

PAPER

MARGANES OLIY SILITSIDI QATLAMINI SHAKLLANISHIDAGI TERMODINAMIK SHART – SHAROITLAR VA TEXNOLOGIK BOSQICHLAR

Qurbonaliyev Qobiljon Qosimjon o'g'li^{1*}

¹ Qo'qon davlat universiteti, Fizika va astronomiya kafedrası o'qituvchisi

* qqurbonaliyev92@mail.ru

Abstract

Moddalarining o'zaro ta'sirini o'rganishda faza o'tishlarning kritik qiymatlarini bilish, texnologik jarayonning to'g'ri yo'nalishda tashkil etish hamda tashqi ta'sirlarning faza o'tish holatiga ta'sirini baholash imkonini beradi. Marganes kirishma atomlarining silitsidlarini hosil bo'lishining termodinamik shart – sharoitlari va texnologik bosqichlarini aniqlashda; faza o'tishda qanday kimyoviy reaksiya asosida silitsidlar hosil bo'lishi ko'rsatilgan.

Key words: Marganes, fazaviy o'tishlar, marganes oliy silitsidi, kremniy, getrogen reaksiya, diffuziya vaqti.

Kimyoviy reaksiyalarni sodir bo'lishining mexanizmini o'rganishda kremniy sirtiga marganes kirishma atomlarning gaz holatidan diffuziya qilganda hosil bo'lgan ($P = 10^{-6}$ mm simob ustuni vakuum holatida) marganes oliy silitsidining yupqa qatlamini yuqori haroratlarda $T \geq 1000^\circ\text{C}$ shakllanishining termodinamik shartlarini tahlil qilamiz. Olingan tajriba natijalarining tahlili shuni ko'rsatdiki, tanlab olingan texnologik holatlarda kimyoviy reaksiyalar sodir bo'lganda muvozanat holat kuzatiladigan haroratdan boshlab, marganes kirishma atomlarning diffuziya holatidagi parsial bug' bosimining diffuzion jarayondagi harorat oralig'ida o'zgarishini hisobga olish kerak ekan.

Kremniy sirtida marganes atomlarining silitsid qatlamini hosil qilishda kimyoviy getrogen reaksiyaning muvozanat holatda bo'lishiga shu vaqtgacha mutaxassislar tomonidan e'tibor berilmagan. Shu sababli, texnologik jarayonning muvozanatda bo'lishining termodinamik shart – sharoitlari haqida to'liq ma'lumotlarni mavjud adabiyotlardan aniqlashning imkoni bo'lmagan.

Muvozanat konstantasi (doimiysi) K_T ni hisoblashda kimyoviy termodinamik reaksiyaning entalpiyasi va entropiyasining qiymatlari mos holda yuqori haroratlar uchun tanlab olindi. [1] mualliflarning ishidan ma'lumki, K_T – muvozanat konstantasi va kimyoviy reaksiyaning erkin energiya ΔG orasida o'zaro quyidagi

bog'lanish mavjud:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_T \quad (1)$$

Bunda: R – universal gaz doimiysi, K_T va ΔG^0 kattaliklar muvozanat holatga mos tanlab olindi. ΔG^0 ni qiymati va oldidagi ishorasi (xuddi shuningdek K_T uchun ham) kimyoviy reaksiyaning muvozanat holatini sifat jihatidan ko'rsatib beradi. $K_T \ll 1$ bo'lgan holatda ΔG^0 ni manfiy qiymati kimyoviy reaksiya qiymatidan kichik bo'lib, muvozanat holat o'ng tarafga suriladi va reaksiya natijasida hosil bo'ladigan mahsulot ko'p miqdorda bo'ladi.

Yuqori haroratda kimyoviy reaksiyada entalpiya va entropiya quyidagi taqsimotlar orqali ifodalanadi: $H_T^0 - H_{298}^0$ va $S_T^0 - S_{298}^0$ bo'lganda

$$\Delta H_{298}^0 = \sum [n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_i] \quad (2)$$

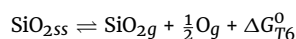
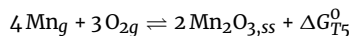
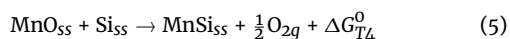
$$\Delta S_T^0 - \Delta S_{298}^0 = \sum [n_i (S_T^0 - S_{298}^0)_i] \quad (3)$$

(2) va (2) tenglamalardagi H_T^0 (ΔH_T^0) va S_T (ΔS_T^0) lar – mos ravishda kimyoviy reaksiyaning entalpiyasi va entropiyasini T – haroratga to'g'ri kelgan standart qiymati, n_i – kirishma atomlarning molyar soni, L – kimyoviy reaksiya tenglamasida muvozanat holatning stexiometrik koeffitsiyenti.

ΔH_{298}^0 ni qiymati ma'lum bo'lsa, uni yordamida muvozanat konstanti K_T ni haroratga bog'liq o'zgarishini aniqlash mumkin.

$$R \ln K_T = R \ln K_{298} - \frac{\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0}{T} + (S_T^0 - S_{298}^0) + \frac{T - 298.15}{298.15} \Delta H_{298}^0 \quad (4)$$

Diffuziyaning termodinamik holatiga qarab (ampuladagi harorat, bosim, kirishma atomlar miqdori, diffuziya vaqti va boshqalar) kremniy sirtida hosil bo'ladigan silitsid qatlamning turli tarkibini yoki yangi hosil bo'lgan faza tarkibini aniqlash mumkin.



(5) – tenglamadagi g va ss indekslar mos ravishda moddaning gaz holatida (g) yoki qattiq holatda (ss) bo'lishini ko'rsatadi [2].

Misol tariqasida, K_T – muvozanat konstantasini (5) formulalar majmuasidagi 1- tenglama uchun qiymatini (4) tenglamaga qo'yib hisoblab ko'ramiz. ΔH_T^0 – entalpiyani standart o'zgarishi moddaning kimyoviy reaksiya hosil bo'lishidan oldingi va reaksiyadan keyingi qiymatlarini o'zaro farqidan aniqlanadi.

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{Tk}^0 - \sum \Delta H_{TH}^0 \quad (6)$$

Marganes monosilitsidi uchun

$$\Delta H_{Tk}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT \quad (6)$$

Bunda:

$$C_p = 94.503 - 11.938 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8.2 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2}$$

qiymatlar [77] ishda berilgan ma'lumotlardan olindi. C_p ni qiymatini (6) tenglamaga qo'yib hamda $\Delta H_{298}^0 = 0$ va $T=1200$ K

deb qabul qilib kimyoviy reaksiyaning entalpiyasining qiymatini topamiz.

$$\Delta H_{Tk}^0 = 8.1 \cdot 10^4 \text{ kal/mol}$$

Tenglamalardan hamda berilgan kattaliklardan foydalanib, umumiy entalpiyani hisoblab topamiz:

$$\sum \Delta H_{Tn}^0 = (H_T^0 - H_{298}^0)_{\text{Mn}(r)} + (H_T^0 - H_{298}^0)_{\text{Si}(TB)} = 9.04 \cdot 10^3 \text{ kal/mol} \quad (7)$$

Son qiymatlari qo'yilsa entalpiya quyidagiga teng bo'ldi:

$$\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0 = \Delta H_T^0 = 7.2 \cdot 10^4 \text{ kal/mol} \quad (8)$$

Xuddi shunday hisoblar orqali kimyoviy reaksiyaning entropiyasini ham hisoblab topish mumkin bo'ldi.

$$\Delta S_T = 1.25 \cdot 10^2 \text{ kal/(grad} \cdot \text{mol)} \quad (9)$$

$$\Delta S_T^0 - \Delta S_{298}^0 = 1.11 \cdot 10^2 \text{ kal/(grad} \cdot \text{mol)} \quad (10)$$

Bunda, ΔS_{298}^0 kimyoviy reaksiyani boshidagi komponentlarning standart o'zgarishlarini yig'indisi bo'lib, hisoblash natijalari asosida $0.14 \cdot 10^2 \text{ kal/(grad} \cdot \text{mol)}$ ga teng ekanligi aniqlandi.

(4) tenglamani o'ng tarafidagi birinchi xadini quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{R \cdot 298 \cdot \ln K_{298}}{298} = \frac{\Delta G_{298}}{298} \quad (11)$$

Bunda:

$$\frac{\Delta G_{298}}{298} = -47.03 \text{ kal/(grad} \cdot \text{mol)}$$

ga teng bo'ladi

(4) tenglamadagi barcha kattaliklarning qiymatlarini $T=1200$ K ga mos holda olib hisoblansa quyidagi qiymatni hosil qilamiz:

$$R \cdot \ln K_T = 28.64 \text{ kal/(grad} \cdot \text{mol)} \quad (13)$$

Bunda muvozanat konstanta qiymati $K_T = 1.8 \cdot 10^6 \gg 1$ ga tengligi aniqlandi. Bu qiymatni (1) tenglamaga qo'yib

$$\Delta G^0 = -3.444 \text{ kkal/grad} \quad (14)$$

kimyoviy reaksiyaning erkin energiyasi aniqlandi.

Hisoblash natijalarining tahlili shuni ko'rsatdiki, kvarts ampulalarida yuqori haroratlarda ekzotermik kimyoviy reaksiya sodir bo'lib, reaksiya natijasida yangi mahsulotni chiqish ehtimoli katta ekan. Kimyoviy reaksiyalarni hosil bo'lishida muvozanat konstantasi va erkin energiyani hisoblashlar asosida harorat $T = 1200 \nabla \cdot 1470$ K oralig'ida 2÷8 kimyoviy reaksiyalardan 3 – va 4 – kimyoviy reaksiyalar ekzotermik bo'lib, bu holatda yangi mahsulotni chiqish ehtimoli yuqori ekan. 2 – hamda 5÷8 kimyoviy reaksiyalar endotermik bo'lib, erkin energiya ΔG^0 – musbat qiymatga ega bo'ladi [3]. U holda reaksiya chap

tomonga surilib, mahsulot chiqishi kuzatilmaydi. Amalga oshirilgan termokimyoviy hisoblar kvarts ampuladagi bug' gaz aralashmasidagi asosiy komponentalarning $Mn_{(r)n}$ qiymatlarini oldindan hisoblab olish imkonini berdi. Bunda kimyoviy reaksiyaning tezligi birinchidan kremniy sirtiga kirishma marganes atomlarini o'tish tezligiga bog'liq bo'lsa, ikkinchidan kremniy sirtida sodir bo'ladigan getrogen kimyoviy reaksiyani kinetikasiga bog'liq bo'lishi aniqlandi.

Kimyoviy reaksiyaning erkin energiyasini aniqlashdagi xatoliklar muvozanat konstantasi K_T ni hisoblashga ta'sir ko'rsatishini inobatga olish kerak ekan. Shu sababli erkin energiyaning qiymati $\Delta G^0 = 2000$ kal/gradaniqlikda hisoblandi. Masalan, $T=1000$ K da K_T ni hisoblashda aniqlik 1% ni tashkil etdi.

$$\frac{\Delta K}{K_T} = \frac{\Delta(\Delta G^0)}{RT} = \frac{2000}{200000} \cdot 100\% = 1\% \quad (15)$$

Hisoblash natijalarini tahlil qilish va tajriba natijalari bilan taqqoslashlar shuni ko'rsatdiki, nazariy hisoblar kimyoviy reaksiya jarayoni yangi mahsulot qanday haroratlar oralig'ida vujudga kelishini aniqlashga imkon berar ekan [4]. Diffuziyani termodinamik va texnologik shart – sharoitlarini faqat tajribalardan olingan natijalarni tahlili asosida aniqlash mumkin bo'ldi.

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati

1. Kamilov T.S., Kabilov D.K., Samiev I.S., et al.// proc. 24th International Conference on Thermoelectrics, Clemson, SC, USA, IEEE Catalog No 05TH8854, (2005) pp. 415 – 418
2. Бахадырханов М.К., Ортиков И.Б. Малый энциклопедический справочник по полупроводниковым материалам. / Бахадырханов М.К. – Т.: ТашГУ, 2006. с.133 – 135.
3. Bakhadyrkhanov M.K., Isamov S.B., Zikrillaev N.F., Arzikulov E.U. Infrared quenching of photoconduction in silicon with multicharge manganese clusters. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2013. 49(4). p. 308 – 311.
4. Кайданов В.И., Зайцев В.К., Федоров М.И., Целишев В.А. Зонная структура и физические свойства моносилицидов 3d – переходных металлов // Препринт 890ФТИ. Ленинград, 1984. – 58с.