

Сгадов С.О.

Національний університет «Запорізька політехніка»

АЛГОРИТМ МОДЕЛЮВАННЯ ЗМІН СКЛАДУ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ТВЕРДИХ ТІЛ ПІД ВПЛИВОМ ГАЗОВОЇ ФАЗИ, АКТИВОВАНОЇ ЗОВНІШНІМ ДЖЕРЕЛОМ ЗБУДЖЕННЯ

Стаття присвячена розробці математичної моделі та алгоритму, що описує зміни складу приповерхневих шарів твердого тіла під дією активованої газової фази. Для моделювання обрана протяжна одновимірна гетерогенна система, що включає газову суміш, що взаємодіє з поверхнею кристалічного зразка; зону впливу зовнішнього джерела збудження; газову фазу з можливими випаданнями конденсованих фаз індивідуальних речовин, наприклад, на пасивних стінках реактора, в якому може перебувати система, що моделюється; приповерхневу область твердого тіла, хімічний склад якої зазнає змін під дією активованої газової фази; область об'єму твердого тіла, яку можна розглядати як жорсткий розчин, параметри якого можуть змінюватись під дією змін у газовій фазі. Модель ґрунтується на методах рівноважної термодинаміки та газової кінетики, що дозволяє враховувати термодинамічні параметри, отримані на основі незалежних експериментальних даних. Запропонована модель дає можливість оцінити рівноважний склад елементарних осередків та його зміну під час активації газової фази. Система розбивається на елементарні клітини, у яких термодинамічні параметри однорідні. З'ясовано, що відхилення від рівноваги в цих клітинах дотримуються поправок до рівноважних хімічних потенціалів речовин, що дозволяє використовувати принцип мінімуму вільної енергії Гіббса для розрахунку розподілу речовин як у газовій фазі, так і в твердому тілі. Для цього використовується принцип мікрозворотності Онзагера, згідно з яким розмір елементарної клітини в газовій фазі повинен бути ніяк не менше довжини вільного пробігу, а в твердому тілі – більше довжини міжатомних зв'язків. У статті наведено приклад переходу для граничних умов диференціальних рівнянь масопереносу до рівнянь, які описують процес передачі зміщення хімічного потенціалу. Також наведено алгоритм для розрахунку стаціонарного стану при впливі зовнішнього збудження.

Ключові слова: термодинаміка, рівноважна концентрація, масоперенос, енергія Гіббса, гетерофазна система.

Постановка проблеми. Розвиток мікроелектроніки є досить перспективним напрямком. Сучасні технології мікроелектроніки містять у собі цілий ряд хімікофізичних процесів, у результаті яких створюються нерівновагі твердотільні структури. Моделювання процесів одержання твердотільних структур становить інтерес не тільки для розвитку радіоелектронної промисловості, але для фундаментальних досліджень в області фізики й хімії поверхні. При цьому об'єктом теоретичного аналізу в технології є співвідношення між вихідним набором речовин, принципами синтезу, структурою й функціями готових виробів; іншими словами – це вибір оптимального (або єдиного) шляхи синтезу й установлення його принципів меж. Виробництво СБИС для сучасних засобів обробки інформації може служити найбільш яскравим прикладом цьому. Багато процесів твердотільного синтезу успадковуються із класичної металургії, інші розроблені знову. У цілому їхній арсенал охоплює

майже всі досягнення фізики й хімії твердого тіла, рідин газів, плазми й навіть фізики елементарних часток. Газофазні процеси, послужили основою твердотільних технологій. Інерційність і дифузність газових потоків є факторами, що лімітують при синтезі структур вищого рівня складності. Поряд із цим виникають два сильні побічні ефекти: автолегування й порушення однорідності по сполуці й морфології. У зв'язку із зазначеними особливостями газофазних методів ведуться інтенсивні дослідження з метою їх заміни молекулярно-променевими, іонно-плазмовими й іонно-променевими процесами, що, однак, не означає, що газофазні процеси вичерпали свої можливості. Таким чином, дослідження в області газофазних і, особливо, плазмохімічних технологій є перспективними напрямками в теорії мікроелектронної технології. А оскільки процеси модифікації поверхні твердого тіла відбуваються під впливом процесів у навколишньому їхньому об'ємі, тобто іншими словами, у присутності джерела

відхилення від хімічної рівноваги, то процеси на поверхні повинні досліджуватися нерозривно від процесів в об'ємі всієї системи, тобто в цілому. Тому метою даної роботи стала розробка теоретичного опису взаємодії поверхні зразка з об'ємом реактора з метою одержати математичну модель, що описує вплив зовнішньої активізації речовин на розподіл і сполука речовин у замкненій хімічній системі типу газ – тверде тіло. Типовим прикладом такої системи може служити взаємодія атомизованого водню з поверхнею напівпровідника.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Активізація газової фази в електричному розряді, полум'ях, при фотодії та інших знаходить широке застосування в технологіях, пов'язаних з очищенням, окисдуванням, нітруванням поверхні твердих тіл, їх травленням, осадженням на поверхні різних покриттів [1-6]. Такі процеси з метою моделювання зазвичай описуються методами хімічної кінетики [7-11]. При цьому отримують системи диференціальних рівнянь (найчастіше нелінійних і неоднорідних), що містять параметри, які емпірично підбираються з умови узгодження результатів моделювання з експериментальними даними для кожного конкретного випадку. Остання обставина не дозволяє використовувати такі моделі для прогнозування зміни складу систем, що вивчаються, оцінки режимів ведення розроблюваних технологічних процесів.

Поруч із методами хімічної кінетики, широке застосування вивчення складу систем знаходять методи рівноважної термодинаміки [12-16]. Такі методи використовують термодинамічні параметри, отримані на основі незалежних експериментальних даних, надійно встановлені і добре табульовані.

Гетерогенні системи, до яких належать розглянуті системи, у принципі неоднорідні, а тому нерівноважні. Термодинамічний моделювання систем, у яких суттєво як розташування меж фаз, і розподіл речовин за обсягом.

Так як більшість вищезгаданих процесів ведуться в стаціонарних режимах, то у даною статті застосовані термодинамічні методи для опису процесів взаємодії активованих газів з поверхнею твердого тіла. При цьому клас аналізованих систем був обмежений оборотними системами, для яких характерна незмінність складу при стаціонарному веденні процесу і рухливість за зміною зовнішніх параметрів.

Постановка завдання. Метою статті є створення алгоритму для розрахунку розподілу речовини у газовій фазі під дією зовнішнього джерела

впливу; прогнозування змін складу приповерхневих шарів кристалічного зразка; визначення розподілу розчинених речовин за глибиною зразка. Для моделювання обрана протяжна одновимірна гетерогенна система, яка включає в себе газову суміш, що взаємодіє з поверхнею кристалічного зразка; зону впливу зовнішнього джерела збудження; газову фазу з можливими випадіннями конденсованих фаз індивідуальних речовин, наприклад, на пасивних стінках реактора, в якому може перебувати система, що моделюється; приповерхневу область твердого тіла, хімічний склад якої зазнає змін під дією активованої газової фази; область об'єму твердого тіла, яку можна розглядати як твердий розчин, параметри якого можуть змінюватися під дією змін в газовій фазі.

Виклад основного матеріалу. Області впливу зовнішнього джерела збудження припишемо координатну точку $x = 0$, а поверхні зразка $x = L$. При моделюванні також припускати, що в процесах основну роль відіграють електрично нейтральні частинки.

Для подолання вищеописаних труднощів термодинамічного моделювання система розбивається по довжині на M частин таким чином, що в кожній з елементарних клітин термодинамічні характеристики можна вважати однорідними. В основі розбиття повинен також лежати принцип мікрооборотності Онзагера, згідно з яким розмір елементарної клітини в газовій фазі повинен бути ніяк не меншим за довжину вільного пробігу, а в твердому тілі – більше за довжину міжатомних зв'язків.

Кожна з елементарних клітин, в силу принципу локальної рівноваги [13], характеризується набором термодинамічних характеристик, у тому числі вільною енергією Гіббса G , значення якої для рівноважного випадку буде мінімальним. Стаціонарний стан клітини відрізняється від рівноважного тим, що її склад відхиляється від рівноважного під впливом сукупності сторонніх сил (ззовні даної клітини), до яких можна віднести різницю хімічних потенціалів між клітинами, вплив зовнішніх енергетичних полів тощо. Як наслідок цього, змінюється і вільна енергія елементарної клітини. Таке відхилення від рівноваги можна описати введенням понад рівноважну поправку – доданку у вирази для хімічного потенціалу, яка матиме сенс роботи, досконалої зовнішніми силами над клітиною. Стаціонарному стану в цьому випадку також відповідатиме мінімум функціоналу G_m для m -ї комірки з урахуванням цих понад рівноважних поправок.

До обмежень, накладеним умовами матеріального балансу у кожній клітині, належить необхідність враховувати дифузію продуктів реакцій у сусідніх клітинах. Отже, значення концентрацій $n_i(x)$ (тобто кількостей речовин в обсязі клітини) має підкорятися закону безперервності, що описується рівнянням масопереносу. Це означає, що рішення рівняння масопереносу слід шукати на класі функцій $n_i(x)$, що задовольняють мінімуму функціоналу $G(n(x_m))$ для m -ї клітини, що призводить від крайової задачі для концентрацій до крайової задачі для величини, що характеризує відхилення від рівноваги за допомогою встановлення спеціального виду.

Для елементарної клітини, що містить I газоподібних речовин, K індивідуальних твердих фаз і що складаються з атомів сорту J потенціал енергії Гіббса буде мати вигляд [1]:

$$G_m = \sum_{i=1}^I n_{im} \left(c_{im} + \ln \frac{n_{im}}{\sum_{i=1}^I n_{im}} + \phi_{im} \right) + \sum_{k=1}^K n_{km} c_{km}, \quad (1)$$

де n_{im} – кількість i -го компонента газової фази в m -й комірці при дії зовнішнього джерела впливу; n_{km} – кількість k -го речовини конденсованої фази в тій самій клітинці при дії зовнішнього джерела впливу;

$c_{im} = \frac{\Delta_{f,0} H_{im}}{RT} - \frac{\Phi_{im}^*}{R} + \ln p$ – наведена стандартна зміна хімічного потенціалу речовини;

$c_{km} = \frac{\Delta_{f,0} H_{km}}{RT} - \frac{\Phi_{km}^*}{R}$ – те саме для індивідуальних конденсованих фаз;

$\Delta_{f,0} H$, Φ^* , R , p , T – ентальпія сворення в стандартному стані, наведена енергія Гіббса, постійна газова, тиск у газовій фазі і температура, відповідно;

ϕ_{im} – надрівноважна поправка до хімічного потенціалу i -го речовини в m -й комірці, що відображає вплив зовнішнього, щодо даної клітини впливу (у тому числі і з боку сусідніх).

Умову матеріального балансу кожної з клітин виходячи з закону збереження і принципу локального рівноваги можна виразити як:

$$\sum_{i=1}^I a_{ji} n_{im} + \sum_{k=1}^K a_{jk} n_{km} = b_{jm}. \quad (2)$$

де b_{jm} – кількість атомів сорту j в m -му осередку; a_{ji} , a_{jk} – стехіометричні коефіцієнти.

За допомогою методу невизначених множників Лагранжа з (1) і (2) отримуємо M функціоналів для кожної клітини:

$$G_m = \sum_{i=1}^I n_{im} \left(c_{im} + \ln \frac{n_{im}}{\sum_{i=1}^I n_{im}} + \phi_{im} \right) + \sum_{k=1}^K n_{km} c_{km} + \sum_{j=1}^J \lambda_{jm} \left(b_{jm} - \sum_{k=1}^K a_{jk} n_{km} - \sum_{i=1}^I a_{ji} n_{im} \right), \quad (3)$$

де λ_{jm} – коефіцієнти Лагранжа.

Прирівнявши похідні функціоналів (3) до нуля і виключивши змінні приходимо до M систем рівнянь, що описують локальну рівновагу в кожній із клітин:

$$\begin{cases} P_m \sum_{i=1}^I a_{ji} \exp \left(\sum_{j=1}^J \lambda_{jm} a_{ji} - c_{im} - \phi_{im} \right) + \sum_{k=1}^K a_{jk} n_{km} = b_{jm}, & (j=1..J), \\ \sum_{i=1}^I \exp \left(\sum_{j=1}^J \lambda_{jm} a_{ji} - c_{im} - \phi_{im} \right) = 1, \\ \sum_{k=1}^K a_{jk} \lambda_{jm} - c_{ik} = 0. \end{cases} \quad (4)$$

де P_m – загальна кількість речовини в m -й клітині.

Рішення системи (4) дозволяє визначити хімічний склад (n_{im} , n_{km}) кожної з M елементарних осередків і, відповідно, розподіл речовин уздовж системи, що розглядається.

Слід зазначити, що змінні n_{im} та λ_{im} пов'язані співвідношенням

$$n_{im} = P_m \exp \left(\sum_{j=1}^J \lambda_{jm} a_{ji} - c_{im} - \phi_{im} \right), \quad (5)$$

яке впливає з явного виду похідної $\frac{\partial G_m}{\partial n_{im}}$.

Легко бачити, що im можна виразити через рівноважні кількості I -го речовини в m -й клітині n_{im}^* : $n_{im} = n_{im}^* e^{-\phi_{im}}$.

Даний вираз дає підставу для визначення надрівноважних поправок, наприклад, експериментально визначених значень n_{im} і n_{im}^* :

$$\phi_{im} = -\ln \frac{n_{im}}{n_{im}^*}.$$

Для врахування взаємодії сусідніх клітин рішення системи (4) виду (5) повинні задовольняти рівняння безперервності, що описує види:

$$D_i \frac{\partial^2}{\partial x^2} n_i = F_i(n, x), \quad (7)$$

де $F_i(n, x)$ – враховує взаємодію i -го речовини з межами.

Підставляючи $n(x)$ у вигляді (5) до рівняння (7) отримуємо рівняння для поширення порушення в системі:

$$-\frac{\partial^2 \phi_i}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial \phi_i}{\partial x} \right)^2 + \frac{\partial \phi_i}{\partial x} f_i(x) + g_i(x) = \varpi_i, \quad (8)$$

де

$$f_i(x) = 2(c'_i - \sum_j a_{ji} \lambda'_j - \frac{P'}{P}), \varphi_i|_{x=0} = -\ln \frac{n_i}{n_i^*}, n'_i(x=L) = \Pi_i$$

$$g_i(x) = (c'_i)^2 - 2c'_i \sum_j a_{ji} \lambda'_j + \left(\sum_j a_{ji} \lambda'_j \right)^2 + \quad (8a)$$

$$+ 2 \frac{P'}{P} \left(c'_i - \sum_j a_{ji} \lambda'_j \right) - c_i'' + \sum_j a_{ji} \lambda_j'' + \frac{P''}{P}.$$

Величина φ_i враховує вплив граничних умов та енергообмін на межах осередку на хімічну рівновагу. Взагалі, граничні умови для (8) можуть бути отримані з граничних умов для рівняння масопереносу (7) згідно зі схемою:

$$n_i(x_0) = n_i^0 \rightarrow \varphi_i|_{x=0} = -\ln \frac{n_i}{n_i^*}, \quad (9)$$

$$n'_i(x=L) = \Pi_i \rightarrow \varphi'_i|_{x=L} = \sum_j a_{ji} \lambda'_j + \frac{P'}{P} - c'_i - \frac{\Pi_i}{P} \quad (9a)$$

є n_i^* – рівноважна концентрація, Π_i – величина пропорційна потоку i -го речовини при $x = L$.

Величини $\varphi_{im} = \varphi_i(x_m)$ і λ_{jm} взаємозалежні, тому доцільно скористатися методом Зейделя, розділивши процес розв'язання системи (4) і диференціального рівняння (8) підставляючи по черзі отримані значення φ_{im} систему (4), а отримані з неї λ_{jm} коефіцієнти і крайові умови рівняння (8).

Якщо аналізований процес перебуває у стаціонарному стані, можна вимагати виконання принципу детального рівноваги у сенсі сталості кількості атомів у кожному елементарному осередку й у обсязі загалом. З іншого боку, в результаті хімічних реакцій атоми не зникають і не виникають, а відбувається їхнє перегрупування як між речовинами, так і в просторі. А звідси випливає, що якщо система містить J сортів атомів, то для концентрації атомів j -го сорту b_j має виконуватися закон збереження у формі:

$$\nabla^2 b_j = 0, \quad j=1..J. \quad (10)$$

Розв'язання відповідної крайової задачі для рівнянь (10) на сітці різниці є величини b_{jm} входять до системи рівнянь виду (4). Отже, стаціонарний стан системи у випадку описується рішенням системи нелінійних рівнянь (4) і крайових завдань диференціальних рівнянь (8-10).

Отримана вище модель дозволяє описати твердий розчин як суміш ідеальних газів (наближення, яке працює в багатьох випадках, особливо при низьких концентраціях домішок, крім того, неідеальність можна врахувати запровадженням активностей, що досить тривіально в рамках цієї моделі). Тому неважко транслювати опис перенесення в газовій фазі опис розподілу домі-

шок у твердому тілі, розглянувши його також як сукупність елементарних осередків. Для цього необхідно написати умову для узгодження двох частин системи для вирішення різницевої схем диференціальних рівнянь (8) та (10) у газовому середовищі та твердому розчині.

Розглянемо межу поділу фаз. При цьому вважатимемо, що межа розділу фаз проходить по межі між $\sigma+1$ σ клітинами. Клітина $m = \sigma$ повинна відповідати шару товщиною h адсорбованого газу. Наступна клітина ($m=\sigma+1$) відповідає приповерхневому шару твердого тіла завтовшки h_1 . Оскільки обидві фази відрізняються хімічним складом, то на межі коефіцієнти дифузії зазнають стрибка. При цьому, оскільки проникнення дифузанта проходить стадію адсорбції, то для потоків речовини ліворуч і праворуч поверхні для однієї і тієї ж речовини через принцип детальної рівноваги має виконуватися співвідношення:

$$D_- \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_- = D_+ \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_+, \quad (11)$$

де D_- – D_+ коефіцієнти дифузії для даної речовини в газі і в твердому тілі однієї і тієї ж речовини. Розділивши обидві частини (11) на D_+ та, скориставшись визначенням кількості атомів у комірі b_{jm} , отримуємо співвідношення для приповерхневої ділянки:

$$\frac{\partial b_j}{\partial x} \Big|_+ = \sum_i a_{ji} \frac{D_-}{D_+} \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_- . \quad (12)$$

Якщо ввести різницеві оператори Δ_+ і Δ_- , що визначаються як кінцеві різниці

$$\Delta_- y = y_\sigma - y_{\sigma-1}, \quad \Delta_+ y = y_{\sigma+1} - y_\sigma, \quad (13)$$

тоді (12) можна записати у вигляді різницевої схеми:

$$\Delta_+ b_j = \frac{h}{h_1} \sum_i a_{ji} \frac{D_-}{D_+} \Delta_- b_j. \quad (14)$$

Розглядаючи n , c , λ як функції координати x , підставимо вираз (5) (11). Після деяких перетворень отримаємо:

$$D_- \left(\frac{\partial \ln P}{\partial x} \Big|_- + \sum_j a_{ji} \frac{\partial \lambda_j}{\partial x} \Big|_- - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x} \Big|_- - \frac{\partial c_i}{\partial x} \Big|_- \right) =$$

$$= D_+ \left(\frac{\partial \ln P}{\partial x} \Big|_+ + \sum_j a_{ji} \frac{\partial \lambda_j}{\partial x} \Big|_+ - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x} \Big|_+ - \frac{\partial c_i}{\partial x} \Big|_+ \right) \quad (14)$$

Товщини шарів h і h_1 вибираються таким чином, щоб клітини $\sigma+1$ σ можна було розглядати у взаємній термодинамічній рівновазі окремо від об'ємних, тобто стало б можливим застосувати до них умову рівності хімічних потенціалів, яка

в даному випадку може бути сформульована через параметри λ_{jm} , що мають сенс хімічного потенціалу на атом, як:

$$\lambda_{j\sigma} = \lambda_{j\sigma+1}. \quad (15)$$

Використовуючи граничну умову (9а) і рівність (15) з (14) можна отримати вираз для $\Delta_+ \phi$ явного вигляді:

$$\Delta_+ \phi_i = \ln \frac{P_{\sigma+1}}{P_{\sigma}} - \Delta_+ c_i - \frac{D_-}{D_+} \frac{h_1}{h} \delta \phi_{\text{гп}}, \quad (16)$$

де $\delta \phi_{\text{гп}}$ величина визначає вплив поверхні на концентрацію і-го речовини в приповерхневій зоні незалежно від інших речовин. Сенс цієї поправки буде ще очевидніший, якщо для вибору розмірів навколоповерхневих осередків скористатися критерієм

$$\frac{D_-}{D_+} \frac{h_1}{h} \cong 1. \quad (17)$$

Тоді отримуємо вираз для стрибка величини ϕ_{im} на кордоні:

$$\Delta_+ \phi_i = \ln \frac{P_{\sigma+1}}{P_{\sigma}} - \Delta_+ c_i - \delta \phi_{\text{гп}} \quad (18)$$

Якщо не враховувати енергетичного впливу поверхні на прилеглі шари, то нехтуючи останнім доданком (18), отримаємо:

$$\Delta_+ \phi_i \approx \ln \frac{P_{\sigma+1}}{P_{\sigma}} - \Delta_+ c_i. \quad (19)$$

Безпосередньою перевіркою можна переконатися, що вираз (19) описує рівновагу газ – тверде тіло у найпростішому випадку для розчинення речовини у твердому тілі, а також випаровування або конденсацію парів твердого тіла.

Алгоритм для розрахунку стаціонарного стану при впливі зовнішнього обурення матиме такий вигляд:

Крок 1. Для кожної m – ї комірки вирішимо систему рівнянь виду (4) щодо змінних λ_{jm} , P_m , n_{km} при деякому значенні кількості атомів у цій клітинці b'_{jm} (тут t – номер ітерації).

Крок 2. Для отриманого набору величин λ_{jm} для кожного осередку оцінимо вплив сусідніх, обчисливши поправку ϕ'_{im} з рівняння (8) $\phi(x)$.

Крок 3. Перерахуємо розподіл атомів b'^{t+1}_{jm} по осередках реактора з вирішення крайової задачі для $b(x)$ диференціального рівняння (10).

Крок 4. Оцінимо збіжність, порівнюючи значення величин n_{km} , λ_{jm} і ϕ_{im} , отриманих на поточній та попередній ітераціях, якщо норма їх різниці більша за деяку наперед задану величину ε , то слід перейти до початку нової ітерації.

Крок 5. За знайденими P_m , λ_{jm} і ϕ_{im} знайдемо n_{im} . Набір величин n_{im} і n_{km} – це потрібний розподіл.

Як початкове наближення можна взяти рівномірний розподіл b_{jm} , а для $\phi_{im} = 0$. Тоді першому кроці алгоритму буде отримано перше наближення для λ_{jm} .

Висновки. Таким чином, стаціонарний стан хімічної гетерофазної системи, викликаний точковим джерелом обурення хімічного складу, описується за допомогою мінімумів функціоналів виду (3), відповідних зсуву вільної енергії Гіббса від рівноважного значення в елементарних клітинах системи, поширення якого по системі описується диференціальними рівняннями (14). Вплив кордону враховується введенням стрибка зміщення (18) для узгодження масопереносу в газовій та конденсованій фазі. При цьому за рахунок розгляду прикордонних до поверхні розділу фаз зон (елементарних осередків) описується не тільки розчинення домішок у твердому тілі, але сорбційні явища. Важливо, у цьому сенсі, що величина $\Delta_+ c_i$, що відповідає стрибку вільної енергії поверхню – розчин описує зміну енергії вільної частки у процесі впровадження поверхневі шари твердого тіла. Отже, отримана математична модель, що описує систему типу газ – поверхня – тверде тіло, дозволяє описувати вплив процесів в об'ємі реактора на процеси, що протікають у приповерхневому шарі, виходячи з термодинамічних характеристик. Подальший розвиток моделі – це побудова тривимірної моделі масопереносу. Також бажано покращити автоматичний облік утворення нових фаз згідно з правилом Гіббса з автоматичною корекцією системи рівнянь.

Список літератури:

1. Wenxiao Hu, Kai Chen, Tao Tao, et al. High-rate growth of single-crystal diamond with an atomically flat surface by microwave plasma chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*. 2022. Nanjing, China. Vol. 763.
2. Lantos P.V., Jonson N.M., Street R.A. Light-enhanced hydrogen motion in SiH. *Phys. Rev. Lett.* 1991. Vol. 67. no. 19.
3. Lavrenko V.A., Podchernyaeva I.A., Shchur D.V., Zolotareno A.D., Zolotareno, A.D. Features of Physical and Chemical Adsorption During Interaction of Polycrystalline and Nanocrystalline Materials with Gases. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. Ukraine, 2018. Vol. 56, Issue 9–10. P. 504–511.
4. Юрченко І.О., Авраменко А.І., Щербак М.О. Фізична та колоїдна хімія Physical and colloidal chemistry. Ukraine : "Магнолія 2006", 2021. 950 с.

5. Boll R.H. Calculation of complex equilibrium with an unknown Number of Phases. *Journ. Chem. Phys.* Vols.34, 1960. P. 1108–1110.
6. Sancier K.M., Morrison S.R. Wisendanger H.V.O. Catalysis and chemical reaction rate of hydrogen atom with germanium. *J. Catalysis.* 1966. Vol. 5. № 2. P. 361–365.
7. Mafliet W. Series solutions of nonlinear coupled reaction diffusion equations. *J. Phys.Appl.* № 23. 1991. P. 5499–5503.
8. Jacucci G., Poseth M. Monte Carlo calculation of lattice vacancies by the method of overlapping distribution. *Solid State Comm.* 1980. Vols. 33, 11. P. 35–37.
9. Anderson J.O., Ager J. Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases. *Appl. Phys.* 72, 1992. № 4. P. 1350–1353.
10. Wise H., Wood B.J. Reactive collision between gas and surface atoms. *Adv. at. and mol. Phys.* 1967. Vols. 3. P. 290–353.
11. Model calculations for hydride nucleations on oxide-coated metallic surfaces. *J. alloys and Compounds.* 1992. № 1. P. 11–23.
12. Johnson N.M., Doland C., Ponce F. Hydrogen in crystalline semiconductors. A review of experimental results. *Physica B.* 1991. Vol. 1–4. № 3–20. P. 3–20.
13. De Groot, Masur S. *Nonequilibrium thermodynamics.* USA : Courier Corporation. 1984. P. 510.
14. De Groot. About thermodynamics irreversible heat and a mass exchange. *Heat and mass transfer.* Минск : Наука и технологии. 1965. P. 63–70.
15. Bumstead H. A., Gibbs J. W. *Scientific Papers of J. Willard Gibbs.* 2015. Thermodynamics. USA : Creative Media Partners, LLC.
16. Lopushanskaya A.M. (Ed.). Thermodynamics of irreversible processes : *Sci. works.* 1992. Ukraine : Academy of Sciences of the USSR of IOHRAN.

Sgadov S.O. AN ALGORITHM FOR COMPOSITION MODELING OF NEAR-SURFACE LAYERS OF SOLIDS UNDER THE INFLUENCE OF ACTIVATED GAS PHASE

The article is devoted to the development of a mathematical model and algorithm that describes changes in the composition of the near-surface layers of a solid under the action of an activated gas phase. An extended one-dimensional heterogeneous system was chosen for modeling, which includes a gas mixture interacting with the surface of a crystalline sample; a zone of influence of an external excitation source; a gas phase with possible precipitation of condensed phases of individual substances, for example, on the passive walls of a reactor in which the system being modeled may be located; a near-surface region of a solid, the chemical composition of which undergoes changes under the action of an activated gas phase; a region of the volume of a solid, which can be considered as a rigid solution, the parameters of which can change under the action of changes in the gas phase. The model is based on the methods of equilibrium thermodynamics and gas kinetics, which allows taking into account the thermodynamic parameters obtained on the basis of independent experimental data. The proposed model makes it possible to estimate the equilibrium composition of elementary cells and its change during the activation of the gas phase. The system is divided into elementary cells, in which the thermodynamic parameters are homogeneous. It was found that the deviations from equilibrium in these cells are subject to corrections to the equilibrium chemical potentials of substances, which allows using the principle of minimum Gibbs free energy to calculate the distribution of substances both in the gas phase and in the solid. For this, the principle of microcirculation is used Onsager, according to which the size of the unit cell in the gas phase should be no less than the mean free path, and in a solid – more than the length of interatomic bonds. The article provides an example of the transition for the boundary conditions of the differential equations of mass transfer to the equations that describe the process of transferring the chemical potential shift. Also an algorithm for calculating the steady state under the influence of an external disturbance is presented.

Key words: thermodynamics, equilibrium concentration, mass transfer, energy Gibbs, heterogeneous system.