

М. Р. Домбругов

**МОДЕЛЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ
НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ.**

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ.

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра
за освітньою програмою «Мікро- та наноелектроніка»
спеціальності 153 – «Мікро- та наносистемна техніка»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2020

Рецензент: *Королюк Д. В.*, д-р техн. наук, проф.

Відповідальний редактор: *Борисов О. В.*, канд. техн. наук, проф.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол № 6 від 31.01.2020)*

*за поданням Вченої ради факультету електроніки
(протокол № 12/2019 від 23.12.2019)*

Е л е к т р о н н е м е р е ж н е н а в ч а л ь н е в и д а н н я

Домбругов Михайло Ремович, канд. техн. наук, доц.

**МОДЕЛЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ
НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ.
КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**

Моделювання технології напівпровідникових матеріалів. Конспект лекцій з курсу «Моделювання технології напівпровідникових матеріалів, приладів та інтегральних мікросхем – І». Електронний ресурс: навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра за освітньою програмою «Мікро- та наноелектроніка» спеціальності 153 – «Мікро- та наносистемна техніка» / М.Р.Домбругов; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 1,6 Мбайт). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 136 с.

Метою курсу є опанування методів математичного моделювання фізико-хімічних явищ, на яких базуються технологічні процеси виробництва напівпровідникових матеріалів для електронних приладів. На основі методів термодинаміки відкритих систем розглядаються моделі, що описують фазові рівноваги різних типів, процеси зонної очистки, рідиннофазну епітаксію багатокомпонентних напівпровідників тощо.

© М. Р. Домбругов, 2020

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020

Пам'яті Григорія Івановича Жовніра

Фізик-теоретик подібний до художника-карикатуриста, який повинен відтворити оригінал не у всіх деталях, подібно фотографічному апарату, але спростити і схематизувати його таким чином, щоб виявити і підкреслити найбільш характерні риси. Фотографічної точності можна – і слід – вимагати лише від теоретичного опису найпростіших систем. Хороша теорія складних систем повинна представляти лише хорошу «карикатуру» на ці системи, що утрирує ті їхні властивості, які є найбільш типовими, і навмисне ігнорує всі інші – несуттєві властивості.

*Я. І. Френкель*¹

Зміст

Передмова	8
Розділ 1. Елементи термодинаміки однокомпонентних систем.	
Закриті термодинамічні системи	9
§ 1.1. <i>Основні типи термодинамічних систем.....</i>	<i>9</i>
§ 1.2. <i>Атомна одиниця маси. Моль.....</i>	<i>9</i>
§ 1.3. <i>Температура. Ізотермічні процеси</i>	<i>10</i>
§ 1.4. <i>Ентропія. Адіабатичні процеси.....</i>	<i>12</i>
§ 1.5. <i>Збереження енергії в теплових процесах.</i>	
<i>Перше начало термодинаміки</i>	<i>12</i>
§ 1.6. <i>PV- та TS-діаграми</i>	<i>13</i>
§ 1.7. <i>Адитивні та інтенсивні величини</i>	<i>14</i>
§ 1.8. <i>Принцип Больцмана. Друге начало термодинаміки</i>	<i>15</i>
§ 1.9. <i>Необоротні процеси</i>	<i>15</i>
§ 1.10. <i>Ентальпія.....</i>	<i>16</i>
§ 1.11. <i>Рівняння стану.....</i>	<i>17</i>
§ 1.12. <i>Теплоємність. Розрахунок зміни внутрішньої енергії та ентальпії при зміні температури.....</i>	<i>18</i>
§ 1.13. <i>Теплоємність конденсованих речовин.</i>	
<i>Закони Дюлонга-Пті та Джоуля-Коппа</i>	<i>19</i>

¹ Яків Ілліч Френкель (1894-1952) – радянський фізик-теоретик, один з основоположників фізики твердого тіла, керівник теоретичного відділу Ленінградського фізико-технічного інституту. Крім фізики захоплювався живописом. Виконані ним портрети друзів і знайомих зазвичай передають найбільш суттєві риси оригіналу, хоча і не є карикатурами.

§ 1.14. Розрахунок зміни ентропії при зміні температури	20
§ 1.15. Вільна енергія Гельмгольца та вільна енергія Гіббса	21
§ 1.16. Розрахунок зміни вільної енергії при зміні температури.....	22
§ 1.17. Екстремальні властивості вільної енергії.....	22
§ 1.18. Природні змінні термодинамічних потенціалів	23
§ 1.19. Зауваження з приводу позначень.....	24
Розділ 2. Відкриті однокомпонентні системи. Фазові переходи 1-го	
роду в однокомпонентних системах.....	25
§ 2.1. Компоненти системи. Поняття хімічного потенціалу.....	25
§ 2.2. Хімічний потенціал в однокомпонентній системі	26
§ 2.3. Фази і фазові переходи 1-го роду.....	27
§ 2.4. Лінії сублімації, плавлення, випаровування. Потрійна точка....	28
§ 2.5. Тепло фазового перетворення. Зміна ентропії при фазовому переході 1-го роду.....	29
§ 2.6. Умова рівноваги фаз в однокомпонентній системі	30
§ 2.7. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса	31
§ 2.8. Рівновага твердої та рідкої фаз. Лінія плавлення. Приклад: зміна температури плавлення під дією тиску для деяких речовин.....	31
§ 2.9. Рівновага парової та конденсованої фаз. Лінії сублімації та випаровування	33
§ 2.10. Приклад: тиск насиченої пари над розплавом Fe.....	35
Розділ 3. Елементи термодинаміки багатоконпонентних систем.	
Розчини	36
§ 3.1. Мольні доли компонентів розчину. Діаграма склад-властивість для бінарного розчину	36
§ 3.2. Ідеальні розчини.....	36
§ 3.3. Об'єм і ентальпія змішування	36
§ 3.4. Ентропія змішування ідеального розчину	38
§ 3.5. Хімпотенціали в ідеальному розчині	39
§ 3.6. Реальні розчини. Коефіцієнти активності.....	40
§ 3.7. Модель регулярних розчинів Гільдебранда. Бінарні регулярні розчини.....	42
§ 3.8. Багатоконпонентні регулярні розчини. Формули Джордана ..	44
§ 3.9. Моделі простих та квазірегулярних розчинів	44
§ 3.10. Моделі неідеальних розчинів з параметром взаємодії, що залежить від складу розчину.	45
§ 3.11. Модель субрегулярних розчинів Маргулеса.....	45
§ 3.12. Модель неідеальних розчинів Ван-Лаара.....	46

Розділ 4. Фазові рівноваги в бінарних системах, компоненти яких не утворюють хімічної сполуки	48
§ 4.1. Системи, де компоненти в рідкій фазі змішуються необмежено, але у твердій фазі розчину не утворюють. Логарифміка Шредера	48
§ 4.2. Другий закон Рауля щодо пониження температури кристалізації розчинів. Кріоскопічна константа.	50
§ 4.3. Приклад: температура замерзання приполярної криги	50
§ 4.4. Евтектика	52
§ 4.5. Приклад: розрахунок ліквідуса в системі $\text{Bi}-\text{Cd}$	53
§ 4.6. Системи, де компоненти змішуються необмежено як у рідкій, так і у твердій фазах. Рівняння Ван-Лаара.....	54
§ 4.7. Розв'язання рівнянь Ван-Лаара для моделі ідеальних розчинів.	57
§ 4.8. Приклад: розрахунок ліквідуса і солідуса в системі $\text{Ge}-\text{Si}$	58
§ 4.9. Розв'язання рівнянь Ван-Лаара для моделей регулярних та інших неідеальних розчинів.....	59
§ 4.10. Типи розв'язків рівнянь Ван-Лаара для моделі регулярних розчинів	60
§ 4.11. Вигляд евтектичної фазової діаграми при необмеженій розчинності компонентів в рідкій фазі і обмеженій – в твердій.	62
§ 4.12. Перитектика та її відмінності від евтектики.....	63
§ 4.13. Коефіцієнт розподілу	64
Розділ 5. Зонна плавка	66
§ 5.1. Нормальна кристалізація. Основні модельні припущення	66
§ 5.2. Розрахунок профілю домішки після нормальної кристалізації	66
§ 5.3. Використання нормальної перекристалізації для очистки матеріалів.....	69
§ 5.4. Використання нормальної перекристалізації для експериментального визначення коефіцієнту розподілу домішки	70
§ 5.5. Зонна плавка. Рівняння Лорда-Рейсса	71
§ 5.6. Зонна плавка: перший прохід зони	73
§ 5.7. Метод Геммінга чисельного розв'язання рівняння Лорда-Рейсса	77
§ 5.8. Зонна плавка: наступні проходи зони.....	78
§ 5.9. Зонна плавка: кінцевий розподіл домішки	79

Розділ 6. Фазові рівноваги в бінарних системах з проміжною сполукою в твердій фазі 82

- § 6.1. Загальні риси фазової рівноваги в системах, де компоненти в рідкій фазі змішуються необмежено, а у твердій фазі утворюють проміжну сполуку 82
- § 6.2. Хімпотенціали компонентів при хімічній реакції..... 84
- § 6.3. Зміна ентропії при конгруентному плавленні хімічної сполуки 85
- § 6.4. Рівняння Віланда фазової рівноваги за наявності проміжної сполуки 86
- § 6.5. Фазові рівноваги в системах $A^{III}C^V$ 88
- § 6.6. Приклад: розрахунок ліквідуса в системах $In-P$ та $Ga-As$ в моделі ідеальних розчинів 91
- § 6.7. Розв'язання рівнянь моделі квазірегулярних розчинів..... 92
- § 6.8. Асоційовані розчини. Закон діючих мас..... 93
- § 6.9. Особливості фазових рівноваг в системах $A^{II}C^{VI}$ та $A^{IV}C^{VI}$ 94
- § 6.10. Розв'язання рівнянь моделі асоційованих розчинів 97
- § 6.11. Модель повністю асоційованих регулярних розчинів. Приклад: розрахунок ліквідуса в системі $Pb-Te$ 99

Розділ 7. Фазові рівноваги в багатокомпонентних твердих розчинах з ізовалентним катіонно-аніонним співвідношенням 101

- § 7.1. Загальна характеристика напівпровідникових трикомпонентних твердих розчинів $A_{1-z}B_zC$. Залежність фізичних властивостей від їхнього складу 101
- § 7.2. Концентраційний трикутник. Квазібінарний розріз..... 104
- § 7.3. Загальні риси фазової рівноваги. Поверхня ліквідуса. Ізотерми ліквідуса. Коноди. Ізоконцентрати солідуса. Поверхня солідуса (область чи «трубка» гомогенності) 106
- § 7.4. Рівняння фазової діаграми твердого розчину $A_{1-z}B_zC$ 107
- § 7.5. Спрощена модель фазових рівноваг (рідка фаза – розбавлений квазірегулярний розчин, тверда фаза – ідеальний розчин)..... 109
- § 7.6. Приклад: розрахунок фазової діаграми $Ga-Al-As$ за спрощеною моделлю 110
- § 7.7. 4-компонентні системи. Концентраційний тетраедр. Трикутник або квадрат твердої фази 113
- § 7.8. Загальна характеристика напівпровідникових 4-компонентних твердих розчинів 114
- § 7.9. Рівняння фазової діаграми 4-компонентного твердого розчину типу « 3×1 » 116
- § 7.10. Рівняння фазової діаграми 4-компонентного твердого розчину типу « 2×2 » 117

§ 7.11. Приведення системи рівнянь фазової діаграми 4-компонентної системи типу « 2×2 » до виду, придатного для застосування методу простих ітерацій для їхнього розв'язання.....	118
§ 7.12. Ітераційна схема для розв'язання рівнянь фазової діаграми 4-компонентної системи типу « 2×2 ».....	122
Розділ 8. Моделювання рідиннофазної епітаксії в багатокомпонентних системах методом примусового охолодження	123
§ 8.1. Рідиннофазна епітаксія методом примусового охолодження. Основні модельні припущення.....	123
§ 8.2. Епітаксальний ріст бінарної сполуки AC	123
§ 8.3. Рівняння епітаксального росту в багатокомпонентній системі.....	124
§ 8.4. Епітаксальний ріст бінарної сполуки AC (інше розв'язання ростового рівняння)	126
§ 8.5. Епітаксальний ріст в трикомпонентній системі $A_{1-z}B_zC$...	126
§ 8.6. Застосування спрощеної моделі фазових рівноваг для розрахунку процесу епітаксального росту в трикомпонентній системі $A_{1-z}B_zC$	128
§ 8.7. Приклад: рідиннофазна епітаксія плівок $Ga_{1-z}Al_zAs$	129
§ 8.8. Інверсна крива.....	132
Література.....	134
Основна.....	134
Додаткова	135

Передмова

Метою курсу «Моделювання технології напівпровідникових матеріалів» є опанування методів математичного моделювання фізико-хімічних явищ, на яких базуються технологічні процеси виробництва напівпровідникових матеріалів для електронних приладів.

Основними цілями моделювання є, по-перше, адекватний *опис* певного фізичного явища чи технологічного процесу (об'єкта моделювання) та, по-друге, *прогнозування* його властивостей чи поведінки. При вивченні курсу студенти набувають навичок в основних етапах комп'ютерного моделювання:

1. *Формалізація об'єкту* – розробка математичного опису об'єкта моделювання (модельних рівнянь).
2. *Ідентифікація параметрів об'єкту* – аналіз наявної інформації про об'єкт і визначення, принаймні в першому наближенні, числових параметрів, що присутні в рівняннях математичної моделі.
3. *Розробка алгоритму і програми для розв'язання модельних рівнянь*.
4. *Перевірка моделі на адекватність* – порівняння поведінки розв'язків модельних рівнянь з поведінкою реального об'єкта. З'ясування границь, в межах яких модельні рівняння адекватно описують реальний об'єкт. За потреби – *корекція моделі* (модельних рівнянь чи лише їх параметрів) та здійснення повторних розрахунків.
5. *Здійснення моделюючих розрахунків* на комп'ютері.
6. *Інтерпретація результатів* моделювання та *формулювання рекомендацій* для практичного застосування або подальших досліджень.

Даний посібник разом з попереднім навчальним виданням того ж автора *Моделювання технології напівпровідникових матеріалів. Лабораторний практикум. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018* становлять комплект методичного забезпечення курсу «Моделювання технології напівпровідникових матеріалів, приладів та інтегральних мікросхем – 1».

Розділ 1. Елементи термодинаміки однокомпонентних систем. Закриті термодинамічні системи

§ 1.1. Основні типи термодинамічних систем

Закрита термодинамічна система – це термодинамічна система, яка може обмінюватись з оточуючим середовищем енергією – роботою та теплом, але не речовиною.

На відміну від закритої, *ізолювана система* не може обмінюватись з оточуючим середовищем нічим, а *відкрита система* обмінюється з іншими тілами як енергією, так і речовиною.

В цьому розділі ми будемо мати справу здебільшого з закритими системами.

§ 1.2. Атомна одиниця маси. Моль

Атомна одиниця маси (а.о.м.) приблизно дорівнює масі нуклона (протона чи нейтрона). Тому маса ізотопу хімічного елементу, виражена в а.о.м., приблизно співпадає з загальною кількістю нуклонів в його атомному ядрі, яке є числом цілим. Точне значення а.о.м. визначається таким чином, щоб маса ізотопу ^{12}C складала саме 12 а.о.м.

- $1 \text{ а.о.м} \approx 1,660\,54 \times 10^{-27} \text{ кг.}$

Невеликі відхилення мас ізотопів від цілих значень (так званий дефект маси) обумовлені енергією зв'язку між нуклонами за рахунок сил сильної взаємодії, які протидіють силам електричного взаємного відштовхування протонів в атомному ядрі і тим самим утримують ядро від розпаду.

*Числом Авогадро*² N_0 називають кількість а.о.м. в 1 грамі:

- $$N_0 = \frac{1 \text{ г}}{1 \text{ а.о.м.}} \approx 6,022\,14 \times 10^{23} .$$

² Амедео Авогадро (іт. Amedeo Avogadro; 1776-1856) – італійський фізик, хімік, професор Туринського університету. Заклав основи молекулярної теорії, обґрунтувавши думку, що атоми можуть сполучатися в молекули.

Моль – це кількість речовини, яка містить N_0 частинок (атомів, молекул тощо). Маса одного моля в грамах чисельно дорівнює масі однієї частинки в а.о.м.

Число частинок N і число молів n речовини пов'язані співвідношенням:

$$N = N_0 n. \quad (1.1)$$

§ 1.3. Температура. Ізотермічні процеси

Температура – це міра нагріву тіл. Вона вказує на напрям самовільного теплообміну між системами. Системи, які перебувають між собою у стані теплової рівноваги, мають однакову температуру.

Термостатом називатимемо тіло з дуже великою теплоємністю. При контакті з пробним тілом температура термостата не змінюється, і через деякий час будь-яке пробне тіло, що контактує з термостатом, приймає його температуру.

Помістимо в термостат посудину з газом, стінки якої не перешкоджають теплообміну, і будемо за допомогою поршня повільно (квазірівноважно) змінювати її об'єм V , вимірюючи одночасно тиск P . Відображуючи цей процес на PV -площині, ми отримаємо криву – *ізотерму*. Змінюючи температуру термостата, ми можемо отримати сімейство ізотерм, що відповідають різним температурам T газу (рис. 1.1).

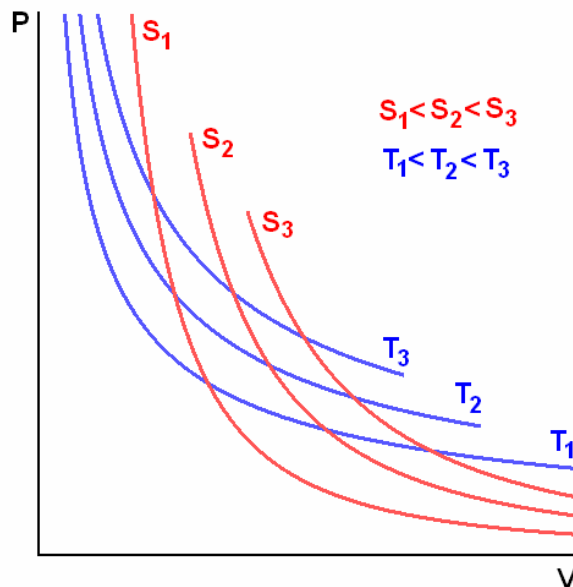


Рис. 1.1. Ізотерми $T = \text{const}$ та адіабати $S = \text{const}$ (див. § 1.4) на PV -діаграмі

Ізотерми системи можна «занумеровати», поставивши у відповідність кожній з них значення температури T .

Проте, безпосереднє вимірювання температури є неможливим. Про зміни температури судять по зміні інших фізичних властивостей тіл (об'єма, електричного опору, інтенсивності випромінювання та ін.), що однозначно з нею пов'язані (так званих термометричних властивостей). У приладах для вимірювання температури (термометрах) використовують термометричне тіло, яке вводять у тепловий контакт з тілом, температуру якого потрібно виміряти.

При визначенні температурної шкали за термометричне тіло вибирають ідеальний газ, ізотерми якого мають форму

$$PV = \text{const.}$$

Оскільки об'єм V пропорційний числу частинок N в системі, константа справа має містити множник N . Не залежна від кількості речовини частина цієї константи має розмірність енергії і може використовуватись як міра температури. Для зручності цю енергію записують як добуток масштабуючого множника k і так званої *термодинамічної* або *абсолютної температури* T , що виражається в умовних одиницях – *кельвінах*³ (К):

$$PV = NkT. \quad (1.2)$$

Масштабуючий множник k , що йменується *стала Больцмана*⁴, визначається таким чином, щоб потрійній точці води (0,01 °C) відповідала термодинамічна температура 273,16 К:

- $k \approx 1,380\,65 \times 10^{-23}$ Дж/К $\approx 8,617\,33 \times 10^{-5}$ еВ/К.

При $T = 290$ К (17 °C) $kT \approx 1/40$ еВ.

³ Назва одиниці абсолютної температури походить від імені Вільяма Томсона, лорда Кельвіна (англ. William Thomson, 1st Baron Kelvin; 1824-1907) – шотландського фізика та механіка, професора університету Глазго. В 1892 році королева Великої Британії Вікторія подарувала йому перство з титулом «барон Кельвін». Назва титулу походить від річки Кельвін, що тече біля університету Глазго.

⁴ Людвіг Больцман (нім. Ludwig Boltzmann; 1844-1906) – австрійський фізик-теоретик, професор Грацького, згодом Віденського університету. Зробив великий внесок у розвиток термодинаміки й статистичної фізики на основі атомістичних уявлень. Вчинив самогубство, яке пов'язують з депресією, спровокованою одночасно тяжкою формою астми, якою він страждав останні роки життя, та нервовою напругою внаслідок полеміки навколо його наукових ідей, які не знаходили розуміння в тогочасній фізичній спільноті.

Співвідношення (1.2) з урахуванням (1.1) можна переписати у вигляді відомого рівняння Менделєєва – Клапейрона⁵:

$$PV = nRT, \quad (1.3)$$

де R – універсальна газова стала:

- $R = k \times N_0 \approx 8,314\ 46 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$

При $T = 301 \text{ К}$ ($28 \text{ }^\circ\text{C}$) $RT \approx 2500 \text{ Дж}.$

§ 1.4. Ентропія. Адіабатичні процеси

Будемо називати *адіабатом* посудину з ідеально теплонепроникними стінками. Змінюючи за допомогою поршня об'єм газу і вимірюючи тиск, отримаємо знову криву на PV -площині – *адіабату*. Нахил адіабат крутіший, ніж ізотерм – газ при стисненні нагрівається, а при розширенні – охолоджується. Порушимо теплоізоляцію адіабату, приведемо його в контакт з тілом певної температури, виконаємо ізотермічне розширення або стиснення, після чого поновимо теплоізоляцію. Тепер, змінюючи об'єм газу, ми отримаємо іншу адіабату. Продовжуючи цей процес, ми прийдемо до сімейства адіабат на PV -площині (рис. 1.1).

Так само як ізотерми, адіабати можна «занумерувати», поставивши кожній з них значення ентропії системи S .

Градуювання ентропійної шкали здійснюється за допомогою першого начала термодинаміки.

§ 1.5. Збереження енергії в теплових процесах. Перше начало термодинаміки

Внутрішня енергія U термодинамічної системи – це її повна енергія за винятком кінетичної і потенціальної енергії системи як цілого.

Внутрішня енергія може бути змінена двома способами:

1) виконанням системою роботи δA :

$$\delta A = PdV; \quad (1.4)$$

⁵ Бенуа Еміль Клапейрон (фр. Benoît Paul Émile Clapeyron; 1799-1864) – французький фізик та інженер, професор Школи мостів і доріг в Парижі. Опублікував рівняння стану ідеального газу в 1834 році. Дмитро Іванович Менделєєв (1834-1907) того ж року лише народився. Тож доречність додавання його імені до цього рівняння викликає певні сумніви.

2) отриманням системою тепла δQ від іншого тіла при тепловому контакті.

Закон збереження енергії в теплових процесах називають *першим началом термодинаміки*:

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - PdV. \quad (1.5)$$

При адіабатичному процесі, тобто у відсутності теплообміну ($\delta Q = 0$) за визначенням $S = const$. Тому можна стверджувати, що підведення тепла до системи еквівалентне збільшенню ентропії, а відведення – зменшенню. Отже, кількість тепла δQ , що передається системі в оборотному процесі, пропорційна зміні її ентропії dS . Ентропійну шкалу градуують таким чином, щоб коефіцієнт пропорційності дорівнював T :

$$\delta Q = TdS. \quad (1.6)$$

Розмірність ентропії – Дж/К.

Таким чином, в оборотних процесах

$$dU = TdS - PdV. \quad (1.7)$$

Зауважимо, що в деяких книжках з теоретичної термодинаміки оперують температурою безпосередньо в енергетичних одиницях kT , позначаючи цю величину одним символом і не використовуючи сталу Больцмана як масштабуючий множник. За таких умов роль ентропії відіграватиме безрозмірна величина $\frac{S}{k}$.

§ 1.6. PV- та TS-діаграми

Сімейства ізотерм та адіабат взаємно перетинаються, утворюючи сітку (рис. 1.1). Тому стан системи та термодинамічні процеси з рівним успіхом можна відображати як на діаграмі PV , так і на TS (рис. 1.2).

Площа під кривою I-II на PV -діаграмі $A = \int_I^II PdV$ дорівнює зовнішній роботі, що виконала система в ході процесу від стану I до стану II, а аналогічна площа $Q = \int_I^II TdS$ відповідно до (1.4) – теплу, яке система набула іззовні.

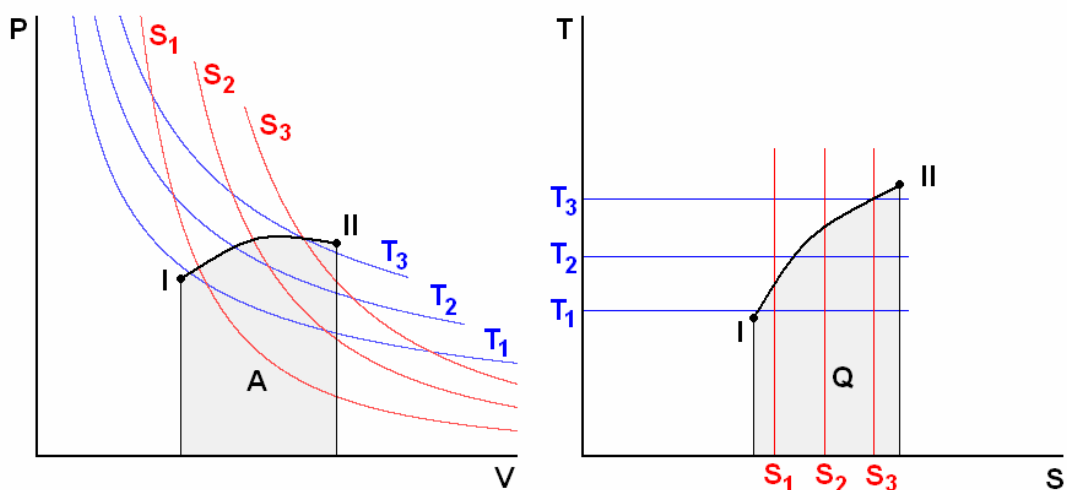


Рис. 1.2. PV - та TS -діаграми одного і того ж процесу

Робота A і тепло Q є функціями процесу, а не стану системи, і величини PdV і TdS не є у загальному випадку повними диференцалами якихось величин. Тільки різниця $TdS - PdV$ являє собою повний диференціал внутрішньої енергії, що є функцією стану системи. Отже, не мають сенсу поняття «запас роботи» та «запас тепла» в системі, і можна говорити лише про запас енергії.

§ 1.7. Адитивні та інтенсивні величини

До адитивних (або екстенсивних) величин відносять ті, що пропорційні кількості речовини в системі:

$$E = nE_{mol},$$

де n – число молів речовини в системі; E_{mol} – мольна величина.

До адитивних величин відноситься число частинок в системі N , число молів n , маса речовини M , об'єм V , ентропія S , внутрішня енергія U тощо.

Адитивні величини мають сенс лише для системи в цілому або її частин макроскопічних розмірів. Адитивність такої величини полягає в тому, що для системи в цілому вона дорівнює сумі адитивних величин її частин.

Навпаки, такі величини як температура T , тиск P , густина ρ є інтенсивними, оскільки вони не залежать від розмірів системи. Будь-яка інтенсивна величина може мати одне й те саме значення у всій системі або ж змінюватись від точки до точки. В останньому випадку її можна

розглядати як локальну макроскопічну змінну, що має певні визначені значення в кожній точці простору.

Вочевидь, всі мольні величини також є інтенсивними величинами.

В будь-якому термодинамічному співвідношенні права і ліва частина є або обидві адитивні, або обидві інтенсивні. Якщо ліва частина є величиною адитивною, то права частина має бути добутком однієї адитивної величини та однієї чи кількох інтенсивних.

§ 1.8. Принцип Больцмана. Друге начало термодинаміки

Формула Больцмана встановлює співвідношення між ентропією S системи, що знаходиться в даному стані, та ймовірністю (числом способів) реалізації w цього стану:

$$\frac{S}{k} = \ln w. \quad (1.8)$$

де k – стала Больцмана.

При цьому стан, що характеризується найбільшою ймовірністю реалізації, інтерпретується як термодинамічно рівноважний. Тому, якщо система в певний момент часу знаходиться в нерівноважному стані, то наслідком її переходу від менш імовірних станів до найбільш імовірного є *зростання ентропії в процесі вирівнювання*. В стані рівноваги ентропія ізольованої системи сягає свого максимального значення.

В цьому й полягає *друге начало термодинаміки*.

§ 1.9. Необоротні процеси

Розглянемо необоротний процес в системі, що не є теплоізольованою, а отримує чи віддає певну кількість тепла δQ . Представимо такий процес як послідовність двох процесів – необоротного переходу системи в рівноважний стан без підводу тепла, при якому ентропія зростає: $dS_1 > 0$ і подальшого оборотного процесу, при якому ентропія зміниться на величину $dS_2 = \frac{\delta Q}{T}$, яка може буди як додатньою, так і від'ємною, в залежності від того, підводиться чи відводиться тепло від системи. Тоді

$$dS = dS_1 + dS_2 \geq \frac{\delta Q}{T},$$

або

$$\delta Q \leq TdS. \quad (1.9)$$

Використовуючи перше начало термодинаміки (1.5), отримуємо нерівність, що узагальнює основне термодинамічне співвідношення (1.7) на випадок необоротних процесів:

$$dU \leq TdS - PdV. \quad (1.10)$$

Строга нерівність спостерігається в необоротних процесах, а рівність – в оборотних.

§ 1.10. Ентальпія

Ентальпія – це термодинамічна функція, що визначається як

$$H = U + PV. \quad (1.11)$$

Ця функція може розглядатися як енергія деякої «розширеної» системи. Наприклад, для системи, що складається з газу в циліндрі висотою h під кришкою площею σ і вантажа масою m , що придавлює цю кришку, повна енергія становитиме:

$$U^{\text{повн}} = U + mgh = U + P\sigma h = U + PV = H.$$

З використанням H перше начало термодинаміки (1.5) можна переписати в еквівалентній формі:

$$\delta Q = dU + PdV = d(H - PV) + PdV = (dH - PdV - VdP) + PdV,$$

тобто

$$dH = \delta Q + VdP, \quad (1.12)$$

а з урахуванням (1.9) –

$$dH \leq TdS + VdP. \quad (1.13)$$

Як і в (1.10), строга нерівність спостерігається в необоротних процесах, а рівність – в оборотних.

Якщо системі передається деяка кількість тепла δQ , то, як впливає з (1.5) та (1.12),

$$\delta Q = \begin{cases} dU, & \text{при } V = \text{const}, \\ dH, & \text{при } P = \text{const}. \end{cases}$$

При експериментальних дослідженнях газів легше забезпечити умову $V = const$. При дослідженнях же конденсованого стану (рідкого і твердого), навпаки, більшість вимірів здійснюється при постійному тиску: роль «кришки» виконує межа розділу з повітрям, а роль «вантажа», що підтримує постійний тиск – атмосферний стовп. Тому при дослідженні фазових перетворень тверде тіло – рідина зручніше користуватися функцією ентальпії H замість функції внутрішньої енергії U .

Як і внутрішня енергія, ентальпія є величиною адитивною.

§ 1.11. Рівняння стану

При відомій кількості (числі молів) речовини n будь-яка пара змінних з набору P, V, T, S визначає стан системи. Для розрахунку двох інших величин необхідно мати ще два співвідношення, які характеризують конкретну речовину.

Одне з них – *рівняння стану* – це співвідношення між тиском P , об'ємом V і температурою T фізично однорідної системи, що перебуває в стані термодинамічної рівноваги. Воно визначається експериментально або розраховується теоретично на основі уявлень про будову речовини методами статистичної фізики.

Прикладом такого рівняння є рівняння Менделєєва-Клапейрона (1.3) для ідеального газу або найпростіше рівняння стану для рідкого або твердого стану:

$$V = nV_{0, mol} [1 + \tau(T - T_0) - \pi(P - P_0)],$$

де $V_{0, mol}$ – мольний об'єм при певних температурі T_0 та тиску P_0 ;

$$\tau = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ – коефіцієнт термічного розширення;}$$

$$\pi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ – коефіцієнт об'ємного стиснення, знак мінус}$$

показує на зменшення об'єму з підвищенням тиску і потрібен для того, щоб уникнути від'ємних значень цього коефіцієнта.

Завдяки множнику $\frac{1}{V}$, що міститься у визначенні обох коефіцієнтів, вони є величинами інтенсивними, і їхні значення не залежать від кількості речовини в системі.

За друге співвідношення можна взяти температурну залежність теплоємності.

§ 1.12. Теплоємність. Розрахунок зміни внутрішньої енергії та ентальпії при зміні температури

Теплоємність – це відношення деякої кількості тепла δQ , поглиненого системою, до зміни температури dT , викликаного цим теплом:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.14)$$

Оскільки δQ є функцією процесу, то значення C різні при різних умовах нагрівання. Зокрема, при $V = const$ або $P = const$ маємо відповідно:

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_V ;$$

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_P .$$

Теплоємність є величиною адитивною.

Теплоємності C_S та C_T не використовуються. Вочевидь, $C_S = 0$, оскільки в ході адіабатичного процесу $\delta Q = 0$, бо тепло не передається. Аналогічно, $C_T = \infty$, оскільки в ході ізотермічного процесу $dT = 0$, бо не змінюється температура.

Значення C_P та C_V пов'язані одне з одним. Зокрема, для ідеального газу

$$C_P = C_V + nR$$

(співвідношення Майєра⁶), а в загальному випадку можна показати, що

$$C_P = C_V + \frac{\tau^2 TV}{\pi},$$

де τ – коефіцієнт термічного розширення; π – коефіцієнт об'ємного стиснення.

Останнє співвідношення дозволяє обрахувати C_V за відомим C_P для рідин і твердих тіл. Дійсно, важко виміряти експериментально C_V для конденсованих фаз, оскільки з цими фазами складно працювати за умови

⁶ Юліус Роберт фон Майєр (нім. Julius Robert von Mayer; 1814-1878) – німецький лікар та фізик. Одним з перших обґрунтував перший закон термодинаміки. Вирахував механічний еквівалент теплоти. На знак визнання заслуг отримав дворянство королівства Вюртемберг (фон Майєр).

постійного об'єму, в той час як визначення C_p , яке вимагає вимірювань при постійному тиску, не викликає труднощів.

При ізохорному ($V = const$) або ізобарному ($P = const$) нагріванні системи від температури T_1 до температури T_2 зміна відповідно внутрішньої енергії U або ентальпії H визначиться:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT; \quad (1.15)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT. \quad (1.16)$$

§ 1.13. Теплоємність конденсованих речовин. Закони Дюлонга-Пті та Джоуля-Коппа

Рідини і тверді тіла, на відміну від газу, можуть бути уподібнені до речовин ідеально нерозширюваних (неспроможних до теплового розширення, $\tau \approx 0$) та ідеально нестисливих (таких, що не піддаються стисненню під дією тиску, $\pi \approx 0$). В цьому випадку

$$C_p \approx C_V \approx nC_{mol},$$

де C_{mol} – молярна теплоємність, що залежить лише від температури, але не від тиску.

Визначення температурної залежності $C_{mol}(T)$ для речовини в твердому або рідкому стані в широкому діапазоні температур є досить складною задачею, але при середніх і високих температурах (вище кімнатної) ця величина для простих речовин приблизно дорівнює

$$C_{mol} \approx 3R \approx 25 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}, \quad (1.17)$$

де R – універсальна газова стала. Це співвідношення, спочатку встановлене експериментально, а пізніше підкріплене методами статистичної фізики, називається законом Дюлонга⁷-Пті⁸. Він є наближеним і придатним лише при не дуже точних розрахунках.

⁷ П'єр Луї Дюлонг (фр. Pierre Louis Dulong; 1785-1838) – французький хімік та фізик, професор і директор Політехнічної школи в Парижі, неодмінний секретар Паризької академії наук.

⁸ Алексіс-Терез Пті (фр. Alexis-Thérèse Petit; 1791-1820) – французький фізик, професор фізики Політехнічної школи.

Співвідношення (1.17) може бути записаним в еквівалентному вигляді в термінах теплоємності в розрахунку на один атом C_{at} :

$$C_{at} = \frac{C_{mol}}{N_0} = 3k.$$

Узагальненням закону Дюлонга-Пті на випадок складних (утворених з декількох хімічних елементів) кристалічних тіл є закон Джоуля⁹-Коппа¹⁰: теплоємність складної речовини дорівнює сумі теплоємностей хімічних елементів, що її складають. Інакше кажучи, співвідношення $C_{at} = 3k$ залишається справедливим для атомів будь-якого сорту, з яких складається тверда або рідка речовина. Тож якщо молекула конденсованої речовини складається з i атомів, то теплоємність в розрахунку на одну молекулу становитиме $3ik$, а мольна теплоємність речовини –

$$C_{mol} = 3iR. \quad (1.18)$$

§ 1.14. Розрахунок зміни ентропії при зміні температури

Підставляючи в (1.14) $\delta Q = TdS$ (див. (1.6)), знаходимо для диференціалу ентропії системи:

$$dS = C \frac{dT}{T},$$

де C – теплоємність процесу.

Інтегруванням останнього співвідношення можна обчислити *зміну ентропії* при нагріванні системи від температури T_1 до температури T_2 :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C(T) \frac{dT}{T}. \quad (1.19)$$

⁹ Джеймс Прескотт Джоуль (англ. James Prescott Joule; 1818-1889) – англійський фізик, що зробив значний внесок у становлення термодинаміки. На його честь названа одиниця вимірювання енергії – джоуль

¹⁰ Герман Копп (нім. Hermann Kopp; 1817-1892) – німецький хімік і педагог, професор Гьоттінгенського університету.

§ 1.15. Вільна енергія Гельмгольца та вільна енергія Гіббса

Вільна енергія Гельмгольца¹¹ F та вільна енергія Гіббса¹² G є термодинамічними функціями, що визначаються як

$$F = U - TS; \quad (1.20)$$

$$G = H - TS = U + PV - TS. \quad (1.21)$$

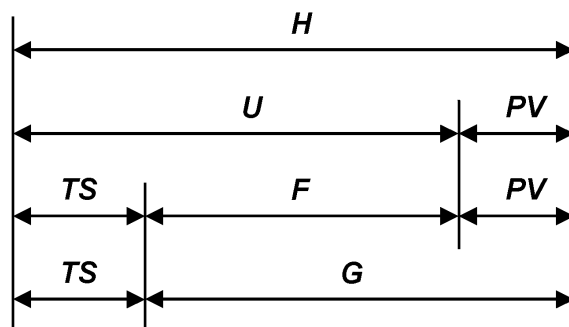


Рис. 1.3. Схема співвідношень між термодинамічними функціями

Диференціюючи (1.20), (1.21) з урахуванням (1.10) та (1.13), одержуємо:

$$dF \leq -SdT - PdV; \quad (1.22)$$

$$dG \leq -SdT + VdP. \quad (1.23)$$

Як і в (1.10) та (1.13), строга нерівність спостерігається в необоротних процесах, а рівність – в оборотних.

Подібно до внутрішньої енергії та ентальпії, вільна енергія Гельмгольца та вільна енергія Гіббса є величинами адитивними.

¹¹ Герман Людвіг Фердинанд фон Гельмгольц (нім. Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz; 1821-1894) – німецький фізик, фізіолог та психолог. Професор фізіології Гайдельберзького університету, згодом – професор фізики Берлінського університету та президент Фізико-технічного імперського відомства.

¹² Джозайя Віллард Гіббс (англ. Josiah Willard Gibbs; 1839-1903) — американський математик, механік, фізик та фізикохімік, один із засновників векторного аналізу, статистичної фізики та математичної теорії термодинаміки, професор Єльського університету (Нью-Гейвен, Коннектикут).

§ 1.16. Розрахунок зміни вільної енергії при зміні температури

При ізохорному ($V = const$) або ізобарному ($P = const$) нагріванні системи передане системі тепло Q становить відповідно ΔU або ΔH . Тому в першому випадку зручніше працювати з вільною енергією Гельмгольца F , а в другому – з вільною енергією Гіббса G .

Нехай T_1 і T_2 температури начального і кінцевого стану, $V_1 = V_2 = const$. В цьому випадку

$$\begin{aligned} F_2 &= U_2 - T_2 S_2 = (U_1 + \Delta U) - (T_1 + \Delta T)(S_1 + \Delta S) = \\ &= F_1 + \Delta U - \Delta T S_1 - T_2 \Delta S, \end{aligned}$$

де $\Delta T = T_2 - T_1$, а ΔU та ΔS даються виразами (1.15) та (1.19). Тоді зміна вільної енергії Гельмгольца $\Delta F = F_2 - F_1$ дорівнюватиме:

$$\Delta F = -\Delta T S_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) \left(1 - \frac{T_2}{T}\right) dT. \quad (1.24)$$

Аналогічно, у випадку $P_1 = P_2 = const$, з урахуванням (1.16) та (1.19), зміна вільної енергії Гіббса $\Delta G = G_2 - G_1$ дорівнюватиме:

$$\Delta G = -\Delta T S_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) \left(1 - \frac{T_2}{T}\right) dT. \quad (1.25)$$

§ 1.17. Екстремальні властивості вільної енергії

З нерівностей (1.22) та (1.23) впливають важливі екстремальні властивості функцій F та G . При необоротних процесах

$$dF < 0 \text{ при } V = const, T = const;$$

$$dG < 0 \text{ при } P = const, T = const.$$

Після досягнення рівноваги нерівність змінюється рівністю. Таким чином, якщо система знаходиться в термостаті в рівноважному стані, то за умови $V = const$ приймає мінімальне значення її вільна енергія Гельмгольца F , а при $P = const$ – вільна енергія Гіббса G :

$$F = F_{min} \text{ при } V = const, T = const;$$

$$G = G_{min} \text{ при } P = const, T = const.$$

Зауважимо, що аналогічні умови

$$dU < 0 \text{ при } V = \text{const}, S = \text{const};$$

$$dH < 0 \text{ при } P = \text{const}, S = \text{const},$$

що впливають з нерівностей (1.10) та (1.13), не мають практичного значення, оскільки в необоротному процесі ентропія не може залишатися постійною, а завжди збільшується.

Відмінність між потенціалами U і H , з одного боку, та F і G , з іншого боку, мають у своїй основі той фундаментальний факт, що U і H не мають ні джерел, ні стоків всередині системи (вони змінюються лише за рахунок підведення до системи тепла ззовні або виконання системою зовнішньої роботи), а потенціали F і G мають стоки всередині внаслідок доданку $-TS$, що містить ентропію, яка продукується в необоротних процесах.

§ 1.18. Природні змінні термодинамічних потенціалів

Величини U , H , F , G є функціями лише стану системи, не залежать від того, внаслідок яких процесів система прийшла до такого стану, і в цьому сенсі є термодинамічними потенціалами.

Вирази для диференціалів цих функцій (1.10), (1.13), (1.22), (1.23) в оборотних процесах вказують на «природні» або «свої» змінні кожного з потенціалів:

$$\begin{aligned} U = U(S, V); & \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; & \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P; \\ H = H(S, P); & \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T; & \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V; \\ F = F(T, V); & \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; & \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P; \\ G = G(T, P); & \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; & \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \end{aligned}$$

Якщо відомий вигляд функції одного з термодинамічних потенціалів в природних змінних, то для визначення решти двох величин немає потреби звертатись до рівняння стану або температурної залежності теплоємності – вся ця інформація вже міститься у функції потенціалу.

§ 1.19. Зауваження з приводу позначень

В науковій літературі існує певний різнобій в назвах і позначеннях термодинамічних величин. В таблиці 1.1 наведені найуживаніші з них.

Таблиця 1.1

Термодинамічна величина	Інші вживані назви	Інші позначення
Робота, A	–	R, W
Тепло, Q	–	–
Внутрішня енергія, U	<ul style="list-style-type: none"> • адіабатичний потенціал, • ізохорно-ізоентропійний потенціал 	E
Ентальпія, H	<ul style="list-style-type: none"> • тепломісткість, • теплова функція, • теплова функція Гіббса, • ізобарно-ізоентропійний потенціал 	W, I
Вільна енергія Гельмгольца, F	<ul style="list-style-type: none"> • вільна енергія, • термодинамічний потенціал Гельмгольца, • ізотермічний потенціал, • ізохорно-ізотермічний потенціал 	A
Вільна енергія Гіббса, G	<ul style="list-style-type: none"> • вільна ентальпія, • термодинамічний потенціал, • термодинамічний потенціал Гіббса, • ізобарно-ізотермічний потенціал 	Φ, Ψ, F

Розділ 2. Відкриті однокомпонентні системи. Фазові переходи 1-го роду в однокомпонентних системах

§ 2.1. Компоненти системи. Поняття хімічного потенціалу

Індивідуальні хімічні речовини, з яких складається система, називаються її *компонентами*.

У відкритих системах, що можуть обмінюватись речовиною з оточуючим середовищем, внутрішня енергія системи зі змінним числом частинок залежить не тільки від своїх «природних» змінних S та V , але й від кількості молів кожного з компонентів:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (2.1)$$

де індекс i нумерує компоненти, підсумовування ведеться по всіх компонентах.

Величину μ_i називають *хімічним потенціалом* i -го компоненту. Він показує, наскільки зміниться енергія системи при додаванні в неї одного моля відповідного компонента.

Хімічні потенціали мають розмірність Дж/моль і є величинами інтенсивними (оскільки величинами адитивними є диференціали dn_i).

Зауважимо, що в деяких книжках хімічним потенціалом називають величину в N_0 разів меншу, яка показує, наскільки зміниться енергія системи при додаванні в неї не одного моля, а однієї молекули компонента. За таких умов доданки в сумі записуються як $\mu_i dN_i$.

З огляду на визначення функцій H , F , G , доданки $\mu_i dn_i$ увійдуть в диференціали всіх термодинамічних потенціалів:

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i; \quad (2.2)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i; \quad (2.3)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (2.4)$$

§ 2.2. Хімічний потенціал в однокомпонентній системі

Відповідно до співвідношень (2.1)...(2.4) в однокомпонентній системі хімпотенціал єдиного компоненту становитиме

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}.$$

Інакше кажучи, для визначення μ потрібно знайти повний диференціал якогось з потенціалів в його природних змінних, тоді коефіцієнт при dn дасть значення μ .

Оскільки термодинамічні потенціали U, H, F, G є адитивними, тобто пропорційними числу молів речовини n , а змінні S, V самі по собі також є адитивними, то для однокомпонентної системи вигляд функцій U, H, F, G в залежності від своїх природних змінних має бути:

$$U = nU_{mol}(S_{mol}, V_{mol}) = nU_{mol}\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}\right);$$

$$H = nH_{mol}(S_{mol}, P) = nH_{mol}\left(\frac{S}{n}, P\right);$$

$$F = nF_{mol}(T, V_{mol}) = nF_{mol}\left(T, \frac{V}{n}\right);$$

$$G = nG_{mol}(T, P).$$

Необхідний розрахунок найпростіше зробити для вільної енергії Гіббса, природні змінні якої є величинами інтенсивними:

$$\begin{aligned} dG &= d(nG_{mol}(T, P)) = ndG_{mol} + G_{mol}dn = \\ &= n\left(\frac{\partial G_{mol}}{\partial T}dT + \frac{\partial G_{mol}}{\partial P}dP\right) + G_{mol}dn = \\ &= n(-S_{mol}dT + V_{mol}dP) + G_{mol}dn = \\ &= -SdT + VdP + G_{mol}dn, \end{aligned}$$

звідки

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial n} = G_{mol} = \frac{G}{n}. \quad (2.5)$$

Отже, в однокомпонентній системі хімпотенціал єдиного компонента дорівнює мольній вільній енергії Гіббса цієї системи.

В принципі, той самий результат можна отримати диференціюючи будь-який з потенціалів, лише викладки будуть дещо більш громіздкими. Знайдемо, наприклад, диференціал

$$dU = TdS - PdV + \mu dn.$$

В остаточному виразі коефіцієнти при dS , dV та dn дорівнюватимуть відповідно T , $-P$ та μ .

В процесі обчислень нам знадобляться диференціали dS_{mol} , dV_{mol} . Виразимо їх заздалегідь:

$$dS_{mol} = d\left(\frac{S}{n}\right) = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{S}{n}\right)dS + \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{S}{n}\right)dn = \frac{1}{n}dS - \frac{S}{n^2}dn$$

(dV_{mol} – аналогічно). Послідовно маємо:

$$\begin{aligned} dU &= d(nU_{mol}(S_{mol}, V_{mol})) = ndU_{mol} + U_{mol}dn = \\ &= n\left(\frac{\partial U_{mol}}{\partial S_{mol}}dS_{mol} + \frac{\partial U_{mol}}{\partial V_{mol}}dV_{mol}\right) + U_{mol}dn = \\ &= n\left(\frac{\partial U_{mol}}{\partial S_{mol}}\left(\frac{1}{n}dS - \frac{S}{n^2}dn\right) + \frac{\partial U_{mol}}{\partial V_{mol}}\left(\frac{1}{n}dV - \frac{V}{n^2}dn\right)\right) + U_{mol}dn = \\ &= \frac{\partial U_{mol}}{\partial S_{mol}}dS + \frac{\partial U_{mol}}{\partial V_{mol}}dV + \left(-\frac{\partial U_{mol}}{\partial S_{mol}}\frac{S}{n} - \frac{\partial U_{mol}}{\partial V_{mol}}\frac{V}{n} + U_{mol}\right)dn = \\ &= TdS - PdV + \left(-T\frac{S}{n} + P\frac{V}{n} + \frac{U}{n}\right)dn, \end{aligned}$$

тобто

$$\mu = \frac{U + PV - TS}{n},$$

що збігається з (2.5).

§ 2.3. Фази і фазові переходи 1-го роду

Фазою називають фізично однорідну частину системи, що вирізняється своїми фізичними властивостями від інших її частин, і відділену від них чітко окресленою межею. Приклади двофазних систем: рідина та насичений пар, рідина та кристал тощо.

Розглянемо фазовий перехід в чистій (однокомпонентній) речовині при постійних тиску $P = const$ і температурі $T = const$. Позначаючи індексами I та II термодинамічні параметри речовини в обох фазах (наприклад, лід і вода), можемо написати у загальному випадку:

$$P^I = P^{II} = P; \quad T^I = T^{II} = T^{ФII};$$

$$V^I \neq V^{II}; \quad S^I \neq S^{II}.$$

Фазові переходи, при яких стрибком змінюється об'єм і ентропія системи, називають *переходами 1-го роду*.

§ 2.4. Лінії сублімації, плавлення, випаровування. Потрійна точка.

На PT -діаграмі речовини зазвичай можна провести три основні лінії фазових рівноваг (рис. 2.1):

- тверде тіло – газ (лінія сублімації),
- тверде тіло – рідина (лінія плавлення),
- рідина – пара (лінія випаровування).

Точка $(T^{тр}, P^{тр})$, де ці три лінії сходяться, називається *потрійною точкою*. В потрійній точці тверда, рідка та газова фази співіснують у рівновазі. Якщо змінити тиск чи температуру (чи обидва ці параметри) порівняно з їхніми значеннями в потрійній точці, одна чи дві фази зникне.

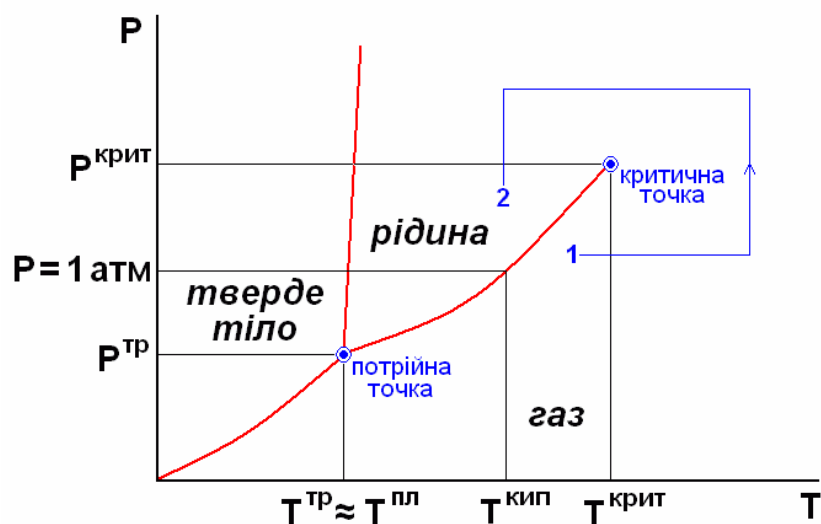


Рис. 2.1. Типова фазова діаграма речовини.

Показано випадок, коли тиск в потрійній точці менше атмосферного, а критичний тиск – більше атмосферного

Лінія сублімації описує температурну залежність тиску насичених парів речовини над її твердою фазою. Сублімація може відбуватися лише при тиску нижчому, ніж тиск в потрійній точці P^{mp} .

Лінія плавлення завжди дуже близька до вертикалі, тому температура плавлення T^{nl} при будь-якому тиску близька до температури потрійної точки T^{mp} . Зазвичай нахил лінії плавлення додатний, хоча трапляються випадки від'ємного нахилу (наприклад, вода, вісмут та ін).

Лінія випаровування, так само як лінія сублімації, описує температурну залежність тиску насичених парів речовини над її конденсованою фазою, але в даному випадку – над рідиною. Вона обмежена потрійною і критичною точками. Якщо атмосферний тиск знаходиться в межах між тиском в потрійній та критичній точках (випадок, представлений на малюнку), то речовина при нагріванні проходить стадії всіх трьох фаз – твердої, рідкої і газової. При цьому точка лінії випаровування, де тиск насичених парів дорівнює атмосферному, визначає температуру кипіння речовини $T^{кип}$.

Явища фазових переходів мають явні візуальні ознаки (утворення бульбашок в рідині чи твердому тілі, рідину на поверхні твердого тіла або всередині пари) і супроводжуються розривністю значень фізичних властивостей для температур, нижчих за критичну температуру $T^{крит}$.

В той же час існує неперервність між газоподібним та рідким станами, які обидва є текучими та ізотропними і розрізняються лише більшою чи меншою густиною розташування молекул. Якщо розглядати трансформацію $1 \rightarrow 2$, показану на малюнку, система пройде через стани газу та рідини без явищ з явними візуальними ознаками.

§ 2.5. Теплота фазового перетворення. Зміна ентропії при фазовому переході 1-го роду

Теплота фазового перетворення $Q^{\Phi II}$ пов'язана зі зміною ентальпії системи:

$$Q^{\Phi II} = U^{\text{II}} - U^{\text{I}} + A = U^{\text{II}} - U^{\text{I}} + P(V^{\text{II}} - V^{\text{I}}) = H^{\text{II}} - H^{\text{I}},$$

де A – робота, що виконується при фазовому перетворенні. З іншого боку, оскільки фазовий перехід відбувається при $T = const$, то з формули $\delta Q = TdS$ випливає, що скачок ентропії $S^{\text{II}} - S^{\text{I}}$ пов'язаний з теплотою фазового перетворення формулою:

$$Q^{\Phi II} = T^{\Phi II} (S^{\text{II}} - S^{\text{I}}),$$

отже зміна ентропії при фазовому переході 1-го роду дорівнює

$$\Delta S^{\Phi\Pi} = \frac{Q^{\Phi\Pi}}{T^{\Phi\Pi}} = \frac{\Delta H^{\Phi\Pi}}{T^{\Phi\Pi}}. \quad (2.6)$$

§ 2.6. Умова рівноваги фаз в однокомпонентній системі

Як і раніше, розглядатимемо фазове перетворення, що відбувається при $P = const$ і $T = const$. Вільна енергія Гіббса для двофазної системи залежить від числа молів в кожній фазі n^I та n^{II} :

$$G = G(T, P, n^I, n^{II}),$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu^I dn^I + \mu^{II} dn^{II},$$

де μ^I та μ^{II} – хімпотенціали фаз.

Вважатимемо, що в системі немає градієнтів тиску і температури, так що стан є рівноважним по цих параметрах, а нерівноважні значення можуть мати лише числа молів n^I та n^{II} . З'ясуємо, як будуть змінюватись ці числа в процесі вирівнювання.

Якщо в системі проходить процес встановлення рівноваги, то вільна енергія Гіббса зменшується (див. § 1.17): $dG < 0$. Але $n^I + n^{II} = const$, $dn^{II} = -dn^I$, отже

$$(\mu^I - \mu^{II}) dn^I \leq 0,$$

звідки випливає, що $dn^I \leq 0$ при $\mu^I \geq \mu^{II}$ і навпаки, тобто потік речовини направлений від фази з більшим хімпотенціалом до фази з меншим.

В стані термодинамічної рівноваги G системи досягає мінімального значення, $dG = 0$. Це означає, що рівновага двох фаз досягається при $\mu^I = \mu^{II}$.

Таким чином, хімпотенціал грає таку ж роль для потоку речовини з однієї фази в іншу, яку в процесах вирівнювання грає температура для потоку тепла або ж тиск для потоку газу.

§ 2.7. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса

Розглянемо фазовий перехід 1-го роду в рівновазі при $P = const$ і $T = T^{\Phi\Pi} = const$. Оскільки процес оборотний, вільна енергія Гіббса G системи є мінімальною і не залежить від того, в якій фазі знаходиться речовина: перетікання частинок з однієї фази в іншу не змінює G всієї системи. Якщо позначити як G^I значення вільної енергії Гіббса для системи, коли вся її речовина знаходиться у фазі I, а G^{II} – у фазі II, то

$$G^I = G^{II} = \min.$$

Диференціюючи та прирівнюючи диференціали, маємо:

$$dG^I = -S^I dT + V^I dP = -S^{II} dT + V^{II} dP = dG^{II}$$

або

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^{II} - S^I}{V^{II} - V^I} = \frac{\Delta S^{\Phi\Pi}}{\Delta V^{\Phi\Pi}}.$$

Підставляючи замість $\Delta S^{\Phi\Pi}$ його значення з (2.6), остаточно отримуємо *рівняння Клапейрона-Клаузіуса*¹³

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{\Phi\Pi}}{\Delta V^{\Phi\Pi} T}, \quad (2.7)$$

де $\Delta H^{\Phi\Pi}$ – теплота, що виділяється при фазовому перетворенні;
 $\Delta V^{\Phi\Pi}$ – збільшення об'єму речовини при фазовому перетворенні;
 P і T – тиск і температура рівноважних фаз.

§ 2.8. Рівновага твердої та рідкої фаз. Лінія плавлення. Приклад: зміна температури плавлення під дією тиску для деяких речовин

Застосуємо рівняння Клапейрона-Клаузіуса до розрахунку лінії плавлення. Запишемо (2.7) у формі:

$$\Delta T^{nl} = T^{nl} \frac{\Delta V^{nl} \Delta P}{\Delta H^{nl}} = T^{nl} \frac{\Delta V_{mol}^{nl} \Delta P}{\Delta H_{mol}^{nl}},$$

¹³ Рудольф Клаузіус (нім. Rudolf Clausius; 1822-1888) – німецький фізик, який працював у області термодинаміки, сформулював другий закон термодинаміки, запровадив поняття ентропії. Професор Швейцарської Політехнічної школи в Цюріху, пізніше – Боннського університету.

яка описує зміну температури плавлення речовини ΔT^{nl} при зміні тиску на ΔP . Принаймні для невеликих ΔP це співвідношення повинно виконуватись.

При плавленні тепло завжди поглинається, $\Delta H^{nl} > 0$. Тому точка плавлення T^{nl} при збільшенні тиску підвищується чи знижується в залежності від того, збільшується чи зменшується об'єм при плавленні. Зміна мольного об'єму при плавленні дорівнює

$$\Delta V_{mol}^{nl} = M_{mol} \left(\frac{1}{\rho^L} - \frac{1}{\rho^S} \right),$$

де M_{mol} – мольна маса; ρ^L та ρ^S – густини відповідно рідкої (*liquid*) та твердої (*solid*) фаз при температурі плавлення.

Порівняння розрахункових і експериментальних даних для деяких речовин наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

речовина	M_{mol} г/моль	T^{nl} К	ρ^S г/см ³	ρ^L г/см ³	ΔV_{mol}^{nl} см ³ / моль	ΔH_{mol}^{nl} кДж/ моль	ΔT^{nl} при $\Delta P = 10^8$ Па (1000 атм)	
							розрах. К	експ. [3, 13] К
H ₂ O	18	273	0.916	1.000	-1.651	6.01	-7.5	-7.4
CH ₃ COOH	60	290	1.266	1.049	9.804	11.53	24.7	24.4
Sn	118.7	505	7.2	6.99	0.495	7.03	3.6	3.3
Bi	209	545	9.7	10.05	-0.750	11.3	-3.6	-3.6
InSb	236.6	800	5.73	6.43	-4.495	37.6	-9.6	-9.6
GaSb	191.5	985	5.53	6.0	-2.713	49.4	-5.4	-6.4
InAs	189.7	1215	5.6	6.0	-2.258	95.6	-2.9	-2.4
GaAs	144.6	1511	5.2	5.75	-2.660	88.8	-4.5	-4.6

Примітки.

- CH₃COOH – це уксусна кислота
- Bi – єдиний з металів, чий злиток плаває в своєму розплаві.

§ 2.9. Рівновага парової та конденсованої фаз. Лінії сублімації та випаровування

Оскільки об'єм газу завжди більше об'єма конденсованої (рідкої або твердої) фази, а при випаровуванні або сублімації тепло поглинається, то температура кипіння при підвищенні тиску завжди підвищується, $\frac{dP}{dT} > 0$.

Будемо нехтувати об'ємом конденсованої фази $V^{\text{конд}}$ в порівнянні з об'ємом парової фази V і вважати, що $\Delta V^{\text{ФП}} = V - V^{\text{конд}} \approx V$. Крім того, будемо вважати пару ідеальним газом і застосовувати до неї рівняння Менделєєва-Клапейрона (1.3). (Ці спрощення припустимі, якщо інтервал зміни температури не занадто широкий. Зокрема, поблизу критичної температури обидва припущення навіть приблизно не відповідають дійсності.)

Тоді співвідношення (2.7) можна переписати як

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{mol}^{\text{вип}}}{R} \cdot \frac{P}{T^2}, \quad (2.8)$$

де $\Delta H_{mol}^{\text{вип}} = \frac{\Delta H^{\text{ФП}}}{n}$ – мольна теплота пароутворення (сублімації або випаровування).

В такому вигляді це диференціальне співвідношення описує залежність тиску насичених парів P від температури T .

Інтегрування (2.8) в припущенні, що

$$\Delta H_{mol}^{\text{вип}} = Q$$

є не залежною від температури величиною, дає просту формулу, що пов'язує P та T :

$$\ln P + c = -\frac{Q}{RT}.$$

Константа інтегрування c може бути визначена через температуру кипіння $T^{\text{кип}}$, тобто температуру, при якій тиск насиченої пари дорівнює одній стандартній атмосфері $P_{\text{атм}} = 101\,325$ Па:

$$\ln P_{\text{атм}} + c = -\frac{Q}{RT^{\text{кип}}}.$$

Різниця цих виразів становитиме

$$\ln \frac{P}{P_{атм}} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T^{кип}} - \frac{1}{T} \right),$$

або ж

$$\lg P [\text{Па}] = \left(\lg(101\,325) + \frac{Q}{R \ln 10 \cdot T^{кип}} \right) - \left(\frac{Q}{R \ln 10} \right) \cdot \frac{1}{T} = c_1 + \frac{c_2}{T}, \quad (2.9)$$

де модельні параметри c_1 , c_2 очевидним чином пов'язані з фізичними характеристиками речовини.

Двопараметрична модель (з параметрами c_1 і c_2) отримана в припущенні, що теплота пароутворення $\Delta H_{mol}^{єun}$ не залежить від температури. Якщо ж у неї наявна деяка температурна залежність

$$\Delta H_{mol}^{єun} = Q + q(T - T^{кип}),$$

то додатковий параметр q призводить до того, що величина тиску насиченої пари виражається трипараметричним модельним виразом:

$$\lg P [\text{Па}] = c_1 + \frac{c_2}{T} + c_3 \lg T.$$

§ 2.10. Приклад: тиск насиченої пари над розплавом Fe

Залежність тиску насиченої пари над розплавом Fe від температури дана в перших двох рядках таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

P , Па	10	100	1 k	10 k	100 k
T , К	1890	2091	2346	2679	3132
$\lg P$ [Па]	1	2	3	4	5
$1000/T$ [К ⁻¹]	0.5291	0.4782	0.4263	0.3733	0.3193

Для розрахунку залежності виду (2.9) доповнимо таблицю нижніми двома рядками зі значеннями $\lg P$ та $1000/T$. Впевнімося, що залежність між ними практично лінійна (рис. 2.2):

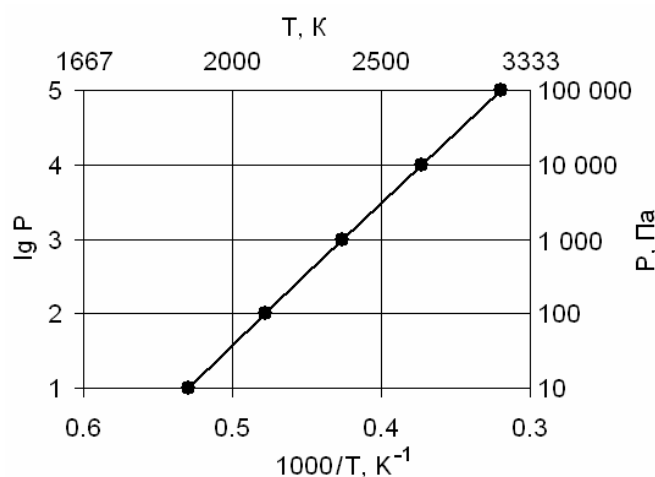


Рис. 2.2. Тиск насиченої пари над розплавом Fe в залежності від температури

За методом найменших квадратів встановлюємо параметри c_1 , c_2 лінійної залежності:

$$\lg P [\text{Па}] = 11.11 - \frac{19060}{T}.$$

На підставі параметра c_2 можна відновити значення мольної теплоти випаровування ΔH_{mol}^{vap} :

$$\Delta H_{mol}^{vap} = -c_2 R \ln 10 = 19060 \times 8.314 \times 2.303 = 365 \text{ кДж/моль},$$

яке добре корелює з 340 кДж/моль, що наводиться у фізичних довідниках.

Розділ 3. Елементи термодинаміки багатокomпонентних систем. Розчини

§ 3.1. Мольні долі компонентів розчину. Діаграма склад-властивість для бінарного розчину

Нехай є розчин, що містить декілька компонентів в кількості речовини n_1, n_2, \dots . Якщо позначити загальне число молів в системі через n

$$n = n_1 + n_2 + \dots = \sum_i n_i,$$

то мольна доля i -го компонента X_i визначиться як відношення числа молів цього компонента до загальної кількості речовини в системі:

$$X_i = \frac{n_i}{n}; \quad \sum_i X_i = 1.$$

Сукупність мольних долей (X_1, X_2, \dots) для стислості будемо позначати як X .

Рис. 3.1 являє собою приклад *діаграми склад – властивість* для бінарного (двокомпонентного) розчину, де по горизонтальній осі представлений склад розчину, а по вертикальній – якась його фізична властивість.

§ 3.2. Ідеальні розчини

Ідеальний розчин – це така суміш молекул компонентів, де молекули взаємодіють виключно однаковим способом, а всі міжмолекулярні сили між молекулами різних сортів є еквівалентними. Його утворення не супроводжується зміною ні об'єму, ні енергії.

Модель ідеального розчину в теорії розчинів відіграє ту ж роль, що ідеальний газ в теорії реальних газів.

§ 3.3. Об'єм і ентальпія змішування

Для ідеального розчину його об'єм є сумою об'ємів, які займали його складові частини до змішування. Якщо $V_{i,mol}^0$ – мольний об'єм чистого i -го компонента, то об'єм ідеального розчину становитиме

$$V^{(id)} = \sum_i n_i V_{i,mol}^0 = n \sum_i X_i V_{i,mol}^0; \quad V_{mol}^{(id)} = \sum_i X_i V_{i,mol}^0.$$

Зокрема, для бінарної системи, що містить компоненти А і В, залежність мольного об'єму від складу X є лінійною (рис. 3.1):

$$V_{mol}^{(id)}(X) = X_A V_{A,mol}^0 + X_B V_{B,mol}^0.$$

Якщо природа компонентів А і В така, що вони схильні до утворення асоціатів АВ з ущільненим розташуванням частинок в розчині, то мольний об'єм такого розчину буде менше, ніж ідеального (саме такий випадок наведено на рис. 3.1). Навпаки, якщо частинки А та В взаємно відштовхуються, то лінія $V_{mol}(X)$ буде розташовуватись вище прямої.

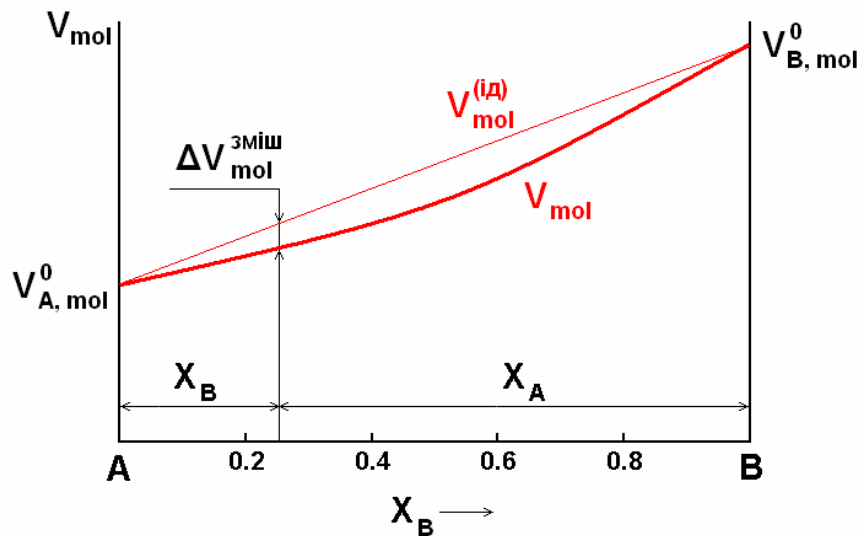


Рис. 3.1. Мольний об'єм бінарного розчину в залежності від його складу. Показано випадок від'ємного мольного об'єму змішування

Різниця між фактичною і прямою лініями

$$\Delta V_{mol}^{зміш} = V_{mol} - V_{mol}^{(id)} = V - (X_A V_{A,mol}^0 + X_B V_{B,mol}^0)$$

називається *мольним об'ємом змішування*. Для ідеальних розчинів він дорівнює нулю:

$$\Delta V_{mol}^{зміш (id)} = 0.$$

Те ж саме можна сказати і про *ентальпію змішування*, оскільки при змішуванні частинок, які не взаємодіють між собою, відсутній тепловий ефект:

$$\Delta H_{mol}^{зміш (id)} = 0.$$

Проте, подібне твердження про ентропію змішування ідеального розчину не відповідає дійсності.

§ 3.4. Ентропія змішування ідеального розчину

Розглянемо бінарний розчин, що містить N_A частинок типу А, N_B – типу В, всього $N = N_A + N_B$. Внаслідок змішування відбудеться зміна його ентропії на величину, що, згідно з формулою Больцмана (1.8), дорівнює

$$\Delta S^{\text{зміш}(i\partial)} = k(\ln w_{A,B} - \ln w_A - \ln w_B).$$

Тут $w_{A,B}$ – число розподілів N_A частинок А (і N_B частинок В) на N атомних місцях, воно дорівнює кількості сполук по N_A з N , тобто біномнальному коефіцієнту

$$w_{A,B} = C_N^{N_A} = \frac{N!}{N_A!(N - N_A)!} = \frac{N!}{N_A!N_B!}.$$

Число розподілів w_A дорівнює одиниці, оскільки розміщення N_A частинок А на N_A атомних місць здійснюється єдиним способом, те ж саме стосується і w_B . Отже,

$$\Delta S^{\text{зміш}(i\partial)} = k \ln \frac{N!}{N_A!N_B!}.$$

В усіх практично інтересних випадках $N \gg 10^{15}$, і логарифм факторіала можна обчислити за формулою Стірлінга

$$\ln N! \approx N \ln N - N.$$

Тому

$$\begin{aligned} \Delta S^{\text{зміш}(i\partial)} &= k(N \ln N - N - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B) = \\ &= k \left(N_A \ln \frac{N}{N_A} + N_B \ln \frac{N}{N_B} \right) = \\ &= -Nk(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B). \end{aligned}$$

Отже, ентропія змішування ідеального розчину становить

$$\Delta S^{\text{зміш}(i\partial)} = -nR(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B). \quad (3.1)$$

§ 3.5. Хімпотенціали в ідеальному розчині

Добавка до вільної енергії Гіббса $G = H - TS$ внаслідок змішування (вільна енергія Гіббса змішування) відповідно до (3.1) становить

$$\begin{aligned} \Delta G^{\text{зміш}(id)} &= nRT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) = \\ &= RT(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Залежності мольних величин $\Delta S_{mol}^{\text{зміш}(id)}(X)$ та $\Delta G_{mol}^{\text{зміш}(id)}(X)$ від складу розчину ілюструє рис. 3.2.

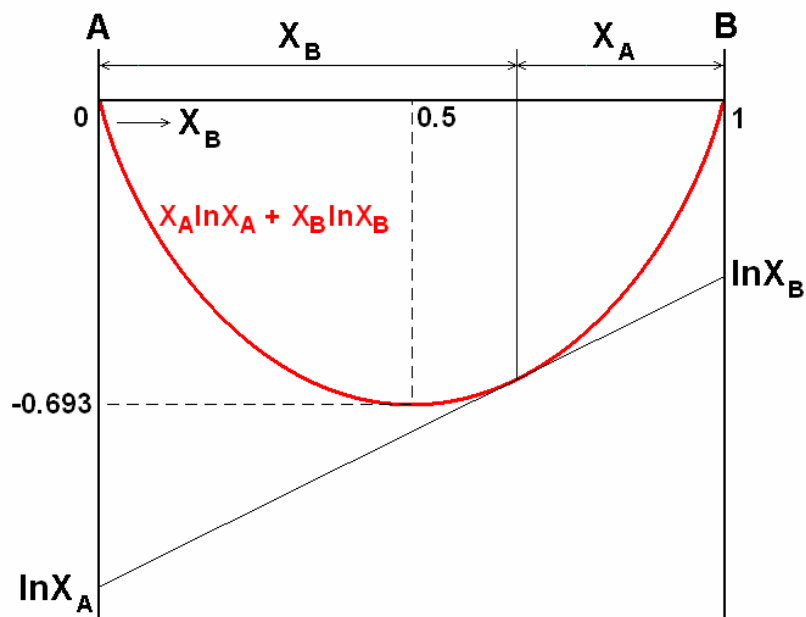


Рис. 3.2. Графік функції $X_A \ln X_A + X_B \ln X_B$. Показані ординати, які відсікаються на вертикальних осях дотичною до кривої

Відповідно до (2.4) в багатокомпонентній системі хімпотенціал i -го компоненту в розчині дорівнюватиме частковій похідній

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, \forall j \neq i}$$

В ідеальному розчині хімпотенціал $\mu_i^{(id)}$ відрізнятиметься від хімпотенціалу μ_i^0 чистого компоненту на величину такої похідної від $\Delta G^{зміш(id)}$ (3.2):

$$\begin{aligned}\mu_A^{(id)} - \mu_A^0 &= \frac{\partial \Delta G^{зміш(id)}}{\partial n_A} = RT \frac{\partial}{\partial n_A} (n_A \ln X_A + n_B \ln X_B) = \\ &= RT \left(\ln X_A + n_A \frac{1}{X_A} \frac{\partial X_A}{\partial n_A} + n_B \frac{1}{X_B} \frac{\partial X_B}{\partial n_A} \right) = \\ &= RT \left(\ln X_A + n \frac{\partial X_A}{\partial n_A} + n \frac{\partial X_B}{\partial n_A} \right) = \\ &= RT \left(\ln X_A + n \frac{\partial (X_A + X_B)}{\partial n_A} \right) = RT \ln X_A.\end{aligned}$$

і аналогічно для всіх інших компонентів.

Таким чином,

$$\mu_i^{(id)} = \mu_i^0 + RT \ln X_i. \quad (3.3)$$

На рис. 3.2 видно, що добавки до хімпотенціалів, обумовлені змішуванням, дорівнюють ординатам, які відсікає на вертикальних осях дотична до кривої $\Delta G^{зміш(id)}$.

§ 3.6. Реальні розчини. Коефіцієнти активності

Реальні розчини відрізняються від ідеальних наявністю взаємодії між частинками розчину. Цей факт проявляється в наявності у вільній енергії Гіббса змішування додаткового доданку, що іменується надлишковою (*excess*) вільною енергією Гіббса $\Delta G^{надл}$:

$$\Delta G^{зміш} = \Delta G^{зміш(id)} + \Delta G^{надл}.$$

Її прийнято записувати у формі:

$$\Delta G^{надл} = RT(n_A \ln \gamma_A + n_B \ln \gamma_B). \quad (3.4)$$

Величини γ_i називають коефіцієнтами активності компонентів. В ідеальних розчинах вони дорівнюють 1, а в загальному випадку описують ступінь неідеальності розчину: вона тим більша, чим більше γ_i відрізняються від 1.

Тоді замість (3.2) для реальних розчинів слід писати

$$\Delta G^{зміш} = RT(n_A \ln \gamma_A X_A + n_B \ln \gamma_B X_B), \quad (3.5)$$

тобто при кожній мольній долі X_i з'являється додатковий множник γ_i . Самі ж величини $\gamma_i X_i$ називають *активностями компонентів*.

Так само для хімпотенціала i -го компонента замість (3.3) матимемо

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i X_i. \quad (3.6)$$

При $X_i \rightarrow 1$ (коли розчин являє собою майже чистий компонент) $\mu_i \rightarrow \mu_i^0$, тому $RT \ln \gamma_i X_i \rightarrow 0$, $\gamma_i X_i \rightarrow 1$, $\gamma_i \rightarrow 1$. Тобто, в розбавлених розчинах у розчинника $\gamma \approx 1$.

Конкретний вид залежності $\Delta G^{надл}$ від зовнішніх умов визначається характером взаємодії між частинками розчину. Але якщо функціональна залежність $\Delta G^{надл}(P, T, n_i)$ відома, то, зважаючи на (3.4), коефіцієнти активності визначатимуться співвідношенням

$$RT \ln \gamma_i = \frac{\partial \Delta G^{надл}}{\partial n_i}. \quad (3.7)$$

В будь-якому випадку величина $\Delta G^{надл}(P, T, n_i)$ повинна бути пропорційною загальній кількості речовини в розчині та дорівнювати нулю у випадку чистих речовин, тобто для випадку бінарних розчинів

$$\Delta G^{надл} = (n_A + n_B) \cdot \alpha X_A X_B = \alpha \frac{n_A n_B}{n_A + n_B}, \quad (3.8)$$

де так званий параметр міжмолекулярної взаємодії $\alpha = \alpha(X, P, T)$, що є величиною інтенсивною, в загальному випадку залежить від складу розчину (але не загальної кількості речовини), тиску та температури.

§ 3.7. Модель регулярних розчинів Гільдебранда. Бінарні регулярні розчини

В основу моделі регулярних розчинів Гільдебранда¹⁴ покладене так зване квазіхмічне наближення, згідно з яким

- 1) взаємодія між атомами та довжина міжатомних зв'язків не залежить від складу розчину. Для такого випадку об'єм змішування дорівнює нулю, отже ентальпія змішування співпадає зі зміною потенційної енергії міжатомної взаємодії. Крім того, вважається, що для її розрахунку можна обмежитись лише найближчими сусідами в межах однієї координаційної сфери;
- 2) Розподіл атомів є випадковим. Взаємодія між атомами вважається малою і не впливає на їхній розподіл, тому конфігураційна ентропія в регулярному розчині є такою ж, як в ідеальному.

В бінарній системі А–В потенційна енергія міжатомної взаємодії становить

$$U = p_{AA}\varepsilon_{AA} + p_{BB}\varepsilon_{BB} + p_{AB}\varepsilon_{AB},$$

де ε_{ij} – потенційна енергія взаємодії між атомами в парі $i-j$ ($i, j = A, B$);
 p_{ij} – загальна кількість таких зв'язків в системі.

Якщо z – координаційне число¹⁵, тобто кількість найближчих сусідів в межах першої координаційної сфери, то

$$p_{AA} = \frac{zN_A - p_{AB}}{2}; \quad p_{BB} = \frac{zN_B - p_{AB}}{2}.$$

Кожний з атомів В має z сусідів, з яких в середньому zX_A становлять атоми А, а zX_B – атоми В. Отже, загальна кількість зв'язків p_{AB} становитиме

$$p_{AB} = N_B \cdot (zX_A) = zNX_A X_B.$$

¹⁴ Джоел Генрі Гільдебранд (англ. Joel Henry Hildebrand; 1881-1983) – американський фізико-хімік, професор Каліфорнійського університету, Берклі. За 102 роки свого життя став лавреатом всіх авторитетних премій в галузі хімії, за виключенням Нобелівської.

¹⁵ В інших розділах ми будемо використовувати літеру z для позначення іншої величини, але оскільки координаційне число фігурує лише в цьому розділі, плутанина в позначеннях не повинна виникати.

Після підстановки маємо:

$$\begin{aligned} U &= \frac{zN_A - p_{AB}}{2} \varepsilon_{AA} + \frac{zN_B - p_{AB}}{2} \varepsilon_{BB} + p_{AB} \varepsilon_{AB} = \\ &= \frac{z}{2} (N_A \varepsilon_{AA} + N_B \varepsilon_{BB}) + p_{AB} \left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right) = \\ &= \frac{zN}{2} (X_A \varepsilon_{AA} + X_B \varepsilon_{BB}) + zNX_A X_B \left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right). \end{aligned}$$

Останній доданок описує саме зміну енергії при змішуванні. Його порівняння з (3.8) дає:

$$\alpha = zN_0 \left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right), \quad (3.9)$$

де N_0 – число Авогадро.

Величина в дужках визначає різницю в енергіях взаємодії однакових атомів і атомів різного роду. Її подвоєна величина характеризує зміну потенційної енергії системи при заміні пар А–А та В–В на дві пари А–В, тобто при процесі



який називають квазіхімічною реакцією. Тому параметр α називають також енергією змішування або енергією взаємообміну.

Величини ε_{ij} характеризують взаємне притягання пари атомів і є завжди від'ємними. Знаку $\alpha > 0$ відповідає тенденція до розшарування, $\alpha < 0$ – до впорядкування. Вочевидь, випадку ідеальних розчинів відповідає $\alpha = 0$.

Можна показати, що випадок $\alpha > 2RT$ (тобто α додатне, а температура достатньо низька) відповідає нестійкості розчину, і він розпадається (розширюється) на дві різні фази.

Віповідно до (3.7), вирази для розрахунку коефіцієнтів активності в бінарному розчині матимуть вигляд

$$RT \ln \gamma_A = \frac{\partial}{\partial n_A} \left(\alpha \frac{n_A n_B}{n_A + n_B} \right) = \alpha \frac{n_B^2}{(n_A + n_B)^2} = \alpha X_B^2, \quad (3.10-a)$$

і аналогічно для другого компонента

$$RT \ln \gamma_B = \alpha X_A^2. \quad (3.10-b)$$

§ 3.8. Багатокомпонентні регулярні розчини. Формули Джордана

Узагальнення виразу для надлишкової вільної енергії Гіббса змішування (3.8) на випадок багатокомпонентної системи А–В–С... може бути записано у формі

$$\Delta G^{\text{надл}} = \sum_j \sum_{\substack{k \\ j < k}} \alpha_{jk} \frac{n_j n_k}{n}; \quad j, k = \text{A, B, ...},$$

де α_{jk} – відповідні бінарні параметри міжмолекулярної взаємодії кожної пари компонентів, підсумовування ведеться по всіх компонентах розчину.

Згідно з (3.7), після диференціювання одержуємо вирази для коефіцієнтів активності (формули Джордана [26]):

$$RT \ln \gamma_i = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_j \sum_{\substack{k \\ j < k \\ j \neq i, k \neq i}} X_j X_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}); \quad (3.11)$$

$$i, j, k = \text{A, B, ...}$$

Зокрема, для трикомпонентного розчину А–В–С

$$RT \ln \gamma_A = \alpha_{AB} X_B^2 + \alpha_{AC} X_C^2 + X_B X_C (\alpha_{AB} + \alpha_{AC} - \alpha_{BC}),$$

і аналогічно для γ_B , γ_C .

§ 3.9. Моделі простих та квазірегулярних розчинів

Простим (за класифікацією Гуггенгейма¹⁶) називають розчин, де параметр міжмолекулярної взаємодії $\alpha = \alpha(P, T)$ може залежати від тиску і температури, але не від складу розчину. Всі вирази для коефіцієнтів активності регулярного розчину залишаються незмінними для простих розчинів, хоча трактовка моделі в термінах потенційної енергії парної взаємодії між атомами (3.9) стає дещо некоректною.

Квазірегулярний розчин – це окремий випадок простого розчину, в якому температурну залежність $\alpha(T)$ можна вважати лінійною:

$$\alpha(T) = a + bT. \quad (3.12)$$

¹⁶ Едвард Арманд Гуггенгейм (англ. Edward Armand Guggenheim; 1901-1970) – англійський фізико-хімік, професор Редінгського університету (Англія).

§ 3.10. Моделі неідеальних розчинів з параметром взаємодії, що залежить від складу розчину.

Розглянемо бінарний розчин, де надлишкова вільна енергія Гіббса як і раніше дається виразом (3.8), але параметр міжмолекулярної взаємодії α залежить від складу розчину.

Позначатимемо склад розчину як $A_{1-x}B_x$, так що

$$x = \frac{n_B}{n} = \frac{n_B}{n_A + n_B}; \quad \frac{\partial x}{\partial n_A} = \frac{-n_B}{n^2}; \quad \frac{\partial x}{\partial n_B} = \frac{n_A}{n^2}.$$

З урахуванням залежності $\alpha(x)$ диференціювання (3.8) дає:

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_A &= \frac{\partial}{\partial n_A} \left(\alpha(x) \frac{n_A n_B}{n_A + n_B} \right) = \frac{\partial \alpha(x)}{\partial n_A} \frac{n_A n_B}{n_A + n_B} + \alpha(x) \frac{\partial}{\partial n_A} \left(\frac{n_A n_B}{n_A + n_B} \right) = \\ &= \alpha'(x) \frac{\partial x}{\partial n_A} \frac{n_A n_B}{n_A + n_B} + \alpha(x) \frac{n_B^2}{(n_A + n_B)^2} = \left(\alpha(x) - \alpha'(x) \frac{n_A}{n} \right) \frac{n_B^2}{n^2}, \end{aligned}$$

де $\alpha'(x) = \frac{d\alpha}{dx}$, або ж

$$RT \ln \gamma_A = (\alpha(x) - \alpha'(x) X_A) X_B^2, \quad (3.13-a)$$

і аналогічно

$$RT \ln \gamma_B = (\alpha(x) + \alpha'(x) X_B) X_A^2. \quad (3.13-b)$$

Розглянемо найуживаніші моделі, які використовують параметр міжмолекулярної взаємодії α , що залежить від складу розчину.

§ 3.11. Модель субрегулярних розчинів Маргулеса

В моделі субрегулярних розчинів Маргулеса¹⁷ параметр міжмолекулярної взаємодії α записується у вигляді ряду

¹⁷ Макс Маргулес (польськ. Мах Margules; 1856-1920) – австрійський математик, фізик, хімік, метеоролог єврейського походження. Народився в м. Броди (нині Львівська обл.). Не пристав до пропозиції стати викладачем Берлінського університету, обумовленою вимогою відректися від юдаїзму та перейти у католицтво. Працював у Центральному інституті метеорології та геодинаміки у Відні. Інфляція після першої світової війни зробила його невелику пенсію недостатньою для прожиття, і невдовзі він помер в передмісті Відня від недоїдання.

$$\alpha(X) = \alpha_A X_A + \alpha_B X_B + \\ + X_A X_B \left(\alpha_A^{(1)} X_A + \alpha_B^{(1)} X_B \right) + (X_A X_B)^2 \left(\alpha_A^{(2)} X_A + \alpha_B^{(2)} X_B \right) + \dots,$$

де $\alpha_A, \alpha_B, \alpha_A^{(1)}, \alpha_B^{(1)}, \alpha_A^{(2)}, \alpha_B^{(2)} \dots$ – певні «підгоночні» параметри, що отримують з обробки експериментальних даних, і які особливого реального фізичного змісту не мають. Параметри $\alpha_A^{(1)}, \alpha_B^{(1)}, \alpha_A^{(2)}, \alpha_B^{(2)} \dots$ і більш високих порядків часто вважають рівними нулю:

$$\alpha = \alpha_A X_A + \alpha_B X_B. \quad (3.14)$$

При поверненні до позначення складу розчину як $A_{1-x}B_x$ ($X_A = 1 - x$, $X_B = x$), стає очевидним, що в цьому випадку залежність $\alpha(x)$ є лінійною, а похідна $\alpha'(x)$ – константою:

$$\alpha' = \frac{\alpha|_{x=1} - \alpha|_{x=0}}{1 - 0} = \alpha_B - \alpha_A.$$

Відповідно до (3.13-a), (3.13-b),

$$RT \ln \gamma_A = (\alpha_B + 2(\alpha_A - \alpha_B)X_A)X_B^2, \quad (3.15-a)$$

$$RT \ln \gamma_B = (\alpha_A + 2(\alpha_B - \alpha_A)X_B)X_A^2. \quad (3.15-b)$$

Завдяки двом модельним параметрам α_A, α_B модель субрегулярних розчинів є більш гнучкою, ніж модель регулярних розчинів з її єдиним модельним параметром α .

§ 3.12. Модель неідеальних розчинів Ван-Лаара

Модель розчинів Ван-Лаара¹⁸ є також двопараметричною, як і модель Маргулеса, але залежність параметру міжмолекулярної взаємодії α від складу розчину визначається іншим співвідношенням:

$$\frac{1}{\alpha(X)} = \frac{X_A}{\alpha_A} + \frac{X_B}{\alpha_B}. \quad (3.16)$$

¹⁸ Йоганес Ван-Лаар (нідерл. Johannes van Laar; 1860-1938) – нідерландський хімік, працював в Амстердамському університеті. Перешкоджання з боку Ван-дер-Ваальса його просуванню по службі, зокрема, відмова у призначенні на посаду професора призвели до психічного розладу, і в 1912 році він переїхав у Монтрьо, Швейцарія, де поодиноким жив і працював решту життя.

На відміну від моделі субрегулярних розчинів, величини α_A, α_B можуть трактуватися в термінах парних енергій взаємодії між частинками, що утворюють розчин, та об'ємів v_A, v_B , що на них припадають:

$$\alpha_A = \omega^{1/2} \alpha_0; \quad \alpha_B = \omega^{-1/2} \alpha_0,$$

де $\omega = \frac{v_B}{v_A};$

$$\alpha_0 = zN_0 \left(\varepsilon_{AB} - \frac{\omega \varepsilon_{AA} + \omega^{-1} \varepsilon_{BB}}{2} \right);$$

z – координаційне число;

N_0 – число Авогадро;

ε_{ij} – потенційна енергія взаємодії між атомами в парі $i-j$ ($i, j = A, B$).

Тоді

$$\alpha(x) = \frac{\alpha_A \alpha_B}{\alpha_B X_A + \alpha_A X_B} = \frac{\alpha_A \alpha_B}{\alpha_B (1-x) + \alpha_A x};$$

$$\begin{aligned} \alpha'(x) &= \frac{-\alpha_A \alpha_B}{(\alpha_B (1-x) + \alpha_A x)^2} (\alpha_A - \alpha_B) = \\ &= \frac{(\alpha_B - \alpha_A)}{\alpha_A \alpha_B} \left(\frac{\alpha_A \alpha_B}{\alpha_B (1-x) + \alpha_A x} \right)^2 = \left(\frac{1}{\alpha_A} - \frac{1}{\alpha_B} \right) \alpha^2. \end{aligned}$$

Підстановка останнього виразу в (3.13-a), (3.13-b) дає:

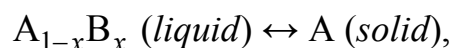
$$RT \ln \gamma_A = \frac{[\alpha(X)]^2}{\alpha_B} X_B^2; \quad (3.17-a)$$

$$RT \ln \gamma_B = \frac{[\alpha(X)]^2}{\alpha_A} X_A^2. \quad (3.17-b)$$

Розділ 4. Фазові рівноваги в бінарних системах, компоненти яких не утворюють хімічної сполуки

§ 4.1. Системи, де компоненти в рідкій фазі змішуються необмежено, але у твердій фазі розчину не утворюють. Логарифміка Шредера

Розглядається фазова рівновага між рідкою (*liquid*) та твердою (*solid*) фазами в бінарній системі А–В, де рідка фаза являє собою розчин з деяким співвідношенням компонентів, а твердою фазою є чистий (або майже чистий) компонент А. Так само, як у § 3.10, позначатимемо склад розплаву як $A_{1-x}B_x$. Тоді стан рівноваги можна записати як



Такі рівноваги типові для систем, де частинки А та В за своєю природою сильно відрізняються одна від одної, і частинки В не можуть вбудуватися в кристалічну ґратку твердої фази А.

Залежність температури кристалізації розчину від його складу (рис. 5.1). називають кривою *ліквідуса*.

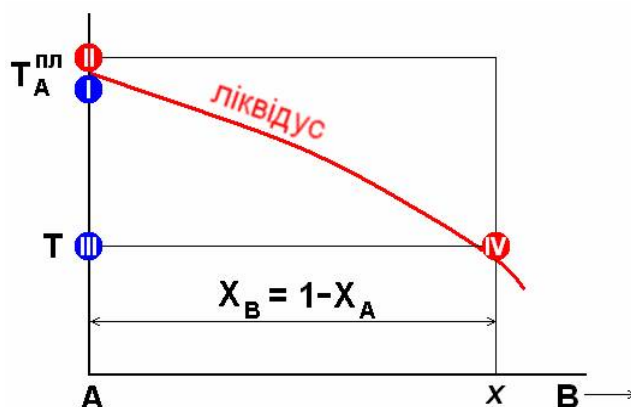


Рис. 4.1. Типовий вигляд кривої ліквідуса в бінарних системах, де компоненти не змішуються в твердій фазі

Фігуративні точки I та II відповідають фазовій рівновазі між твердою та рідкою фазами чистого компонента А в точці плавлення при температурі $T_A^{пл}$. Вони обидві лежать на нехтувано малих відстанях від кривої ліквідуса: одна – нижче, а друга – вище неї.

Фігуративні точки III та IV відповідають фазовій рівновазі між чистою твердою речовиною A та розплавом складу ($X_A = 1 - x$, $X_B = x$) при температурі T . Розрахуємо криву ліквідуса $T(x)$, прирівнюючи хімпотенціали компонента A в цих точках.

В точках I і II хімпотенціали A згідно з (2.5) дорівнюють мольній вільній енергії Гіббса:

$$\mu^I = H_{mol}^I - T_A^{nl} S_{mol}^I;$$

$$\mu^{II} = H_{mol}^{II} - T_A^{nl} S_{mol}^{II}.$$

Їхня рівність відповідає тому факту, що мольна ентропія плавлення чистої речовини A $\Delta S_A^{nl} = S_{mol}^{II} - S_{mol}^I$ (індекс mol при ΔS_A^{nl} не пишемо для спрощення позначень) пов'язана з її мольною теплою плавлення $\Delta H_{A,mol}^{nl} = H_{mol}^{II} - H_{mol}^I$ співвідношенням, аналогічним (2.6):

$$\Delta H_{A,mol}^{nl} = \Delta S_A^{nl} T_A^{nl}.$$

Хімпотенціал μ^{III} розраховується виходячи з μ^I як зміна мольної вільної енергії Гіббса при охолодженні системи від T_A^{nl} до T . Відповідно до (1.25)

$$\mu^{III} = \mu^I - (T - T_A^{nl}) S_{mol}^I + \int_{T_A^{nl}}^T C_{P,mol}^S(T') \left(1 - \frac{T}{T'}\right) dT'. \quad (4.1)$$

де $C_{P,mol}^S(T')$ – мольна теплоємність при постійному тиску в твердій фазі.

Аналогічно розраховується μ^{IV} виходячи з μ^{II} , але в цьому випадку додатково з'являється доданок виду (3.6), пов'язаний з розчиненням:

$$\mu^{IV} = \mu^{II} - (T - T_A^{nl}) S_{mol}^{II} + \int_{T_A^{nl}}^T C_{P,mol}^L(T') \left(1 - \frac{T}{T'}\right) dT' + RT \ln \gamma_A X_A, \quad (4.2)$$

де $C_{P,mol}^L(T')$ – мольна теплоємність у рідкій фазі; γ_A – коефіцієнт активності A в рідкій фазі, який в ідеальних розчинах дорівнює 1.

Прирівнюємо $\mu^{III} = \mu^{IV}$. Зважаючи на те, що $\mu^I = \mu^{II}$, і що згідно з законами Дюлонга-Пті (1.17) та Джоуля-Коппа (1.18) мольні теплоємності в твердій та рідкій фазах приблизно співпадають і дорівнюють $3R$, маємо:

$$\Delta S_A^{nl} (T_A^{nl} - T) + RT \ln \gamma_A X_A = 0. \quad (4.3)$$

Рівняння кривої ліквідуса у формі (4.3) називають *логірифмічною Шредера*¹⁹.

§ 4.2. Другий закон Рауля щодо пониження температури кристалізації розчинів. Кріоскопічна константа.

Як зазначалося в § 3.6, у розбавлених розчинах, коли другий компонент відіграє роль порівняно невеликої домішки, коефіцієнт активності розчинника $\gamma \approx 1$. Тому в такому випадку наявністю множника γ в рівнянні Шредера (4.3) можна знехтувати. Крім того, при малій мольній долі домішки ($x \ll 1$)

$$\ln X_A = \ln(1 - x) \approx -x.$$

Тоді

$$(T_A^{nl} - T) \Delta S_A^{nl} - RTx \approx 0$$

або

$$T - T_A^{nl} \approx -\frac{R(T_A^{nl})^2}{\Delta H_{A,mol}^{nl}} x = -K^{kpio} x \quad (4.4)$$

Множник перед x носить назву *кріоскопічної константи*. Вона залежить лише від типу розчинника, але не від розчиненої домішки.

Рівняння (4.4) виражає собою *другий закон Рауля*²⁰, який стверджує, що пониження температури кристалізації розчину є пропорційним концентрації домішки і не залежить від типу домішки.

§ 4.3. Приклад: температура замерзання приполярної криги

Географічні довідники стверджують, що середня солоність води світового океану становить 34‰, а замерзає вона при температурі близько -2°C . Перевіримо, чи узгоджуються ці дані з рівнянням Шредера та другим законом Рауля.

¹⁹ Іван Федорович Шредер (1858-1918) – російський фізико-хімік та промисловий експерт, професор, згодом директор Санкт-Петербурзького гірничого інституту.

²⁰ Франсуа Марі Рауль (фр. François-Marie Raoult; 1830-1901) – французький хімік і фізик, професор Гренобльського університету.

Розрахуємо кріоскопічну константу $K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{крио}}$ для льоду:

- температура плавлення $T^{nl} = 273.15 \text{ К};$
- теплота плавлення $\Delta H^{nl} = 334 \text{ Дж/г};$
- молярна маса $M_{mol} = 18 \text{ г/моль};$

$$\Delta H_{mol}^{nl} = \Delta H^{nl} \times M_{mol} = 6010 \text{ Дж/моль};$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{крио}} = \frac{8.314 \text{ Дж/моль/К} \times (273.15 \text{ К})^2}{6010 \text{ Дж/моль}} = 103 \text{ К}.$$

Інакше кажучи, при розчиненні в воді кожного 1% мольної долі домішки, температура замерзання води знижується на 1.03 К.

Вважатимемо, що в водах світового океану розчинена здебільшого сіль NaCl. Солоність 34‰ означає, що в кожному кілограмі морської води міститься 966 г H₂O та 34 г NaCl.

Молярна маса H₂O становить 18 г/моль, тобто в кілограмі морської води міститься $966 / 18 = 53.67$ моля власне розчинника.

Молярна маса Na становить 23 г/моль, Cl – 35.4 г/моль, молекули NaCl – в сумі $22 + 35.4 = 58.4$ г/моль. Отже, в кілограмі морської води міститься $34 / 58.4 = 0.58$ моля NaCl. Зважаючи на практично повну дисоціацію молекул NaCl на окремі іони, розчин містить по 0.58 моля іонів Na та іонів Cl, всього $0.58 \times 2 = 1.16$ моля домішок²¹.

Таким чином, загальна кількість речовини в 1 кг морської води становить $53.67 + 1.16 = 54.83$ молів, з яких мольна доля домішок становить $1.16 / 54.83 = 0.021$.

Помноживши цю величину на кріоскопічну константу знаходимо, що пониження температури замерзання морської води порівняно з прісною становить $0.021 \times 103 \text{ К} = 2.2 \text{ К}$, що добре узгоджується з даними географічних довідників.

²¹ Більш точний розрахунок відповідно до теорії сильних електролітів Дебая-Гюккеля дає множник 1.9 замість 2 (так званий *ізотонічний коефіцієнт*), але ми обмежимося тут першим наближенням.

Петер Дебай (Петрус Дебйю; нід. Petrus Debijе, англ. Peter Debye; 1884-1966) – нідерландський та американський фізико-хімік, лауреат Нобелівської премії з хімії за 1936 рік.

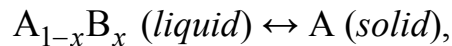
Еріх Гюккель (нім. Erich Hückel; 1896-1980) — німецький фізик і хімік, один з основоположників квантової хімії.

§ 4.4. Евтектика

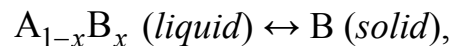
Нехай в бінарній системі А–В рідка фаза являє собою розчин з довільним співвідношенням компонентів, а в твердій фазі не тільки компонент В не розчиняється в А, але й А не розчиняється в В. Тобто твердою фазою, в залежності від співвідношення компонентів у розплаві, є чистий (або майже чистий) компонент А або В. Такі рівноваги типові для систем, де А та В не утворюють проміжних сполук в твердій фазі і мають кристалічні ґратки різних типів або, принаймні, з періодами ґраток, що сильно відрізняються один від одного.

Існує певна гранична мольна доля компонента В у рідині x^{em} , яку називають *евтектичною* (від грецького εὐτηκτος – легкоплавкий), яка розділяє області кристалізації А та В (рис. 4.2).

При $x < x^{em}$ тверда фаза кристалізується у вигляді кристалів А, і фазова рівновага має вигляд



відповідно, при $x > x^{em}$ тверда фаза кристалізується у вигляді кристалів В, і фазова рівновага має вигляд



а при складі рідкої фази $x = x^{em}$ тверда фаза кристалізується у вигляді так званої *евтектики*, тобто механічної суміші кристалів обох типів.

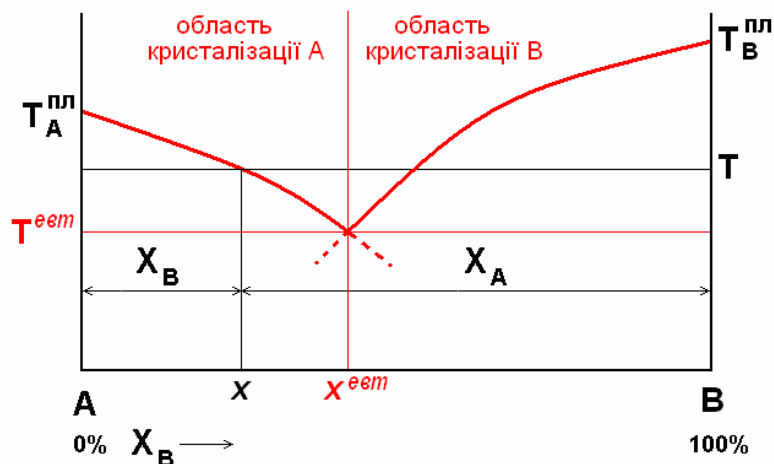


Рис. 4.2. Типовий вигляд кривої ліквідуса в бінарних системах з евтектикою, де компоненти не змішуються в твердій фазі. Склад рідкої фази x визначає температуру початку кристалізації T та склад застигаючої твердої фази: при $x < x^{em}$ кристалізується А, при $x > x^{em}$ – В

З боку компонента А ліквідус описується логарифмікою Шредера (4.3), а з боку В – аналогічним виразом, з заміною компонента А на В:

$$\Delta S_A^{nl} (T_A^{nl} - T) + RT \ln \gamma_A X_A = 0, \text{ при } X_B < x^{est}; \quad (4.5-a)$$

$$\Delta S_B^{nl} (T_B^{nl} - T) + RT \ln \gamma_B X_B = 0, \text{ при } X_B > x^{est}, \quad (4.5-b)$$

де T_A^{nl}, T_B^{nl} – температури плавлення чистих компонентів;

$\Delta S_A^{nl}, \Delta S_B^{nl}$ – їхні мольні ентропії плавлення (індекс *mol* не пишемо для спрощення позначень), що пов'язані з їхніми мольними теплотами плавлення співвідношеннями $\Delta H_{A,mol}^{nl} = \Delta S_A^{nl} T_A^{nl}$, $\Delta H_{B,mol}^{nl} = \Delta S_B^{nl} T_B^{nl}$;

γ_A, γ_B – коефіцієнти активності компонентів в рідкій фазі, які в ідеальних розчинах дорівнюють 1;

$R = 8.314$ Дж/моль/К – універсальна газова стала.

Розв'язуючи (4.5-a) та (4.5-b) відносно T , отримуємо рівняння двох гілок $T(x)$ лінії ліквідуса. Точка перетину цих гілок визначає евтектичну мольну долю x^{est} і температуру застигання евтектики T^{est} .

Розглянемо процес кристалізації розплаву складу x , що знаходиться ліворуч від евтектичної точки. При охолодженні системи до температури T почнеться кристалізація твердого компоненту А. При подальшому охолодженні розчин буде збіднюватися на компонент А, і фігуративна точка, що його зображує, буде переміщатися вправо вниз вздовж кривої ліквідуса доти, доки вона не дійде до евтектичної точки, яка являє собою точку рівноваги трьох фаз: твердої А, твердої В та рідкого розчину.

Кристалічна суміш, що застигає в евтектичній точці, складається з дуже дрібних кристалів обох компонентів. Оскільки співвідношення компонентів у твердій та рідкій фазах при цьому однакові, кажуть, що евтектична суміш кристалізується і плавиться *конгруентно*.

Через те, що евтектична суміш має найнижчу температуру плавлення T^{est} порівняно зі сплавами іншого складу, основне застосування таких сплавів – низькотемпературні припої.

§ 4.5. Приклад: розрахунок ліквідуса в системі Ві–Сд

На рис. 4.3 представлена фазова діаграма Ві–Сд, розрахована по логарифміках Шредера (4.5-a) та (4.5-b) в припущенні ідеального розчину в рідкій фазі. Термодинамічні параметри для розрахунків наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Речовина	Температура плавлення T^{nl} , К	Мольна теплота плавлення ΔH_{mol}^{nl} , кДж/моль	Мольна ентропія плавлення ΔS^{nl} , Дж/моль/К
Bi	544.6	11.30	20.75
Cd	594.3	6.21	10.45

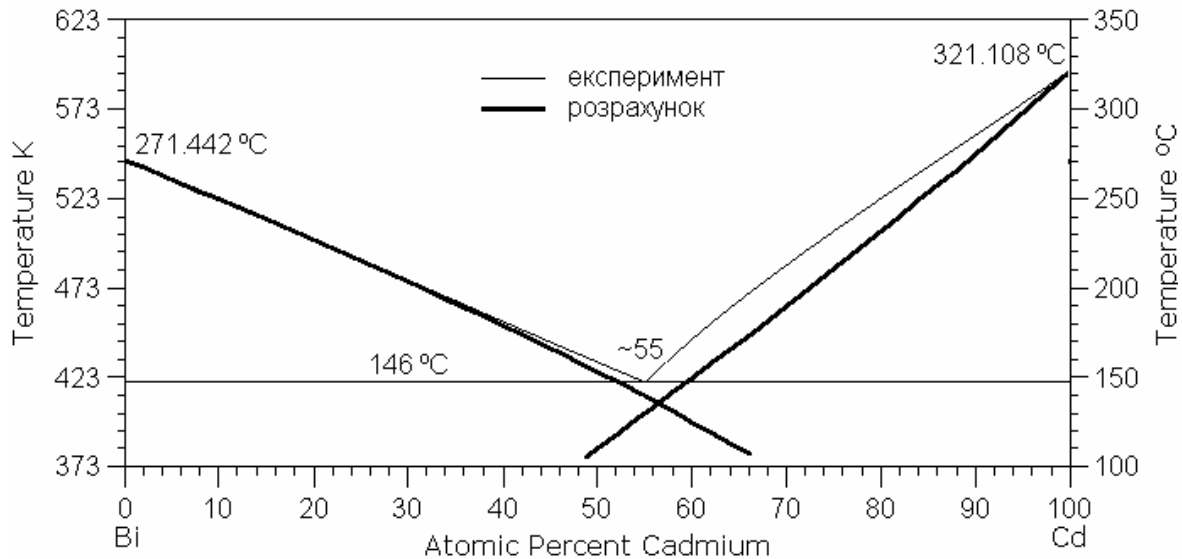


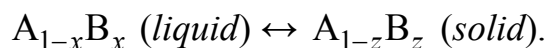
Рис. 4.3. Фазова діаграма Bi–Cd.

Тонка лінія – експериментальні дані [4],
жирна – розрахунок в моделі ідеальних розчинів

Розрахункові лінії ліквідуса перетинаються в точці $x^{em} = 0.565$, $T^{em} = 409$ К, в той час як експериментальні координати евтектичної точки $x^{em} = 0.55$, $T^{em} = 419$ К. Узгодження цілком задовільне.

§ 4.6. Системи, де компоненти змішуються необмежено як у рідкій, так і у твердій фазах. Рівняння Ван-Лаара

Розглянемо тепер фазову рівновагу між рідкою та твердою фазами в бінарній системі А–В, де компоненти можуть змішуватись в обох фазах необмежено або, принаймні, в широких межах:



Такі рівноваги притаманні системам, де А та В мають кристалічні ґратки одного типу з близькими періодами ґраток.

Мольні долі компонентів в рідкій X_A, X_B та в твердій Z_A, Z_B фазах визначаються:

$$X_A = 1 - x; \quad X_B = x; \quad X_A + X_B = 1.$$

$$Z_A = 1 - z; \quad Z_B = z; \quad Z_A + Z_B = 1.$$

Твердий розчин, що кристалізується, має інше співвідношення компонентів, ніж розплав.

Лінії $T(x)$ та $T(z)$ називають кривими *ліквідуса* і *солідуса*. Область над ліквідусом відповідає області існування рідких розчинів, область під солідусом – твердих розчинів. В точках $(0, T_A^{пл})$, $(1, T_B^{пл})$, що відповідають температурам плавлення чистих компонентів, ліквідус співпадає з солідусом. Вони є точками конгруентного плавлення, оскільки в них склад рідкої та твердої фази однаковий.

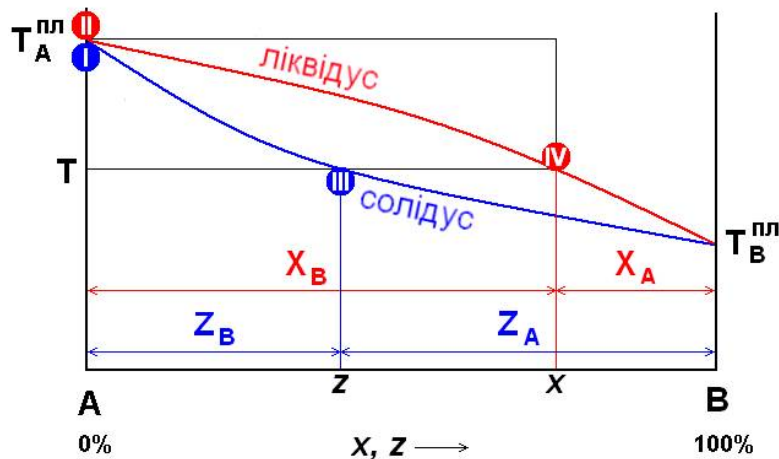


Рис. 4.4. Типовий вигляд кривих ліквідуса і солідуса в бінарних системах, де компоненти змішуються в обох фазах необмежено.

Склад рідкої фази x визначає температуру початку кристалізації T та склад застигаючої твердої фази z

Рівняння фазової рівноваги пов'язують склад рідкої фази x з температурою початку кристалізації T та складом застигаючої твердої фази z . Таким чином, вони являють собою систему двох рівнянь, які визначають дві залежності $T(x)$ та $z(x)$.

Для складання рівнянь фазової рівноваги будемо дотримуватися тієї ж канви, що й при виведенні рівняння Шредера в § 4.1. Прирівняємо хімпотенціали компонента А в точках III та IV. Відповідні вирази будуть відрізнятися від (4.1) та (4.2) лише двома деталями:

- 1) в μ_A^{III} з'явиться додатковий доданок $RT \ln \gamma_A^S Z_A$, пов'язаний з розбавленням компонента А в твердому розчині;
- 2) слід розрізняти коефіцієнти активності в рідкій γ_A^L та твердій γ_A^S фазах, адже природа міжатомної взаємодії в двох фазах різна. Зрозуміло, що й моделі, які залучатимуться для їхнього розрахунку (див. §§ 3.7, 3.9 – 3.12) можуть бути різними.

Тоді замість (4.3) матимемо:

$$\Delta S_A^{nl} (T_A^{nl} - T) + RT \ln \gamma_A^L X_A - RT \ln \gamma_A^S Z_A = 0. \quad (4.6-a)$$

Аналогічно, прирівнюючи в точках III та IV хімпотенціали компонента В, отримуємо друге шукане рівняння системи рівнянь фазової рівноваги:

$$\Delta S_B^{nl} (T_B^{nl} - T) + RT \ln \gamma_B^L X_B - RT \ln \gamma_B^S Z_B = 0. \quad (4.6-b)$$

Тут T_A^{nl} , T_B^{nl} – температури плавлення чистих компонентів;

ΔS_A^{nl} , ΔS_B^{nl} – їхні мольні ентропії плавлення (індекс *mol* не пишемо для спрощення позначень), що пов'язані з їхніми мольними теплотами плавлення співвідношеннями $\Delta H_{A,mol}^{nl} = \Delta S_A^{nl} T_A^{nl}$, $\Delta H_{B,mol}^{nl} = \Delta S_B^{nl} T_B^{nl}$;

$R = 8.314$ Дж/моль/К – універсальна газова стала;

γ_A^L , γ_B^L , γ_A^S , γ_B^S – коефіцієнти активності компонентів в рідкій (L) та твердій (S) фазах, які в ідеальних розчинах дорівнюють 1.

Пара рівнянь (4.6-a), (4.6-b) називається *рівняннями Ван-Лаара*.

Розглянемо процес кристалізації розплаву складу $A_{1-x}B_x$, початково нагрітого до достатно високої температури. При охолодженні системи до певної температури T почнеться кристалізація твердого розчину складу $A_{1-z}B_z$.

При подальшому охолодженні фігуративна точка потрапляє всередину сигароподібної області. Це означає, що система розпадається на дві фази – рідку і тверду, причому фігуративні точки обох фаз знаходяться на кривих ліквідуса і солідуса. По мірі подальшого охолодження розплав все більше збідняється більш тугоплавким компонентом (на рис. 4.4 – А) за рахунок його переважної кристалізації в твердій фазі.

Якщо процес відбувається настільки повільно, що встигають проходити всі дифузійні процеси, в тому числі перекристалізація «первинних кристалів», то кристалізація завершиться при температурі, коли склад твердого розчину на кривій солідуса z зрівняється зі складом початкового розплаву на кривій ліквідуса x . У протилежному крайньому випадку, коли дифузія в твердій фазі, навпаки, не відбувається (кристали, що випали раніше, залишаються «замороженими» і не змінюють свого складу), кристалізація завершується при досягненні системою температури T_B^{nl} . При цьому складу початкового розплаву буде відповідати середній склад твердої фази.

§ 4.7. Розв'язання рівнянь Ван-Лаара для моделі ідеальних розчинів

В моделі ідеальних розчинів, де всі коефіцієнти активності дорівнюють 1, рівняння Ван-Лаара допускають аналітичний розв'язок. В цьому випадку (4.6-а) та (4.6-б) приймають вигляд

$$\Delta S_A^{nl} (T_A^{nl} - T) + RT \ln \left(\frac{1-x}{1-z} \right) = 0;$$

$$\Delta S_B^{nl} (T_B^{nl} - T) + RT \ln \left(\frac{x}{z} \right) = 0.$$

Позначаючи

$$\psi_i(T) = \exp \left(\frac{\Delta S_i^{nl} (T_i^{nl} - T)}{RT} \right); \quad i = A, B,$$

маємо:

$$\frac{1-z}{1-x} = \psi_A(T); \quad \frac{z}{x} = \psi_B(T),$$

звідки

$$x = \frac{1 - \psi_A(T)}{\psi_B(T) - \psi_A(T)}; \quad (4.7)$$

$$z = x \psi_B(T). \quad (4.8)$$

Таким чином, кожному значенню температури T з діапазону між T_A^{nl} та T_B^{nl} відповідають свої рівноважні мольні долі компонентів у рідкій та твердій фазах. Якщо графіки $x(T)$ та $z(T)$ зобразити в одній системі координат, то утвориться характерна сигароподібна фігура (див. рис. 4.5).

§ 4.8. Приклад: розрахунок ліквідуса і солідуса в системі Ge–Si

На рис. 4.5 представлена фазова діаграма Ge–Si, розрахована як розв’язок рівнянь Ван-Лаара в моделі ідеальних розчинів (4.7), (4.8). Термодинамічні параметри для розрахунків наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Речовина	Температура плавлення $T^{пл}$, К	Мольна теплота плавлення $\Delta H_{mol}^{пл}$, кДж/моль	Мольна ентропія плавлення $\Delta S^{пл}$, Дж/моль/К	Параметри міжмолекулярної взаємодії $\alpha(T)$ Дж/моль
Ge	1211	36.94	30.49	$\alpha^L = -5000$
Si	1687	50.21	29.76	$\alpha^S = -3000$

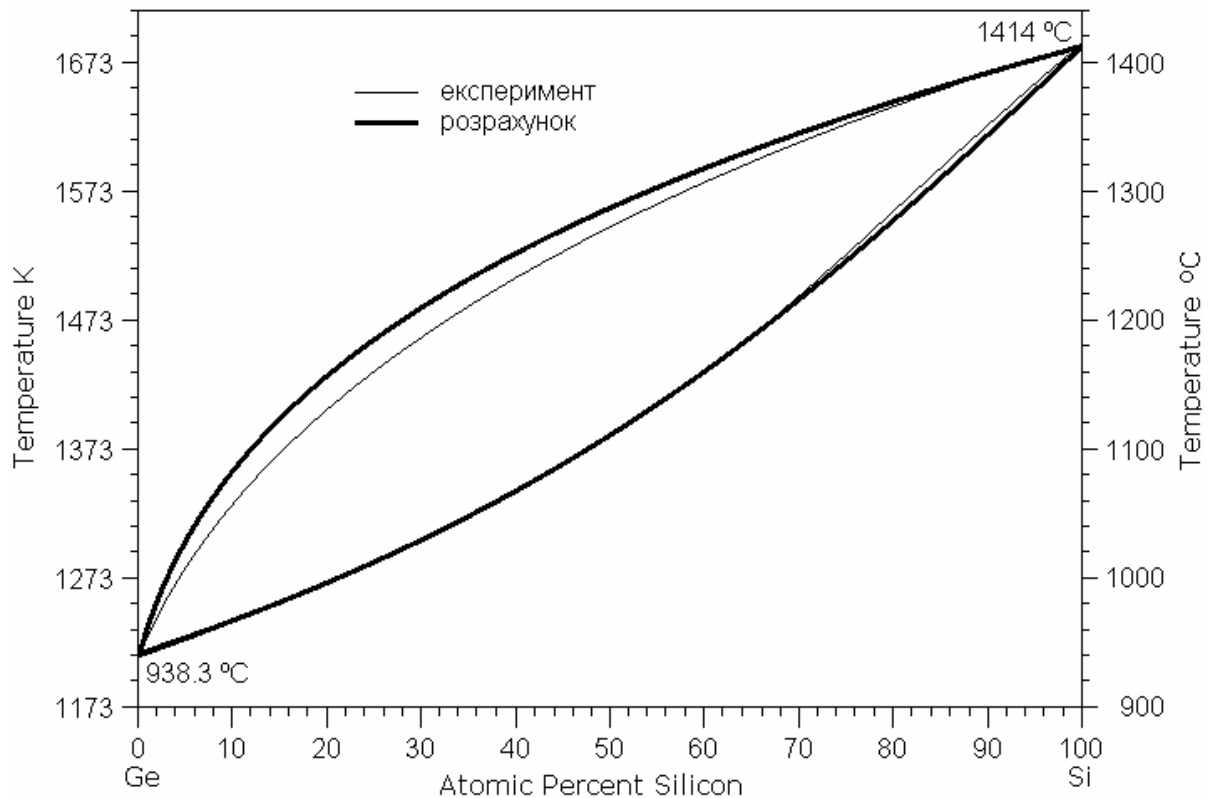


Рис. 4.5. Фазова діаграма Ge–Si.
Тонкі лінії – експериментальні дані [4],
жирні – розрахунок в моделі ідеальних розчинів

Порівнюючи розрахункові і експериментальні криві ліквідуса і солідуса, констатуємо, що Ge та Si утворюють майже ідеальні розчини.

§ 4.9. Розв'язання рівнянь Ван-Лаара для моделей регулярних та інших неідеальних розчинів

Якщо параметри міжмолекулярної взаємодії в рідкій і твердій фазах є константами, як в регулярних розчинах, або ж залежать лише від складу розчину, але не від температури, то всі комбінації $RT \ln \gamma_i$, що фігурують в рівняннях Ван-Лаара (4.6-a) та (4.6-b), також не залежать від температури. Відповідно до (3.13-a), (3.13-b)

$$RT \ln \gamma_A^L = \begin{cases} \alpha^L x^2, & \text{для регулярних розчинів;} \\ \left(\alpha^L(x) - [\alpha^L(x)]' (1-x) \right) x^2, & \text{в загальному випадку.} \end{cases}$$

$$RT \ln \gamma_B^L = \begin{cases} \alpha^L (1-x)^2, & \text{для регулярних розчинів;} \\ \left(\alpha^L(x) + [\alpha^L(x)]' x \right) (1-x)^2, & \text{в загальному випадку.} \end{cases}$$

$$RT \ln \gamma_A^S = \begin{cases} \alpha^S z^2, & \text{для регулярних розчинів;} \\ \left(\alpha^S(z) - [\alpha^S(z)]' (1-z) \right) z^2, & \text{в загальному випадку.} \end{cases}$$

$$RT \ln \gamma_B^S = \begin{cases} \alpha^S (1-z)^2, & \text{для регулярних розчинів;} \\ \left(\alpha^S(z) + [\alpha^S(z)]' z \right) (1-z)^2, & \text{в загальному випадку.} \end{cases}$$

Розв'язуючи (4.6-a) та (4.6-b) відносно T

$$T = \frac{\Delta S_A^{nl} T_A^{nl} + [RT \ln \gamma_A^L] - [RT \ln \gamma_A^S]}{\Delta S_A^{nl} + R \ln \left(\frac{1-z}{1-x} \right)},$$

$$T = \frac{\Delta S_B^{nl} T_B^{nl} + [RT \ln \gamma_B^L] - [RT \ln \gamma_B^S]}{\Delta S_B^{nl} + R \ln \left(\frac{z}{x} \right)}$$

і прирівнюючи праві частини останніх виразів, отримуємо рівняння, що не містить T . Задаючись певним значенням x , розв'язуємо рівняння відносно z (наприклад, методом бісекції), тим самим визначаючи шукані залежності $z(x)$ та $T(x)$.

Результат застосування моделі регулярних розчинів для системи Ge–Si з параметрами міжмолекулярної взаємодії, зазначеними в таблиці 4.2, співпадають з експериментальними кривими на рис. 4.5 в межах товщини ліній рисунку.

§ 4.10. Типи розв'язків рівнянь Ван-Лаара для моделі регулярних розчинів

На рис. 4.6 в одному масштабі представлені фазові діаграми гіпотетичних систем А–В, розраховані за рівняннями Ван-Лаара (формули (4.6-a), (4.6-b)) в моделі регулярних розчинів з параметрами

$$T_A^{nl} = 1000 \text{ К}; \quad \Delta S_A^{nl} = 30 \text{ Дж/моль/К};$$

$$T_B^{nl} = 1300 \text{ К}; \quad \Delta S_B^{nl} = 20 \text{ Дж/моль/К}$$

та різними параметрами міжмолекулярної взаємодії в рідкій α^L та твердій α^S фазах в діапазоні від -10 до $+20$ кДж/моль. Випадок ідеальних розчинів $\alpha^L = \alpha^S = 0$ віділено сірим фоном.

Зокрема, при великих додатніх α^S , про що згадувалося в § 3.7, спостерігається нестабільність твердих розчинів, і в певному діапазоні складів вони не існують. Лінія солідуса на цій ділянці зазнає розриву (такі ділянки помічені червоним пунктиром).

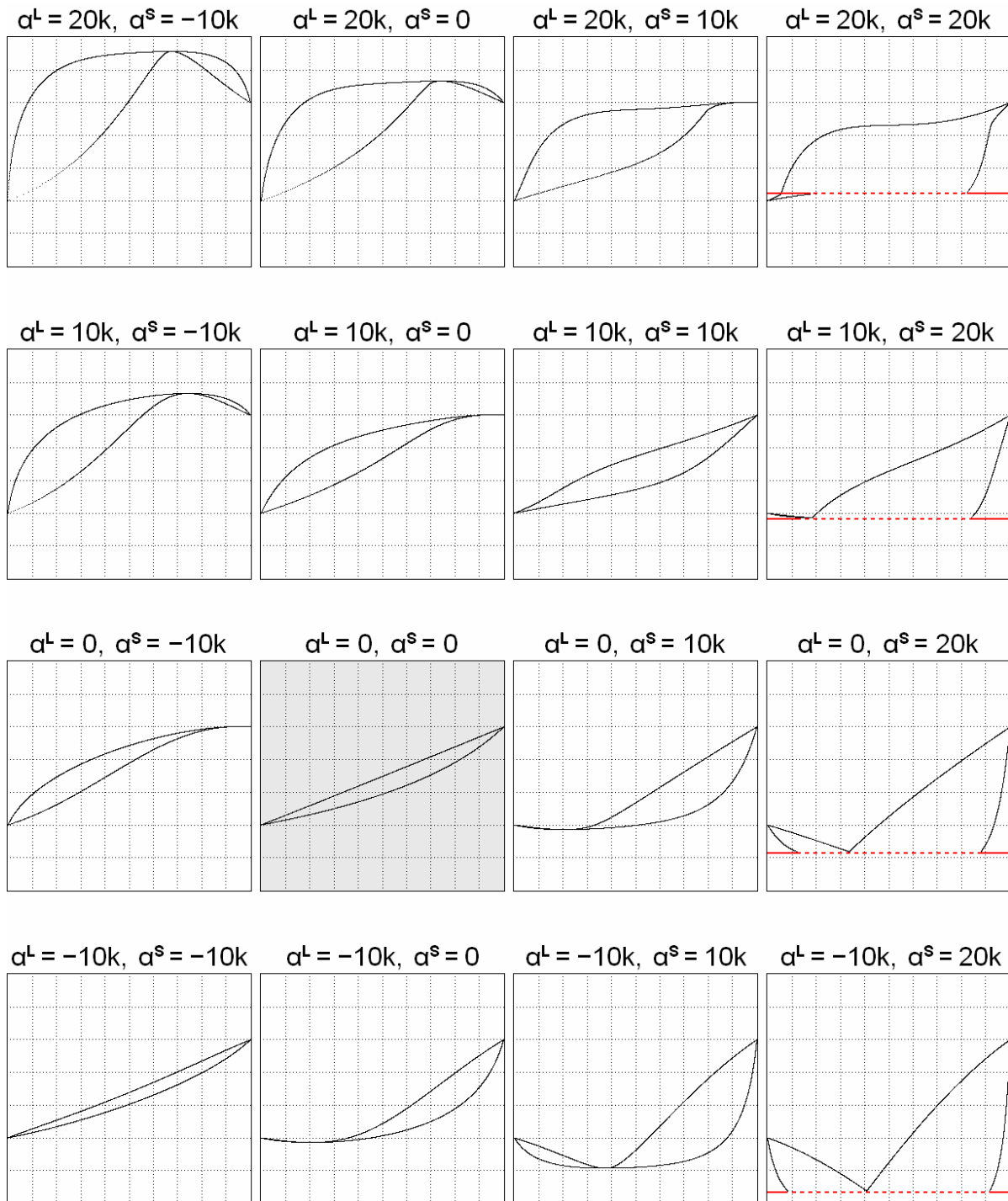


Рис. 4.6. Основні типи розв'язку рівнянь Ван-Лаара для моделі регулярних розчинів.

Масштаб по осі температури всіх діаграм 800 – 1500 К. Температури евтектики або перитектики віділено червоним

§ 4.11. Вигляд евтектичної фазової діаграми при необмеженій розчинності компонентів в рідкій фазі і обмеженій – в твердій.

Зображена на рис. 4.7 фазова діаграма відрізняється від рис. 4.2 тим, що в кожному з її твердих компонентів може бути розчинено певна кількість іншого. З огляду на це на діаграмі існують три однофазні області: область рідких сумішей L (*liquid*), область α твердих розчинів В в А (з кристалічною ґраткою, характерною для чистої речовини А) та область β твердих розчинів А в В (з кристалічною ґраткою В).

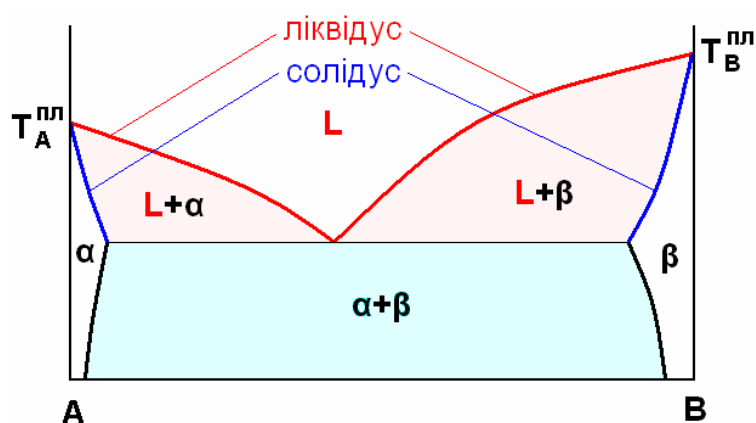


Рис. 4.7. Фазова діаграма системи з евтектикою та обмеженою розчинністю в твердих фазах

Ширина областей твердих розчинів в різних системах складає від 10^{-5} ... 10^{-7} атомної долі до декількох процентів. Як правило, ця величина менша в твердих розчинах вкорінення, де атоми домішки невпорядковано займають міжвузля кристалічної ґратки розчинника, і більша в твердих розчинах заміщення, де атоми домішки заміщують атоми розчинника в регулярних вузлах кристалічної ґратки.

Область $L+\alpha$ – двофазна. Тут співіснують рідка фаза, склад якої відповідає лінії ліквідуса, та твердий розчин α , склад якого визначається лінією солідуса. Аналогічною є двофазна область $L+\beta$, де рідина співіснує з твердим розчином β . Двофазна область $\alpha+\beta$ під евтектичною горизонталлю відповідає суміші кристалів двох різних типів α та β .

Лінія, що відділяє область $\alpha+\beta$ від області α , називається *лінією граничної розчинності В* в твердому розчині α і показує зміну цієї граничної розчинності з температурою. Аналогічною є лінія граничної розчинності А в твердому β .

Крім зазначених трьох однофазних та трьох двофазних областей на діаграмі існує трифазна область. Це *евтектична горизонталь*, де

одночасно співіснують: рідина евтектичного складу і тверді розчини α та β , склад яких визначається відповідними точками гілок солідуса.

§ 4.12. Перитектика та її відмінності від евтектики

Крім розглянутої евтектичної рівноваги між рідиною та двома твердими фазами $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ в бінарній системі можлива трифазна рівновага іншого типу (рис. 4.8), яка, на відміну від евтектики, існує при температурі, проміжній між температурами плавлення чистих речовин А та В. Такий тип трифазної рівноваги називають *перитектикою*.

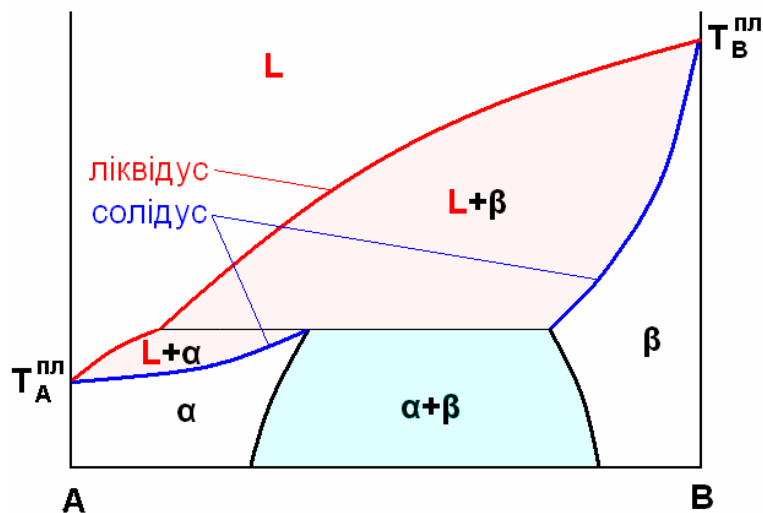


Рис. 4.8. Фазова діаграма системи з перитектикою

На перитектичній фазовій діаграмі, так само як і на евтектичній, існують сім областей: три однофазних L , α , β , три двофазних $L+\alpha$, $L+\beta$, $\alpha+\beta$ та горизонталь при температурі перитектики, на якій в рівновазі знаходяться три фази: α , β та рідина.

При малій зміні температури перитектика змінюється на рівновагу двох фаз – твердого і рідкого розчинів, на відміну від евтектики, яка при подальшому охолодженні залишається сумішшю твердих фаз, а при найменшому нагріві – повністю переходить в однофазний рідкий розчин.

Система з перитектикою має таку особливість кристалізації. Якщо початковий розчин починає кристалізуватися при температурі вище за перитектичну, з нього випадають кристали β . По досягненні температури перитектики при продовженні відводу тепла від системи спочатку почнуть плавитися щойно затверділі кристали β при одночасному випадінні кристалів α , а при подальшому охолодженні, вже при відсутності твердого розчину β , будуть виділятися кристали α .

§ 4.13. Коефіцієнт розподілу

Кут фазової діаграми бінарної системи, де домішка (розчинена речовина) понижує або підвищує температуру твердіння розчинника, схематично показано на рис. 4.9.

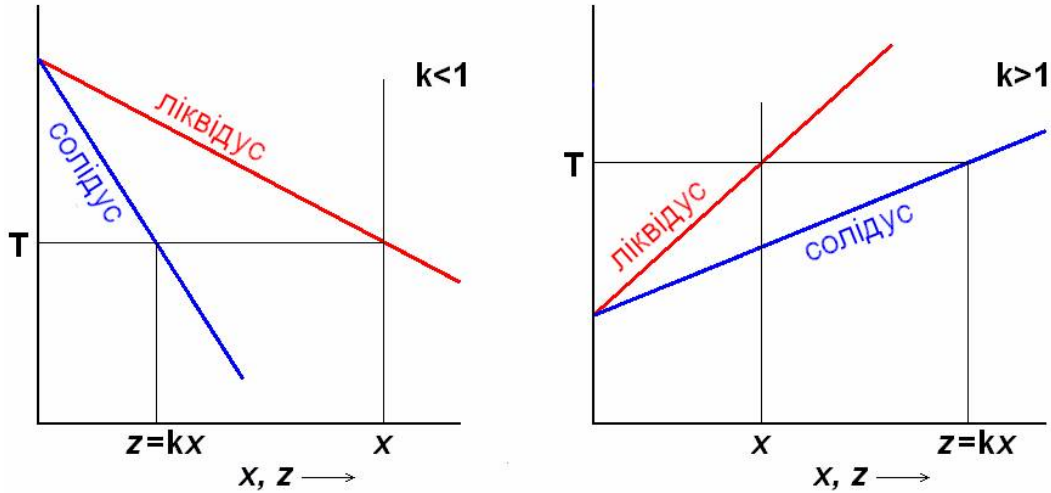


Рис. 4.9. Кут фазової діаграми системи, коли домішка понижує (ліворуч) або підвищує (праворуч) температуру затвердіння розчинника

Відношення мольних долей компонента в твердій фазі та в рівноважній їй рідкій фазі називають *коефіцієнтом розподілу* (або *сегрегації*) цього компонента:

$$k = \frac{z}{x}. \quad (4.9)$$

Це співвідношення залишається чинним як для мольних долей, так і для об'ємних концентрацій домішки.

В загальному випадку коефіцієнти розподілу залежать від складу розчину, але в сильно розбавлених розчинах коефіцієнт розподілу розчинника близький до 1, а коефіцієнти розподілу домішок практично не залежать від їхніх концентрацій.

Коефіцієнти розподілу деяких домішок в германії та кремнії [27, 28] наведені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Домішка	k в Ge	k в Si
B	17.4	0.8
Al	0.073	0.002
Ga	0.087	0.008
In	0.001	0.0004
Si	5.5	–
Ge	–	0.33
P	0.08	0.35
As	0.02	0.3
Sb	0.003	0.023

Розділ 5. Зонна плавка

§ 5.1. Нормальна кристалізація. Основні модельні припущення

Нормальна кристалізація – це такий метод керованої кристалізації, при якому зливоч розплавляється повністю, після чого поступово кристалізується з одного кінця таким чином, що переміщення фронту кристалізації відбувається нормально (тобто перпендикулярно) до його площини.

Розглянемо кристалізацію розплаву, що містить домішку. Для складання математичної моделі процесу зробимо такі припущення щодо умов кристалізації [5] (*Пфаннівське*²² *наближення*):

- 1) дифузія або перемішування в рідкій фазі вирівнює концентрацію домішки (так зване наближення повного перемішування);
- 2) дифузія в твердій фазі, навпаки, не відбувається – концентраційний профіль залишається «замороженим»;
- 3) кристалізація відбувається при таких малих градієнтах температури, що процес можна вважати квазірівноважним, а значення коефіцієнта розподілу визначати з рівноважної фазової діаграми;
- 4) концентрація домішки настільки мала, що її коефіцієнт розподілу (що дорівнює відношенню концентрацій домішки в твердій та рідкій фазах), не залежить від концентрації домішки.

§ 5.2. Розрахунок профілю домішки після нормальної кристалізації

Вважатимемо, що фронт кристалізації просувається зліва направо, і позначатимемо (рис. 5.1):

²² Вільям Гарднер Пфанн (англ. William Gardner Pfann; 1917-1982) – американський винахідник і вчений в галузі матеріалознавства, автор методу зонної очистки. Працював у Bell Telephone Laboratories.

l – загальна довжина зливка;

ξ – довжина затверділої ділянки;

k – коефіцієнт розподілу домішки;

C – концентрація домішки в твердій фазі.²³



Рис. 5.1. Схема затвердіння при нормальній кристалізації

Позначимо через σ площу поперечного перерізу зливка. Тоді об'єм рідкої (*liquid*) зони V^L становитиме

$$V^L = \sigma(l - \xi). \quad (5.1)$$

Нехай N^L – кількість атомів домішки, що знаходиться в розплаві, та, відповідно, N^L/V^L – концентрація домішки в рідкій фазі. Тверда фаза на кристалізаційній межі ξ матиме концентрацію домішки

$$C(\xi) = k \frac{N^L}{V^L}.$$

Диференціювання останнього рівняння дає:

$$\begin{aligned} \frac{dC(\xi)}{d\xi} &= k \frac{d}{d\xi} \left(\frac{N^L}{V^L} \right) = k \left[\frac{1}{V^L} \frac{dN^L}{d\xi} - \frac{N^L}{(V^L)^2} \frac{dV^L}{d\xi} \right] = \\ &= \frac{1}{V^L} \left[k \frac{dN^L}{d\xi} - C(\xi) \frac{dV^L}{d\xi} \right]. \end{aligned} \quad (5.2)$$

²³ В цьому розділі у формулах не фігурують ні стала Больцмана, яка традиційно позначається літерою k , ні теплоємність, яку зазвичай позначають літерою C . Тому плутанина в позначеннях не повинна виникати.

Величина диференціалу dV^L визначається з (5.1):

$$dV^L = -\sigma d\xi,$$

а величина dN^L – з того, що при просуванні фронту кристалізації на $d\xi$ розплав полишать $C(\xi) \sigma d\xi$ атомів домішки, які перейдуть у тверду фазу. Таким чином,

$$dN^L = -C(\xi) \sigma d\xi.$$

Підставляючи значення диференціалів в (5.2), отримуємо диференціальне рівняння:

$$\frac{dC(\xi)}{d\xi} = \frac{1-k}{l-\xi} C(\xi). \quad (5.3)$$

Воно описує концентраційний профіль домішки $C(\xi)$ в затверділому зливку. Початковою умовою для нього є співвідношення при $\xi = 0$

$$C(0) = k C_0, \quad (5.4)$$

де C_0 – початкова концентрація домішки в рідкій фазі. Вона співпадає з середньою концентрацією домішки в первинному зливку, оскільки всі домішки, які містив зливков перед його розплавленням, переходять в розплав.

Розділяємо в (5.3) змінні і знаходимо розв'язок:

$$\frac{dC(\xi)}{C(\xi)} = \frac{1-k}{l-\xi} d\xi;$$

$$\ln[C(\xi)] = c - (1-k) \ln(l-\xi),$$

де c – константа інтегрування, яка визначається з початкової умови (5.4):

$$\ln[kC_0] = c - (1-k) \ln(l).$$

Звідки

$$\ln\left(\frac{C(\xi)}{kC_0}\right) = -(1-k) \ln\left(\frac{l-\xi}{l}\right);$$

$$C(\xi) = kC_0 \left(1 - \frac{\xi}{l}\right)^{k-1}. \quad (5.5)$$

§ 5.3. Використання нормальної перекристалізації для очистки матеріалів.

На рис. 5.2. показані криві нормальної кристалізації, розраховані за виразом (5.5) при різних k .

З них видно, що нормальна перекристалізація може бути ефективним методом очистки матеріалів від домішок, якщо тільки їхні коефіцієнти розподілу відрізняються від 1 на 0.5 чи більше.

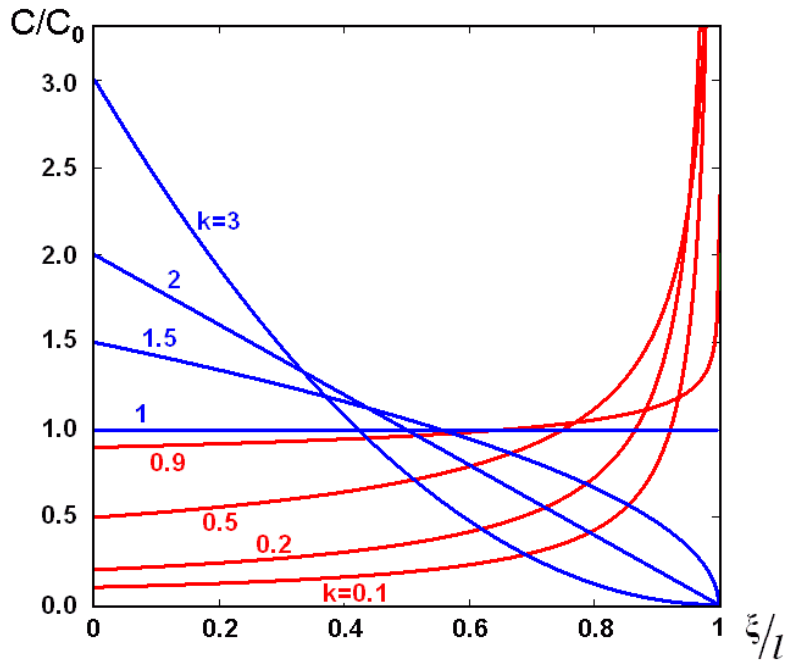


Рис. 5.2. Криві нормальної кристалізації $C(\xi)$ при різних коефіцієнтах розподілу домішки k .
Лінійний масштаб

Співвідношення (5.5) має наближений характер, оскільки воно є справедливим не для всього інтервалу можливих значень ξ . Зокрема, розбіжність $C \rightarrow \infty$ при $k < 1$ та $\xi \rightarrow l$ позбавлена фізичного змісту. В будь-якій системі величина k має змінюватись залежно від складу, досягаючи 1 в точці конгруентного плавлення.

Більш точне рівняння нормальної кристалізації можна отримати, якщо при диференціюванні (5.2) врахувати залежність k від концентрації домішки. Отримане рівняння розв'язується чисельними методами.

§ 5.4. Використання нормальної перекристалізації для експериментального визначення коефіцієнту розподілу домішки

Для експериментального визначення k зручно побудувати експериментальну залежність $C(\xi)$ в логарифмічних координатах $\lg(C(\xi))$, $\lg\left(1 - \frac{\xi}{l}\right)$, оскільки такий графік має бути прямою лінією (рис. 5.3):

$$\lg(C(\xi)) = \lg(k C_0) + (k - 1) \lg\left(1 - \frac{\xi}{l}\right).$$

За нахилом лінії $(k - 1)$ визначають значення k , при цьому знати величину початкової концентрації C_0 домішки немає потреби.

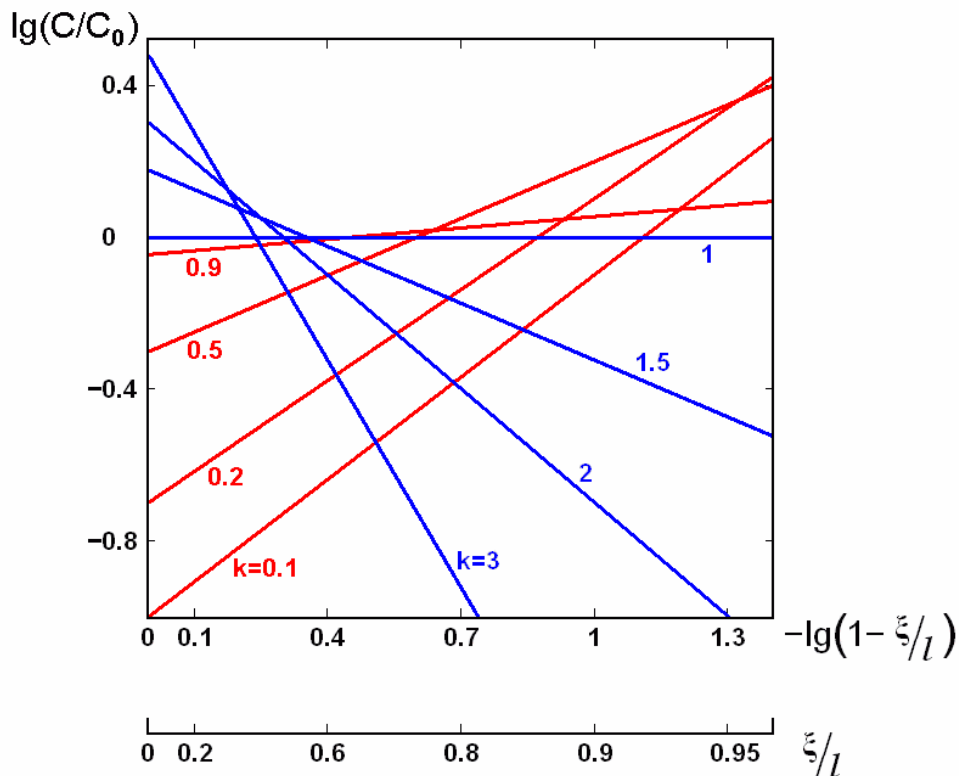


Рис. 5.3. Криві нормальної кристалізації $C(\xi)$ при різних коефіцієнтах розподілу домішки k .
Логарифмічний масштаб

§ 5.5. Зонна плавка. Рівняння Лорда-Рейсса

Зонна плавка – метод очистки твердих речовин, що є подальшим розвитком методу нормальної перекристалізації, який так само базується на різній розчинності домішок в твердій та рідкій фазах. У зразку (зливку), що очищується, за допомогою рухомого кільцевого нагрівача розплавляється деяка невелика його частина. Така розплавлена зона просувається вздовж зразка (рис. 5.4), що призводить до перерозподілу домішок. Якщо домішка краще розчиняється в рідкій фазі, то вона поступово накопичується у розплавленій зоні, рухаючись разом з нею. Процес повторюється багаторазово, внаслідок чого домішка накопичується у кінцевій частині зливку.

Для складання математичної моделі процесу будемо дотримуватися тієї ж канви, що і при виведенні рівнянь нормальної кристалізації, зокрема, застосуємо Пфаннівське наближення.

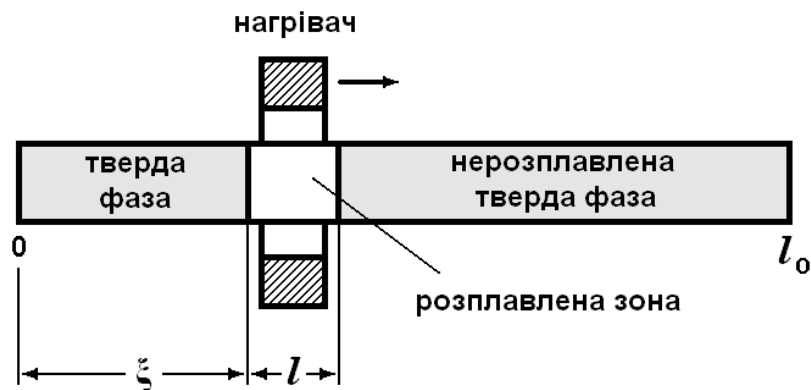


Рис. 5.4. Схема зонної плавки. Розплавлена зона довжиною l переміщується вздовж зливка довжиною l_0

Вважатимемо, що рідка зона просувається зліва направо, і позначатимемо:

l_0 – довжина зливка;

l – довжина рідкої зони;

ξ – просторова координата лівої межі рідкої зони, що дорівнює довжині затверділої ділянки.

k – коефіцієнт розподілу домішки;

C_m – концентрація домішки в твердій фазі, що кристалізується після m -го проходження зони.

Позначимо через σ площу поперечного перерізу зливка. Тоді об'єм рідкої зони V^L становитиме σl , якщо правий край зони не дійшов до кінця зливка, або ж $\sigma(l_0 - \xi)$, в протилежному випадку:

$$V^L = \begin{cases} \sigma l, & \text{при } \xi \leq l_0 - l; \\ \sigma(l_0 - \xi), & \text{при } \xi > l_0 - l. \end{cases} \quad (5.6)$$

Нехай N^L – кількість атомів домішки, що знаходиться в розплаві, та, відповідно, N^L/V^L – концентрація домішки в рідкій фазі. В ході m -го проходу зони при її просуванні вправо на її лівій границі буде кристалізуватися тверда фаза, в якій концентрація домішки становитиме

$$C_m(\xi) = k \frac{N^L}{V^L}.$$

Диференціювання останнього рівняння дає:

$$\begin{aligned} \frac{dC_m(\xi)}{d\xi} &= k \frac{d}{d\xi} \left(\frac{N^L}{V^L} \right) = k \left[\frac{1}{V^L} \frac{dN^L}{d\xi} - \frac{N^L}{(V^L)^2} \frac{dV^L}{d\xi} \right] = \\ &= \frac{1}{V^L} \left[k \frac{dN^L}{d\xi} - C_m(\xi) \frac{dV^L}{d\xi} \right]. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Величина диференціалу dV^L визначається з (5.6):

$$dV^L = \begin{cases} 0, & \text{при } \xi \leq l_0 - l; \\ -\sigma d\xi, & \text{при } \xi > l_0 - l, \end{cases} \quad (5.8)$$

а величина dN^L – з того, що під час m -го проходу зони при її просуванні на $d\xi$ її полишать $C_m(\xi) \sigma d\xi$ атомів домішки, які закристалізуються зліва. Крім того, якщо правий край зони ще не дійшов до кінця зливка, в неї додатково надійдуть $C_{m-1}(\xi + l) \sigma d\xi$ атомів домішки, що розплавляться справа. Таким чином,

$$dN^L = \begin{cases} \left[C_{m-1}(\xi + l) - C_m(\xi) \right] \sigma d\xi, & \text{при } \xi \leq l_0 - l; \\ -C_m(\xi) \sigma d\xi, & \text{при } \xi > l_0 - l. \end{cases} \quad (5.9)$$

Підставляючи (5.6), (5.8) та (5.9) в (5.7), остаточно отримуємо диференціальне рівняння Лорда-Рейсса [29, 30]:

$$\frac{dC_m(\xi)}{d\xi} = \begin{cases} \frac{k}{l} [C_{m-1}(\xi+l) - C_m(\xi)], & \text{при } \xi \leq l_0 - l; \\ \frac{1-k}{l_0 - \xi} C_m(\xi), & \text{при } \xi > l_0 - l. \end{cases} \quad (5.10)$$

Початкову умову $C_m(0)$ можна визначити з того, що на початку руху зони, коли її ліва границя співпадає з початком зливка, в ній розчинені всі домішки, що знаходились там після її попереднього проходу:

$$N^L = \sigma \int_0^l C_{m-1}(\xi) d\xi.$$

Отже,

$$C_m(0) = k \frac{N^L}{V^L} = \frac{k}{l} \int_0^l C_{m-1}(\xi) d\xi. \quad (5.11)$$

§ 5.6. Зонна плавка: перший прохід зони

Вважатимемо, що розподіл домішки у зливку перед першим проходом зони C_0 є постійним та не залежним від координати. Таким чином, рівняння (5.10) для 1-го проходу прийме вигляд:

$$\frac{dC_1(\xi)}{d\xi} = \begin{cases} \frac{k}{l} [C_0 - C_1(\xi)], & \text{при } \xi \leq l_0 - l; \\ \frac{1-k}{l_0 - \xi} C_1(\xi), & \text{при } \xi > l_0 - l. \end{cases} \quad (5.12)$$

Початкова умова (5.11) прийме вигляд:

$$C_1(0) = k C_0. \quad (5.13)$$

Змінні в диференціальному рівнянні (5.12) в обох випадках розділяються.

При $\xi \leq l_0 - l$:

$$\begin{aligned} \frac{dC_1(\xi)}{C_0 - C_1(\xi)} &= \frac{k}{l} d\xi; \\ -\ln [C_0 - C_1(\xi)] &= c + \frac{k\xi}{l}, \end{aligned}$$

де c – константа інтегрування, яка, зважаючи на (5.13), дорівнює $-\ln[(1-k)C_0]$. Звідси

$$C_1(\xi) = C_0 \left[1 - (1-k) \exp\left(-\frac{k\xi}{l}\right) \right].$$

При $\xi > l_0 - l$ розв'язок є аналогічним розв'язку рівняння нормальної кристалізації (5.3):

$$\ln[C_1(\xi)] = c - (1-k) \ln(l_0 - \xi),$$

де c – константа інтегрування, яка визначається з умови неперервності функції $C_1(\xi)$ в точці $\xi = l_0 - l$:

$$\ln[C_1(l_0 - l)] = c - (1-k) \ln(l),$$

звідки

$$\ln\left(\frac{C_1(\xi)}{C_1(l_0 - l)}\right) = -(1-k) \ln\left(\frac{l_0 - \xi}{l}\right);$$

$$C_1(\xi) = [C_1(l_0 - l)] \left(\frac{l_0 - \xi}{l}\right)^{(k-1)}.$$

Отже, розв'язок рівняння (5.12) з початковою умовою (5.13) має вигляд:

$$C_1(\xi) = \begin{cases} C_0 \left[1 - (1-k) \exp\left(-\frac{k\xi}{l}\right) \right], & \text{при } \xi \leq l_0 - l; \\ C_0 \left[1 - (1-k) \exp\left(-\frac{k(l_0 - l)}{l}\right) \right] \times \\ \quad \times \left(\frac{l_0 - \xi}{l}\right)^{(k-1)}, & \text{при } \xi > l_0 - l. \end{cases} \quad (5.14)$$

У випадку $k < 1$ типовий розподіл домішки після першого проходу показано на рис. 5.5. Крива має три різних ділянки: початкову, середню (горизонтальну) та кінцеву. Ці ділянки утворюються таким чином.

Від моменту, коли права границя зони починає підплавляти зливку, і до моменту, коли нагрівач повністю знаходить на зливку і ліва границя зони суміщається з початком зливу, концентрація домішки в розплаві дорівнює C_0 .

Початкова ділянка починається з того, що при подальшому малому переміщенні зони зліва в точці $\xi = 0$ утворюється твердий шар з концентрацією kC_0 , а правий край зони розплавляє і захоплює шар з концентрацією C_0 . В результаті зона збагачується домішкою, а тверда фаза за нею кристалізується із все більшими її концентраціями. Збагачення зони домішкою відбуватиметься й далі, доки її концентрація не досягне величини C_0/k .

З цього моменту починається середня (горизонтальна) ділянка. Концентрації, які зона захоплює, та ті, які вона полишає, зрівнюються, і концентрація домішки у твердіючій фазі залишатиметься рівною C_0 .

Математично ці дві ділянки є єдиною областю, оскільки описуються одним і тим же виразом (5.14) при $\xi \leq l_0 - l$.

З моменту $\xi = l_0 - l$, тобто коли правий край зони досягає кінця зливку, починається кінцева ділянка, де затвердіння відбувається у режимі нормальної кристалізації. Подальше переміщення нагрівача призводить до зменшення довжини розплавленої зони і підвищенню концентрації домішки в ній.

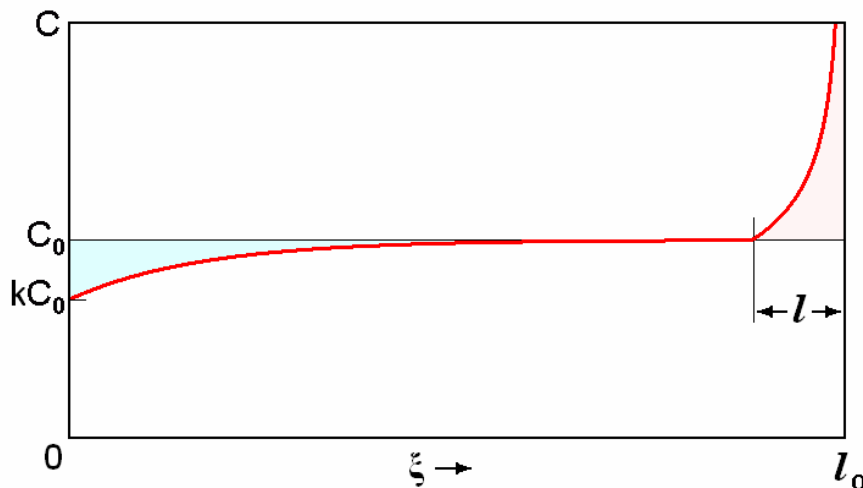


Рис. 5.5. Розподіл концентрації домішки після одного проходу розплавленої зони через зливку із середньою однородною концентрацією C_0

Оскільки загальна кількість домішки у зливку залишається незмінною, площа початкової ділянки під рівнем C_0 дорівнює площі кінцевої ділянки над цим рівнем.

Концентраційні профілі домішки після одного проходу зони при її різних довжинах показані на рис. 5.6. В порівнянні з кривою нормальної кристалізації, зображеною поруч, видно, що ступінь очистки зливка від домішки за один прохід зони менше, ніж за один процес нормальної кристалізації, причому тим менше, чим коротша зона.

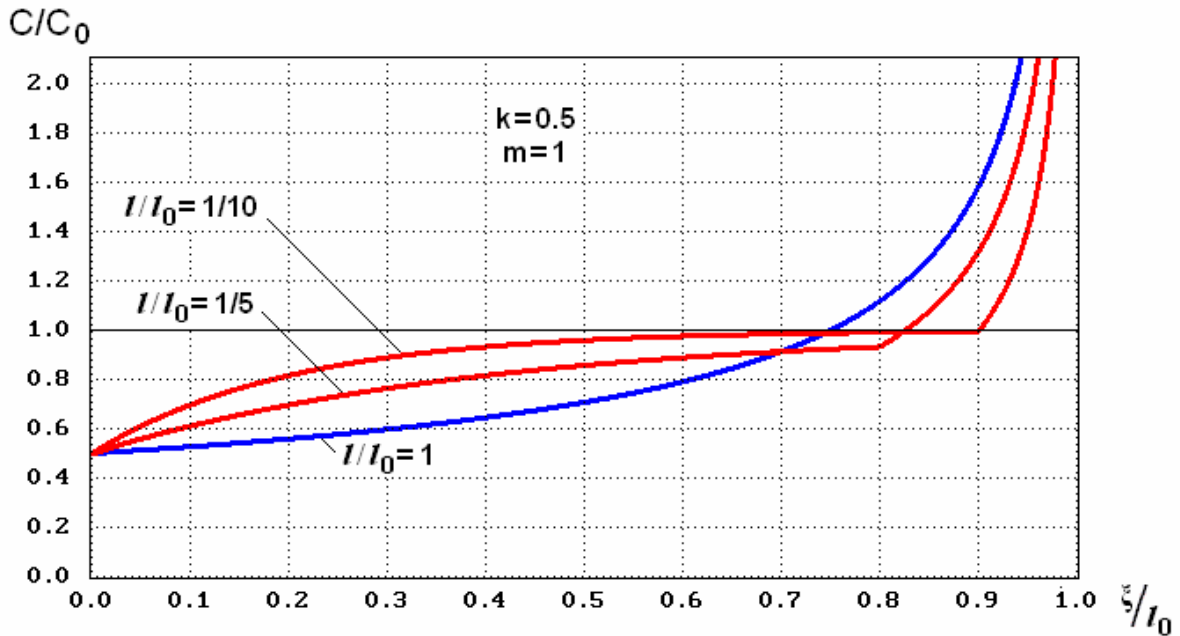


Рис. 5.6. Порівняння ступеня очистки C/C_0 при $k = 0.5$, що досягається при нормальній кристалізації ($l_0/l = 1$) та зонній плавці після одного проходу при різних довжинах зони.

§ 5.7. Метод Геммінґа чисельного розв'язання рівняння Лорда-Рейсса

Аналітичний розрахунок $C_m(\xi)$ при $m \geq 2$ призводить до занадто громіздких виразів, так що чисельні методи виявляються більш продуктивними.

Обчислювальний метод Геммінґа²⁴ полягає в тому, що зливки ділять на елементарні секції, кількість домішки виражає її концентрацію в них. Довжина зони береться рівною цілому числу довжин таких секцій, скажімо, 5 ... 10 або більше. Зона переміщується скачками з однієї секції в сусідню. При кожному скачку вона залишає в секції, що звільняється, застиглу домішку в кількості, що дорівнює її концентрації в зоні, помноженій на k . Після кожного скачка домішку, що надходить із сусідньої секції, додають до домішки, яка вже знаходиться в зоні, і визначають нову концентрацію в зоні. Коли зона досягає кінця зливка і починається режим нормальної кристалізації, в обчисленнях враховують, що об'єм зони зменшується. Коли ж застигає остання секція, повинна застигнути вся домішка, що в ній знаходиться. Це еквівалентно тому, що в останній секції, де концентрація домішки максимальна, її ефективний коефіцієнт розподілу дорівнює 1.

²⁴ Річард Веслі Геммінґ (англ. Richard Wesley Hamming; 1915-1998) – американський математик, чий основні роботи належать до теорії інформації. Будучи задіяним в Мангеттенському проекті (науково-дослідницькому проекті розробки ядерної зброї у США в 1942-1946 рр.) написав для однієї з перших ЕОМ програму розрахунку фізичних рівнянь, метою якої було з'ясувати, чи не призведе вибух атомної бомби до займання атмосфери. Відповідь виявилася негативною, після чого було прийнято рішення про випробування бомби на полігоні в штаті Нью-Мексико та бойове застосування проти Японії. Після війни працював у Bell Telephone Laboratories, згодом очолював наукові дослідження в галузі обчислювальної техніки у Вищому військово-морському училищі (Naval Postgraduate School) в Монтерей, Каліфорнія.

§ 5.8. Зонна плавка: наступні проходи зони

Переваги зонної очистки виявляються тоді, коли стає доцільною багаторазова перекристалізація. Розрахунок профілей домішки при кількох числах проходів m для двох значень k наведено на рис. 5.7. Показаний також кінцевий розподіл домішки що встановлюється після великого числа проходів зони ($m = \infty$).

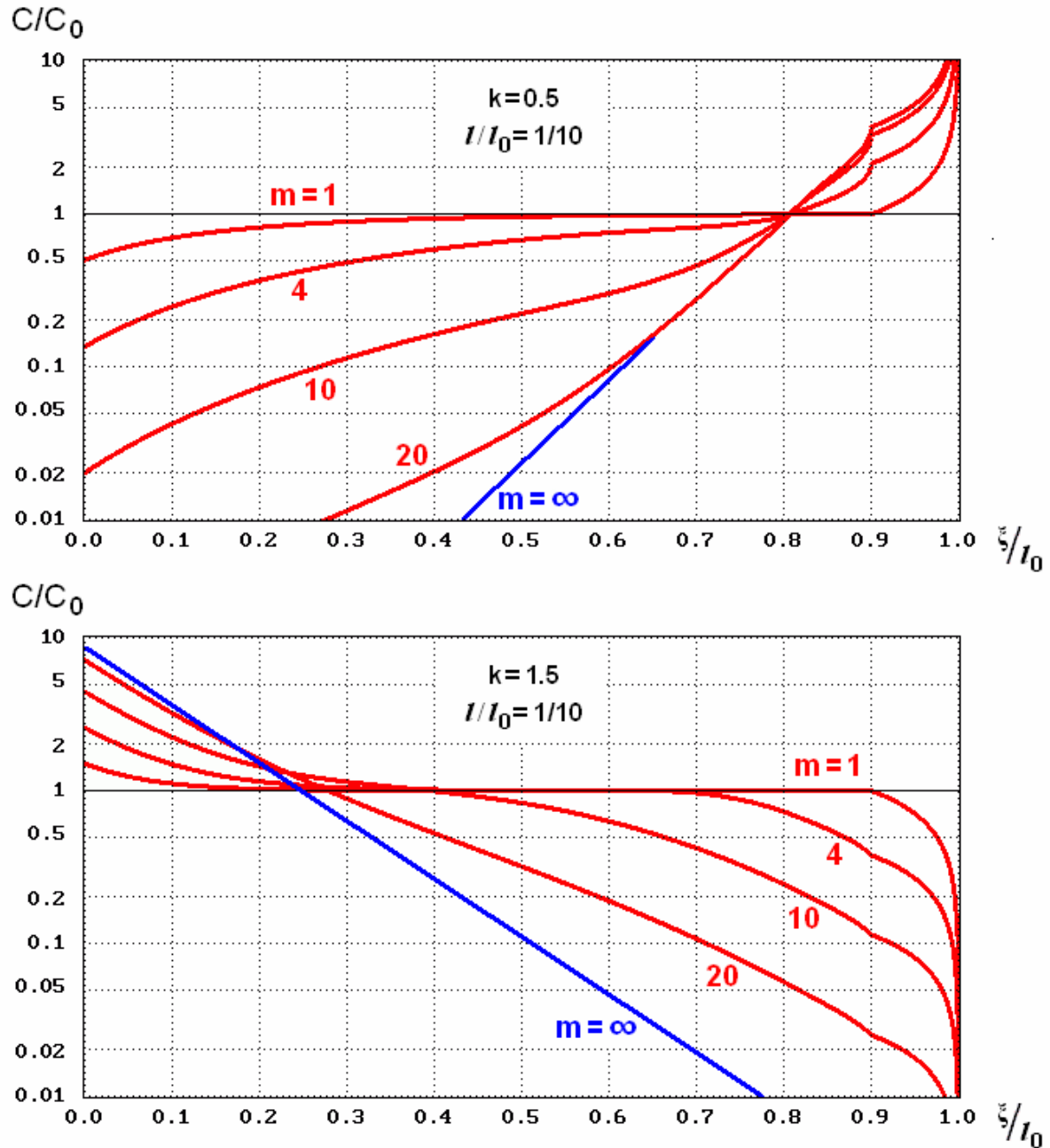


Рис. 5.7. Порівняння ступеня очистки C/C_0 при $k = 0.5$ та $k = 1.5$ для різних чисел проходів зони m при довжині зони в $1/10$ довжини зливка

§ 5.9. Зонна плавка: кінцевий розподіл домішки

Профіль домішки $C_\infty(\xi)$, що встановлюється після великого числа проходів зони, можна наближено розрахувати, якщо вважати зливоч напівнескінченим і зажадати, щоб в рівнянні Лорда-Рейсса (5.10) при $\xi \leq l_0 - l$ профілі $C_m(\xi)$ та $C_{m-1}(\xi)$ були тотожними:

$$\frac{dC_\infty}{d\xi} = \frac{k}{l} [C_\infty(\xi + l) - C_\infty(\xi)]. \quad (5.15)$$

Рівняння (5.15) носить наближений характер, оскільки воно втрачає силу на кінцевій ділянці довжиною l . Але це не дуже важливо, оскільки на цій ділянці рівняння Лорда-Рейсса в режимі нормальної кристалізації також є неточним.

Розв'язок (5.15) шукатимемо у формі

$$C_\infty(\xi) = A \exp(B\xi), \quad (5.16)$$

де A і B – деякі постійні параметри. Підставляючи (5.16) в (5.15), маємо:

$$\frac{Bl}{\exp(Bl) - 1} = k. \quad (5.17)$$

Ця залежність показана на рис. 5.8.

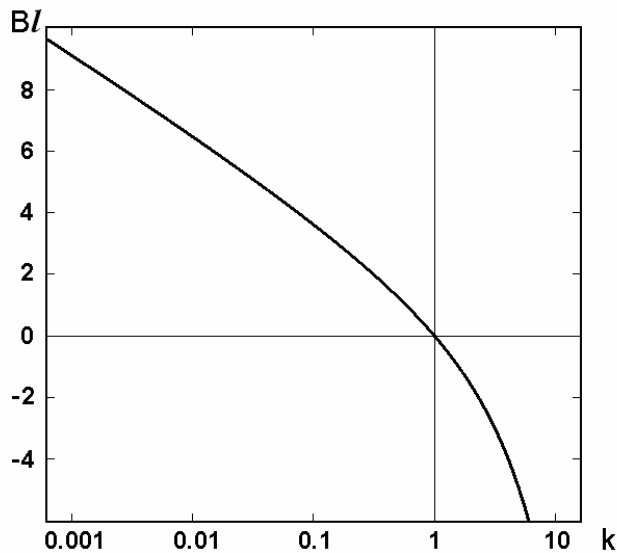


Рис. 5.8. Значення параметру Bl в залежності від k

Насправді, крива на рис. 5.8 розрахована як обернена задача – на підставі Bl визначався k . Вираз же (5.17) є трансцендентним рівнянням відносно Bl . Хорошим наближенням до його розв'язку є

$$Bl \approx \begin{cases} \ln\left(\frac{2 - \ln(k)}{k}\right) - k, & \text{при } k < 0.6; \\ 2(1 - k), & \text{при } 0.6 \leq k < 2; \\ -k, & \text{при } k \geq 2. \end{cases}$$

Це значення може використовуватись як початкове наближення до розв'язку рівняння (5.17), наприклад, методом Ньютона-Рафсона (дотичних) за ітераційним процесом, де наступне значення $Bl^{(наст)}$ визначається на підставі попереднього:

$$Bl^{(наст)} = Bl + \frac{k + Bl - k \exp(Bl)}{k + Bl - 1}.$$

Зазвичай, 3 ... 5 ітерацій достатньо.

Для визначення параметру A слід скористатися умовою нормування

$$\int_0^{l_0} C_\infty(\xi) d\xi = C_0 l_0,$$

що виражає незмінну загальну кількість домішки у зливку. Підставляючи сюди (5.16), знаходимо:

$$A = C_0 \frac{Bl_0}{\exp(Bl_0) - 1}. \quad (5.18)$$

Криві кінцевого розподілу домішки при різних довжинах зони показані на рис. 5.9 (для наочності – в лінійному і логарифмічному масштабах). Видно, що хоча коротші зони дають меншу ступінь очистки після першого проходу, проте при багатократній перекристалізації дозволяють досягти більшого ефекту.

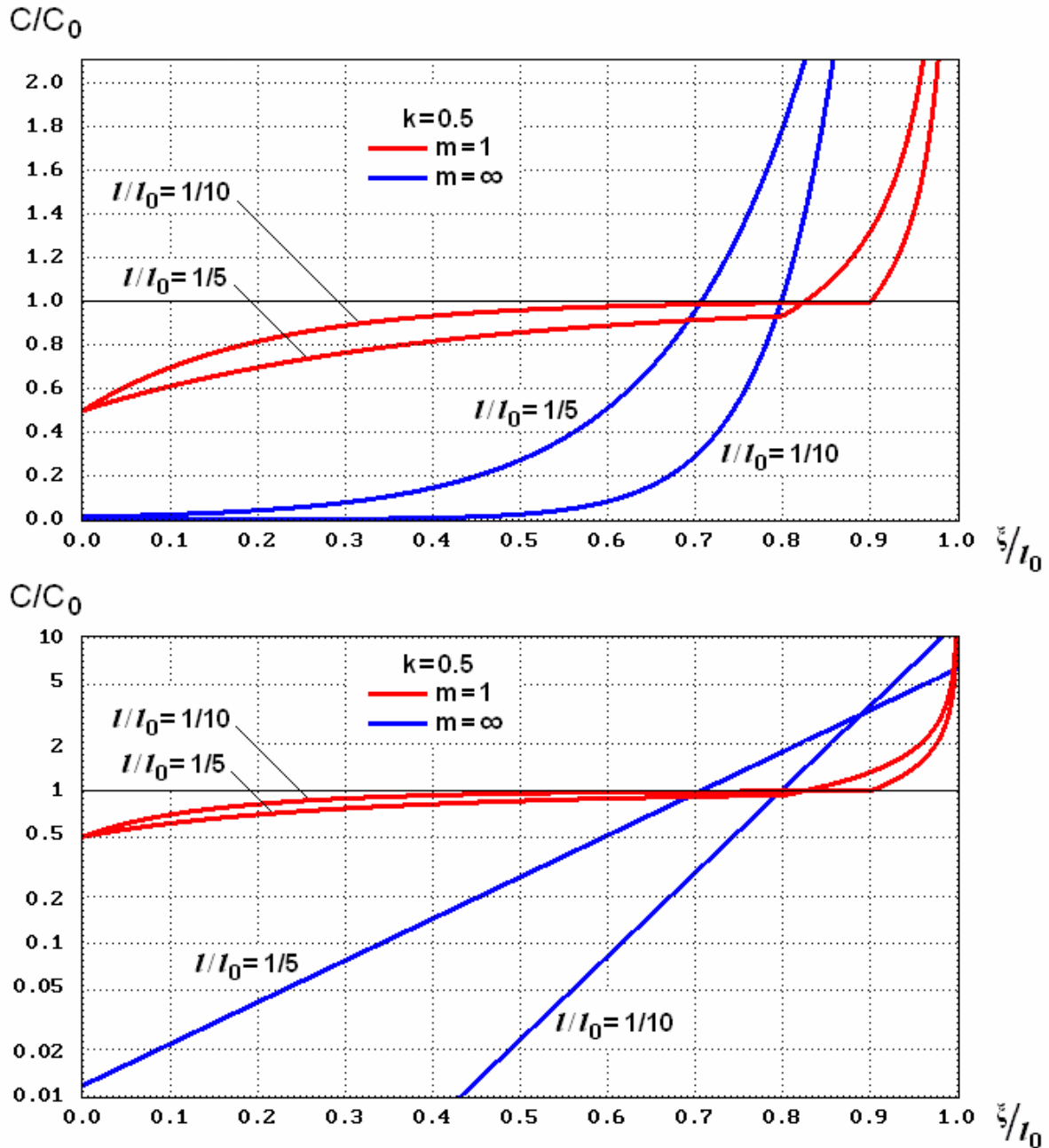


Рис. 5.9. Порівняння розподілу домішки після першого проходу зони ($m = 1$) та кінцевого розподілу, що встановлюється після великого числа проходів зони ($m = \infty$) при $k = 0.5$ та різних довжинах зони. Лінійний та логарифмічний масштаби

Розділ 6. Фазові рівноваги в бінарних системах з проміжною сполукою в твердій фазі

§ 6.1. Загальні риси фазової рівноваги в системах, де компоненти в рідкій фазі змішуються необмежено, а у твердій фазі утворюють проміжну сполуку

На рис. 6.1 схематично представлена крива ліквідуса системи $A-C$ ²⁵, що в рідкій фазі утворює неперервний ряд розчинів, а в твердій – сполуку A_qC_r , де q і r – невеликі цілі числа, що називаються *стехіометричними коефіцієнтами*.

Фактично, фазова діаграма такого типу являє собою дві діаграми евтектичного типу (див. рис. 4.2) для систем $A-A_qC_r$ та A_qC_r-B , з'єднані одна з одною по лінії складу A_qC_r , а власне хімічна сполука розглядається як окремий компонент.

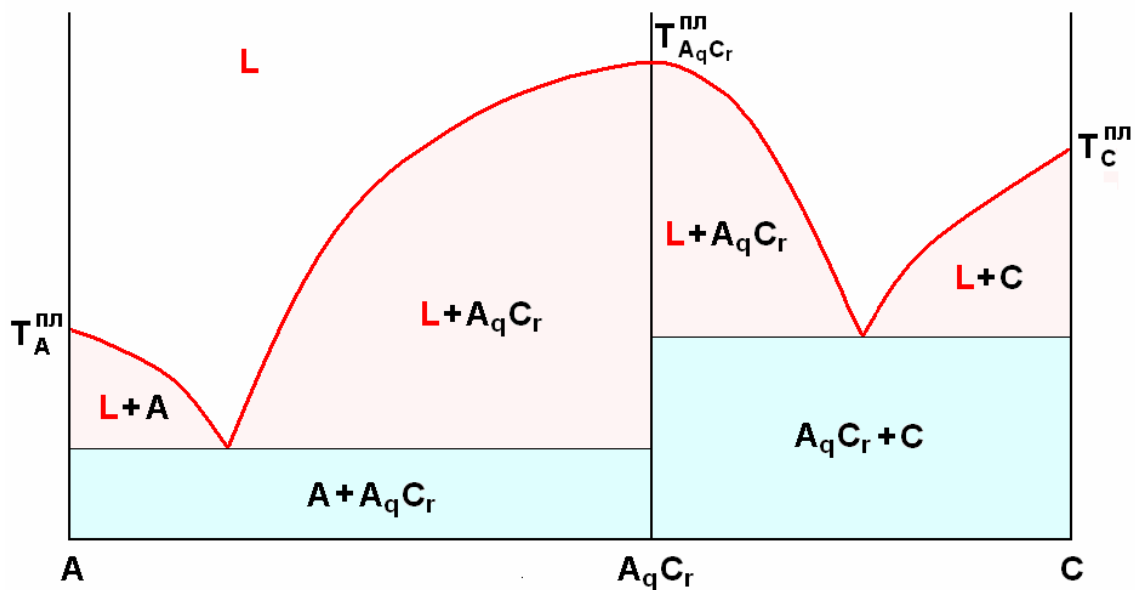


Рис. 6.1. Типовий вигляд кривої ліквідуса в бінарній системі з проміжною сполукою, що плавиться конгруентно

²⁵ В попередніх розділах ми позначали як А та В компоненти системи, які в твердій фазі утворювали єдину кристалічну ґратку $A_{1-z}B_z$. Зараз ми розглядатимемо системи, чия кристалічна ґратка складається з двох окремих підґраток, кожен з яких займають атоми відповідного сорту. В наступних розділах будуть розглянуті трикомпонентні системи $A_{1-z}B_zC$, де в твердій фазі одну підґратку складають атоми А та В, а другу – атоми С. Щоб уникнути в подальшому різнобою в позначеннях, ми і в цьому розділі позначатимемо систему як А–С, а не А–В.

Сама сполука A_qC_r плавиться конгруентно: її склад і склад розплаву, що утворюється при її плавленні, однакові. Якщо ж склад розплаву знаходиться між двома евтектичними точками, то тверда фаза кристалізується у вигляді сполуки A_qC_r , але температура кристалізації розплаву нестехіометричного складу є нижчою за температуру плавлення сполуки.

Якщо сполука здатна утворювати обмежені тверді розчини з компонентами фазової діаграми, то фазова діаграма системи має вигляд, представлений на рис. 6.2 (порівн. з рис. 4.7). На цьому рисунку зображені тверді розчини α і γ на основі компонентів А та С і твердий розчин β на основі хімічної сполуки A_qC_r . Останню область називають *областю гомогенності* сполуки.

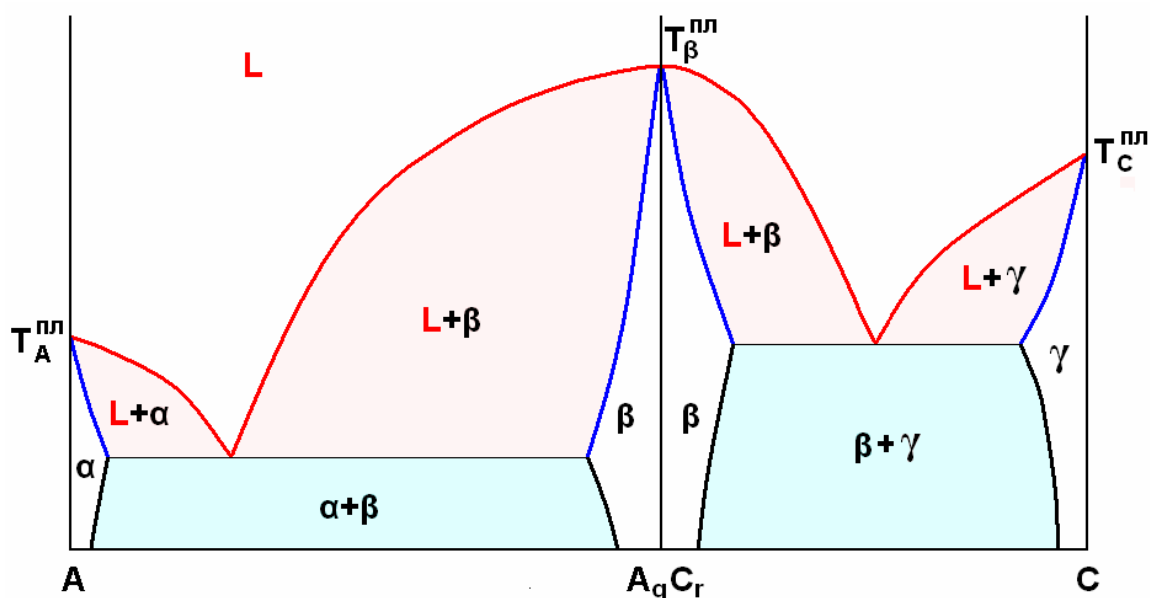


Рис. 6.2. Фазова діаграма системи з однією сполукою, що плавиться конгруентно, та обмеженими твердими розчинами з евтектиками

Відхилення від стехіометрії в області гомогенності є наслідком дефектів кристалічної ґратки A_qC_r , які можна трактувати як тверді розчини вкорінення чи віднімання, або ж як їхню комбінацію.

В *твердих розчинах вкорінення* надлишкові атоми одного з компонентів неупорядковано займають міжвузля кристалічної ґратки сполуки.

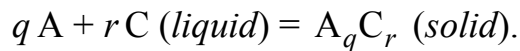
В твердих розчинах віднімання (які можуть утворюватися лише на основі хімічних сполук) надлишкові атоми займають свої нормальні позиції у вузлах кристалічної ґратки, але деякі позиції атомів другого компонента виявляються порожніми.

Дефекти нестехіометрії є джерелом вільних носіїв заряду, що обумовлюють збільшення електропровідності речовини.

У випадку напівпровідникових сполук ширина області гомогенності зазвичай вкрай незначна. Наприклад, в $A^{III}C^V$ ($A = Al, In, Ga$; $C = P, As, Sb$) типова її ширина становить $10^{-4} \dots 10^{-5}$ атомної долі. Для $A^{IV}C^{VI}$ ($A = Sn, Pb$; $C = Se, Te$) характерна ширина області гомогенності становить порядку 10^{-3} атомної долі. Хоча це й нетипово, існують сполуки з більш широкою областю гомогенності ($10^{-2} \dots 10^{-1}$ атомної долі), наприклад, Sb_2Te_3 в системі $Sb-Te$.

§ 6.2. Хімпотенціали компонентів при хімічній реакції

Утворення сполуки A_qC_r з розчину $A-C$ є результатом протікання оборотної хімічної реакції



Оскільки реакція відбувається при постійних P і T , вільна енергія Гіббса G приймає мінімальне значення, і її диференціал дорівнює нулю:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial n_A} dn_A + \frac{\partial G}{\partial n_C} dn_C + \frac{\partial G}{\partial n_\beta} dn_\beta = 0$$

(для уникнення «триповерхових» позначень замість індекса A_qC_r тут і далі використовується індекс β).

Зміни числа молів речовин, що беруть участь в реакції, пропорційні стехіометричним коефіцієнтам q і r :

$$\begin{aligned} dn_A &= -q \cdot dn_\beta; \\ dn_C &= -r \cdot dn_\beta. \end{aligned}$$

Зважаючи на те, що $\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i$ ($i = A, B, \beta$), співвідношення між хімпотенціалами компонентів становитиме:

$$\mu_\beta = q\mu_A + r\mu_C. \quad (6.1)$$

Ця умова є справедливою незалежно від того, реагуючі речовини знаходяться в одній фазі чи розподілені по різних фазах, адже при рівновазі хімпотенціали кожного з компонентів в обох фазах однакові.

§ 6.3. Зміна ентропії при конгруентному плавленні хімічної сполуки

Рис. 6.3 представляє ділянку ліквідуса поблизу точки конгруентного плавлення хімічної сполуки A_qC_r . Позначатимемо індексом * мольні долі стехіометричного складу:

$$X_A^* = \frac{q}{q+r}; \quad X_C^* = \frac{r}{q+r}.$$

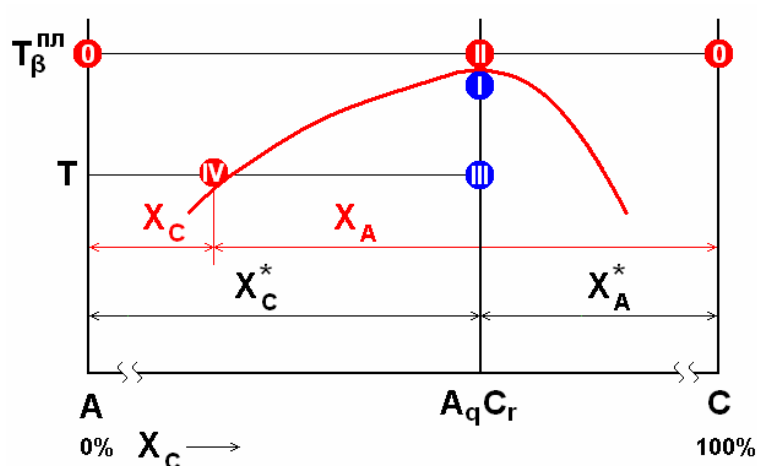


Рис. 6.3. Типовий вид кривої ліквідуса в бінарній системі поблизу точки конгруентного плавлення хімічної сполуки

Фігуративні точки I та II відповідають фазовій рівновазі між твердою та рідкою фазами стехіометричного складу. Вони обидві лежать на нехтувано малих відстанях від кривої ліквідуса: одна – нижче, а друга – вище неї.

Мольна ентропія плавлення A_qC_r визначається як різниця при температурі плавлення $T_\beta^{пл}$ ентропій компонентів A та C, що утворюють розчин стехіометричного складу, та твердої сполуки A_qC_r :

$$\Delta S_\beta^{пл} = S_\beta^{\text{II}} - S_\beta^{\text{I}}$$

(індекс *mol* не пишемо для спрощення позначень). Ця величина пов'язана з мольною теплою плавлення співвідношенням, аналогічним (2.6):

$$\Delta H_{\beta, mol}^{nl} = \Delta S_{\beta}^{nl} T_{\beta}^{nl}.$$

Утворення 1 моля $A_q C_r$ потребує q молів А та r молів С, тому

$$S_{\beta}^{\text{II}} = q S_A^0 + r S_C^0 + \Delta S^{\text{зміш}},$$

де S_A^0 та S_C^0 – мольні ентропії при температурі T_{β}^{nl} чистих компонентів А та С (індекс *mol* не пишемо для спрощення позначень);

$\Delta S^{\text{зміш}}$ – ентропія змішування. У випадку ідеальних розчинів $\Delta S^{\text{зміш}}$ визначається виразом (3.1), а в загальному випадку становить

$$\Delta S^{\text{зміш}} = -R \left(q \ln \gamma_A^* X_A^* + r \ln \gamma_C^* X_C^* \right),$$

де γ_A^* , γ_C^* – коефіцієнти активності в рідкій фазі стехіометричного складу, які в ідеальних розчинах дорівнюють 1.

Таким чином,

$$\Delta S_{\beta}^{nl} = q \left[S_A^0 - R \ln \gamma_A^* X_A^* \right] + r \left[S_C^0 - R \ln \gamma_C^* X_C^* \right] - S_{\beta}^{\text{I}}. \quad (6.2)$$

§ 6.4. Рівняння Віланда фазової рівноваги за наявності проміжної сполуки

Для визначення кривої ліквідуса будемо дотримуватися тієї ж канви, що і при виведенні рівняння Шредера в § 4.1.

Фігуративні точки III та IV на рис. 6.3 відповідають фазовій рівновазі між чистою хімічною сполукою $A_q C_r$ та розчином складу (X_A, X_B) при температурі T . Розрахуємо криву ліквідуса $T(X)$, прирівнюючи комбінації хімпотенціалів (6.1) в цих точках.

Хімпотенціал μ_{β}^{III} розраховується виходячи з μ_{β}^{I} як зміна мольної вільної енергії Гіббса при охолодженні системи від T_{β}^{nl} до T . Відповідно до (1.25)

$$\mu_{\beta}^{\text{III}} = \mu_{\beta}^{\text{I}} - (T - T_{\beta}^{nl}) S_{\beta}^{\text{I}} + \int_{T_{\beta}^{nl}}^T C_{P, \beta, mol}^S(T') \left(1 - \frac{T}{T'} \right) dT',$$

де $C_{P, \beta, mol}^S(T')$ – мольна теплоємність при постійному тиску в твердій фазі $A_q C_r$.

Аналогічно розраховуються μ_A^{IV} виходячи з μ_A^0 та μ_C^{IV} з μ_C^0 , але тут додатково з'являються доданки виду (3.6), пов'язані з розчиненням:

$$\mu_A^{IV} = \mu_A^0 - (T - T_\beta^{nl}) S_A^0 + \int_{T_\beta^{nl}}^T C_{P,A,mol}^L(T') \left(1 - \frac{T}{T'}\right) dT' + RT \ln \gamma_A X_A;$$

$$\mu_C^{IV} = \mu_C^0 - (T - T_\beta^{nl}) S_C^0 + \int_{T_\beta^{nl}}^T C_{P,C,mol}^L(T') \left(1 - \frac{T}{T'}\right) dT' + RT \ln \gamma_C X_C,$$

де $C_{P,A,mol}^L(T')$, $C_{P,C,mol}^L(T')$ – мольні теплоємності при постійному тиску в рідкій фазі компонентів А та С.

Прирівнюємо відповідно до (6.1)

$$\mu_\beta^{\text{III}} = q \mu_A^{IV} + r \mu_C^{IV}.$$

Згідно з законами Дюлонга-Пті (1.17) та Джоуля-Коппа (1.18) між мольними теплоємностями в твердій та рідкій фазах приблизно виконується співвідношення

$$q C_{P,A,mol}^L + r C_{P,C,mol}^L = C_{P,\beta,mol}^S,$$

тому доданки з інтегралами взаємно знищуються і в результаті маємо:

$$\mu_\beta^{\text{I}} - (T - T_\beta^{nl}) S_\beta^{\text{I}} = q \left[\mu_A^0 - (T - T_\beta^{nl}) S_A^0 + RT \ln \gamma_A X_A \right] + r \left[\mu_C^0 - (T - T_\beta^{nl}) S_C^0 + RT \ln \gamma_C X_C \right]. \quad (6.3)$$

Зокрема, в стехіометричному розплаві при $T = T_\beta^{nl}$

$$\mu_\beta^{\text{I}} = q \left[\mu_A^0 + RT_\beta^{nl} \ln \gamma_A^* X_A^* \right] + r \left[\mu_C^0 + RT_\beta^{nl} \ln \gamma_C^* X_C^* \right]. \quad (6.4)$$

Лінійна комбінація $(T - T_\beta^{nl}) \times (6.2) + (6.3) - (6.4)$ приводить до співвідношення

$$\Delta S_\beta^{nl} (T - T_\beta^{nl}) = RT \left(q \left[\ln \gamma_A X_A - \ln \gamma_A^* X_A^* \right] + r \left[\ln \gamma_C X_C - \ln \gamma_C^* X_C^* \right] \right)$$

або

$$\Delta S_\beta^{nl} (T_\beta^{nl} - T) + RT \ln \left[\left(\frac{\gamma_A X_A}{\gamma_A^* X_A^*} \right)^q \left(\frac{\gamma_C X_C}{\gamma_C^* X_C^*} \right)^r \right] = 0.$$

Це є шуканим рівнянням ліквідуса в області кристалізації A_qC_r .

У випадку напівпровідникових сполук $A^{\text{III}}C^{\text{V}}$, $A^{\text{II}}C^{\text{VI}}$, $A^{\text{IV}}C^{\text{VI}}$ реалізується випадок $q=r=1$, отже останнє рівняння приймає вигляд (рівняння Віланда [31]):

$$\Delta S_{\beta}^{nl} (T_{\beta}^{nl} - T) + RT \ln \left[\frac{\gamma_A X_A}{\gamma_A^* X_A^*} \cdot \frac{\gamma_C X_C}{\gamma_C^* X_C^*} \right] = 0. \quad (6.5)$$

§ 6.5. Фазові рівноваги в системах $A^{\text{III}}C^{\text{V}}$

У фазових діаграмах більшості систем елементів III–V груп реалізується простий випадок ліквідуса з двома евтектиками та проміжною сполукою AC, де A – метал (Al, In, Ga), C – неметал (P, As, Sb) (рис. 6.4).

Стан рівноваги в області кристалізації бінарної сполуки, що обмежена двома точками евтектики, можна записати як

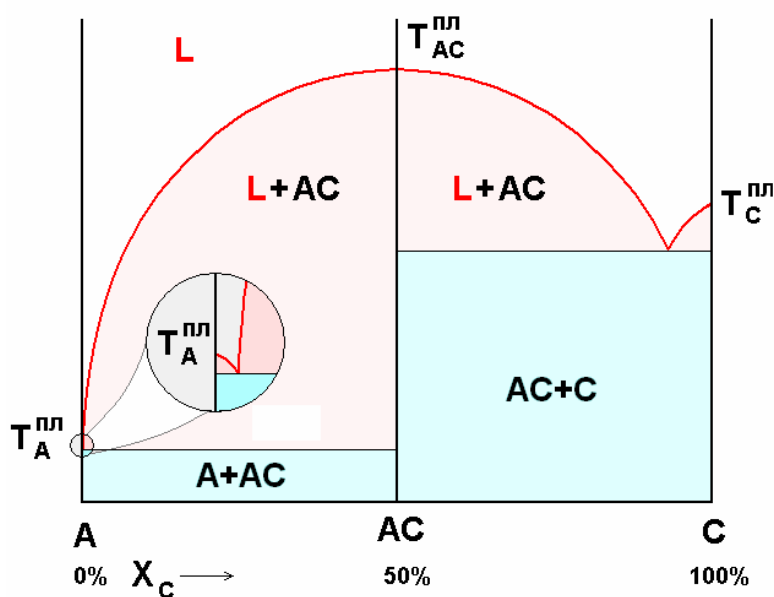
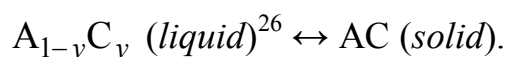


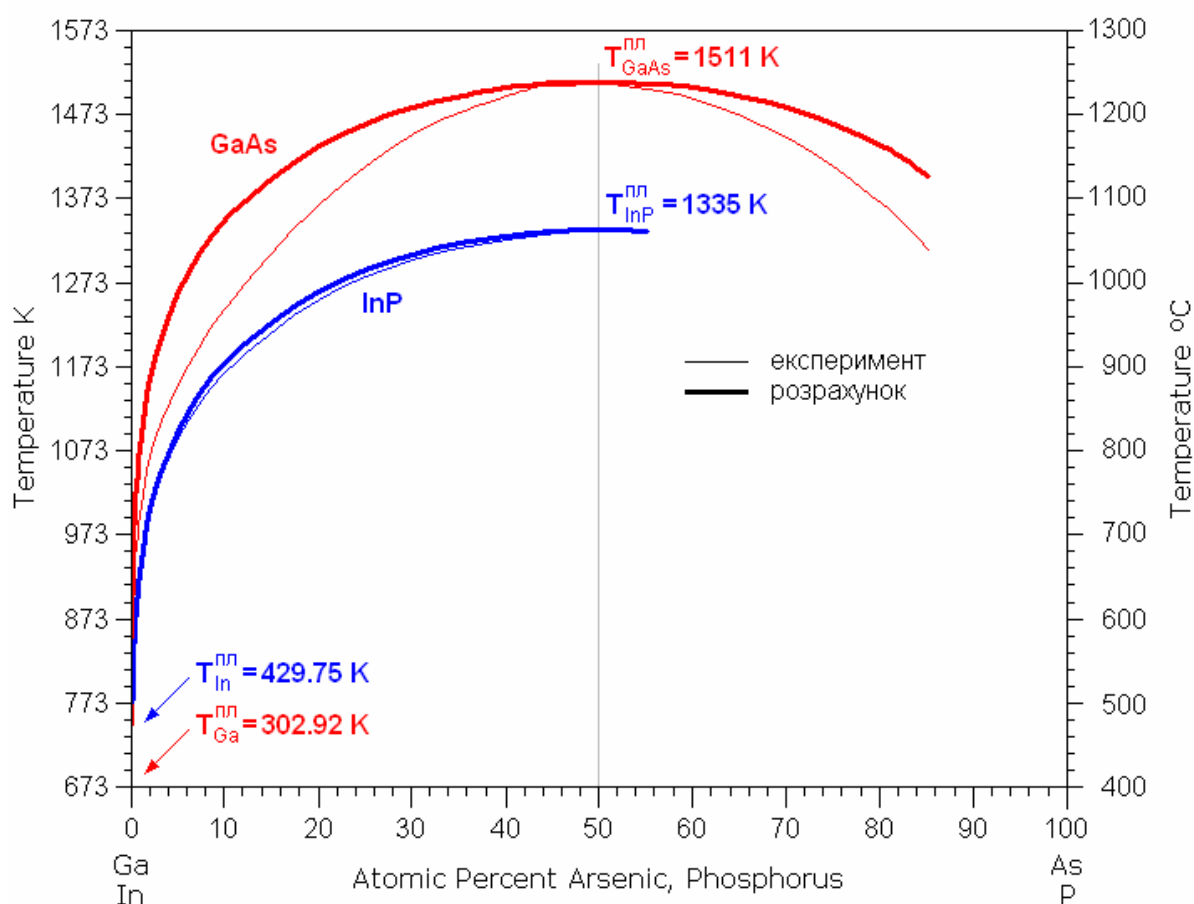
Рис. 6.4. Типовий вигляд кривої ліквідуса в бінарних системах $A^{\text{III}}C^{\text{V}}$, A – метал (Al, In, Ga), C – неметал (P, As, Sb).
Евтектика з боку металу вироджена

²⁶ Ми позначаємо мольну долю компонента C через y щоб уникнути різнобою в позначеннях в наступних розділах, де будуть розглядатись фазові рівноваги в трикомпонентних системах $(A_{1-x}B_x)_{1-y}C_y (\text{liquid}) \leftrightarrow A_{1-z}B_zC (\text{solid})$.

Евтектична точка з боку металу зазвичай вироджена, її температура практично дорівнює температурі плавлення металу А, а мольна доля неметалу С мізерно мала, тому сполука АС може знаходитись у рівновазі з дуже розбавленим відносно С розчином. Ця властивість фазових діаграм елементів III–V груп є основою методу рідиннофазної епітаксії сполук $A^{III}C^V$ з розплаву, що складається в основному з елемента III групи.

На рис. 6.5 та 6.6 представлені фазові діаграми In–P та Ga–As між двома евтектиками в області кристалізації відповідної бінарної сполуки. Щоб показати криву ліквідуса для дуже розбавлених розчинів елемента V групи, на рис. 6.6 вона побудована в напівлогарифмічному масштабі.

Область гомогенності настільки вузька, що її не можна показати в масштабі рис. 6.5, тому область складів поблизу 50% показана на рис. 6.7 у збільшеному масштабі.



*Рис. 6.5. Фазові діаграми In–P та Ga–As.
Тонкі лінії – експериментальні дані [4, 6],
жирні – розрахунок в моделі ідеальних розчинів*

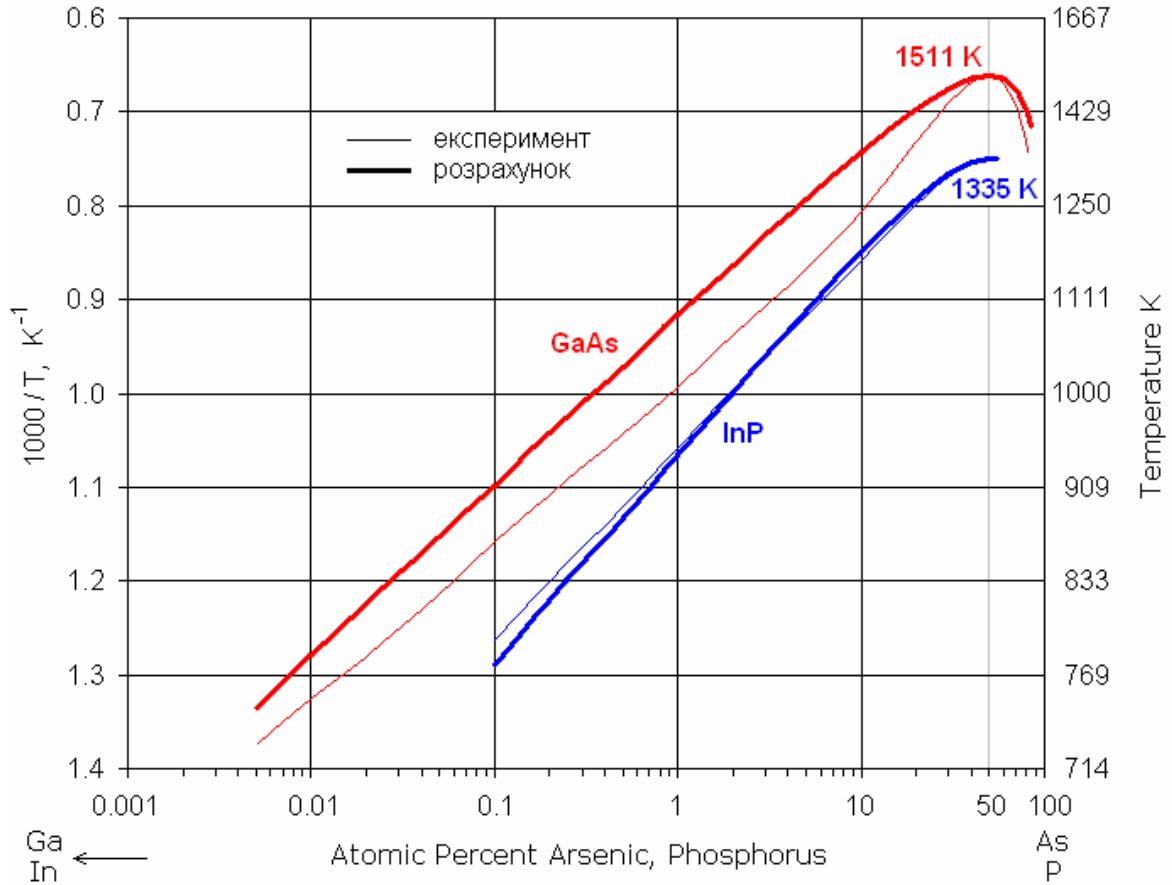


Рис. 6.6. Те ж саме, в напівлогарифмічному масштабі зі шкалою оберненої температури

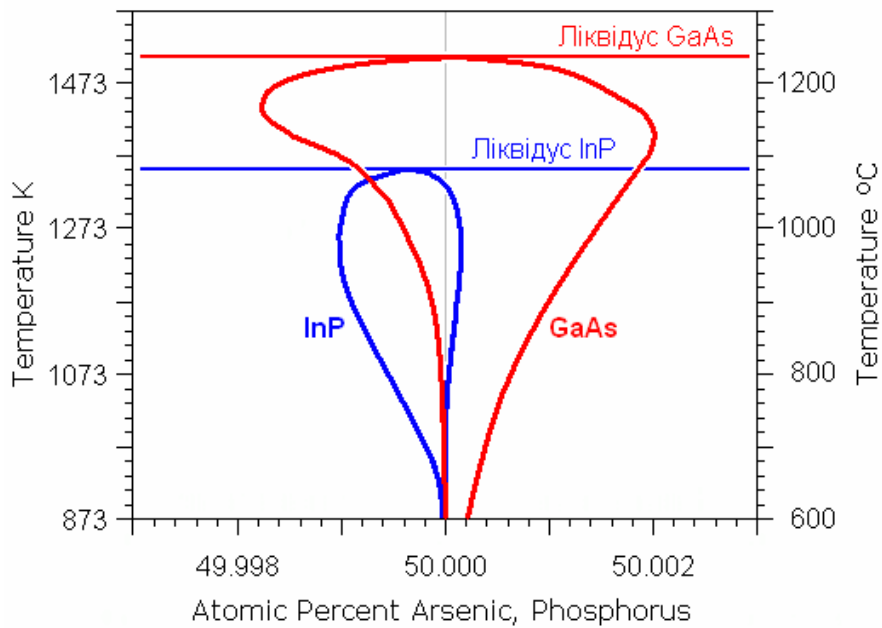


Рис. 6.7. Область гомогенності In–P та Ga–As [13]

§ 6.6. Приклад: розрахунок ліквідуса в системах In–P та Ga–As в моделі ідеальних розчинів

На рис. 6.5 та 6.6 нанесені також результати розрахунків фазових діаграм In–P та Ga–As, проведених в припущенні ідеального розчину в рідкій фазі.

Рівняння Віданда (6.5) для цього випадку ($X_A^* = X_C^* = 0.5$; всі коефіцієнти активності дорівнюють 1) приймає вигляд

$$\Delta S_{AC}^{nl} (T_{AC}^{nl} - T) + RT \ln 4(1 - y)y = 0, \quad (6.6)$$

де $X_A = 1 - y$, $X_C = y$ – мольні долі компонентів в рідкій фазі;

T_{AC}^{nl} – температура плавлення сполуки AC;

ΔS_{AC}^{nl} – її мольна ентропія плавлення (індекс *mol* не пишемо для спрощення позначень), що пов'язана з її мольною теплотою плавлення співвідношенням $\Delta H_{AC, mol}^{nl} = \Delta S_{AC}^{nl} T_{AC}^{nl}$;

$R = 8.314$ Дж/моль/К – універсальна газова стала.

Термодинамічні параметри для розрахунків наведені в таблиці 6.1.

Таблиця 6.1

Речовина	Температура плавлення T^{nl} , К	Мольна теплота плавлення ΔH_{mol}^{nl} , кДж/моль	Мольна ентропія плавлення ΔS^{nl} , Дж/моль/К	Параметр міжмолекулярної взаємодії $\alpha(T)$ [6], Дж/моль
InP	1335	84.96	63.64	14980 – 14.82 T
GaAs	1511	105.27	69.67	21604 – 38.35 T

Узгодження експериментальної і розрахункової кривих для системи In–P цілком задовільне, а система Ga–As вимагає, вочевидь, більш складної моделі.

§ 6.7. Розв'язання рівнянь моделі квазірегулярних розчинів

При моделюванні фазової рівноваги в системах елементів III–V груп хороший результат дає припущення, що рідку фазу можна розглядати як квазірегулярний розчин (див. § 3.9).

В моделі квазірегулярних розчинів вважається, що коефіцієнти активності компонентів визначаються параметром міжмолекулярної взаємодії $\alpha(T) = a + bT$, який, згідно з (3.12), лінійно залежить від температури, але не від концентрацій компонентів.

Тоді відповідно до (3.10-a), (3.10-b)

$$RT \ln \gamma_A = \alpha y^2; \quad RT \ln \gamma_C = \alpha(1-y)^2,$$

зокрема,

$$RT \ln \gamma_A^* = RT \ln \gamma_C^* = \frac{\alpha}{4}, \quad (6.7)$$

з урахуванням чого рівняння Віланда (6.5) прийме вигляд:

$$\Delta S_{AC}^{nl}(T_{AC}^{nl} - T) + RT \ln 4(1-y)y + 2\alpha(0.5-y)^2 = 0. \quad (6.8)$$

Порівняно з рівнянням ідеальних розчинів (6.6) воно містить додатковий член, який враховує неідеальність рідкої фази.

Характерно, що розв'язок рівняння (6.8) $T(y)$ є симетричним відносно стехіометричного складу $y = 0.5$ і він представляється симетричною дзвоноподібною кривою: для складів $A_{1-y}C_y$ та A_yC_{1-y} температури ліквідуса однакові (див. рис. 6.5).

При малій мольній долі неметалу ($y \ll 0.5$) лінія ліквідуса є прямою в координатах $\ln y - 1/T$ (або $\lg y - 1000/T$, див. рис. 6.6):

$$\Delta S_{AC}^{nl}(T_{AC}^{nl} - T) + RT \ln 4y + 0.5(a + bT) = 0,$$

або ж

$$\ln y = k_1 + \frac{k_2}{T}, \quad (6.9)$$

де коефіцієнти k_1 , k_2 очевидним чином пов'язані з фізичними характеристиками сполуки T_{AC}^{nl} , ΔS_{AC}^{nl} та коефіцієнтами a , b , що входять до $\alpha(T)$.

Лінію ліквідуса $T(y)$ при надлишку компонента А, записану в оберненій формі $y(T)$, називають розчинністю домішки С в розчиннику

А. Таким чином, в розбавлених розчинах елементів III–V груп розчинність домішки неметалу дається залежністю виду

$$y = K(T) = \exp\left(k_1 + \frac{k_2}{T}\right). \quad (6.10)$$

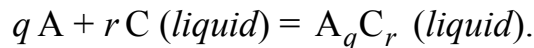
Існує певна складність у визначенні коефіцієнтів a , b , що входять до $\alpha(T)$, на підставі аналізу даних фазової діаграми із застосуванням рівняння (6.8), яка пов'язана з тим, що ентропії плавлення ΔS_{AC}^{nl} відомі не дуже точно. Невизначеність в їхніх значеннях дозволяє в деяких межах варіювати значення a та b . Зокрема, коефіцієнти k_1 , k_2 низькотемпературної частини ліквідуса (6.9) визначаються лише комбінаціями параметрів $\Delta S_{AC}^{nl} T_{AC}^{nl} + 0.5a$ та $\Delta S_{AC}^{nl} - 0.5b$, отже похибка у значенні ΔS_{AC}^{nl} може бути замаскована компенсуючою похибкою в коефіцієнтах a , b .

Існування такої невизначеності, обумовленої малою точністю значень ΔS_{AC}^{nl} , примушує наводити в таблицях одночасно значення ΔS_{AC}^{nl} та $\alpha(T)$.

Результат застосування моделі квазірегулярних розчинів для систем In–P та Ga–As з параметрами міжмолекулярної взаємодії, зазначеними в таблиці 6.1, співпадають з експериментальними кривими на рис. 6.5 та 6.6 в межах товщини ліній рисунку.

§ 6.8. Асоційовані розчини. Закон діючих мас

Концепція асоційованих розчинів передбачає, що рідка фаза складається з частинок трьох сортів (*species*): крім атомів А та С в ній присутні молекули (асоціати) $A_q C_r$. Їх утворення в розплаві А–С є результатом протікання оборотної хімічної реакції асоціації



При температурі, вищій за температуру ліквідуса, утворення асоціатів в рідкій фазі відбувається незалежно від процесу кристалізації.

Становить інтерес питання про співвідношення між мольними долями компонентів в розплаві, якщо в ньому відбувається реакція асоціації.

Хімпотенціали компонентів в суміші відповідно до (3.6) дорівнюють

$$\mu_A = \mu_A^0(P, T) + RT \ln \gamma_A X_A;$$

$$\mu_C = \mu_C^0(P, T) + RT \ln \gamma_C X_C;$$

$$\mu_\beta = \mu_\beta^0(P, T) + RT \ln \gamma_\beta X_\beta,$$

де індекс β так само використовується замість індекса $A_q C_r$;

μ_A^0 , μ_C^0 , μ_β^0 – хімпотенціали відповідних чистих речовин.

З урахуванням (6.1) знаходимо:

$$\begin{aligned} & \mu_\beta^0(P, T) + RT \ln \gamma_\beta X_\beta = \\ & = q \left(\mu_A^0(P, T) + RT \ln \gamma_A X_A \right) + r \left(\mu_C^0(P, T) + RT \ln \gamma_C X_C \right), \end{aligned}$$

або ж

$$\frac{\gamma_\beta X_\beta}{(\gamma_A X_A)^q (\gamma_C X_C)^r} = K_\beta(P, T), \quad (6.11)$$

де

$$K_\beta(P, T) = \exp \left(\frac{q \mu_A^0(P, T) + r \mu_C^0(P, T) - \mu_\beta^0(P, T)}{RT} \right).$$

Ця величина називається *константою хімічної рівноваги*. Вона є функцією лише температури і тиску і не залежить від початкових кількостей реагуючих компонентів.

Співвідношення (6.11) називають *законом діючих мас*.

§ 6.9. Особливості фазових рівноваг в системах $A^{II}C^{VI}$ та $A^{IV}C^{VI}$

Фазові діаграми систем $A^{II}C^{VI}$ або $A^{IV}C^{VI}$, де A – метал (Cd, Hg, Sn, Pb), C – неметал (Se, Te), якісно подібні до $A^{III}C^V$.

На рис. 6.8, 6.9 представлена фазова діаграма Pb–Te, типова для цього класу систем. Щоб показати криву ліквідуса для дуже розбавлених розчинів Te, на рис. 6.9 вона побудована в напівлогарифмічному масштабі.

Так само, як і в $A^{III}C^V$, з боку металу евтектична точка є виродженою, а лінія ліквідуса при сильному розбавленні розчину неметалом описується в координатах $\ln y - 1/T$ прямою виду (6.9).

Область гомогенності показана на рис. 6.10 у збільшеному масштабі. Вона є значно ширшою, ніж в системах $A^{III}C^V$. Вакансії кристалічної ґратки поводять себе тут як донори чи акцептори, і їхня кількість достатня для впливу на електропровідність кристала. При надлишку Pb кристали PbTe мають n -тип електропровідності, а при надлишку Te – p -тип.

На відміну від систем $A^{III}C^V$, ліквідуси систем $A^{II}C^{VI}$ та $A^{IV}C^{VI}$ сильно асиметричні, що унеможливує їхнє наближення моделлю регулярних, квазірегулярних або навіть простих (за Гуттенгеймом) розчинів (див. § 3.9) з будь-якою температурною залежністю параметра взаємодії $\alpha(T)$, оскільки надлишкова енергія Гіббса (3.8) є симетричною відносно взаємної заміни компонентів один одним, якщо тільки параметр взаємодії не залежить явно від складу розчину.

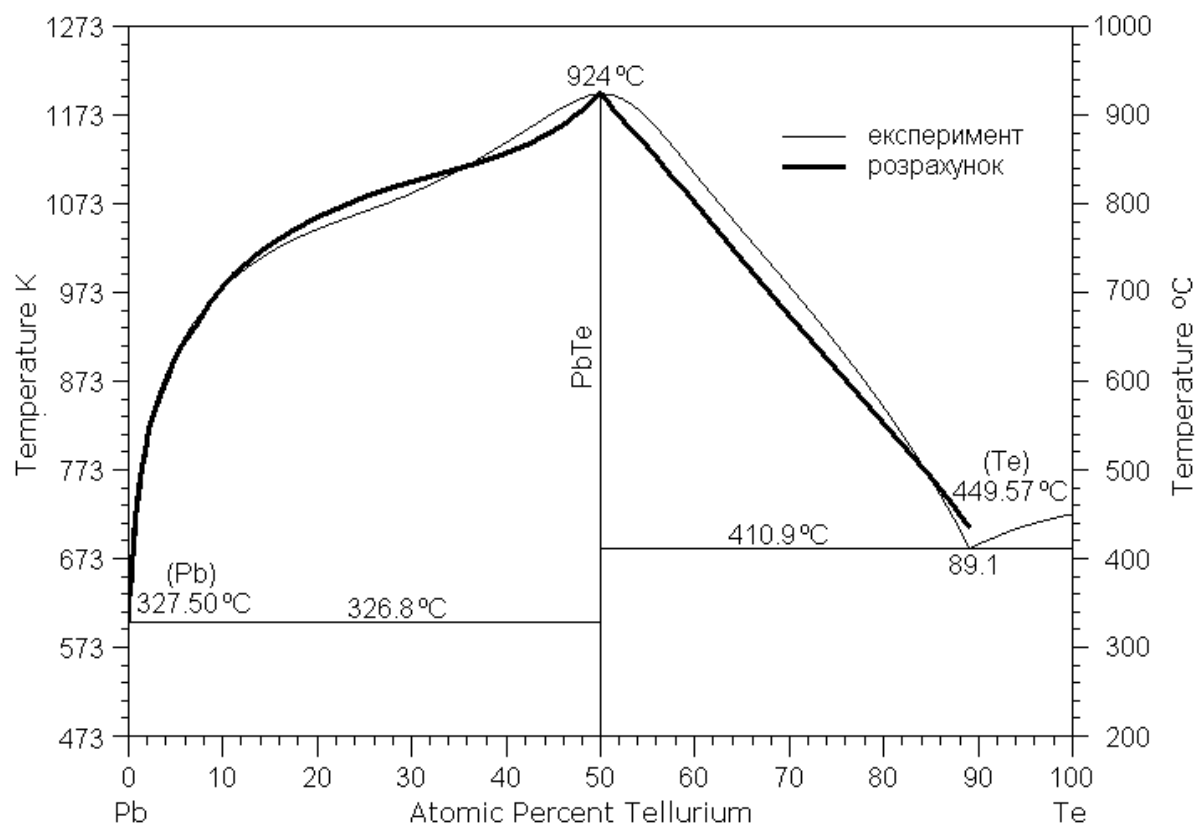


Рис. 6.8. Фазова діаграма Pb–Te.

Тонка лінія – експериментальні дані [4, 32],
жирна – розрахунок в моделі повністю асоційованого
регулярного розчину

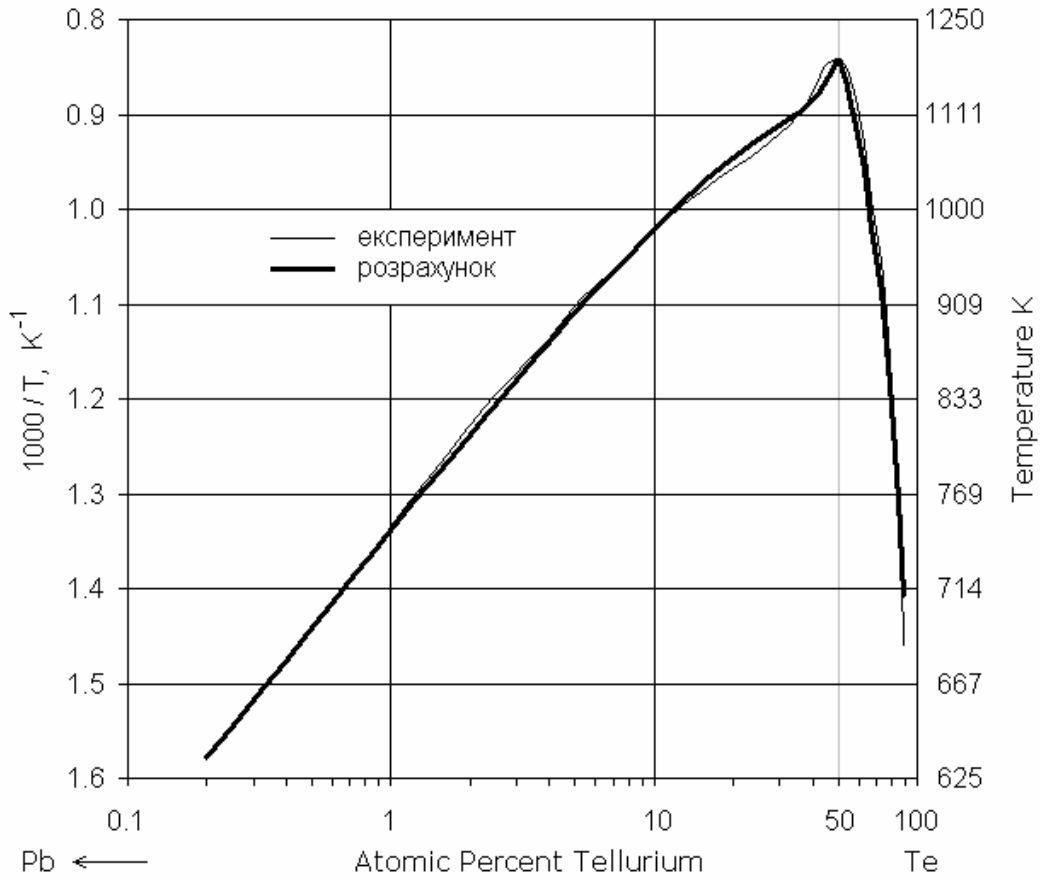


Рис. 6.9. Те ж саме, в напівлогарифмічному масштабі зі шкалою оберненої температури

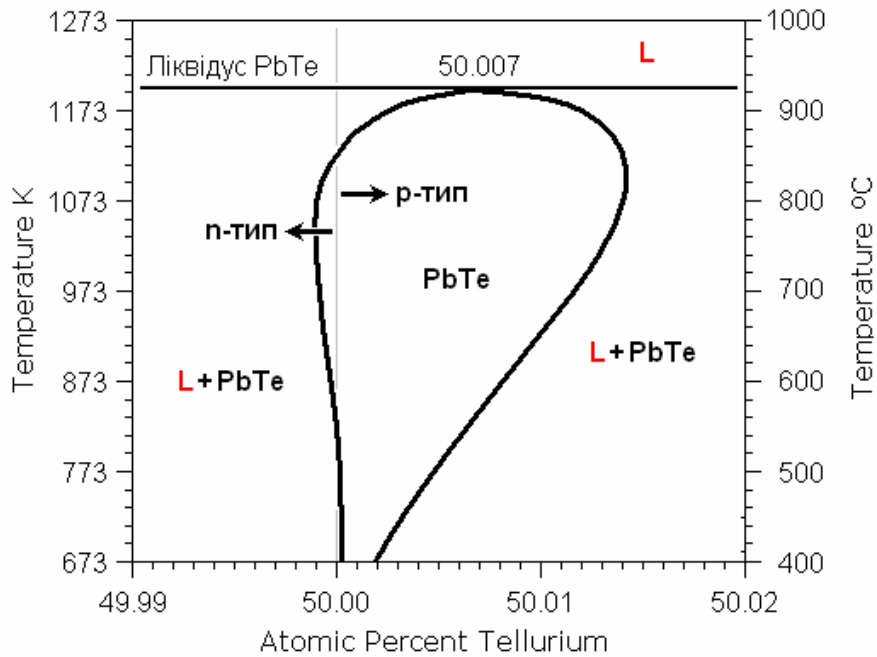


Рис. 6.10. Область гомогенності PbTe [32]

§ 6.10. Розв'язання рівнянь моделі асоційованих розчинів

При моделюванні фазових рівноваг в системах $A^{II}C^{VI}$ та $A^{IV}C^{VI}$ адекватні результати дає модель асоційованих розчинів, згідно з якою в рідкій фазі поруч з атомами А та С присутні асоціати АС.

На користь такої гіпотези говорить той факт, що насичена пара, яка знаходиться в рівновазі з розплавом, збагаченим металом, складається здебільшого з молекул бінарної сполуки АС.

Крім того, для асоційованої рідкої фази характерна наявність на кривій ліквідуса різкого максимуму при стехіометричному складі. Цей максимум тим більш загострений, чим в більшій мірі в рідкій фазі присутні асоціати.

Якщо припустити, що характер взаємодії між парами частинок А–АС та АС–С різний, то симетрію ліквідуса, наявну в моделі регулярних, квазірегулярних або простих (за Гуггенгеймом) розчинів, буде порушено.

Нехай

N_A , N_C та N_{AC} – число частинок кожного сорту в розплаві;

$N = N_A + N_C + N_{AC}$ – загальна кількість частинок в рідкій фазі;

$N + N_{AC}$ – загальна кількість частинок в рідкій фазі.

Тоді мольні долі частинок в рідкій фазі X_A , X_C та X_{AC} визначаються як

$$X_i = \frac{N_i}{N} \quad (i = A, C, AC), \quad X_A + X_C + X_{AC} = 1.$$

Атомні долі компонентів А $(1-y)$ та С (y) в розплаві $A_{1-y}C_y$, вочевидь, дорівнюють:

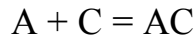
$$1 - y = \frac{N_A + N_{AC}}{N + N_{AC}} = \frac{X_A + X_{AC}}{1 + X_{AC}},$$

$$y = \frac{N_C + N_{AC}}{N + N_{AC}} = \frac{X_C + X_{AC}}{1 + X_{AC}},$$

звідки мольні долі частинок в розплаві становлять

$$X_A = (1 - y) - yX_{AC}; \quad X_C = y - (1 - y)X_{AC}. \quad (6.12)$$

Утворення асоціатів АС в розплаві А–С є результатом протікання реакції



з константою рівноваги $K_{асоц}(T)$ виду (6.11), яка відповідно до закону діючих мас пов'язує активності компонентів $\gamma_i X_i$, що беруть участь в реакції:

$$\frac{\gamma_{AC} X_{AC}}{\gamma_A X_A \gamma_C X_C} = K_{асоц}(T). \quad (6.13)$$

Таким чином, модель асоційованих розчинів, крім температури плавлення сполуки АС $T_{AC}^{пл}$ та її мольної ентропії плавлення $\Delta S_{AC}^{пл}$, додатково вимагає введення таких модельних залежностей.

По-перше, це параметри міжмолекулярної взаємодії в рідкій фазі α_{A-AC} , α_{AC-C} , α_{A-C} , які, в свою чергу, можуть залежати від температури та складу розчину. У випадку квазірегулярних розчинів (див. (3.12)) це означає по 2 коефіцієнти a та b на кожний параметр α_{i-j} , всього 6 модельних параметрів.

По-друге, це константа рівноваги хімічної реакції асоціації $K_{асоц}(T)$, яка зазвичай залежить від температури за законом

$$K_{асоц}(T) = K_0 \exp\left(-\frac{E_{асоц}}{RT}\right),$$

і містить іще 2 модельних параметри K_0 та $E_{асоц}$.

Система рівнянь, що визначає ліквідус $T(y)$, складається з двох рівнянь: (6.5) та (6.13) і містить дві невідомих: температуру лквідуса T та мольну долю асоціатів X_{AC} .

Мольні долі моноатомних частинок X_A та X_C , що входять в ці рівняння, визначаються виразами (6.12), а коефіцієнти активності γ_A , γ_{AC} , γ_C (у випадку квазірегулярних розчинів) – формулами Джордана (3.11). Зокрема, для визначення X_A^* , γ_A^* , X_C^* , γ_C^* слід покласти $y = 0.5$.

§ 6.11. Модель повністю асоційованих регулярних розчинів. Приклад: розрахунок ліквідуса в системі Pb-Te

Модель асоційованих розчинів має два очевидних крайніх випадки: слабкої асоціації, $K_{асоц} \rightarrow 0$ та сильної асоціації, $K_{асоц} \rightarrow \infty$.

В першому випадку з (6.13) випливає, що $X_{AC} = 0$, (6.12) трансформуються в $X_A = 1 - y$; $X_C = y$, і ми повертаємось до рівняння неасоційованих розчинів (6.8), розглянутого в § 6.7.

У другому випадку в розплаві присутні лише два сорта частинок: асоціати AC та надлишкові атоми одного з компонентів. З (6.12) випливає, що

$$\text{при } y < 0.5: X_C = 0; X_{AC} = \frac{y}{1-y}; X_A = 1 - X_{AC} = \frac{1-2y}{1-y};$$

$$\text{аналогічно, при } y > 0.5: X_A = 0; X_{AC} = \frac{1-y}{y}; X_C = \frac{2y-1}{y};$$

$$\text{у стехіометричному розчині при } y = 0.5: X_A^* = X_C^* = 0; X_{AC}^* = 1.$$

Модель повністю асоційованих розчинів порівняно з частково асоційованими не потребує константи рівноваги $K_{асоц}(T)$ та параметра взаємодії α_{A-C} , оскільки частинки A та C в розчині одночасно бути присутніми не можуть. Отже, крім температури плавлення сполуки AC T_{AC}^{nl} та її мольної ентропії плавлення ΔS_{AC}^{nl} , додатково потрібні лише параметри міжмолекулярної взаємодії в рідкій фазі α_{A-AC} та α_{AC-C} .

Рівняння ліквідуса у формі (6.5) містить під логарифмом невизначеності виду 0/0, тому з урахуванням закону діючих мас (6.13) його слід переписати у формі

$$\Delta S_{\beta}^{nl} (T_{\beta}^{nl} - T) + RT \ln \left[\frac{\gamma_{AC} X_{AC}}{\gamma_{AC}^* X_{AC}^*} \right] = 0.$$

Оскільки в розбавлених розчинах коефіцієнт активності розчинника дорівнює 1 (див. § 3.6), а $X_{AC}^* = 1$, то коефіцієнт активності $\gamma_{AC}^* = 1$. Таким чином, рівняння ліквідуса приймає форму логарифміки Шредера (4.3) для речовини AC:

$$\Delta S_{AC}^{nl} (T_{AC}^{nl} - T) + RT \ln \gamma_{AC} + RT \ln X_{AC} = 0, \quad (6.15)$$

де T_{AC}^{nl} – температура плавлення сполуки AC;

ΔS_{AC}^{nl} – її мольна ентропія плавлення (індекс *mol* не пишемо для спрощення позначень), що пов'язана з її мольною теплотою плавлення співвідношенням $\Delta H_{AC, mol}^{nl} = \Delta S_{AC}^{nl} T_{AC}^{nl}$;

$$X_{AC} = \begin{cases} \frac{y}{1-y}, & \text{при } y < 0.5; \\ 1, & \text{при } y = 0.5; \\ \frac{1-y}{y}, & \text{при } y > 0.5; \end{cases}$$

$$RT \ln \gamma_{AC} = \begin{cases} \alpha_{A-AC} X_A^2 = \alpha_{A-AC} \left(\frac{1-2y}{1-y} \right)^2, & \text{при } y < 0.5; \\ 0, & \text{при } y = 0.5; \\ \alpha_{AC-C} X_C^2 = \alpha_{AC-C} \left(\frac{2y-1}{y} \right)^2, & \text{при } y > 0.5; \end{cases}$$

$R = 8.314$ Дж/моль/К – універсальна газова стала.

У таблиці 6.2 наведені термодинамічні параметри для розрахунку ліквідуса в системі Pb–Te в моделі повністю асоційованих регулярних розчинів. Параметри міжмолекулярної взаємодії не залежать від температури.

Таблиця 6.2

Речовина	Температура плавлення T^{nl} , К	Мольна теплота плавлення ΔH_{mol}^{nl} , кДж/моль	Мольна ентропія плавлення ΔS^{nl} , Дж/моль/К	Параметри міжмолекулярної взаємодії α_{A-AC} , α_{AC-C} , Дж/моль
PbTe	1197	41.956	35.05	$\alpha_{Pb} = 13000$ $\alpha_{Te} = -6000$

Узгодження експериментальної і розрахункової кривих ліквідуса (рис. 6.8 та 6.9) в першому наближенні є цілком задовільним.

Розділ 7. Фазові рівноваги в багатокomпонентних твердих розчинах з ізовалентним катионно-аніонним співвідношенням

§ 7.1. Загальна характеристика напівпровідникових трикомпонентних твердих розчинів $A_{1-z}B_zC$. Залежність фізичних властивостей від їхнього складу

В системах $A^{III}C^V$ (Al, In, Ga)–(P, As, Sb), $A^{II}C^{VI}$ (Zn, Cd, Hg)–(S, Se, Te) чи $A^{IV}C^{VI}$ (Sn, Pb)–(S, Se, Te) кристали сполук $A_{1-z}B_zC$ можна розглядати як тверді розчини молекул AC та BC: атоми A та B випадково розподілені по вузлах однієї з підґраток, а другу підґратку формують атоми C. Фізичні властивості таких кристалів залежать від його складу z .

Залежність періоду кристалічної ґратки $a(z)$ від складу твердого розчину є близькою до лінійної (закон Вегарда²⁷):

$$a(z) = a_{AC}(1 - z) + a_{BC}z, \quad (7.1)$$

де a_{AC} , a_{BC} – періоди кристалічних ґраток бінарних сполук.

Загалом, інші властивості не змінюються лінійно зі складом. До фізичних величин, які не підпорядковуються закону Вегарда, можна віднести, наприклад, теплопровідність, яка у твердих розчинів завжди менша, ніж у чистих складових компонентах і досягає мінімуму зазвичай при $z \approx 0.5$. Приміром, теплопровідність $Ga_{1-z}Al_zAs$ зменшується в 4 рази порівняно з бінарними сполуками.

Однією з найважливіших характеристик напівпровідника є структура зон та ширина забороненої зони E_g , що визначається різницею енергій між стеєю валентної зони та найнижчим з мінімумів зони провідності (рис. 7.1). Типова для систем $A^{III}C^V$ поведінка прямого та непрямого енергетичного міжзонного зазору в залежності від z показана на рис. 7.2. Параметри цих залежностей для деяких напівпровідникових твердих розчинів наведені в таблиці 7.1.

Використання твердих розчинів змінного складу дозволяє створювати оптоелектронні прилади на базі напівпровідників з різними величинами забороненої зони, що відповідають різним довжинам хвиль ультрафіолетового, оптичного та інфрачервоного випромінювання.

²⁷ Ларс Вегард (норв. Lars Vegard; 1880-1963) – норвезький фізик, відомий, зокрема, своїми дослідженнями полярного снігу. Професор університету Осло.

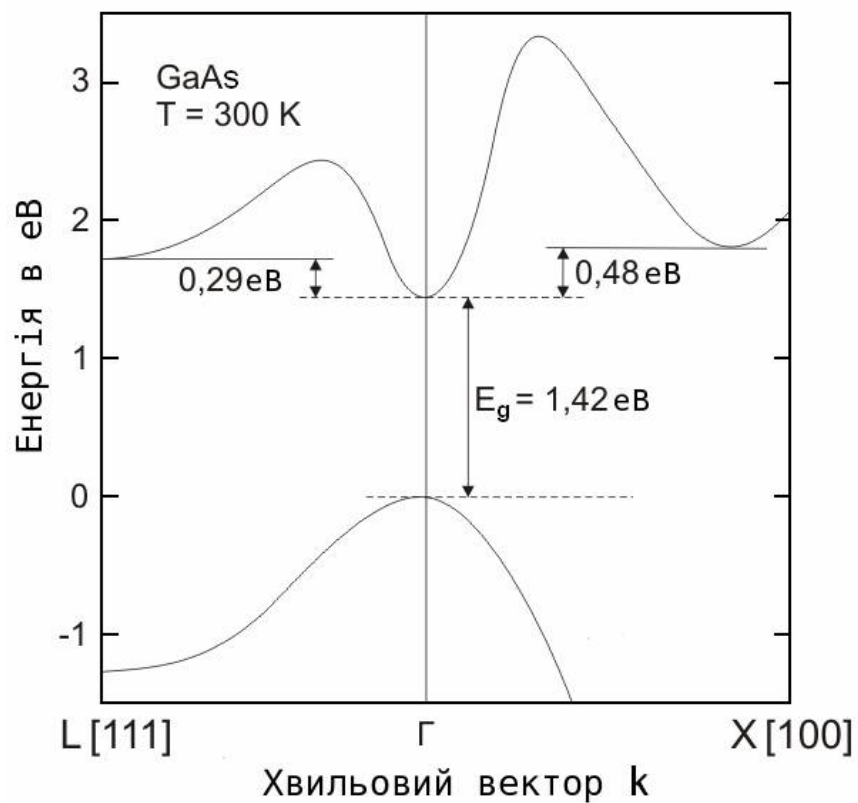


Рис. 7.1. Зонна структура GaAs.

Нижня зона – валентна зона. Верхня зона – зона провідності.
 Заборонена зона відповідає тим значенням енергії, для яких немає рівнів.
 Візуально – проміжок між верхньою та нижньою кривими

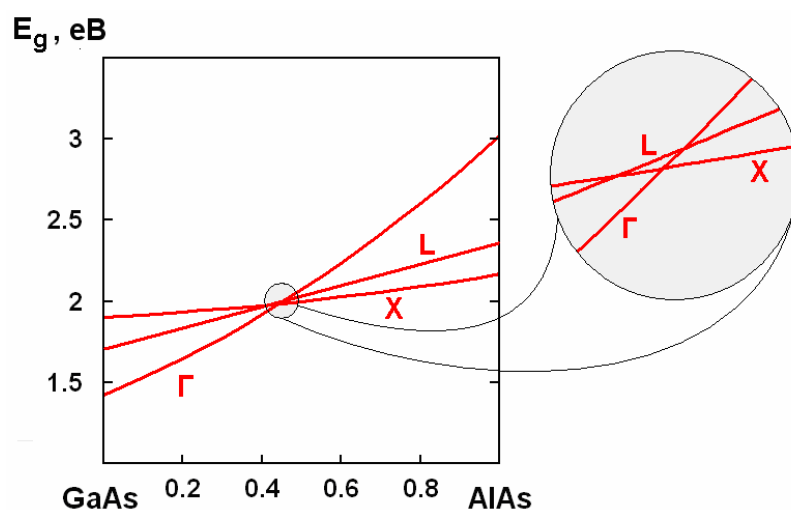


Рис. 7.2. Залежності величини енергетичних зазорів, відповідних прямому (Γ) та непрямым (X, L) мінімумам зони провідності, від складу твердого розчину $\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{As}$, типові для систем $\text{A}^{\text{III}}\text{C}^{\text{V}}$

Таблиця 7.1

Система $A_{1-z}B_zC$	Бінарна підсистема	Ширина забороненої зони E_g , еВ та структура зон при кімнатній температурі	
$Ga_{1-z}Al_zAs$	GaAs	1.424 пряма	Див. пояснення нижче відносно залежності ширини прямого (E_g^Γ) та непрямих (E_g^X , E_g^L) зазорів між зоною провідності та валентною зоною від складу твердого розчину
	AlAs	2.168 непряма	
$Ga_{1-z}Al_zP$	GaP	2.261 непряма	
	AlP	2.45 непряма	
$Pb_{1-z}Sn_zTe$	PbTe	0.32 пряма	
	SnTe	0.28 пряма*)	
$Ga_{1-z}Al_zAs$	$E_g^\Gamma(z) = 1.424(1-z) + 3.018z - 0.6z(1-z)$ $E_g^X(z) = 1.900(1-z) + 2.168z - 0.143z(1-z)$ $E_g^L(z) = 1.708(1-z) + 2.350z$ $E_g(z) = \min(E_g^\Gamma, E_g^X, E_g^L)$		
$Ga_{1-z}Al_zP$	$E_g^X(z) < E_g^\Gamma(z), E_g^L(z)$ при всіх z $E_g(z) = E_g^X(z) = 2.261(1-z) + 2.45z$		
$Pb_{1-z}Sn_zTe$	$E_g^L(z) < E_g^\Gamma(z), E_g^X(z)$ при всіх z $E_g(z) = E_g^L(z) = 0.32(1-z) - 0.18z $ *) SnTe належить до числа так званих безщілинних напівпровідників, у яких порядок розташування енергетичних зон зворотній тому, який є в «нормальних» напівпровідниках. Кажуть, що безщілинний напівпровідник має інверсну зонну структуру, а величині його забороненої зони приписується від'ємне значення. Тому з ростом вмісту Sn в твердому розчині $Pb_{1-z}Sn_zTe$ ширина забороненої зони спочатку зменшується майже до нуля при $z \approx 0.64$, а потім починає зростати як звичайно [33]		

§ 7.2. Концентраційний трикутник. Квазібінарний розріз

На рис. 7.3 показано спосіб представлення складів трикомпонентної системи. Відносна відстань фігуративної точки від кожного з кутів концентраційного трикутника показує склад, що виражається через мольні долі X_A , X_B , X_C . За допомогою відповідним чином нанесеної координатної сітки склад може бути визначений безпосередньо по сторонах трикутника.

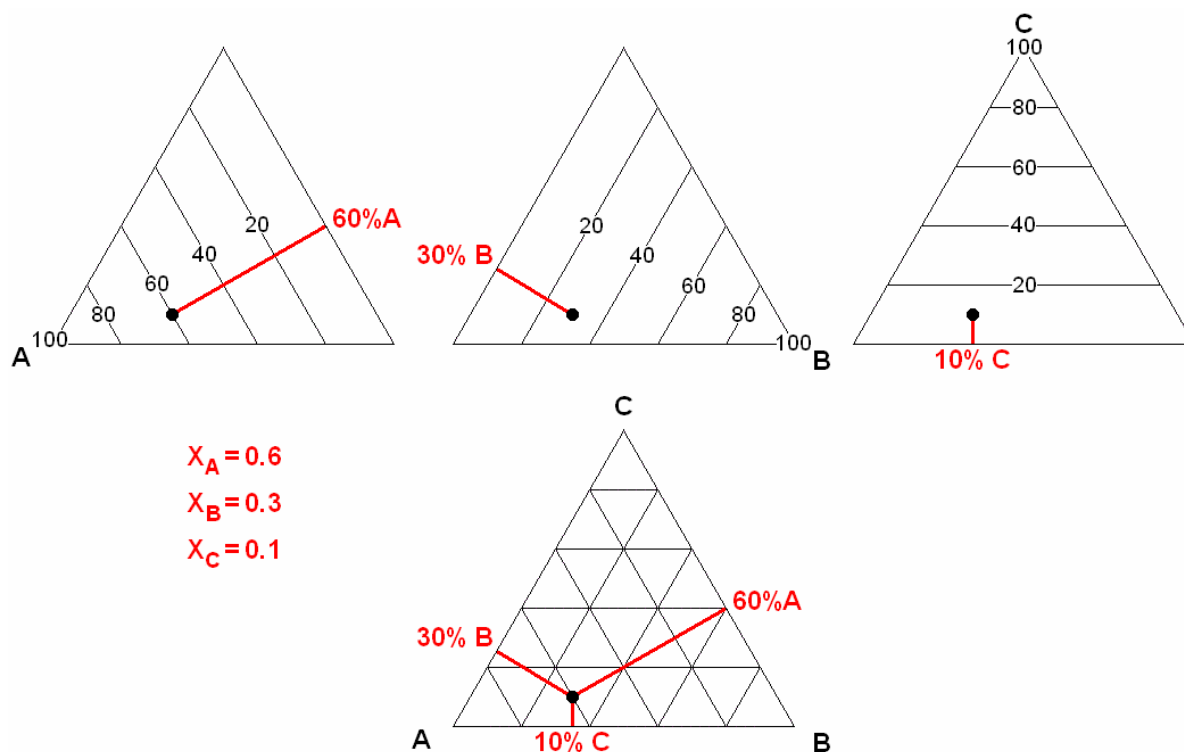
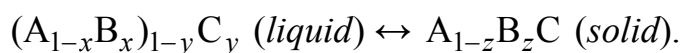


Рис. 7.3. Концентраційний трикутник трикомпонентної системи.
Визначення складу рідкої фази

При фазових рівновагах, подібних до систем $A^{\text{III}}C^{\text{V}}$, $A^{\text{II}}C^{\text{VI}}$, $A^{\text{IV}}C^{\text{VI}}$, склад рідкої та твердої фази зручно виражати через параметри x , y та z (рис. 7.4) відповідно до схеми:



Мольні долі компонентів в рідкій X_A , X_B , X_C ($X_A + X_B + X_C = 1$) та в твердій Z_A , Z_B , Z_C ($Z_A + Z_B + Z_C = 1$) фазах визначаються:

$$X_A = (1-x)(1-y); \quad X_B = x(1-y); \quad X_C = y; \quad (7.2)$$

$$Z_A = 0.5(1-z); \quad Z_B = 0.5z; \quad Z_C = 0.5. \quad (7.3)$$

Тверду фазу зручно також розглядати як бінарний розчин АС–ВС з мольними долями молекул Z_{AC} , Z_{BC} ($Z_{AC} + Z_{BC} = 1$)

$$Z_{AC} = 1 - z; \quad Z_{BC} = z. \quad (7.4)$$

Фігуративні точки, що відповідають твердій фазі, лежать на лінії АС–ВС. Оскільки рідку фазу складу $y = 0.5$ можна також розглядати як суміш АС–ВС, цю лінію називають *квазібінарним розрізом*.

Відрізок, що з'єднує склад рідкої фази з рівноважним їй складом твердої фази, називають *конодою*.

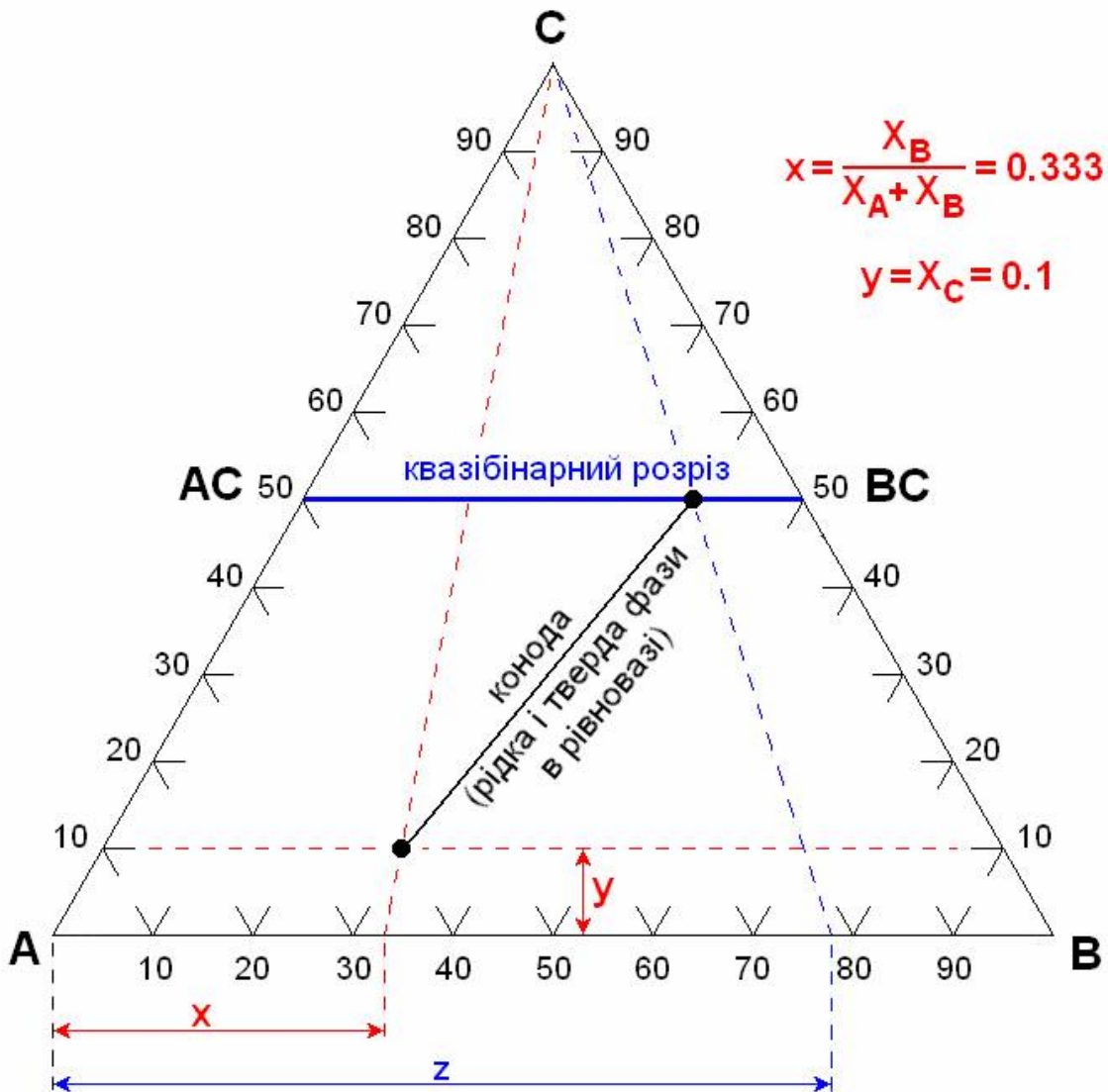


Рис.7.4. Представлення складів рідкої і твердої фаз трикомпонентної системи $A_{1-z}B_zC$ через параметри x , y , z .

§ 7.3. Загальні риси фазової рівноваги. Поверхня ліквідуса. Ізотерми ліквідуса. Коноди. Ізоконцентрати солідуса. Поверхня солідуса (область чи «трубка» гомогенності)

Типова *поверхня ліквідуса* в системах $A^{III}C^V$, $A^{II}C^{VI}$, $A^{IV}C^{VI}$ показана на рис 7.5. Евтектична долина з боку неметалу С має звичайний вигляд, а з боку металів А та В є виродженою.

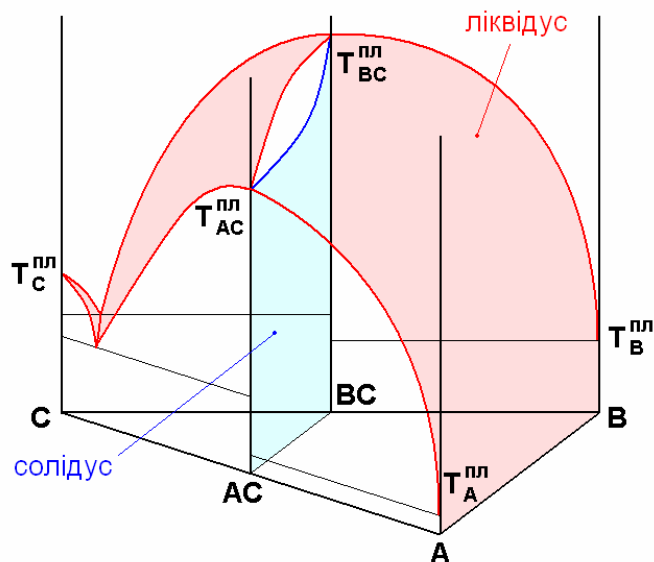


Рис. 7.5. Схематичне зображення типових поверхонь ліквідусу та солідусу на фазовій діаграмі $A^{III}B^{III}C^V$ (А, В – метали, С – неметал)

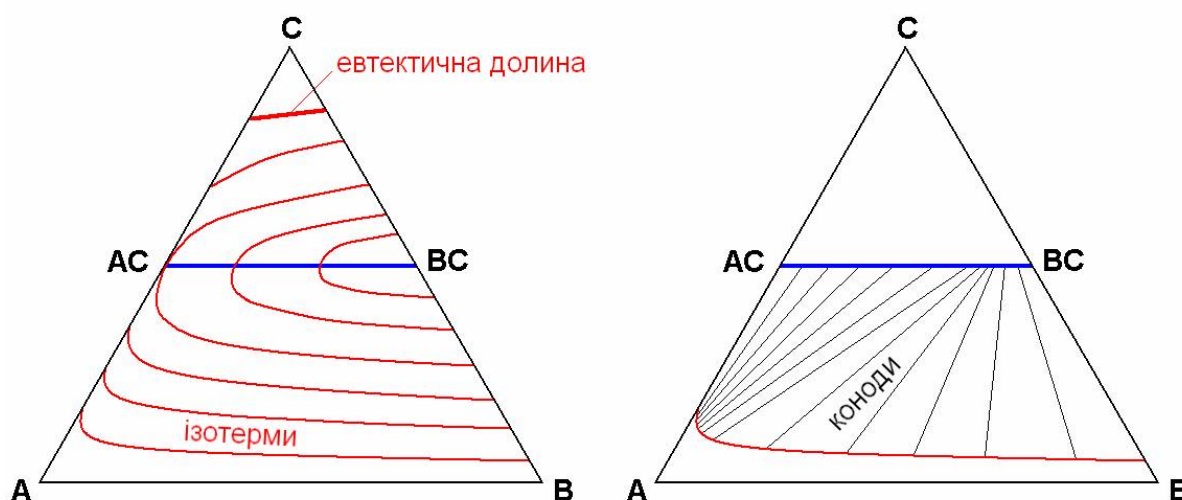


Рис. 7.6. Ліворуч: типові ізотерми ліквідусу. Праворуч: коноди зв'язують склади рідкої фази з рівноважними їм складами твердої фази

Поверхня солідуса обмежує тривимірну область гомогенності і являє собою свого роду сплющену «трубку» вздовж напрямку АС–ВС з майже вертикальними стінками.

На рис. 7.6 показані *ізотерми ліквідуса* (ізоліній рівної температури поверхні ліквідуса) та коноди, що з'єднують склади рідкої фази вздовж однієї з ізотерм з рівноважними їм складами твердої фази.

Ізоконцентратою солідуса називають сукупність фігуративних точок на концентраційному трикутнику, які відповідають складам рідкої фази, що знаходяться в рівновазі з одним і тим самим складом твердої фази. Вочевидь, всі коноди, які починаються від однієї ізоконцентрати солідуса, закінчуються в одній і тій самій точці твердої фази на квазібінарному розрізі.

§ 7.4. Рівняння фазової діаграми твердого розчину $A_{1-z}B_zC$

Якщо склад розплаву відповідає області кристалізації сполуки $A_{1-z}B_zC$, тобто знаходиться в межах між евтектичними долинами, то температура початку кристалізації T та склад застигаючої твердої фази визначаються рівняннями фазової діаграми.

Як і у випадку бінарних систем (див. (6.1))

$$\mu_{AC} = \mu_A + \mu_C;$$

$$\mu_{BC} = \mu_B + \mu_C,$$

де μ_{AC} , μ_{BC} – хімпотенціали складових АС та ВС твердого розчину $A_{1-z}B_zC$. Вони пов'язані з хімпотенціалами чистих бінарних сполук μ_{AC}^0 , μ_{BC}^0 звичайним співвідношенням виду (3.6)

$$\mu_{AC} = \mu_{AC}^0 + RT \ln \gamma_{AC}^S Z_{AC}.$$

$$\mu_{BC} = \mu_{BC}^0 + RT \ln \gamma_{BC}^S Z_{BC},$$

де γ_{AC}^S , γ_{BC}^S – коефіцієнти активності в твердій (S) фазі.

Дотримуючись тієї ж канви, що й при виведенні рівняння Шредера в § 4.1, рівнянь Ван-Лаара в § 4.6 та рівняння Віланда в § 6.4, знаходимо пару рівнянь фазової діаграми трикомпонентної системи:

$$\Delta S_{AC}^{nl} (T_{AC}^{nl} - T) + RT \ln \frac{\gamma_A \gamma_C X_A X_C}{\gamma_A^* \gamma_C^* X_A^* X_C^*} - RT \ln \gamma_{AC}^S Z_{AC} = 0; \quad (7.5-a)$$

$$\Delta S_{BC}^{nl} (T_{BC}^{nl} - T) + RT \ln \frac{\gamma_B \gamma_C X_B X_C}{\gamma_B^* \gamma_C^* X_B^* X_C^*} - RT \ln \gamma_{BC}^S Z_{BC} = 0 \quad (7.5-b)$$

(порівн. з (4.6-a), (4.6-b) та (6.5)),

де X_A, X_B, X_C – мольні долі компонентів в рідкій фазі (7.2);

Z_{AC}, Z_{BC} – мольні долі компонентів в твердій фазі (7.4);

T_{AC}^{nl}, T_{BC}^{nl} – температури плавлення бінарних сполук;

$\Delta S_{AC}^{nl}, \Delta S_{BC}^{nl}$ – їхні мольні ентропії плавлення (індекс *mol* не пишемо для спрощення позначень), що пов'язані з їхніми мольними теплотами плавлення співвідношеннями $\Delta H_{AC,mol}^{nl} = \Delta S_{AC}^{nl} T_{AC}^{nl}$, $\Delta H_{BC,mol}^{nl} = \Delta S_{BC}^{nl} T_{BC}^{nl}$;

$\gamma_A, \gamma_B, \gamma_C$ – коефіцієнти активності в рідкій фазі (індекс *L* не пишемо для спрощення позначень);

індекс * відноситься до рідкої фази стехіометричного складу ($X_A^* = X_C^* = 0.5$ в (7.5-a) та $X_B^* = X_C^* = 0.5$ в (7.5-b));

$\gamma_{AC}^S, \gamma_{BC}^S$ – коефіцієнти активності в твердій (*S*) фазі;

$R = 8.314$ Дж/моль/К – універсальна газова стала.

Коефіцієнти активності $\gamma_A, \gamma_B, \gamma_C$ в квазірегулярному або простому розчині виражаються формулами Джордана (3.11) через бінарні параметри міжмолекулярної взаємодії α_{ij} кожної пари компонентів:

Коефіцієнти активності в рідкій фазі стехіометричного складу виражаються так само, як для бінарних систем (див. (6.7)):

$$\text{в (7.5-a): } RT \ln \gamma_A^* = RT \ln \gamma_C^* = \frac{\alpha_{AC}}{4};$$

$$\text{в (7.5-b): } RT \ln \gamma_B^* = RT \ln \gamma_C^* = \frac{\alpha_{BC}}{4}.$$

Коефіцієнти активності компонентів твердої фази AC та BC виражаються через параметр міжмолекулярної взаємодії в твердій фазі α^S (порівн. з (3.10-a), (3.10-b)):

$$RT \ln \gamma_{AC}^S = \alpha^S Z_{BC}^2 = \alpha^S z^2; \quad (7.6-a)$$

$$RT \ln \gamma_{BC}^S = \alpha^S Z_{AC}^2 = \alpha^S (1-z)^2. \quad (7.6-b)$$

Таким чином, модель квазірегулярних розчинів, крім температур плавлення бінарних сполук T_{AC}^{nl} , T_{BC}^{nl} та їхніх мольних ентропій плавлення ΔS_{AC}^{nl} , ΔS_{BC}^{nl} , додатково вимагає чотирьох параметрів міжмолекулярної взаємодії: трьох в рідкій фазі α_{AB} , α_{BC} , α_{AC} та одного в твердій фазі α^S . Вони можуть лінійно залежати від температури (див. (3.12)), це означає по 2 коефіцієнти a та b на кожний з них, всього 8 додаткових модельних параметрів.

§ 7.5. Спрощена модель фазових рівноваг (рідка фаза – розбавлений квазірегулярний розчин, тверда фаза – ідеальний розчин)

Найбільший практичний інтерес являє випадок, коли в розплав значно переважає більш легкоплавкий з металів А, тобто поблизу кута А концентраційного трикутника. Тут легкоплавкий метал А виступає розчинником, а більш тугоплавкий метал В та неметал С – домішками:

$$X_A \approx 1; \quad X_B \approx x \ll 1; \quad X_C = y \ll 1.$$

Тоді формули Джордана для коефіцієнтів активності спрощуються:

$$RT \ln \gamma_A = 0; \quad RT \ln \gamma_B = \alpha_{AB}; \quad RT \ln \gamma_C = \alpha_{AC}. \quad (7.7)$$

Крім того, якщо періоди ґраток бінарних сполук АС та ВС близькі, то, як свідчить практика, твердий розчин є близьким до ідеального, $\alpha^S \approx 0$ та, відповідно,

$$RT \ln \gamma_{AC}^S = RT \ln \gamma_{BC}^S = 0. \quad (7.8)$$

З урахуванням (7.7), (7.8) загальні рівняння (7.5-a), (7.5-b) приймуть вигляд:

$$\Delta S_{AC}^{nl} (T_{AC}^{nl} - T) + RT \ln \frac{4y}{1-z} + \frac{\alpha_{AC}}{2} = 0; \quad (7.9)$$

$$\Delta S_{BC}^{nl} (T_{BC}^{nl} - T) + RT \ln \frac{4xy}{z} + \left(\alpha_{AB} + \alpha_{AC} - \frac{\alpha_{BC}}{2} \right) = 0. \quad (7.10)$$

Вважатимемо розплав квазірегулярним розчином, де всі бінарні параметри міжмолекулярної взаємодії залежать від температури лінійно. Тоді (7.9) та різницю (7.10) – (7.9) можна записати у вигляді

$$\ln \frac{y}{1-z} = k_1 + \frac{k_2}{T}; \quad (7.11)$$

$$\ln \frac{x(1-z)}{z} = l_1 + \frac{l_2}{T}, \quad (7.12)$$

де коефіцієнти k_1, k_2, l_1, l_2 є комбінаціями величин $T_{ij}^{nl}, \Delta S_{ij}^{nl}, a_{ij}, b_{ij}, R$. Зазначимо, що k_1, k_2 мають той самий сенс, що в (6.9) і пов'язані з розчинністю неметалу С в металі-розчиннику А, отже їхні значення можна встановити з термодинамічних даних тільки по бінарній системі АС. Таким чином, рівняння (7.11), (7.12) містять лише чотири модельних параметри, на відміну від 12 незалежних параметрів в рівняннях (7.5-а), (7.5-б).

Модельні рівняння (7.11), (7.12) зручно представляти у формі:

$$y = (1-z)K(T), \quad \text{де } K(T) = \exp\left(k_1 + \frac{k_2}{T}\right); \quad (7.13)$$

$$x = \frac{z}{1-z}L(T), \quad \text{де } L(T) = \exp\left(l_1 + \frac{l_2}{T}\right). \quad (7.14)$$

Зауважимо, що в рівняннях (7.13), (7.14) не передбачається, що $z \ll 1$. Єдиним обмеженням на величини (T, z) є вимога, щоб відповідний їм склад розплаву задовольняв умові $x \ll 1, y \ll 1$.

§ 7.6. Приклад: розрахунок фазової діаграми Ga–Al–As за спрощеною моделлю

Побудуємо сітку ізотерм ліквідусу $T = const$ та ізоконцентрат солідусу $z = const$ для системи Ga–Al–As в області розплавів, збагачених Ga: $x \ll 1, y \ll 1$.

Використовуємо спрощену модель (7.13), (7.14) квазірегулярних розчинів з модельними параметрами [38]:

$$K(T) = \exp\left(8.189 - \frac{12930}{T}\right);$$

$$L(T) = \exp\left(0.961 - \frac{6800}{T}\right).$$

Задаючись парами значень (T, z) , розраховуємо значення (x, y) . Якщо будь-яка з розрахованих величин (x, y) виходить за межі $10^{-5} \dots 10^{-1}$, результат розрахунку відкидається. Надто велике значення x або y

свідчитиме про те, що ми вийшли за межі придатності спрощеної моделі, а надто малі концентрації компонентів не можуть бути реалізовані технологічно.

Для представлення результатів використовується прямокутна координатна сітка, як показано на рис. 7.7.

Результати розрахунків в графічному вигляді представлені на рис. 7.8 як в лінійних координатах (x, y) , так і в логарифмічних $(\lg x, \lg y)$.

На рис. 7.9 представлені залежності складу твердої фази від складу розплаву $z(x)$ при різних температурах.

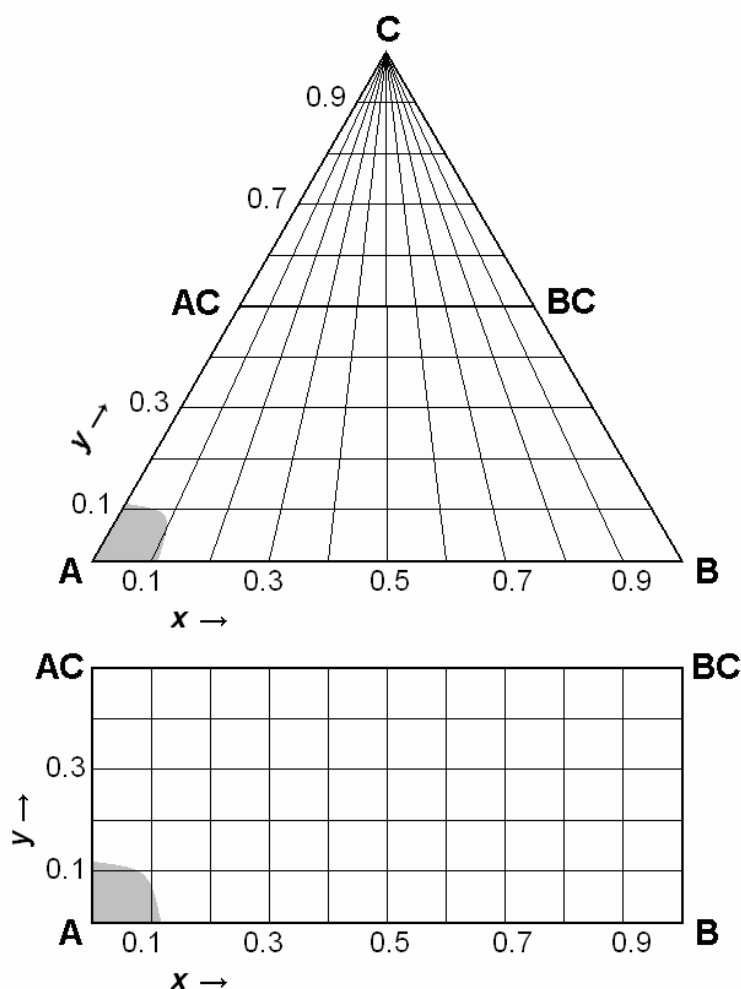


Рис. 7.7. Перенесення координат (x, y) концентраційного трикутника А–В–С з трапеції А–АС–ВС–В на прямокутну сітку.

Сірим зафарбована умовна область складів рідкої фази, де фазова діаграма може описуватись спрощеними рівняннями моделі регулярних розчинів

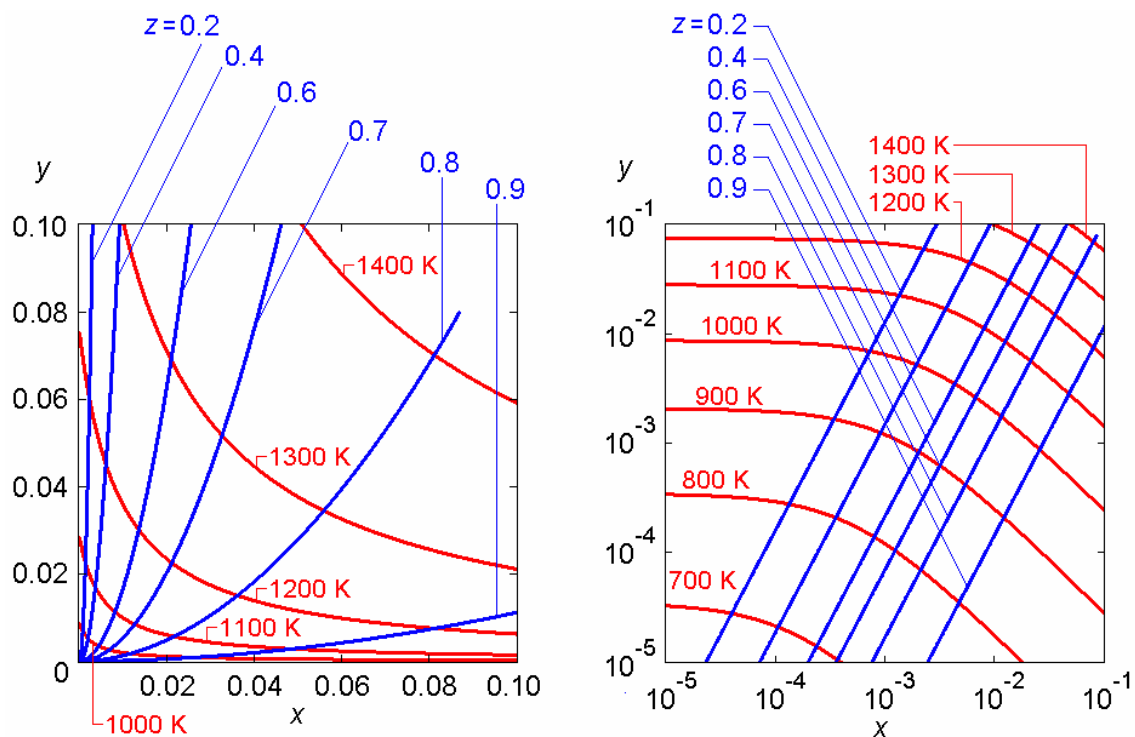


Рис. 7.8. Ізотерми ліквідуса $T = const$
та ізоконцентрації солідуса $z = const$ фазової рівноваги
в системі $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{As}_y$ (liquid) \leftrightarrow $\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{As}$ (solid).
Ліворуч – в лінійних координатах; праворуч – в логарифмічних

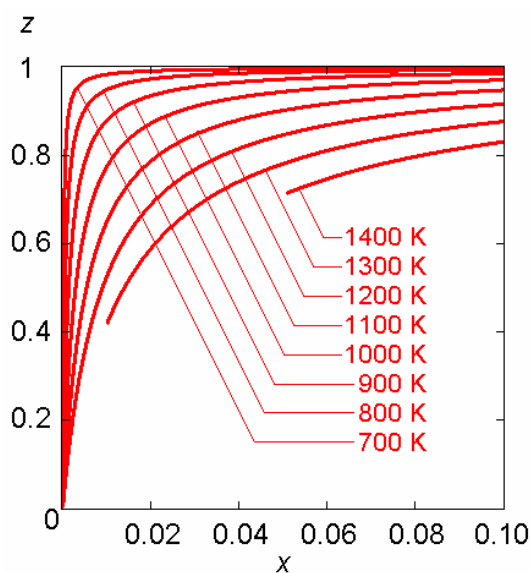


Рис. 7.9. Залежність $z(x)$ при різних температурах
в системі $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{As}_y$ (liquid) \leftrightarrow $\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{As}$ (solid)

§ 7.7. 4-компонентні системи. Концентраційний тетраедр. Трикутник або квадрат твердої фази

Для досягнення високої досконалості гетероепітаксійної структури важливо забезпечити узгодження періодів кристалічних ґраток підкладки та шару, що на ній осаджується.

Для виробництва оптоелектронних приладів з напівпровідниковими гетеропереходами найбільший практичний інтерес становлять 4-компонентні системи. Вони мають два ступені свободи для управління властивостями матеріалу шляхом зміни складу. В таких системах можна незалежно змінювати ширину забороненої зони та період кристалічної ґратки, що дає можливість узгодити заборонену зону епітаксійного шару з вимогами до приладу, а його ґратку – з підкладкою з бінарної сполуки.

4-компонентні тверді розчини в залежності від ізовалентного заміщення можуть бути двох типів: $(A_{z_1}B_{z_2}C_{z_3})D$ ($z_1 + z_2 + z_3 = 1$, «3×1») або $(A_{z_1}B_{z_2})(C_{z_3}D_{z_4})$ ($z_1 + z_2 = z_3 + z_4 = 1$, «2×2»). Відповідно, у випадку «3×1» тверду фазу можна розглядати як трикомпонентний розчин AD–BD–CD, а у випадку «2×2» – як 4-компонентний AC–BC–AD–BD.

Склад рідкої фази представляється точкою в концентраційному тетраедрі, а твердої фази – відповідно на трикутнику або квадраті твердої фази.

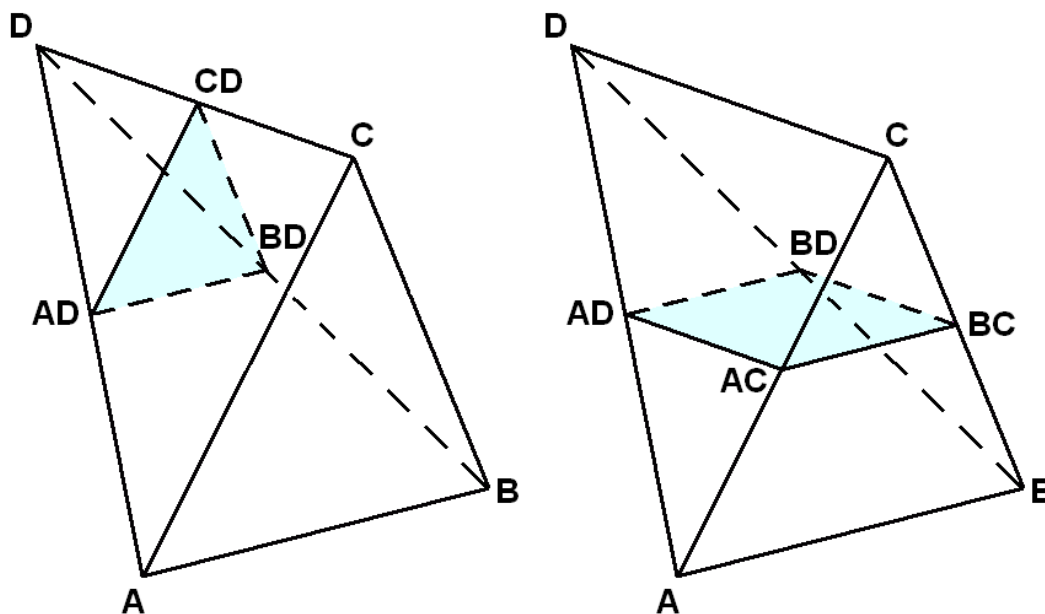


Рис. 7.10. Концентраційний тетраедр 4-компонентних систем, що в твердій фазі утворюють тверді розчини з ізовалентним катіонно-аніонним співвідношенням типу «3×1» (ліворуч) та «2×2» (праворуч)

§ 7.8. Загальна характеристика напівпровідникових 4-компонентних твердих розчинів

На рис. 7.11, 7.12 показані квадрати і трикутники деяких 4-компонентних твердих розчинів $A^{III}B^V$ з ізолініями рівної ширини забороненої зони та рівного періоду кристалічної ґратки.

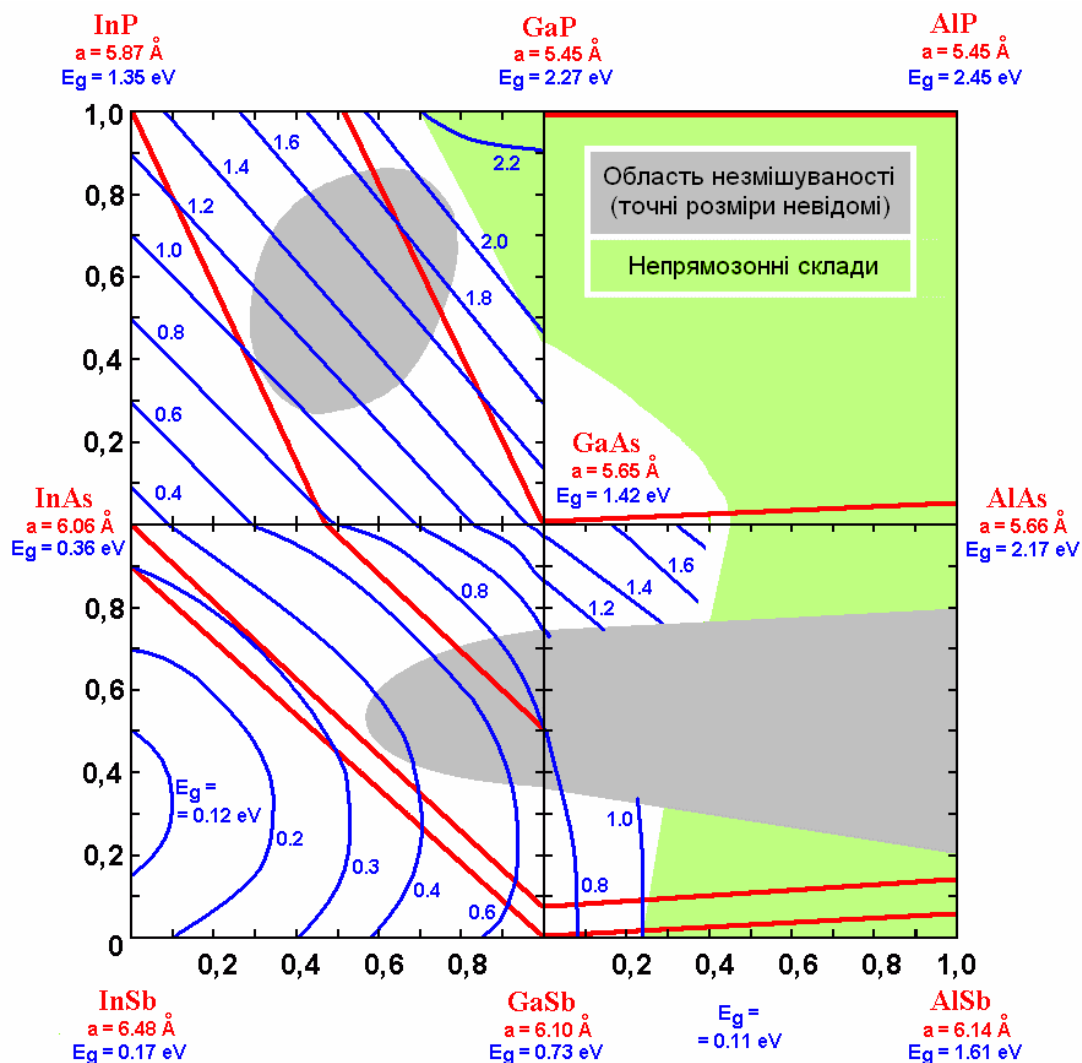


Рис. 7.11. Квадрати складів твердих розчинів $(\text{InGa})(\text{AsP})$, $(\text{InGa})(\text{SbAs})$, $(\text{GaAl})(\text{SbAs})$ ²⁸ з нанесеними ізолініями рівної ширини забороненої зони та рівного періоду кристалічної ґратки [6, 13], зістиковані по лініях спільних трикомпонентних розчинів

²⁸ Зазвичай такі тверді розчини записують у формі на зразок $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}_{1-y}\text{As}_y$ чи $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$. Ми не робимо цього, щоб не вносити плутанини в попередні позначення, де через x та y виражається склад рідкої фази.

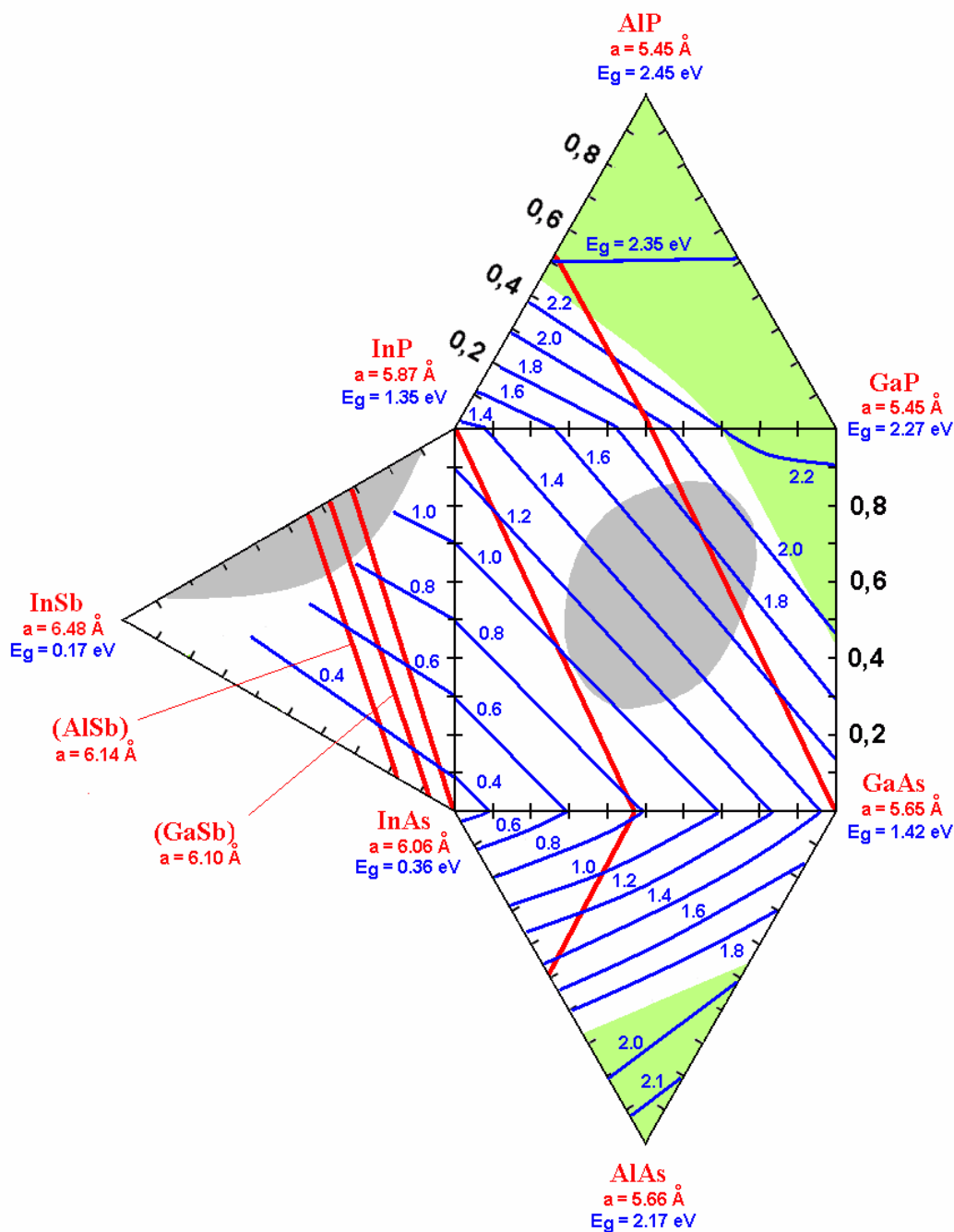


Рис. 7.12. Трикутники складів твердих розчинів $(\text{InGaAl})\text{P}$, $(\text{InGaAl})\text{As}$, $\text{In}(\text{SbAsP})$ ²⁹ з нанесеними ізолініями рівної ширини забороненої зони та рівного періоду кристалічної ґратки [6, 13], зістиковані з квадратом $(\text{InGa})(\text{AsP})$ по лініях спільних трикомпонентних розчинів

²⁹ З тих самих міркувань ми не використовуємо загальноновживані позначення на зразок $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{P}$.

З цих рисунків видно, які бінарні сполуки можна використовувати як підкладки для епітаксiального нарощування 4-компонентних твердих розчинів, і які дапазони ширини забороненої зони при цьому перекриваються.

Узагальнення закону Вегарда (7.1) щодо періоду кристалічної ґратки для твердих розчинів $(A_{z_1}B_{z_2}C_{z_3})D$ типу «3×1» виглядає як лінійна інтерполяційна форма

$$a(z) = a_{AD} z_1 + a_{BD} z_2 + a_{CD} z_3. \quad (7.15)$$

Для розчинів $(A_{z_1}B_{z_2})(C_{z_3}D_{z_4})$ типу «2×2» узагальнюючою формою є білінійна:

$$a(z) = a_{AC} z_1 z_3 + a_{BC} z_2 z_3 + a_{AD} z_1 z_4 + a_{BD} z_2 z_4. \quad (7.16)$$

§ 7.9. Рівняння фазової діаграми 4-компонентного твердого розчину типу «3×1»

Ця система рівнянь діаграми стану містить 3 рівняння для визначення, виходячи із складу розплаву, 3 невідомих – температури початку кристалізації T твердого розчину $(A_{z_1}B_{z_2}C_{z_3})D$ та його складу, що визначається двома з трьох величин z_1, z_2, z_3 .

Рівняння є аналогічними до (7.5-a), (7.5-b) і порівняно з ними містять лише одне ускладнення, пов'язане зі збільшенням числа компонентів в рідкій фазі з 3 до 4, а в твердій – з 2 до 3.

Відповідно, застосування моделі квазірегулярних розчинів, крім температур плавлення бінарних сполук $T_{AD}^{nl}, T_{BD}^{nl}, T_{CD}^{nl}$ та їхніх мольних ентропій плавлення $\Delta S_{AD}^{nl}, \Delta S_{BD}^{nl}, \Delta S_{CD}^{nl}$, додатково вимагає 9 параметрів міжмолекулярної взаємодії: 6 у рідкій фазі α_{ij} ($ij = AB, AC, AD, BC, BD, CD$) та 3 в твердій $\alpha_{AD-BD}^S, \alpha_{BD-CD}^S, \alpha_{AD-CD}^S$. Вони можуть лінійно залежати від температури (див. (3.12)), це означає по 2 коефіцієнти a та b на кожний з них, всього 18 додаткових модельних параметрів, через які розраховуються коефіцієнти активності в рідкій та твердій фазах за формулами Джордана (3.11).

§ 7.10. Рівняння фазової діаграми 4-компонентного твердого розчину типу «2×2»

Ці рівняння вперше дані в [34, 35] і мають вигляд:

$$RT(\ln z_1 + z_3 \ln z_3 + z_4 \ln z_4) = z_3 Q_{13} + z_4 Q_{14} - z_3 z_4 \alpha_1^S - z_2^2 \alpha_{34}^S; \quad (7.17-a)$$

$$RT(\ln z_2 + z_3 \ln z_3 + z_4 \ln z_4) = z_3 Q_{23} + z_4 Q_{24} - z_3 z_4 \alpha_2^S - z_1^2 \alpha_{34}^S; \quad (7.17-b)$$

$$RT(\ln z_3 + z_1 \ln z_1 + z_2 \ln z_2) = z_1 Q_{13} + z_2 Q_{23} - z_1 z_2 \alpha_3^S - z_4^2 \alpha_{12}^S; \quad (7.17-c)$$

$$RT(\ln z_4 + z_1 \ln z_1 + z_2 \ln z_2) = z_1 Q_{14} + z_2 Q_{24} - z_1 z_2 \alpha_4^S - z_3^2 \alpha_{12}^S, \quad (7.17-d)$$

де $Q_{ij} = \Delta S_{ij}^F (T_{ij}^F - T) + RT \ln(4\gamma_i \gamma_j X_i X_j) - \frac{\alpha_{ij}}{2}$;

індекси 1, 2, 3, 4 відносяться до компонентів А, В, С, D.

Одинадцять параметрів міжмолекулярної взаємодії вважаються незалежними від складу, а саме:

в рідкій фазі: α_{ij} – між компонентами i, j (6 параметрів);

в твердій фазі: α_1^S – між бінарними сполуками AC-AD в A(CD);

α_2^S – між бінарними сполуками BC-BD в B(CD);

α_3^S – між бінарними сполуками AC-BC в (AB)C;

α_4^S – між бінарними сполуками AD-BD в (AB)D;

α_0^S – додатковий параметр взаємодії між підґратками, який в [34] покладають рівним 0.

Два параметри міжмолекулярної взаємодії між підґратками

α_{12}^S – між твердими розчинами (AB)C-(AB)D;

α_{34}^S – між твердими розчинами A(CD)-B(CD)

визначаються як

$$\alpha_{12}^S = z_1 \alpha_1^S + z_2 \alpha_2^S + z_1 z_2 \alpha_0^S; \quad \alpha_{34}^S = z_3 \alpha_3^S + z_4 \alpha_4^S + z_3 z_4 \alpha_0^S. \quad (7.18)$$

Коефіцієнти активності в рідкій фазі γ_i розраховуються за формулами Джордана на зразок (3.11):

$$RT \ln \gamma_1 = (1 - X_1)(\alpha_{12} X_2 + \alpha_{13} X_3 + \alpha_{14} X_4) - \alpha_{23} X_2 X_3 - \alpha_{24} X_2 X_4 - \alpha_{34} X_3 X_4, \quad (7.19)$$

та аналогічно для $\gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$.

Таким чином, застосування моделі квазірегулярних розчинів, крім температур плавлення бінарних сполук та їхніх мольних ентропій плавлення, додатково вимагає 11 параметрів міжмолекулярної взаємодії: 6 в рідкій фазі α_{ij} ($ij = 12, 13, 14, 23, 24, 34$) та 5 в твердій α_k^S ($k = 1, 2, 3, 4, 0$). Вони можуть лінійно залежати від температури (див. (3.12)), це означає по 2 коефіцієнти a та b на кожний з них, всього 22 додаткових модельних параметри.

Рівняння (7.17-a)...(7.17-d) лінійно залежні:

$$z_1(7.17-a) + z_2(7.17-b) = z_3(7.17-c) + z_4(7.17-d).$$

Обидві суми (ліворуч і праворуч) суть одне й те саме рівняння:

$$\begin{aligned} RT(z_1 \ln z_1 + z_2 \ln z_2 + z_3 \ln z_3 + z_4 \ln z_4) = \\ = z_1 z_3 Q_{13} + z_1 z_4 Q_{14} + z_2 z_3 Q_{23} + z_2 z_4 Q_{24} - \\ - z_3 z_4 \alpha_{12}^S - z_1 z_2 \alpha_{34}^S + z_1 z_2 z_3 z_4 \alpha_0^S. \end{aligned} \quad (7.20)$$

Тому ці рівняння визначають лише три параметри. Задаючись складом розплаву (X_1, X_2, X_3, X_4), з них можна знайти температуру кристалізації T та склад твердої фази z_2, z_4 .

§ 7.11. Приведення системи рівнянь фазової діаграми 4-компонентної системи типу «2×2» до виду, придатного для застосування методу простих ітерацій для їхнього розв'язання

Таке приведення рівнянь, як і ітераційна схема для їхнього розв'язання, дані [36].

Для побудови ітераційної схеми потрібно використовувати три рівняння з чотирьох (7.17-a)...(7.17-d) або зкомпонувати з них як лінійні комбінації три інших рівняння. З одного із цих рівнянь будемо знаходити температуру, а з двох інших – склад твердої фази, після чого зациклимо цей процес ітераційно.

Приймемо початкове наближення складу твердої фази:

$$z_1 = \frac{X_1}{X_1 + X_2}; \quad z_2 = \frac{X_2}{X_1 + X_2}; \quad z_3 = \frac{X_3}{X_3 + X_4}; \quad z_4 = \frac{X_4}{X_3 + X_4} \quad (7.21)$$

Такий вибір дозволить у випадку, коли якийсь компонент в розплаві відсутній (тобто якась мольна доля $X_i = 0$), з самого початку ітераційного процесу зафіксувати його відсутність також і у твердій фазі ($z_i = 0$), а в подальшому – не змінювати цього нульового значення.

Рівняння (7.17-a)...(7.17-d) лінійні по T , тому, в принципі, будь-яке з них придатне для її визначення. Проте, якщо хоча б одна мольна доля $X_i = 0$, в рівняннях з'являються особливості під логарифмами і частина з них стає невизначеними.

Тому складемо 6 інших рівнянь як лінійні комбінації:

$$(7.16-a) + (7.16-c) - (7.21): \quad RT \ln \frac{z_1 z_3}{4 X_1 X_3} = M_{13}; \quad (7.22-ac)$$

$$(7.16-a) + (7.16-d) - (7.21): \quad RT \ln \frac{z_1 z_4}{4 X_1 X_4} = M_{14}; \quad (7.22-ad)$$

$$(7.16-b) + (7.16-c) - (7.21): \quad RT \ln \frac{z_2 z_3}{4 X_2 X_3} = M_{23}; \quad (7.22-bc)$$

$$(7.16-b) + (7.16-d) - (7.21): \quad RT \ln \frac{z_2 z_4}{4 X_2 X_4} = M_{24}; \quad (7.22-bd)$$

$$(7.16-a) - (7.16-b): \quad RT \ln \frac{z_1 X_2}{z_2 X_1} = M_{12}; \quad (7.22-ab)$$

$$(7.16-c) - (7.16-d): \quad RT \ln \frac{z_3 X_4}{z_4 X_3} = M_{34}. \quad (7.22-cd)$$

Їхні праві частини становлять відповідно:

$$M_{13} = F_{13} + RT \ln(\gamma_1 \gamma_3) - z_2 z_4 F_0 - \\ - z_2 \left(z_1 \alpha_3^S + (1 - 2z_1) \alpha_{34}^S \right) - z_4 \left(z_3 \alpha_1^S + (1 - 2z_3) \alpha_{12}^S \right) - \beta_0^S; \quad (7.23-ac)$$

$$M_{14} = F_{14} + RT \ln(\gamma_1 \gamma_4) + z_2 z_3 F_0 - \\ - z_2 \left(z_1 \alpha_4^S + (1 - 2z_1) \alpha_{34}^S \right) - z_3 \left(z_4 \alpha_1^S + (1 - 2z_4) \alpha_{12}^S \right) - \beta_0^S; \quad (7.23-ad)$$

$$M_{23} = F_{23} + RT \ln(\gamma_2 \gamma_3) + z_1 z_4 F_0 - \\ - z_1 \left(z_2 \alpha_3^S + (1 - 2z_2) \alpha_{34}^S \right) - z_4 \left(z_3 \alpha_2^S + (1 - 2z_3) \alpha_{12}^S \right) - \beta_0^S; \quad (7.23-bc)$$

$$M_{24} = F_{24} + RT \ln(\gamma_2 \gamma_4) - z_1 z_3 F_0 - \\ - z_1 \left(z_2 \alpha_4^S + (1 - 2z_2) \alpha_{34}^S \right) - z_3 \left(z_4 \alpha_2^S + (1 - 2z_4) \alpha_{12}^S \right) - \beta_0^S; \quad (7.23-bd)$$

$$M_{12} = RT \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} + z_3(F_{13} - F_{23}) + z_4(F_{14} - F_{24}) - z_3 z_4 (\alpha_1^S - \alpha_2^S) - (z_2 - z_1) \alpha_{34}^S; \quad (7.23-ab)$$

$$M_{34} = RT \ln \frac{\gamma_3}{\gamma_4} + z_1(F_{13} - F_{14}) + z_2(F_{23} - F_{24}) - z_1 z_2 (\alpha_3^S - \alpha_4^S) - (z_4 - z_3) \alpha_{12}^S, \quad (7.23-cd)$$

де

$$F_{ij} = \Delta S_{ij}^F (T_{ij}^F - T) - \frac{\alpha_{ij}}{2}; \quad ij = 13, 14, 23, 24;$$

$$F_0 = F_{13} - F_{14} - F_{23} + F_{24};$$

$$\beta_0^S = z_1 z_2 z_3 z_4 \alpha_0^S.$$

Для визначення T будемо використовувати одне з перших чотирьох рівнянь (7.22-ас)...(7.22-ад), а саме, те з них, що буде завідомо прийнятним.

Розглянемо, який вигляд прийме рівняння (7.22-ас), якщо $X_2 = X_4 = z_2 = z_4 = 0$. В цьому випадку згідно з (7.23-ас)

$$M_{13} = \Delta S_{13}^F (T_{13}^F - T) - \frac{\alpha_{13}}{2} + RT \ln(\gamma_1 \gamma_3),$$

отже, рівняння (7.22-ас) перетвориться на

$$\Delta S_{13}^F (T_{13}^F - T) + RT \ln(4X_1 X_3) + RT \ln(\gamma_1 \gamma_3) - \frac{\alpha_{13}}{2} = 0,$$

тобто на рівняння Віланда (6.8) для системи А–С. Таким чином, поблизу кута АС концентраційного квадрату твердої фази використання рівняння (7.22-ас) для визначення температури T є безпечним, оскільки воно завідомо не містить особливостей під логарифмами.

Узагальнюючи цей висновок на решту кутів концентраційного квадрату для з'ясування, яке з рівнянь (7.22-ij) ($ij = ac, ad, bc, bd$) слід використовувати для визначення T , можна скласти таку схему:

(7.22-ad)		(7.22-bd)								
AD		BD								
<table border="1" style="border-collapse: collapse; margin: auto;"> <tr> <td style="padding: 5px;">$z_1 \geq z_2$</td> <td style="padding: 5px;">$z_1 < z_2$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">$z_3 < z_4$</td> <td style="padding: 5px;">$z_3 < z_4$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">$z_1 \geq z_2$</td> <td style="padding: 5px;">$z_1 < z_2$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">$z_3 \geq z_4$</td> <td style="padding: 5px;">$z_3 \geq z_4$</td> </tr> </table>			$z_1 \geq z_2$	$z_1 < z_2$	$z_3 < z_4$	$z_3 < z_4$	$z_1 \geq z_2$	$z_1 < z_2$	$z_3 \geq z_4$	$z_3 \geq z_4$
$z_1 \geq z_2$	$z_1 < z_2$									
$z_3 < z_4$	$z_3 < z_4$									
$z_1 \geq z_2$	$z_1 < z_2$									
$z_3 \geq z_4$	$z_3 \geq z_4$									
AC		BC								
(7.22-ac)		(7.22-bc)								

Величини M_{ij} містять лише комбінації модельних параметрів та можуть бути обчислені при будь-яких складах рідкої чи твердої фази. Вони всі є лінійними по температурі:

$$M_{ij} = M_{ij}^{(a)} + M_{ij}^{(b)}T,$$

звідки

$$T = \frac{M_{ij}^{(a)}}{R \ln \frac{z_i z_j}{4X_i X_j} - M_{ij}^{(b)}}. \quad (7.24)$$

Склад твердої фази в одній підґратці ($z_1, z_2 = 1 - z_1$) визначиться з рівняння (7.23-ab), а в іншій ($z_3, z_4 = 1 - z_3$) – з рівняння (7.23-cd):

$$z_1 = \frac{X_1}{X_1 + X_2 \exp(-M_{12}/RT)}; \quad (7.25-a)$$

$$z_2 = \frac{X_2}{X_1 \exp(M_{12}/RT) + X_2}; \quad (7.25-b)$$

$$z_3 = \frac{X_3}{X_3 + X_4 \exp(-M_{34}/RT)}; \quad (7.25-c)$$

$$z_4 = \frac{X_4}{X_3 \exp(M_{34}/RT) + X_4}. \quad (7.25-d)$$

§ 7.12. Ітераційна схема для розв'язання рівнянь фазової діаграми 4-компонентної системи типу «2×2»

- 1) Задати параметри моделі: ΔS_{ij}^F , T_{ij}^F для чотирьох бінарних сполук, а також коефіцієнти a_k та b_k для всіх параметрів міжмолекулярної взаємодії $\alpha_k = a_k + b_k T$ в рідкій $\alpha_{13}, \alpha_{14}, \alpha_{23}, \alpha_{24}, \alpha_{12}, \alpha_{34}$ та твердій $\alpha_1^S, \alpha_2^S, \alpha_3^S, \alpha_4^S, \alpha_0^S$ фазах.
- 2) Задати склад рідкої фази (X_1, X_2, X_3, X_4).
- 3) Задати початкове наближення складу твердої фази (z_1, z_2, z_3, z_4) згідно з (7.21).
- 4) Розрахувати за (7.18) $\alpha_{12}^S, \alpha_{34}^S$.
- 5) Порівнюючи значення в парах (z_1, z_2) та (z_3, z_4) визначити, яке з чотирьох рівнянь (7.22-ij) (ij = ac, ad, bc, bd) потрібно застосовувати для розрахунку температури T .
- 6) Розрахувати за (7.23-ij) температурно-незалежну $M_{ij}^{(a)}$ і температурно-лінійну $M_{ij}^{(b)}$ частини проміжної величини M_{ij} . Присутні в розрахунках комбінації з коефіцієнтами активності даються співвідношеннями (7.19).
- 7) Визначити температуру T за (7.24).
- 8) Розрахувати за (7.23-ab), (7.23-cd) проміжні величини M_{12}, M_{34} .
- 9) Розрахувати склад твердої фази (z_1, z_2, z_3, z_4) за (7.25-a)...(7.25-d).
- 10) Порівняти отримані значення z_i зі значеннями на попередній ітерації. Якщо вони всі співпадають в межах обраної точності (скажімо, до 10^{-6} або 10^{-7}), то закінчити розрахунок, інакше – зациклити, перейшовши до п.4.

Зазвичай процедура збігається за 5...10 ітерацій, тож доцільно поставити обмеження в 25...50 ітерацій для уникнення можливого зациклення в разі розбіжності ітераційного процесу в області незмішуваності розчинів.

Розділ 8. Моделювання рідиннофазної епітаксії в багатокомпонентних системах методом примусового охолодження

§ 8.1. Рідиннофазна епітаксія методом примусового охолодження. Основні модельні припущення

При повільному примусовому охолодженні дво- чи багатокомпонентного розчину відбувається поступова кристалізація твердої фази. Побудуємо математичну модель цього процесу в Пфаннівському наближенні (див. § 5.1), припускаючи, що

- 1) дифузія або перемішування в рідкій фазі вирівнює концентрацію компонентів (так зване наближення повного перемішування);
- 2) дифузія в твердій фазі, навпаки, не відбувається – концентраційні профілі компонентів залишаються «замороженими»;
- 3) кристалізація відбувається при таких малих градієнтах температури, що процес можна вважати квазірівноважним, тобто зв'язок між складом рідкої та твердої фаз на кристалізаційній межі дається рівняннями рівноважної фазової діаграми

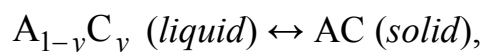
$$T = T(X_A, X_B, \dots);$$

$$Z_i = Z_i(X_A, X_B, \dots); \quad i = A, B, \dots; \quad \sum_i X_i = \sum_i Z_i = 1,$$

де X_i – мольні доли компонентів в рідкій фазі, а Z_i – в твердій.

§ 8.2. Епітаксальний ріст бінарної сполуки AC

Нехай бінарна сполука AC вирощується з розплаву в ході квазірівноважного процесу



і початковий розплав складу y_0 містить n молів речовини: $(1 - y_0)n$ молів А та y_0n молів С. Нехай також T_0 – температура ліквідуса, що відповідає складу y_0 . Понизимо температуру до величини $T < T_0$. При цьому відбудеться часткова кристалізація, і в тверду фазу перейде n^S молів: $0.5n^S$ молів А та стільки ж молів С. Тому склад розплаву становитиме

$$y = \frac{y_0 n - 0.5 n^S}{n - n^S}.$$

Позначимо як g застиглу долю речовини, тобто відношення числа молів, що закристалізувалися, до загального числа молів в системі:

$$g = \frac{n^S}{n}.$$

Вочевидь, g прямо пропорційна товщині застиглої епітаксіальної плівки.

Тоді

$$y = \frac{y_0 - 0.5g}{1 - g},$$

або ж

$$g = \frac{y_0 - y}{0.5 - y}. \quad (8.1)$$

Рівняння кривої ліквідуса $T = T(y)$ дозволяє пов'язати товщину епітаксіального шару g з температурою в ході процесу примусового охолодження.

§ 8.3. Рівняння епітаксіального росту в багатоконпонентній системі

Нехай n_A, n_B, \dots – загальна кількість молів компонентів А, В, ... в системі (в обох фазах), з яких n_A^S, n_B^S, \dots вже закристалізувалися і знаходяться в твердій фазі, а решта $n_A - n_A^S, n_B - n_B^S, \dots$ – ще знаходяться в рідкому стані.

Позначатимемо загальну кількість молів в системі і в твердій фазі як

$$n = \sum_i n_i; \quad n^S = \sum_i n_i^S; \quad i = A, B, \dots$$

Тоді мольні доли компонентів в рідкій фазі становлять:

$$X_i = \frac{n_i - n_i^S}{n - n^S}; \quad i = A, B, \dots$$

При найменшому охолодженні системи нижче рівноважної температури кристалізації T з розплаву до твердої перейде dn^S молів речовини, яка осяде мономолекулярним шаром на вже застиглу епітаксіальну плівку. Хімічний склад цього мономолекулярного шару Z_A, Z_B, \dots пов'язаний зі складом рідкої фази рівняннями фазової діаграми.

Таким чином, розплав збідніє на $Z_i dn^S$ молів кожного з компонентів, а його склад становитиме

$$X_i + dX_i = \frac{n_i - n_i^S - Z_i dn^S}{n - n^S - dn^S}; \quad i = A, B, \dots$$

Позначимо, як і раніше, через g застиглу долю речовини:

$$g = \frac{n^S}{n}, \quad dg = \frac{dn^S}{n}.$$

Тоді

$$dX_i = \frac{(n - n^S) X_i - Z_i dn^S}{n - n^S - dn^S} - X_i = \frac{X_i - Z_i}{1 - g - dg} dg.$$

Нехтуючи нескінченно малими другого порядку, отримуємо систему диференціальних рівнянь:

$$\frac{dX_i}{X_i - Z_i} = \frac{dg}{1 - g}; \quad i = A, B, \dots, \quad (8.2)$$

де незалежною змінною є застигла доля речовини g .

Початковими умовами є мольні доли в складі початкового перегрітого розчину:

$$X_i = X_{i0}; \quad i = A, B, \dots \quad \text{при } g = 0.$$

Зазначимо, що рівняння в системі (8.2) не є незалежними. Запишемо їх у вигляді

$$dX_i - \frac{dg}{1 - g} (X_i - Z_i) = 0; \quad i = A, B, \dots$$

та підсумуємо:

$$d \sum_i X_i - \frac{dg}{1 - g} \left(\sum_i X_i - \sum_i Z_i \right) = 0.$$

Оскільки $\sum_i X_i = \sum_i Z_i = 1$, то ліва частина тотожно дорівнює нулю. Отже, система (8.2) перевизначена: кількість незалежних рівнянь в ній на одиницю менше, ніж число компонентів системи.

§ 8.4. Епітаксальний ріст бінарної сполуки АС (інше розв'язання ростового рівняння)

У випадку кристалізації бінарної сполуки АС, що розглядалася в § 8.2, система диференціальних рівнянь (8.2), яка описує процес епітаксального росту, зводиться до єдиного рівняння для $y = X_C$:

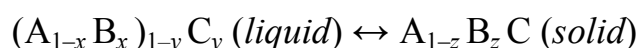
$$\frac{dy}{y-0.5} = \frac{dg}{1-g} \quad (8.3)$$

з початковою умовою $y = y_0$ при $g = 0$, де y_0 – мольна доля компонента С в початковому розплаві.

Легко бачити, що саме (8.1) є його розв'язком.

§ 8.5. Епітаксальний ріст в трикомпонентній системі $A_{1-z}B_zC$

В трикомпонентній системі, що кристалізується в твердий розчин з ізовалентним аніонно-катіонним співвідношенням



мольні долі X_i, Z_i та їхні диференціали зручно виражати через параметри x, y, z :

$$\begin{aligned} X_A &= (1-x)(1-y); & dX_A &= -dx \cdot (1-y) - (1-x) \cdot dy; & Z_A &= 0.5(1-z); \\ X_B &= x(1-y); & dX_B &= dx \cdot (1-y) - x \cdot dy; & Z_B &= 0.5z; \\ X_C &= y; & dX_C &= dy; & Z_C &= 0.5. \end{aligned}$$

З трьох рівнянь системи (8.2) незалежними є тільки два, запишемо їх у вигляді:

$$\frac{dX_B}{X_B - Z_B} = \frac{dX_C}{X_C - Z_C};$$

$$\frac{dX_C}{X_C - Z_C} = \frac{dg}{1-g}.$$

Підставляючи в них значення мольних долей та їхніх диференціалів, виражених через x, y, z , отримуємо систему двох диференціальних рівнянь, що описує еволюцію складу фаз в ході процесу рідиннофазної епітаксії в такій системі.

Перше з них прийме форму

$$\frac{dx \cdot (1 - y) - x \cdot dy}{x(1 - y) - 0.5z} = \frac{dy}{y - 0.5},$$

або ж

$$\frac{dx}{dy} = \frac{z - x}{(1 - 2y)(1 - y)} \quad (8.4)$$

з початковою умовою $x = x_0$ при $y = y_0$. Для його розв'язання потрібно залучити те з рівнянь фазової діаграми, що описує солідус:

$$z = z(x, y).$$

Друге ж рівняння є тотожним до (8.3) і має розв'язок (8.1).

У (8.1) відносна доля застиглої речовини g пропорційна товщині плівки, яка відмірюється від підкладки. Вона зростає від 0 до свого максимального значення $g_{max} = 2y_0$, яке досягається, коли всі атоми С переходять в тверду фазу, а їхня мольна доля в розчині $X_C = y$ стає близькою до нуля. Проте, в готовій плівці зручніше оперувати величиною $h = g_{max} - g$ (рис. 8.1), що пропорційна глибині залягання шару під поверхнею, яка утворюється після закінчення епітаксійного процесу:

$$h = 2y \frac{1 - 2y_0}{1 - 2y}. \quad (8.5)$$

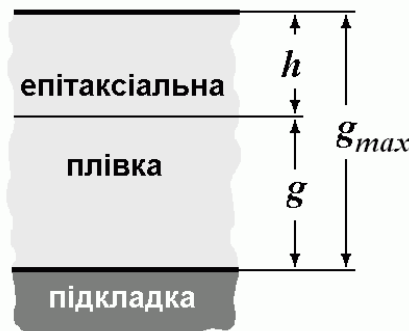


Рис. 8.1. Епітаксіальна плівка максимально можливої товщини g_{max} . Положення проміжного шару в ході процесу кристалізації на висоті g від підкладки або на глибині h під поверхнею.

**§ 8.6. Застосування спрощеної моделі фазових рівноваг
для розрахунку процесу епітаксіального росту
в трикомпонентній системі $A_{1-z}B_zC$**

В практично інтересному випадку, коли ростовий розплав відповідає куту поблизу більш легкоплавкого з металів А, тобто коли $X_A \approx 1$, $X_B \approx x \ll 1$, $X_C = y \ll 1$, (8.4) та (8.5) спрощуються до

$$\frac{dx}{dy} = z(x, y); \quad (8.6)$$

$$h = 2y. \quad (8.7)$$

Крім того, в цьому випадку для систем с близькими періодами ґраток бінарних сполук АС та ВС можуть застосовуватись спрощені рівняння фазової діаграми (7.13), (7.14).

Деяка незручність застосування диференціального рівняння (8.6) полягає в тому, що для його розв'язання потрібно мати процедуру типу $z = z(x, y)$, що обчислює значення z по відомих x та y , в той час як рівняння (7.13), (7.14) описують розв'язок оберненої задачі.

Можна, однак, уникнути математичних ускладнень, пов'язаних з розв'язанням системи нелінійних алгебраїчних рівнянь (7.13), (7.14), якщо перейти в (8.6) від координат (x, y) до (T, z) . Для цього продиференціюємо (7.13), (7.14), та виразимо диференціали dy, dx через dz, dT :

$$dy = \frac{\partial y}{\partial z} dz + \frac{\partial y}{\partial T} dT = -K dz + (1-z)K' dT,$$

$$dx = \frac{\partial x}{\partial z} dz + \frac{\partial x}{\partial T} dT = \frac{L}{(1-z)^2} dz + \frac{z}{1-z} L' dT,$$

де

$$K'(T) = \frac{dK}{dT} = -K \frac{k_2}{T^2}, \quad L'(T) = \frac{dL}{dT} = -L \frac{l_2}{T^2}.$$

Підставляючи значення dy, dx в (8.6) та розв'язуючи останнє рівняння відносно $\frac{dz}{dT}$, остаточно маємо [37]:

$$\frac{dz}{dT} = \frac{z(1-z)}{T^2} \cdot \frac{l_2 L - (1-z)^2 k_2 K}{L + z(1-z)^2 K} \quad (8.8)$$

з початковою умовою $z = z_0$ при $T = T_0$.

§ 8.7. Приклад: рідиннофазна епітаксія плівок $Ga_{1-z}Al_zAs$

Промодельюємо кілька процесів епітаксiального росту твердого розчину $Ga_{1-z}Al_zAs$ методом примусового охолодження ростового розплаву, збагаченого Ga.

Числові значення параметрів в залежностях $K(T)$, $L(T)$ спрощеної моделі фазових рівноваг в системі Ga–Al–As наведені в § 7.6.

Для моделювання епітаксії виберемо кілька початкових умов (T_0, z_0) , зважаючи на фазову діаграму системи, представлену на рис. 7.8.

Єдиним обмеженням на величини (T_0, z_0) є вимога, щоб відповідний їм склад рівноважної рідкої фази (x_0, y_0) знаходився в області придатності спрощених рівнянь фазової діаграми (7.13), (7.14). Тому початкову температуру в усіх процесах задамо однаковою і якомога вищою, а саме $T_0 = 1200$ К, а значення z_0 в різних процесах візьмемо різними, покриваючи якомога більший діапазон від нуля до максимально можливого значення: $z_0 = 0.2, 0.4, 0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.7, 0.8, 0.9$.

Розв'язок диференціального рівняння (8.8) при різних початкових умовах здійснюється чисельними методами (в данному випадку – методом Рунге-Кутти 4-го порядку). Крок по температурі T має бути від'ємним (в данному випадку $\Delta T = -5$ К). Еволюція фігуративної точки в ході кожного процесу описується таблицею на зразок:

T	z	y	x
T_0	z_0	y_0	x_0
...

Значення в стовпчику z визначаються чисельними методами, стовпчики y та x розраховуються за рівняннями фазової діаграми (7.13), (7.14). Моделювання процесу зупиняється, коли мольна доля Al або As в розплаві знижується до 10^{-5} .

Отримані результати показані на рис. 8.2 в координатах (T, z) . Стрілочкою вздовж лінії переміщення фігуративної точки позначено напрямок її еволюції в ході примусового охолодження (в бік зменшення температури).

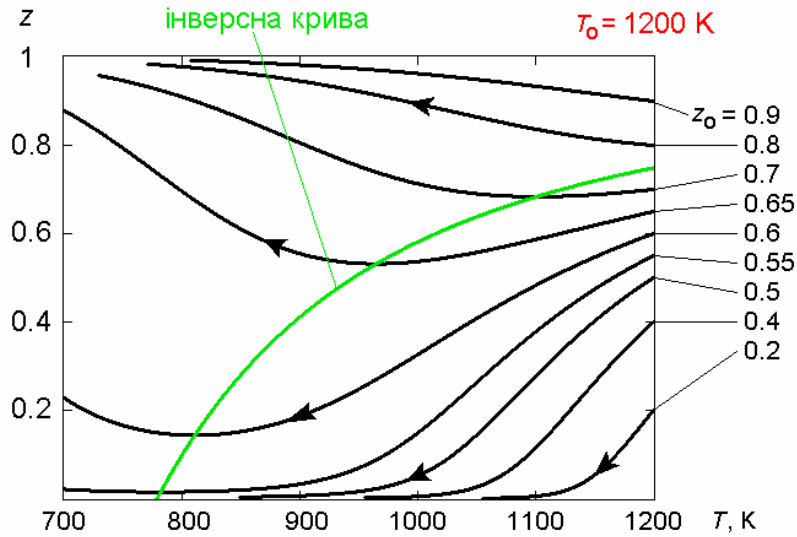


Рис. 8.2. Епітаксіальний ріст твердого розчину $\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{As}$ методом примусового охолодження ростового розплаву, збагаченого Ga. Показано переміщення фігуративної точки в координатах (T, z) в ході процесів з початковими умовами $T_0 = 1200 \text{ K}$ та різними z_0 . Стрілочки вказують напрямок переміщення фігуративної точки в бік зменшення температури. Інверсна крива з'єднує екстремуми кривих $z(T)$.

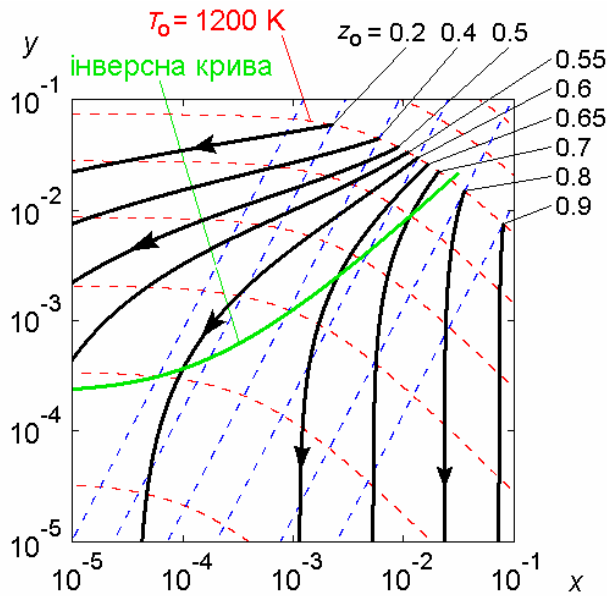


Рис. 8.3. Те ж саме, в координатах (x, y) . Сітка ізотерм ліквідусу $T = \text{const}$ та ізоконцентрат солідусу $z = \text{const}$ (показані пунктиром) та ж сама, що на рис. 7.8 праворуч.

На рис. 8.3 нанесені лінії переміщення фігуративної точки в ході примусового охолодження в координатах (x, y) . Вони показують, як змінюється склад розплаву в ході кожного з ростових процесів. На цьому ж рисунку пунктиром нанесена сітка ізотерм ліквідуса $T = const$ та ізоконцентрат солідуса $z = const$ з рис. 7.8 (праворуч). Вона дає уяву про поточну температуру та склад шару твердої фази, що кристалізується в кожний момент процесу.

Глибина залягання шару під поверхнею згідно з (8.7) пропорційна мольній долі $X_C = y$ в ростовому розплаві в процесі епітаксiального росту. Тому графік концентраційного профілю $z(y)$ в координатах (y, z) представляє в певному масштабі реальний профіль хімічного складу епітаксiальної плівки по її глибині h . Ці профілі представлені на рис. 8.4. Значення z при $y=0$ стосується зовнішньої поверхні, а при y , що відповідає температурі початку кристалізації $T_0 = 1200\text{ K}$, – площині підкладки.

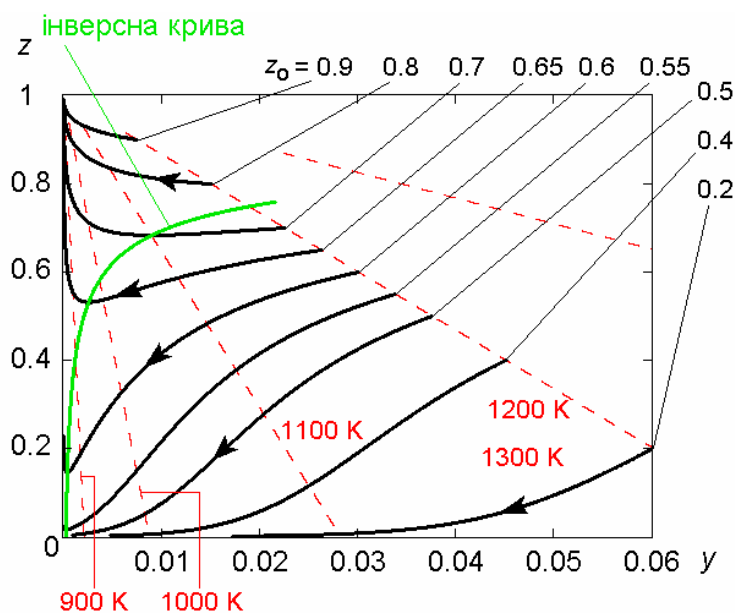


Рис. 8.4. Залежність складу твердої фази z від мольної долі As в розплаві y в ході процесу примусового охолодження.

§ 8.8. Інверсна крива

В деяких процесах концентраційний профіль $z(T)$ виявляється немонотонним. Точки, в яких відбувається інверсія градієнту концентраційного профілю, визначається з умови зміни знака похідної $\frac{dz}{dT}$. Прирівнюючи (8.8) до нуля, маємо:

$$z_{инв}(T) = 1 - \sqrt{m \frac{L(T)}{K(T)}}, \quad (8.9)$$

де $m = l_2/k_2$. Зокрема, для системи Ga–Al–As $m = 0.526$.

Інверсна крива $z_{инв}(T)$ нанесена діаграму (T, z) (рис. 8.2). Як видно, вона дійсно проходить через екстремуми кривих $z(T)$.

Епітаксіальний ріст твердих розчинів, де вміст Al менше за інверсний, відбувається зі зменшенням частки Al у вирощуваній плівці. Але якщо в ході охолодження фігуративна точка ростового розчину перетинає інверсну криву, відбувається інверсія градієнта профілю Al: шари твердої фази, які до цього моменту наростали із зменшенням частки Al, в подальшому наростатимуть з її збільшенням.

Інверсна крива показана також на діаграмах (x, y) (рис. 8.3) та (y, z) (рис. 8.4). Її рівняння в параметричній формі $x = x_{инв}(T)$, $y = y_{инв}(T)$ можна отримати, підставивши (8.9) в рівняння фазової діаграми (7.13), (7.14):

$$x_{инв}(T) = \sqrt{\frac{K(T)L(T)}{m}} - L(T); \quad (8.10)$$

$$y_{инв}(T) = \sqrt{mK(T)L(T)} \quad (8.11)$$

При будь-якій температурі між ними зберігається постійне співвідношення:

$$\frac{y_{инв} z_{инв}}{x_{инв}} = m.$$

Концепція інверсної кривої є корисною при виборі технологічних режимів рідиннофазної епітаксії для отримання плівок бажаного складу, що застосовуються для різноманітних оптоелектронних пристроїв.

По-перше, можна домогтися максимальної однорідності плівки, що вирощується, якщо в процесі епітаксії траєкторія фігуративної точки включатиме в себе ділянку з нульовим градієнтом z при перетині нею інверсної кривої.

Для цього слід визначити температуру перетину інверсної кривої T_i із співвідношення (8.9) $z_{інв}(T_i) = z$, де z – бажаний склад плівки $Ga_{1-z}Al_zAs$. Початкову T_0 і кінцеву T_k температури епітаксiального слід призначити: першу – дещо вище, а дугу – нижче за T_i . Інакше кажучи, початкова фігуративна точка на рис. 8.2, 8.4 повинна розташовуватись трохи правіше інверсної кривої, а кінцева – лівіше за неї. Початковий склад ростового розчину (x_0, y_0) визначиться по (z, T_0) рівняннями фазової діаграми (7.13), (7.14).

По-друге, навпаки, в ході єдиного технологічного процесу можливе створення суттєво неоднорідних гетероструктур, що містять проміжний шар з аномально низьким складом Al. Такий шар матиме підвищений коефіцієнт заломлення, який може забезпечити повне внутрішнє відбиття і тому бути придатним для виготовлення мікроелектронних хвилеводних пристроїв [38].

Література

Основна

1. Глазов В. М., Павлова Л. М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: "Металлургия", 1988.
2. Эткинс П. Физическая химия. Часть 1. М.: "Мир", 1980.
3. Свелин Р. А. Термодинамика твердого состояния. М.: "Металлургия", 1968.
4. Фазовые диаграммы двойных систем.
<http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/diagrams.php>.
5. Пфанн В. Зонная плавка. М.: "Мир", 1970.
6. Кейси Х., Паниш М. Лазеры на гетероструктурах. Т.2. М.: "Мир", 1981.
7. Крапухин В. В., Соколов И. А., Кузнецов Г. Д. Технология материалов электронной техники. Теория процессов полупроводниковой технологии. М.: МИСИС, 1995.
8. Андреев В. М., Долгинов Л. М., Третьяков Д. Н. Жидкофазная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. М.: "Сов. радио", 1975.
9. Случинская И. А. Основы материаловедения и технологии полупроводников. М.: МИФИ, 2002.
10. Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: МИСИС, 2003. ISBN 5-87623-018-7.
11. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. В 2-х частях. М.: "Мир", 1989.
12. Терехов С. В. Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем. Донецк: "Вебер", 2007. ISBN 978-966-335-011-0.
13. Сорокин В. С., Антипов Б. Л., Лазарева Н. П. Материалы и элементы электронной техники. Т.1. Проводники, полупроводники, диэлектрики. СПб.: "Лань", 2015. ISBN 978-5-8114-2003-2.
14. Кузнецов В. В., Москвин П. П. Межфазные взаимодействия при гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. СПб.: "Лань", 2019. ISBN 978-5-8114-3809-9.

Додаткова

15. Паниш М., Илегемс М. Фазовые равновесия в системах III-V. В кн.: *Материалы для оптоэлектроники* (под ред. Гиваргизова Е. И., Горина С. Н.). М.: "Мир", 1976.
16. Батура В.П., Вигдорович В.Н., Селин А.А. "Четырехкомпонентные твердые растворы соединений группы $A^{III}B^V$ - перспективные материалы оптоэлектроники". *Зарубежная электронная техника* 1980, №12(232), с.3-52.
17. Средин В. Г. "Четырехкомпонентные твердые растворы замещения $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ ". *Зарубежная электронная техника* 1982, №2(248), с.3-19.
18. Ландау Л. Д., Ахиезер А. И., Лифшиц Е. М. Курс общей физики. Механика и молекулярная физика. М.: "Наука", 1969.
19. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Часть 1. М.: "Наука", 1976.
20. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: "Высшая школа", 1973.
21. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: "Наука", 1977.
22. Нашельский А. Я. Технология полупроводниковых материалов. М.: "Металлургия", 1972.
23. Романенко В. Н. Управление составом полупроводниковых слоёв. М.: "Металлургия", 1978.
24. Уфимцев В. Б., Лобанов А. А. Гетерогенные равновесия в технологии полупроводниковых материалов. М.: "Металлургия", 1981.
25. Уфимцев В. Б., Акчурин Р. Х. Физико-химические основы жидкофазной эпитаксии. М.: "Металлургия", 1983.
26. Jordan, A. S. "Activity Coefficients for a Regular Multicomponent Solution". *J. Electrochem. Soc.* **119**(1), 123-124 (1972). doi:10.1149/1.2404118.
27. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М.: "Мир", 1974.
28. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть II. Под ред. Большакова К. А. М.: "Высшая школа", 1976.
29. Lord N. W. *Trans. AIME* **197**, *J. Metals* **5**, 1531 (1953).

30. Reiss H. *Trans. AIME* **200**, *J. Metals* **6**, 1053 (1954).
31. Vieland L. J. "Phase equilibria of III–V compounds". *Acta Metallurgica* **11**(2), 137-142 (1963). doi:10.1016/0001-6160(63)90148-2.
32. Lin J. C., Hsleh K. C., Sharma R. C., Chang Y. A. "The Pb-Te (lead-tellurium) system". *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **10**(4), 340-347 (1989). doi:10.1007/bf02877589
33. Dimmock J. O., Melngailis I., Strauss A. J. "Band Structure and Laser Action in $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ ". *Physical Review Letters* **16**(26), 1193-1196 (1966). doi:10.1103/physrevlett.16.1193.
34. Ilegems M., Panish M. B. "Phase equilibria in III–V quaternary systems – application to Al-Ga-P-As". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **35**(3), 409-420 (1974). doi:10.1016/s0022-3697(74)80034-x.
35. Jordan A. S., Ilegems M. "Solid-liquid equilibria for quaternary solid solutions involving compound semiconductors in the regular solution approximation". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **36**(4), 329-342 (1975). doi:10.1016/0022-3697(75)90032-3
36. Домбругов М. Р., Жовнир Г. И. "Расчет фазовых равновесий в системе Pb-Sn-Te-Se". *Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы* **24**(2), 336-338 (1988).
37. Домбругов М. Р. "Моделирование явления инверсии градиента профиля алюминия при жидкофазной эпитаксии гетероструктур GaAl(P,As,Sb)". *Мікросистеми, електроніка та акустика* **24**(1), 6-14 (2019). doi:10.20535/2523-4455.2019.24.1.160164.
38. Елютин В. А., Карпов С. Ю., Портной Е. Л., Третьяков Д. Н. "Особенности выращивания волноводных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с плавным изменением состава". *Письма в ЖТФ* **4**(11), 629-633 (1978).
39. Барыбин А. А., Томилин В. И., Шаповалов В. И. Физико-технологические основы макро-, микро- и наноэлектроники. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. ISBN 978-5-9221-1321-2.
40. Сафаралиев Г. К. Твердые растворы на основе карбида кремния. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011.
41. Гавалешко Н. П., Горлей П. Н., Шендеровский В. А. Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства. К.: "Наукова думка", 1984.