

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Запорізький національний технічний університет

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ВИКОНАННЯ
РОЗРАХУНКОВО-ГРАФІЧНОГО ЗАВДАННЯ
З ДИСЦИПЛІНИ
„ФІЗИЧНА ХІМІЯ“
ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ
6.050801 „Мікро- та наноелектроніка“
ДЕННОЇ Й ЗАОЧНОЇ ФОРМ НАВЧАННЯ

2015

Методичні вказівки до виконання розрахунково-графічного завдання з дисципліни „Фізична хімія“ для студентів спеціальності 6.050801 „Мікро- та наноелектроніка“ денної й заочної форм навчання / Укл.: А. В. Коротун, Н. А. Смирнова, Я. В. Карандась, А. О. Коваль. – Запоріжжя: ЗНТУ, 2015. – 26 с.

Укладачі: А. В. Коротун, доц., канд. фіз.-мат. наук,
Н. А. Смирнова, ст. викладач,
Я. В. Карандась, магістр,
А. О. Коваль, магістр

Рецензент: В. В. Погосов, проф., д-р фіз.-матем. наук

Відповідальний за випуск: Є. Л. Жавжаров, доц., канд. фіз.-мат. наук

Затверджено
на засіданні кафедри
мікро- та наноелектроніки

Протокол №10
від „06“ травня 2015 р.

ЗМІСТ

1	Термодинамічна оцінка окислюваності металів при термообробці оксидного катода	4
1.1.	Загальні відомості	4
1.2.	Розрахунок складу газової фази	5
1.3.	Розрахунок констант рівноваги	6
1.4.	Розрахунок окислюваності металів	9
1.5	Завдання до розрахунку	10
2	Хімічне осадження з газової фази	13
2.1.	Загальні відомості	13
2.2.	Газотранспортні хімічні реакції в системі GaAs – H ₂ O – H ₂	15
2.3.	Розрахунок констант хімічної рівноваги	16
2.4.	Розрахунок складу газової фази	17
2.5.	Область стехіометричності газової фази	19
2.6	Завдання до розрахунку	20
	Рекомендована література	25
	Додаток А – Приклад оформлення титульної сторінки	26

1 ТЕРМОДИНАМІЧНА ОЦІНКА ОКИСЛЮВАНOSTІ МЕТАЛІВ ПРИ ТЕРМООБРОБЦІ ОКСИДНОГО КАТОДА

1.1. Загальні відомості

Оксидні катоди є в даний час одним із найбільш поширених типів термокатоду, що використовуються в електровакуумних приладах (ЕВП) різних класів.

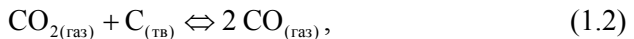
В процесі відкачування ЕВП найбільше газовиділення відбувається на етапі термообробки оксидного катода. Оксидне покриття наноситься на поверхню металевго керна катода у вигляді суспензії карбонатів лужноземельних металів Ba, Sr, Ca. Основною сполукою суміші, виготовленої на основі органічної зв'язуючої речовини (*біндера*), є BaCO_3 . В процесі термообробки оксидного катода у вакуумі спочатку відбувається розкладання органічної зв'язки, що супроводжується газовиділенням і утворенням вуглецю в покритті. При збільшенні температури відбувається розкладання карбонату барію за реакцією:



що має константу рівноваги

$$k_{p_1}(T) = p_{\text{CO}_2}.$$

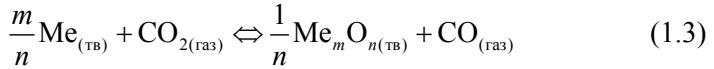
Окисел барію BaO , що утворюється, легований металевим барієм і спеціальними присадками в керні, служить активним термoeмісійним покриттям. Вуглекислий газ CO_2 , що виділяється в реакції, сприяє видаленню вуглецю з оксидного шару за допомогою газотранспортної хімічної реакції:



закон діючих мас для якої має вигляд:

$$k_{p_2}(T) = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}.$$

Отже, при термообробці оксидного катода газова фаза, в основному, містить гази CO_2 і CO . По відношенню до металів Me , таке середовище має окислювально-відновлювальні властивості:



Закон діючих мас для цієї реакції має вигляд:

$$k_{p_3}(T) = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$$

Напрямок протікання реакції (1.3) зумовлений складом газового середовища у вакуумному приладі. При цьому тиски p_{CO_2} і p_{CO} , що формуються реакціями (1.1) і (1.2), є для реакції (1.3) нерівноважними, які визначаються зовнішніми умовами. У загальному випадку вони відрізняються від рівноважного тиску, що входить в константу рівноваги k_{p_3} . Надалі рівноважний тиск позначатимемо $\bar{p}_{\text{CO}}$ і $\bar{p}_{\text{CO}_2}$, тобто

$$k_{p_3} = \frac{\bar{p}_{\text{CO}}}{\bar{p}_{\text{CO}_2}}.$$

Отже, для оцінки термодинамічної можливості окислення металевих деталей арматури приладу, слід насамперед провести розрахунок складу газового середовища, що формується реакціями (1.1) і (1.2), а потім на підставі рівняння ізотерми Вант-Гоффа для реакції (1.3) визначаємо напрям її протікання в газовому середовищі, створеному реакціями (1.1) і (1.2).

1.2. Розрахунок складу газової фази

Метою термодинамічного розрахунку є знаходження температурних залежностей $p_{\text{CO}_2}(T_k)$ і $p_{\text{CO}}(T_k)$, де T_k – температура обробки катода. Зазвичай умови розкладання карбонатів при термообробці такі, що швидкість газовиділення набагато більше швидкості відкачування. Отже, практична ситуація відповідає ізохорному процесу, що протікає в об'ємі, обмеженому вакуумною

оболонкою приладу. В цьому випадку для реакцій (1.1) і (1.2) потрібно застосовувати закон діючих мас у формі:

$$k_{c_1}(T) = c_{\text{CO}_2} \quad \text{і} \quad k_{c_2}(T) = \frac{c_{\text{CO}}^2}{c_{\text{CO}_2}}$$

Звідси для температури T_κ знаходимо:

$$c_{\text{CO}_2} = k_{c_1}(T_\kappa); \quad c_{\text{CO}} = \sqrt{k_{c_1}(T_\kappa) \cdot k_{c_2}(T_\kappa)}. \quad (1.4)$$

Зв'язок $k_p(T)$ і $k_c(T)$ визначаємо з основного газового співвідношення $p_i = c_i RT$:

$$k_p(T) = k_c(T) (RT)^{\Delta v_{(\text{газ})}}, \quad (1.5)$$

де $\Delta v_{(\text{газ})}$ – зміна числа молів газоподібних компонентів реакції. Тоді, підставляючи (1.5) в (1.4), отримуємо:

$$p_{\text{CO}_2}(T_\kappa) = k_{p_1}(T_\kappa); \quad p_{\text{CO}}(T_\kappa) = \sqrt{k_{p_1}(T_\kappa) \cdot k_{p_2}(T_\kappa)}. \quad (1.6)$$

Отже, розрахунок складу газової фази зводиться до знаходження температурної залежності констант рівноваги $k_{p_1}(T)$ і $k_{p_2}(T)$.

1.3. Розрахунок констант рівноваги

Запишемо хімічну реакцію в узагальненому вигляді



де A_n і A_κ – хімічні символи початкових (n) і кінцевих (κ) учасників реакції, ν_n і ν_κ – відповідні їм стехіометричні коефіцієнти.

У основі розрахунку константи рівноваги $k_p(T)$ будь-якої реакції лежить співвідношення, що виражає k_p через ΔG_T° :

$$\ln k_p(T) = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}. \quad (1.8)$$

При цьому стандартний ізобарний потенціал ΔG_T° в (1.8) виражається через тепловий ефект реакції ΔH_T° і зміну ентропії реакції ΔS_T° у стандартних умовах:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ. \quad (1.9)$$

Отже, розрахунок $k_p(T)$ зводиться до обчислення ΔH_T° і ΔS_T° для конкретної хімічної реакції. Початковими для розрахунку служать вирази:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_{p,T} dT, \quad (1.10)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_{p,T}}{T} dT, \quad (1.11)$$

де ΔH_{298}° і ΔS_{298}° – стандартні тепловий ефект і зміна ентропії реакції при $T = 298 \text{ K}$, $\Delta C_{p,T}$ – зміна ізобарної теплоємності в реакції, залежна від температури.

Величини ΔH_{298}° , ΔS_{298}° і $\Delta C_{p,T}$ обчислюють на основі таблиць стандартних термодинамічних величин, що знаходяться в довідкових виданнях і мають різний вигляд. Для розрахунку складу газової фази, що утворюється в процесі термообробки оксидного катода, необхідні термодинамічні дані хімічної системи $\text{Ba} - \text{Sr} - \text{Ca} - \text{C} - \text{O}$ наведені в табл. 1.1.

Для визначення ΔH_{298}° і ΔS_{298}° використовують вирази:

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum_{\kappa} \nu_{\kappa} \Delta H_{298,\kappa}^\circ - \sum_n \nu_n \Delta H_{298,n}^\circ; \quad (1.12)$$

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum_{\kappa} \nu_{\kappa} S_{298,\kappa}^\circ - \sum_n \nu_n S_{298,n}^\circ; \quad (1.13)$$

де $\Delta H_{298,\kappa(n)}^\circ$ і $S_{298,\kappa(n)}^\circ$ – стандартні теплоти утворення сполук із простих речовин і стандартні ентропії речовин.

Як прості речовини, для яких $\Delta H_{298}^{\circ} = 0$, приймаються атомарні і молекулярні форми, які стійкі в стандартних умовах ($p = 1 \text{ атм}$, $T = 298 \text{ К}$), такі як, H_2 , O_2 , Hg , I_2 , C тощо.

Для обчислення $\Delta C_{p,T}$ застосовують вираз, аналогічний формою виразам (1.12) і (1.13):

$$\Delta C_{p,T} = \sum_{\kappa} \nu_{\kappa} C_{p,\kappa,T} - \sum_n \nu_n C_{p,n,T} \quad (1.14)$$

Температурна залежність ізобарних теплоємностей $C_{p,\kappa(n),T}$ апроксимується функцією:

$$C_{p,T} = a + bT + cT^{-2}, \quad (1.15)$$

де a , b і c – коефіцієнти, задані для даної речовини в табл. 1.1.

Отже, розрахунок температурної залежності $k_p(T)$ через ΔG_T° відповідно до (1.8), проводимо за формулами (1.9) – (1.15). При цьому можливі три наближення.

Перше наближення: нехтуємо температурною залежністю термодинамічних величин, тобто вважаємо, що $\Delta C_p = 0$. Тоді (1.9) набуває вигляду:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ}. \quad (1.16)$$

Друге наближення: нехтуємо температурною залежністю теплоємностей, тобто вважаємо $\Delta C_p = \Delta C_{p,298} = \text{const}$. Тоді з (1.9), (1.10) і (1.11) випливає:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{298}^{\circ} - \Delta C_{p,298} \cdot T \cdot f(T), \quad (1.17)$$

$$\text{де } \Delta C_{p,298} = \sum_{\kappa} \nu_{\kappa} C_{p,\kappa,298} - \sum_n \nu_n C_{p,n,298},$$

і вводимо функцію

$$f(T) = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1,$$

названу функцією Уліха.

Третє наближення враховує точну залежність $\Delta C_p(T)$, розраховану за формулою (1.14) на основі табличних даних. У цьому наближенні використовуємо формулу Темкіна – Шварцмана:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T(M_0\Delta a + M_1\Delta b + M_{-2}\Delta c), \quad (1.18)$$

де Δa , Δb і Δc – алгебраїчні суми коефіцієнтів (1.15), підраховані з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів реакції (1.7) за загальним правилом, наприклад: $\Delta a = \sum_{\kappa} \nu_{\kappa} a_{\kappa} - \sum_n \nu_n a_n$.

Коефіцієнти Темкіна – Шварцмана, що входять в рівняння (1.18), обчислюємо за наступними формулами:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1, \quad M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n}, \quad n \neq 0.$$

1.4. Розрахунок окислюваності металів

Для з'ясування питання про окислюваність металів у газовому середовищі, сформованому в процесі термообробки оксидного катода, необхідно розрахувати температурний хід константи рівноваги k_{p_3} окислювально-відновлюваної реакції (1.3). Ізобарний потенціал цієї реакції в реальних умовах обчислюється за рівнянням ізотерми Вант-Гоффа:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} - \ln k_{p_3}(T) \right) = RT \ln \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{\bar{P}_{\text{CO}_2}}{\bar{P}_{\text{CO}}} \right), \quad (1.19)$$

де $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$ – відношення тиску, отримане з розрахунку газової фази, відрізняється від співвідношення рівноважних величин для реакції (1.3) $\frac{\bar{P}_{\text{CO}}}{\bar{P}_{\text{CO}_2}} = k_{p_3}$. З (1.19) видно, що:

- а) при $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} > \frac{\bar{p}_{\text{CO}}}{\bar{p}_{\text{CO}_2}}$ маємо $\Delta G > 0$, тобто реакція (1.3) зсунена вліво і відповідний метал не окислюється в даній газовій суміші;
- б) при $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} < \frac{\bar{p}_{\text{CO}}}{\bar{p}_{\text{CO}_2}}$ маємо $\Delta G < 0$, тобто реакція (1.3) зсунена вправо і метал окислюється.

1.5 Завдання до розрахунку

- Обчисліть для заданої пари метал – оксид температурні залежності ΔG_T° в інтервалі температур 1 000...1 500 К для реакцій (1.1) – (1.3) (метал обирається згідно варіанту за табл. 1.1) за трьома наближеннями, використовуючи формули (1.16) – (1.18) і табл. 1.2.

Таблиця 1.1 – Варіанти завдань

№ вар.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Me	Ba	C	Mg	Cu	Ni	Fe	Cr	Ag	W	Mo	Ta	Ti	Al	Zr	Cd	Nb

- Визначте температурні залежності відношення $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$ для всіх трьох наближень в інтервалі 1 000...1 500 К, використовуючи результати п. 1 і формули (1.6) і (1.8).
- Побудуйте графіки температурних залежностей $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$ і $k_{p_3}(T)$ для трьох наближень і за знаком ΔG (1.19) зробити висновок про окислюваність заданого металу.

Таблиця 1.2 – Термодинамічні властивості металів і сполук

Речовин а	$\Delta H_{298, \kappa(n)}^{\circ}$, ккал моль	$S_{298, \kappa(n)}^{\circ}$, кал моль · К	$\Delta C_{p, 298}$, кал моль · К	$C_{p, T} = a + bT + cT^{-2}$		
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
1	2	3	4	5	6	7
Ba	0	64,9	26,36	22,26	13,8	–
BaCO ₃	– 287,3	26,8	20,4	20,8	11,7	– 2,9
BaO	–133,0	16,8	11,29	12,7	1,1	– 2,0
SrCO ₃	– 291,7	23,1	19,4	18,8	12,7	– 2,2
SrO	– 141,7	13,1	10,7	11,5	2,1	– 1,0
CaCO ₃	– 285,4	21,8	19,9	16,3	15,7	– 3,2
CaO	– 151,2	9,1	10,0	10,3	2,5	– 1,4
C	0	1,4	2,0	4,1	1,0	– 2,1
CO _(газ)	– 26,4	47,1	7,0	6,8	1,0	– 0,1
CO _{2(газ)}	– 94,1	51,1	8,9	10,6	2,2	– 2,0
Mg	0	7,81	5,9	22,3	10,64	– 0,42
MgO	– 143,2	6,4	8,8	42,59	7,28	– 6,19
MgCO ₃	– 260,9	15,5	16,9	77,91	57,74	– 17,41

Оксиди металів, що входять до складу ядерів

1	2	3	4	5	6	7
Cu	0	7,96	5,86	5,41	1,50	–
CuO	– 39,5	10,20	10,70	9,27	4,80	–
Cu ₂ O	– 40,0	22,44	16,70	14,90	5,70	–
Ni	0	7,14	6,20	4,06	7,04	–
NiO	– 57,3	9,10	10,58	– 4,99	37,58	3,89
Fe	0	6,49	6,03	4,60	5,02	–
FeO	– 63,2	14,05	12,20	12,62	1,49	– 0,76
Fe ₂ O ₃	– 196,3	21,50	24,80	23,36	17,24	– 3,08
Fe ₃ O ₄	– 266,9	36,20	34,27	39,92	18,86	– 10,01

Продовження таблиці 1.2

1	2	3	4	5	6	7
Cr	0	5,68	5,58	5,84	2,36	– 0,88
CrO ₃	– 142,1	17,20	–	–	–	–
Cr ₂ O ₃	– 273,0	19,78	25,0	28,53	2,20	– 3,74
Ag	0	10,20	6,09	5,73	1,26	– 0,06
Ag ₂ O	– 7,30	29,10	15,67	13,26	7,04	–
W	0	7,80	5,93	5,74	0,76	–
WO ₂	– 140,43	12,09	13,32	–	–	–
WO ₃	– 200,93	19,50	19,04	–	–	–
Mo	0	6,84	5,68	5,48	1,30	–
MoO ₂	– 140,75	11,11	13,35	–	–	–
Ta	0	9,92	6,04	–	–	–
Ta ₂ O ₅	– 489,37	33,89	32,23	–	–	–
Ti	0	7,33	5,98	5,28	2,40	–
TiO	– 129,40	8,31	9,53	–	–	–
Ti ₂ O ₃	– 363,00	18,46	22,88	–	–	–
TiO ₂	– 225,50	12,00	13,49	17,14	0,98	– 3,50
Ti ₃ O ₅	– 586,84	30,14	36,02	–	–	–
Al	0	6,77	5,82	4,94	2,96	–
Al ₂ O ₃	– 400,3	12,18	18,88	27,38	3,08	– 8,20
Zr	0	9,3	6,01	6,83	1,12	– 0,91
ZrO ₂	– 261,47	12,03	13,40	16,64	1,80	– 3,36
Cd	0	12,37	6,19	5,31	2,94	–
CdO	– 61,2	13,10	10,18	9,65	2,08	–
Nb	0	8,74	5,87	–	–	–
NbO	– 406,0	11,9	9,86	–	–	–
NbO ₂	– 795,4	13,01	13,72	–	–	–
Nb ₂ O ₅	– 1898,0	32,74	31,53	–	–	–

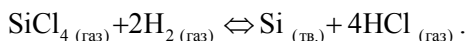
Примітка. Виділені значення відносяться до джоулів.

2 ХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ З ГАЗОВОЇ ФАЗИ

2.1. Загальні відомості

Процеси осадження з газової фази напівпровідникових, діелектричних і провідних шарів мають низку переваг порівняно з методами вакуумного осадження, які можуть здаватися простішими і технологічнішими. Застосування газової епітаксії забезпечує високу продуктивність процесу осадження і структурну досконалість шарів, що досягається завдяки рівноважному термалізованому режиму осадження компонентів, і газовому травленню підкладок.

Високу ефективність мають технологічні процеси відновлення галогенідів (хлоридів, фторидів, бромідів, йодидів) воднем. Разом з галогенідами застосовуються технологічні процеси відновлення металорганічних сполук хімічних елементів. Найбільшого поширення набули газотранспортні хімічні реакції (ГТХР) за участю хлоридів, наприклад, процес отримання епітаксialьних напівпровідникових шарів відновленням тетрахлориду кремнію (SiCl_4):



У реальних умовах при температурах $1150 \div 1250^\circ\text{C}$ ця реакція супроводжується аналогічними газофазними реакціями, в правій частині яких замість $\text{Si}_{(\text{тв.})}$ знаходяться газоподібні продукти – дихлорид SiCl_2 і трихлорсилан SiHCl_3 .

Термодинамічні дані хімічної системи $\text{Si}-\text{H}-\text{Cl}$ наведені в табл. 2.1. У цій же таблиці представлені термодинамічні дані для інших хімічних систем, які необхідні для виконання завдань, пов'язаних з термодинамічним аналізом газотранспортних хімічних реакцій.

Метод ГТХР застосовує хімічний транспорт складнолетючих хімічних компонентів, які за допомогою оборотної гетерогенної реакції переходять в зоні джерела з твердої фази в газову, а потім в зоні синтезу відбувається зворотний перехід продукту реакції з газової фази в тверду. При цьому синтез необхідної твердої фази здійснюється на поверхні підкладки, що приводить до епітаксialьного нарощування монокристалічних шарів напівпровідників з високим

ступенем морфологічної, структурної і електрофізичної досконалості. З цією метою в газовий потік, що створюється за рахунок газу-носія (водню H_2 або інертного газу), вводиться так званий *транспортний агент*. Його основна функція – здійснювати травлення твердого напівпровідникового матеріалу з утворенням газоподібних продуктів реакції, що переносяться загальним потоком із зони травлення в зону осадження.

Прикладом застосування ГТХР у відкритій проточній камері є хлоридний метод епітаксії арсеніду галію в системі $GaAs - AsCl_3 - H_2$. У реактор подається газ-носіє H_2 , насичений парами $AsCl_3$ (рис. 2.1).

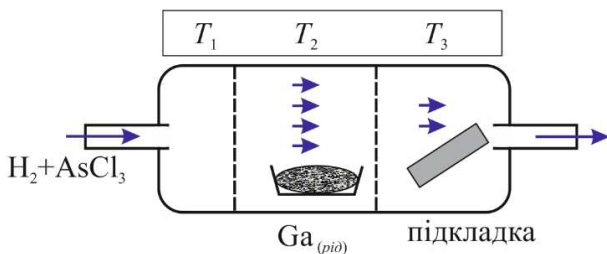


Рисунок 2.1 – Приклад застосування ГТХР у відкритій проточній камері

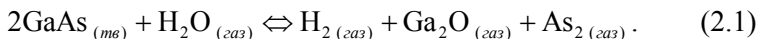
Взаємодія між воднем і хлоридом миш'яку у вхідній зоні дає газоподібні продукти HCl і As_4 , які поступають в зону джерела, що містить човник з рідким галієм. Тут газоподібний миш'як насичує розплав галію з утворенням на його поверхні твердого шару $GaAs$. Отже, хімічна реакція має наступний вигляд:



У зоні джерела реакція зсунена вправо, у бік газоподібних продуктів. Оскільки реакція є ендотермічною, то кристалізація арсеніду галію на підкладці відбувається при зниженій відносно джерела температурі.

2.2. Газотранспортні хімічні реакції в системі $GaAs - H_2O - H_2$

Для арсеніду галію GaAs роль транспортного агента можуть виконувати пари води H_2O . Основною газотранспортною реакцією при цьому є наступна реакція з утворенням летючого оксиду Ga_2O :



Закон діючих мас для цієї реакції має вигляд:

$$k_{p_1}(T) = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{Ga}_2\text{O}} p_{\text{As}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (2.2)$$

Зазвичай процес проводиться у відкритій проточній системі, при атмосферному сумарному тиску.

Схематичне зображення процесу газофазного осадження (ГФО) наведено на рис. 2.2. У даному процесі відбувається взаємодія Ga і As з газом-носієм, утворення летких сполук, їх перенесення в зону осадження, розкладання з виділенням Ga і As, і формування плівки (епітаксiального шару). На вхід системи подається газ-носієй водень під тиском $p_{\text{H}_2}^\circ$ що містить пари води.

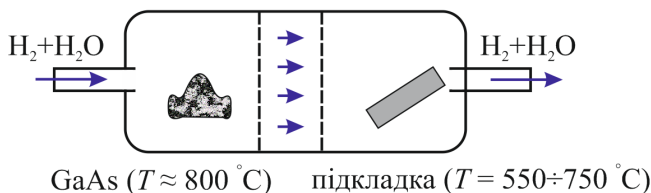


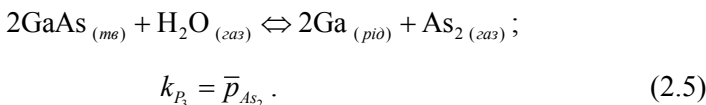
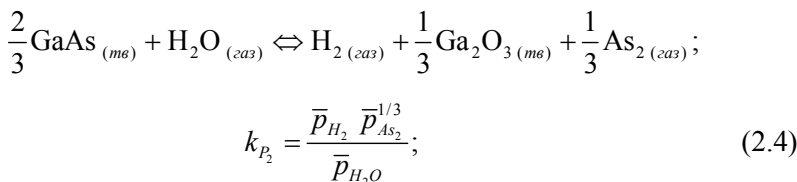
Рисунок 2.2 – Схематичне зображення процесу газофазного осадження (ГФО)

Поява пари води в газі-носієві (водні) забезпечується внаслідок протікання газу через барботер із водою, який знаходиться в термостаті. Парціальний тиск пари води $p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ визначається точкою роси – тиском насиченої пари. Відносну вологість водню, що вводиться в систему, можна виразити наступним параметром:

$$x = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ}{p_{\text{H}_2}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^\circ}{n_{\text{H}_2}}, \quad (2.3)$$

де $n_{\text{H}_2}^\circ$ і $n_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ (число молів водню і пари води, що подається на вхід реактора, і які визначаються початковим парціальним тиском.

У системі, що вивчається, разом з основною газотранспортною реакцією (2.1), можливе протікання конкуруючих реакцій, що перешкоджають транспорту арсеніду галію в газовій фазі за допомогою пари води. Це відбувається унаслідок "скріплення" галію у формі нової конденсованої фази. Такими фазами є нелеткий оксид Ga_2O_3 і рідкий галій Ga . Отже, конкуруючі реакції мають вигляд:



Конкуруючі реакції пригнічуються, якщо їх ізобарний потенціал, обчислений за рівнянням ізотерми Вант-Гоффа (1.19) має позитивний знак ($\Delta G > 0$). В цьому випадку реакції (2.4) і (2.5) зсунуті вліво, так що утворення твердого оксиду Ga_2O_3 не відбувається. Початковим етапом термодинамічного аналізу є визначення температурного ходу констант рівноваги.

2.3. Розрахунок констант хімічної рівноваги

У довідковій літературі часто термодинамічні величини приводяться у зв'язку з їх абсолютними значеннями, G_T° , H_T° , отриманими на основі спектроскопічних даних. Зокрема, використовується функція:

$$S_T^\circ = \frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T},$$

значення якої приведені в табл. 2.1.

Термодинамічний потенціал ΔS_T° дозволяє записати стандартний ізобарний потенціал реакції ΔG_T° у наступному вигляді:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_T^\circ. \quad (2.6)$$

Константа хімічної рівноваги $k_p(T)$ пов'язана з величиною G_T° аналогічним співвідношенням (1.8), і з урахуванням (2.6) отримуємо

$$\ln k_p(T) = \frac{1}{R} \left(\Delta S_T^\circ - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T} \right). \quad (2.7)$$

Стандартна теплота реакції ΔH_{298}° обчислюється, як і раніше, за формулою (1.12), а величина ΔS_T° – за загальним правилом:

$$\Delta S_T^\circ = \sum_k \nu_k S_T^\circ(A_k) - \sum_n \nu_n S_T^\circ(A_n), \quad (2.8)$$

при цьому значення $S_T^\circ(A_k)$ і $S_T^\circ(A_n)$ обираються з табл. 2.1.

2.4. Розрахунок складу газової фази

Загальний тиск, при якому відбувається газотранспортний хімічний процес рівний P , тоді сума парціального тиску газових компонентів буде рівна:

$$P_\Sigma = p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{Ga}_2\text{O}} + p_{\text{As}_2} = P. \quad (2.9)$$

У найбільш застосовному на практиці випадку, тиск P дорівнює атмосферному.

У хімічні реакції вступає тільки частина молів присутніх реагентів. Якщо на вході в реактор знаходиться $n_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ молів пари води, то в реакцію вступило $\alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ молів, де α – ступінь перетворення. Рівноважна кількість молів газів, присутніх в хімічній системі, з урахуванням співвідношення (2.3), визначається таким чином:

$$\begin{aligned}
n_{\text{H}_2} &= n_{\text{H}_2}^{\circ} + \alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = n_{\text{H}_2}^{\circ} (1 + \alpha x); \\
n_{\text{H}_2\text{O}} &= n_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} (1 - \alpha) = n_{\text{H}_2}^{\circ} (1 - \alpha)x; \\
n_{\text{Ga}_2\text{O}} &= n_{\text{As}_2} = \alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = n_{\text{H}_2}^{\circ} \alpha x.
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Повне число газових молів по аналогії з (2.9) має наступний ви:

$$n_{\Sigma} = n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{Ga}_2\text{O}} + n_{\text{As}_2} = n_{\text{H}_2}^{\circ} [1 + (1 + 2\alpha)x]. \tag{2.11}$$

Парціальні тиски для кожного компоненту, розраховані за формулою $p_i = \frac{n_i}{n_{\Sigma}} p_{\Sigma}$, має відповідні вирази:

$$\begin{aligned}
p_{\text{H}_2} &= \frac{1 + \alpha x}{1 + (1 + 2\alpha)x} \cong 1 - (1 + \alpha)x \approx 1; \\
p_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{(1 - \alpha)x}{1 + (1 + 2\alpha)x} \cong (1 - \alpha)x; \\
p_{\text{Ga}_2\text{O}} = p_{\text{As}_2} &= \frac{\alpha x}{1 + (1 + 2\alpha)x} \cong \alpha x.
\end{aligned} \tag{2.12}$$

Наближені рівності в системі виразів (2.5) отримана з урахуванням малості величини $\alpha = 10^{-2} \div 10^{-4}$. Підставляючи вирази (2.12) в (2.9), отримуємо рівняння для знаходження ступеня перетворення α як функції температури і відносної вологості x :

$$\alpha^2 + \frac{K_{p_1}(T)}{x} \alpha - \frac{K_{p_1}(T)}{x} = 0.$$

Вирішення рівняння представимо наступним виразом:

$$\alpha(T, x) = \frac{K_{p_1}(T)}{2x} \left[\sqrt{1 + \frac{4x}{K_{p_1}(T)}} - 1 \right]. \tag{2.13}$$

Після обчислення ступеня перетворення $\alpha(T, x)$ виконується розрахунок рівноважного парціального тиску p_{As_2} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$, і $p_{\text{Ga}_2\text{O}}$ як функції температури T відносної вологості x за формулами (2.12).

2.5. Область стехіометричності газової фази

Для термодинамічної оцінки можливості пригнічення конкуруючих реакцій необхідно розрахувати їх ізобарний потенціал для реальних тисків в системі, отриманих з попереднього розрахунку для основної реакції (2.1). Рівняння ізотерми Вант-Гоффа для конкуруючих реакцій, згідно (1.19), мають наступний вигляд для реакцій (2.4) і (2.5), відповідно:

$$\Delta G_2(T, a) = RT \left[\ln \frac{p_{\text{H}_2}(T, x) p_{\text{As}_2}^{1/3}(T, x)}{p_{\text{H}_2\text{O}}(T, x)} - \ln k_{p_2}(T) \right]; \quad (2.14)$$

$$\Delta G_3(T, x) = RT \left[\ln p_{\text{As}_2}(T, x) - \ln k_{p_3}(T) \right]. \quad (2.15)$$

У вирази (2.14) і (2.15) входить парціальний тиск компонентів стехіометричної газової суміші p_{H_2} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{As_2} , записані у вигляді (2.5). Рівності $\Delta G_2(T, x) = 0$ і $\Delta G_3(T, x) = 0$ задають межі області стехіометричності газової фази, побудовані на площині (T, x) (рис. 2.3). Вказані межі визначають область, де $\Delta G_2(T, x) > 0$ і $\Delta G_3(T, x) > 0$, тобто формується тільки необхідна тверда фаза.

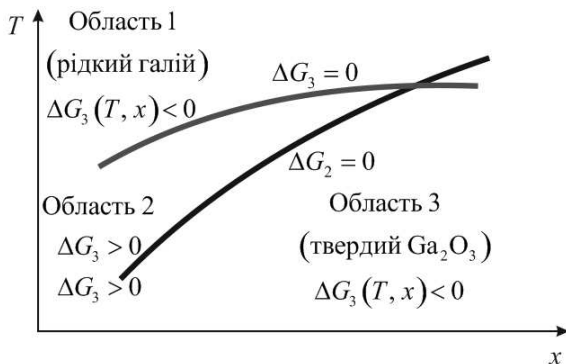


Рисунок 2.3

За межами цієї області, разом з реакцією (2.1), відбувається, з одного боку, реакція (2.3) з утворенням $\text{Ga}_2\text{O}_{3(\text{тв.})}$, а з іншого боку – реакція дисоціації арсеніду галію з утворенням $\text{Ga}_{(\text{рід.})}$.

2.6 Завдання до розрахунку

1. Використовуючи термодинамічні дані з табл. 2.2 і формули (2.6) і (2.7), знайдіть температурні залежності $k_{p_1}(T)$, $k_{p_2}(T)$ і $k_{p_3}(T)$ в інтервалі температур 800–1300 К.
2. Обчисліть за формулою (2.12) залежність ступеня перетворення $\alpha(T, a)$ для інтервалу температур 800–1300 К, інтервалу відносної вологості водню 0,002–0,03 і заданого індивідуально сумарного тиску P .
3. Обчисліть за формулами (2.11) і побудуйте залежності $p_{\text{H}_2\text{O}}(T, x)$ і $p_{\text{As}_2}(T, x) = p_{\text{Ga}_2\text{O}}(T, x)$ для заданих значень вологості x .
4. Використовуючи вирази (2.13) і (2.14), обчисліть і побудуйте залежності $\Delta G_2(T, x)$ і $\Delta G_3(T, x)$ для вибраних значень x .
5. Графічно обчисліть корені рівнянь $\Delta G_2(T, x) = 0$ і $\Delta G_3(T, x) = 0$; результати рішення зобразіть графічно в координатах (T, x) ; вкажіть межі області стехіометричності газової фази.

Таблиця 2.1 – Термодинамічні дані системи GaAs – H₂O – H₂

Функції	T, К	Речовина (стан)							
		H ₂ (газ)	H ₂ O (газ)	As ₂ (газ)	As ₄ (газ)	Ga ₂ O (газ)	Ga ₂ O ₃ (тв)	Ga (pid)	GaAs (тв)
S_T° , $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	700	33,15	27,41	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
	1 000	34,76	49,38	61,58	84,76	76,04	30,71	22,27	17,65
	1 100	35,24	49,99	62,17	86,11	76,96	32,30	22,90	18,10
	1 200	35,69	50,58	62,74	87,35	77,83	33,82	23,48	18,43
	1 300	36,13	51,14	63,28	88,36	78,66	35,24	24,01	18,88
ΔH_{298}° , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	298	0	-57,8	48,0	34,5	-19,7	-240	1,34	-17,7

Таблиця 2.2 – Термодинамічні дані деяких матеріалів

Речовина (стан)	ΔH_{298}° , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S_{298, \kappa(n)}^{\circ}$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\Delta C_{p, 298}^{\circ}$, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\Delta_{tr} H$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$			
				$T_{\text{плав}}, ^{\circ}\text{C}$	$-\Delta_{tr} H$ (тв – рід)	$T_{\text{вип}}, ^{\circ}\text{C}$	$-\Delta_{tr} H$ (рід – газ)
1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{AsCl}_3(\text{рід})$	– 75,1	50,5	31,8	–16	2,4	130	9,0
$\text{AsCl}_3(\text{газ})$	– 64,5	77,6	18,0	$T = 130 - 1500 \text{ K}$			
$\text{Ga}_{(\text{мє})}$	0	9,8	6,2	30	1,3	2205	60,9
$\text{Ga}_{(\text{газ})}$	– 65,1	40,2	6,0				
$\text{GaCl}_3(\text{газ})$	– 105,8	(51)	(4)				
$\text{Al}_{(\text{мє})}$	0	6,7	5,8	660	2,6	2520	69,8
$\text{AlCl}_3(\text{мє})$	– 166,2	40	13,2	180	13,4		
$\text{AlCl}_3(\text{газ})$	– 139,7	77,6	4,9				
$\text{In}_2\text{O}_{(\text{газ})}$	– 55	298	50	$T = 700 - 1500 \text{ K}$			
$\text{In}_2\text{O}_3(\text{мє})$	– 926	108	92				
$\text{In}_{(\text{мє})}$	0	57,8	26,7	156	3,3	2 024	228

Продовження таблиці 2.2

1	2	3	4	5	6	7	8
In _(газ)	0	7,14	6,20				
InAs	–15,5	14,7	12,6	943			
GaP	–16,1	15,2	13,0	1467			
P _(мє)	0	10,0	5,7	566	0,16	460 _(в03)	3,1
P _{4(газ)}	–75,1	38,8	5,0				
Ta	0	39,6	24,36		31,5		
TaCl _{5(мє)}	–861	264,6	140	220	34,4		
TaCl _{5(пiд)}	–827,4	336,1	193	233			
TaCl _{5(газ)}	–767,3	418,1	124	$T = 510 - 2\,500\text{ K}$			
TaCl _{4(мє)}	–709,8	193	134				
TaCl _{2(мє)}	–357	128	65,6	$T = 298 - 1\,250\text{ K}$			
Nb	0	8,74	5,87				
NbCl _{5(мє)}	–189,8	53,8	37,8	205	6,9	250	13,0
NiCl _{5(газ)}	–169,9	68,2	31,5	$T = 523 - 2\,000\text{ K}$			

Продовження таблиці 2.2

1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{NiCl}_{4(\text{тв})}$	– 166,0	43,8	31,8	455	29,3		
$\text{NiCl}_{4(\text{газ})}$	– 135,5	84,7	25,7	$T = 728 - 2\,000\text{ K}$			
$\text{NiCl}_{3(\text{тв})}$	– 138,5	35,0	22,8	$T = 298 - 2\,000\text{ K}$			
H_2	0	31,1	6,9				
Cl_2	0	53,1	7,5				
HCl	– 22,0	44,2	6,3				

РЕКОМЕНДОВАНА ЛИТЕРАТУРА

1. Краткий справочник физико-химических величин под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.
2. **Барыбин, А. А.** Физико–технологические основы электроники [Текст] / А. А. Барыбин, В. Г. Сидоров. – СПб.: Лань, 2001. – 272 с.
3. **Крапухин, В. В.** Теория процессов полупроводниковой технологии. Электронные и микроэлектронные материалы и компоненты твердотельной электроники [Текст] / В. В. Крапухин, И. А. Соколов, Г. Д. Кузнецов. – М.: МИСИС, 1995. – 493 с.
4. **Курносков, А. И.** Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем [Текст] / А. И. Курносков, В. В. Юдин. – М.: Высшая. школа, 1986. – 368 с.
5. Свойства неорганических соединений. Справочник / Ефимов А.И. и др. – Л.: Химия, 1983 – 392 с.
6. **Скворцов, И. М.** Технология и аппаратура газовой эпитаксии кремния и германия [Текст] / И. М. Скворцов, И. И. Лapidус, Б. В. Орион. – М.: Энергия, 1978. – 136 с.
7. **Угай, Я. А.** Введение в химию полупроводников [Текст] / Я. А. Угай. – М.: Высшая. школа, 1975. – 302 с.

Додаток А

Приклад оформлення титульної сторінки

Міністерство освіти і науки України
Запорізький національний технічний університет

Кафедра МіНЕ

РОЗРАХУНКОВО-ГРАФІЧНЕ ЗАВДАННЯ

з дисципліни
„Фізична хімія“

(тема роботи)

Виконав:

студент ____ курсу, група РТ-__

(Ініціали, Прізвище)

Прийняв:

(посада)

(Ініціали, Прізвище)

20 __ р.