидов и т. д.).

В этом случае формула (6.52) показывает, что коэффициент растворимости $s(T)$ уменьшается с ростом температуры.

2. Если энергия связи атомов с решеткой относительно невелика, то процесс растворения *эндотермический*, т. е. сопровождается поглощением теплоты ($\Delta H_{\text{раст}} = Q_p \equiv U_p'' N_A > 0$). В этом случае минимумы потенциального рельефа решетки располагаются выше нулевого уровня ($U=0$) на величину U_p'' . Такая ситуация реализуется при поглощении газов обычными конструкционными металлами типа Fe, Ni, Cu, W, Mo и их сплавами, в которых растворение газов идет в основном с образованием твердых растворов. В противоположность предыдущему случаю, коэффициент растворимости (6.52) увеличивается с ростом температуры.

Газопоглощающая способность активных газопоглотителей намного превосходит аналогичную способность для простых металлов. Например, растворимость водорода в титане при 0°C примерно в 5000 раз больше, чем в никеле при 800°C .

Как известно, наряду с атомарным растворением газа, возможен механизм «молекулярного сита», реализуемый, например, в цеолитах и силикатных материалах типа стекол и керамики путем удержания газовых молекул (без диссоциации на атомы) в порах своей структуры. В этом случае справедлив закон Генри (2.31) в форме

$$c(T, p) = s(T)p. \quad (6.53)$$

Температурная зависимость коэффициента растворимости, входящего в (6.53), дается формулой (2.36), из которой следует, что $s(T)$ уменьшается с ростом температуры, так как молекулярное растворение является экзотермическим процессом ($\Delta H_{\text{раст}} = -Q_p \equiv -U_p' N_A < 0$).

6.6. Движущая сила процесса кристаллизации

Рост тонких пленок на подложках при кристаллизации из жидкой или парогазовой фазы обычно начинается со стадии зародышеобразования. Поскольку ростовые явления происходят на границе раздела двух фаз, то процесс зародышеобразования является гетерогенным. Естественно, что при этом существенная роль отводится свойствам поверхности подложки и межфазной границе в целом.

Прежде чем начинать изучение процесса гетерогенного зародышеобразования, вспомним термодинамические условия, при

которых принципиально возможна *гомогенная кристаллизация* в объеме первичной (жидкой или парогазовой) фазы.

Будем считать, что суммарное давление $P = \text{const}$, тогда для описания процесса следует использовать изобарный потенциал G_v . Здесь ранее отсутствующий индекс v (от англ. *volume*) отражает объемные свойства системы, которые позже будут дополнены поверхностным вкладом G_s , отмечаемым индексом s (от англ. *surface*). Известно (см. п. 1.7), что неравновесные изобарно-изотермические процессы самопроизвольно протекают в направлении уменьшения изобарного потенциала ($\Delta G_v < 0$). Они идут до тех пор, пока не наступает термодинамическое равновесие (фазовое или химическое), когда G_v достигает минимального при данных условиях значения, обеспечивая $\Delta G_v = 0$.

Таким образом, движущей силой фазовых и химических превращений в изобарно-изотермических условиях является изменение объемного изобарного потенциала ΔG_v , навязанное системе внешними условиями. Реальными параметрами, с помощью которых можно управлять процессами в технологических системах, служат температура T , объемная концентрация c_i частиц i -го компонента в жидкой фазе и парциальное давление $p_i = c_i k_B T$ в парогазовой фазе.

Все методы осаждения твердых веществ на подложках можно разделить на две группы (см. п. 5.14):

1) *физические методы осаждения*, основанные на принципе нарушения условий фазового равновесия при кристаллизации из:

- расплава осаждаемого вещества,
- раствора-расплава, содержащего осаждаемое вещество,
- парогазовой фазы, содержащей осаждаемое вещество;

2) *химические методы осаждения*, основанные на принципе нарушения условий химического равновесия при кристаллизации из химически реактивной газовой фазы.

Покажем, каким образом в этих случаях величину ΔG_v можно связать с управляемыми параметрами процесса кристаллизации — переохлаждением ΔT , концентрационным пересыщением Δc_i и избыточным парциальным давлением Δp_i , а также с составом химически реактивной газовой фазы.

Кристаллизация из расплава вещества с температурой кристаллизации $T_{\text{кр}}$ возможна при переохлаждении исходной жидкой фазы на величину $\Delta T = T_{\text{кр}} - T > 0$. Температурный ход объемного изобарного потенциала для кристалла $G_{\text{кр}}$ и для расплава $G_{\text{расп}}$ качественно показан на рис. 6.10, построенном в полном соответствии с рис. 2.2, поскольку для чистого вещества

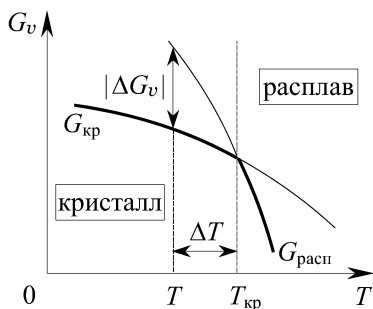


Рис. 6.10. Температурная зависимость объемного изобарного потенциала для кристалла $G_{кр}$ и для расплава $G_{расп}$, переохлажденного на величину $|\Delta G_v|$ при температуре T

имеем $G_v = \mu N$. При температуре $T_{кр}$ обе фазы находятся в равновесии, тогда $\Delta G_v \equiv G_{кр} - G_{расп} = \Delta H_{кр} - T_{кр} \Delta S_{кр} = 0$. Так как кристаллизация всегда сопровождается выделением тепла, то $\Delta H_{кр} = T_{кр} \Delta S_{кр} < 0$. Охлаждение расплава до температуры $T < T_{кр}$ обеспечивает $\Delta G_v = \Delta H - T \Delta S < 0$, т. е. делает возможным процесс кристаллизации. При достаточно малом температурном интервале ΔT можно считать, что $\Delta H \simeq \Delta H_{кр}$ и $\Delta S \simeq \Delta S_{кр} = \Delta H_{кр} / T_{кр}$.

Это позволяет связать величину объемного пересыщения ΔG_v с теплотой кристаллизации $Q_{кр} \equiv |\Delta H_{кр}| = -\Delta H_{кр}$ следующим соотношением:

$$\Delta G_v = \Delta H - T \Delta S \simeq \Delta H_{кр} - T \Delta S_{кр} = -\frac{Q_{кр}}{T_{кр}} \Delta T < 0. \quad (6.54)$$

Как видно из (6.54), табличные величины $T_{кр}$ и $Q_{кр}$, известные для осаждаемого вещества, обеспечивают линейную пропорциональность между расчетным пересыщением ΔG_v и измеряемым переохлаждением ΔT .

Кристаллизация из раствора-расплава вещества i -го сорта в изотермических условиях возможна в том случае, если обеспечено положительное концентрационное пересыщение $\Delta c_i = c_i - \bar{c}_i > 0$ по отношению к равновесной концентрации \bar{c}_i этого вещества в растворе.

В равновесных условиях химический потенциал i -го компонента одинаков в растворе и в кристалле, т. е. $\mu_i^{кр} = \mu_i^{раст}$. Тогда, записывая химический потенциал $\mu_i^{раст}$ для модели идеального раствора, получаем

$$\mu_i^{кр} = \mu_i^0(T) + k_B T \ln \bar{c}_i. \quad (6.55)$$

В *неравновесных условиях*, когда в растворе концентрация i -го компонента $c_i > \bar{c}_i$, его химический потенциал определяется этой концентрацией и равняется

$$\mu_i^{\text{раст}} = \mu_i^0(T) + k_B T \ln c_i. \quad (6.56)$$

Считаем, что концентрационное отклонение от равновесия в жидкой фазе не оказывает влияния на термодинамические свойства кристалла, т.е. в неравновесных условиях остается справедливым выражение (6.55) для $\mu_i^{\text{кр}}$.

Если из раствора в кристаллическую фазу переходит N_i частиц, то изобарный потенциал системы изменяется на величину

$$\begin{aligned} \Delta G_v &\equiv G_{\text{кр}} - G_{\text{раст}} = N_i \Delta \mu_1 = N_i (\mu_i^{\text{кр}} - \mu_i^{\text{раст}}) = \\ &= -N_i k_B T \ln \frac{c_i}{\bar{c}_i} = -N_i k_B T \ln \left(1 + \frac{\Delta c_i}{\bar{c}_i} \right) \approx -\frac{N_i k_B T}{\bar{c}_i} \Delta c_i < 0. \end{aligned} \quad (6.57)$$

При выводе выражения (6.57) использованы формулы (6.55) и (6.56), при этом последнее приближенное равенство справедливо для малых пересыщений по i -му компоненту, когда $\Delta c_i \ll \bar{c}_i$.

Как видно из выражения (6.57), концентрационное пересыщение раствора $\Delta c_i = c_i - \bar{c}_i > 0$ однозначно определяет величину объемного пересыщения в системе нужного для кристаллизации знака ($\Delta G_v < 0$).

Кристаллизация из парогазовой фазы вещества i -го сорта в изотермических условиях возможна, если парциальное давление p_i обеспечивает в газовой фазе положительный избыток давления $\Delta p_i = p_i - \bar{p}_i > 0$ по отношению к равновесному парциальному давлению \bar{p}_i . Последующий ход рассуждений в точности повторяет предыдущий случай с заменой концентраций c_i и \bar{c}_i на парциальные давления p_i и \bar{p}_i . По аналогии с (6.57), если из паровой фазы в кристаллическую переходит N_i частиц, то изобарный потенциал системы изменяется на величину

$$\begin{aligned} \Delta G_v &\equiv G_{\text{кр}} - G_{\text{пар}} = N_i \Delta \mu_1 = N_i (\mu_i^{\text{кр}} - \mu_i^{\text{пар}}) = \\ &= -N_i k_B T \ln \frac{p_i}{\bar{p}_i} = -N_i k_B T \ln \left(1 + \frac{\Delta p_i}{\bar{p}_i} \right) \approx -\frac{N_i k_B T}{\bar{p}_i} \Delta p_i < 0, \end{aligned} \quad (6.58)$$

где последнее приближенное равенство справедливо при малых пересыщениях по i -му компоненту, когда $\Delta p_i \ll \bar{p}_i$.

Как видно из выражения (6.58), избыточное парциальное давление в газовой фазе $\Delta p_i = p_i - \bar{p}_i > 0$ однозначно определяет величину объемного пересыщения в системе нужного для кристаллизации знака ($\Delta G_v < 0$).

Химическое осаждение из газовой фазы осуществляется с помощью обратимой гетерогенной химической реакции, записанной в обобщенной форме



Здесь по-прежнему $\text{A}_{\text{н}}$ и $\text{A}_{\text{к}}$ обозначают химические символы начальных (н) и конечных (к) реагентов, а $\nu_{\text{н}}$ и $\nu_{\text{к}}$ — соответствующие им стехиометрические коэффициенты.

Химическое пересыщение в неравновесной системе, создаваемое реакцией (6.59), записывается в форме (3.23), выражающей уравнение изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_v = RT \left[\left(\sum_{\text{к}} \nu_{\text{к}} \ln p_{\text{к}} - \sum_{\text{н}} \nu_{\text{н}} \ln p_{\text{н}} \right) - \ln K_p(T) \right]. \quad (6.60)$$

Здесь $K_p(T)$ — константа равновесия реакции, $p_{\text{н}}$ и $p_{\text{к}}$ — реальные парциальные давления начальных и конечных газообразных участников реакции, отличные от соответствующих равновесных величин $\bar{p}_{\text{н}}$ и $\bar{p}_{\text{к}}$. С помощью давлений $p_{\text{н}}$ и $p_{\text{к}}$ можно обеспечить нужный знак ΔG_v в равенстве (6.60), соответствующий смещению химического равновесия в сторону осаждения необходимого твердофазного продукта, входящего в реакцию (6.59).

Как видно из полученных выше выражений (6.54), (6.57), (6.58) и (6.60) для объемного пересыщения ΔG_v , надлежащим выбором внешних условий всегда термодинамически возможно обеспечить процесс кристаллизации.

Исходя из чисто объемных свойств фаз, кристаллизация должна возникать даже при бесконечно малом пересыщении. Однако на практике для начала кристаллизации необходимо создавать конечные пересыщения в системе. Иными словами, имеется определенное *критическое пересыщение*, ниже которого существует метастабильная пересыщенная (или переохлажденная) первичная фаза, а выше — начинают образовываться зародыши новой (вторичной) фазы. Появление критического пересыщения и связанной с ним работы образования зародышей вызвано тем, что кристаллизация не является чисто объемным процессом. Она определяется в значительной степени свойствами границ раздела кристаллического зародыша с подложкой и с окружающей первичной фазой.

Как уже отмечалось в п. 6.1, состояние частиц в поверхностных слоях отличается от их состояния внутри объема конденсированной фазы. Химические связи любой внутренней частицы

насыщены валентными связями ее соседей. Для поверхностных частиц пространственная симметрия силовых взаимодействий нарушается из-за различия свойств смежных фаз и насыщение связей уже не является всесторонним. Это отражается в появлении избыточной поверхностной энергии ΔG_s , вводимой аналогично записанному в выражении (6.3). Следовательно, величина ΔG_s пропорциональна площади ΔA поверхности раздела фаз:

$$\Delta G_s = \sigma \Delta A, \quad (6.61)$$

где коэффициент пропорциональности равняется поверхностному натяжению σ .

Поверхностное натяжение, являясь удельной поверхностной энергией, имеет размерность $\text{Дж/м}^2 \equiv \text{Н/м}$ и выражает работу, которую необходимо совершить для увеличения границы раздела фаз на единицу площади. Выраженное в силовых единицах (ньютон на метр) поверхностное натяжение представляет собой силу, которую нужно приложить к единице длины линии, ограничивающей поверхность раздела фаз, для увеличения площади этой поверхности на единицу. Эта сила направлена по касательной к соответствующей границе раздела (см. ниже рис. 6.12).

Таким образом, образование кристаллического зародыша новой фазы на поверхности подложки, с одной стороны, способствует понижению энергии системы в силу уменьшения объемной свободной энергии ($\Delta G_v < 0$), а с другой стороны, требует затраты дополнительной энергии на создание границ раздела, поскольку поверхностная свободная энергия (6.61) всегда положительна ($\Delta G_s > 0$).

Следовательно, знак суммарного изобарного потенциала зародышеобразования,

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s, \quad (6.62)$$

определяется соотношением вкладов объемного ($\Delta G_v < 0$) и поверхностного ($\Delta G_s > 0$) слагаемых. Этот знак должен зависеть от размера зародыша, так как величины $|\Delta G_v|$ и ΔG_s пропорциональны соответственно объему зародыша $V_{\text{зар}} \propto r^3$ и его поверхности $A_{\text{зар}} \propto r^2$, где r — характерный линейный размер зародыша, уточняемый ниже в рамках двух моделей зародышеобразования. Разная степенная зависимость этих величин обеспечивает различную скорость их изменения с ростом r , а именно: при малых r быстрее нарастает квадратичная зависимость ΔG_s , а при больших r — кубическая зависимость $|\Delta G_v|$.

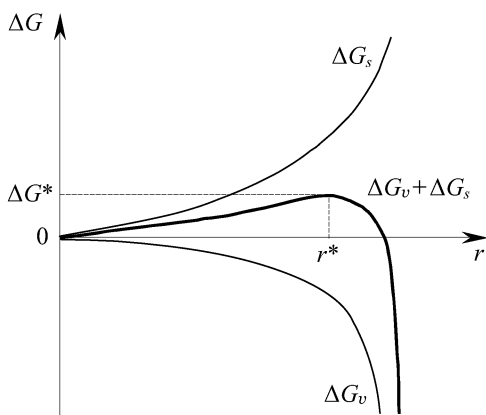


Рис. 6.11. Качественный вид зависимостей объемного (ΔG_v) и поверхностного (ΔG_s) вкладов в суммарный изобарный потенциал образования зародыша $\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s$ от его характерного размера r

На рис. 6.11 качественно показаны зависимости ΔG_v , ΔG_s и ΔG от размера зародыша r . При малых r преобладает влияние поверхностного вклада $\Delta G_s \propto r^2$, а при больших r — объемного вклада $|\Delta G_v| \propto r^3$. Из-за разных знаков ΔG_v и ΔG_s суммарная кривая $\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s$ проходит через максимум высотой ΔG^* при размере зародыша $r = r^*$. Зародыши таких размеров называются *критическими*. Докритические зародыши с размерами $r < r^*$ неустойчивы и самопроизвольно растворяются в первичной фазе, поскольку их рост вызывает повышение изобарного потенциала в направлении к максимуму ΔG^* . Напротив, закритические зародыши с размерами $r > r^*$ способны к дальнейшему росту, так как при удалении вправо от максимума величина ΔG уменьшается.

Конкретные выражения для ΔG^* и r^* будут получены ниже в рамках двух моделей — трехмерного (куполообразного) зародыша и двухмерного (дискообразного) зародыша.

Возникновение критических зародышей связано с преодолением барьера зародышеобразования ΔG^* , т. е. относится к классу термоактивационных процессов. Высота активационного барьера ΔG^* трактуется как *работа образования критического зародыша*. Появление критических зародышей, являющихся центрами кристаллизации, носит флуктуационный характер. Поэтому вероятность их образования определяется, как и в выраже-

нии (5.11), обычной Больцмановской экспонентой:

$$w = w_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right), \quad (6.63)$$

где величина ΔG^* отнесена к одной частице. Из формулы (6.63) следует, что в конкурентной борьбе между механизмами зародышеобразования побеждает тот механизм, для которого меньше величина $\Delta G^* > 0$.

К настоящему времени теория гетерогенного зародышеобразования разрабатывалась многими учеными в рамках различных подходов и модельных представлений, которые могут быть отнесены к одной из следующих теорий:

- термодинамическая теория,
- атомно-статистическая теория,
- кинетическая теория.

Термодинамическая и атомно-статистическая теории базируются на понятии критического зародыша. Термодинамическая теория рассматривает зародыши как частицы сплошной среды только малых размеров и приписывает им термодинамические свойства массивного материала. Такая модель естественно применима лишь к макроскопическим зародышам, состоящим из большого числа частиц (молекул, атомов, ионов). Задачей термодинамической теории является нахождение размера критического зародыша r^* , работы его образования ΔG^* и скорости зародышеобразования.

Экспериментально установлено, что при достаточно больших пересыщениях зародыши могут состоять из нескольких атомов. Для описания процесса их образования возможен лишь статистический подход, когда вместо свободной энергии вводятся статистические суммы и потенциальная энергия взаимодействия отдельных частиц.

Атомистическая теория рассматривает зародыши как агрегаты, называемые *кластерами*, состоящие из дискретных частиц (молекул, атомов, ионов), взаимодействующих с подложкой и между собой. В этом случае зародыш характеризуется не термодинамическими свойствами осаждаемого материала, а потенциальной энергией в рамках той или иной модели взаимодействия частиц. Задачей атомно-статистической теории является не нахождение r^* и ΔG^* , а определение числа дискретных частиц в критическом зародыше и соответствующей им скорости образования такого зародыша.

Кинетические теории изучают развитие во времени процесса образования на подложке кластеров с различным числом частиц,

учитывая при этом конкуренцию между элементарными актами адсорбции, десорбции, поверхностной диффузии, закрепления адсорбированных атомов на дефектах подложки и т. п. Детализация кинетико-статистического описания сильно усложняет анализ процесса зародышеобразования и выходит за рамки нашего рассмотрения.

Все три группы теорий содержат феноменологически введенные параметры, при этом наименьшее их число имеет термодинамическая теория, а наибольшее — кинетическая теория. Анализ кинетических уравнений в обязательном порядке требует применения ЭВМ, особенно при моделировании процессов зародышеобразования с применением метода Монте-Карло.

6.7. Термодинамические условия гетерогенного зародышеобразования

Рассмотрим элементы термодинамической теории гетерогенного зародышеобразования в рамках модели трехмерного (куполообразного) зародыша и модели двухмерного (дискообразного) зародыша.

Модель трехмерного зародыша применима к кристаллам с изотропной или слабо анизотропной поверхностной энергией, зародыш которых имеет куполообразную форму с радиусом кривизны r и контактным (краевым) углом θ (см. рис. 6.12). Последний определяется соотношением поверхностных натяжений на границах раздела трех фаз: первичная фаза–подложка ($\sigma_{1п}$), вторичная фаза–подложка ($\sigma_{2п}$) и первичная фаза–вторичная фаза (σ_{12}). Силовая трактовка поверхностных натяжений, данная в п. 6.6, позволяет изобразить их в виде векторов силы, как это сделано на рис. 6.12.

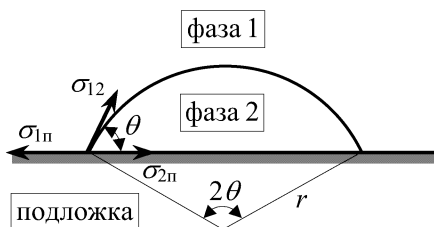


Рис. 6.12. Модель куполообразного зародыша с радиусом r и контактным углом θ

Из условия равновесия сил следует уравнение Юнга для контактного угла:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{1п} - \sigma_{2п}}{\sigma_{12}}. \quad (6.64)$$

Объем куполообразного зародыша равен

$$V_{\text{зар}} = \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \equiv \frac{4\pi r^3}{3} \Phi(\theta), \quad (6.65)$$

где функция $\Phi(\theta)$ контактного угла θ имеет аналитическую форму $\Phi(\theta) = (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)/4$ и графически изображена на рис. 6.13.

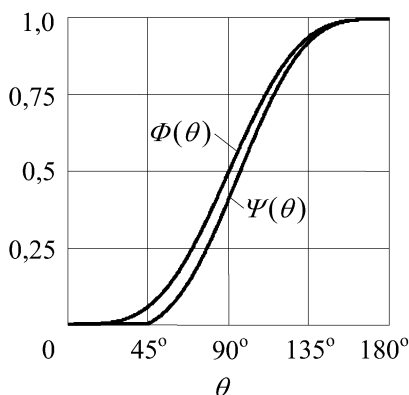


Рис. 6.13. Функции $\Phi(\theta)$ и $\Psi(\theta)$, учитывающие зависимость работы образования трехмерного зародыша ΔG_3^* от контактного угла θ

Объемная составляющая изобарного потенциала образования трехмерного зародыша записывается как

$$\Delta G_v = -V_{\text{зар}} \Delta g_v = -\frac{4\pi r^3}{3} \Phi(\theta) \Delta g_v, \quad (6.66)$$

где Δg_v — удельное объемное пересыщение, равное изобарному потенциалу, отнесенному к единице объема вторичной фазы. Если зародыш объемом $V_{\text{зар}}$, даваемым формулой (6.65), содержит i частиц, то

$$\Delta g_v \equiv \frac{|\Delta G_v|}{V_{\text{зар}}} = \frac{|\Delta G_v|/i}{V_{\text{зар}}/i} = \frac{|\Delta \mu|}{\Omega},$$

где $\Omega \equiv V_{\text{зар}}/i = v^k/N_A = M^k/\rho^k N_A$ — объем конденсата, приходящийся на одну частицу. В частности, при осаждении из пара, согласно (6.58), имеем $\Delta g_v = (k_B T / \Omega) \ln(p_i / \bar{p}_i)$.

Поверхностная составляющая изобарного потенциала образования трехмерного зародыша записывается как

$$\Delta G_s = 2\pi r^2(1 - \cos \theta) \sigma_{12} + \pi r^2 \sin^2 \theta (\sigma_{2п} - \sigma_{1п}) \equiv 4\pi r^2 \sigma_{12} \Phi(\theta). \quad (6.67)$$

Здесь первое слагаемое связано с образованием новой границы раздела (характеризуемой σ_{12}) между первичной фазой и зародышем в форме купола с площадью поверхности $2\pi r^2(1 - \cos \theta)$. Второе слагаемое вызвано заменой старой границы раздела подложка–фаза 1 (характеризуемой $\sigma_{1п}$) на новую границу подложка–зародыш (характеризуемую $\sigma_{2п}$) в форме круга с радиусом, равным $r \sin \theta$.

Подстановка (6.66) и (6.67) в равенство (6.62) с учетом (6.64) дает окончательное выражение для изобарного потенциала образования *трехмерного* зародыша (помеченного здесь и далее нижним индексом 3):

$$\Delta G_3 = \left(-\frac{4\pi r^3}{3} \Delta g_v + 4\pi r^2 \sigma_{12} \right) \Phi(\theta). \quad (6.68)$$

Из условия $(\partial \Delta G_3 / \partial r)|_{r=r^*} = 0$ находим радиус кривизны трехмерного зародыша критических размеров:

$$r_3^* = \frac{2\sigma_{12}}{\Delta g_v}. \quad (6.69)$$

Тогда работа его образования ΔG_3^* вычисляется путем подстановки (6.69) в выражение (6.68):

$$\Delta G_3^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{12}^3}{\Delta g_v^2} \Phi(\theta) \equiv \frac{1}{2} \Delta g_v V_3^*, \quad (6.70)$$

где с учетом (6.65) введен объем куполообразного зародыша критических размеров

$$V_3^* = \frac{4\pi r_3^{*3}}{3} \Phi(\theta). \quad (6.71)$$

Из формул (6.69) и (6.70) видно, что с увеличением удельного пересыщения Δg_v уменьшается как размер критического зародыша r_3^* , так и работа его образования ΔG_3^* . Условия взаимодействия подложки и зародышевой фазы, характеризуемые краевым углом θ , не влияют на критический радиус r_3^* , но существенно воздействуют на величину ΔG_3^* через функцию $\Phi(\theta)$.

На рис. 6.14 показана зависимость контактного угла θ от разности поверхностных натяжений $(\sigma_{1п} - \sigma_{2п})$ на границе подложки с первичной и зародышевой фазами, построенная по фор-

муле Юнга (6.64). Здесь с использованием «жидкостной» терминологии, заимствованной из капиллярной теории, выделены области полного несмачивания (при $\theta = 180^\circ$) и полного смачивания (при $\theta = 0^\circ$). В верхней части рисунка изображены формы зародышевой фазы на поверхности подложки в этих областях, включая промежуточную область с краевыми углами, лежащими в диапазоне $0^\circ < \theta < 180^\circ$.

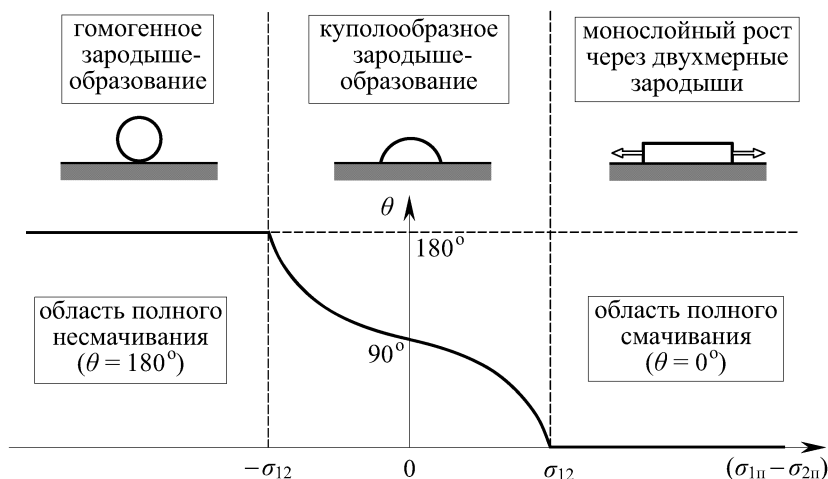


Рис. 6.14. Зависимость контактного угла θ от разности поверхностных натяжений $(\sigma_{1п} - \sigma_{2п})$ на границе подложки с первичной и вторичной фазами с указанием различных областей зародышеобразования

Как видно из рис. 6.13, при $\theta = 180^\circ$ (в области полного несмачивания, где $(\sigma_{2п} - \sigma_{1п}) \geq \sigma_{12}$) имеем $\Phi(\theta) = 1$. Это обеспечивает максимальную (при данном пересыщении) работу образования критического зародыша

$$\Delta G_{3,\max}^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{12}^3}{\Delta g_v^2} \Phi(\theta) \equiv \frac{1}{2} \Delta g_v V_{3,\max}^*. \quad (6.72)$$

В этом случае подложка не оказывает влияния на рост зародыша, т. е. ситуация аналогична гомогенному зародышеобразованию, происходящему в объеме первичной фазы. Как и там, критический зародыш на подложке имеет форму сферы, объем которой, согласно (6.71), максимален и равен $V_{3,\max}^* = 4\pi r_3^{*3}/3$.

В области промежуточных контактных углов $0^\circ < \theta < 180^\circ$ имеем $\Phi(\theta) < 1$. Это понижает работу образования критического зародыша по сравнению с гомогенным зародышеобразованием,

так как, согласно (6.70) и (6.72), $\Delta G_3^* = \Delta G_{3,\max}^* \Phi(\theta) < \Delta G_{3,\max}^*$. Следовательно, подложка оказывает каталитическое воздействие на рост трехмерных зародышей, обеспечивая преимущественно гетерогенное зародышеобразование.

Каталитическое влияние оказывают также поверхностные несовершенства подложки в форме ступеней (рис. 6.15). Как показывает анализ, работа образования критического зародыша в 90-градусной ступени дается, как и ранее, той же формулой (6.70), в которой функцию $\Phi(\theta)$ следует заменить новой функцией $\Psi(\theta)$, приведенной на рис. 6.13. Отсюда видно, что при всех краевых углах $\Psi(\theta) < \Phi(\theta)$, а при $\theta < 45^\circ$ имеем $\Psi(\theta) = 0$. Это означает, что величина $\Delta G_3^* = \Delta G_{3,\max}^* \Psi(\theta)$ для ступени всегда меньше, чем величина $\Delta G_3^* = \Delta G_{3,\max}^* \Phi(\theta)$ для плоской поверхности. Более того, при краевых углах менее 45° вообще отсутствует энергетический барьер для роста зародышей в углу ступени. Следовательно, ступень более благоприятна для роста зародышей, нежели плоская граница.

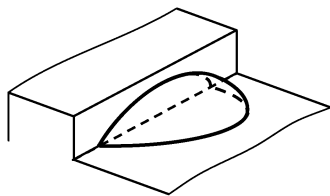


Рис. 6.15. Куполообразный зародыш в углу ступени на поверхности подложки

Этот эффект используется для так называемого химического декорирования с целью визуального наблюдения поверхностных несовершенств. Для этого применяют, например, водный раствор AgNO_3 , из которого на поверхности кристалла в районе дефектов типа ступеней, границ блоков и выходов дислокаций осаждается серебро в форме макроагрегатов, видимых в обычном микроскопе.

Как видно из рис. 6.13, при $\theta = 0^\circ$ (в области полного смачивания, где $(\sigma_{1п} - \sigma_{2п}) \geq \sigma_{12}$) функция $\Phi(\theta)$, а вместе с ней и $\Delta G_3^* = \Delta G_{3,\max}^* \Phi(\theta)$ обращаются в нуль. Это соответствует полной «растекаемости» зародышевой фазы по подложке в виде монослоя, образование которого может происходить только по механизму двумерного роста.

Модель двумерного зародыша реализуется в форме плоского диска радиуса r и моноатомной высоты a , который изображен на рис. 6.16. Такая модель характерна для случая учета кристаллографической анизотропии. Специфика анизотропии может проявляться также в том, что вместо диска зародыш принимает форму многогранника.

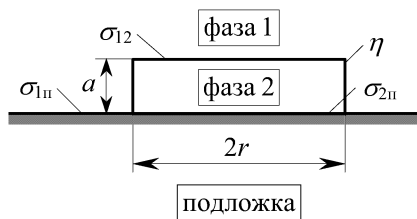


Рис. 6.16. Модель плоского дискообразного зародыша моноатомной высоты a и радиусом r

По аналогии с трехмерным зародышем записываем выражения для объемной и поверхностной энергии образования дискообразного зародыша:

$$\Delta G_v = -\pi r^2 a \Delta g_v, \quad (6.73)$$

$$\Delta G_s = \pi r^2 \sigma_{12} + \pi r^2 (\sigma_{2п} - \sigma_{1п}) + 2\pi r \eta, \quad (6.74)$$

где η — удельная свободная энергия моноатомной ступени (приближенно полагая $\eta/a \approx \sigma_{12}$).

Сложение равенств (6.73) и (6.74) дает суммарный изобарный потенциал образования двухмерного зародыша ΔG_2 . Из полученного выражения находятся критический радиус и работа образования *двухмерного* зародыша (помечаемые нижним индексом 2):

$$r_2^* = \frac{\eta}{\Delta g_v a - (\sigma_{12} + \sigma_{2п} - \sigma_{1п})}, \quad (6.75)$$

$$\Delta G_2^* = \frac{\pi \eta^2}{\Delta g_v a - (\sigma_{12} + \sigma_{2п} - \sigma_{1п})} \equiv \frac{1}{2} \frac{\eta}{a} A_2^*, \quad (6.76)$$

где введена площадь поверхности ступени для дискообразного зародыша критических размеров:

$$A_2^* = 2\pi r_2^* a. \quad (6.77)$$

Основными различиями между формулами (6.70) и (6.76), выражающими работу образования трехмерного и двухмерного зародышей являются: а) разная зависимость от пересыщения Δg_v ($\Delta G_3^* \propto 1/\Delta g_v^2$ и $\Delta G_2^* \propto 1/\Delta g_v$), б) наличие в знаменателе формулы (6.76) слагаемого $(\sigma_{12} + \sigma_{2п} - \sigma_{1п})$, которое в зависимости от результирующего знака может увеличивать или уменьшать работу образования двухмерного зародыша.

Монослойный рост через двухмерные зародыши реализуется при так называемом *автоэпитаксиальном наращивании* монокристаллической пленки на ориентированной монокристалличе-

ской подложке того же материала, например, кремния на кремнии, как изображено на рис. 6.17.

Рассмотрим частные случаи формулы (6.76) для когерентного и некогерентного срастания зародыша кремния с кристаллической решеткой подложки.

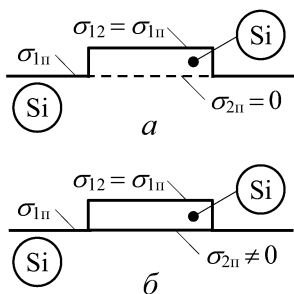


Рис. 6.17. Схема когерентного (а) и некогерентного (б) срастания Si-зародыша с кремниевой подложкой при автоэпитаксии

При *когерентном срастании* (см. рис. 6.17 а) атомы зародыша на границе раздела совершенно точно подходят к аналогичным атомам подложки и растет ориентированный зародыш, строго продолжающий кристаллографическую ориентацию подложки. В этом случае граница между зародышем и подложкой как таковая исчезает (что изображено пунктиром на рис. 6.17 а), так что $\sigma_{2п} = 0$ и $\sigma_{12} = \sigma_{1п}$. Тогда работа образования *ориентированных зародышей* равняется

$$\Delta G_{2, \text{ориен}}^* = \frac{\pi \eta^2}{\Delta g_v a}. \quad (6.78)$$

При *некогерентном срастании* (см. рис. 6.17 б) на границе раздела возникает небольшая кристаллографическая разориентация зародыша по отношению к подложке. Следовательно, в этом случае $\sigma_{2п} \neq 0$, но по-прежнему $\sigma_{12} = \sigma_{1п}$, так как внешняя фаза практически не чувствует малую разориентацию кристалла. Тогда работа образования *разориентированных зародышей* равняется

$$\Delta G_{2, \text{разор}}^* = \frac{\pi \eta^2}{\Delta g_v a - \sigma_{2п}}. \quad (6.79)$$

Из сравнения формул (6.70), (6.78) и (6.79) можно сделать следующие важные выводы, основываясь на выражении (6.63) для вероятности образования критического зародыша, которая возрастает с уменьшением критического пересыщения ΔG^* .

1. При относительно небольших пересыщениях Δg_v , но таких, что $\Delta g_{va} > \sigma_{2п}$, знаменатель выражения (6.79) меньше, чем выражения (6.78). Следовательно, рост разориентированных зародышей менее вероятен, так как $\Delta G_{2,разор}^* > \Delta G_{2,ориен}^*$. Более того, с уменьшением пересыщения возможно противоположное неравенство $\Delta g_{va} < \sigma_{2п}$, при котором величина $\Delta G_{2,разор}^*$ становится отрицательной. Это означает, что при малых пересыщениях разориентированные зародыши растворяются в первичной фазе, а на подложке кристаллизуются только ориентированные двумерные зародыши, разрастающиеся в *монокристаллическую* пленку.

2. Увеличение пересыщения может обеспечить неравенство $\Delta g_{va} \gg \sigma_{2п}$, при котором $\Delta G_{2,разор}^* \approx \Delta G_{2,ориен}^*$. Следовательно, образование как ориентированных, так и разориентированных зародышей становится равновероятным. Это нарушает процесс эпитаксиального роста и вместо монокристаллической пленки образуется *поликристаллический* слой.

3. При еще большем пересыщении возможна смена двумерного механизма зародышеобразования на трехмерный. Действительно, как уже отмечалось, для этих механизмов наблюдается разная степенная зависимость от пересыщения Δg_v ($\Delta G_3^* \propto \propto 1/\Delta g_v^2$ и $\Delta G_2^* \propto 1/\Delta g_v$), так что с ростом Δg_v возможно осуществление неравенства $\Delta G_3^* < \Delta G_2^*$. Обычно трехмерный рост реализуется при так называемом *гетероэпитаксиальном наращивании* монокристаллической пленки на ориентированной подложке из другого материала, например, кремния на сапфире.

Следует отметить, что на величину ΔG^* существенным образом влияет состояние поверхности подложки — наличие ступеней, изломов ступеней, выходов дислокаций, адсорбированных атомов примесей. Несовершенства поверхности (ступени и дислокации) обычно являются катализаторами зародышеобразования, а примеси могут как активировать, так и отравлять центры кристаллизации.

В заключение кратко рассмотрим кинетические соотношения, характеризующие процесс зародышеобразования.

Скорость зародышеобразования определяют как скорость разрастания критических зародышей в результате осуществления двух возможных механизмов:

а) за счет падения частиц из первичной питающей фазы непосредственно на поверхность зародыша,

б) за счет присоединения к периферии зародыша адсорбированных атомов (адатомов), перемещающихся по поверхности подложки путем диффузионных скачков.

На начальном этапе кристаллизации, когда критические зародыши покрывают малую часть поверхности, доминирующим является второй механизм, зависящий от коэффициента поверхностной диффузии адатомов. В этом случае скорость зародышеобразования определяется как

$$v_{\text{зар}} = Z_i N_i^* \omega^* (1/M^2 \cdot \text{с}). \quad (6.80)$$

Здесь N_i^* — концентрация флуктуационно возникших критических зародышей, содержащих i^* частиц, ω^* — частота присоединения адатомов к критическому зародышу, $Z_i = (\Delta G^*/3\pi k_B T i^{*2})^{1/2}$ — фактор неравновесности Зельдовича, обычно имеющий значение от 10^{-2} до 10^{-1} . Число частиц в критическом зародыше находится как $i^* = V^*/\Omega$, где V^* — объем зародыша, вычисляемый для трехмерного и двухмерного зародышей по формулам (6.71) и (6.77), а $\Omega = v^k/N_A = M^k/\rho^k N_A$ — объем конденсата, приходящийся на одну частицу.

Вероятность флуктуационного возникновения критических зародышей на адсорбционных центрах описывается больцмановской формулой (6.63), поэтому их концентрация равняется

$$N_i = N_{\text{ц}} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right), \quad (6.81)$$

где $N_{\text{ц}} = 1/a_0^2$ — плотность адсорбционных центров на поверхности подложки, расположенных на расстоянии a_0 друг от друга ($N_{\text{ц}} \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$).

В стационарном состоянии концентрация адсорбированных атомов не меняется во времени ($dN_a/dt = 0$). В соответствии с уравнением (6.40), стационарная концентрация адатомов определяется из равенства плотностей потока адсорбируемых (падающих) частиц $J_{\text{адс}} \equiv dN^+/dt$ и потока десорбируемых частиц $J_{\text{дес}} \equiv dN^-/dt = N_a/\tau_a$, где использовано выражение (6.43). Среднее время жизни атомов в адсорбированном состоянии дается формулой (6.39), которую записывают в более общей форме

$$\tau_a = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{дес}}}{k_B T}\right) \quad (6.82)$$

путем введения $\Delta G_{\text{дес}}$, свободной энергии активации процесса десорбции. Отсюда получаем выражение для стационарной кон-

центрации адсорбированных на подложке атомов:

$$N_a = J_{\text{адс}} \tau_a = J_{\text{адс}} \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{дес}}}{k_B T}\right). \quad (6.83)$$

Кроме тепловых колебаний в направлении нормали к поверхности, рассмотренных в п. 6.3, адатомы совершают также диффузионные скачки по поверхности от одного адсорбционного центра к другому. Частота таких скачков может быть по аналогии с (6.82) представлена в форме

$$\nu_{\text{диф}} \equiv \frac{1}{\tau_{\text{диф}}} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{диф}}}{k_B T}\right), \quad (6.84)$$

где $\Delta G_{\text{диф}}$ — свободная энергия активации процесса диффузии. Именно эти диффузионные скачки с частотой (6.84) обеспечивают присоединение адатомов к зародышам.

Частота ω^* присоединения адатомов к критическому зародышу равняется произведению числа адатомов $N_a l a_0$, примыкающих к зародышу по его периферийной линии длиной l , на частоту диффузионных скачков $\nu_{\text{диф}}$:

$$\omega^* = N_a l a_0 \nu_{\text{диф}} = J_{\text{адс}} l a_0 \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{дес}} - \Delta G_{\text{диф}}}{k_B T}\right), \quad (6.85)$$

где использованы формулы (6.83) и (6.84).

Подстановка (6.81) и (6.85) в формулу (6.80) дает искомое выражение для скорости зародышеобразования:

$$v_{\text{зар}} = Z_i J_{\text{адс}} \frac{l}{a_0} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{дес}} - \Delta G_{\text{диф}} - \Delta G^*}{k_B T}\right). \quad (6.86)$$

Здесь длина l периферийной линии критического зародыша равняется $2\pi r_2^*$ для двухмерного зародыша (рис. 6.16) и $2\pi r_3^* \sin \theta$ для трехмерного зародыша (рис. 6.12).

Как видно из (6.86), температурная зависимость скорости роста зародышей определяется конкуренцией процессов десорбции, поверхностной диффузии и зародышеобразования. При достаточно высоких температурах диффузионное перемещение адатомов в виде дискретных скачков может сменяться их движением в форме двумерного газа. В этом случае возрастает частота ω^* присоединения адатомов к зародышу, что увеличивает скорость образования центров кристаллизации. С понижением температуры может нарушаться равновесие между паром и адсорбционным слоем из-за увеличения времени τ_a жизни атомов в адсорбиро-

ванном состоянии, а также равновесие в самом адсорбционном слое из-за снижения поверхностной подвижности адатомов.

6.8. Механизмы роста пленок на реальных подложках

Формирование тонких пленок на поверхности подложек наиболее часто происходит в две стадии:

а) *стадия образования зародышей*, рассмотренная в предыдущем параграфе, на которой возникают критические зародыши, способные к дальнейшему росту;

б) *стадия роста пленки*, на которой критические зародыши разрастаются и сливаются друг с другом с образованием сплошной пленки.

Однако зародышевый механизм не является единственно возможным. Как уже отмечалось, на шероховатой или дефектной поверхности подложек могут работать специфические механизмы роста, не требующие начального образования зародышей.

Кратко рассмотрим специфические особенности трех механизмов роста пленок, известных как:

- зародышевый механизм роста по модели *Фольмера–Хирса–Паунда*,
- послойный механизм роста по модели *Косселя–Странского–Каишева*,
- спиральный механизм роста по модели *Бартона–Кабреры–Франка*.

Зародышевый механизм роста реализуется на атомно-гладких плотноупакованных гранях совершенного кристалла, каковыми являются грани с малыми индексами Миллера. Рост пленок в этом случае происходит через начальное образование двумерных или трехмерных зародышей, в дальнейшем разрастающихся в сплошную пленку на поверхности подложки. Реально вероятность образования зародышей, а вместе с ней и скорость роста пленки, ничтожно малы вплоть до пересыщений, достигающих единиц и даже десятков процентов.

В основе образования, разрастания и слияния (коалесценции) зародышей лежат следующие процессы:

а) *массоперенос* в первичной фазе (с помощью атомно-молекулярного пучка, диффузионного или конвективного потока), определяющий доставку вещества к поверхности подложки и растущего слоя;

б) *адсорбция* частиц первичной фазы на поверхности, определяющая процесс образования критических зародышей;

в) *поверхностная диффузия* адсорбированных атомов, определяющая доставку частиц к критическим зародышам с превращением их в центры кристаллизации.

Результирующая скорость роста пленки лимитируется наиболее медленным из этих трех процессов. Установление равновесия между физически адсорбированными атомами и первичной фазой обычно происходит достаточно быстро (в течение микросекунд, см. п. 6.3 и 6.4). Поэтому в реальных условиях рост пленок контролируется либо процессами массопереноса в первичной фазе (при кристаллизации из жидкой фазы и химическом осаждении из газовой фазы), либо поверхностной диффузией (при физическом осаждении из атомно-молекулярных пучков).

Для зародышевого механизма можно указать следующую последовательность этапов роста пленки.

1. Адаомы, размещенные на поверхности с концентрацией N_a , взаимодействуют между собой, сталкиваясь в процессе диффузии, и образуют *кластеры* (скопления атомов), состоящие из i частиц. Метастабильные кластеры, находящиеся в равновесии с адсорбционным слоем, образуют *критические зародыши* с энергией образования ΔG_i^* , концентрация которых, согласно (6.81), равняется $N_i^* = N_a \exp(-\Delta G_i^*/k_B T)$.

2. Критические зародыши разрастаются за счет соседних с ними адаомов, присоединяющихся в результате диффузии. По мере разрастания зародыши превращаются в *островки*, форма и размеры которых зависят от свойств подложки, зародышевой фазы и условий роста. Отдельные малые островки могут сами мигрировать по поверхности подложки. Как следует из (6.78) и (6.79), энергия образования ориентированных зародышей меньше, чем разориентированных, поэтому первые растут быстрее. В результате этого большие островки в среднем ориентированы по отношению к кристаллографическим направлениям подложки более правильно, чем островки и зародыши малых размеров.

3. При соприкосновении островков происходит их *коалесценция* (слияние), в результате чего малые островки, вливающиеся в большие, принимают преимущественно эпитаксиальную ориентацию. Коалесценция соседних сильно разориентированных островков может давать на их границах дислокации несоответствия (см. ниже рис. 6.20). На этапе коалесценции островков образуется сетка зародышевой фазы на поверхности подложки с пустотами, ограниченными кристаллографическими гранями.

4. Последняя стадия роста обеспечивает *заполнение пустот* островковой сетки, в результате чего возникает сплошная пленка осаждаемого материала.

При кристаллизации из парогазовой фазы структурный порядок в пленках обеспечивается в основном подвижностью адатомов по подложке. Их высокая подвижность способствует преимущественному росту ориентированных зародышей. В зависимости от ориентирующих свойств подложки получаются либо монокристаллические эпитаксиальные, либо поликристаллические пленки. Когда подвижность адатомов снижается настолько, что атомы конденсируются непосредственно в точке их падения, практически не диффундируя, возникает большое число зародышей, дающих поликристаллическую мелкозернистую или даже аморфную пленку. Такое происходит, во-первых, при низкой температуре и, во-вторых, при наличии примесных атомов на подложке, стабилизирующих зародыши и снижающих подвижность адатомов. Отжиг пленки при высокой температуре превращает ее структуру в крупнозернистую.

Наряду с описанным выше механизмом конденсации пар-кристалл (ПК-механизм), в ряде случаев экспериментально наблюдается механизм конденсации пар-жидкость-кристалл (ПЖК-механизм). Этот механизм обычно работает при достаточно высоких температурах подложки, таких что $T > (2/3) T_{пл}$, где $T_{пл}$ — температура плавления объемного конденсируемого материала. Это объясняется тем, что температура плавления малых зародышей ниже температуры плавления объемной фазы и приближается к ней по мере увеличения размеров зародыша (см. п. 6.2). Поэтому на начальной стадии конденсации фазой, равновесной с паром, является жидкость в форме островков, которые при разрастании затвердевают, образуя поликристаллическую или аморфную пленку. Выделяющаяся теплота конденсации повышает температуру процесса, что содействует осуществлению ПЖК-механизма.

При двумерном росте на идеальной плотноупакованной грани в ряде случаев, особенно для неполярных кристаллов, зародышевый механизм может вырождаться в послойный механизм, описанный ниже. В центре совершенной грани при определенном пересыщении возникает двухмерный зародыш, который разрастается в монослой путем диффузионного присоединения адатомов к моноатомной ступени. Перемещение краев зародыша в форме движения ступени, определяющее скорость зарастания монослоя, обычно происходит довольно быстро. Скорость роста пленки в целом лимитируется зарождением двухмерного зародыша на поверхности совершенной грани, дающего начало росту нового монослоя.

Послойный механизм роста реализуется при наличии на поверхности подложки ступеней, источником которых является, в частности, естественная шероховатость граней с большими индексами Миллера. Эти грани представляются в виде совокупности атомных ступеней, образованных участками плотно-упакованных плоскостей с малыми индексами, как показано на рис. 6.18 а.

При низкой температуре, близкой к $T = 0$ К, фронт ступеней является атомно-гладким. Тепловые флуктуации, появляющиеся при конечных температурах, приводят к возникновению изломов в ступенях (рис. 6.18 б).

При послойном механизме отсутствует необходимость в образовании зародышей, так что процесс роста пленки состоит из следующих последовательных стадий, схематически показанных на рис. 6.19 а:

- 1) адсорбция частиц первичной фазы на поверхности подложки в виде адатомов;
- 2) поверхностная диффузия адатомов к ступени с закреплением в ее углу;
- 3) движение атомов вдоль ступени с окончательным закреплением их в изломе.

Поскольку ступень образует двухгранный угол, а излом — трехгранный, то атом *в*, находящийся в изломе, сильнее связан с подложкой, чем атом *б*, расположенный в углу ступени, а последний сильнее, чем атом *а*, адсорбированный гладкой поверхностью. В процессе осаждения каждая ступень на шероховатой поверхности подложки последовательно застраивается частицами, непосредственно поступающими из первичной фазы, минуя стадию зародышеобразования. Результатом последовательного застраивания и перемещения ступеней является новый атомный слой. Перечисленные выше стадии показаны в виде стрелок ①, ②, ③ на рис. 6.19 а, где в соответствии с моделью Косселя–Странского–Каишева атом изображен в форме кубика.

Так как на гранях с большими индексами Миллера при любой температуре существуют ступени, показанные на рис. 6.18 а, то все они полностью не зарастают и процесс роста этих граней идет непрерывно при любых даже очень малых пере-сыщениях. Более того, колебания внешних условий (температуры или концентрации осаждаемых частиц в питающей фазе) разрушают идеальные атомно-гладкие грани, придавая им атомно-шероховатую ступенчатую структуру. Это проявляется, в частности, при кристаллизации из жидкой фазы, когда даже рост идеальных граней с малыми индексами Миллера

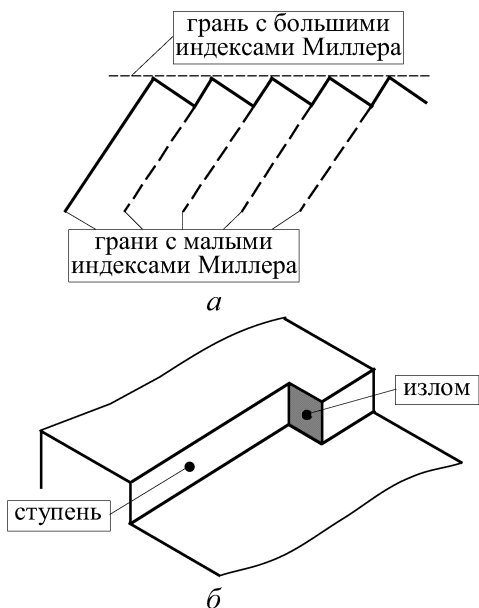


Рис. 6.18. Совокупность моноатомных ступеней на грани кристалла с большими индексами Миллера (а) и излом моноатомной ступени (б)

идет послойно, минуя стадию образования зародышей. Атомно-шероховатая грань с большим числом равномерно распределенных изломов на поверхности растет в перпендикулярном направлении, так как осаждающиеся атомы присоединяются к атомам подложки практически в любой точке своего падения, находя там энергетически выгодное место для закрепления. Такой механизм называется *нормальным ростом*, так как застраивание всей совокупности ступеней происходит по нормали к поверхности, в отличие от тангенциального движения ступени при послойном механизме роста.

Спиральный механизм роста реализуется на подложках, имеющих на своей поверхности выходы винтовых дислокаций. Как показали эксперименты, в ряде случаев рост пленок из парогазовой фазы даже на гранях с малыми индексами Миллера становится заметным уже при весьма малых пересыщениях (порядка одного процента), когда зародышевый механизм практически исключен. Исследования подтвердили решающую роль винтовых дислокаций в подобных экспериментальных ситуациях.

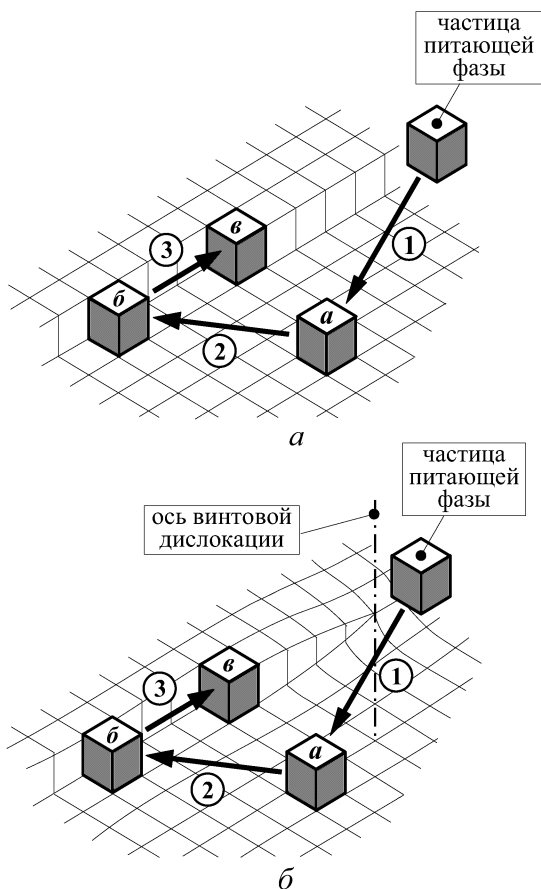


Рис. 6.19. Схема осаждения частицы первичной фазы на подложку с моноатомной ступенью (послойный рост) (а) и с винтовой дислокацией (спиральный рост) (б): ① — адсорбция, ② — поверхностная диффузия, ③ — движение вдоль ступени; а — атом на поверхности подложки, б — атом в углу ступени, в — атом в изломе ступени

Как показано на рис. 6.19 б, выход винтовой дислокации создает на поверхности подложки ступень с изломом, неисчезающую в процессе ее спирального застраивания. Наличие неисчезающей ступени делает ненужным образование зародышей, так что рост слоев происходит при любых даже очень малых пересыщениях.

Последовательные стадии дислокационного роста полностью совпадают с тремя рассмотренными стадиями послойного роста

(рис. 6.19а) и изображены на рис. 6.19б такими же стрелками с цифрами ①, ②, ③. Однако, если при послойном росте ступень перемещается параллельно самой себе, то при дислокационном механизме ступень вращается вокруг оси винтовой дислокации, образуя спиральную поверхность роста, сужение которой заканчивается так называемой пирамидой роста.

В заключение кратко рассмотрим особенности эпитаксиального роста монокристаллических слоев на поверхности кристаллической подложки.

Эпитаксиальный рост означает процесс ориентированного наращивания монокристаллического слоя, продолжающего в процессе роста кристаллографическую ориентацию подложки (см. сноску на стр. 18). В настоящее время принято различать *автоэпитаксию* (или гомоэпитаксию — ориентированное наращивание материала на собственной подложке) и *гетероэпитаксию* (ориентированное наращивание материала на чужеродной подложке). По мере наращивания пленки гетероэпитаксия сменяется автоэпитаксией.

Термин «эпитаксия» впервые ввел Руайе и сформулировал правило, согласно которому эпитаксиальный рост возможен лишь в том случае, если срастающиеся кристаллы имеют одинаковый тип химической связи и являются изоструктурными с расхождением периода решеток не более 15%. Однако последующие многочисленные эксперименты показали, что это далеко не так, и эпитаксиальным образом могут срастаться кристаллы различной кристаллографической симметрии при несоответствии периода решеток вплоть до 90–100%.

Позднее Ван-дер-Мерве предложил модель образования псевдоморфных слоев, частично объясняющую результаты экспериментов. Под псевдоморфизмом понимается изменение периода решетки в результате упругой деформации структуры пленки, индуцированное подложкой и происходящее так, что объем элементарной ячейки сохраняется неизменным. Вынужденная деформация пленки обеспечивает сопряжение ее кристаллической решетки с решеткой подложки, называемое псевдоморфизмом. Отклонение от собственной кристаллографической симметрии с изменением периода решетки, с одной стороны, снижает межфазную энергию границы пленка–подложка и, с другой стороны, увеличивает энергию механических напряжений, возникающих за счет упругой деформации пленки. Противоборство этих двух факторов заметным образом проявляется в пределах некоторого переходного слоя, названного *псевдоморфным слоем*.

Если несоответствие периодов решеток относительно невелико (в среднем не превышает 5%), то пленка упруго деформируется так, что кристаллы срастаются когерентно. В этом случае атомы, расположенные по разные стороны границы раздела, точно подходят один к одному, а в растущей пленке возникает псевдоморфный слой. В пределах этого слоя происходит плавный переход от периода решетки подложки к периоду решетки объемного материала пленки с соответствующим уменьшением упругих деформаций.

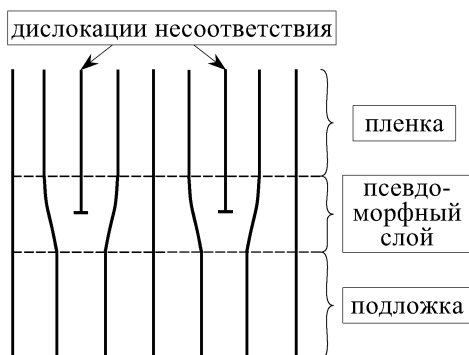


Рис. 6.20. Схема образования псевдоморфного слоя и дислокаций несоответствия при эпитаксиальном росте пленки на монокристаллической подложке

При большом несоответствии периодов двух решеток (в среднем более 12%) энергия упругих деформаций пленки настолько увеличивается, что когерентное срастание кристаллов становится энергетически невыгодным. В этом случае образуется полукogerентная граница раздела, на которой зарождаются, как показано на рис. 6.20, краевые дислокации, называемые *дислокациями несоответствия*. Эти дислокации лежат в плоскости псевдоморфного слоя и вместе с упругой деформацией в этом слое компенсируют различие периода решеток между растущей пленкой и подложкой. Следует отметить, что известны экспериментальные исследования, в которых явление псевдоморфизма не было обнаружено.

Существующие эмпирические правила и модели эпитаксии позволяют составить только качественную картину ориентированного наращивания. В настоящее время ясно, что основными параметрами, определяющими процесс эпитаксии, являются структурно-геометрическое подобие решеток кристалла и под-

ложки, характер кристаллохимических связей в кристалле и подложке, дефектность и неоднородность поверхности подложки и температура процесса. До настоящего времени отсутствует строгая и непротиворечивая теория, которая бы достоверно объясняла и предсказывала эпитаксиальные взаимосвязи кристаллохимического и кристаллографического характера между растущей пленкой и подложкой.

6.9. Механизмы удаления поверхностных загрязнений

Современные методы очистки поверхности могут быть разделены на две большие группы, использующие:

а) химически активные травители (типа кислот и щелочей) и электрохимические процессы,

б) нейтральные жидкие растворители (типа трихлорэтилена C_2HCl_3 , четыреххлористого углерода CCl_4 , этилового спирта C_2H_5OH , дистиллированной и деионизованной воды).

В первом случае химическое травление разрушает поверхностные загрязнения вместе с частичным удалением приповерхностных слоев материала, делая очищаемую поверхность активированной, т.е. способной к повторному взаимодействию с загрязнениями из окружающей среды. Поэтому предпочтительными являются методы очистки, приводящие не к активации, а к пассивации очищенной поверхности путем сохранения на ней мономолекулярного слоя, состоящего из молекул растворителя. Этот пассивирующий мономолекулярный слой предохраняет поверхность от повторных загрязнителей и легко удаляется при последующем термическом отжиге металлических деталей в вакууме или в атмосфере водорода.

Химически нейтральные молекулы растворителя (обычно называемого в этом случае *моющей жидкостью*), благодаря большей сорбционной активности, вытесняют молекулы загрязнения с адсорбционных центров. Молекула загрязнения, удерживаемая на поверхности за счет физической адсорбции, располагается в потенциальной яме глубиной U_{ϕ} , изображенной на рис. 6.21 а. Она живет в адсорбированном состоянии довольно короткое время τ_a (порядка микросекунд), даваемое формулой (6.39). После отрыва молекулы загрязнения от поверхности ее место занимает молекула растворителя. Так как последних много больше, особенно при наличии протока моющей жидкости, то поверхность должна постепенно очищаться от загрязнений. Однако простое замещение одних молекул другими не может обеспечить эффективную очистку. Дело в том, что по распределению Больцмана

число десорбируемых молекул $N_{\text{дес}}$ с энергией, превышающей энергию адсорбции U_{ϕ} , очень мало по отношению к полному числу адсорбированных молекул $N_{\text{адс}}$. Так, при комнатной температуре и $U_{\phi} = 0,43$ эВ (что соответствует теплоте адсорбции $Q_{\phi} = 10$ ккал/моль) получаем $N_{\text{дес}}/N_{\text{адс}} = \exp(-U_{\phi}/k_B T) \approx 10^{-7}$, т. е. число энергичных молекул ничтожно мало.

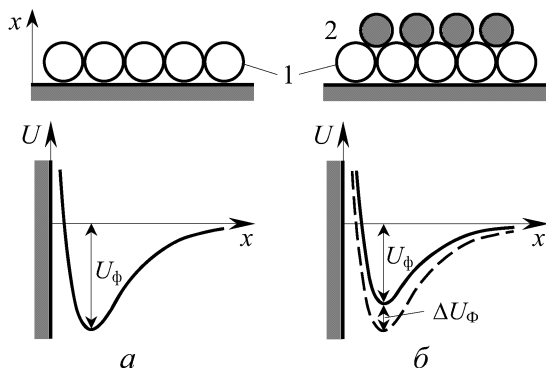


Рис. 6.21. Энергетическая диаграмма для физически адсорбированных молекул загрязнения 1 на поверхности тела (а) и то же (б) при наличии молекул моющей жидкости 2, уменьшающих глубину потенциальной ямы для молекул загрязнения на величину ΔU_{ϕ}

Более значительным фактором является уменьшение глубины потенциальной ямы U_{ϕ} в результате взаимодействия между молекулами загрязнения и растворителя, что отражено на рис. 6.21 б. Возникновение новой межмолекулярной связи ослабляет сорбционную связь молекул загрязнения с поверхностью. В результате этого U_{ϕ} уменьшается на величину ΔU_{ϕ} , что резко сокращает время десорбции $\tau_a = \tau_0 \exp(U_{\phi}/k_B T)$. Поэтому любая нейтральная жидкость, в том числе вода, может играть и играет роль моющей жидкости. Для повышения моющего эффекта загрязненная поверхность должна смачиваться жидкостью, что усиливает связь между молекулами растворителя и загрязнения и достигается использованием мыла.

Отрыв молекул загрязнения от поверхности является первым этапом процесса очистки. Следом за ним идет стадия транспорта оторвавшихся частиц от поверхности в глубь раствора, предотвращающая их обратное осаждение. В этом существенная роль отводится диффузии даже при наличии потока моющей жидкости. Дело в том, что на твердой поверхности, омываемой вязкой жидкостью, отсутствуют тангенциальные скорости проточного

движения жидкости. Поэтому единственной физической причиной транспорта частиц по нормали от поверхности в те слои, где скорость тангенциальная протока становится существенной, является диффузия.

Оторвавшиеся от поверхности молекулы загрязнения образуют коллоидную (молекулярно-дисперсную) среду, состоящую из так называемых *мицелл* — сложных молекулярных комплексов в форме плотноупакованного роя перестраивающихся молекул. Поэтому, говоря о диффузионном движении частиц, надо иметь в виду эффективную диффузию мицелл. Для качественного рассмотрения воспользуемся формулой Стокса $D = k_B T / 6\pi\eta a$, выражающей коэффициент диффузии частиц радиуса a в жидкости с вязкостью η . Из нее видно, что с ростом температуры коэффициент диффузии возрастает из-за снижения вязкости, так как $\eta \propto \exp(U/k_B T)$. Одновременно с этим повышение интенсивности теплового движения увеличивает вероятность распада мицелл на отдельные молекулы. Понимая под a эффективный радиус мицелл, приходим к заключению, что процесс их распада, сопровождающийся уменьшением a , увеличивает скорость диффузионного транспорта. Поэтому повышение температуры моющей жидкости должно увеличивать результативность очистки. Однако с ростом температуры снижается эффективность предшествующего этапа отрыва молекул загрязнения из-за ослабления их связи с молекулами моющей жидкости. Конкуренция этих двух противоборствующих факторов приводит к некоторой оптимальной температуре промывки.

Для повышения эффективности очистки в моющую жидкость нередко добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ), относящиеся к классу высокомолекулярных органических соединений (таких как соли высших жирных кислот и спиртов типа мыла), которые были упомянуты в п. 6.1. Иллюстрация работы молекул ПАВ при очистке изображена на рис. 6.22.

Молекулы ПАВ состоят из углеводородного радикала в виде длинной цепочки звеньев $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—...—CH}_2\text{—...}$, заканчивающейся полярной группой типа карбоксильной группы COOH . Такая группа изображена на рис. 6.22 кружочком, а углеводородный радикал — палочкой. Полярная группа ПАВ электрически взаимодействует с полярными молекулами воды, в то время как углеводородный радикал, являясь гидрофобным, не смачивается водой. Поэтому вода стремится вытеснить молекулы ПАВ из своей среды. Как следствие этого, они частично располагаются на поверхности раствора с вертикально направленными наружу гидрофобными радикалами, образуя так называемый «часток

Ленгмюра», обозначенный на рис. 6.22 цифрой 4. По этой же причине молекулы ПАВ, оставшиеся в объеме жидкости, стремясь экранировать свои гидрофобные радикалы от молекул воды, адсорбируются на разных поверхностях (загрязнениях и газовых пузырьках) таким образом, что их полярные группы обращены наружу, как показано на рис. 6.22 цифрами 1, 2 и 3.

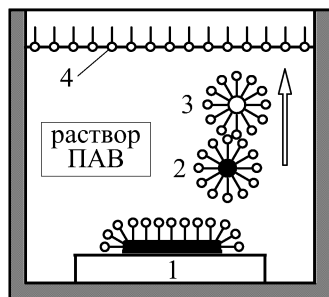


Рис. 6.22. Схематическая иллюстрация действия молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) в моющей жидкости, применяемой для очистки поверхности от загрязнения

Взаимодействие ПАВ с адсорбентом осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородной связи. Полярные молекулы воды оказывают тяговое действие на полярные группы молекул ПАВ, которое через их радикалы передается поверхностным загрязнениям, покрывающим очищаемую деталь 1. Это способствует диспергированию (размельчению) и отрыву частиц загрязнения от поверхности. Оторвавшаяся частица 2 окружается молекулами ПАВ, которые создают оболочку, препятствующую ее обратному осаждению. ПАВ добавляются также в химически активные растворители. Возникающие в процессе реакции газовые пузырьки 3 обволакиваются молекулами ПАВ, ориентированными полярной группой наружу. Эти полярные группы взаимодействуют с такими же группами молекул ПАВ, адсорбированных на частицах загрязнения 2. В результате этого всплывающие газовые пузырьки транспортируют за собой частицы загрязнения в направлении, указанном стрелкой на рис. 6.22.

Для интенсификации процессов очистки и промывки, в том числе в дистиллированной и деионизованной воде, используют ультразвук. В сильном ультразвуковом поле моющая жидкость испытывает явление *кавитации* в виде газовых пузырьков, образующихся в результате разрыва сплошности среды под действием

интенсивных ультразвуковых колебаний частиц жидкости. Кавитационные пузырьки, схлопываясь на очищаемой поверхности, создают сильные гидродинамические микроудары с давлением до тысяч атмосфер. Это способствует диспергированию и отрыву поверхностных загрязнений. Кроме того, в такой сильно полярной жидкости, как вода, стенки кавитационных пузырьков заряжаются до высоких потенциалов. Между пузырьками с разноименными зарядами могут возникать электрические разряды, сопровождающиеся диссоциацией воды и рядом цепных реакций с образованием химически активных молекул типа OH , H_2O_2 , HNO_3 (последняя за счет растворенного в воде азота). Следовательно, в ультразвуковом поле даже нейтральная вода приобретает химически активные свойства, способствующие очистке поверхности.

6.10. Механизмы формирования вакуумно-плотных соединений материалов

Процесс создания монолитного герметичного соединения деталей заключается в образовании прочных химических связей между атомами соединяемых материалов. На первый взгляд кажется, что такой процесс термодинамически всегда возможен без подвода внешней энергии, так как при соединении поверхностей исчезает их поверхностная энергия, что понижает общую энергию системы. Однако в действительности это не так, и на практике требуется энергетическая активация процесса путем подвода энергии в форме тепла (*термическая активация*), упруго-пластической деформации материала (*механическая активация*) или облучения высокоэнергетическими частицами (*радиационная активация*).

Физически процесс соединения материалов можно представить протекающим в две последовательные стадии:

1) *стадия физического контакта*, осуществляемая путем сближения соединяемых поверхностей до межатомных расстояний, при этом на границе возникает *активационный барьер*, порожденный близкодействующими силами взаимного отталкивания поверхностных атомов;

2) *стадия химического контакта*, осуществляемая путем энергетической активации за счет подвода внешней энергии, необходимой для перевода поверхностных атомов в возбужденное активное состояние, что делает их способными преодолевать активационный барьер с последующим образованием прочных химических связей.

Процесс соединения материалов может происходить как в жидкой фазе с нагревом, так и в твердой фазе под сильным давлением.

В первом случае физический контакт осуществляется силами *адгезии* при смачивании поверхности жидким материалом (припоем или расплавом). Термическая активация дополняется диффузией компонентов и их взаимной растворимостью в жидкой фазе. При затвердевании слабые адгезионные силы, обеспечивающие смачивание, заменяются прочными химическими связями, соответствующими природе соединяемых материалов.

Во втором случае физический контакт возникает в результате пластической деформации микронеровностей на соединяемых поверхностях при сжатии деталей. Механическая или термомеханическая активация, достигаемая давлением или давлением с нагревом, приводит к возбуждению поверхностных атомов преимущественно в местах выхода дислокаций. Эти возбужденные атомы создают активные *центры схватывания* на соединяемых поверхностях, между которыми возникает химическое взаимодействие (ионного, ковалентного или координационно-ковалентного типа), приводящее к устойчивым электронным конфигурациям. Именно это и обеспечивает монолитность и герметичность соединения.

Рассмотрим подробнее физическую сущность различных методов соединения материалов в жидкой и твердой фазах.

Соединение в жидкой фазе включает пайку припоями и разные виды сварки плавлением, в том числе газовую, аргонодуговую, плазменно-лучевую, электронно-лучевую и лазерную сварки.

Пайка припоями осуществляется с использованием мягких припоев ($T_{\text{пл}} < 450^\circ\text{C}$) или твердых припоев ($T_{\text{пл}} > 450^\circ\text{C}$) без расплавления соединяемых материалов.

Главным условием обеспечения герметичного соединения является *растекаемость* расплавленного припоя по обеим поверхностям. Смачивание поверхности жидкостью формирует каплю припоя в форме сферического купола, аналогичного трехмерному зародышу, показанному на рис. 6.12. Краевой угол смачивания θ определяется соотношением между поверхностными натяжениями на трех границах раздела: $\sigma_{1\text{п}} \equiv \sigma_{\text{гт}}$ (газ–твердое), $\sigma_{2\text{п}} \equiv \sigma_{\text{жт}}$ (жидкость–твердое) и $\sigma_{12} \equiv \sigma_{\text{гж}}$ (газ–жидкость), которые связаны формулой Юнга (6.64). Зависимость θ от $(\sigma_{\text{гт}} - \sigma_{\text{жт}})$ показана на рис. 6.14, где случаю растекаемости соответствует область полного смачивания при $\sigma_{\text{гж}} < (\sigma_{\text{гт}} - \sigma_{\text{жт}})$. Для выполнения этого

неравенства необходимо так подбирать материал припоя, чтобы уменьшить сумму ($\sigma_{\text{гж}} + \sigma_{\text{жт}}$) по сравнению с величиной $\sigma_{\text{гт}}$.

Для повышения растекаемости спаиваемые детали часто покрывают гальваническим слоем меди, никеля, серебра или золота, который, наряду с увеличением $\sigma_{\text{гт}}$, предупреждает межкристаллитную коррозию металлов. Напротив, окисные пленки на поверхности металлов снижают $\sigma_{\text{гт}}$ и тем самым препятствуют растекаемости припоя, приводя к его коагуляции (скатыванию в капли). По этой причине пайку чаще проводят не в вакууме, а в атмосфере водорода, восстанавливающего поверхностные окислы. Преимущество использования эвтектических припоев (типа медно-серебряного припоя ПСр72) для получения вакуумно-плотных спаев описано в п. 2.8.

Сварка плавлением осуществляется путем расплавления соединяемых материалов без применения припоя. Методы сварки различаются способом подвода энергии к месту соединения с целью нагрева и активации процесса сварки.

Газовая сварка обеспечивает нагрев за счет теплоты сгорания водорода, природного или водяного газа в пламени газовой горелки. Она применяется как для сварки металлов, так и для создания вакуумно-плотных спаев металла со стеклом и керамикой, рассмотренных ниже.

Аргоно-дуговая сварка и плазменно-лучевая сварка осуществляются в атмосфере аргона. При аргоно-дуговой сварке нагрев происходит за счет тепла электрической дуги, горящей между неплавящимся вольфрамовым электродом и свариваемыми деталями. Плазменно-лучевая сварка обеспечивает нагрев плазменным лучом, вытекающим со сверхзвуковой скоростью из плазменной головки (называемой дуоплазмотроном), внутри которой сформирована высокотемпературная плазма.

Электронно-лучевая сварка и лазерная сварка используют ускоренные электроны и высокоэнергетические фотоны, энергия которых при торможении в поверхностных слоях металла передается свободным электронам, а от них — кристаллической решетке, вызывая нагрев глубинных слоев, в том числе, под слоем тугоплавких окислов.

Соединение в твердой фазе включает разные виды сварки давлением, в том числе, электроконтактную, термокомпрессионную, термодиффузионную, ультразвуковую и холодную сварку.

Электроконтактная и термокомпрессионная виды сварки занимают промежуточное положение между сваркой плавлением

и сваркой давлением, так как сдавливание деталей сопровождается нагревом места соединения.

Электроконтактная сварка (точечная или роликовая) осуществляется сдавливанием металлических деталей двумя холодными медными электродами или вращающимися роликами с пропуском импульса тока через область контакта материалов. На переходном сопротивлении контакта выделяется джоулево тепло, разогревающее эту область вплоть до ее расплавления, что приближает такой метод к сварке плавлением.

Термокомпрессионная сварка применяется для присоединения к металлизированной поверхности полупроводника алюминиевых или золотых проволок толщиной в десятки микронов. При этом надежный механический и электрический контакт между проволочным выводом и полупроводником формируется без расплавления соединяемых материалов. Разогрев места сварки до температур $\sim 350^\circ\text{C}$ производится нагретой тонкой иглой, часто в форме расщепленного электрода. Она прижимает вывод к контактной площадке полупроводника под давлением около 10 кг/мм^2 . Этого достаточно для пластической деформации проволоки и соединения материалов по механизму схватывания с образованием активных центров.

Термодиффузионная сварка проводится в вакууме для соединения металлических деталей (в том числе с керамикой) при температуре около $T_{\text{пл}}/2$, сжатых под давлением $\sim 1 \text{ кг/мм}^2$. Более высокие температуры и низкие давления по сравнению с термокомпрессией обеспечивают соединение материалов не по механизму схватывания через активные центры, а в результате взаимного диффузионного проникновения атомов контактирующих материалов. Относительно невысокое давление необходимо только для создания физического контакта на начальном этапе, когда принципиальную роль играет ползучесть материалов на микровыступах. Высокая температура активизирует взаимную диффузию материалов, приводящую к их монолитному и герметичному соединению.

Холодная сварка и *ультразвуковая сварка* выполняются под давлением без внешнего нагрева, хотя место соединения разогревается в процессе сварки до $300\text{--}500^\circ\text{C}$. Высокие давления при холодной сварке (до 100 кг/мм^2) разрушают окисные пленки, препятствующие пластическому течению материалов, и обеспечивают образование активных центров схватывания. Применение ультразвука также способствует разрушению окисных пленок, что позволяет снизить сжимающие усилия.

Спаи металлов со стеклом и керамикой имеют специфическую природу своего формирования. Как отмечалось в п. 5.7, основу строения стекол и керамик составляют окислы типа SiO_2 и Al_2O_3 , образующие силикатную, алюмосиликатную или алюмооксидную структуру — аморфную для стеклофазы и кристаллическую для кристаллофазы. Эти окислы взаимодействуют с окислами металлов по *донорно-акцепторному механизму*, когда один окисел (донор) отдает пару электронов, а другой (акцептор) ее принимает. Это приводит к образованию прочной координационно-ковалентной связи.

Спаи металлов со стеклом требуют предварительного окисления поверхности металла в окислительном пламени газовой горелки. В результате этого обеспечивается не только стадия физического контакта из-за смачивания окисленной поверхности металла расплавленным стеклом, но и конечная стадия химического контакта. Взаимное растворение окислов сопровождается их донорно-акцепторным взаимодействием, при этом SiO_2 выполняет роль акцептора, а окислы металлов — роль донора.

Спаи металлов с керамикой осуществляют либо при помощи пайки по металлизации, либо с применением активной пайки. В обоих случаях соединение происходит по донорно-акцепторному механизму с образованием координационно-ковалентной связи.

Пайка по металлизации требует предварительного нанесения на поверхность керамики молибдено-марганцевой пасты с последующим ее вжиганием во влажном азоте. Эта операция создает окисел MnO_2 , играющий роль донора электронной пары, который взаимодействует с акцепторным окислом Al_2O_3 керамики, давая марганцевую шпинель $\text{MnO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. При температуре вжигания $\sim 1400^\circ\text{C}$ частицы порошка молибдена спекаются друг с другом и с керамикой при помощи размягченной шпинели. В результате этого после охлаждения образуется прочный слой металлизации на поверхности керамики. Соединение металлов с металлизированной керамикой выполняют обычной пайкой твердым или мягким припоем, при этом для лучшей растекаемости припоя часто молибденовую металлизацию покрывают слоем гальванического никеля.

Активная пайка использует металлы переходной группы типа Ti, Zr, Nb и др. с незастроенной внутренней электронной оболочкой, которые могут выполнять роль акцептора по отношению к окислу Al_2O_3 керамики как донору электронной пары. Эти металлы либо применяют в виде конструкционного материала деталей, либо вводят в состав активных припоев. В первом

случае соединение осуществляется с помощью обычных припоев, в расплаве которых растворяется активный материал детали, обеспечивая донорно-акцепторное взаимодействие с окислом керамики. Во втором случае металл и керамика спаиваются при помощи активного припоя на основе титана, вводимого в место соединения. В обоих случаях отпадает необходимость в предварительной металлизации поверхности керамики.

В заключение подчеркнем, что любое вакуумно-плотное монолитное соединение разнородных материалов можно осуществить лишь в том случае, если между компонентами этих материалов существует химическое или диффузионное взаимодействие, в результате которого возникает переходной слой, содержащий, наряду с исходными компонентами, также продукты их взаимодействия.

Контрольные вопросы

1. Какие новые физические понятия принято вводить с целью термодинамического описания поверхностных и межфазных явлений?
2. Раскройте физическое содержание адсорбционной формулы Гиббса.
3. Дайте определение поверхностно-активных и поверхностно-инактивных веществ, приведите примеры.
4. Объясните физический смысл формулы Гиббса–Томсона.
5. Каким образом размер макрочастицы влияет на температуру ее плавления?
6. Опишите природу физической и химической адсорбции на поверхности твердых тел; какой вид адсорбции является термоактивационным процессом и почему?
7. От чего зависит среднее время пребывания частицы в адсорбированном состоянии?
8. Чем определяется кинетика физической адсорбции и что характеризует уравнение изотермы Ленгмюра?
9. Какова роль процессов адсорбции, растворения и диффузии в газопоглощении материалов?
10. Что является движущей силой процесса кристаллизации при физических и химических методах осаждения?

11. Какова физическая причина появления критического пересыщения и критических зародышей в первичной (жидкой или парогазовой) фазе?
12. Каковы термодинамические особенности гетерогенного зародышеобразования в рамках модели трехмерного (куполообразного) зародыша?
13. Каковы термодинамические особенности гетерогенного зародышеобразования в рамках модели двухмерного (дискообразного) зародыша?
14. Чем определяется скорость гетерогенного зародышеобразования?
15. Опишите зародышевый механизм роста пленок на реальных подложках.
16. Всегда ли рост пленки на подложке происходит через стадию образования зародышей?
17. Опишите послойный и спиральный механизмы роста пленок на реальных подложках.
18. В чем состоит специфика эпитаксиального роста пленок на монокристаллических подложках?
19. Опишите процесс удаления поверхностных загрязнений нейтральными моющими жидкостями, а также роль поверхностно-активных веществ и ультразвука в очистке поверхности.
20. Какова физическая сущность методов соединения материалов в жидкой и твердой фазах при формировании герметичных и вакуумно-плотных спаев и швов?

Приложение А

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В ЗАДАЧАХ ТЕХНОЛОГИИ

Цель данного приложения — дать читателю возможность закрепить полученные теоретические сведения из химической термодинамики и приобрести практические навыки термодинамического расчета на примере решения двух задач, имеющих непосредственное отношение к технологическим проблемам вакуумной электроники (приложение А.1) и полупроводниковой электроники (приложение А.2).

А.1. Состав газовой фазы и окисляемость металлов при термообработке оксидного катода

Общие сведения. Как уже отмечалось в п. 4.1, оксидные катоды, являющиеся одним из наиболее распространенных типов термокатода, представляют собой смесь оксидов бария, стронция и кальция, среди которых основным является ВаО. Будучи диэлектриком с шириной запрещенной зоны $\Delta E_g = 3,8$ эВ, оксид бария в чистом виде имеет работу выхода около 2,8 эВ. Согласно формуле Ричардсона–Дэшмана (4.5), такая большая работа выхода не позволяет обеспечить нужную для работы вакуумного прибора плотность тока термоэмиссии. Уменьшение работы выхода достигается в процессе активировки оксидного катода, проводимой путем его нагрева при откачке прибора.

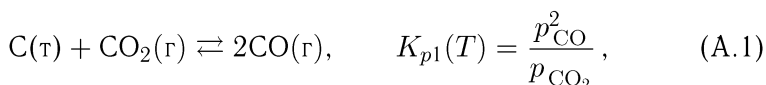
Процесс термообработки необходим для создания в оксидном покрытии атомов бария вследствие разложения ВаО, чтобы уменьшить количество катионных вакансий. В этом случае равновесие между вакансиями смещается в сторону преобладающего действия кислородных (анионных) вакансий, ведущих

себя как двухзарядные F -центры с донорными свойствами. Как результат этого, уровень Ферми поднимается вверх и работа выхода понижается до приемлемых значений 1,4–1,7 эВ. Кроме того, в никелевый kern реальных катодов вводятся специальные присадки-активаторы типа Mg, Si и W, способствующие химическому образованию свободного бария, например, по реакции $\text{BaO} + \text{Mg} \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{Ba}$.

Как известно, оксиды щелочноземельных металлов Ba, Sr и Ca являются гигроскопичными и поэтому неустойчивы в обычных атмосферных условиях. Это не позволяет непосредственно формировать термоэмиссионное покрытие в виде окислов. Поэтому оксидная масса наносится на поверхность керна в виде смеси карбонатов BaCO_3 , SrCO_3 и CaCO_3 , приготовленной в форме суспензии на основе органического связывающего вещества. Последующий пиролиз карбонатов в процессе откачки дает необходимые оксиды BaO, SrO и CaO.

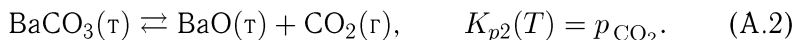
Вопросы термохимии обработки оксидного катода отчасти были затронуты в предыдущих параграфах, так что ниже собираем их воедино.

При термообработке катода в первую очередь происходит разложение органической связи, сопровождающееся бурным газовыделением с образованием углерода. Это вызывает нежелательное почернение оксидного покрытия, что повышает теплоизлучение с поверхности катода и снижает его рабочую температуру. Углерод удаляется из оксидного покрытия с помощью газотранспортной химической реакции (3.49):

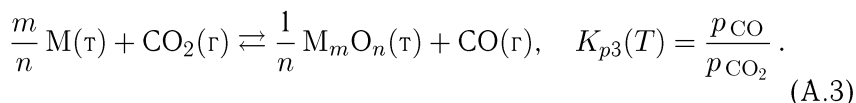


где справа записан закон действия масс для этой реакции.

Углекислый газ CO_2 , входящий в реакцию (A.1), получается по реакции (3.17) разложением карбоната бария:



Таким образом, при термообработке оксидного катода формируется газовая среда, содержащая CO_2 и CO, наряду с другими газами. По отношению к металлам M такая среда обладает окислительно-восстановительными свойствами согласно реакции



Следовательно, возможность протекания реакции (А.3) в ту или другую сторону, управляемая уравнением изотермы Вант-Гоффа (3.23), связана с составом газовой фазы в вакуумном приборе. При этом давления p_{CO_2} и p_{CO} , формируемые реакциями (А.1) и (А.2), являются для реакции (А.3) неравновесными, так как навязываются ей со стороны, и в общем случае отличаются от равновесных для этой реакции давлений.

Таким образом, для оценки термодинамической возможности окисления металлических деталей вакуумного прибора необходимо сначала произвести расчет состава газовой среды, создаваемой реакциями (А.1) и (А.2), а затем, на основании уравнения изотермы Вант-Гоффа (3.23) для реакции (А.3), определить направление ее протекания в этой газовой среде.

Расчет состава газовой фазы. Цель расчета — нахождение температурных зависимостей $p_{\text{CO}_2}(T_{\text{кат}})$ и $p_{\text{CO}}(T_{\text{кат}})$, где $T_{\text{кат}}$ — температура обработки катода. Обычно условия разложения карбонатов при термообработке таковы, что скорость газовыделения много больше скорости откачки, т. е. практическая ситуация соответствует изохорному процессу, протекающему в объёме, ограниченном вакуумной оболочкой прибора. В этом случае для реакций (А.1) и (А.2) надо оперировать с законами действующих масс в «концентрационной» форме (3.6):

$$K_{c1}(T) = \frac{c_{\text{CO}}^2}{c_{\text{CO}_2}} \quad \text{и} \quad K_{c2}(T) = c_{\text{CO}_2}. \quad (\text{А.4})$$

При температуре обработки катода $T_{\text{кат}}$ из равенств (А.4) находим

$$c_{\text{CO}_2}(T_{\text{кат}}) = K_{c2}(T_{\text{кат}}) \quad \text{и} \quad c_{\text{CO}}(T_{\text{кат}}) = \sqrt{K_{c1}(T_{\text{кат}})K_{c2}(T_{\text{кат}})}. \quad (\text{А.5})$$

Связь между константами равновесия $K_p(T)$ и $K_c(T)$ дается соотношением (3.7), подстановка которого в (А.5) дает

$$p_{\text{CO}_2}(T_{\text{кат}}) = K_{p2}(T_{\text{кат}}) \quad \text{и} \quad p_{\text{CO}}(T_{\text{кат}}) = \sqrt{K_{p1}(T_{\text{кат}})K_{p2}(T_{\text{кат}})}. \quad (\text{А.6})$$

Таким образом, расчёт состава газовой фазы сводится к нахождению температурной зависимости констант равновесия $K_{p1}(T)$ и $K_{p2}(T)$.

Расчёт констант химического равновесия. В основе расчёта константы равновесия $K_p(T)$ для любой реакции, записанной в обобщенной форме (3.1), лежит соотношение (3.21), с помощью которого константа равновесия K_p выражается через ΔG_T^0 :

$$\ln K_p(T) = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}. \quad (\text{A.7})$$

Стандартный изобарный потенциал реакции ΔG_T^0 в этой формуле выражается через тепловой эффект ΔH_T^0 и энтропию ΔS_T^0 реакции в стандартных условиях с помощью известного соотношения (3.35):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0. \quad (\text{A.8})$$

Таким образом, расчёт зависимости $K_p(T)$ сводится к вычислению стандартных величин ΔH_T^0 и ΔS_T^0 для конкретной химической реакции при температуре T .

Исходными для термодинамических расчётов служат следующие выражения, полученные из формул (1.24), (3.36) и (3.37):

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P(T) dT, \\ \Delta S_T^0 &= \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P(T)}{T} dT, \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

где ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 — стандартный тепловой эффект и стандартная энтропия реакции при $T = 298$ К, $\Delta C_P(T)$ — изменение изобарной теплоемкости за один пробег реакции слева направо при температуре T .

Величины ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 и $\Delta C_P(T)$ вычисляются на основе таблиц стандартных термодинамических величин (см. п. 1.11), короткие фрагменты которых приведены ниже в форме табл. А.1 и табл. А.2.

Для расчета ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 используют следующие выражения, аналогичные формулам (3.36) и (3.37):

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_K \nu_K \Delta H_{298}^0(A_K) - \sum_H \nu_H \Delta H_{298}^0(A_H), \quad (\text{A.10})$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_K \nu_K S_{298}^0(A_K) - \sum_H \nu_H S_{298}^0(A_H). \quad (\text{A.11})$$

Величины $\Delta H_{298}^0(A_{к,н})$ и $S_{298}^0(A_{к,н})$, входящие в формулы (А.10) и (А.11), представляют собой стандартные молярные теплоты образования и стандартные энтропии. Они берутся из табл. (А.1) и (А.2) для конечных A_k (стоящих в реакции справа) и начальных A_n (стоящих в реакции слева) участников рассматриваемой реакции, обобщенная запись которой в форме (3.1) имеет стехиометрические коэффициенты ν_k и ν_n .

Для расчета величины $\Delta C_P(T)$, входящей в формулы (А.9), применяют выражение, аналогичное по форме (А.10) и (А.11):

$$\Delta C_P(T) = \sum_k \nu_k C_P(A_k, T) - \sum_n \nu_n C_P(A_n, T). \quad (\text{А.12})$$

Выражение (А.12) записано для участников реакции A_k и A_n как алгебраическая сумма их изобарных теплоемкостей, значения которых берутся из табл. А.1 и А.2. При этом температурная зависимость теплоемкостей $C_P(A_{к,н}, T)$ описывается функцией

$$C_P(T) = a + bT + cT^{-2}, \quad (\text{А.13})$$

коэффициенты которой a , b и c для конкретного вещества даны в табл. А.1 и А.2. Здесь также приведены значения $C_P(A_{к,н}, 298)$ при $T = 298$ К.

Таким образом, расчет температурной зависимости константы равновесия $K_p(T)$, выражаемой через ΔG_T^0 в виде (А.7), следует выполнять по формулам (А.8)–(А.13).

Таблица А.1. Термодинамические данные для расчета состава газовой фазы

Вещество (состояние)	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	S_{298}^0 $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$C_P(298)$ $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$C_P(T) = a + bT + cT^{-2}$		
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
BaCO ₃ (т)	–287,3	26,80	20,40	20,77	11,70	–2,86
BaO(т)	–133,0	16,80	11,29	12,74	1,04	–1,98
SrCO ₃ (т)	–291,7	23,10	19,40	18,81	12,70	–2,20
SrO(т)	–141,7	13,11	10,71	11,50	2,11	–1,02
CaCO ₃ (т)	–285,4	21,80	19,86	16,31	15,73	–3,21
CaO(т)	–151,2	9,12	10,04	10,30	2,53	–1,41
C(т)	0	1,37	2,04	4,10	1,02	–2,10
CO(г)	–26,41	47,18	6,97	6,79	0,98	–0,11
CO ₂ (г)	–94,05	51,06	8,87	10,55	2,16	–2,04

Таблица А.2. Термодинамические данные для расчета окисляемости металлов

Вещество (состояние)	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	S_{298}^0 $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$C_P(298)$ $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$C_P(T) = a + bT + cT^{-2}$		
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
Cu(т)	0	7,96	5,86	5,41	1,50	—
CuO(т)	-39,50	10,20	10,70	9,27	4,80	—
Cu ₂ O(т)	-40,0	22,44	16,70	14,90	5,70	—
Ni(т)	0	7,14	6,20	4,06	7,04	—
NiO(т)	-57,30	9,10	10,58	-4,99	37,58	3,89
Fe(т)	0	6,49	6,03	4,60	5,02	—
FeO(т)	-63,20	14,05	12,20	12,62	1,49	-0,76
Fe ₂ O ₃ (т)	-196,30	21,50	24,80	23,36	17,24	-3,08
Fe ₃ O ₄ (т)	-266,90	36,20	34,27	39,92	18,86	-10,01
Cr(т)	0	5,68	5,58	5,84	2,36	-0,88
CrO ₃ (т)	-142,10	17,20	—	—	—	—
Cr ₂ O ₃ (т)	-273,0	19,78	25,0	28,53	2,20	-3,74
Ag(т)	0	10,20	6,09	5,73	1,26	-0,06
Ag ₂ O(т)	-7,30	29,10	15,67	13,26	7,04	—
W(т)	0	7,80	5,93	5,74	0,76	—
WO ₂ (т)	-140,43	12,09	13,32	—	—	—
WO ₃ (т)	-200,93	19,50	19,04	—	—	—
Mo(т)	0	6,84	5,68	5,48	1,30	—
MoO ₂ (т)	-140,75	11,11	13,35	—	—	—
MoO ₃ (т)	-177,84	18,55	17,93	—	—	—
Ta(т)	0	9,92	6,04	—	—	—
Ta ₂ O ₅ (т)	-489,37	33,89	32,23	—	—	—
Ti(т)	0	7,33	5,98	5,28	2,40	—
TiO(т)	-129,40	8,31	9,53	—	—	—
Ti ₂ O ₃ (т)	-363,0	18,46	22,88	—	—	—

Продолжение таблицы А.2

Вещество (состояние)	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	S_{298}^0 $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$C_P(298)$ $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$C_P(T) = a + bT + cT^{-2}$		
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
TiO ₂ (т)	-225,50	12,00	13,49	17,14	0,98	-3,05
Ti ₃ O ₅ (т)	-586,84	30,14	36,02	—	—	—
Al(т)	0	6,77	5,82	4,94	2,96	—
Al ₂ O ₃ (т)	-400,30	12,18	18,88	27,38	3,08	-8,20
Zr(т)	0	9,30	6,01	6,83	1,12	-0,91
ZrO ₂ (т)	-261,47	12,03	13,40	16,64	1,80	-3,36
Nb(т)	0	8,74	5,87	—	—	—
NbO(т)	-406,0	11,98	9,86	—	—	—
NbO ₂ (т)	-795,40	13,01	13,72	—	—	—
Nb ₂ O ₅ (т)	-1898,0	32,74	31,53	—	—	—

Учет разной степени вклада теплоемкостей позволяет проводить термодинамический расчет в рамках трех последовательных приближений.

Первое приближение полностью пренебрегает вкладом теплоемкостей ($\Delta C_P = 0$), т.е. температурная зависимость термодинамических величин, даваемая формулами (А.9), опускается. Тогда выражение (А.8) принимает предельно упрощенный вид:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0, \quad (\text{А.14})$$

где стандартные величины ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 вычисляются по формулам (А.10) и (А.11).

Второе приближение пренебрегает температурной зависимостью теплоемкостей, т.е. подразумевается, что

$$\Delta C_P(T) = \Delta C_P(298) \equiv$$

$$\equiv \sum_K \nu_K C_P(A_K, 298) - \sum_H \nu_H C_P(A_H, 298) = \text{const.} \quad (\text{А.15})$$

Тогда из формул (А.8) и (А.9) следует, что

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - \Delta C_P(298) T f(T), \quad (\text{А.16})$$

где введена специальная функция

$$Tf(T) = T \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right), \quad (\text{A.17})$$

полученная вычислением интегралов в формулах (A.9) с учетом (A.15). Численные значения функции (A.17), называемой *функцией Улиха*, приведены в табл. A.3.

Таблица A.3. Функция Улиха и коэффициенты Темкина–Шварцмана

$T, \text{ K}$	$Tf(T), \text{ K}$	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_{-2} \cdot 10^5$
500	56,65	0,1133	0,0407	0,0916
600	117,74	0,1962	0,0759	0,1423
700	195,58	0,2794	0,1153	0,1853
800	287,76	0,3597	0,1574	0,2213
900	392,46	0,4361	0,2012	0,2521
1000	508,30	0,5088	0,2463	0,2783
1100	634,16	0,5765	0,2922	0,2988
1200	769,12	0,6410	0,3389	0,3176
1300	912,42	0,7019	0,3860	0,3340
1400	1063,43	0,7595	0,4336	0,3484
1500	1221,58	0,8141	0,4814	0,3610
1600	1386,40	0,8665	0,5296	0,3723
1700	1557,48	0,9162	0,5780	0,3824
1800	1734,45	0,9635	0,6265	0,3915
1900	1916,97	1,0090	0,6752	0,3998
2000	2104,76	1,0525	0,7240	0,4072

Третье приближение учитывает точную зависимость $\Delta C_P(T)$, рассчитанную по формуле (A.12) на основе табличных данных. В этом приближении удобно воспользоваться *формулой Темкина–Шварцмана*:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T(M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_{-2} \Delta c). \quad (\text{A.18})$$

Здесь Δa , Δb , Δc — алгебраические суммы коэффициентов, учитывающих температурный ход теплоемкостей в формуле (A.13),

подсчитанные с учётом стехиометрических коэффициентов реакции (3.1) по общему правилу типа (А.10)–(А.12), например,

$$\Delta a = \sum_K \nu_K a(A_K) - \sum_H \nu_H a(A_H).$$

Коэффициенты Темкина–Шварцмана, входящие в (А.18), равны

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1,$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n}, \quad \text{при } n \neq 0.$$

Численные значения коэффициентов M_0 , M_1 и M_{-2} приведены в табл. А.3.

Расчёт окисляемости металлов. Для выяснения возможности или невозможности окисления металла в газовой среде, сформированной при термообработке катода реакциями (А.1) и (А.2), необходимо прежде всего рассчитать по описанной выше методике температурный ход константы равновесия $K_{p3}(T)$ для окислительно-восстановительной реакции (А.3). Тогда изобарный потенциал, описываемый в реальных условиях уравнением изотермы Вант-Гоффа в виде (3.23), для реакции (А.3) вычисляется по формуле

$$\begin{aligned} \Delta G &= RT \left[\ln \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} - \ln K_{p3}(T) \right] = \\ &= RT \left[\ln \sqrt{\frac{K_{p1}(T_{\text{кат}})}{K_{p2}(T_{\text{кат}})}} - \ln K_{p3}(T) \right], \end{aligned} \quad (\text{А.19})$$

где T — температура рассматриваемого металла, отличная от температуры катода $T_{\text{кат}}$. Последнее равенство в формуле (А.19) получено с использованием выражений (А.6) для p_{CO} и p_{CO_2} .

Таким образом, из соотношения (А.19) следует, что

а) при $\sqrt{K_{p1}(T_{\text{кат}})/K_{p2}(T_{\text{кат}})} > K_{p3}(T)$ имеем $\Delta G > 0$, т. е. реакция (А.3) сдвинута влево и рассматриваемый металл не окисляется при температуре T в данной газовой смеси;

б) при $\sqrt{K_{p1}(T_{\text{кат}})/K_{p2}(T_{\text{кат}})} < K_{p3}(T)$ имеем $\Delta G < 0$, т. е. реакция (А.3) сдвинута вправо и рассматриваемый металл окисляется при температуре T в данной газовой смеси.

Задание 1

1. Пользуясь термодинамическими данными, приведенными в табл. А.1, рассчитать константы равновесия $K_{p1}(T_{\text{кат}})$ и $K_{p2}(T_{\text{кат}})$ по формулам (А.14), (А.16) и (А.18) для первого, второго и третьего приближений в интервале температур $T_{\text{кат}} = 1000 - 1500$ К.

2. Используя результаты п. 1, рассчитать по формулам (А.6) и построить температурные зависимости $p_{\text{CO}}(T_{\text{кат}})$, $p_{\text{CO}_2}(T_{\text{кат}})$ и $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} = f(T_{\text{кат}})$ для трех приближений.

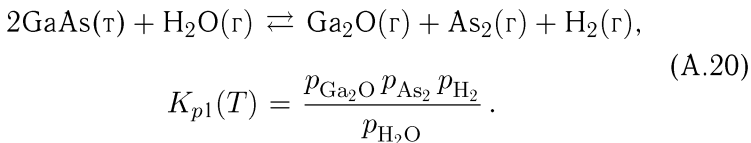
3. Пользуясь термодинамическими данными, приведенными в табл. А.2, для выбранной пары металл–окисел рассчитать $K_{p3}(T)$ по формулам (А.14), (А.16) и (А.18) для первого, второго и третьего приближений в интервале температур $T = 500 - 1500$ К.

4. Используя результаты п. 2 и 3, построить на одном графике температурные зависимости $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} = f(T_{\text{кат}})$ и $K_{p3}(T)$ для трех приближений и по знаку ΔG в формуле (А.19) сделать вывод о возможности или невозможности окисления выбранного металла.

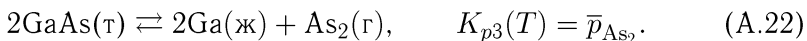
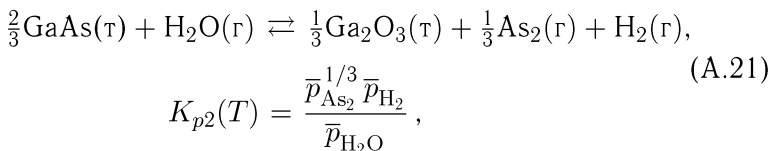
А.2. Химическое осаждение арсенида галлия из газовой фазы в системе GaAs–H₂O–H₂

Общие сведения. Газотранспортные химические реакции широко применяются в современной полупроводниковой технологии для эпитаксиального выращивания монокристаллических слоев с высокой степенью структурного и электрофизического совершенства. Для этой цели в газовый поток, создаваемый газом-носителем (каковым чаще является водород), вводится так называемый *транспортный агент*. Его основная функция — осуществлять травление полупроводникового материала с образованием газообразных продуктов реакции, переносимых потоком (конвекционным или диффузионным) из зоны травления в зону осаждения (см. п. 3.5).

Для арсенида галлия роль транспортного агента могут выполнять пары воды H₂O. Основной газотранспортной реакцией при этом является реакция с образованием летучего окисла Ga₂O:



Наряду с основной газотранспортной реакцией (А.20), в изучаемой системе возможно протекание конкурирующих реакций, препятствующих транспорту арсенида галлия в газовой фазе с помощью паров воды. Это происходит вследствие связывания галлия в форме новой конденсированной фазы. Такими фазами являются твердый окисел $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{т})$ и жидкий галлий $\text{Ga}(\text{ж})$, образующиеся по реакциям



Возможность кристаллизации GaAs в соответствии с газотранспортной реакцией (А.20) при условии подавления конкурирующих реакций (А.21) и (А.22) оценивают по составу газовой фазы. Парциальные давления газообразных компонентов p_{H_2} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$, $p_{\text{Ga}_2\text{O}}$ и p_{As_2} , формируемые реакцией (А.20), рассматриваются как неравновесные для конкурирующих реакций. Эти давления навязываются реакциям (А.21) и (А.22) основной реакцией (А.20) и в общем случае отличаются от давлений \bar{p}_{H_2} , $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$ и \bar{p}_{As_2} , равновесных для этих реакций. Подавление конкурирующих реакций имеет место при условии, если их изобарный потенциал, вычисленный по уравнению изотермы Вант-Гоффа (3.23), положителен ($\Delta G > 0$). В этом случае реакции (А.21) и (А.22) смещены влево, так что образования твердого окисла $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{т})$ и жидкого галлия $\text{Ga}(\text{ж})$ не происходит.

Очевидно, что первым этапом анализа является определение температурного хода констант равновесия $K_{p1}(T)$, $K_{p2}(T)$ и $K_{p3}(T)$ для реакций (А.20), (А.21) и (А.22) на основании таблиц стандартных термодинамических величин.

Расчёт констант химического равновесия. Нередко в справочниках приведены термодинамические величины, связанные со значениями термодинамических функций G_T^0 и H_T^0 , полученными на основе спектроскопических данных или вычисленными квантово-статистическими методами. В частности, используется температурная зависимость новой функции

$$\Phi_T = -\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T}, \quad (\text{А.23})$$

значения которой приведены в табл. А.4.

Таблица А.4. К расчету химического транспорта арсенида галлия парами воды

Функция	T, К	Вещество (состояние)							
		H ₂ (г)	H ₂ O (г)	As ₂ (г)	As ₄ (г)	Ga ₂ O (г)	Ga ₂ O ₃ (т)	Ga (ж)	GaAs (т)
$\Phi_T, \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	700	33,15	47,41	59,60	80,34	73,03	25,63	19,90	16,27
	800	33,72	48,09	60,29	81,88	74,07	27,38	20,79	16,76
	900	34,25	48,75	60,95	83,34	75,08	29,07	21,57	17,20
	1000	34,76	49,38	61,58	84,76	76,04	30,71	22,27	17,65
	1100	35,24	49,99	62,17	86,11	76,96	32,30	22,90	18,10
	1200	35,69	50,58	62,74	87,35	77,83	33,82	23,48	18,43
	1300	36,13	51,14	63,28	88,56	78,66	35,24	24,01	18,88
$\Delta H_{298}^0, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	298	0	-57,8	48,0	34,5	-19,7	-240	1,335	-17,7

Нетрудно видеть, что в этом случае стандартный изобарный потенциал реакции ΔG_T^0 (вместо выражения (А.8)) имеет вид

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta \Phi_T. \quad (\text{А.24})$$

Константа химического равновесия $K_p(T)$ связана с величиной ΔG_T^0 тем же соотношением (А.7), тогда с учетом (А.24) получаем

$$\ln K_p(T) = \frac{1}{R} \left(\Delta \Phi_T - \frac{\Delta H_{298}^0}{T} \right). \quad (\text{А.25})$$

Стандартная теплота реакции ΔH_{298}^0 вычисляется, как и ранее, по формуле (А.10), а величина $\Delta \Phi_T$ — по общему правилу типа (А.10)–(А.12):

$$\Delta \Phi_T = \sum_K \nu_K \Phi_T(A_K) - \sum_H \nu_H \Phi_T(A_H); \quad (\text{А.26})$$

при этом значения $\Phi_T(A_K)$ и $\Phi_T(A_H)$ берутся из табл. А.4 для конечных (A_K) и начальных (A_H) участников рассматриваемой реакции.

Расчёт состава газовой фазы. Обычно процесс транспорта арсенида галлия парами воды проводится в открытой проточной системе при внешнем давлении 1 атм. Однако, для общности будем принимать суммарное давление равным P , тогда

$$P = p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{Ga}_2\text{O}} + p_{\text{As}_2}. \quad (\text{A.27})$$

На вход системы подаётся в качестве газа-носителя водород H_2 под давлением $p_{\text{H}_2}^\circ$, который насыщен парами воды с парциальным давлением $p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ путём пропускания через специальный сосуд с водой, называемый барботером. Величина $p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ регулируется при помощи температуры барботера и измеряется точкой росы увлажненного водорода. Относительная влажность водорода задаётся параметром

$$a = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ}{p_{\text{H}_2}^\circ} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^\circ}{n_{\text{H}_2}^\circ}, \quad (\text{A.28})$$

где $n_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ и $n_{\text{H}_2}^\circ$ — число молей паров воды и водорода, вводимых в систему.

Пусть по реакции (A.20) вступило во взаимодействие с арсенидом галлия $\alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ молей паров воды, где α — степень превращения. Тогда в соответствии со стехиометрией реакции равновесное число молей в системе, с учетом (A.28), таково:

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2} &= n_{\text{H}_2}^\circ + \alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = (1 + \alpha a) n_{\text{H}_2}^\circ, \\ n_{\text{H}_2\text{O}} &= n_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = (1 - \alpha) a n_{\text{H}_2}^\circ, \\ n_{\text{Ga}_2\text{O}} &= n_{\text{As}_2} = \alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = \alpha a n_{\text{H}_2}^\circ. \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

Полное число газовых молей записывается на основе (A.27) как

$$n = n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{Ga}_2\text{O}} + n_{\text{As}_2} = [1 + (1 + 2\alpha)a] n_{\text{H}_2}^\circ. \quad (\text{A.30})$$

Отсюда парциальные давления каждого компонента, рассчитанные с использованием (A.29) и (A.30) по формуле $p_i = (n_i/n)P$, равны

$$p_{\text{H}_2} = \frac{1 + \alpha a}{1 + (1 + 2\alpha)a} P \simeq [1 - (1 + \alpha)a] P \approx P, \quad (\text{A.31})$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(1 - \alpha)a}{1 + (1 + 2\alpha)a} P \approx (1 - \alpha)a P, \quad (\text{A.32})$$

$$p_{\text{Ga}_2\text{O}} = p_{\text{As}_2} = \frac{\alpha a}{1 + (1 + 2\alpha)a} P \approx \alpha a P; \quad (\text{A.33})$$

здесь приближённые равенства записаны с учётом малых значений величины a , лежащих в диапазоне от 10^{-4} до 10^{-2} .

Подставляя выражения (A.31)–(A.33) в закон действия масс для реакции (A.20), получаем уравнение для нахождения

степени превращения α как функции трёх управляемых параметров рассматриваемого технологического процесса P , T и a :

$$\alpha^2 + \frac{K_{p1}(T)}{aP^2} \alpha - \frac{K_{p1}(T)}{aP^2} = 0. \quad (\text{A.34})$$

Решение уравнения (A.34) имеет вид

$$\alpha = \frac{K_{p1}(T)}{2aP^2} \left(\sqrt{1 + \frac{4aP^2}{K_{p1}(T)}} - 1 \right). \quad (\text{A.35})$$

Найденная функциональная зависимость $\alpha = f(T, a)$ при $P = \text{const}$ позволяет рассчитать по формулам (A.32) и (A.33) парциальные давления $p_{\text{H}_2\text{O}}$, $p_{\text{Ga}_2\text{O}}$ и p_{As_2} как функции температуры T и относительной влажности a водорода.

Область стехиометричности газовой фазы. Для термодинамической оценки возможности подавления конкурирующих реакций надо рассчитать их изобарный потенциал ΔG для давлений в системе, полученных из расчёта состава газовой фазы, созданного основной реакцией (A.20). Такую газовую фазу принято называть *стехиометрической*. Уравнение изотермы Вант-Гоффа (3.23) для конкурирующих реакций имеет следующий вид:

а) для реакции (A.21)

$$\Delta G_2(T, a) = RT \left[\ln \frac{p_{\text{As}_2}^{1/3}(T, a) p_{\text{H}_2}(T, a)}{p_{\text{H}_2\text{O}}(T, a)} - \ln K_{p2}(T) \right], \quad (\text{A.36})$$

б) для реакции (A.22)

$$\Delta G_3(T, a) = RT \left[\ln p_{\text{As}_2}(T, a) - \ln K_{p3}(T) \right]. \quad (\text{A.37})$$

Выражения (A.36) и (A.37) содержат парциальные давления p_{H_2} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и p_{As_2} компонентов стехиометрической газовой смеси, ранее полученные в виде (A.31)–(A.33).

Решение уравнений $\Delta G_2(T, a) = 0$ и $\Delta G_3(T, a) = 0$, описывающих равновесие реакций (A.21) и (A.22), дает две линии 2 и 3 на плоскости T – a , показанные на рис. А.1. Эти линии ограничивают область ①, где протекает основная реакция (A.20) и подавлены конкурирующие реакции (A.21) и (A.22). За пределами этой области ниже линии 2, кроме основной реакции (A.20), протекает реакция (A.21) с образованием нелетучего окисла $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{т})$, а выше линии 3 — реакция диссоциации арсенида галлия (A.22) с образованием жидкого галлия $\text{Ga}(\text{ж})$. Одновременное подавление обеих конкурирующих реакций, гарантированное неравенствами $\Delta G_2 > 0$ и $\Delta G_3 > 0$,

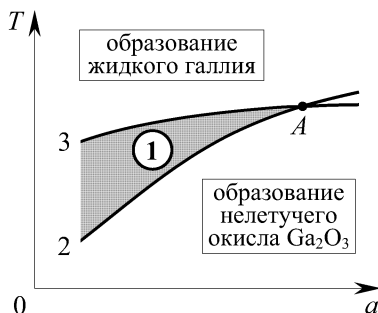


Рис. А.1. Область ① стехиометричности газовой фазы, сформированной по основной реакции (А.20), ограниченная линиями 2 и 3, соответствующими условиям равновесия $\Delta G_2(T, a) = 0$ и $\Delta G_3(T, a) = 0$ для конкурирующих реакций (А.21) и (А.22)

возможно лишь внутри области ①, лежащей левее точки А, в которой пересекаются кривые 2 и 3 на рис. А.1. Эта область называется *областью стехиометричности* газовой фазы, так как для нее соотношение между парциальными давлениями газообразных компонентов удовлетворяет стехиометрии основной газотранспортной реакции (А.20). Внутренние точки области стехиометричности газовой фазы соответствуют оптимальному режиму эпитаксиального процесса при выращивании арсенида галлия в системе $\text{GaAs}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$.

Задание 2

1. Пользуясь термодинамическими данными, приведенными в табл. А.4, рассчитать по формуле (А.25) константы равновесия для реакций (А.20), (А.21), (А.22) и построить графические зависимости $K_{p1}(T)$, $K_{p2}(T)$, $K_{p3}(T)$ в интервале температур 700–1300 К.

2. Пользуясь давлениями насыщенного водяного пара, приведенными в табл. А.5, вычислить относительную влажность водорода $a = p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ / p_{\text{H}_2}^\circ$, соответствующую точкам росы $+20^\circ\text{C}$, $+10^\circ\text{C}$, $+5^\circ\text{C}$, 0°C , -5°C , -10°C , для выбранного давления $P = p_{\text{H}_2}^\circ + p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$, в частности, $P = 1$ атм.

Таблица А.5. Давление насыщенного водяного пара

Точка росы	$+20^\circ\text{C}$	$+10^\circ\text{C}$	$+5^\circ\text{C}$	0°C	-5°C	-10°C
$p_{\text{H}_2\text{O}}, \text{Тор}$	17,53	9,20	6,54	4,58	3,02	1,95

3. Рассчитать степень превращения $\alpha(T, a)$ по формуле (А.35), задавая в качестве параметра вычисленные значения относительной влажности водорода $a = p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ / p_{\text{H}_2}^\circ$ для точек росы $+20^\circ\text{C}$, $+10^\circ\text{C}$, $+5^\circ\text{C}$, 0°C , -5°C , -10°C , и построить температурные зависимости $\alpha(T, a)$ в интервале температур $700\text{--}1300\text{ K}$ для выбранного давления P .

4. Рассчитать по формулам (А.32) и (А.33) и построить температурные зависимости $p_{\text{H}_2\text{O}}(T, a)$ и $p_{\text{Ga}_2\text{O}}(T, a) = p_{\text{As}_2}(T, a)$ для полученных ранее в п. 2 значений относительной влажности a водорода.

5. Рассчитать по формулам (А.36) и (А.37) и построить температурные зависимости $\Delta G_2(T, a)$ и $\Delta G_3(T, a)$ для вычисленных выше значений a .

6. Используя кривые, полученные в п. 5, графически вычислить корни уравнений $\Delta G_2(T, a) = 0$ и $\Delta G_3(T, a) = 0$ и по результатам графического решения построить в координатах T – a границы области стехиометричности газовой фазы, качественно показанной на рис. А.1.

Приложение Б

СПРАВОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ

Б.1. Важнейшие физические константы

Скорость света в вакууме	$c = 2,998 \cdot 10^8$ м/с
Электрическая постоянная	$\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м
Магнитная постоянная	$\mu_0 = 1,257 \cdot 10^{-6}$ Г/м
Заряд электрона	$e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса электрона	$m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг
Постоянная Авогадро	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Больцмана	$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Постоянная Планка	$\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Постоянная Фарадея	$F = eN_A = 96485$ Кл/г-экв
Универсальная газовая постоянная	$R = k_B N_A = 8,314$ Дж/моль·К

Б.2. Некоторые внесистемные единицы

$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-4} \text{ мкм} = 0,1 \text{ нм}$
$1 \text{ л} = 10^{-3} \text{ м}^3 = 10^3 \text{ см}^3 = 10^{15} \text{ мкм}^3$
$1 \text{ Тор (мм рт. ст.)} = 133,3 \text{ Па (Н/м}^2\text{)} = 1,316 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$
$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па (Н/м}^2\text{)} = 0,987 \text{ атм} = 750 \text{ Тор (мм рт. ст.)}$
$1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па (Н/м}^2\text{)} = 1,013 \text{ бар} = 760 \text{ Тор (мм рт. ст.)}$
$1 \text{ кал/моль} = 4,184 \text{ Дж/моль} = 4,348 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/моль}$
$1 \text{ кГм} = 9,81 \text{ Дж} = 2,34 \text{ кал} = 73,6 \text{ л} \cdot \text{Тор} = 6,12 \cdot 10^{19} \text{ эВ}$
$1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 3,83 \cdot 10^{-20} \text{ кал} = 1,2 \cdot 10^{-18} \text{ л} \cdot \text{Тор}$

Б.3. Обозначения физических величин

Приведенные ниже обозначения (с указанием размерности физических величин) использованы в тексте книги и соответствуют наиболее распространенным и общепринятым в литературе по физической, физико-химической и электрохимической тематике.

- a_i — активность i -го компонента в растворе;
- A — акцепторный атом;
- A^- — акцепторный ион;
- $[A]$ — концентрация акцепторных атомов (м^{-3});
- $[A^-]$ — концентрация акцепторных ионов (м^{-3});
- $A_{\text{н(к)}}$ — обобщенный химический символ начального (конечного) участника реакции, записанной в обобщенной форме (3.1);
- c_i — мольно-объемная концентрация i -го компонента в реальных условиях (моль/м^3 , моль/л);
- \bar{c}_i — мольно-объемная концентрация i -го компонента в равновесных условиях (моль/м^3 , моль/л);
- C_P — теплоемкость (мольная) при постоянном давлении ($\text{кал/моль} \cdot \text{К}$);
- C_V — теплоемкость (мольная) при постоянном объеме ($\text{кал/моль} \cdot \text{К}$);
- ΔC_P — изменение изобарной теплоемкости системы за один пробег слева направо обобщенной химической реакции (3.1);
- D — донорный атом;
- D^+ — донорный ион;
- $[D]$ — концентрация донорных атомов (м^{-3});
- $[D^+]$ — концентрация донорных ионов (м^{-3});
- D_i — коэффициент диффузии i -го компонента ($\text{м}^2/\text{с}$);
- e^- — подвижный электрон в зоне проводимости кристалла;
- e^+ — подвижная дырка в валентной зоне кристалла;
- E — энергия активации (эВ); электродвижущая сила (В); электродный потенциал (В) для электрода электрохимического элемента;
- E^0 — стандартный электродный потенциал (В);
- ΔE — обратимая ЭДС электрохимического элемента (В);

- E_c — энергия дна зоны проводимости кристалла (эВ);
 E_v — энергия потолка валентной зоны кристалла (эВ);
 E_A — энергетический уровень акцепторной примеси (эВ);
 E_D — энергетический уровень донорной примеси (эВ);
 E_F — энергия уровня Ферми (эВ);
 ΔE_g — ширина запрещенной зоны (эВ);
 ΔE_A — энергия ионизации акцепторной примеси (глубина залегания акцепторного уровня) (эВ);
 ΔE_D — энергия ионизации донорной примеси (глубина залегания донорного уровня) (эВ);
 F — свободная энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал) (Дж, кал);
 ΔF — изменение свободной энергии в изохорно-изотермических условиях (Дж, кал);
 ΔF_T^0 — стандартный изохорный потенциал при температуре T , в частности, ΔF_{298}^0 при 298 К (Дж/моль, кал/моль);
 G — свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) (Дж, кал);
 ΔG — изменение свободной энергии в изобарно-изотермических условиях (Дж, кал);
 ΔG_T^0 — стандартный изобарный потенциал при температуре T , в частности, ΔG_{298}^0 при 298 К (Дж/моль, кал/моль);
 H — энтальпия (Дж, кал);
 ΔH — изменение энтальпии (тепловой эффект Q_P изобарного процесса) (Дж, кал);
 ΔH_T^0 — стандартная энтальпия образования химических соединений из простых веществ ¹⁾ или стандартный тепловой эффект в изобарных условиях при температуре T , в частности, ΔH_{298}^0 при 298 К (Дж/моль, кал/моль);
 i — плотность электрического тока (А/м²);
 I — электрический ток (А);
 J_i — плотность (диффузионного) потока частиц i -го сорта (моль/м²·с);
 $k_{1(2)}$ — константа скорости прямой (обратной) реакции;

¹⁾ Нередко в справочной литературе энтальпию образования ΔH_{298}^0 обозначают в виде ΔH_{f298}^0 с добавлением индекса f от англ. *formation*.

K_a	— константа равновесия реакции, выраженная через активности a_i ;
K_c	— константа равновесия реакции, выраженная через мольно-объемные концентрации c_i ;
K_p	— константа равновесия реакции, выраженная через парциальные давления p_i ;
K_x	— константа равновесия реакции, выраженная через мольные доли x_i ;
K_w	— ионное произведение воды;
K_i	— константа равновесия для собственного полупроводника;
K_A	— константа равновесия реакции ионизации акцепторной примеси;
K_D	— константа равновесия реакции ионизации донорной примеси;
K_{V_M}	— константа равновесия реакции ионизации вакансий в подрешетке М;
K_{V_X}	— константа равновесия реакции ионизации вакансий в подрешетке Х;
K_F	— константа равновесия для образования собственных дефектов по Френкелю;
$K_{Ш}$	— константа равновесия для образования собственных дефектов по Шоттки;
L	— произведение растворимости твердого электролита в воде;
M	— элементарный полупроводник или металлический элемент полупроводникового соединения МХ;
M_I	— междоузельный атом М;
M_I^+	— ионизованный междоузельный атом М;
$[M_I]$	— концентрация междоузельных атомов M_I (м^{-3});
$[M_I^+]$	— концентрация междоузельных ионов M_I^+ (м^{-3});
M_i	— молярная масса i -го компонента (кг/кмоль);
n	— концентрация электронов в полупроводнике (м^{-3});
n_i	— собственная концентрация носителей заряда в полупроводнике (м^{-3});
n_i	— число молей i -го компонента в рассматриваемой системе;

- N_i — число частиц i -го компонента в рассматриваемой системе;
- N_A — растворимость (равновесная концентрация) акцепторной примеси в полупроводнике (м^{-3});
- N_D — растворимость (равновесная концентрация) донорной примеси в полупроводнике (м^{-3});
- p — концентрация дырок в полупроводнике (м^{-3});
- p_i — парциальное давление i -го компонента (атм, Тор);
- \bar{p}_i — парциальное давление i -го компонента в равновесных условиях;
- p_i^0 — давление насыщенного пара чистого i -го компонента (атм, Тор);
- pH — водородный показатель водного раствора;
- P — суммарное давление в многокомпонентной газовой фазе (атм, Тор);
- Q_V — тепловой эффект изохорного процесса, равный ΔU (Дж, кал);
- Q_P — тепловой эффект изобарного процесса, равный ΔH (Дж, кал);
- r — скорость химической реакции ($\text{моль}/\text{м}^3 \cdot \text{с}$, $\text{моль}/\text{л} \cdot \text{с}$);
- R — механическая ($R_{\text{мех}}$) и электрическая ($R_{\text{эл}}$) работа (Дж); электрическое сопротивление (Ом);
- s_i — коэффициент растворимости i -го компонента в конденсированной (жидкой или твердой) фазе;
- S — энтропия (Дж/К, кал/К);
- S_T^0 — стандартная энтропия вещества при температуре T , в частности, S_{298}^0 при 298 К (Дж/моль · К, кал/моль × К);
- ΔS — изменение энтропии в ходе термодинамического процесса (Дж/К, кал/К);
- ΔS_T^0 — стандартная энтропия процесса при температуре T , в частности, ΔS_{298}^0 при 298 К (Дж/моль · К, кал/моль × К);
- t — время (с);
- T — абсолютная температура (К);
- U — внутренняя энергия системы (Дж, кал); падение напряжения (В);

- ΔU — изменение внутренней энергии (тепловой эффект Q_V изохорного процесса) (Дж, кал);
 ΔU_T^0 — стандартный тепловой эффект в изохорных условиях при температуре T , в частности, ΔU_{298}^0 при 298 К (Дж/моль, кал/моль);
 V — объем (м^3 , л);
 V_M — вакансии в подрешетке М;
 V_X — вакансии в подрешетке Х;
 V_M^- — заряженная вакансия в подрешетке М;
 V_X^+ — заряженная вакансия в подрешетке Х;
 $[V_M]$ — концентрация вакансий в подрешетке М (м^{-3});
 $[V_X]$ — концентрация вакансий в подрешетке Х (м^{-3});
 $[V_M^-]$ — концентрация заряженных вакансий в подрешетке М (м^{-3});
 $[V_X^+]$ — концентрация заряженных вакансий в подрешетке Х (м^{-3});
 w — вероятность элементарных процессов (с^{-1});
 W — статистический вес, такой, что энтропия $S = k_B \ln W$;
 x_i — мольная доля i -го компонента;
 X — неметаллический элемент полупроводникового соединения МХ;
 X_I — междоузельный атом Х;
 X_I^- — ионизованный междоузельный атом Х;
 $[X_I]$ — концентрация междоузельных атомов X_I (м^{-3});
 $[X_I^-]$ — концентрация междоузельных ионов X_I^- (м^{-3});
 z_i — зарядовое число частицы i -го сорта с электрическим зарядом $z_i e$;
 $г$ — газообразное состояние;
 $п$ — парообразное состояние;
 $ж$ — жидкое состояние;
 $т$ — твердое состояние;
 $к$ — конденсированное (жидкое или твердое) состояние;
 K — общее число компонентов в системе;
 C — число термодинамических степеней свободы равновесной системы;

Φ	— число сосуществующих фаз в равновесной системе;
X	— число химических реакций в равновесной системе;
α	— степень превращения вещества в химической реакции;
β_i	— коэффициент диффузионного массопереноса i -го компонента (м/с);
γ_i	— коэффициент активности i -го компонента в растворе;
Γ_i	— гиббсовская адсорбция частиц i -го сорта (моль/м ²);
δ_i	— эффективная толщина диффузионного слоя для i -го компонента (м);
η	— электродное перенапряжение в электрохимической системе (В);
θ	— степень заполнения адсорбционных центров; краевой (контактный) угол;
μ_i	— химический потенциал i -го компонента (Дж/моль, кал/моль);
μ_i^0	— химический потенциал i -го компонента в стандартных условиях (Дж/моль, кал/моль);
$\tilde{\mu}_i$	— электрохимический потенциал заряженных частиц i -го компонента (Дж/моль, кал/моль);
$\nu_{\text{н(к)}}$	— стехиометрические коэффициенты для начальных (конечных) участников химической реакции, записанной в обобщенной форме (3.1);
ρ_i	— массовая плотность вещества i -го сорта (кг/м ³);
σ	— поверхностное натяжение (Дж/м ²);
τ_a	— среднее время жизни адсорбированных атомов (с);
φ	— электрический потенциал (В).

Литература, рекомендуемая для углубленного изучения

1. *Матвеев А.Н.* Молекулярная физика. 2-е изд. — М.: Высшая школа, 1987.
2. *Кикоин А.К., Кикоин И.К.* Молекулярная физика. — М.: Наука, 1976.
3. *Тер Хаар Д., Вергеланд Г.* Элементарная термодинамика. — М.: Мир, 1968.
4. *Люпис К.* Химическая термодинамика материалов. — М.: Metallurgia, 1989.
5. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. 5-е изд., испр. — М.: Высшая школа, 2003.
6. *Глазов В.М.* Основы физической химии. — М.: Высшая школа, 1981.
7. *Киреев В.А.* Краткий курс физической химии. — М.: Химия, 1994.
8. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. 3-е изд. — М.: Высшая школа, 1984.
9. *Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н.* Химическая термодинамика. — М.: Metallurgia, 1973.
10. *Фичини Ж., Ламброзо-Бадер Н., Денезе Ж.К.* Основы физической химии. — М.: Мир, 1972.
11. *Мейер К.* Физико-химическая кристаллография. — М.: Metallurgia, 1972.
12. *Хенней Н.* Химия твердого тела. — М.: Мир, 1971.
13. *Карапетьяниц М.Х.* Введение в теорию химических процессов. 5-е изд. — М.: Высшая школа, 1981.
14. *Черняев В.Н.* Физико-химические процессы в технологии РЭА. — М.: Высшая школа, 1987.
15. *Ефимов И.Е., Козырь И.Я., Горбунов Ю.И.* Микроэлектроника: Физические и технологические основы, надежность. — М.: Высшая школа, 1986.

16. Курносов А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. — М.: Высшая школа, 1986.
17. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов. — М.: Высшая школа, 1985.
18. Крапухин В.В., Соколов С.А., Кузнецов Г.Д.. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов. — М.: Металлургия, 1982.
19. Колобов Н.А. Основы технологии электронных приборов. — М.: Высшая школа, 1980.
20. Чистяков Ю.Д., Райнова Ю.П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. — М.: Металлургия, 1979.
21. Палатник Л.С., Сорокин В.К. Материаловедение в микроэлектронике. — М.: Энергия, 1978.
22. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ (справочник). — Л.: Химия, 1977.
23. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. — М.: Высшая школа, 1975.
24. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. Мищенко К.П. и Равделя А.А. — Л.: Химия, 1972.
25. Палатник Л.С., Папилов И.И. Эпитаксиальные пленки. — М.: Наука, 1971.
26. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. — М.: Высшая школа, 1982.
27. Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов. — М.: Высшая школа, 1970.
28. Металлургия в электронике. / Сборник статей под ред. Рябцева Н.Г. и Кузнецова Ф.А. — М.: Металлургия, 1970.
29. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. — М.: Высшая школа, 1968.
30. Черепнин Н.В. Вакуумные свойства материалов для электронных приборов. — М.: Советское радио, 1966.

Предметный указатель

- Агрегатные превращения 80–84
Адиабатический процесс 31
Адсорбция
— гиббсовская 331–332
— роль в газопоглощении материалов 352–353
— физическая 343–346
— — изотерма Ленгмюра 351
— химическая 346–348
Активированный комплекс 237
Активировка катода 200
Активность компонента 55
Акцептор 193
Анион 153
Ассоциация 64
Атермальный раствор 57

Бертоллиды 121
Ближний порядок 62
Буферные растворы 155

Вакансии 191, 194
Величины
— интенсивные 44
— парциальные мольные 45
— экстенсивные 44
Внутренняя энергия 24
— идеального газа 48
Водородный показатель 155
Восстановление катодное 159, 169, 183
Время релаксации 30

Газопроницаемость материалов 257–260
Гальванический элемент 158
Гидратация 64, 153
Грамм-атом 22
Грамм-ион 22
Грамм-эквивалент 22
Граница
— отражающая 243
— связывающая 243

Давление
— диссоциации 134
— насыщенного пара 69, 85–95
— парциальное 48, 91
— стандартное 49, 52
Дальний порядок 62
Дальтониды 121
Дефекты
— примесные 192
— — внедрения 192, 193
— — замещения 192, 193
— решетки 191–194
— собственные 191, 213–223
— — вакансии 191, 194
— — междоузельные атомы 191
— — по Френкелю 216
— — по Шоттки 215
— акцепторные 193
— донорные 193
— амфотерные 193, 223–225
Диаграммы
— без твердых растворов 108–111
— дистектические 123
— плавокости бинарных систем 100, 106
— с неограниченным твердым раствором 111–114
— с ограниченными твердыми растворами 115–120
— с химическими соединениями в твердой фазе 120–126

Дислокации

- винтовые 191, 378

- краевые 191

- несоответствия 380

Диффузионные задачи

- — обезгаживания материалов 244–252

- — легирования полупроводников 261–267

Диффузия

- из поверхностного источника с отражающей границей 265–267

- из полуограниченного источника 262–265

- из постоянного источника 261–262

Донор 192

Закон

- Аррениуса 233

- Генри 97

- Гесса 34

- Дальтона 48

- действия масс 129–134

- Оствальда 157

- Рауля 91

- Рауля–Генри 93

- Сивертса 99

- сохранения энергии 27–30

- Фика 241–243

Идеальный газ 47

- — внутренняя энергия 48

- — термодинамические функции 47–51

- — уравнение состояния 47

- — химический потенциал 49

Идеальный раствор 56

Ингибитор 238

- Ионное произведение воды 154, 177

- Ионное равновесие 152–157

Катализатор 238

Катион 153

- Квазихимический метод 200–203

Кинетика

- диффузионная 244–253, 261–267, 274–281, 283–286, 320–323

- термического окисления 286–293

- физической адсорбции 349–352

- химическая 234–238, 274–281

- — основной постулат 232

- химического травления 293–299

- химического транспорта веществ

- — в проточных системах 305–309

- — в сэндвич-системах 310–318

- электрохимическая 323–326

Коннода 107

Константа

- диссоциации 155

- скорости реакции 232, 234–236

- химического равновесия 130–134

Контакт

- материальный 28

- механический 28

- тепловой 28

Концентрация

- в мольных долях 44, 48

- мольно-объемная 44, 48

Коэффициент(ы)

- активности 55, 62

- газопроницаемости 257

- диффузии 230, 241

- диффузионного массопереноса 278

- распределения (сегрегации) 104

- растворимости 97–100

- стехиометрические 35, 72, 129, 231
- Темкина–Шварцмана 399–400
- электронного переноса 325
- Краевой (контактный) угол 363
- Кривая
 - испарения 81–82
 - плавления 81–82
 - сублимации (возгонки) 81–82
- Кристаллизация
 - движущая сила процесса 355–359
 - неравновесная 114
 - равновесная 107, 108–110, 112–113, 117–119
- Критический зародыш 361
- Критическое пересыщение 359
- Линия
 - ликвидуса 104, 105, 108, 111, 116–119
 - солидуса 104, 105, 111, 116–119
- Люминесценция 199
- Макросостояние системы 22
- Метод
 - термической очистки 255
 - физического осаждения 356–358
 - химического осаждения 359
 - химической очистки 255
- Механизм
 - роста пленок 373–380
 - — зародышевый 373–375
 - — послойный 376–377
 - — спиральный 377–379
 - удаления загрязнений 381–385
 - формирования соединений 385–390
- Микросостояние системы 22
- Мицелла 383
- Модель зародышеобразования
 - двухмерная 367–370
 - трехмерная 363–367
- Моль 22
- Мольная доля 44, 48
- Насыщенный раствор 69
- Насыщенный пар 69, 85
 - парциальное давление 85
 - — зависимость от кривизны поверхности 338–339
 - — зависимость от температуры 86–89
 - — зависимость от полного давления 87
- Начала термодинамики 21, 25, 26, 30
- Область гомогенности 121
- Область протекания процессов
 - диффузионная 275, 292, 297, 317
 - кинетическая 275, 291, 298, 317
- Окисление анодное 159, 169, 183
- Осаждение катодное 159, 169, 183
- Перенапряжение 159
 - диффузионное 320
 - водорода 186
 - кислорода 186
 - разряда 323
 - фазовое 320
 - электродное 186, 318
 - электрохимическое 320
- Перитектика 116
- Перитектическая горизонталь 107, 116
- Площадка невариантности 109, 118
- Поверхностно-активные вещества 334, 383–384
- Поверхностное давление 335–338
- Поверхностное натяжение 331–332
- Полупроводники
 - компенсированные 196
 - примесные 194, 206–208
 - — *n*-типа 195

- — *p*-типа 196
- сильно легированные 198
- собственные 196, 203–206
- Поляризация электрода
 - концентрационная 160, 320
 - химическая 160, 318
- Постоянная
 - Авогадро 22, 408
 - Больцмана 23, 408
 - универсальная газовая 47, 408
 - Фарадея 22, 408
- Постулат Планка 25
- Потенциал
 - изобарно-изотермический (изобарный) 38
 - изобарный химической реакции 72
 - изохорно-изотермический (изохорный) 38
 - изохорный химической реакции 138
 - химический 29, 43–45, 52–53
 - электрический 74–76, 168
 - электродный 165, 171
 - электрохимический 75
- Поток вещества
 - диффузионный 230
 - конвективный 277
 - стефановский 279
 - химический 275
- Правило
 - рычага 107, 113–114
 - фаз Гиббса 73–74
 - Трутона 89
- Предельный ток диффузии 320
- Примесь
 - акцепторная 193
 - амфотерная 193
 - внедрения 192, 193
 - глубокая 198
 - донорная 192
 - замещения 192, 193
 - мелкая 194
- Принцип Ле Шателье 147
- Принципы
 - вакуумного обезгаживания материалов 253–256
 - диффузионного легирования полупроводников 267–274
 - — из парогазовой фазы 267–268
 - — из поверхностных источников 268–270
 - эпитаксии 299–305
 - — газофазной 302–305
 - — жидкофазной 300–302
- Произведение растворимости 157
- Процесс
 - адиабатический 31
 - диффузионный 229–230, 238–241
 - изобарный 32–34
 - изотермический 32, 38–41
 - изохорный 32–34
 - ионный 152–157, 176–188
 - квазистатический 31
 - кинетический 230–232, 234–237
 - необратимый 26, 31, 36–38
 - неравновесный 26, 27
 - обратимый 26, 31
 - равновесный 26, 27
 - релаксационный 30
 - самопроизвольный 39
 - термоактивационный 228–234
- Псевдоморфный слой 379
- Работа 28–29
 - выхода электрона 200
 - механическая 29, 162
 - электрическая 162–163
- Равновесие
 - газов и конденсированных сред 85–100
 - жидкой и твердой фаз 101–107
 - ионное 152–157
 - фазовое 70–71, 75
 - химическое 71–73
 - электронно-дырочное 208

- электрохимическое 76–77, 165
- Раствор
 - атермальный 57–58
 - буферный 155
 - жидкий 63–65
 - идеальный 56–57
 - насыщенный 69, 96
 - отрицательный 55, 60
 - положительный 55, 60
 - предельно-разбавленный 61
 - регулярный 58–62
 - твердый
 - — внедрения 63, 68
 - — вычитания 63
 - — замещения 63, 68
 - — неограниченный 63, 111
 - — упорядоченный 63
 - — ограниченный 63, 115
 - электролитов 152–157
- Растворение анодное 159, 169, 183
- Растворимость 69
 - газов в конденсированных средах 67–69, 352–354
 - — атомарная 68, 98–100
 - — молекулярная 68, 96–98
 - примесей в полупроводниках 208–212
 - — ретроградный ход 212
- Система
 - адиабатически-изолированная 29
 - гетерогенная 70
 - гомогенная 70
 - замкнутая 25
 - однокомпонентная 81–89
 - открытая 29, 38–40
 - электрохимическая 158
- Скорость зародышеобразования 370–372
- Скорость химической реакции 231, 276
 - константа скорости 232, 235–236
- Сольватация 64, 153
- Состояние
 - переходное 236
 - стандартное 35, 51–53
- Статистический вес 23, 213
- Температура
 - кипения 89, 90, 92
 - кристаллизации 82, 102–105
 - перитектики 116
 - плавления 82, 102
 - разложения 135
 - статистический смысл 26–27
 - тройной точки 82
 - фазового перехода 83
 - эвтектики 109, 115
- Теплоемкость 33, 54, 396
- Теплота
 - адсорбции 344, 347
 - изобарного процесса 32–34, 43
 - изохорного процесса 32–34, 43
 - испарения 66–67
 - кристаллизации 104, 357
 - образования соединения (стандартная) 35, 53, 395–398
 - плавления 66–67
 - растворения 98, 99
 - фазового перехода 34, 83
 - химической реакции 35, 140–143
- Термодинамические степени свободы 73
- Термостат 36
- Ток обмена 324
- Уравнение
 - Аррениуса 236
 - Гиббса–Гельмгольца 43
 - Гиббса–Дюгема 46
 - Гиббса–Томсона 339
 - изобары Вант-Гоффа 140
 - изотермы Вант-Гоффа 137, 139
 - изотермы Ленгмюра 351
 - изохоры Вант-Гоффа 142

- Кертисса–Гиршфельдера 311
- Клапейрона–Клаузиуса 101
- Клапейрона–Менделеева 47
- непрерывности 242
- Нернста 164, 173
- Фика 242–243
- Шредера–Ван-Лаара 105
- Уровень вакуума 200
- Уровень Ферми 197
- Условия
 - равновесия 39
 - — фазового 71, 75
 - — химического 72, 76–77
 - самопроизвольности процессов 39
- Фаза 69
- Фазовые переходы
 - второго рода 84
 - первого рода 66, 80, 81, 84
- Фигуративная точка 107
- Физадсорбция 343–345
- Формула
 - адсорбционная Гиббса 334
 - Гиббса–Томсона 339
 - Тафеля 326
- Функция(и)
 - Гаусса 266
 - ошибок 249
 - состояния 30, 41–43
 - Темкина–Шварцмана 399
 - термодинамические 41, 42
 - Улиха 399
- Хемосорбция 346–348
- Химическая реакция
 - в обобщенной форме 35, 72, 129, 149, 230, 275, 294
 - газотранспортная 148–152
 - гетерогенная 71, 76, 133–135
 - гомогенная 71, 76, 130–133
 - ионизации атома 169
 - квазиравновесная 232
 - квазихимическая 200–203
 - окислительно-восстановительная 158, 170
 - простая 232
 - разряда иона 169
 - экзотермическая 143
 - эндотермическая 143
- Химические соединения
 - интерметаллические 121
 - переменного состава 63, 121
 - постоянного состава 120
 - с инконгруэнтным плавлением 123
 - с конгруэнтным плавлением 123
- Химический потенциал 29
43–45, 51–53
- Центры
 - прилипания 198
 - рекомбинации 198
 - свечения 199
 - окраски 199
 - многозарядные 195
- Эвтектика
 - простая 108
 - сложная 115
- Эвтектическая горизонталь 107, 116
- Электрод
 - водородный 171–172, 180–181
 - кислородный 177–178, 180–181
 - обратимый относительно аниона 167, 170–171
 - обратимый относительно катиона 167, 170–171
 - редокс 167, 170
- Электродвижущая сила 159, 164–166
- Электродный потенциал 165, 171–174
- Электродные процессы 167–176
- Электролиз 153, 158
- Электролитическая ячейка 158
- Электролиты 153
- Электронное родство 200
- Электрохимический элемент

- гальванический режим работы 160, 169, 181–183
- электролитический режим работы 161, 169, 183–187
- Электрохимический потенциал 75
- Энергетические зоны кристалла 195
- Энергия
 - активации 233, 236, 238, 241, 347
 - внутренняя 24
 - ионизации 193
 - свободная Гельмгольца 38
 - свободная Гиббса 38
- Энтальпия 33
- Энтропия(и) 23–26
 - закон возрастания, 25–26
 - колебательная 213
 - конфигурационная 213
 - необратимых процессов 36–38
 - обратимых процессов 36–37
 - производство 37
 - смешения 51
 - стандартная 53, 395–398
- Эпитаксиальный рост 379–381
 - автоэпитаксия 368, 379
 - гетероэпитаксия 370, 379

Учебное издание

БАРЫБИН Анатолий Андреевич

**ЭЛЕКТРОНИКА И МИКРОЭЛЕКТРОНИКА.
ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ**

Редактор *М.Б. Козинцова*

Оригинал-макет: *Т.Н. Савицкая*

Оформление переплета: *А.Ю. Алехина*

Подписано в печать 17.01.06. Формат 60×90/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 26,5.

Уч.-изд. л. 26,5. Тираж 1500 экз. Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»

МАИК «Наука/Интерпериодика»

117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90

E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;

<http://www.fml.ru>

Отпечатано с готовых диапозитивов

в ППП «Типография «Наука»

121099, г. Москва, Шубинский пер., 6

ISBN 5-9221-0679-1



9 785922 106795