УДК 621.7:544.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ФОСФАТОВ КАЛИЯ, ЦИНКА И АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ СИНЕ-ЗЕЛЕНОГО СТЕКЛА С3С23

© 2019 г. С. П. Авдеев[1], *, Л. П. Милешко[1], С. Н. Гаранжа[2]

[1]*Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, 347928 Таганрог, Россия*

[2]*Научно-производственное предприятие космического приборостроения “Квант”, 344090 Ростов-на-Дону, Россия*

**E-mail: savdeev@sfedu.ru*

Поступила в редакцию 17.08.2018 г.
После доработки 30.10.2018 г.
Принята к публикации 04.11.2018 г.

Определены термодинамические функции реакций формирования оксидов фосфатов при электронно-лучевой обработке сине-зеленого стекла С3С23. Обнаружено, что обработанная поверхность стекла обогащена алюминием. Предполагается, что в результате обработки состав приповерхностного слоя становится близким к составу ортофосфата алюминия.

Ключевые слова: термодинамический анализ, сине-зеленое стекло, электронно-лучевая обработка.

DOI: 10.1134/S0207352819050044

ВВЕДЕНИЕ

Основным материалом для создания оптических деталей и узлов электронных приборов, подложек тонкопленочных структур, прецизионных оптико-электронных устройств является стекло.

В соответствии с существующей классификацией оптические стекла можно подразделить на две группы: бесцветные и цветные [1]. В группу цветных стекол в большинстве случаев входят несиликатные стекла, состоящие преимущественно не из кремнезема, а из стеклообразующего элемента: бора, фосфора, цинка и других элементов.

В настоящей работе рассматриваются перспективные направления использования электронно-лучевой обработки в технологии изготовления оптико-электронных приборов, а также в микроэлектронном производстве в качестве процесса подготовки поверхностей диэлектрических подложек к формированию на них электронных структур.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Был исследован стекломатериал, состоящий из комплекса оксидов P_2O_5–ZnO–Al_2O_3–K_2O–CuO и относящийся к метафосфатам (табл. 1). Определение состава стекла открывает возможности интерпретации, расчета и прогноза свойств [2].

Для термодинамической оценки протекания реакций при температуре T был принят обычный критерий – величина изменения энергии Гиббса [3]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 < 0,$$

где ΔS_{298}^0 – изменение стандартной энтропии.

Таблица 1. Элементный состав стекла С3С23

Компонент	P_2O_5	ZnO	K_2O	Al_2O_3	CuO	As_2O_3
Доля компонента, %	49.57	29.14	11.96	7.31	1.43	0.58

Таблица 2. Стандартная энтальпия $\Delta H^0_{f,298}$ и энтропия S^0_{298} образования веществ

№ п/п	Вещество	$-\Delta H^0_{f,298}$, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(моль · К)
1	Al_2O_3	1675	51
2	$AlPO_4$	1734	91
3	K_2O	363.2	94.1
4	KPO_3	1246	108
5	K_3PO_4	1988	212
6	$K_4P_2O_7$	3202	318
7	Na_2O	418	75
8	Na_3PO_4	1917	174
9	P_2O_5	1492	114.5
10	ZnO	351	44
11	$Zn_3(PO_4)_2$	2900	–

Изменение термодинамической характеристики Y (ΔH^0_{298} и ΔS^0_{298}) рассчитывали по обобщенному уравнению [4]:

$$\Delta Y = \sum_{i=1}^{i} \nu_i' Y_i' - \sum_{i=1}^{i} \nu_i Y_i,$$

где Y_i' – мольное значение термодинамической функции вещества, относящегося к продуктам реакции, а Y_i – соответствующее значение для вещества, относящегося к реагентам; ν_i', ν_i – стехиометрические коэффициенты продуктов и реагентов соответственно. Значения энтальпии образования $\Delta H^0_{f,298}$ и энтропии образования S^0_{298} веществ заимствованы из [5] и приведены в табл. 2.

Как следует из табл. 3, наиболее вероятными являются реакции 1–3 образования фосфатов калия (ортофосфата калия, пирофосфата калия и метафосфата калия). Однако из [6, 7] следует, что наблюдается монотонное уменьшение содержания углерода в приповерхностных слоях, удаляются щелочные элементы (K, Na), и увеличивается содержание кислорода. Анализируя представленные выше уравнения, можно увидеть, что первые три наиболее вероятные реакции с калием (табл. 3) за счет малой концентрации или его отсутствия в приповерхностном слое после электронного воздействия можно исключить. Следовательно, обработанная поверхность стекла С3С23 обогащается алюминием. Повышение содержания алюминия приводит к упрочнению структуры стекла и образованию каркаса направленных связей, аналогичного структуре кремнезема. По-видимому, после электронно-лучевой обработки состав приповерхностного слоя стекла С3С23 становится близким к ортофосфату алюминия $AlPO_4$ (табл. 3, реакция 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен термодинамический анализ реакций формирования фосфатов при электронно-лучевой обработке сине-зеленого стекла С3С23. Выявлено, что обработанная поверхность стекла С3С23 обогащена алюминием. Высказано пред-

Таблица 3. Изменения стандартных термодинамических функций реакций, протекающих при электронно-лучевой обработке стекла С3С23

№ п/п	Уравнение реакции	$-\Delta H^0_{f,298}$, кДж/моль	ΔS^0_{298}, Дж/(моль · К)	$-\Delta G^0_{298}$, кДж/моль	$-\Delta G^0_{1473}$, кДж/моль
1	$P_2O_5 + 3K_2O = 2K_3PO_4$	1394	27	1402	1434
2	$P_2O_5 + 2K_2O = K_4P_2O_7$	983.6	15.3	987.6	1005
3	$P_2O_5 + K_2O = 2KPO_3$	636.8	7.4	639.0	647.7
4	$P_2O_5 + 3ZnO = Zn_3(PO_4)_2$	355	–	–	–
5	$P_2O_5 + Al_2O_3 = 2AlPO_4$	301	16.5	305.8	325.3

положение о том, что после обработки состав приповерхностного слоя стекла становится близким к составу ортофосфата алюминия $AlPO_4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. и др.* Справочник технолога-оптика / Ред. Окатов М.А. СПб.: Политехника, 2004. 679 с.
2. *Лисененков А.А.* // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 4. С. 395.
3. *Колобов Н.А., Самохвалов М.М.* Диффузия и окисление полупроводников. М.: Металлургия, 1975. 456 с.
4. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Термодинамические расчеты в металлургии. М.: Металлургия, 1985. 136 с.
5. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Химия, 1987. 320 с.
6. *Авдеев С.П., Кравченко А.А., Гусев Е.Ю.* // Прикладная физика. 2007. № 3. С. 67.
7. *Авдеев С.П., Петров С.Н., Серба П.В., Гусев Е.Ю.* // Прикладная физика. 2010. № 3. С. 140.

Thermodynamic Analysis of the Reactions of the Formation of Potassium, Zinc, and Aluminum Phosphates during Process of Electron-Beam Processing of Blue-Green Glass SZS23

S. P. Avdeev, L. P. Mileshko, S. N. Garanga

Thermodynamic functions of reactions of formation of phosphate oxides during electron-beam processing of blue-green glass C3C23 are determined. The treated glass surface is found to be enriched with aluminum. It is assumed that as a result of processing, the composition of the surface layer becomes close to the composition of aluminum orthophosphate.

Keywords: thermodynamic analysis, blue-green glass, electron-beam processing.