

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.28 181.1 : 541.124.7

УГАЙ Я. А., СЕМЕНОВА Г. В., СОКОЛОВ Л. И.,
ГОНЧАРОВ Е. Г.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ МОНОФОСФИДА КРЕМНИЯ

Термическая диссоциация монофосфида кремния изучена с помощью статического манометрического метода. На основании экспериментальных данных проведен расчет некоторых термодинамических параметров этого процесса.

Монофосфид кремния (SiP) представляет интерес в связи с широким использованием процесса диффузии фосфора в кремнии [1]. Однако его использование в этом направлении невозможно без тщательного исследования температурной зависимости давления диссоциации. Сведения о характеристиках этого процесса устарели [2], так как тензиметрические исследования проводили на материале, чистота и структура которого были далеки от современных требований полупроводникового материаловедения.

В настоящей работе температурная зависимость давления диссоциации монофосфида кремния была изучена с помощью статического манометрического метода [3]. Чувствительность мембраны составляла 13,3 гПа на 1 мм отклонения стрелки нуль-манометра. Для регистрации контрдавления использовали образцовый манометр типа МО (класс точности — 0,4, погрешность $\pm 0,4\%$). Таким образом, погрешность давления определялась погрешностью образцового манометра, но не чувствительностью мембраны.

Для исследования использовали образцы монофосфида кремния блочной структуры, полученного по методике [4]. Перед загрузкой в реакционную камеру манометра слитки измельчали до величины зерна $1 \div 1,5$ мм. Для достижения равновесия при каждой выбранной температуре осуществляли 4–6-часовые выдержки. Температурную зависимость давления диссоциации исследовали в циклах нагрев — охлаждение.

На рисунке приведены результаты исследования температурной зависимости давления диссоциации монофосфида кремния. Эти данные существенно отличаются от приводимых ранее [5] (см. рисунок, кривые 2, 3). Известно, что для конденсированной среды, находящейся в равновесии с паром летучего компонента, система моновариантна лишь в случае, когда конденсированная фаза имеет стехиометрический состав. Если методика определения давления пара не позволяет сохранить моновариантность системы, полученные данные нельзя относить к бинарным соединениям. Именно это объясняет существенные отличия полученных в настоящей работе результатов от данных [5].

На основании экспериментально полученной температурной зависимости давления диссоциации монофосфида кремния был проведен расчет некоторых термодинамических параметров этого процесса.

При нагревании фосфида кремния в замкнутом объеме соединение диссоциирует с образованием газообразного фосфора. Этот процесс мож-

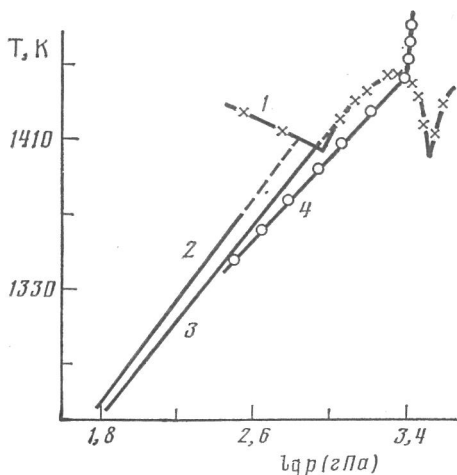
но представить в виде схемы:



Зная общее давление в исследуемой системе и значение константы равновесия K_p для реакции

$$\text{P}_4 \rightleftharpoons 2\text{P}_2 \quad K_p = \frac{P_{\text{P}_2}^2}{P_{\text{P}_4}} \quad (2)$$

можно рассчитать парциальное давление различных молекулярных форм летучего компонента.



Температурная зависимость давления пара SiP: 1 — фрагмент P-T проекции диаграммы состояния системы Si-P в области кристаллизации SiP; 2 — данные [5]; 3 — данные Бильтца (цит. [5]); 4 — манометрический метод (стехиометрический SiP)

Действительно,

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{P}_2} + P_{\text{P}_4} \quad (3)$$

или

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{P}_2} + P_{\text{P}_2} / K_p' \quad (4)$$

Тогда

$$P_{\text{P}_2} = -\frac{K_p'}{2} + \sqrt{\frac{K_p'^2}{4} + K_p' \cdot P_{\text{общ}}} \quad (5)$$

$$P_{\text{P}_4} = \frac{P_{\text{P}_2}}{K_p'} \quad (6)$$

Стехиометрические коэффициенты a и b в уравнении (2) можно рассчитать на основании следующих соотношений:

$$\frac{a}{a+b} = \frac{P_{\text{P}_2}}{P_{\text{общ}}} \quad \text{или} \quad a = \frac{P_{\text{P}_2}(a+b)}{P_{\text{общ}}} \quad (7)$$

$$\frac{b}{a+b} = \frac{P_{\text{P}_4}}{P_{\text{общ}}} \quad \text{или} \quad b = \frac{P_{\text{P}_4}(a+b)}{P_{\text{общ}}} \quad (8)$$

а также

$$a+b = \frac{P_{\text{общ}}}{2P_{\text{P}_2} + 4P_{\text{P}_4}} \quad (9)$$

Последнее соотношение является уравнением материального баланса. Тогда, объединяя уравнение (7) — (9), получим

$$a = \frac{P_{\text{P}_2}}{2P_{\text{P}_2} + 4P_{\text{P}_4}} \quad (10)$$

$$b = \frac{P_{\text{P}_4}}{2P_{\text{P}_2} + 4P_{\text{P}_4}} \quad (11)$$

Обработкой экспериментальных результатов методом наименьших

квадратов были получены уравнения температурной зависимости общего давления пара для твердого и жидкого монофосфида кремния:

$$\lg P_{\text{общ}}^S (\text{гПа}) = (15,76 \pm 0,11) - \frac{17819,50 \pm 150,70}{T} \quad (12)$$

$$\lg P_{\text{общ}}^L (\text{гПа}) = (6,60 \pm 0,32) - \frac{4567,30 \pm 47,30}{T} \quad (13)$$

Температурная зависимость константы равновесия реакции (1) выражается уравнением

$$\lg K_p' = 6,4978 - \frac{11174}{T} \quad (14)$$

С учетом уравнений (12)–(14) и на основании соотношений (5) и (6) были рассчитаны парциальные давления двух- и четырехатомных комплексов фосфора, а также стехиометрические коэффициенты a и b процесса диссоциации по уравнениям (10) и (11). Кроме того, полученные расчетные данные позволяют оценить константы равновесия и стандартные свободные энергии реакции (2)

$$K_p = P_{P_2}^a \cdot P_{P_4}^b \quad (15)$$

$$\Delta G_p = -RT \cdot \ln K_p \quad (16)$$

Результаты расчета приведены в таблице. Обработка полученных результатов методом наименьших квадратов в координатах $\lg K_p - 10^3/T$ и $\Delta G^\circ - T$ позволила получить уравнения

$$\lg K_{p(\text{тв})} = (3,70 \pm 0,01) - \frac{5246,95 \pm 18,10}{T} \quad (17)$$

$$\Delta G_{(\text{тв})}^\circ, \text{ кДж/моль} = 76,92 - 0,05 \cdot T \quad (18)$$

для процесса диссоциации твердого монофосфида кремния, а также

$$\lg K_{p(\text{ж})} = (0,81 \pm 0,0002) - \frac{1064,80 \pm 0,24}{T} \quad (19)$$

$$\Delta G_{(\text{ж})}^\circ, \text{ кДж/моль} = (20,38 \pm 0,03) - (0,015 \pm 0,0002) \cdot T \quad (20)$$

для процесса диссоциации жидкого монофосфида кремния.

Из температурной зависимости константы равновесия реакций диссоциации твердого и жидкого монофосфида кремния были оценены энталь-

Термодинамическая характеристика равновесий в паровой фазе при термической диссоциации SiP

T, K	P_{P_2} , гПа	P_{P_4} , гПа	a	b	K_p	ΔG_p° , кДж/моль
1313	34,442	120,648	0,0625	0,2188	0,5083	7,397
1333	50,954	196,927	0,0573	0,2213	0,5864	5,923
1353	74,557	316,259	0,0527	0,2236	0,6717	4,481
1373	107,682	500,219	0,0486	0,2257	0,7648	3,066
1383	128,854	625,629	0,0467	0,2266	0,8142	2,364
1393	153,873	779,807	0,0449	0,2276	0,8658	1,672
1403	183,049	968,529	0,0432	0,2284	0,9193	0,982
1413	217,289	1199,088	0,0415	0,2292	0,9750	0,298
1423	257,403	1479,689	0,0400	0,2299	1,0329	-1,102
1433	304,103	1820,158	0,0385	0,2307	1,0929	-1,06
1453	398,616	2442,95	0,0377	0,2311	1,1833	-2,036
1463	432,855	2552,76	0,0391	0,2305	1,1970	-2,190
1473	469,526	2665,41	0,0405	0,2298	1,2106	-2,344
1483	508,627	2780,89	0,0419	0,2291	1,2244	-2,499

пии диссоциации, равные соответственно

$$\Delta H_{\text{дисс}}^S = 100,58 \text{ кДж/моль} \quad \text{и} \quad \Delta H_{\text{дисс}}^L = 20,41 \text{ кДж/моль}$$

Следует учитывать, что полученные величины энтальпий диссоциации являются усредненными и относятся ко всему исследованному интервалу температур. Эти же характеристики можно оценить из температурной зависимости давления насыщенного пара от соотношения $\Delta H_T = -2,3R(a+b) \cdot A$, где A — коэффициент в уравнении $\lg P_{\text{общ}} = -A/T + B$.

Действительно, с учетом уравнений (10) и (11) парциальные давления молекулярных форм P_2 и P_4 можно выразить через общее давление в системе

$$P_{P_2} = \frac{P_{\text{общ}} \cdot a}{(a+b)} \quad (21)$$

$$P_{P_4} = \frac{P_{\text{общ}} \cdot b}{(a+b)} \quad (22)$$

Подставляя эти выражения в уравнение (15), после преобразований получаем

$$\lg P_{\text{общ}} = \frac{1}{a+b} \lg K_p - \frac{1}{a+b} \left(a \lg \frac{a}{a+b} + b \lg \frac{b}{a+b} \right) \quad (23)$$

но

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_T}{2,3RT} + \frac{\Delta S}{2,3R} \quad (24)$$

Откуда

$$\Delta H_T = -2,3R(a+b) \cdot A \quad (25)$$

Проведенный расчет для температуры 1373 К дал величину $\Delta H_{1373}^S = 93,70 \text{ кДж/моль}$ и для $T=1473 \text{ К}$ $\Delta H_{1473}^S = 23,67 \text{ кДж/моль}$.

Полученные результаты дают возможность оценить энтальпию плавления монофосфида кремния. Суммирование по закону Гесса уравнений



дает для реакции



величину $\Delta H_{1373} = 83,29 \text{ кДж/моль}$. Аналогично для реакции



$$\Delta H_{1473} = 23,67 - 8,68 = 14,99 \text{ кДж/моль}$$

Суммируя по закону Гесса реакции (26) и (27), получаем энтальпию плавления монофосфида кремния, равную 68,3 кДж/моль.

Литература

1. Lyens V. J. et al. Пат. 3658606 США. 1972. 25 April.
2. Bultz W. // Ber. Prens. Acad. Wiss., phys.-math. 1938. В. 24. К1. 10. S. 99.
3. Новиков Г. И., Суворов А. А. // Зав. лаб., 1959. Т. 25. № 6. С. 750.
4. Угай Я. А., Соколов Л. И., Гончаров Е. Г., Лукин А. Н. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1981. Т. 17. № 7. С. 1150.
5. Korb J., Hein K. // Z. anorg. allgem. Chem. 1976. В. 425. S. 281.

Воронежский государственный университет
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
16.IX.1985