

Dampfdruckuntersuchungen im System Zn – Si – P

Von J. KORB und K. HEIN

Freiberg, Bergakademie, Sektion Metallurgie und Werkstofftechnik

Inhaltsübersicht. An den Verbindungen SiP, Zn₃P₂ und ZnSiP₂ wurden die Gleichgewichtsdrucke mit dem Bourdon-Manometer bestimmt. Entsprechend der Dissoziation der Verbindungen wurden aus den K_p-Werten die freien Reaktionsenthalpien berechnet. Unter Berücksichtigung der Cp-T-Funktionen konnten die Standard-Werte für die Bildungsenthalpie und Entropie von SiP, Zn₃P₂ und ZnSiP₂ ermittelt werden. Im Ergebnis der Untersuchungen wurden Stabilitätsbetrachtungen im System Zn – Si – P angestellt.

Vapour Pressure Investigations in the System Zn – Si – P

Abstract. Equilibrium pressures on the compounds SiP, Zn₃P₂, and ZnSiP₂ were determined with a Bourdon-Manometer. Corresponding to the decomposition of the compounds the free reaction energies were calculated from the K_p data. Considering Cp-T functions it was possible to determine standard data of the heat of formation and the entropy of SiP, Zn₃P₂, and ZnSiP₂. As a result of our investigations considerations of stability were carried out in the system Zn – Si – P.

1. Einleitung

Im Zusammenhang mit der Herstellung der ternären halbleitenden Verbindung ZnSiP₂ wurden in der Literatur Untersuchungsergebnisse zur Dissoziation dieser Substanz veröffentlicht.

Zur Beschreibung des Dissoziationsverhaltens lassen sich folgende Reaktionsgleichungen formulieren:



Mit den bekannten Angaben zu den Gleichgewichten (2) bis (5) und den eigenen experimentellen Ergebnissen führten VALOV und USCHAKOVA [1] eine mathematische Simulierung der Dissoziation von festem ZnSiP₂ durch. Die dabei von den genannten Autoren sowie von BUEHLER und WERNICK [2] ermittelten Dissoziationsdrücke weichen erheblich voneinander ab. Im Hinblick auf eine Bestimmung der thermodynamischen Zustandsfunktionen für das System Zn – Si – P wurden auf Grund dieser widersprüchlichen Angaben eigene Untersuchungen erforderlich.

2. Dampfdruckbestimmungen mit dem Bourdon-Manometer

2.1. Versuchsapparatur

Die experimentellen Untersuchungen erfolgten vorzugsweise mit dem Bourdon-Löffel-Manometer, das als Nullpunktinstrument betrieben wurde. Der aufgebrachte äußere Kompensationsdruck entsprach dabei dem Gesamtdissoziationsdruck über der Verbindung.

Eine schematische Darstellung der Versuchsapparatur zeigt Abb.1. Das Bourdon-Löffel-Manometer ist durch das Druckkompensationssystem mit einem Hochvakuumpumpstand verbunden, mit dem die Anlage vor Versuchsbeginn auf weniger als 10^{-2} Torr evakuiert werden konnte. Die Temperaturmessung erfolgte an der Belüftungsspitze, an der Unterkante des Manometerquersteiges und an der Probe selbst. Damit war es möglich, den radialen Temperaturverlauf im Rohrofen auch während des Versuches ständig zu verfolgen. Zur Kompensation des Druckes oberhalb etwa 720 Torr wurde Argon einer Druckgasflasche entnommen. Wie die Untersuchungen gezeigt haben, konnten die angefertigten Quarzlöffel bis maximal 1323 K eingesetzt werden. Darüber hinaus wurde, vor allem bei Langzeitmessungen über mehr als 24 Stunden, die plastische Deformation des Quarzlöffels unzulässig hoch. Mit der beschriebenen Anlage konnten maximal etwa 1300 Torr beherrscht werden. Diese obere Grenze wird durch die Schlifffverbindungen im Kompensationssystem festgelegt.

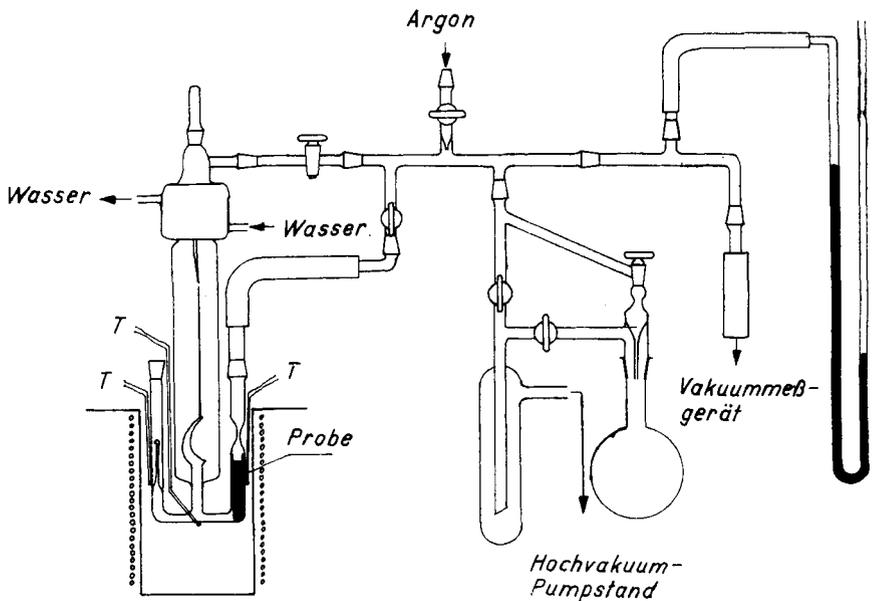


Abb.1 Schematische Darstellung der Versuchsapparatur mit Bourdon-Löffel-Manometer (zum Zeitpunkt des Evakuierens)

2.2. Versuchsergebnisse und ihre Diskussion

2.2.1. Siliciumphosphid — SiP

Zunächst wurde Siliciumphosphid eingesetzt, dessen chemische Zusammensetzung einem $\text{SiP}_{0,8-0,9}$ entsprach.

Röntgenographisch konnte die Einphasigkeit der Verbindung nachgewiesen werden. Die Substanzmenge wurde entsprechend einer spezifischen Einwaage von 117 mg/cm^3 freies Volumen ge-

wählt. Der Gleichgewichtsdruck über SiP war nach etwa 10 bis 12 Stunden erreicht. Die Messungen lagen im Temperaturbereich von 1173 bis nahe 1373 K. In Übereinstimmung mit den Literaturangaben konnte eine reversible Gleichgewichtseinstellung beobachtet werden.

Die Temperaturabhängigkeit des Gesamtdissoziationsdruckes über Siliciumphosphid aus den eigenen Messungen und den Angaben von BILTZ [3], gemessen mit einem Quarzspiralanometer, zeigt Abb.2. Beide Kurven stimmen relativ gut überein.

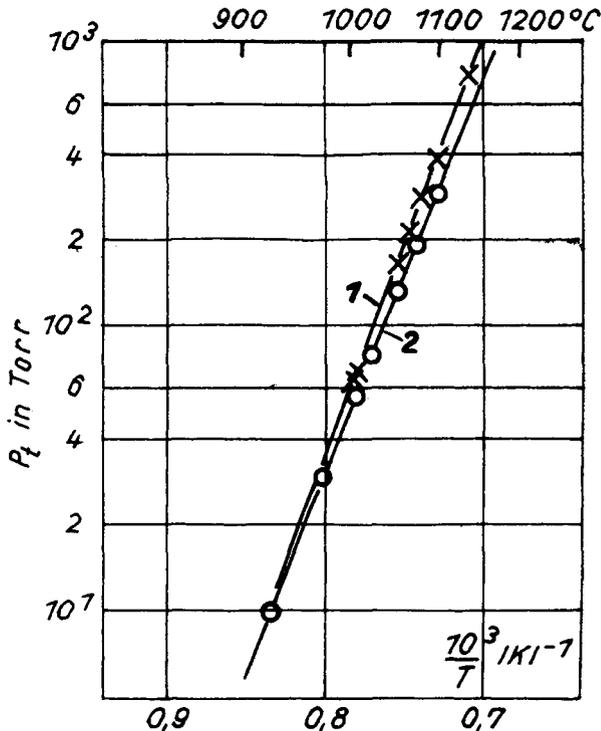


Abb.2 Der Gesamtdissoziationsdruck p_t über festem SiP. 1 nach BILTZ: $\lg p_t = 13,2601 - 14672,4 \cdot T^{-1}$; 2 eigene Messungen (Bourdon-Manometer): $\lg p_t = 12,5724 - 13879,5 \cdot T^{-1}$

Unter Berücksichtigung der Phosphordissoziation nach Reaktionsgleichung (5) wurden für die Dissoziation des SiP entsprechend der Reaktionsgleichung (2) die Temperaturfunktion der Gleichgewichtskonstanten K_p und der freien Reaktionsenthalpie ΔG_T° berechnet:

$$\lg K_p(2) = 2,533 - 3714,75 \cdot T^{-1} \quad (6)$$

$$\Delta G_T^\circ(2) = 16991 - 11,586 \cdot T [\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}]. \quad (7)$$

Zur Bestimmung der Standardwerte für die Bildungsenthalpie und Entropie von Siliciumphosphid wurde neben den bekannten Molwärmen der Elemente Silicium und gasförmigen Phosphor $P_{4(g)}$ eine nach NEUMANN u. KOPP geschätzte Temperaturfunktion der Molwärme für SiP verwendet. Eine Zusammenstellung der ermittelten Daten zeigt Tab. 1.

Tabelle 1 Zusammenstellung der Standardwerte für die Bildungsenthalpie ΔH_{298}° und Entropie S_{298} der Verbindung $\text{SiP}_{(s)}$

Quellenangabe	Bildungsenthalpie $-\Delta H_{298}^\circ$ [cal · mol ⁻¹]	Entropie S_{298}° [cal · grd ⁻¹ · mol ⁻¹]
Eigene Untersuchungen	17978 ± 909	3,8 ± 1,1
Nach BILTZ [3]	18890 ± 909	3,0 ± 1,1
KUBASCHEWSKI u. EVANS [4]	16500 ± 2 500	(6,8)

Der Vergleich mit den Literaturangaben läßt eine relativ gute Übereinstimmung innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen erkennen.

2.2.2. Zinkphosphid – Zn_3P_2

Die Messungen wurden am Zinkphosphid fortgesetzt, dessen chemische Zusammensetzung einem Zn_3P_2 entsprach. Die röntgenographische Phasenanalyse bestätigte die Einphasigkeit der Verbindung. Die Substanzmenge entsprach einer spezifischen Einwaage von 108 mg/cm³ freies Volumen.

Die Messungen mit dem Bourdon-Löffel-Manometer wurden sowohl bei steigender als auch fallender Temperatur durchgeführt. Gegenüber dem Siliciumphosphid wurde über dem $\text{Zn}_3\text{P}_{2(s)}$ der Gleichgewichtsdruck bereits in weniger als 5 Stunden erreicht.

Abb. 3 zeigt die ermittelte Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdissoziationsdruckes p_t aus den eigenen Messungen im Vergleich mit den Literaturangaben von SCHOONMAKER, VENTIKARAMAN und LEE [5] (Effusionsmethode) und VALOV und USCHAKOVA [1] (Gasphasenisolierung). Wie Abb. 3 zeigt, liegen die mit dem Bourdon-Löffel-Manometer gemessenen Drucke nahe den Werten, die aus den Effusionsuntersuchungen stammen. SCHOONMAKER u. a. [5] konnten durch die Kopplung der Effusionszelle mit einem Massenspektrometer für das Zinkphosphid eine kongruente Zersetzung nachweisen. Damit war es möglich, den mit dem Bourdon-Manometer gemessenen Gesamtdruck in die einzelnen Partialdrucke zu zerlegen. Unter Berücksichtigung der Phosphordissoziation (5) wurde für die Dissoziation des $\text{Zn}_3\text{P}_{2(s)}$ entsprechend der Reaktionsgleichung (3) die Temperaturfunktion der Gleichgewichtskonstanten K_p (3) und der freien Reaktionsenthalpie ΔG_T° (3) berechnet:

$$\lg K_p(3) = 20,793 - 29193 \cdot T^{-1} \quad (8)$$

$$\Delta G_T^\circ(3) = 133529 - 95,107 \cdot T \text{ [cal · mol}^{-1}\text{]}. \quad (9)$$

Die Bestimmung der Standardwerte für die Bildungsenthalpie und Entropie des $\text{Zn}_3\text{P}_{2(s)}$ erfolgte in analoger Weise zum $\text{SiP}_{(s)}$. Tab. 2 läßt Abweichungen zwischen den Daten aus den verschiedenen Untersuchungsmethoden erkennen.

SCHOONMAKER u. a. [5] stellten bei ihren Untersuchungen fest, daß die Bildungsenthalpien aus den Messungen mit der Effusionszelle und dem Massenspektrometer mit ± 3 kcal · mol⁻¹ relativ gut übereinstimmten. Sie zogen deshalb ihre Werte den calorimetrisch bestimmten Daten (KARVELIS (zit. [5]) vor. Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen mit dem Bourdon-Löffel-Manometer

kann gefolgert werden, daß die im vorliegenden Beitrag berechnete Standard-Bildungsenthalpie von $-\Delta H_{298}^{\circ} [\text{Zn}_3\text{P}_2(\text{s})] = 40,0 \pm 2,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ einen brauchbaren Wert darstellt.

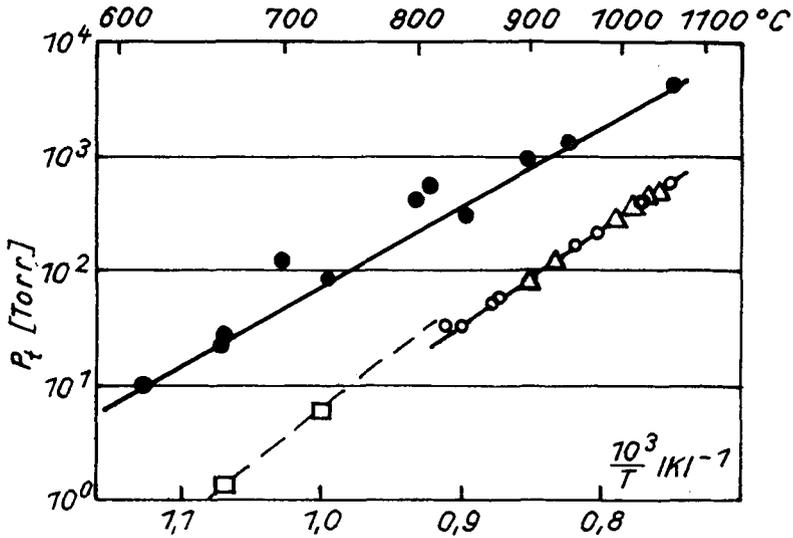


Abb. 3 Der Gesamtdissoziationsdruck p_t über festem Zn_3P_2 nach verschiedenen Meßmethoden

- Gasphasenisolierung (VALOV-USCHAKOVA)
- Effusionsmethode (SCHOONMAKER u. a.)
- △ Bourdon-Löffel-Manometer (eigene Messung), ○ Aufheizen, △ Abkühlen

Tabelle 2 Zusammenstellung der Standardwerte für die Bildungsenthalpie ΔH_{298}° und Entropie S_{298}° der Verbindung $\text{Zn}_3\text{P}_2(\text{s})$

Untersuchungsmethode	Bildungsenthalpie $-\Delta H_{298}^{\circ}$ [kcal · mol ⁻¹]	Entropie S_{298}° [cal · grd ⁻¹ · mol ⁻¹]
Bourdon-Manometer (Eigene Untersuchung)	$40,0 \pm 2,5$	43 ± 4
Gasphasenisolierung (VALOV u. USCHAKOVA)	$47,5 \pm 5,5$	39 ± 6
Effusionsmethode (SCHOONMAKER u. a.)	$39,5 \pm 5,0$	35 ± 6
Calorimetrisch (KARVELIS)	$55,0 \pm 5,0$	
Schätzung	$53,0 \pm 3,0$	39 ± 5

Die tabellierten Standard-Entropien für das Zinkphosphid gruppieren sich mit einer Abweichung von $\pm 4 \text{ cal} \cdot \text{grd}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ um $39 \text{ cal} \cdot \text{grd}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der oben berechnete Wert liegt dabei mit $43 \pm 4 \text{ cal} \cdot \text{grd}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ an der oberen Bereichsgrenze.

Gegenüber dem Siliciumphosphid (SiP) besitzt zwar das Zinkphosphid (Zn_3P_2) pro g-Atom etwa die gleiche Bildungsenthalpie, beim Vergleich der Entropien wird dagegen der größere Fehlorderungsgrad des Zinkphosphides sichtbar.

2.2.3. Zinksiliciumphosphid – ZnSiP_2

Im letzten Teil der Untersuchungen wurde Zinksiliciumphosphid eingesetzt, das nach dem Gasphasentransport mit ZnCl_2 hergestellt worden ist. Die spezifische Einwaage wurde von etwa 8 mg/cm^3 schrittweise bis auf 816 mg/cm^3 freies Volumen erhöht. Abb.4 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Es wurden hier die

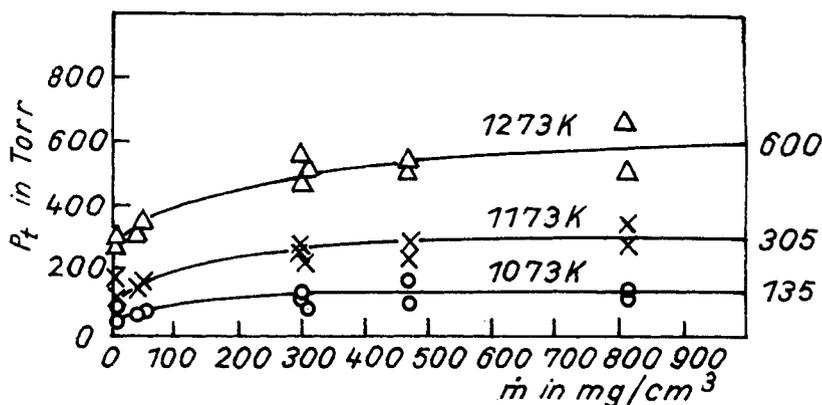


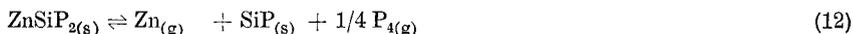
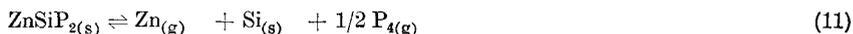
Abb. 4 Der Gesamtdissoziationsdruck p_t über $\text{ZnSiP}_{2(s)}$ als Funktion der spezifischen Einwaage \bar{m} und der Temperatur nach Messungen mit dem Bourdon-Löffel-Manometer

Drucke für 1073, 1173 und 1273 K dargestellt. Für 1000 mg/cm^3 läßt sich aus der Darstellung der wahrscheinliche Dissoziationsdruck über stöchiometrischem ZnSiP_2 extrapolieren. Es kann dazu die folgende Beziehung angegeben werden:

$$\lg p_t(\text{ZnSiP}_2) = 6,252 - 4422 \cdot T^{-1} [\text{Torr}]. \quad (10)$$

Eine Gegenüberstellung zu den Ergebnissen anderer Autoren zeigt Tab. 3. Danach sind die von VALOV und USCHAKOVA [1] ermittelten Drucke auf die sehr geringen Einwaagen zurückzuführen. Demgegenüber lassen sich die erhöhten Drucke bei BUEHLER und WERNICK [2] nicht eindeutig erklären.

Für die thermodynamische Auswertung der gemessenen Dissoziationsdrucke über ZnSiP_2 wurden verschiedene Reaktionsgleichgewichte untersucht:



In Übereinstimmung mit Ergebnissen aus eigenen Untersuchungen zur Stöchiometrie des $\text{ZnSiP}_{2(s)}$ wurde entsprechend Gl. (11) das Molverhältnis von Zn:P in der Gasphase gleich 1:2 und entsprechend Gl. (12) mit 1:1 angenommen. Indem

die ermittelten Gleichgewichtsdrucke über den Verbindungen $\text{SiP}_{(s)}$ und $\text{Zn}_3\text{P}_{2(s)}$ eingesetzt wurden, konnten die K_p - und ΔG_T° -Beziehungen bestimmt werden. Für die freien Reaktionsenthalpien gilt:

$$\Delta G_T^\circ(11) = 30339 - 21,233 T \text{ [cal} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (14)$$

$$\Delta G_T^\circ(12) = 25283 - 18,032 T \text{ [cal} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (15)$$

$$\Delta G_T^\circ(13) = 11922 - 7,561 T \text{ [cal} \cdot \text{mol}^{-1}]. \quad (16)$$

Tabelle 3 Vergleichende Darstellung zum Dissoziationsdruck über der ternären Verbindung ZnSiP_2

Meßmethode	Dissoziationsdruck über ZnSiP_2		
	p_t in atm bei		
	1273 K	1373 K	1633 K
Bourdon-Löffel-Manometer (eigene Untersuchungen, 1000 mg/cm ³)	0,7	1,4	5
Isolierung der Gasphase (VALOV u. USCHAKOVA [1], 9 bis 20 mg/cm ³)	0,1	0,3	3
Statische Methode mit Spezial- ampulle (BUEHLER u. WERNICK [2])	7,8	10,9	23

Unter Berücksichtigung des gemessenen Gesamtdruckes über $\text{ZnSiP}_{2(s)}$ sowie der Temperaturabhängigkeit der Molwärmen wurden die in Tab. 4 zusammengestellten Standardwerte für die Bildungsenthalpie und Entropie der ternären Verbindung berechnet. Entsprechend der hohen thermischen Stabilität von ZnSiP_2 , der Herstellungsprozeß läuft bei 1323 bis 1373 K ab, muß der positive Wert von 5,3 kcal/mol als Bildungsenthalpie ausgeschlossen werden.

Tabelle 4 Zusammenstellung der Standardwerte für die Bildungsenthalpie und Entropie der ternären Verbindung $\text{ZnSiP}_{2(s)}$

	Bildungsenthalpie ΔH_{298}° [cal · mol ⁻¹]	Entropie S_{298}° [cal · grd ⁻¹ · mol ⁻¹]
Reaktion (11)	5280 ± 3120	49,6 ± 4,4
Reaktion (12)	- 8912 ± 3460	39,5 ± 4,9
Reaktion (13)	-14496 ± 3460	35,5 ± 4,5
VALOV u. USCHAKOVA (Reaktion (11))	-16000 ± 2100	43,6 ± 0,7
BUEHLER u. WERNICK	-10000	24 bis 32
Schätzung	-29600 ± 5000	26 ± 5

Eine chemische Untersuchung der Gasphase über ZnSiP_2 deutet auf einen hohen Phosphorüberschuß hin (etwa 4fach gegenüber Zink). Aus metallographischen Untersuchungen zur Stöchiometrie von ZnSiP_2 ergaben sich wiederholt Hinweise für die Existenz der binären Verbindung Zn_3P_2 bei gezüchteten ZnSiP_2 -

Kristallen. In analoger Weise zu den ternären Arseniden konnte bei Taupunkt-Untersuchungen am ZnSiP_2 im Bereich von 1073 bis 1273 K etwa 5 Grad unterhalb der jeweiligen Probertemperatur ein Kondensat nahe der Zusammensetzung Zn_3P_2 in der abgekühlten Ampullenspitze beobachtet werden. Daraus kann geschlossen werden, daß sich im Temperaturbereich von 1073 bis 1273 K entsprechend der Reaktion (13) der Dissoziationsdruck über der ternären Verbindung aus den Zersetzungsprodukten von Zn_3P_2 und Phosphor aufbaut.

Entsprechend der thermischen Stabilität der betrachteten Verbindungen wird die Synthese von ZnSiP_2 zunächst über die Bildung der binären Zinkphosphide (Zn_3P_2 , ZnP_2) und nach Aktivierung des Siliciums oberhalb 1273 K über die mögliche Zwischenstufe SiP zur ternären Verbindung ablaufen.

Für die Herstellung ohne Transportmittel dürfte die Beobachtung wichtig sein, daß bei den dafür üblichen Temperaturen um 1373 K Maximaldrucke von 2 atm zu erwarten sind.

Bei der Lösungszüchtung mit Zinn und Zink als Lösungsmittel wird dabei der im geschlossenen System herrschende Druck hauptsächlich vom Phosphor aus der ternären Verbindung sowie vom Lösungsmittel Zink bestimmt.

Unser Dank gilt Herrn Dipl.-Chem. WERNER REICHELT, Herrn Dr. sc. HEINRICH OPPERMANN und Herrn Dr. sc. ERICH WOLF, Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung der AdW der DDR, Dresden, für die wertvolle Unterstützung beim Aufbau der Versuchsanlage.

Literatur

- [1] JU. A. VALOV u. T. N. USCHAKOVA, *Zv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat.* **VII**, 1, 13 (1971).
- [2] E. BUEHLER u. J. H. WERNICK, *J. Crystal Growth* **8**, 324 (1971).
- [3] W. BILTZ, *S.-Ber. Preuß. Akad. Wiss., phys.-math. Kl.* **X**, 1938.
- [4] O. KUBASCHEWSKI u. E. LL. EVANS, *Metallurgische Thermochemie*, VEB Verlag Technik, Berlin 1959.
- [5] R. C. SCHOONMAKER, A. R. VENTIKARAMAN u. P. K. LEE, *J. Phys. Chem.* **71**, 2676 (1967).

Bei der Redaktion eingegangen am 19. November 1975.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. K. HEIN u. J. KORB, Sektion Metallurgie u. Werkstofftechnik d. Bergakademie, DDR-92 Freiberg, G.-Zeuner-Str. 5



Chefredakteur: Professor Dr. Dr. h. c. Günther Rienäcker, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5.
 Anzeigen Inland: DEWAG-Werbung Leipzig, DDR-701 Leipzig, Brühl 34-40, Ruf 79740. Ausland: Interwerbung GmbH, DDR-104 Berlin, Tucholskystr. 40, Ruf 425196.
 Verlag Johann Ambrosius Barth, DDR-701 Leipzig, Salomonstraße 18b, Ruf 295245. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1388 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR.
 Druck: VEB Druckhaus Köthen, DDR-437 Köthen
 Printed in the German Democratic Republic
 Artikel-Nr. (EDV) 75 410