

УДК 541.536.621.315

ДВА ПІДХОДИ В ЗАСТОСУВАННІ МЕТОДІВ РІВНОВАЖНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ ДО МОДЕЛЮВАННЯ СИСТЕМ “ВОДЕНЬ- ТВЕРДЕ ТІЛО”

Горбенко В.І., Швець Ю.О.

Останнім часом у металургії та напівпровідникових технологіях поширюється використання водню для впливу на структурні, фізичні та електрофізичні властивості матеріалів [1-3]. Як правило, наводнювання відбувається в системах з підвищеним вмістом атомарної компоненти, яка має високу хімічну активність. Для більшості випадків, це вимагає точного підбору параметрів та режимів обробки. Тривалість експериментальних досліджень та специфічність необхідного для цього обладнання потребує проведення попереднього прогностичного аналізу вибраної системи.

Значна база даних, прозорість методів та добре розроблені сучасні алгоритми ставлять рівноважну термодинаміку, серед інших методів, у найвигідніший стан. Але коло задач, безпосередньо пов'язаних з рівноважними системами, занадто вузьке. Однак, рівняння методів рівноважної термодинаміки можуть застосовуватись і для моделювання систем, що знаходяться в деякому стаціонарному стані і містять радикальні компоненти в підвищеній концентрації, до яких саме і відноситься атомарний водень. У цій роботі розглядаються два підходи до моделювання таких систем: з використанням методу констант хімічних реакцій та методу екстремуму термодинамічного потенціалу.

Метод констант хімічних реакцій. Система рівнянь у цьому методі складається [4]: з рівнянь закону діючих мас по числу незалежних реакцій; з відношень матеріальних балансів атомів, які входять до системи; закону Дальтона. Так як ця система рівнянь є нелінійною, то її розв'язок знаходять ітераційними методами, які дуже добре алгоритмізуються та програмуються.

Звичайно, метод дозволяє визначати склад термодинамічної системи у стані рівноваги. Для відображення підвищеного вмісту атомарного водню введемо коефіцієнт зміщення для реакції дисоціації молекулярного водню на атоми. Хімічна реакція та її коефіцієнт мають вигляд



$$K_r = \frac{P_H^2}{P_{H_2}}, \quad (2)$$

де K_r – коефіцієнт реакції у рівновазі;

P_H та P_{H_2} – парціальні тиски атомарного та молекулярного водню, відповідно.

Тепер припустимо, що на систему діє зовнішнє джерело збудження, результатом чого є підвищення концентрації атомарної компоненти водню. У цьому випадку коефіцієнт реакції (1) буде мати вигляд

$$K_r^* = \frac{(P_H^*)^2}{P_{H_2}^*}, \quad (3)$$

де K_r^* – коефіцієнт реакції у стані збудження;

P_H^* та $P_{H_2}^*$ – парціальні тиски атомарного та молекулярного водню при збудженні системи.

Так як величина тиску атомарного водню під час дії збудження більше, ніж у стані рівноваги системи, то для коефіцієнтів реакції існує $K_r^* > K_r$. Для моделювання фізико-хімічних процесів у системі зі збудженням зручно користуватись не коефіцієнтом K_r^* , а його відношенням до K_r :

$$\gamma_s = \frac{K_r^*}{K_r}. \quad (5)$$

Величину γ_s назвемо коефіцієнтом зміщення реакції, так як вона має всі властивості коефіцієнта реакції. Зрозуміло, що коефіцієнт γ_s не несе механізму, який викликає підвищення вмісту атомів, а лише констатує це.

Тепер розглянемо систему “водень-оксид міді”, в якій при підвищенні концентрації водневих атомів експериментально спостерігається відновлення оксиду до металу при кімнатній температурі. До розгляду включимо такі речовини: $H_{(г)}$, $H_{2(г)}$, $O_{(г)}$, $O_{2(г)}$, $H_2O_{(г)}$, $CuH_{(г)}$, $Cu_{(г)}$, $Cu_{(тв)}$, $Cu_2O_{(г)}$, $Cu_2O_{(тв)}$, $CuO_{(г)}$, $CuO_{(тв)}$. Так як для порівняння з експериментом достатньо знати поведінку конденсованих речовин, результати обчислювань проаналізуємо тільки для $Cu_{(тв)}$, $Cu_2O_{(тв)}$, $CuO_{(тв)}$. На рис. 1 показані $Cu_{(тв)}$ та $Cu_2O_{(тв)}$ оскільки $CuO_{(тв)}$ залишається термодинамічно невідповідним при будь-яких значеннях γ_s . Перехід $Cu_2O_{(тв)} \Rightarrow Cu_{(тв)}$,

або іншими словами - відновлення оксиду міді до металу, відбувається в діапазоні значень $\ln \gamma_s$ від 25.15 до 25.60. При подальшому зростанні зміщень у конденсованому стані залишається тільки метал. Це добре узгоджується з експериментальними даними, так як при обробці зразків концентрація атомів водню становила близько 10^{20} м^{-3} , що відповідає значенню $\ln \gamma_s \approx 100$.

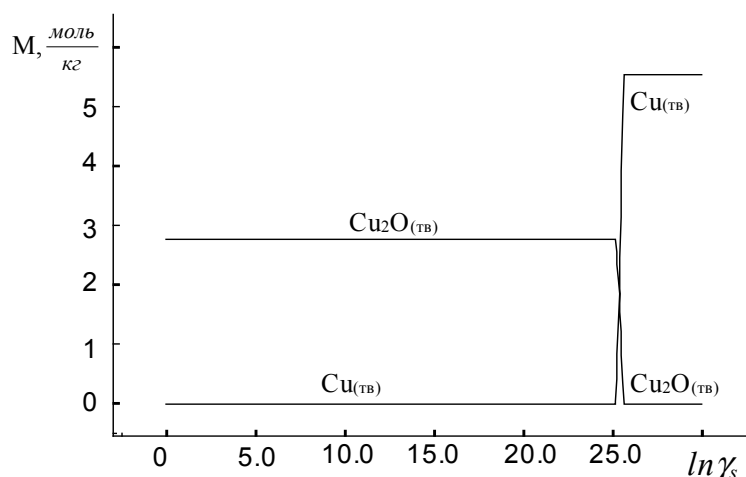


Рис. 1. Залежність складу конденсованої фази в системі “водень – оксид міді” від величини зміщення у реакції дисоціації молекулярного водню.

Слід відзначити, що представлений підхід може застосовуватись для розгляду впливу на систему будь-якої радикальної компоненти.

Метод екстремуму термодинамічного потенціалу. Незважаючи на прозорість підходу в методі констант хімічних реакцій при моделюванні систем з підвищеним вмістом однієї радикальної компоненти, задача значно ускладнюється при використанні його до розгляду систем з двома такими компонентами і практично не розв’язується при більшому їх числі. Для обчислення таких систем найбільш придатним є метод екстремуму термодинамічного потенціалу, оскільки він дозволяє ввести енергетичні характеристики взаємодії зовнішнього збудження та газових компонент. Система рівнянь у цьому методі обов’язково містить [5,6]: рівняння для газоподібних та конденсованих речовин, по їх числу в системі; рівняння постійності сумарної маси для кожного з хімічних елементів системи та рівняння газового стану.

Розглянемо систему "нейтральна газова фаза - тверде тіло", яка збуджується електричним розрядом і знаходиться в квазірівноважному (стаціонарному) стані. Газова фаза цієї системи характеризується надрівноважним вмістом декількох радикальних компонент. Відомо, що коли концентрація

недисоційованих молекул N^o значно перевищує концентрацію продисоційованих N^d , то має місце лінійна залежність між швидкістю утворення радикалів та потужністю розряду [7]. Тоді для двох різних компонент газової фази відношення між енергіями, які вони поглинають від зовнішнього джерела, може бути записане в вигляді

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{N_2^o}{N_1^o} \quad (6)$$

де n_i – коефіцієнт пропорційності, що має смисл чутливості i -тої компоненти до енергетичного впливу.

Загальна величина енергії, що споживається цими компонентами дорівнює:

$$\Delta E = \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{N_2^o}{N_1^o} \cdot E_1 + E_1 \quad (7)$$

Після узагальнення останнього на випадок m -тої кількості компонент отримаємо

$$\Delta E = \sum_{i=1}^m \frac{n_i}{n_1} \cdot \frac{N_i^o}{N_1^o} \cdot E_1 \quad (8)$$

При моделюванні значення величини ΔE задається і принципово може оцінюватись з даних контрольного експериментального дослідження. Найбільш зручною розмірністю ΔE є $[\text{Дж/м}^3]$, так як у цьому випадку її значення не залежить від інших вхідних даних.

Величину ΔE можливо виразити через приведену до одного молю речовини парціальну кількість поглиненої енергії

$$\Delta G_i^s = \frac{E_i \cdot N_A}{N_i^o}, \quad (9)$$

де N_A – число Авогадро.

Саме на величину ΔG_i^s змінюються термодинамічні характеристики i -тої речовини $\Delta G_i^* = \Delta G_i^o + \Delta G_i^s$, які безпосередньо використовуються при обчисленнях. Якщо припустити, що компоненти газової фази підпорядковуються законам ідеального газу, то з (8) та (9) неважко отримати зв'язок між заданою величиною енергії, яка поглинається системою, та термодинамічними параметрами індивідуальних речовин

$$\Delta E = \sum_{i=1}^m \frac{n_i}{n_1} \cdot p_i \cdot \frac{\Delta G_1^s}{RT}, \quad (10)$$

де R – універсальна газова стала;

p_i – парціальний тиск i -тої газоподібної компоненти.

Включення рівняння (10) до процесу обчислення потребує проведення декількох загальних циклів. Перший цикл проводять при $\Delta E=0$, в кінці якого отримують склад системи в рівновазі. Після визначення рівноважних значень парціальних тисків p_i , з (6), (9) та (10) розраховують ΔG_i^s і, припускаючи їх постійними, проводять новий цикл обчислень за звичайним алгоритмом. З отриманих p_i знову визначають зміни термодинамічних характеристик та проводять наступний цикл. Процес продовжується до тих пір, поки зміни парціальних тисків та ΔG_i^s у двох послідовних циклах будуть меншими за деяку наперед задану величину.

Запропонована техніка термодинамічних обчислень була застосована для моделювання модифікації складу приповерхневих шарів фосфіду індію під дією нейтральних газоподібних компонент, що утворюються ВЧ-розрядом у зволоженому водні. Експериментально така система характеризується підвищеною концентрацією атомарного водню і при температурах 100-300°C, залежно від вмісту парів води у газовій фазі, може йти або до металізації поверхні фосфіду індію, або до її окислення [8].

Моделювання було проведено для системи $H_2/H_2O/InP$, яка включала 20 газоподібних і 9 конденсованих речовин, з використанням алгоритму пошуку екстремума функціонала характеристичної термодинамічної функції [5]. При цьому припускали, що тільки для газоподібних молекул H_2 та H_2O значення коефіцієнтів n_{H_2} і n_{H_2O} відмінні від нуля, а відношення їх величин n_{H_2}/n_{H_2O} дорівнює 1. На рис.2 показані розрахункові дані зміни складу конденсованих фаз від величини ΔE з двома фіксованими значеннями матеріальних відношень $[O]/[H]$ 0.1 і 0.3. Результати отримані при температурі $T = 150^\circ C$. Дані моделювання добре узгоджуються з експериментальними.

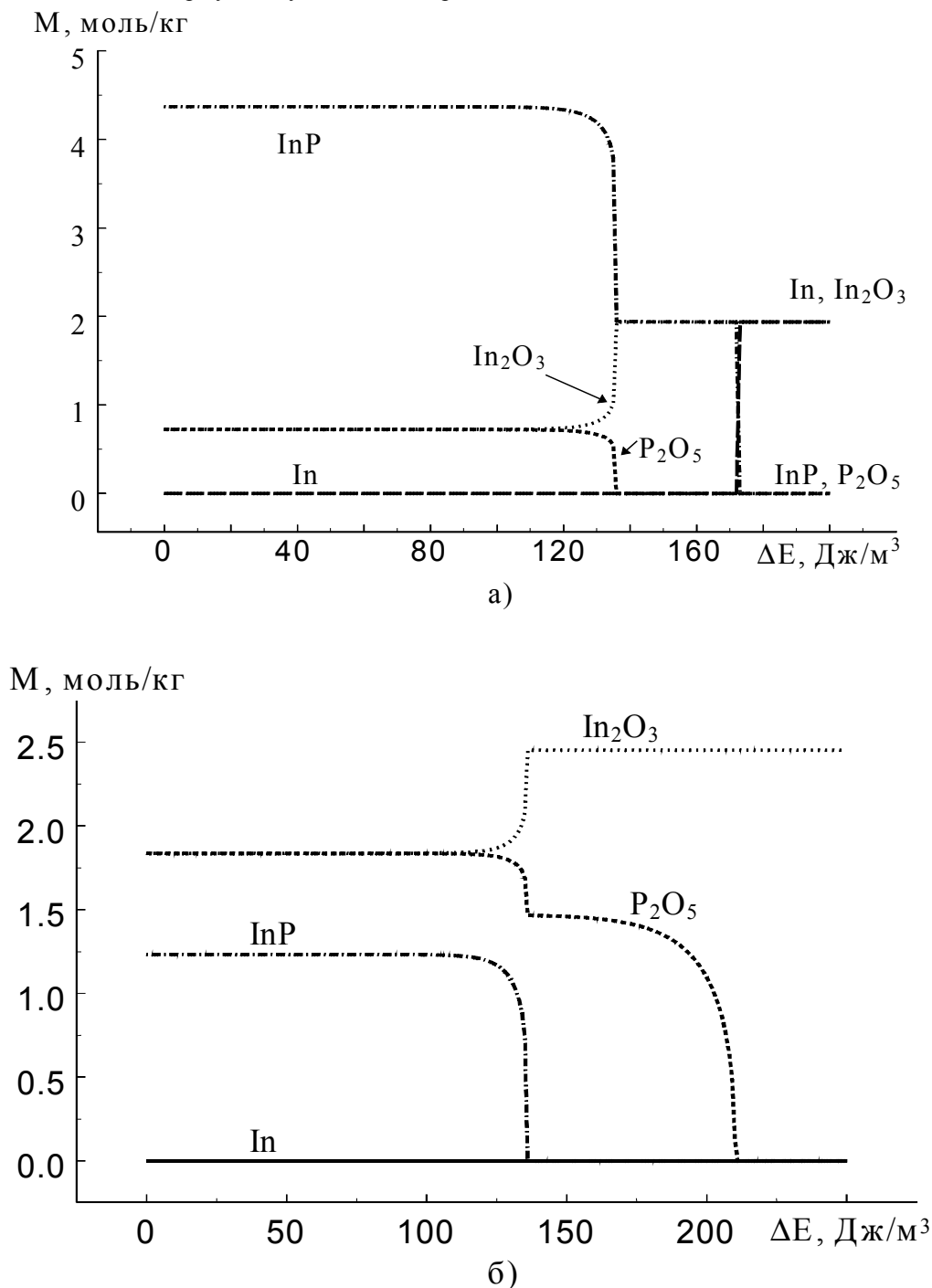


Рис.2. Залежність складу конденсованої фази в системі "InP – H – O" від величини зміщення ΔE

$$a) \frac{[O]}{[H]} = 0.1; \quad b) \frac{[O]}{[H]} = 0.3.$$

Таким чином, наведені методики дозволяють використовувати рівняння методів рівноважної термодинаміки до моделювання систем з підвищеним вмістом радикальних компонент. У протилежність методу констант хімічних реакцій, у методі екстремуму термодинамічного потенціалу може бути

розглянута будь-яка кількість радикальних компонент, які знаходяться у підвищеній концентрації. Слід відзначити, що коефіцієнти n_i можуть бути отримані з дослідів взаємодії речовин та збуджуючого випромінювання і подалі застосовуватись до будь-яких систем.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов: Гидриды переходных металлов.-М.: Наука, 1985.-232с.
2. S.J.Pearson, J.W.Corbett and T.S.Shi. Hydrogen in crystalline semiconductors// Appl.Phys.A.- 1987.-v.43.- p.153-198.
3. S.A.Ringel. Hydrogen-extended defect interactions in heteroepitaxial InP materials and devices// Solid State Electronics.-1997.- v.41, No.3.- p.359-380.
4. Сурис А.Л. Плазмохимические процессы и аппараты.- М.:Химия,1989.-304с.
5. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусков Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов.-М.: Наука, 1982.- 264с.
6. Новоселова А.В., Глазов В.М., Смирнова Н.А. и др. Термодинамика и материаловедение полупроводников. -М.: Металлургия, 1992.- 392с.
7. Образование и стабилизация свободных радикалов/ под ред. А.Басса и Г.Бройда.: Пер. с англ.- М.: Инлит, 1962.- 622с.
8. V.Gorbenko, J.Shvets, A.Gorban'. Oxidation and matallization in $H_2/H_2O/InP$ system// Electrochemical Society Proceeding, SOTAPOCS XXVII.- 1997.- v.9721.- p.375-381.