

В.А. ФЕДОРОВ, Н.Т. КУЗНЕЦОВ

**АНАЛИЗ
И ИССЛЕДОВАНИЕ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

2008



САМАРА

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА»

В.А. ФЕДОРОВ, Н.Т. КУЗНЕЦОВ

АНАЛИЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

САМАРА
Издательство СГАУ
2008

УДК 621.315(075)

ББК 31.233

Ф 333



**Иновационная образовательная программа
«Развитие центра компетенции и подготовка
специалистов мирового уровня в области аэро-
космических и геоинформационных технологий»**

Рецензенты: кафедра полупроводниковой электроники и нано-технологий Самарского государственного университета (зав. кафедрой д-р техн. наук, проф. А. Н. К о м о в),
д-р физ.-мат. наук, проф. В. А. Н е г а н о в

Федоров В.А.

Ф 333 **Анализ и исследование полупроводниковых материалов:**
учеб. пособие / В.А. Федоров, Н.Т. Кузнецов. – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та. - 2008. 84 с.: ил.

ISBN 978-5-7883-0697-1

Изложены теоретические основы процессов, используемых в исследовании полупроводниковых материалов и их технологии и базисующихся на гетерогенном равновесии системы конденсированная фаза - газ. Рассмотрены особенности тензиметрических методов исследования материалов электронной техники. Описаны физико-химические основы исследования веществ и полупроводниковых материалов на их основе.

Предназначено для студентов специальности 210201 – Проектирование и технология радиоэлектронных средств.

УДК 621.315(075)
ББК 31.233

ISBN 978-5-7883-0697-1

© Самарский государственный
аэрокосмический университет, 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В ИССЛЕДОВАНИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ТЕХНОЛОГИИ.....	5
1.1. Роль процессов испарения и конденсации в технологии микроэлектроники.....	5
1.2. Классификация процессов испарения.....	10
1.3. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона.....	12
1.4. Общий подход к равновесию системы конденсированная фаза – газ.....	17
1.5. Различные формы уравнений температурной зависимости давления насыщенного пара и константы равновесия	20
1.6. Вычисление термодинамических величин по данным равновесия.....	22
2. ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	26
2.1. Статические методы	26
2.2. Квазистатические методы.....	31
2.3. Динамические методы.....	37
3. МЕТОД ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ.....	51
4. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ.....	59
4.1. Определение стандартных теплот образования.....	59
4.2. Определение теплоемкости.....	62
5. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД.....	69
6. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД.....	76
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	84

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее пособие написано на основе курса лекций "Методы исследования полупроводников". Ограниченный объем пособия не позволил включить материалы всего курса лекций. В частности, авторы были вынуждены исключить ряд численных примеров, иллюстрирующих некоторые особенности термодинамики гетерогенных равновесий. Данное пособие состоит по существу из шести частей.

Первая часть посвящена рассмотрению роли методов исследования полупроводников и различных материалов в технологии микроэлектроники.

Во второй части излагаются принципы термодинамических методов исследования материалов электронной техники, рассматриваются теоретические основы этих методов, некоторые особенности постановки эксперимента, а также обработка результатов экспериментов и подход к их трактовке. Эта часть представляет особый интерес в связи с развитием методов компьютерного расчета сложных гетерогенных и гомогенных равновесий с целью создания новых технологических путей синтеза материалов микроэлектроники, эпитаксиальных структур и оптимизации и совершенствования существующих.

Следует отметить, что в части пособия, касающейся термодинамических методов исследования, авторы специально не придерживались принятой в настоящее время системы единиц СИ, так как в термодинамике она создает ничем не оправданные затруднения в расчете равновесий на основе уравнения изотермы Вант-Гоффа. Этот расчет основан на использовании величин стандартной Гибса ΔG . Эта величина может быть легко получена из уравнения изотермы Вант-Гоффа только в том случае, если давление будет измерено в атмосферах, что позволит выразить давление при стандартных условиях в простом единичном виде (любое $P_i = 1 \text{ атм.}$).

Авторы используют в пособии как равноправные тепловые единицы калорию и джоуль, поскольку современная справочная литература и текущая периодика используют обе эти тепловые единицы.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ИССЛЕДОВАНИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ТЕХНОЛОГИИ

В данном разделе будут изложены физико-химические основы процессов, базирующихся на гетерогенном равновесии систем конденсированная фаза-пар. Именно эти процессы являются основополагающими при получении и исследовании различных материалов электронной техники.

Наиболее разнообразно и сложно это равновесие осуществляется для полупроводниковых соединений A^2B^6 и A^3B^5 . Поэтому, изучив процессы испарения или сублимации этих соединений, легко будет разобраться в процессах испарения других материалов.

Отметим, что гетерогенные равновесия бывают различных типов: твердое тело-твердое тело, твердое тело-жидкость, твердое тело-газ, жидкость-газ, жидкость-жидкость.

Говоря физико-химическим языком, можно рассматривать гетерогенные процессы, связанные с растворением, плавлением и испарением. Эти процессы с термодинамической точки зрения характеризуют соответственно диаграммы растворимости, плавкости и давления пара.

Процессы растворения (имеется в виду растворение солей и жидкостей) не представляют для технологии микроэлектроники большого интереса. Процесс плавления, закономерности построения Т-х диаграмм рассматриваются в других курсах.

1.1. Роль процессов испарения и конденсации в технологии микроэлектроники

Процессы испарения и конденсации широко применяются в технологии материалов электронной техники. В дальнейшем будет расширено понятие "испарение" и рассмотрена более общая категория процессов типа конденсированная фаза-пар. Отметим технологические процессы, в которых широко используется указанное равновесие:

- 1) напыление (осаждение) пленок;
 - 2) сублимация и испарение веществ с целью их очистки;
 - 3) рост кристаллов и монокристаллических слоев (пленок) путем сублимации и химических транспортных реакций (ХГР);
 - 4) процессы легирования через газовую фазу;
 - 5) рост кристаллов из расплава, имеющего летучий компонент;
 - 6) взаимодействие вещества с окружающей газовой средой.
- Рассмотрим каждый из названных процессов подробнее.

Напыление (осаждение) пленок. В технологии микроэлектроники широко используются процессы получения пленок путем их осаждения из газовой формы.

Практически при создании и производстве больших (БИС), сверхбольших (СБИС) и сверхскоростных (ССИС) интегральных схем, различных полупроводниковых приборов (ППП), запоминающих устройств (ЗУ) большой емкости необходимо напыление (осаждение) пленок, обладающих различными свойствами (полупроводниковыми, диэлектрическими, проводящими и др.).

Основная задача заключается в получении пленок состава, идентичного исходному или закономерно измененного, имеющего необходимые физико-химические свойства.

Подчеркнем, что особенно жесткие технические требования предъявляются к толщине и качеству этих пленок. Так, при создании субмикронных эпитаксиальных слоев арсенида галлия для ССИС, разброс толщины их не должен превышать 3-5%; создание высокочувствительных ИК-фотоприемников на основе твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ требует исключительно высокой химической однородности - отклонение состава не более $\pm 0.01x$; фотошаблонные заготовки для СБИС характеризуются минимальным разбросом толщины слоя хрома или окиси железа - не более $\pm 10\%$ по площади пластины.

Для получения пленок с заданными свойствами необходимо знать поведение исходного вещества при нагревании - переходит ли оно в пар с разложением или без разложения - температурную зависимость давления пара, режимы испарения и конденсации.

Сублимация и испарение веществ с целью их очистки. Успехи в развитии микроэлектроники в значительной степени обусловлены достижениями в области технологии высокочистых веществ и материалов на их основе. Так, разработка треххлористого мышьяка особой чистоты с суммарным содержанием лимитирующих примесей менее $1 \cdot 10^{-5}$ масс.% обеспечила организацию выпуска эпитаксиальных слоев (ЭС)

арсенида галлия с подвижностью носителей тока при 77 К ($\mu_{пк}$) выше $100000 \text{ см}^2 / (В \cdot с)$ и концентрацией носителей заряда n на уровне $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Далее, использование высокочистых металлоорганических соединений (МОС) галлия и арсина с содержанием примесей $5 \cdot 10^{-5}\%$ позволило разработать принципиально новый метод выращивания ЭС арсенида галлия, характеризующийся более низкой температурой осаждения по сравнению с другими. Это обстоятельство определяет перспективу промышленного освоения МОС-гидридного

метода для производства эпитаксиальных структур субмикронных толщин, необходимых при создании исключительно важного класса ППП (параметрические и смесительные диоды, транзисторы с барьером Шотки, полевые варакторы и др.) и ССИС.

Подобных примеров можно привести много. Важно подчеркнуть, что наличие высокочистых веществ - обязательное условие развития таких приоритетных направлений, как электроника, ядерная энергетика, материаловедение, а в определенной степени - машиностроение и биотехнология. Вот почему в современной химии и химической технологии определилось новое направление, связанное с получением высокочистых веществ.

Для осуществления процессов глубокой очистки веществ ректификацией, сублимацией или другими методами требуется знать примерно такие же физико-химические свойства, как и при напылении пленок. Подчеркнем особую необходимость исследований идентификации химических форм примесей в основном веществе, коэффициентов распределения (разделения) жидкость-пар, режимов испарения и конденсации, поведения вещества (смеси веществ) при переходе в пар, температурной зависимости давления пара основного компонента и примесей.

Рост кристаллов и монокристаллических слоев (пленок) методами сублимации и ХТР. Указанные процессы используются при выращивании различных монокристаллов, и пленок, особенно соединений A^2B^6 , необходимых для ИК- и лазерной техники.

В последние годы перспективными являются халькогенидные шпинели, состав которых описывается общей формулой ACr_2X_4 ($A = Fe, Co, Ni, Hg, Zn, Cd; X = S, Se, Te$). Эти соединения имеют весьма ценные сочетания магнитных, электрических и оптических свойств, что определяет возможности практического применения их для создания изделий электронной техники. Одним из основных способов выращивания монокристаллов халькогенидных шпинелей является метод ХТР.

В общем случае для выращивания кристаллов путем сублимации и ХТР необходимо знать состав пара газообразующего компонента, особенно при выращивании методом ХТР, общее и парциальное давления компонентов в газовой фазе и их температурную зависимость, кинетику процессов испарения и кристаллизации.

Процессы легирования через газовую фазу. Основой любого ППП или ИС является материал с заданными свойствами - легированный монокристалл или эпитаксиальный слой (пленка). Так, создание ССИС на арсениде галлия требует ЭС субмикронных толщин с

$n = 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и отклонением от номинала менее 10 %, т.е. необходимо прецизионное легирование слоев в процессе их выращивания из газовой фазы. Для этих целей источниками легирования служат высокочистые летучие вещества, такие как моногерман, шестифтористая сера. Перспективным является также использование МОС элементов 2 и 6 групп периодической системы, например тетраэтилолова $Sn(C_2H_5)_4$, диэтилцинк $Zn(C_2H_5)_2$.

Промышленный выпуск электролюминесцентных диодов с высокими техническими и экономическими показателями базируется на ЭС твердых растворов арсенид-фосфида галлия $GaAs_xP_x$ ($n = 4 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Это достигается путем легирования растущего слоя теллуром с помощью диэтилтеллура $Te(C_2H_5)_2$ особой чистоты.

Для управления процессом легирования через газовую фазу надо знать давление и состав пара легирующей примеси, характер и термодинамику взаимодействия с основным веществом, кинетику процесса (механизм диффузии, кинетику химического взаимодействия и др.).

Рост кристаллов из расплава, имеющего летучий компонент. Монокристаллы - основа создания изделий электронной техники. Получение кристаллов с заданными свойствами представляет собой сложную в научном плане и трудоемкую инженерную задачу.

Успех дальнейшего развития СВЧ-, ИК-, лазерной техники и других приоритетных научно-технических направлений определяется также решением проблемы производства монокристаллов полупроводниковых соединений, в первую очередь $GaAs, InP, GaP, InAs, InSb$. Эти монокристаллы, как правило, выращивают по методу Чохральского из расплава, который содержит летучий компонент. В качестве примеров в табл. 1.1 приведено давление пара мышьяка и фосфора в точках плавления некоторых соединений A^3B^5 .

Видно, что величины давления летучего компонента изменяются в широком интервале. Эти сведения позволяют выбрать необходимые технологические режимы (величины внешнего давления) для выращивания монокристаллов из расплава. Для осуществления процесса роста необходимо изучить состав паровой фазы, изменение давления пара в системе твердая фаза - жидкая фаза - пар.

Таблица 1.1

Давление пара мышьяка и фосфора в точках над расплавами соединений A^3B^3

Соединение	$T_{пл}, ^\circ C$	P, атм
GaP	1517 ± 20	15
$GaAs$	1238 ± 2	1.0
InP	1055 ± 5	25
$InAs$	942 ± 2	0.33

Взаимодействие вещества с окружающей газовой средой. Специфика технологии микроэлектроники - высокая стерильность технологических процессов, которая обеспечивается "чистыми" производственными помещениями, использованием высокочистых веществ, материалов, технологических сред.

Отсутствие контакта особо чистых веществ и поверхности полупроводникового или любого другого материала с окружающей средой (где это необходимо) при их получении, хранении и целевом применении - одно из основных технических требований полупроводниковой технологии к используемым веществам и материалам.

Влияние окружающей среды на свойства высокочистых веществ и материалов можно пояснить следующими примерами. Как известно, в фотолитографических процессах, а также при травлении, отмывке поверхностей различных материалов широко используются высокочистые растворители, кислоты, растворы щелочей, солей и другие химические реагенты. Исследования последних лет показали, что в химических веществах квалификации ос.ч. ("особо чистый") и х.ч. ("химически чистый") содержится большое количество гетерогенных частиц размером от долей микрона до нескольких микрон $10^4 - 10^6$ в одном литре вещества). Гетерогенные частицы поступают в вещества из окружающей среды и конструкционных материалов аппаратуры в процессах их глубокой очистки, расфасовки, при хранении, а также целевом применении.

Естественно, в производстве полупроводниковых изделий, обладающих относительно "большими" размерами элементов, гетерогенные частицы осаждаются на поверхности и тем самым изменяют электрические параметры, резко снижают выход годных. При изготовлении же элементов субмикронных размеров ЗУ на цилиндрических магнитных доменах большой емкости - до $10^6 \text{ бит} / \text{см}^2$ с размером домена порядка 0,5 мкм, СБИС и др., а также шаблонов - для этих целей ис-

пользовать химические вещества с большим содержанием гетерогенных частиц практически невозможно. В этой связи проводят их дополнительную очистку методами микрофльтрации или термодистилляции.

Важно подчеркнуть, что контакт материалов с окружающей средой приводит к изменению свойств их поверхности за счет окисления, адсорбции и т.д. Так, в обычных условиях на воздухе свежеподготовленная поверхность кремния покрывается пленкой его диоксида толщиной несколько десятков ангстрем. Это создает большие трудности в изготовлении важного класса полупроводниковых приборов, в которых свойства поверхности (поверхностные состояния) играют решающую роль.

Из приведенных примеров следует, что в технологии микроэлектроники необходимо не только использовать высоко чистые вещества и материалы, но и осуществлять процессы в "чистых" условиях. При решении данных технологических задач с целью исключения взаимодействия вещества (соединения) с окружающей средой необходимо знать фазовый и химический состав продуктов взаимодействия, термодинамику и кинетику процессов взаимодействия.

Таким образом, все рассмотренные технологические процессы получения химических веществ и материалов микроэлектроники базируются на гетерогенных равновесиях конденсированная фаза \Leftrightarrow газ.

1.2. Классификация процессов испарения

Напомним, что испарение - равновесие жидкость \Leftrightarrow газ, а сублимация-равновесие твердое тело \Leftrightarrow газ.

Испарение (сублимация) может быть конгруэнтным и инконгруэнтным. Конгруэнтным испарением (конгруэнтной сублимацией) называется процесс испарения (сублимации), при котором не происходит изменения состава испаряющегося соединения (сплава).

Инконгруэнтным испарением (инконгруэнтной сублимацией) называется такой процесс испарения (сублимации), при котором происходит изменение состава испаряющегося (сублимирующегося) соединения (сплава). В этом случае конденсат (сублимат) обогащается более летучим компонентом.

В общем случае давление пара над соединением АВ можно представить следующим образом:

$$P_{общ} = P_{AB} + P_{(AB)_n} + P_A + P_{A_n} + P_B + P_{B_n}, \quad (1.1)$$

где $n \geq 2$. Но чаще бывает так, что не все молекулярные формы присутствуют в парах и равновесие может быть сведено к трем основным типичным случаям.

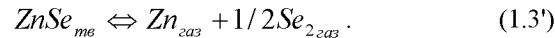
Простое испарение (сублимация):



Диссоциативное испарение:



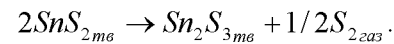
В случае полупроводниковых соединений чаще эта реакция осуществляется несколько иначе, например:



Термическая диссоциация:



В ряде случаев наблюдается термическая диссоциация и такого типа:

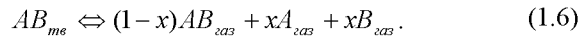


Наиболее часто встречающиеся в практике усложнения схем (1.2) - (1.4) могут быть представлены, например, равенствами (1.5) и (1.6).

Полимеризация $AB_{газ}$:



Частичная диссоциация $AB_{газ}$, т.е. комбинация (1.2)+(1.3):



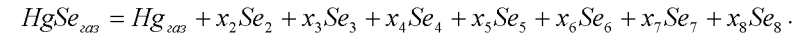
Если усложняющие процессы протекают в значительной мере и парциальное давление побочных продуктов составляет величину порядка 10 % и более от парциального давления основных молекулярных форм, то их необходимо учитывать для получения полной термодинамической информации.

Отметим также, что при изучении инконгруэнтно испаряющегося соединения, полная термодинамическая информация может быть получена только при изучении давления пара системы А-В.

При конгруэнтном испарении (уравнения (1.3) и (1.3')) отношение парциальных давлений молекулярных форм не зависит от температуры. При инконгруэнтном испарении соотношение парциальных давлений газовых компонентов зависит от температуры, так как с изменением температуры происходит изменение состава испаряющейся фазы. Поэтому только при конгруэнтном испарении мы можем изучать это равновесие как равновесие в однокомпонентной системе. В случае инконгруэнтного испарения, поскольку состав конденсированной фазы изменяется в процессе испарения, недостаточно изучать давление пара

над соединением, необходимы данные о давлении и составе пара для всей системы А-В.

Протекающие в газовой фазе процессы диссоциации и ассоциации (полимеризации) не нарушают конгруэнтного характера испарения, так как не нарушается условие материального баланса в паровой (газовой) фазе. Поясним это на примере.



Но, очевидно, что

$$P_{Hg} = 2P_{Se_2} + 3P_{Se_3} + 4P_{Se_4} + 5P_{Se_5} + 6P_{Se_6} + 7P_{Se_7} + 8P_{Se_8}$$

т.е. условия конгруэнтной сублимации не нарушены.

1.3. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона (его интегральная форма) является одним из основных уравнений, описывающих равновесие конденсированная фаза \Leftrightarrow газ в координатах Р-Т.

Напомним основные положения вывода этого уравнения. Для этого рассмотрим переход одного моля вещества из одной фазы в другую при постоянных давлении и температуре.

Условием равновесия конденсированная фаза \Leftrightarrow газ для процесса $AB_{me,ж} = A_{газ}$ будет равенство химических потенциалов $\mu_{конд}^A = \mu_{газ}^A$.

При малых изменениях температуры и давления

$$d\mu_{конд}^A = d\mu_{газ}^A, dG_{конд}^A = dG_{газ}^A \quad (1.7)$$

где G - энергии Гиббса моля вещества А в двух фазах, находящихся в равновесии.

Как известно, для равновесных процессов при отсутствии всех видов работы, кроме работы расширения

$$dG = VdP - SdT \quad (1.8)$$

Из уравнений (1.7) и (1.8) получаем

$$V_{конд} dP - S_{конд} dT = V_{газ} dP - S_{газ} dT \quad (1.9)$$

где V_i и S_i - мольные объемы и энтропии соответственно конденсированной и газовой фаз.

Преобразуя (1.9), получаем

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{газ} - S_{конд}}{V_{газ} - V_{конд}}, \text{ или } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (1.10)$$

Но

$$\Delta S = \Delta H / T, \quad (1.11)$$

где ΔH - изменение энтальпии фазового перехода.

Подставляя значение ΔS из (1.11) в (1.10), находим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{субл,исп}}}{T\Delta V}, \quad (1.12)$$

где ΔV - разность молярных объемов двух фаз.

Взаимное превращение фаз рассматривается как равновесное и изотермическое.

Для получения необходимой зависимости $P = f(T)$ уравнение (1.12) необходимо проинтерполировать. Это можно сделать при следующих допущениях:

- 1) допущении идеальности пара,
- 2) пренебрежении объемом конденсированной фазы,
- 3) допущении независимости $\Delta H_{\text{исп}}$ и $\Delta H_{\text{субл}}$ от температуры в пределах данного интервала температур.

Рассмотрим подробнее каждое из условий.

1. Давление пара интересующих нас полупроводниковых соединений, как правило, мало. Заметные отклонения от идеальности начинают сказываться при давлении выше 3 - 5 атм. Так, расчеты, выполненные А.В.Суворовым, показывают, что при температурах кипения для труднолетучих соединений отклонения от идеальности составляют величину порядка 0,05 - 1 % (табл. 1.2). Приведенные в табл.1.2 данные свидетельствуют о корректности сделанного предположения.

2. Пренебрежение молярным объемом конденсированной фазы при низких давлениях пара (1 атм и ниже) вполне очевидно, так как $V_{\text{пара}} \geq V_{\text{конд.фазы}}$. Результаты расчетов А.В.Суворова для некоторых соединений приведены в табл.1.3.

Таблица 1.2

Отклонение от идеальности паров некоторых неорганических веществ при температуре кипения

Вещество	$T_{\text{кип}}, K$	$P = (P_{\text{ид}} - P), \%$
H_2O	373	0,2
$SnCl_4$	367	1,3
Hg	630	0,05
$TiCl_4$	409,5	0,9
$ZrCl_4$	604	0,8
$NbCl_5$	521	1,0
WCl_6	616	0,9

Легко видеть, что данные табл.1.3 подтверждают справедливость сделанного предположения о возможности пренебрежения объемом конденсированной фазы.

Таблица 1.3

Отношения молярных объемов конденсированной фазы пара некоторых веществ при температуре кипения

Вещество	$T_{\text{кип}}, K$	$V_{\text{конд}} / V_{\text{пар}} (\times 100), \%$
H_2O	373	0,06
$ZnCl_2$	1000	0,24
Hg	630	0,03
Sb_2O_3	1800	0,04
Al_2Cl_6	456	0,29
UF_6	329	0,25
CCl_4	349,7	0,33

3. Практика показывает, что допущение независимости теплоты испарения (сублимации) от температуры справедливо в пределах $\pm(1-2)$ ккал/моль, т.е. в пределах точности вычисления ΔH испарения (сублимации) по данным давления пара. Эта независимость реализуется в интервале 100 - 150 °С, т.е. обычно охватывает интервал измерений давления пара одним методом.

Как правило, величина погрешности еще меньше, так как для термодинамических расчетов найденные величины $\Delta H_{исп}$ относятся к средней температуре интервала измерений.

Вообще говоря, независимость $\Delta H_{исп}$ от температуры удастся наблюдать и в более широком интервале температур. Причина этого состоит в том, что при увеличении температуры имеет место уменьшение $\Delta H_{исп}$ и разности ΔV (см. уравнение 1.12), т.е. происходит взаимное компенсирование ошибок.

Проанализировав сделанные допущения, можно проинтегрировать уравнение (1.12), которое примет следующий вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{суб,исп}}{TV_{газ}}.$$

С учетом уравнения Клапейрона - $PV = nRT$, для $n = 1$ получаем

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT, \int dP = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{dT}{T^2}. \quad (1.13)$$

Интегрирование этого уравнения может быть выполнено двумя путями.

1. Интегрирование в пределах от P_1 до P_2 и соответственно от T_1 до T_2 приводит к формуле

$$\ln P_2 - \ln P_1 = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (1.14)$$

или в более удобном для расчета виде:

$$\lg P_2 - \lg P_1 = -\frac{\Delta H}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (1.15)$$

Легко видеть, что в координатах $\lg P - 1/T$ формулы (1.14) и (1.15) представляют собой прямую линию с тангенсом угла наклона, отвечающим формуле $\operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta = -\Delta H / 2,303R$.

Отметим, что $R = 1,987$ кал/(моль*К) = 8,315 Дж/(моль*К).

2. Интегрирование (1.13) также приводит к уравнению

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + C \quad \text{или} \quad \lg P = -\frac{A}{T} + B. \quad (1.16)$$

Рассмотрим физический смысл коэффициентов A и B . Для этого решим уравнение (1.16) совместно с уравнением изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_T^0 = -4,576 \lg P \quad (1.17)$$

и объединенным уравнением 1-го и 2-го законов термодинамики:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0, \quad (1.18)$$

где индекс 0 показывает, что термодинамические функции относятся к $P = 1$ атм, а индекс T показывает, что $T = \text{const}$. В данном случае - это средняя температура интервала измерений.

Совместное решение уравнений (1.16) - (1.18) позволяет найти важнейшие расчетные соотношения

$$\Delta H_T^0 = 4,576A \text{ кал/моль}; \quad (1.19)$$

$$\Delta S_T^0 = 4,576B \text{ кал/(моль*К)}. \quad (1.20)$$

Часто температурная зависимость давления насыщенного пара выражается в виде:

$$\lg P(\text{мм рт.ст.}) = -A/T + B'.$$

Для расчета величины ΔS_T^0 это уравнение надо перевести в уравнение (1.16) посредством соотношения:

$$B = B' - 2,881,$$

где $2,881 = \lg 760$.

Расчет величины ΔH_T^0 не зависит от выбора единиц измерения давления.

Приведем соотношения по переводу ΔH_T^0 и S_T^0 из калорий в джоули

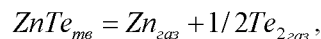
$$\Delta H_T^0, \text{ Дж/моль} = 19,144A; \quad (1.21)$$

$$S_T^0, \text{ Дж/(моль*К)} = 19,144B; \quad (1.22)$$

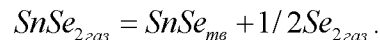
$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}.$$

1.4. Общий подход к равновесию системы конденсированная фаза-газ

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона описывает процесс $AB_{me,ж} = AB_{газ}$. Но вещества испаряются по диссоциативной схеме:



или термически диссоциируют



Поэтому более общим подходом к равновесию конденсированная фаза-газ будет подход с позиций учения о химическом равновесии. Как известно, уравнение изотермы Вант-Гоффа соответствует равенству:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p + RT \sum V_i \ln P_i. \quad (1.23)$$

Поскольку нас интересуют стандартные значения ΔG_T^0 , то все P_i равны 1 атм. Тогда уравнение (1.19) переходит в уравнение:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (1.24)$$

или в более удобном для расчета виде:

$$\Delta G_T^0 = -2,303RT \lg K_p. \quad (1.24')$$

Рассмотрим уравнения основных видов равновесия конденсированная фаза \rightleftharpoons газ. Чтобы избежать введения активности, будем рассматривать только равновесие твердая фаза \rightleftharpoons пар. Запишем через парциальные давления (в атм) их константы равновесия:

$$1) MeX_{me} = MeX_{газ}; P_{MeX} = K_p;$$

$$2) MeX_{me} = Me_{газ} + 1/2X_{2газ}; P_{Me} \cdot P_{X_2}^{1/2} = K_p;$$

$$3) MeX_{me} = Me_{me} + 1/2X_{2газ}; P_{X_2}^{1/2} = K_p.$$

Таким образом, для всех трех основных типов равновесий можно реализовать единый способ их представления.

Выведем температурную зависимость константы равновесия K_p (уравнение изобары Вант-Гоффа). На основании уравнения (1.18) и соотношения:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (1.25)$$

получаем

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 + T \frac{d\Delta G_T^0}{dT}. \quad (1.26)$$

Далее из уравнений (1.26) и (1.24) следует

$$-RT \ln K_p = \Delta H_T^0 + T \frac{d(-RT \ln K_p)}{dT}.$$

После преобразований находим

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}. \quad (1.27)$$

Считая в интервале около 200°, что $\Delta H_T^0 \neq f(T)$, получаем возможность проинтегрировать это уравнение в пределах $T_1 - T_2$ и $P_1 - P_2$, и тогда

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

или

$$\lg K_2 - \lg K_1 = -\frac{\Delta H_T^0}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Это и есть уравнение изобары Вант-Гоффа.

Интегрирование уравнения (1.27) также приводит к уравнению

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_T^0}{R} \frac{1}{T} + C, \text{ или } \lg K_p = -\frac{\Delta H_T^0}{2,303R} \frac{1}{T} + C,$$

которое может быть представлено в виде

$$\lg K_p = -A/T + B. \quad (1.28)$$

Эти уравнения аналогичны уравнениям температурной зависимости давления пара. Аналогично (1.15) мы можем получить

$$\lg \beta = \Delta H_T^0 / 2,303R.$$

Из уравнений (1.18) и (1.24') вытекает очень важное уравнение

$$\lg K_p = -\Delta H_T^0 / 2,303RT + \Delta S_T^0 / 2,303R. \quad (1.29)$$

Совместное решение уравнений (1.29) и (1.28) приводит к соотношениям

$$\Delta H_T^0 = 2,303RA; \quad (1.30)$$

$$\Delta S_T^0 = 2,303RB. \quad (1.31)$$

Эти соотношения используются для расчета изменения энтальпии и энтропии реакции испарения, диссоциативного испарения или термической диссоциации в зависимости от вида константы равновесия. В случае простой сублимации или испарения они тождественны: (1.19), (1.20) или (1.21), (1.22).

Рассмотрим связь константы равновесия с общим давлением. В случае простого испарения и термической диссоциации соотношения между P и K_p достаточно просты. При диссоциативном испарении, особенно когда число газообразных продуктов диссоциации больше двух, эта зависимость достаточно сложна и нуждается в специальном рассмотрении.

Величина $P_{общ}$ находится обычно экспериментально и определяется известным соотношением:

$$P_{общ} = \sum_{i=1}^n P_i.$$

В общем виде реакция конгруэнтного диссоциативного испарения записывается как

$$A_{тв} = X_1 B_{1,гас} + X_2 B_{2,гас} + \dots + X_n B_{n,гас}.$$

Величина K_p этой реакции может быть представлена в виде

$$\lg K_p = x_1 \lg P_1 + x_2 \lg P_2 + \dots + x_n \lg P_n.$$

Парциальное давление i -го компонента равно

$$P_i = \frac{x_i}{\sum_{i=1}^n x_i} P_{общ}.$$

После логарифмирования получаем

$$\lg P_i = \lg P_{общ} + \lg x_i - \lg \sum x_i.$$

С учетом этого соотношения можно представить

$$\begin{aligned} \lg K_p = & x_1 \lg P_{общ} + x_1 \lg x_1 - x_1 \lg \sum x_i + x_2 \lg P_{общ} + x_2 \lg x_2 - x_2 \lg \sum x_i + \dots \\ & + x_n \lg P_{общ} + x_n \lg x_n - x_n \lg \sum x_i. \end{aligned}$$

Это уравнение может быть преобразовано

$$\lg K_p = (\sum x_i)(\lg P_{общ} - \lg \sum x_i) + \sum x_i \lg x_i. \quad (1.32)$$

Решая совместно (1.32), (1.16), (1.18) и (1.24), получаем

$$\lg P_{общ} = -\frac{\Delta H_T^0}{4,576 \sum x_i T} + \frac{\Delta S_T^0}{4,576 \sum x_i} + \lg x_i - \frac{\sum x_i \lg x_i}{\sum x_i};$$

$$\Delta H_T^0 = 4,576(\sum x_i)A; \quad (1.19')$$

$$\Delta S_T^0 = 4,576[(B - \lg \sum x_i) \sum x_i + \sum x_i \lg x_i]. \quad (1.32')$$

Отметим также, что из данных по зависимости $\lg P - 1/T$ для случаев конгруэнтного диссоциативного испарения следует, что пар-

циальные теплоты испарения всех газообразных компонентов равны между собой ($tg\beta = \Delta H_T^0 / 2,303R$). Для инконгруэнтного испарения эти уравнения не выполняются.

1.5. Различные формы уравнений температурной зависимости давления насыщенного пара и константы равновесия

Из предыдущего ясно, что температурная зависимость давления насыщенного пара может быть выражена простым уравнением (1.16), которое имеет следующие преимущества.

Формуле (1.16) отвечает простая связь коэффициентов A и B с теплотой и энтропией процесса испарения или сублимации по формулам (1.19), (1.20) и по (1.21), (1.22) в общем случае; формула обеспечивает простоту вычислений величин ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 по экспериментальным данным; не слишком высокая точность измерений давления пара или давления диссоциации над большинством неорганических веществ (в том числе и над полупроводниковыми соединениями) не требует более точной зависимости, чем уравнение (1.16).

На практике, в основном для простых веществ и органических соединений, существуют более точные уравнения температурной зависимости давления пара, которые можно подразделить на две группы: 1) уравнения, имеющие термодинамическое обоснование; 2) эмпирические уравнения.

Уравнения 1-й группы. Неподчинение температурной зависимости давления насыщенного пара уравнению (1.16) приводит к непостоянству коэффициентов A и B и, следовательно, зависимости теплоты и энтропии процесса от температуры, что определяется разностью теплостей конденсированной и газовой фаз ΔC_p . В общем случае величина ΔC_p выражается полиномом

$$\Delta C_p = C_{p,гас} - C_{p,конд} = a + bT + cT^2 + \dots$$

Для практики наибольший интерес представляют два простейших случая:

$$\Delta C_p = const; \quad (1.33)$$

$$\Delta C_p = a + bT. \quad (1.34)$$

Рассмотрим первый случай ($\Delta C_p = const$). В соответствии с законом Кирхгофа

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{(0)}^0 + \int_0^T \Delta C_p dT$$

и формулой (1.33) можно записать

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{(0)}^0 + \Delta C_p T. \quad (1.35)$$

Назовем величину $\Delta H_{(0)}^0$ условной теплотой испарения при 0 К, так как в действительности между 0 и 300 К реализуется более сложная, чем (1.33) и (1.34), температурная зависимость ΔC_p .

Уравнения (1.33) и (1.35) решим совместно с (1.27) как с более общим уравнением температурной зависимости $\ln P(K_p)$. После подстановки, интегрирования и преобразований получим

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{(0)}^0}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T + C',$$

или в более удобном виде

$$\lg P = -\frac{\Delta H_{(0)}^0}{4,576T} + \frac{\Delta C_p}{1,987} \lg T + C'',$$

или

$$\lg P = -A/T + B \lg T + C,$$

что и требовалось показать, когда $\Delta C_p = const$.

Рассмотрим второй случай ($\Delta C_p = a + bT$). Совместным решением уравнений (1.34), (1.35) и (1.27) получим

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{(0)}^0}{RT} + \frac{a}{R} \ln T + \frac{b}{R} T + D'$$

или

$$\lg P = -\frac{\Delta H_{(0)}^0}{4,576T} + \frac{a}{1,987} \lg T + \frac{b}{4,576} T + D''.$$

Легко видеть, что это уравнение вида $\lg P = -A/T + B \lg T + CT + D$ точнее выражает зависимость $\lg P = f(T)$, чем (1.16).

Уравнения 2-й группы (эмпирические). Среди этой группы уравнений отметим лишь уравнение Антуана, которое применяется для описания температурной зависимости давления пара органических веществ:

$$\lg P = -A/(B+t) + C,$$

где t - температура, °С; C - эмпирическая постоянная; $B = 240 - 0,19t_{кип}$.

1.6. Вычисление термодинамических величин по данным равновесия

Если данные по равновесию представлены в виде уравнений (1.16) или (1.24), то тепловые эффекты процесса могут быть легко вычислены по формулам (1.19) и (1.20) или (1.30) и (1.31). Далее, используя температурную зависимость изменения энтальпии (теплого эффекта) по закону Кирхгофа и температурную зависимость изменения энтропии, можно рассчитать соответствующие стандартные термодинамические величины:

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= \Delta S_T^0 + \int_T^{298} \Delta C_p(T) dT, \\ \Delta H_{298}^0 &= \Delta H_T^0 + \int_T^{298} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT. \end{aligned} \quad (1.36)$$

Этот расчет называется расчетом по второму закону термодинамики, вместо интегралов теплоемкости сейчас часто используют заранее вычисленные величины изменения энтальпии и энтропии. В этом случае надо учитывать то, что расчет стандартной величины всегда связан с процессом охлаждения и соответствующие изменения энтальпии и энтропии должны вычитаться:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \Delta H_T^0 - \Delta(H_T^0 - H_{298}^0); \\ \Delta S_{298}^0 &= \Delta S_T^0 - \Delta(S_T^0 - S_{298}^0) \end{aligned} \quad (1.37)$$

Заметим, что при расчетах процессов при повышенных температурах по справочным данным величины изменения энтальпии и энтропии должны прибавляться.

Третий закон термодинамики аналитически может быть сформулирован так:

$$\Delta S_{298}^0 = \int_0^{298} \frac{C_p}{T} dT \quad (1.38)$$

или

$$\Delta S_T^0 = S_{T,prod}^0 - S_{T,вех}^0. \quad (1.38')$$

Третьему закону подчиняются упорядоченные кристаллические индивидуальные вещества. Ему не подчиняются аморфные, стеклообразные вещества, сплавы, так как энтропия смешения при 0 К не-

обязательно обращается в нуль. Напомним, что энтропия смешения идеального раствора не является функцией температуры:

$$\Delta S'_{\text{смеси}} = -2,303R(x_1 \lg x_1 + x_2 \lg x_2).$$

Для расчета термодинамических функций по экспериментальным данным третий закон применяется в несколько иной форме, чем уравнение (1.38), а именно, с использованием функций Φ_T^x и Φ_T^{xx} , основанных на понятии абсолютной энтропии.

Запишем связь ΔG_T^0 со стандартными термодинамическими величинами:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta(H_T^0 - H_{298}^0) - T[\Delta S_{298}^0 - \Delta(S_T^0 - S_{298}^0)].$$

Преобразуем это выражение:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\left[\Delta S_{298}^0 - \Delta(S_T^0 - S_{298}^0) - \frac{\Delta(H_T^0 - H_{298}^0)}{T}\right].$$

Далее можно записать

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\left[\Delta S_T^0 - \frac{\Delta(H_T^0 - H_{298}^0)}{T}\right];$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta\left[S_T^0 - \frac{(H_T^0 - H_{298}^0)}{T}\right].$$

Обозначим

$$\left(S_T^0 - \frac{H_T^0 - H_{298}^0}{T}\right) = \Phi_T^{xx}.$$

Тогда имеем

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta\Phi_T^{xx}. \quad (1.39)$$

По определению

$$\Delta\Phi^{xx} \equiv \sum \Phi_{T,\text{прод}}^{xx} - \Phi_{T,\text{исх}}^{xx}.$$

Функция Φ_T^{xx} называется приведенным термодинамическим потенциалом.

В справочниках часто приводят другую функцию, или приведенный термодинамический потенциал Планка Φ_T^x , которая вычисляется квантостатистическим методом:

$$\Phi_T^x = S_T^0 - \frac{H_T^0 - H_0^0}{T}.$$

Сравнивая значения Φ_T^x и Φ_T^{xx} , находим

$$\Phi_T^{xx} = \Phi_T^x + \frac{H_{298}^0 - H_0^0}{T}.$$

В современных справочниках Φ_T^{xx} или Φ_T^x табулированы.

Из уравнений (1.37) и (1.17) или (1.24') находим

$$-4,5761 \text{г} K_p = \Delta H_{298}^0 - T\Delta\Phi_T^{xx},$$

$$\Delta H_{298}^0 = T(\Delta\Phi_T^{xx} - 4,6761 \text{г} K_p).$$

Это одна из основных формул для вычисления термодинамических величин по данным равновесия. Этот расчет и называется расчетом по третьему закону термодинамики.

При расчете по второму закону (уравнение (1.36)) вычисляется одно значение ΔH_{298}^0 из всей серии измерений. При расчете же по третьему закону (уравнение (1.40)) находится столько значений ΔH_{298}^0 , сколько единичных измерений в серии, и по ним рассчитывается среднее значение.

Величина $\Delta(H_T^0 - H_{298}^0)$, используемая для вычисления ΔH_{298}^0 по уравнению (1.36), является не слишком большой по сравнению с ΔH_T^0 . Поэтому ошибки в значении $\Delta(H_T^0 - H_{298}^0)$ большого вклада в расчет не вносят. При расчете ΔH_{298}^0 по третьему закону величина $\Delta\Phi_T^{xx}$ чаще всего по абсолютному значению превосходит величину $2,303R \lg K_p$, т.е. вклад $\Delta\Phi_T^{xx}$ в расчет велик.

Вычисление $\Delta\Phi_T^{xx}$ прежде всего определяется величиной Φ_T^{xx} газообразных компонентов, т.е. для правильного вычисления величин $\Delta\Phi_T^{xx}$ необходимо знать состав пара, равновесного данной конденсированной фазе. Только при надежном значении состава пара можно получить надежные данные ΔH_{298}^0 реакции при расчете по третьему закону. С другой стороны, если состав пара хорошо известен и величина $\Delta\Phi_T^{xx}$ надежно определена, то даже по не слишком надежным данным P или K_p можно с приемлемой точностью определить величину ΔH_{298}^0 , чего никогда не позволяет расчет по второму закону, так как ошибки в измерении в первую очередь влияют на наклон прямых $\lg P(K_p) - 1/T$.

Резюмируя сказанное, можно заключить, что совпадение результатов расчетов по второму и третьему законам является надежной гарантией их достоверности.

Изменение энтропии данной реакции при стандартных условиях вычисляется по второму закону (по формуле (1.37)). Совпадение этого результата с табличными данными, полученными как разность по третьему закону (уравнение (1.38)), является надежным критерием в достоверности результатов по равновесию твердая фаза \Leftrightarrow газ.

В том случае, когда испарение имеет конгруэнтный диссоциативный характер, обычно определяется общее давление пара. Вычисление ΔH_T^0 и ΔS_T^0 по данным общего давления пара проводится по ранее рассмотренным формулам (1.21) с (1.22) - в случае расчета по второму закону. При расчете по третьему закону величина общего давления переводится в величину константы равновесия по формуле (1.32). Далее расчеты выполняются в соответствии с общими правилами.

Хорошо известно, что разность наклонов прямых в координатах $\lg P(K_p) - 1/T$ позволяет вычислить теплоты фазовых переходов в конденсированной фазе. Чаще всего теплоты полиморфных превращений невелики и соизмеримы с величиной ошибки, с которой эти теплоты могут быть определены. Однако теплоты плавления находятся достаточно надежно, так как их величины больше, чем теплоты фазовых переходов.

Если имеем два равновесия:

твердая фаза \Leftrightarrow пар;

жидкая фаза \Leftrightarrow пар

и соответствующие уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара или константы равновесия:

$$\lg P(K_p) = -A_1/T + B_1;$$

$$\lg P(K_p) = -A_2/T + B_2,$$

то теплота плавления вычисляется по формуле

$$\Delta H_{пл} = 2,303R(A_1 - A_2).$$

Пересечение прямых $\lg P(K_p) - 1/T$, отвечающих равновесиям сублимации и испарения, в тройной точке при выполнении условия $\Delta H_{субл} = \Delta H_{исп} + \Delta H_{пл}$ является одним из важных критериев достоверности данных по давлению пара твердого и расплавленного вещества.

2. ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

При изучении процессов получения различных материалов и исследовании их физико-химических свойств, характеризующих гетерогенное равновесие конденсированная фаза-пар, необходимо знать не только общее давление в системе, но и молекулярный состав пара.

Методы, применяемые при изучении гетерогенных равновесий с участием газовой фазы, объединяются под общим названием методов тензиметрии. Следует отметить, что нет единых принципов классификации методов измерения давления пара. В своем изложении мы будем придерживаться следующей классификации:

- 1) статические методы;
- 2) квазистатические методы;
- 3) динамические методы.

Эта классификация учитывает все основные особенности методов измерения давления пара.

2.1. Статические методы

Статический метод измерения давления пара впервые применил Дальтон в 1803 г. Принцип всех статических методов достаточно прост. В системе, находящейся в равновесии в замкнутом объеме, измеряют одно или несколько свойств (параметров), что позволяет получить одно или несколько независимых уравнений, количественно характеризующих состав пара. Такими свойствами могут быть давление пара P , его плотность m/V , брутто-состав пара и конденсата N , оптическая плотность D и др.

Известны две разновидности прямого статического метода: метод непосредственных измерений и компенсационный метод.

Метод непосредственных измерений весьма прост в аппаратурном оформлении. Ампула с исследуемым веществом после прогрева в термостате (печи) при постоянной откачке герметизируется и при заданной температуре с помощью U-образного манометра измеряется давление пара в системе. С помощью данного метода можно определить давление диссоциации кристаллогидратов, а также давление диссоциации с выделением газа или давление пара легколетучего вещества. При этом химические превращения в паре отсутствуют.

Компенсационный метод. Наиболее распространенным статическим методом, позволяющим непосредственно измерять давление в системе, является метод с мембранным нуль-манометром. В этом слу-

чае система находится в замкнутом объеме, ограниченном высокочувствительной мембраной, отклонение которой можно фиксировать. Изменение давления в системе компенсируется внешним по отношению к мембране давлением газа, которое измеряется манометром. О равенстве давлений судят по положению мембраны относительно некоторой нулевой отметки.

Основным достоинством мембранного метода является возможность изучения систем, включающих химически агрессивные вещества, поскольку конструкционным материалом служит простое или кварцевое стекло. Для исследований требуется небольшое количество вещества - от нескольких миллиграммов до одного грамма. С помощью этого метода можно измерять давление пара в системе, в также изучать процессы в гомогенных газовых средах.

Анализ имеющихся в литературе данных свидетельствует о том, что наиболее надежным прибором является мембранный нуль-манометр с плоской мембраной и механической системой усиления сдвига (рис.2.1).

С целью компенсации и измерения давления в мембранной камере используется компенсационное устройство, состоящее из системы с минимальным количеством кранов (двух) и измерительного манометра.

Важным моментом является подготовка нуль-манометра к работе. Если вещество устойчиво на воздухе, негигроскопично и практически нелетуче при комнатной температуре, то оно загружается в мембранную камеру без каких-либо предосторожностей, после чего прибор эвакуируется и запаивается. Летучие вещества перед откачкой замораживаются. Если же вещество гигроскопично или неустойчиво на воздухе, то применяют специальные меры, чтобы иметь в приборе чистое вещество (синтез вещества в мембранной камере; его очистка, например путем сублимации; вскрытие ампулы с веществом в мембранной камере и т.д.).

Для лучшего обезгаживания и удаления адсорбированной влаги перед введением исследуемого вещества прибор прогревают при непрерывной откачке.

Конструкция печи должна обеспечивать осевой и радиальный градиенты не более $\pm 1^{\circ}C$.

Кратко рассмотрим возможности метода. Он позволяет получить три независимых уравнения для расчета парциальных давлений.

Первое уравнение представляет общее давление как сумму парциальных давлений компонентов. Если система идеальна, то уравнение справедливо для любых систем, гомогенных и гетерогенных.

Второе независимое уравнение характеризует плотность пара. Если известно общее количество вещества m в объеме мембранной камеры V , то после полного испарения всех веществ отношение m/V не зависит от температуры и представляет собой среднюю плотность пара.

Если для эксперимента взято несколько веществ, то $m = \sum m_i$. Умножим обе части этого равенства на величину RT/VM_1 , где M_1 - молекулярная масса одного из веществ. Тогда левая часть уравнения

$$\frac{m}{VM_1}RT = \sum_i \frac{m_i}{VM_1}RT$$

представляет собой гипотетическое давление p^* , которое было бы в системе при температуре T и массе $m = m_1$. После умножения этого равенства на $M_i/M_1 = 1$ получим уравнение

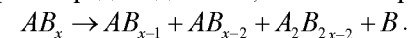
$$P^* = \sum_i \frac{M_i}{M_1} P_i,$$

связывающее парциальные давления всех участников равновесия с двумя постоянными опыта - общей навеской m и V .

Видно, что для испаряющихся без разложения индивидуальных веществ $P^*=P$. Таким образом, величина P^* может быть найдена не только из соотношений m/V , но и из данных по измерению общего давления пара.

Третье независимое уравнение характеризует брутто-состав пара и может быть получено, если известны брутто-молярные доли компонентов в газовой фазе. Поскольку в системе из компонентов независимыми являются $n - 1$ независимых молярных долей, то можно составить $n - 1$ независимых уравнений. В действительности лишь одно уравнение часто оказывается независимым и называется уравнением брутто-состава пара. Поясним это на конкретном примере.

Пусть изучается давление пара над соединением AB_x , диссоциирующим в парах на ряд соединений, состав которых известен:



Тогда отношение количества грамм-атомов элементов А и В, содержащихся в различных соединениях, равно

$$N = \frac{n_A}{n_B} = \frac{1}{x} = \frac{n_{AB_x} + n_{AB_{x-1}} + n_{AB_{x-2}} + 2n_{A_2B_{2x-2}}}{xn_{AB_x} + (x-1)n_{AB_{x-1}} + (x-2)n_{AB_{x-2}} + (2x-2)n_{A_2B_{2x-2}} + n_B}.$$

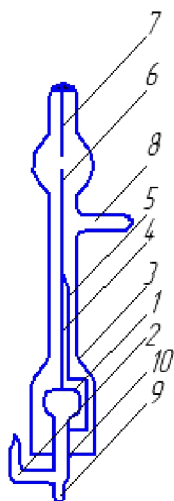


Рис.2.1. Схема мембранного нуля-манометра: 1 - мембрана; 2 - мембранная камера; 3 - компенсационный объем; 4 - подвижный шток; 5 - неподвижный шток; 6 - игла; 7 - неподвижный указатель; 8 - трубка для присоединения прибора к компенсационно-измерительной системе; 9 - трубка для загрузки исследуемого вещества; 10 - трубка для вскрытия прибора после опыта

Умножая числитель и знаменатель этого уравнения на RT/V и учитывая, что $n_i RT/V = P_i$, получим искомое соотношение, связывающее парциальные давления всех входящих в систему веществ с брутто-составом пара, который может быть определен аналитически.

Оптико-тензиметрический метод. Часто на практике измеряется не давление пара, а величины, функционально связанные с ним. Такие методы называются косвенными. Важнейшими из них среди статических методов являются оптико-тензиметрический, весовой и метод радиоактивных индикаторов.

Рассмотрим оптико-тензиметрический метод. Он представляет собой комбинацию статического метода для измерения давления пара и оптического метода для анализа состава пара.

Отметим, что спектральные методы весьма широко используются в химии и химической технологии различных веществ и в полупроводниковом материаловедении. Однако применение их при изучении газовых равновесий связано с рядом принципиальных ограничений.

Согласно закону Ламберта-Бугера-Бесера

$$D_\lambda = d \int_i k_{\lambda,i} c_i, \quad (2.1)$$

где D_λ - оптическая плотность вещества при данной длине волны; d - толщина поглощающего слоя вещества; C_i - концентрация i -го компонента; $k_{\lambda,i}$ - коэффициент поглощения, зависящий от природы вещества и длины волны.

С другой стороны,

$$D_\lambda = \lg(I_\lambda^0 / I_\lambda),$$

где I_λ^0 и I_λ - интенсивности падающего и проходящего световых потоков данной длины волны.

Основная трудность применения уравнения (2.1) заключается в том, что $k_{\lambda,i} = f(T, P)$. Влияние параметров T, P на коэффициент $k_{\lambda,i}$ установлено лишь качественно. В этой связи представляют большой интерес работы Бребрика (США) по исследованию парциальных давлений компонентов соединений A^4Te и A^2B^6 ($B^6 - Se, Te$). Схема прибора приведена на рис.2.2.

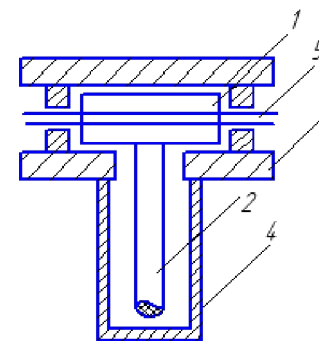


Рис. 2.2. Схема прибора Бребрика: 1 – оптическая кювета; 2 - ампула с исследуемым веществом; 3и 4 - термостаты; 5- лучи света

Температуру оптической кюветы поддерживают постоянной. Меняя температуру ампулы, изменяют давление исследуемого вещества. Поскольку температура пара во всех опытах постоянна, то зависимость $k_{\lambda,i}$ от T перестает быть существенной или линейно зависит от температуры.

$$k_{\lambda,i} = k_{\lambda} T, \quad (2.2)$$

где k_{λ} - константа, не зависящая от температуры.

Тогда уравнение (2.1) можно представить в виде:

$$D_{\lambda} = k_{\lambda,i} P \frac{d}{RT} = k_{\lambda} T P \frac{d}{RT} = k_{\lambda} P \frac{d}{R}, \quad (2.3)$$

или $D_{\lambda} = kP,$

где $k = k_{\lambda} \frac{d}{R}$ - коэффициент, определяемый калибровкой.

Справедливость уравнения (2.3) подтверждена данными исследования спектров $Br_2, NO_2, FeCl_3$ и других веществ.

С помощью оптико-тензиметрической установки для определенного давления исследуемого вещества в оптической кювете (мембранной камере) снимается его спектр. Если в парах находится несколько веществ, то $D_{\lambda} = \sum_i k_{i,\lambda} P_i$. Поскольку спектр вещества индивидуален,

то измеряя D_{λ} при различных λ , можно составить ряд независимых уравнений типа

$$D_{\lambda_1} = \sum_i k_{i,\lambda_1} P_i, \quad D_{\lambda_2} = \sum_i k_{i,\lambda_2} P_i.$$

Значения $k_{\lambda,i}$ определяются экспериментально путем снятия спектров индивидуальных веществ.

Оптико-тензиметрический метод дает возможность получить по крайней мере четыре независимых уравнения, а именно: три уравнения статического метода и четвертое уравнение, связывающее оптическую плотность с парциальным давлением компонентов.

2.2. Квазистатические методы

Метод точек кипения. В отличие от статических методов, в которых вещество находится в замкнутом объеме, в квазистатических методах система сообщается с внешней средой. Однако создаются условия, предотвращающие перенос исследуемого вещества из зоны с высокой температурой путем введения в систему инертного газа, давление которого больше давления исследуемого вещества.

В таких условиях перенос вещества определяется скоростью диффузии, которую можно ограничить, поставив в горячей зоне на пу-

ти пара диафрагму с малым отверстием или капилляр. В ограниченном таким образом объеме может быть достигнуто практически истинное равновесие между паром и конденсированной фазой.

Рассмотрим более подробно метод точек кипения. Он основан на том, что при температуре, когда давление насыщенного пара исследуемого вещества становится равным внешнему давлению, скорость испарения резко возрастает. Для жидкостей наблюдается процесс кипения, что и дало название методу.

При исследовании неорганических веществ метод точек кипения был впервые применен для определения давления пара расплавленных металлов. Позже его использовали для определения давления диссоциации твердых соединений, включая и полупроводниковые.

Существуют два способа реализации метода: изотермический и изобарический.

При изобарическом варианте внешнее давление $P = \text{const}$, температура непрерывно повышается до момента, когда

$$P_{\text{внеш}} = P_{\text{пар}}. \quad (2.4)$$

При изотермическом варианте $T = \text{const}$, переменной величиной является внешнее давление, плавно регулируемое (понижаемое) до тех пор, пока не будет достигнуто равенство (2.4).

Изобарический процесс лимитируется тремя факторами: теплоподводом к поверхности исследуемого вещества, парообразованием на поверхности и диффузией пара от поверхности к конденсатору. При реализации условия (2.4) последняя стадия является определяющей. Для жидкостей и расплавов наблюдается парообразование в объеме, а для твердых веществ имеет место интенсивное испарение образца.

Теория изотермического метода менее разработана, хотя и в этом случае наблюдаются те же основные стадии процесса. Отметим, что в изобарическом варианте при равномерном повышении температуры давление растет экспоненциально, что следует из формулы $\lg P = -A/T + B$. В изотермическом варианте температура постоянна, а давление инертного газа изменяется монотонно. Поэтому в изобарическом способе точка кипения наблюдается более четко.

Наибольшей известностью пользуются две разновидности метода точек кипения: вариант Руффа и вариант Новикова-Поляченка.

Вариант Руффа применяется в изотермическом и изобарическом случаях. Метод не считается точным, но для давления пара полупроводниковых сульфидов получены хорошие результаты. Сущность метода ясна из рис.2.3. При достижении условия (2.4) наблюдается резкое сокращение пружины. Графики изменения длины пружины

(массы образца) $\Delta l = f(T)$ или $\Delta l = f(P)$ представляют собой две прямые, точка пересечения которых отвечает моменту начала кипения.

Вариант Новикова-Поляченка - изотермический. Схема установки приведена на рис.2.4. Методика эксперимента заключается в следующем. После установления равновесия медленно понижают давление в системе, фиксируя показания манометра 8 и гальванометра 5, измеряющего термоЭДС дифференциальной термопары.

Поскольку при избыточном давлении инертного газа диффузия пара исследуемого вещества через зазор (0,3 - 0,5 мм) между заглушкой 3 и ампулой 1 практически отсутствует, температура образца остается постоянной и термоЭДС равна нулю. При реализации условия (2.4) диффузия пара через зазор сменяется струйным течением, резко увеличивается скорость испарения вещества и, как следствие этого, происходит некоторое его охлаждение, что и приводит к возникновению термоЭДС в цепи дифференциальной термопары. Истинное значение давления насыщенного пара находится экстраполяцией линейных участков прямых до их пересечения.

Данный вариант используется для высокотемпературных исследований, вплоть до 1400 - 1500 °С. При этом удается фиксировать минимальное (0,5 - 0,7 °С) понижение температуры образца, что соответствует уменьшению давления в процессе испарения на 1-2%.

Метод точек кипения применим только в области насыщенного пара и позволяет получить два независимых уравнения: $P = \sum_i P_i$ и

$$N = n_A / n_B.$$

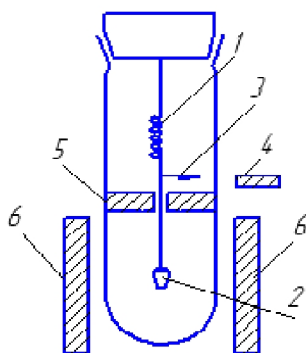


Рис.2.3. Схема прибора Руффа: 1 - кварцевые весы; 2 - тигель с веществом; 3 - шкала; 4 - микроскоп; 5 - перегородка с малым отверстием; 6 - термостат

Эбулиометрический метод. Метод широко используется для определения температурной зависимости давления пара. Однако первоначально он был разработан для точного измерения температуры кипения жидкости с целью оценки чистоты вещества и его молекулярной массы.

Как известно, температура кипения раствора T всегда выше температуры кипения растворителя T_0 и разность $\Delta T = T - T_0$ тем больше, чем больше мольная доля растворенного вещества x .

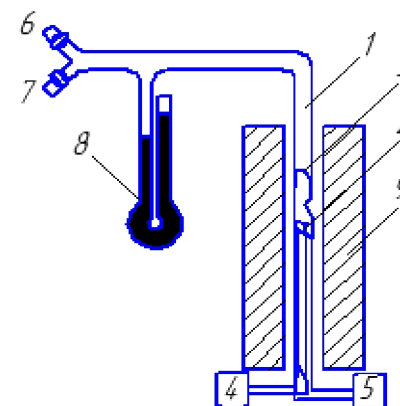


Рис 2.4. Схема прибора Новикова-Поляченка: 1 - кварцевая ампула с исследуемым веществом; 2 - прямая и дифференциальная термопары; 3 - заглушка; 4 - прибор для измерения абсолютной температуры образца; 5 - гальванометр; 6, 7 - краны для откачки системы и напуска инертного газа; 8 - манометр; 9 - термостат

Пусть раствор подчиняется закону Рауля. Найдем зависимость $\Delta T = f(x)$ при давлении насыщенного пара раствора, равном постоянному внешнему давлению P :

$$P_1 = P_1^0 x_1 = P = const.$$

Логарифмируя, а затем дифференцируя это уравнение, получаем ($P_0 = 1 \text{ атм}$)

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{d \ln P_1^0}{dT} + \frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{d \ln P_0}{dT} = 0.$$

В соответствии с уравнением Клаузиуса-Клапейрона имеем

$$\frac{d \ln P_1^0}{dT} = \frac{\Delta H_{исп}}{RT^2} = -\frac{d \ln x_1}{dT} = -\frac{d \ln(1-x)}{dT},$$

где $\Delta H_{исп}$ - теплота испарения растворителя.

Принимая $\Delta H_{исп} = const$ и интегрируя это уравнение от нормальной температуры кипения растворителя T_0 ($x=0$) до искомой температуры T раствора с концентрацией $1-x$, получаем

$$-\ln(1-x) = \frac{\Delta H_{исп}(T-T_0)}{RT_0 T}. \quad (2.5)$$

Учитывая, что левую часть уравнения (2.5) можно разложить в ряд

$$-\ln(1-x) = x + x^2/2 + \dots$$

и ограничить число членов ряда только первым членом, а также то, что разность $T-T_0$ мала, получаем

$$x = \frac{\Delta H_{исп}(T-T_0)}{RT_0^2}.$$

Отсюда повышение температуры кипения раствора

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{исп}} x. \quad (2.6)$$

Поскольку $\Delta H_{исп} = L_1 M_1$, где L_1 - удельная теплота испарения растворителя и M_1 - его молекулярная масса, $x \ll x_1$ и $n \ll n_1$, то

$$x = \frac{n}{n_1 + n} \approx \frac{n}{n_1} = \frac{n M_1}{m_1},$$

где m_1 - масса растворителя. Тогда уравнение (2.6) принимает вид

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{L_1 M_1} \frac{n M_1}{m_1} = \frac{RT_0^2}{L_1 m_1} n. \quad (2.7)$$

Если $m_1 = 1000$ г, то $n = m/M = C$ (моляльность раствора).

Подставив эти значения в уравнение (2.7) и полагая $R/m = 1,986/1000 \approx 0,002$, получим

$$\Delta T = \frac{0,002 T_0^2}{L_1} C = EC = E \frac{m}{M}. \quad (2.8)$$

Величина $E = 0,002 T_0^2 / L_1$ постоянна для данного растворителя и называется эбулиоскопической константой. Она не зависит от природы растворенного вещества и является также молекулярным повышением температуры кипения.

Уравнение (2.8) дает возможность вычислить молекулярную массу растворенного вещества, если известно повышение температуры кипения раствора определенной концентрации. Измеряя с достаточной точностью температуру кипения ($\pm 0,004$ К) и давление ($\pm (0,5 - 0,1)$ мм рт. ст.), можно оценить чистоту рассматриваемого вещества. В этом заключается преимущество эбулиометрического метода по сравнению с другими.

К недостаткам метода относятся сравнительно большие количества вещества для исследований, а также контакт его паров с ртутным манометром.

В качестве примера кратко рассмотрим устройство и методику работы кварцевого эбулиометра, пригодного для работы с высокоагрессивными веществами (рис.2.5).

Принцип работы заключается в следующем: в куб 1 из бюретки 8 наливают исследуемую жидкость (индивидуальное вещество) в атмосфере инертного газа, затем, включив форвакуумный насос, регулятором давления 11 по манометру 10 задают определенное давление в кубе, включают обогрев куба и определяют зависимость температуры кипения жидкости от внешнего давления. Точность поддержания давления не хуже $\pm 0,5$ мм рт.ст., измерения температуры $\pm 0,1$ °С. Экспериментальные данные обычно обрабатывают по уравнению типа $\lg P = -A/B + T$ находят ΔH_T^0 и ΔS_T^0 .

Метод эбулиометрии широко используется также для исследования равновесия жидкость-пар бинарных систем. Методика эксперимента в данном случае аналогична описанной выше. Бинарная смесь компонентов заданного состава готовится в кубе прибора (рис.2.5) добавлением нужного количества веществ из бюреток 8. Далее фиксируется зависимость температуры кипения раствора от его концентрации при $p = const$. На основании полученных данных строят диаграммы равновесия жидкость-пар бинарных систем.

Следует особо подчеркнуть, что в последние годы с помощью эбулиометрического метода изучены зависимости $P = f(T)$ и равновесия жидкость-пар бинарных систем на основе МОС элементов 2 - 6

групп (Ga(CH₃)₃, Al(CH₃)₃, Sn(CH₃)₄, Cd(CH₃)₂, Zn(CH₃)₂, Te(C₂H₅)₂), перспективных в микроэлектронике.

2.3. Динамические методы

Метод потока. В отличие от статических и квазистатических методов в динамических методах конденсированная фаза и непрерывно проходящий над ней газ взаимодействуют друг с другом. Это взаимодействие может быть химическим либо может сводиться к насыщению газа парами исследуемого вещества. Эту группу методов характеризует сравнительная простота аппаратного оформления.

Метод потока (струи, переноса, насыщения) заключается в пропускании инертного газа-носителя над лодочкой с исследуемым веществом при постоянной температуре и различных скоростях газового потока. Если газовый поток насыщается парами исследуемого вещества, то

$$\frac{P_x}{P_0 + P_x} = \frac{m_x / M_x}{m_0 / M_0 + m_x / M_x}$$

Поскольку $P_x \ll P_0$, то можно записать

$$\frac{P_x}{P_0} = \frac{m_x / M_x}{N + m_x / M_x}$$

где P_x - давление насыщенного пара исследуемого вещества; P_0 - давление газа-носителя (обычно 1 атм); m_x - количество испаряющегося вещества, которое находится либо по массе конденсата или убыли навески вещества в лодочке, либо путем анализа конденсата; N - число молей газа-носителя, прошедшее за время опыта; M_x - молекулярная масса испаряющегося вещества.

Метод обладает двумя "узкими" местами: во-первых, неясно, происходит ли насыщение газа-носителя исследуемым веществом; во-вторых, при малых скоростях перенос вещества осуществляется не только потоком газа-носителя, но и за счет термодиффузии, т.е. переноса из зоны высокой температуры в зону низких температур, а также за счет диффузии, возникающей вследствие изменения концентрации вещества в потоке газа-носителя.

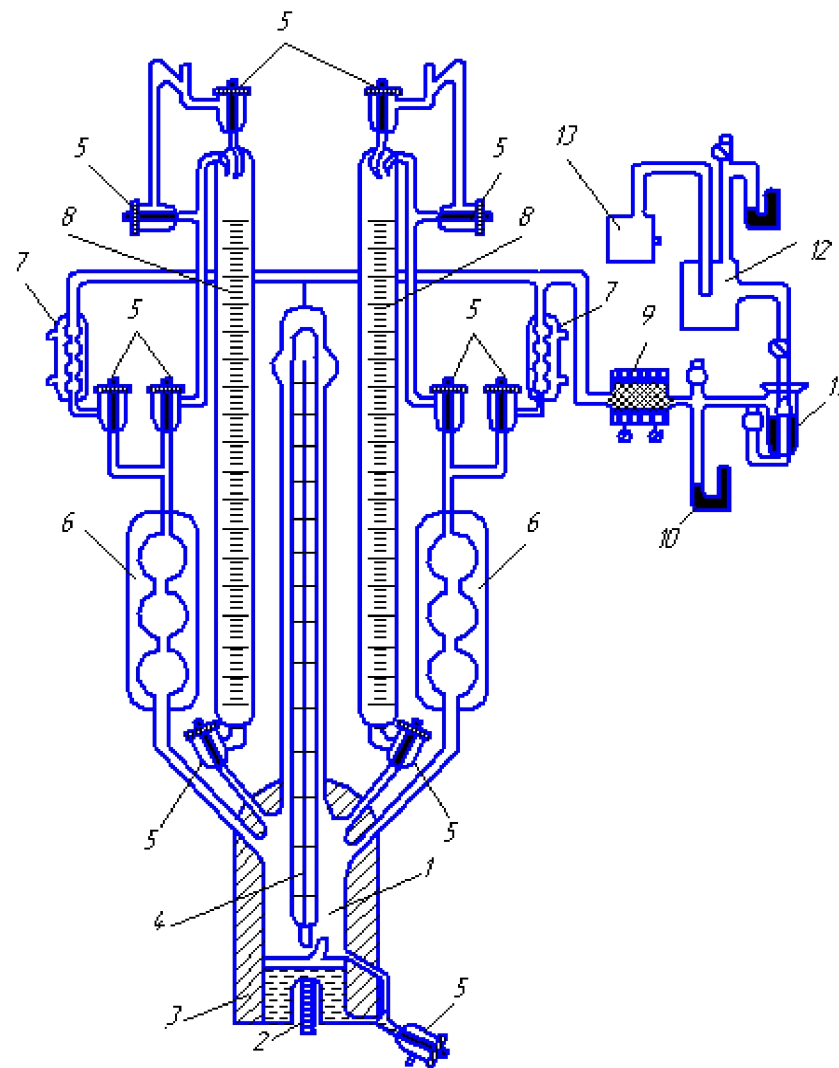


Рис.2.5. Схема эбулиометра: 1 - кварцевый куб; 2 - погружной электронагреватель; 3 - асбестовая теплоизоляция со смотровым окошком; 4 - нормальный термометр; 5 - тефлоновые краны; 6 - водяной холодильник; 7- фреоновый холодильник (дополнительный); 8 - бюретки; 9 - печь термического разложения МОС; 10 - ртутный манометр; 11- ртутный регулятор давления (моностат); 12 - буферная емкость; 13 - форвакуумный насос

При больших скоростях газа-носителя влияние диффузии мало. Роль диффузии возрастает также по мере увеличения P_x , поэтому надежные данные получают при условии $P_x \ll P_0$. Обычно верхний предел P_x не более 100 мм рт.ст. Нижний предел P_x зависит от способа определения количества конденсата. Весовой или аналитический методы обеспечивают нахождение давлений пара до 10^{-1} мм рт.ст., а с помощью радиоактивных индикаторов - до $10^{-2} - 10^{-3}$ мм рт.ст. Ясно, что с целью уменьшения влияния диффузии в начале и в конце зоны насыщения необходимо делать сужения (капилляры) для увеличения линейной скорости потока.

Наиболее удачный способ получения надежных результатов - создание конструкций реакторов, обеспечивающих минимальную ошибку за счет диффузии и термодиффузии, и исключение ошибки в определении количества испарившегося вещества.

Метод эффузии Кнудсена. Метод предложен в 1909 г. Кнудсеном и применяется для измерения давления пара, когда оно ниже 0,1 - 1 мм рт.ст., т.е. в режиме молекулярного течения газа.

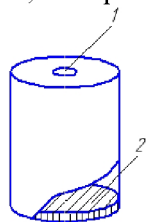


Рис. 2.6. Схема эффузионной камеры: 1 - отверстие площадью σ ; 2 - исследуемое вещество

Кратко рассмотрим теоретические основы метода. В цилиндрическом сосуде небольших размеров, находящемся в высоком вакууме при постоянной температуре, расположен слой исследуемого вещества (рис.2.6). Верхняя стенка имеет малое отверстие площадью σ , в объеме камеры - насыщенный пар изучаемого вещества. Согласно кинетической теории газов число молекул n' , ударяющихся о единицу поверхности за единицу времени равно $n' = \frac{1}{4} \nu \bar{c}$,

где ν - число молекул в 1 см³; \bar{c} - средняя скорость молекул.

Если поверхность, о которую ударяются молекулы, будет иметь площадь σ , то

$$n = \frac{1}{4} \nu \bar{c} \sigma. \quad (2.9)$$

Если σ - площадь отверстия, то формула (2.9) показывает число молекул, покинувших эффузионную камеру за единицу времени. Притоком молекул из внешней среды обратно в камеру можно пренебречь.

Умножим обе части уравнения (2.9) на массу молекул данного сорта m :

$$mn = g = \frac{1}{4} \nu \bar{c} m \sigma. \quad (2.10)$$

Обратим внимание, что mn - это количество газа, вытекающего из эффузионной камеры за одну секунду, а произведение $\nu m = \rho$ - это плотность пара.

Тогда уравнение (2.10) можно записать как

$$g = \frac{1}{4} \rho \bar{c} \sigma. \quad (2.11)$$

Согласно уравнению Клапейрона $\rho = PM/RT$. Из молекулярно-кинетической теории газов известно, что

$$P = \frac{1}{3} \nu c^2 m = \frac{1}{3} \rho c^2, \quad (2.12)$$

где c - среднеквадратичная скорость молекул.

Связь между \bar{c} и c выражается уравнением

$$\bar{c} = \sqrt{8/3\pi} c. \quad (2.13)$$

Из уравнений (2.12) и (2.13) находим

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8P}{\pi\rho}} = \sqrt{\frac{8RT}{M\pi}}.$$

Подставляя значения ρ и c в уравнение (2.11), получаем при $\sigma = 1$

$$P = g \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}. \quad (2.14)$$

Это уравнение называется уравнением Лэнгмюра.

Рассмотрим, чем определяется величина g . Легко видеть, что

$$g = \frac{m}{\sigma k \tau}, \quad (2.15)$$

где m - количество испарившегося вещества, г; σ - площадь эффузионного отверстия, см²; τ - время испарения, с; k - коэффициент прово-

димости эффузионного отверстия, обусловленный тем, что оно не бесконечно тонкое, а имеет вид короткой трубки, что приводит к повышенному сопротивлению молекулярному потоку (коэффициент Клаузинга).

Совместным решением уравнений (2.14) и (2.15) получаем формулу Кнудсена:

$$P(\text{мм рт.ст.}) = 17,14 \frac{m}{\sigma k} \sqrt{\frac{T}{M}}. \quad (2.16)$$

Проанализируем формулу (2.16). Она справедлива для $\lambda > d_\sigma$, где d_σ - диаметр эффузионного отверстия. Обычно это условие выполняется, когда $P_{\text{иссл}} < (0,1 - 1)$ мм рт.ст.

В 1966 г. Иванов и Ванюков удачно расширили границы применения метода Кнудсена в область высоких давлений. Проводимость эффузионного отверстия при любом течении газа (молекулярном, вязкостном и переходном) есть функция двух величин - длины отверстия ℓ , определяемой толщиной стенки камеры, и его диаметра d (или радиуса r). Эта зависимость для разных режимов течения газа различна. Изменяя отношение ℓ/r и рассчитывая проводимость соответствующей трубки, авторы показали, что для $\ell/r = 7$ проводимость трубки оказывается примерно равной во всех трех режимах течения газа.

Рассмотрим определение каждого параметра формулы (2.16):

- 1) результаты измерений по методу Кнудсена будут достоверны, если известен молекулярный состав пара испаряющегося вещества;
- 2) температура должна поддерживаться с точностью $\pm 1^\circ$;
- 3) количество испарившегося вещества должно измеряться с необходимой точностью ($\pm 1\%$). Конструкция установки должна обеспечивать отсутствие испарения во время нагрева и охлаждения эффузионной камеры до температуры эксперимента;
- 4) время эксперимента должно точно фиксироваться (не хуже $\pm 1\%$). Переходный режим от начала работы до остановки прибора и наоборот должен быть минимален;
- 5) площадь эффузионного отверстия должна быть точно определена расчетом или калибровкой по эталонному веществу. Обычно при исследовании полупроводниковых соединений пользуются калибровкой эффузионного отверстия.
- 6) в том случае, если площадь отверстия σ определена точно (под микроскопом), то его "пропускная" способность определяется, как уже указывалось, с помощью коэффициента Клаузинга, который вычисляется по таблицам или по формулам Кеннарда:

$$\begin{aligned} \text{для } 0 < l/r \leq 1,5: & \quad k = \frac{1}{1 + 0,5l/r}; \\ \text{для } l/r > 1,5: & \quad k = \frac{1 + 0,4l/r}{1 + 0,95l/r + 0,15(l/r)^2}. \end{aligned}$$

Принципиальным вопросом является создание режима равновесия пара в эффузионной камере. Наличие в камере отверстия и отток пара из него приводят к тому, что в камере давление пара несколько ниже насыщенного, т.е. $P_{\text{изм}} < P_{\text{нас}}$. Поскольку $\sigma \ll S$ (S - площадь дна камеры), то $(P_{\text{нас}} - P_{\text{изм}}) \rightarrow 0$. Для более детального анализа этого вопроса предварительно должны быть рассмотрены два положения теории испарения: коэффициент испарения и испарение с гладкой и шероховатой поверхностей.

Коэффициент испарения α учитывает, что не всякое соударение молекулы с поверхностью приводит к ее конденсации или, что одно и то же, не каждая молекула переходит в пар. Коэффициент испарения характеризует кинетику процесса испарения или конденсации. Как правило, он имеет величину, изменяющуюся в пределах от достаточно малой дроби до единицы.

Испарение вещества с шероховатой и гладкой поверхностей. Рассмотрим схемы испарения с различных поверхностей (рис.2.7). Легко себе представить, что при условии $\alpha = 1$ шероховатая и гладкая поверхности по количеству молекул, переходящих в пар при постоянной температуре с единицы поверхности, эквивалентны.

Если $\alpha < 1$, то шероховатая поверхность не эквивалентна своей геометрической проекции (идеальной поверхности). Известно, что отношение эффективной поверхности испарения к геометрической, является функцией α и θ (рис.2.7,б):

$$\frac{S_{\text{эф}}}{S_{\text{геом}}} = \frac{\sin \theta}{\alpha + (1 - \alpha) \sin \theta}.$$

После сделанных замечаний вернемся к рассмотрению вопроса отклонения пара в эффузионной камере от положения равновесия.

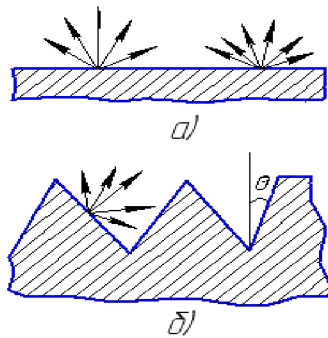


Рис.2.7. Схемы испарения с гладкой (а) и шероховатой (б) поверхностями, θ – угол щели шероховатости

Формула Шпайзера-Джонстона. Рассмотрим эффузионную камеру, имеющую площадь дна S , эквивалентную поверхности испарения. Если из камеры вещество не выходит в виде пара, то за единицу времени с площади согласно формулам (2.14) и (2.15) испаряется m_0 граммов вещества:

$$m_0 = \alpha S P_{равн} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}. \quad (2.17)$$

При наличии эффузионного отверстия испарится m_1 граммов вещества:

$$m_1 = \alpha S P_{изм} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}. \quad (2.18)$$

Количество вещества, покидающего эффузионную камеру, равно

$$m_0 - m_1 = \Delta m. \quad (2.19)$$

С другой стороны, Δm определяется по уравнению

$$\Delta m = \sigma k P_{изм} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}. \quad (2.20)$$

Совместным решением (2.19) и (2.20) получаем

$$\Delta m = \sigma k P_{изм} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} = \alpha S P_{равн} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} - \alpha S P_{изм} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}},$$

или после преобразований находим

$$\sigma k P_{изм} = \alpha S (P_{равн} - P_{изм});$$

$$P_{изм} = P_{равн} \left(1 - \frac{\sigma k}{\alpha S}\right).$$

В большинстве случаев можно считать, что $P_{изм} = P_{равн}$, если $\sigma/S \leq 0,01$. Так, для кварцевых эффузионных камер $\sigma/S = 1/500$, при $k = 0,5$ и $\alpha = 0,5$ $P_{изм} = 0,998 P_{равн}$; если $\alpha = 0,005$, то $P_{изм} = 0,8 P_{равн}$, с учетом же шероховатости поверхности $P_{изм} = 0,9 P_{равн}$ при ошибке метода $\pm(10-15)\%$.

Формула Мотцфельда. Мотцфельд учел, что поток пара испытывает сопротивление внутри камеры, и вывел более точную формулу

$$P_{изм} = P_{равн} - \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{k_1} - 2\right) \frac{k\sigma}{S},$$

где k и k_1 - коэффициенты Клаузинга эффузионного отверстия и камеры. Однако для практических целей формула Шпайзера-Джонстона дает вполне удовлетворительную точность.

Отметим, что в литературе достаточно подробно описана конструкция различных эффузионных камер, основными из которых являются металлические разборные, кварцевые, кварцевые со шлифом.

В настоящее время известны также многочисленные конструктивные варианты метода Кнудсена. Проанализировав условия, необходимые для точного проведения эксперимента по формуле (2.16), легко понять основные особенности различных вариантов осуществления метода Кнудсена. Рассмотрим некоторые из них.

Измерения давления пара по потере массы эффузионной камеры. Взвешиванием определяется потеря массы камеры с веществом за определенный промежуток времени при постоянной температуре. К эксперименту предъявляются следующие требования:

- 1) необходимо точно фиксировать время опыта, для этого важно, чтобы $\tau_{нач} \ll \tau$ и $\tau_{кон} \ll \tau$, где $\tau_{нач}$ и $\tau_{кон}$ - время нагрева камеры до заданной температуры и время ее охлаждения. С этой целью осуществляют нагрев камеры в инертной атмосфере до температуры опыта;
- 2) прекращение экспозиции следует осуществлять напуском инертного газа;
- 3) целесообразно иметь установку с подвижной печью или эффузионной камерой.

Применение установки с непрерывным взвешиванием упрощает достижение этих задач и повышает производительность метода.

Измерение давления пара с определением количества вещества по количеству конденсата.

Интегральный вариант. Интегральный вариант метода Кнудсена - это такая его разновидность, при которой давление пара определяется по полному количеству испарившегося вещества путем анализа конденсата. Особенности реализации метода заключаются в применении шторок-крышек для отсечки потока пара из камеры к конденсатору во время нагрева и охлаждения камеры, или в использовании для той же цели сменных конденсаторов, вводимых через вакуумный шлюз.

Дифференциальный вариант. В этом варианте измеряется строго определенная часть от общего количества испарившегося вещества, которая рассчитывается по параметрам прибора и потока пара из эффузионного отверстия по направлению к конденсату:

$$P = \frac{g}{d\omega \cos\theta} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

где $d\omega$ - телесный угол с вершиной в центре эффузионного отверстия и основанием - площадью коллиматора; θ - угол, образованный направлением $d\omega$ с нормалью к коллиматору.

Преимущество дифференциального варианта заключается в возможности проведения серии экспериментов без нарушения вакуума.

Торзионный вариант. Основан на том, что при эффузии пара из отверстия возникает сила отдачи. Если эффузионная камера помещена в вакуум, то эта сила отдачи F пропорциональна площади эффузионного отверстия и давлению внутри камеры P и не зависит от массы молекул:

$$F = P\sigma$$

Силу отдачи легко измерить, если эффузионная камера с двумя отверстиями, направленными в разные стороны, подвешена на упругой нити (рис.2.8). При истечении пара возникает закручивающий момент и угол поворота φ служит мерой силы отдачи

$$F = D\varphi,$$

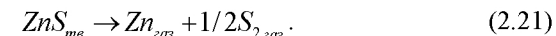
где D - постоянная прибора, определяемая чаще калибровкой по известному веществу или по величинам момента инерции системы.

Тогда

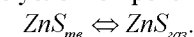
$$P = \frac{D}{\sigma} \varphi.$$

Рабочий диапазон измеряемых давлений по методу Кнудсена $1-10^{-5}$ мм рт.ст. Применение меченых атомов обеспечивает понижение нижнего предела до 10^{-7} мм рт.ст.

Вычисление давления пара в случае диссоциативного испарения вещества. Рассмотрим реакцию конгруэнтного диссоциативного испарения



Примем, что процесс условно протекает по схеме



Видно, что

$$P_{общ} = kP_{усл},$$

где

$$P_{общ} = P_{Zn} + P_{S_2}, P_{усл} = P_{ZnS}.$$

Если измерения выполнены по методу Кнудсена, то легко понять, что $k = f(x_i, M_i)$, где x_i - стехиометрические коэффициенты уравнения диссоциативного испарения; M_i - молекулярная масса продуктов диссоциации.

Расчет множителя k для реакции (2.21) впервые предложил Мак-Кейб в 1954 г. на основе уравнений типа (2.14) и константы равновесия реакции (2.21). Подход Мак-Кейба не очень строг, так как в камере Кнудсена имеет место не истинное равновесие, а некоторое "псевдоравновесие".

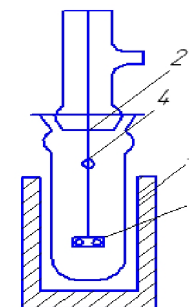


Рис.2.8. Схема торзионной установки: 1 - эффузионная камера; 2 - упругая нить; 3 - термостат; 4 - зеркало

В 1963 г. Гольдфингер и Женом решили эту задачу, исходя из уравнения (2.14) и соображений материального баланса при рассмотрении реакций типа (2.21).

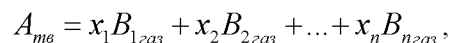
Пользуясь этими представлениями, выведем общее уравнение расчета любого процесса конгруэнтного диссоциативного испарения. Если скорость эффузии Q измерять в $\text{моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, то имеем

$$Q = P / \sqrt{2\pi RTM}.$$

Для реакции типа (2.21) получаем

$$\frac{Q_{Me}}{Q_{x_2}} = \frac{n_{Me}}{n_{x_2}} = \frac{P_{Me} \sqrt{M_{x_2}}}{P_{x_2} \sqrt{M_{Me}}}.$$

Рассмотрим реакцию конгруэнтного диссоциативного испарения:



где x_1, x_2, \dots, x_n - целые или дробные стехиометрические коэффициенты.

Для системы, состоящей из уравнений двух типов

$$\frac{m_2}{M_2} / \frac{m_1}{M_1} = \frac{x_2}{x_1},$$

$$m = \sum_i m_i,$$

$$\frac{m_n}{M_n} / \frac{m_1}{M_1} = \frac{x_n}{x_1},$$

где m, m_i - количество испарившегося вещества, определенное по потере массы камеры и каждого компонента; M_i - молекулярная масса испарившегося компонента.

Эта система может быть легко решена, если из уравнений второго типа найти значения m_i для каждого компонента и подставить их в первое уравнение системы. Тогда получаем

$$m_i = \frac{m x_i M_i}{\sum x_i M_i}. \quad (2.22)$$

Представим уравнение Лэнгмюра в виде

$$P = cm / \sqrt{M}. \quad (2.23)$$

Тогда

$$P_{усл} = cm / \sqrt{M_A},$$

где M_A - молекулярная масса соединения А.

Для парциального давления i -го компонента получаем из уравнений (2.22) и (2.23):

$$P_i = \frac{cm_i}{\sqrt{M_i}} = \frac{cm x_i \sqrt{M_i}}{\sum x_i m_i};$$

$$P_{общ} = \sum P_i.$$

Из двух последних уравнений имеем

$$P_{общ} = \frac{cm \sum x_i \sqrt{M_i}}{\sum x_i m_i} = \frac{cm \sum x_i \sqrt{m_i}}{M_A}.$$

Отношение давлений

$$\frac{P_{общ}}{P_{усл}} = \frac{\sum x_i \sqrt{M_i}}{M_A}$$

или

$$k = \frac{\sum x_i \sqrt{M_i}}{M_A}. \quad (2.24)$$

В табл. 2.1 приведены величины k , вычисленные по Мак-Кейбу:

$$k = 1,5 \frac{\sqrt[3]{M_{Me}} \sqrt[6]{M_{x_2}}}{\sqrt{M_{Mex}}},$$

и уравнению (2.24).

Метод Лэнгмюра. Метод предложен в 1913 г. Лэнгмюром. Он основан на испарении вещества с открытой поверхности в вакууме. Давление пара исследуемого вещества находится по формуле

$$P(\text{мм рт.ст.}) = 17,14 \frac{m}{s \tau \alpha} \sqrt{\frac{T}{M}},$$

которая аналогична уравнению (2.16) для расчета давления пара по методу Кнудсена, но S - площадь поверхности испарения.

Метод Лэнгмюра главным образом применяется для измерения давления насыщенного пара труднолетучих веществ и совместно с методом Кнудсена - для определения величины коэффициента испарения ($T = \text{const}$):

$$\alpha = P_k / P_l.$$

Итак, мы рассмотрели четыре группы тензиметрических методов, каждый из которых характеризуется своими особенностями и применим в определенном интервале давлений (табл.2.2). Для сравнения приведены также возможности методов изотенископа, весового и газового вытеснения.

Таблица 2.1

Расчет множителя $k = \frac{P_{общ}}{P_{усл}}$ для некоторых соединений A^2B^4

Соединение	Результаты расчета k	
	по формуле Мак-Кейба	по формуле (2.24)
<i>ZnS</i>	1,225	1,225
<i>ZnSe</i>	1,164	1,197
<i>ZnTe</i>	1,098	1,160
<i>CdS</i>	1,178	1,215
<i>CdSe</i>	1,183	1,219
<i>CdTe</i>	1,151	1,200

Из приведенных данных видно, что ни один из методов не дает возможности получить в области насыщенного пара более двух свойств. Если же этого недостаточно, то необходимо использовать комбинацию различных методов.

Так, для расчета состава пара при общем давлении примерно 10^2 мм рт.ст. удобно использовать данные статического (P) и весового ($m/V, N$) методов; в интервале давлений 0,1 - 100 мм рт.ст. - данные метода точек кипения (P, N) и метода потока ($m/V, N$); при давлениях, составляющих доли мм рт.ст. - данные торсионного (P) и эффузионного (P, \sqrt{M}) методов. Сочетание методов Кнудсена и массспектрометрии дает возможность определять состав и давление пара индивидуальных веществ и систем.

Таблица 2.2

Сравнительная характеристика методов определения давления пара

Методы	Область давлений, мм рт.ст.	Изучаемые свойства	
		Насыщенный пар	Ненасыщенный пар
Статические: -мембранный, изотенископа -оптико-тензи- метрический -весовой -эбулиометри- ческий	≥ 1 ≥ 1 ≥ 10 ≥ 1	<i>P</i> <i>P, D</i> <i>m/V, N</i> <i>P</i>	<i>P, m/V, N</i> <i>P, m/V, N, D</i> <i>m/V, N</i> -
Квазистатические: -точек кипения -газового вытес- нения	0,1 - 500 ≥ 1	<i>P, N</i> <i>P</i>	- -
Динамический метод потока	$10^{-2} - 10^2$	<i>m/V, N</i>	-
Кинетические: -Кнудсена -Лэнгмюра	$10^{-5} - 10^2$ $10^{-7} - 10^3$	$P\sqrt{M}$ $P\sqrt{M}$	- -

3. МЕТОД ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

Метод электродвижущих сил (ЭДС) используется для термодинамических исследований полупроводниковых соединений и соответствующих систем, а также диэлектрических материалов. Широкому и эффективному применению этого метода для исследования термодинамики, индивидуальных соединений и сплавов в нашей стране мы обязаны работам Я.И.Герасимова (1903 - 1983 гг.).

Метод ЭДС применяется для решения следующих задач: исследования гетерогенных равновесий с целью получения сведений как о самих равновесиях, так и о термодинамических характеристиках участвующих в этих равновесиях соединений (фаз); определения фазовых границ, в том числе и границ фаз с узкой областью гомогенности; исследования термодинамики сплавов в твердой фазе и в расплавах.

Метод электродвижущих сил используется в широком интервале температур (от комнатных до 1500 - 2000 К). Верхний предел определяется характером электродных процессов в измерительной ячейке и устойчивостью исследуемых веществ и конструкционных материалов к воздействию температуры.

В зависимости от температурного интервала измерений и физико-химических свойств исследуемых объектов используют различные рабочие среды-электролиты. Для этих целей при 600 - 1100 К применяются электролиты из расплавленных галогенидов щелочных, щелочноземельных металлов или их эвтектические смеси (для понижения температуры плавления электролита и соответственно рабочих температур). При температурах, превышающих комнатную на 100–120°, используются растворы этих солей в глицерине. При высоких температурах применяются твердые электролиты, например: оксиды и фториды металлов, дисульфид циркония.

Рассмотрим принципиальные основы метода ЭДС. Из химической термодинамики известно, что работа обратимого гальванического элемента, т.е. работа электрического тока в условиях компенсации электродвижущей силы элемента внешней разностью потенциалов определяется соотношениями

$$-A_p = \Delta G_T^0 = nEF, \quad (3.1)$$

где A_p - работа гальванического элемента при P-const; n- заряд иона в электролите; F - число Фарадея (96493 Дж/г-экв или 23062 кал/г-экв); E - электродвижущая сила, В.

Известно, что ЭДС гальванического элемента линейно изменяется с температурой согласно уравнению

$$E = a + bT. \quad (3.2)$$

Проводя ряд измерений ЭДС при различных температурах и обрабатывая полученные результаты методом наименьших квадратов, приходим к уравнению (3.2) для данного гальванического элемента. Далее из уравнений (3.1) и (3.2) вытекает температурная зависимость изменения свободной энергии Гиббса

$$\Delta G_T^0 = a + bT. \quad (3.3)$$

Совместным решением уравнений (3.2) и (3.3) с уравнением Гиббса-Гельмгольца (3.4) получаем уравнения (3.5) и (3.6), связывающие коэффициенты уравнения (3.2) с тепловым эффектом ΔH_T^0 и изменением энтропии процесса ΔS_T^0 , определяющих работу гальванического элемента в данном интервале температур:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 + T\left(\frac{d\Delta G_T^0}{dT}\right); \quad (3.4)$$

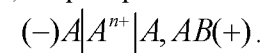
$$\Delta H_T^0 = -nFa; \quad (3.5)$$

$$\Delta S_T^0 = nFb. \quad (3.6)$$

Определение термодинамических характеристик твердых фаз или исследование соответствующих гетерогенных равновесий методом электродвижущих сил основано на измерении значений ЭДС концентрационных относительно электродов электрохимических цепей типа АВ| электролит, содержащий ионы А|АС.

В таких элементах оба электрода и электролит содержат один общий компонент А, однако значения его химического потенциала в левом и правом электродах различны. Обычно элементы с жидким электролитом являются катионными проводниками. Работа элементов с твердым электролитом осуществляется путем переноса анионов, чаще всего аниона O^{2-} , а также F^- , S^{2-} .

Рассмотрим работу гальванического элемента на примере ячейки с расплавленным электролитом и катионной проводимостью. Левым (отрицательным) электродом является чистый металл А, правым (положительным) - его сплав с элементом В, более электроположительным, чем А. Электрод A_xB_{1-x} представляет собой двухфазную смесь металла А и соединения, например АВ:



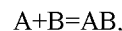
Электролит ячейки, состоящей из относительно легкоплавкой смеси галогенидов щелочных металлов, должен обязательно содержать

катионы A^{n+} в виде небольшой добавки галогенида $AlCl_n$. Зарядовое состояние A^{n+} в электролите должно быть строго определено и не изменяться в условиях опыта с изменением температуры. В противном случае это обстоятельство может привести к значительным ошибкам в вычислении ΔG_T^0 по формуле (3.1). В частности, неопределенность с зарядовым состоянием индия в жидком электролите является серьезным препятствием при изучении термодинамики системы индий-сурьма методом ЭДС.

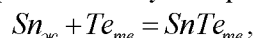
Как известно, химический потенциал чистого компонента всегда выше, чем его химический потенциал в соединении или растворе, следовательно, потенциалобразующим процессом является перенос металла А от левого электрода к правому. Таким образом, на левом и правом (в гетерогенной смеси А + АВ) электродах имеются соответственно равновесия



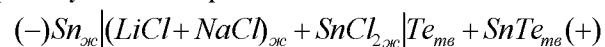
Из приведенных равенств находим суммарный потенциалобразующий процесс



термодинамические характеристики которого $\Delta G = f(T), \Delta H, \Delta S$ будут определены по данным измерения ЭДС ячейки в некотором интервале температур. Примером может служить равновесие



которое реализуется в интервале 505 - 723 К в гальванической ячейке:



Кратко рассмотрим основные методические особенности эксперимента. Прежде всего перед началом измерений необходимо убедиться, что достигнуто состояние равновесия, т.е. измеряемая ЭДС остается постоянной во времени при постоянстве температуры. При этом достижение равновесия требует очень длительного времени, особенно, если исследуемые электроды находятся в твердом состоянии. В зависимости от характера ячейки и температуры - это многие часы или сутки. Поэтому в настоящее время получают распространение методы, свободные от этого недостатка. Здесь следует отметить метод мгновенного фиксирования, основанный на кратковременном измерении ЭДС при замыкании соответствующей ячейки на вход специального осциллографа. Методические основы этого метода пока находятся в стадии разработки.

В электролите должна отсутствовать электронная проводимость, так как в противном случае возникает непрерывный поток электронов через электролит, который нарушает обратимость работы гальванического элемента. Такое явление чаще наблюдается при использовании твердых электролитов.

Существенным требованием является отсутствие побочных процессов в ячейке, стойкость конструкционных материалов контейнера к электролиту и окружающей среде, а также отсутствие взаимодействия исследуемого образца с материалами тоководов. Необходимо проводить эксперименты в таком температурном режиме, чтобы исключить испарение электролита и компонентов исследуемой системы. Это особенно важно для многих полупроводниковых соединений, содержащих элементы B^5 и B^6 . Определенное снижение летучести дает заполнение ячейки инертным газом.

Важно также, чтобы ячейка находилась в зоне постоянной температуры. Измерение и поддержание постоянства температуры должно быть не хуже, чем $\pm(1 - 1,5)^\circ$.

В качестве примера на рис. 3.1 представлена типичная конструкция ячейки для метода ЭДС с применением расплавленных солевых электролитов, известная под названием Н-образного сосуда.

При выполнении всех методических требований метод ЭДС по точности измерений не уступает, а в большинстве случаев превосходит другие методы исследования гетерогенных равновесий. Наибольшей точностью, очевидно, отличается значения ΔG_T^0 , непосредственно вычисляемые из эксперимента по формуле (3.1). Определение теплоты и изменения энтропии изучаемого равновесия вычисляются с большей погрешностью, чем значения ΔG_T^0 . Однако во многих благоприятных случаях значения стандартной теплоты образования полупроводниковых соединений определяются методом ЭДС с погрешностью, лишь незначительно уступающей термодинамическим измерениям (табл.3.1).

Из данных по ΔG_T^0 , ΔH_T^0 и ΔS_T^0 , полученных для твердофазных реакций и соответствующих констант, характеризующих равновесия сублимации одного или обоих компонентов соединения $A_m B_n$, можно рассчитывать равновесия термической диссоциации или диссоциативного испарения, что при отсутствии экспериментальных данных широко используется в термодинамических расчетах (табл.3.1).

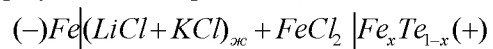
Таблица 3.1

Сравнение величин стандартных теплот образования теллурида кадмия, полученных методом ЭДС и калориметрии

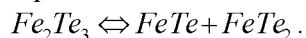
ΔH_{298}^0 , ккал/моль	Метод исследования
$-23,8 \pm 0,3$	ЭДС
$-24,0 \pm 0,3$	ЭДС
$-24,2 \pm 0,2$	Калориметрия
$-23,9 \pm 0,2$	Калориметрия

Кратко рассмотрим применение метода ЭДС для установления границ между фазовыми областями. Проще всего это сделать на примере исследования ЭДС конкретной системы, содержащей фазы переменного состава.

Обсудим результаты измерения ЭДС элементов типа



в зависимости от температуры и состава сплавов в пределах 35 - 51 ат. % железа. В процессе измерений менялся состав правого электрода таким образом, чтобы он соответствовал различным гетерогенным областям исследуемой части системы железо-теллур. Очевидно, что составам правого электрода, отвечающим каждой гетерогенной области, соответствовала определенная линейная зависимость $E = f(T)$. Эти зависимости представлены на рис.3.2 и в табл.3.2. Пересечение всех прямых в точке 0 свидетельствует о том, что при температуре 513 °С наблюдается трехфазное равновесие



Все перечисленные теллуриды железа имеют определенную область гомогенности и метод ЭДС позволяет определить их границы.

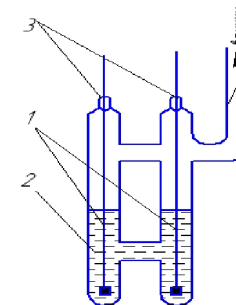


Рис.3.1. Конструкция H-образной ячейки для измерения ЭДС с расплавленным солевым электролитом: 1 - электроды; 2 - электролит; 3 - впаи токоотводов

Таблица 3.2

Результаты исследования фазовых равновесий части системы железо-теллур методом ЭДС

$E = f(T)$	Интервал температур, °С	Содержание Fe, ат. %	Фазовые области
АО	425-513	35-51	$Fe_9Te_8 + FeTe_2$
ОВ	513-635	35-40	$Fe_2Te_3 + FeTe_2$
ОС	513-620	43-51	$Fe_9Te_8 + Fe_2Te_3$

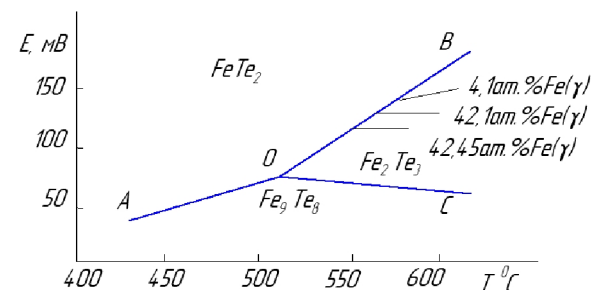


Рис.3.2. Использование метода ЭДС для исследования фазовых равновесий на примере системы железо-теллур

Из рис.3.2 следует, что температурная зависимость ЭДС для некоторых составов, принадлежащих к двухфазной области $Fe_2Te_3 + FeTe_2$ имеет излом. Это указывает на то, что исследуемые сплавы становятся однофазными. Следовательно, зная исходный состав и фиксируя температуру излома, можно определить границу между двухфазной и однофазной областями, т.е. границу области гомогенности, в данном случае - некоторый ее участок для соединения Fe_2Te_3 (табл.3.3.).

Однако наилучшие результаты по определению границ фаз с узкими областями гомогенности дают электрохимические ячейки с твердым электролитом из оксидов, обладающих анионной проводимостью. Такие ячейки могут с успехом использоваться для исследования областей гомогенности и отклонения от стехиометрии различных диэлектрических и магнитных оксидных материалов. Для ячеек указанного типа характерна высокая чувствительность к фазовому составу образца, а сочетание такого исследования с прецизионным химическим анализом и с кулонометрическим титрованием позволяет контролировать состав образца, а следовательно, и границы области гомогенности с погрешностью порядка $\pm(0,002 - 0,0002)$ стехиометрического показателя.

Таблица 3.3
Границы области гомогенности сескви telurида железа со стороны двухфазной области $Fe_2Te_3 + FeTe_2$

$T, ^\circ C$	Содержание Fe, ат. %	Состав фазы $Fe_2Te_{3\pm x}$
550	42, 45	$Fe_2Te_{3,72}$
554	42, 10	$Fe_2Te_{3,76}$
563	41, 60	$Fe_2Te_{3,80}$

Кулонометрическое титрование - метод электрохимического изменения состава фазы, заключающийся в пропускании через ячейку в течение определенного времени тока от внешнего источника. Состав фазы при этом может быть изменен на весьма малую величину и определен с высокой степенью точности. Действительно, согласно законам Фарадея масса m перенесенного вещества за время τ составит

$$m = \frac{AI\tau}{nF},$$

где A - атомная масса перенесенного компонента; I - сила тока (обычно 50 - 100 мА); n - заряд иона; F - число Фарадея (26,8 А-ч/г-экв.).

Если правый электрод гальванической ячейки является однофазным образцом и представляет собой твердый раствор или расплав компонентов A и B , то работа такой ячейки определяется в конечном счете растворением чистого компонента A в растворе A_xB_{1-x} , а вычисляемая из ЭДС величина ΔG соответствует обратимому переходу грамм-атома чистого компонента A в состояние раствора с известной концентрацией (величина x фиксирована). Таким образом, в этом случае величина ΔG является изменением парциальной мольной энергии Гиббса компонента A при переходе его при данной температуре из индивидуального состояния в раствор заданной концентрации. По величине ΔG вычисляется активность данного компонента в растворе (расплаве):

$$\Delta G_T = RT \ln a_A.$$

Проведение измерений при нескольких температурах позволяет, как было указано, найти зависимости ЭДС от температуры (3.2) и парциальной мольной энергии Гиббса от температуры (3.3), а в соответствии с формулами (3.5) и (3.6) - парциальные мольные теплоты и энтропии растворения компонента A в расплаве данного состава. Изменяя состав расплава, получают концентрационные зависимости указанных величин во всем диапазоне составов исследуемой двухкомпонентной системы.

Полученная таким образом термодинамическая информация об изучаемом растворе позволяет судить о его молекулярной природе и используется при моделировании различных технологических процессов, например, выращивания монокристаллов или эпитаксиальных слоев методом жидкофазной эпитаксии.

4. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

Как уже отмечалось, количественные сведения о гетерогенных равновесиях, определяющих условия получения и целевого использования того или иного полупроводникового материала, могут быть получены экспериментальным или расчетным путем. Для выполнения этих расчетов необходимы данные о термодинамических константах веществ, участвующих в равновесиях, которые моделируют технологический процесс. Эти сведения обычно приведены в справочниках термодинамических величин.

Термические константы (стандартные теплоты образования, стандартные энтропии, температурные зависимости теплоемкости) определяются на практике, как правило, термохимическими методами, в основе которых лежит калориметрический способ измерения тепловых эффектов и теплоемкости. Ниже кратко охарактеризованы калориметрические методы определения термических констант.

4.1. Определение стандартных теплот образования

Рассмотрим основы устройства калориметров и методики эксперимента применительно к полупроводникам и диэлектрикам.

В большинстве калориметров тепловой эффект определяется по величине изменения температуры во время проведения процесса. Количество теплоты ΔH вычисляется по формуле

$$\Delta H = k\Delta T,$$

где ΔT - изменение температуры; k - постоянная калориметра, которая находится калибровкой.

По своему устройству различает два типа калориметров: изотермические и адиабатические.

Изотермический калориметр имеет некоторый обмен тепла с внешней средой. Поэтому в начальный период эксперимента наблюдается небольшое изменение температуры, которое называется температурным ходом калориметра. После завершения главного периода опыта, характеризующегося достаточно быстрым ростом температуры, устанавливается незначительный пологий температурный ход, который называется конечным периодом. Кривая температура-время, а также графический способ расчета величины ΔT приведены на рис.4.1,а.

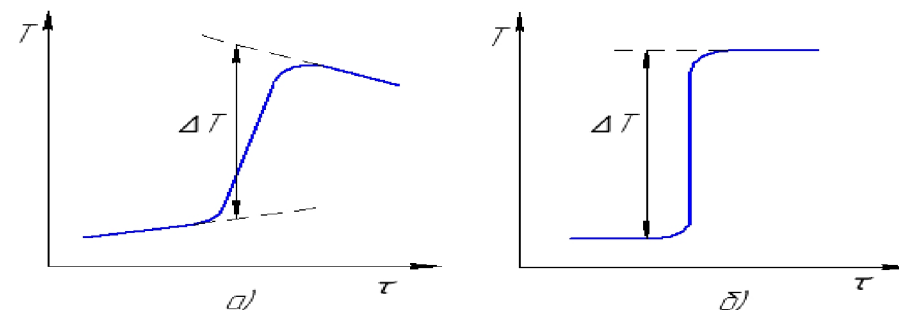


Рис.4.1. Кривые температура-время в калориметрическом опыте: а - в изотермическом калориметре; б - в адиабатическом калориметре

Адиабатический калориметр имеет специальные оболочки, которые обеспечивают такой тепловой режим, что разность температур калориметра и оболочки близка к нулю, т.е. имеет место почти полное отсутствие теплообмена между калориметром и окружающей средой. Преимущество такого прибора видно из рис.4.1,б. Адиабатические калориметры используются преимущественно для исследования процессов, протекающих в течение длительного времени.

Определение теплот образования полупроводниковых (A^3B^5, A^2B^6, A^4B^6) и других родственных по химической природе соединений представляет собой весьма трудную задачу. Прямое определение теплоты взаимодействия по реакции $A + B \rightarrow AB$ технически весьма сложно и выполнено лишь для отдельных соединений, например; селенидов свинца и олова, антимонида индия. Однако очень трудно добиться количественного превращения исходных компонентов в соединение. Поэтому обычно стараются применить косвенные пути определения теплот образования по теплотам растворения полупроводниковых соединений. Однако и этот путь встречает большие затруднения из-за сложности подбора подходящего растворителя. В отдельных случаях это удается лишь при использовании в качестве растворителя расплавленного олова. Такая модификация калориметрии растворения получила название оловянной калориметрии, которая успешно применяется для определения теплоты образования соединений из относительно нелетучих компонентов, например теллуридов и антимонидов. Теплота образования рассчитывается как разность теплот растворения одинаковых навесок эквимолекулярной смеси компонентов и соединения.

Определение калориметрическим методом теплот образования оксидов, представляющих интерес как диэлектрики, реализуется путем сжигания соответствующего металла в атмосфере чистого кислорода. Опыт проводится в специальной калориметрической бомбе, в которую помещают навеску металла и затем напускают из баллона избыточное количество (до 25 атм) чистого кислорода. Взаимодействие металла с кислородом начинается после нагрева образца с помощью специальной спирали до необходимой температуры. Тепловой эффект регистрируется уже описанным способом. Для точного выполнения эксперимента необходим учет тепловых эффектов многих побочных процессов, который вполне осуществим. Поэтому теплоты образования большинства простых и некоторых смешанных оксидов, представляющих практический интерес для электронной техники, хорошо изучены калориметрически.

Достаточно широкое применение для термохимических целей приобретает процесс сжигания многих простых и сложных веществ в калориметрической бомбе в атмосфере фтора, получивший название фторной калориметрии. В частности, таким способом определены теплоты образования сульфидов сурьмы, мышьяка и германия. Теплоты образования сульфидов последних двух элементов измерить калориметрически другим путем с приемлемой точностью не удастся. Следует подчеркнуть, что указанный эксперимент чрезвычайно трудоемок. В этой связи в последнее время интенсивное развитие находят методы динамической калориметрии, которые, несмотря на большую погрешность определяемой величины, обладают значительно меньшей трудоемкостью. Анализ тенденций развития термохимии показывает, что именно эти экспрессные методы получают развитие в ближайшем будущем. Наиболее распространенным методом динамической калориметрии является калориметрия Кальве.

Основная проблема классической калориметрии - это снижение теплообмена калориметра с внешней средой. В калориметрах типа Кальве достигается практически полная компенсация тепла в рабочих ячейках. Применение высокочувствительных датчиков измерения температуры позволило снизить массу исследуемых образцов до 0,1 - 0,5 г и размеры калориметрических ячеек. Следовательно, калориметр Кальве практически является микрокалориметром. Он состоит из двух ячеек, симметрично расположенных а цилиндрических углублениях металлического или керамического блока. Между внешней поверхностью каждой ячейки и поверхностью углубления расположены батареи термоэлементов, соединенные по дифференциальной схеме. Небольшое изменение температуры блока вызывает одинаковый поток тепла к

обеим ячейкам, а в термобатареях возникает одинаковая ЭДС, которая взаимно компенсируется. Если в одной из ячеек протекает процесс, сопровождающийся выделением или поглощением тепла, то в измерительной цепи возникает ЭДС, пропорциональная интенсивности потока тепла от ячейки к блоку или, наоборот, от блока к ячейке. Эта ЭДС усиливается и регистрируется на самописце в виде пика, площадь которого пропорциональна ΔH процесса. Для определения основных констант прибора (чувствительности и постоянной времени) его калибруют, чаще всего по теплотам плавления эталонных веществ.

Несмотря на меньшую точность измерения ΔH по сравнению с обычными калориметрами приборы Кальве выигрывают в затратах времени, удобстве эксплуатации и надежности измерений в длительных экспериментах. Измерения проводят при постоянной температуре ячейки, которая может варьироваться от 100 до 1800 К. Высокотемпературный калориметр позволяет определять теплоты различных реакций и фазовых переходов.

Необходимо отметить, что кроме учета возможных методических погрешностей и использования достаточно чистых веществ (не хуже, чем 99,96 - 99,99 масс. %), калориметрические определения требуют довольно значительного числа повторяющихся измерений (не менее шести-восьми), а также статистической их обработки. Погрешности в нахождении стандартной теплоты образования методами калориметрии зависят как от химической природы вещества, так и от метода ее определения, расчета и составляют величины порядка $\pm(0,03 - 0,3)$ ккал-моль.

4.2. Определение теплоемкости

Для расчета термодинамических функций необходимы данные о температурной зависимости изобарной мольной теплоемкости C_p в широком интервале температур, начиная от 0 К. При низких температурах зависимость $C_p=f(T)$ является сложной функцией, выше 260 - 280 К она описывается следующими уравнениями:

$$C_p = a + bT; \quad (4.2)$$

$$C_p = a + bT - cT^2. \quad (4.3)$$

Уравнение (4.3) называется уравнением Майера-Келли. Зависимость C_p от температуры приведена на рис.4.2.

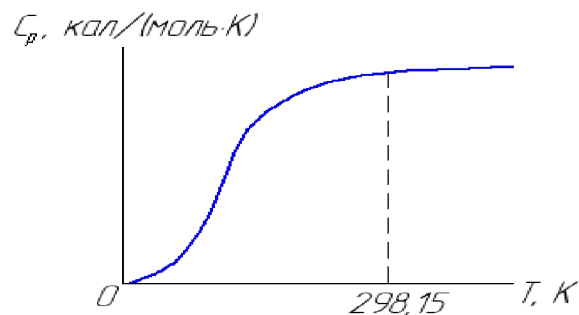


Рис. 4.2. Температурная зависимость теплоемкости

По величинам изобарной теплоемкости в интервале 0 - 298,15 К вычисляется стандартная энтропия по формуле (1.38). Расчет изменения энтальпии и энтропии проводится по формулам

$$H_T^0 - H_0^0 = \int_0^T C_p dT; \quad H_T^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^T C_p dT;$$

$$S_T^0 - S_{298}^0 = \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT.$$

Сочетание этих величин со стандартной энтропией дает возможность вычислить значения S_T^0 и Φ_T^x или Φ_T^{xx} (см. раздел 1.6).

В зависимости от интервала температур методы измерения теплоемкости различны. Измерения при низких температурах (2 - 350 К) проводятся в адиабатических калориметрах с периодическим вводом тепла, который осуществляется кратковременным нагревом измерительной ячейки электрическим нагревателем. В области 2 - 20 К осуществляется подъем температуры на величину порядка 0,5 К, а при более высоких температурах - на 1 - 3 К. Поскольку

$$C_p = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \frac{H_2 - H_1}{T_2 - T_1},$$

то можно считать, что измеряются истинные значения теплоемкости. Для вычисления теплоемкости необходимо знать массу исследуемого образца (обычно 5-20 г), тепловые значения калориметра, теплоемкость и массу контейнера. Точность получаемых результатов при 300 К составляет 0,1 % и примерно 10 % при 5-15 К. Обычно кроме калибровочных опытов по определению теплового значения калориметра и теплоемкости контейнера проводят около ста отдельных опы-

тов для нахождения теплоемкости исследуемого вещества. На одном калориметре описанного типа за год удается исследовать не более пяти - десяти объектов.

Для достижения низких температур используется жидкий гелий. Поскольку он не везде доступен, то, особенно в ранних работах, измерения проводились с помощью жидкого азота, что позволяло достигнуть температуры 55 К.

Экстраполяцию значений C_p к 0 К от 55 К для твердых тел с трехмерной (каркасной) кристаллической структурой осуществляют о помощью функции Дебая

$$C_V = \frac{12\pi^4 R}{5} (T/\theta_D)^3 = 464,5(T/\theta_D)^3, \text{ кал}/(\varepsilon - \alpha T \cdot \text{к}).$$

Температура Дебая θ_D находится из данных, полученных при более высоких температурах. Переход от C_p к C_V чаще всего осуществляется с помощью эмпирических соотношений

$$C_V = C_p - 0,0214 C_p T/T_{nl} \quad (\text{формула Линдемманна});$$

$$C_V = C_p - 1,5 \cdot 10^{-4} T C_p.$$

Строгое термодинамическое соотношение между C_p и C_V для твердого тела соответствует уравнению

$$C_V = C_p - \alpha^2 V T / \chi_T,$$

где V - мольный объем; α - коэффициент объемного расширения при p-const; χ - коэффициент изотермической сжимаемости.

Если исследуемое вещество имеет слоистую или цепочечную структуру, то для экстраполяции к 0 К следует пользоваться формулами Тарасова:

$$C_V = 43,272(T/\theta_2)^2, \text{ кал}/(\varepsilon - \alpha T \cdot \text{к});$$

$$C_V = 1,987\pi^2 T / \theta_1, \text{ кал}/(\varepsilon - \alpha T \cdot \text{к}),$$

где θ_2 и θ_1 - характеристические температуры колебаний соответственно двумерных и одномерных структур.

При наличии у исследуемого соединения структурных аналогов, для которых теплоемкость изучена в интервале 2 - 298 К, экстраполяцию проще всего проводить по методу Келли-Паркса-Хаффманна по формуле

$$C_p = C_p^0 (a + bT),$$

где C_p - искомая теплоемкость; C_p^0 - теплоемкость вещества-аналога; а, b- эмпирические константы, которые находятся по теплоемкостям обоих веществ для температур порядка 80 - 130 К, при которых имеются данные для вещества-аналога и исследуемого вещества.

Теплоемкость твердых веществ и расплавов при температурах выше 1000 К обычно вычисляется по результатам измерения температурной зависимости энтальпии. Поэтому этот метод называется методом энтальпии. Известны и другие названия метода, например, по физической сущности измерений он часто называется методом смешения, по принципу технического осуществления - методом "сброса". В литературе встречается и англоязычный эквивалент этого названия - метод drop- калориметрии.

Для измерений обычно используют изотермический калориметр, температура которого поддерживается при 298,15 К, а образец, энтальпия которого определяется, нагревается до необходимой температуры в термостатированной печи. Затем образец сбрасывается в калориметр, что приводит к повышению температуры калориметра на T (порядка 2 К). Расчет количества тепла ведется по формуле (4.1).

С другой стороны, количество тепла, отданное образцом, равно

$$\Delta H = m(Q_T - Q_{298}), \quad (4.4)$$

где m - масса образца; $(Q_T - Q_{298})$ - удельная энтальпия образца при охлаждении его от температуры T до 298,15 К. Из уравнений (4.1) и (4.4) для одного моля исследуемого вещества получаем

$$H_T^0 - H_{298}^0 = kM\Delta T / m,$$

где M - молекулярная масса исследуемого вещества.

Определение энтальпии проводится обычно с шагом в 50 - 100 К. При наличии полиморфных превращений или плавления шаг может быть уменьшен. Опытные данные обычно обрабатываются с помощью метода наименьших квадратов и аппроксимируются уравнениями

$$H_T^0 - H_{298}^0 = aT + b/2T^2 + d;$$

$$H_T^0 - H_{298}^0 = aT + b/2T^2 + c/T + d.$$

Дифференцирование этих уравнений приводит к искомой температурной зависимости теплоемкости (уравнения (4.2) и (4.3)). Точность измерения энтальпии - порядка 0,1 %. Погрешность значений истинной теплоемкости, полученной дифференцированием уравнения энтальпии, обычно на порядок превышает погрешность данных по энтальпии.

Метод позволяет определять теплоты плавления и полиморфных превращений. Если измеряемый образец окисляется на воздухе, что

свойственно элементарным полупроводникам и большинству полупроводниковых соединений, то он должен быть помещен в контейнер, которым служат обычно кварцевые ампулы. Образец при нагреве не должен заметно испаряться. Эти два обстоятельства существенно снижают верхний температурный предел измерений для полупроводников. Необходимость применения контейнера, очевидно, вдвое увеличивает как трудоемкость, так и величины погрешности. Устойчивые при высокой температуре оксиды не нуждаются в контейнеризации. Изменение энтальпии может измеряться и в микрокалориметрах Кальве.

Исследование теплоемкости в интервале 400 - 1000 К с применением метода энтальпии дает несколько худшие результаты, чем при более высоких температурах, так как величина ΔT в калориметре по понятным причинам будет меньше, и, следовательно, возрастет погрешность ее определения в изотермических калориметрах из-за менее четкого определения главного периода калориметрического опыта (см. рис. 4.1,а). Не получили широкого распространения вследствие разнообразных технических трудностей измерения истинных теплоемкостей в адиабатических калориметрах в этом интервале температур. Поэтому для измерения истинной теплоемкости при 300 - 1000 К используют дифференциальные сканирующие микрокалориметры типа Кальве. В отличие от обычных приборов Кальве, работающих при постоянной температуре, эти калориметры, в основу которых также положен принцип сравнения тепловых потоков, функционируют в режиме нагрева и охлаждения, т.е. в режиме сканирующей калориметрии.

Остановимся на принципах действия дифференциальных сканирующих калориметров (ДСК) и измерения теплоемкости твердых веществ с их помощью. Основной частью ДСК является небольшой блок из теплопроводящего материала с двумя ячейками для плоских контейнеров, которые изготавливаются обычно из алюминия, золота или серебра. Температура блока может повышаться с контролируемой скоростью (обычно в пределах 1-64 К/мин) или поддерживаться постоянной. Во внешней камере поддерживается комнатная температура. Окружающие рабочие ячейки термобатареи включены по дифференциальной схеме. Возникающее при проведении опыта нарушение теплового равновесия в ячейках компенсируется, а разность мощности (дифференциальная мощность) нагрева ячеек фиксируется на самописце в виде сигнала. ДСК позволяет измерять теплоты фазовых переходов и температурную зависимость теплоемкости. В зависимости от конструкции прибора измерения проводятся в интервале порядка 100 - 1000 К. Возможны два режима работы: периодический нагрев, когда

температура калориметра повышается через определенные интервалы времени, и непрерывный нагрев. Исследуемые образцы предварительно истирают в порошок и насыпают в контейнеры. Для измерений требуется небольшое количество вещества (30 - 70 мг).

Определение теплоемкости на ДСК проводится в три этапа. Первый этап включает запись нулевой линии при нагреве двух пустых контейнеров одинаковой массы. Второй этап - это калибровка прибора путем записи кривых нагревания, когда в один из контейнеров помещено вещество-эталон (чаще всего $\alpha-Al_2O_3$). Третий этап работы - определение величины сигналов в заданном интервале температур при записи кривых нагревания, когда вещество-эталон заменяется исследуемым веществом. Второй контейнер остается пустым.

Вычисление мольной теплоемкости проводится по формуле

$$C_{P_{обр}} = \frac{A_{обр} m_{ЭТ} C_{P_{ЭТ}} M_{обр}}{A_{ЭТ} m_{обр} M_{ЭТ}}, \text{ кал/ моль} \cdot \text{K},$$

где $A_{обр}$, $A_{ЭТ}$ - величина сигнала при температуре T исследуемого образца и эталона (величина обоих сигналов отсчитывается от нулевой линии); $m_{обр}$, $m_{ЭТ}$ - масса образца и эталона (Al_2O_3); $M_{обр}$, $M_{ЭТ}$ - молекулярная масса образца и эталона (Al_2O_3). Погрешность определения теплоемкости зависит от температуры. В середине интервала температур она составляет 0,5 - 1 %, а по "краям" интервала достигает 3 - 3,5 %. Для управления работой ДСК и обработки результатов измерений широко используется микропроцессорная техника.

Для того чтобы представить температурную зависимость теплоемкости в виде единой плавной кривой (см. рис.4.2), результаты измерений в различных температурных интервалах должны быть взаимно согласованы и "состыкованы". Для этой цели существуют различные методы, в основе которых лежат очевидные из математики положения. В точке "стыковки" величины теплоемкости, измеренные или вычисленные для более низкотемпературного и более высокотемпературного интервалов, должны удовлетворять условиям

$$C_{P_{низк}} = C_{P_{выс}};$$

$$\frac{dC_{P_{низк}}}{dT} = \frac{dC_{P_{выс}}}{dT}.$$

Участки или точки, не отвечающие этим условиям, должны быть исключены из общей последовательности результатов, разумеется, если

они не соответствуют фазовым переходам. Далее по экспериментальным данным рассчитываются сглаженные значения теплоемкостей, отвечающие высокотемпературной ветви уравнениям (4.2) или (4.3), а по низкотемпературной ветви определяется значение стандартной энтропии, обычно методом графического интегрирования зависимости (1.38). При такой обработке должны быть учтены температуры и теплоты фазовых переходов. Заключительным этапом эксперимента является расчет таблицы термодинамических функций изучаемого вещества.

Исследование теплоемкости позволяет не только рассчитывать термодинамические функции в широком интервале температур. Характер температурной зависимости теплоемкости при низких температурах, как это следует из работ В.В.Тарасова, связан с особенностями кристаллической структуры твердых веществ. Расчет температур Дебая из данных по теплоемкости дает возможность получить информацию о динамике колебаний кристаллической решетки и в конечном счете о прочности химической связи. Данные о теплоемкости позволяют изучать разнообразные процессы упорядочения, определяющие, например, магнитные, сегнетоэлектрические свойства или свойства сверхпроводимости, а также образование точечных дефектов.

Отметим, что термодинамические свойства газообразных соединений, а значит, и их теплоемкость в настоящее время не исследуются экспериментально. Эти данные вычисляются методами статистической термодинамики по значениям молекулярных постоянных газообразных молекул.

5. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Масс-спектрометрия как физико-химический метод исследования достаточно широко используется в полупроводниковом материаловедении. Результаты масс-спектрометрических исследований в значительной мере способствовали разработке и промышленному освоению новых материалов электронной техники, таких как монокристаллы и эпитаксиальные структуры соединений A^2B^6, A^3B^5 , исходные вещества для их получения, резистивные сплавы и мишени, материалы тонкопленочной и толстопленочной технологии.

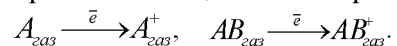
Всю совокупность задач, решаемых с помощью масс-спектрометрии, можно разделить на три группы: определение состава и давления пара индивидуальных веществ и систем, исследование молекулярных форм примесей, элементный анализ.

Важно подчеркнуть, что в тех случаях, когда необходимо знать не только элементный, но и молекулярный состав, масс-спектрометрия является одним из самых эффективных и информативных физико-химических методов исследования веществ.

Принцип масс-спектрометрии заключается в образовании в ионном источнике ионов, обычно положительно заряженных; ускорении и фокусировке их электростатическим полем; разделении ионов с помощью анализатора в пространстве на отдельные пучки в соответствии с отношением массы к заряду m/e и последующей регистрации интенсивности и пространственного положения ионных пучков детектором в условиях высокого вакуума (остаточное давление $1 \cdot 10^{-8}$ мм рт.ст.).

Результаты измерений представляются в виде графика (масс-спектра), на котором по оси абсцисс отложены значения m/e , а по оси ординат - интенсивность ионных пучков I^+ .

На рис.5.1 приведена принципиальная схема масс-спектрометра. В ионизационной камере 4 (остаточное давление 10^{-7} мм рт.ст.) происходит процесс однократной ионизации потока пара:



Для получения положительно заряженных ионов используют различные методы ионизации. Так, для анализа элементов-примесей в различных материалах используют искровой разряд, термоионизацию, зонную бомбардировку, лазерное излучение и электронный удар. При изучении молекулярного состава пара применяют электронный удар и фотоионизацию.

Как известно, скорость заряженной частицы в электрическом поле определяется соотношением

$$mv^2/2 = Ee, \quad (5.1)$$

где m - масса частицы; e - заряд частицы; E - разность потенциалов, необходимая для ускорения частиц до скорости v .

Таким образом, поток ионов ускоряется в электрическом поле 7 ($\sim 10^3$ В) до скорости v (рис.5.1). Далее заряженные частицы - ионы - движутся через однородное магнитное поле 8 с напряженностью H (гаусс) перпендикулярно направлению силовых линий. Радиус кривизны траектории, возникающей в результате отклонения пучка заряженных частиц в магнитном поле, должен быть таким, чтобы сила поля Hev' была равна центробежной силе mv^2/r :

$$mv^2/r = Hev'.$$

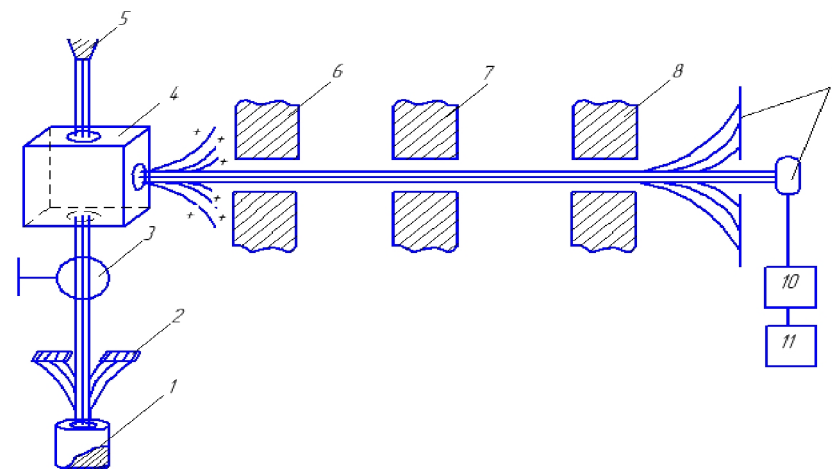


Рис.5.1. Схема масс-спектрометра: 1 - эффузионная камера Кнудсена с исследуемым веществом (парциальное давление вещества $10^{-4} - 10^{-7}$ мм рт.ст.); 2 - коллиматор (охлаждаемый) молекулярного пучка; 3 - заслонка для молекулярного пучка; 4 - ионизационная камера; 5 - источник ионизации (источник электронов с энергией 50 - 100 эВ); 6 - фокусирующие электростатические линзы - комбинация электрических и магнитных полей; 7 - ускоряющее электрическое поле; 8 - электромагнит; 9 - коллектор ионов со щелью для селекции ионов; 10 - усилитель сигнала (ионные токи $10^{-9} - 10^{-15}$ А); 11 - записывающее устройство

После преобразования получаем:

$$r = \frac{mv}{He} \quad (5.2)$$

Из уравнений (5.1) и (5.2) находим

$$\frac{m}{e} = \frac{r^2 H^2}{2E}$$

Это уравнение называется основным уравнением масс-спектрометрии. Отметим, что r - это константа прибора. Ионы с различным отношением m/e попадают на коллектор 9 при различных фиксированных изменениях H и E .

Итак, если частицы в масс-спектрометре однократно ионизированы, то всегда можно найти массу частицы m , которая фиксируется в виде электрического сигнала и записывается на самописце в координатах $I^+ - M\left(\frac{m}{e}\right)$, где M - массовые числа.

Масс-спектрометрия является практически единственным методом прямого определения состава пара. Определение состава пара диктуется, в частности, потребностями технологии полупроводниковых материалов. Так, уровень легирования эпитаксиальных структур кремния существенно зависит от того, какие молекулярные образования и в каком количестве находятся в газовой фазе при легировании. Разработка управляемой технологии выращивания эпитаксиальных структур арсенида галлия и твердых растворов на его основе в значительной мере зависит от знания состава парогазовой смеси в зоне роста. Знание химических свойств используемых соединений в хлоридном и хлоридно-гидридном процессах эпитаксиального осаждения арсенида галлия в совокупности с масс-спектрометрическими исследованиями и термодинамическими расчетами значительно ускорили разработку методов осаждения и промышленную технологию выращивания структур арсенида галлия с заданными параметрами.

Поразительные успехи с помощью масс-спектрометрии были достигнуты при исследовании состава пара при высоких температурах. При этом плодотворно используется сочетание метода Кнудсена для измерения давления пара с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения. В этом случае можно определять состав пара веществ, давление пара которых в интервале температур 100 - 1200 °C составляет $10^{-1} - 10^{-6}$ мм рт.ст.

В масс-спектрометрическом методе интенсивность ионного тока связана с парциальным давлением P_i соответствующего компонента следующим соотношением:

$$P_i = \frac{k}{\sigma_i} I^+ T,$$

где k - коэффициент, характеризующий чувствительность прибора, который определяется калибровкой путем проведения эксперимента с веществом с хорошо изученным давлением пара; σ_i - сечение ионизации данного рода атома или молекулы (вероятность столкновения электрона с атомом или молекулой, приводящая к образованию соответствующего иона); T - абсолютная температура.

Таким образом, по масс-спектру можно рассчитать парциальное давление.

Отметим ряд ограничений и "узких" мест данного метода. Прежде всего сечения ионизации обычно известны для атомов, а не для молекул. Сечения ионизации молекул складываются из сечений ионизации соответствующих атомов, но это соотношение лишь приближено:

$$\sigma_{AB} \approx \sigma_A + \sigma_B.$$

Этим обстоятельством обусловлен основной источник ошибок в определении давления пара методом масс-спектрометрии.

Вторым источником ошибок является диссоциативная ионизация.

Энергия ионизирующих электронов больше, чем энергия связи атомов в молекулы, поэтому возможны процессы диссоциативной ионизации: $A_2 \xrightarrow{e^-} 2A^+$. В результате содержание осколочных ионов в паре будет больше равновесного, т.е. измеряемое давление больше равновесного: $P_{изм} > P_{равн}$. Варьируя ускоряющим напряжением, можно обнаружить зависимость I^+ от E , что будет признаком наличия диссоциативной ионизации. Подбирают режим, где эта зависимость минимальна или не имеет места.

С другой стороны, исследование зависимости $I^+ = f(E)$ позволяет найти энергию диссоциации молекул. Практика показывает, что влияние диссоциативной ионизации при исследовании состава и давления пара неорганических веществ можно почти всегда исключить.

Записывая зависимость во времени ионных токов, образуемых в результате диссоциативного испарения, мы можем исследовать пре-

вращения в изучаемой конденсированной системе и, в частности, определять конгруэнтный или инконгруэнтный характер испарения.

В силу изложенных причин проще всего интерпретировать масс-спектрометрические данные в координатах $\lg I^+ T^{-1}/T$. Тогда по наклону соответствующих прямых может быть найдена величина теплоты испарения того или иного компонента пара.

Таким образом, масс-спектрометрическое исследование дает качественный состав пара, относительное содержание компонентов пара, характер испарения вещества, теплоты испарения различных форм.

Получение же абсолютных значений давления пара требует более детального исследования всей совокупности процессов, протекающих в масс-спектрометре, и обычно выполняется лишь в специализированных лабораториях.

Как уже отмечалось, масс-спектрометрия широко используется для определения примесей-элементов в различных материалах. При этом метод обладает рядом достоинств: не требуется предварительное химическое разделение анализируемых примесей, поскольку анализ проводится в высоком вакууме ($10^{-7} - 10^{-8}$ мм рт.ст.), когда загрязнение из окружающей среды практически исключено; отсутствует необходимость в проведении "холостого" опыта; одновременно может быть определена концентрация практически всех элементов от лития до урана с высокой чувствительностью ($10^{-5} - 10^{-7}$ ат. %).

Отметим, что элементный анализ материалов проводится с помощью искрового или лазерно-плазменного ионных источников. Принцип работы искрового источника основан на высокочастотном разряде в вакууме между двумя электродами анализируемого образца. В результате образуется плазма, состав которой характеризует исходный образец. Напряжение на электродах (пиковое) - до 100 кВ с частотой 1 МГц, продолжительность импульса - 20 - 200 мкс, частота следования импульсов - до $n \cdot 10^3$ импульс/с.

Наряду с электрическим разрядом для образования ионов используется лазерное излучение (лазерный источник с плазменной фокусировкой). Искровая масс-спектрометрия особенно полезна для обзорных анализов микропримесей на уровне $10^{-4} - 10^{-7}$ ат. %, когда не требуется высокая точность, а необходимо иметь сведения практически о всех элементах-примесях. Недостаток метода - относительно низкая точность анализа, достигающая ± 300 %.

В последнее время искровая масс-спектрометрия успешно используется для определения примесей на поверхности полупроводни-

ковых материалов в тонких пленках эпитаксиальных структур, а также для изучения послойного распределения примесей.

Использование лазерно-плазменного источника значительно расширяет возможности элементного анализа. С достаточной точностью (± 50 %) можно определять элементный состав любого твердого материала во всем концентрационном интервале от 100 до 10^{-7} ат. %.

Метод разработан и уже довольно широко внедряется в практику. В качестве примера в табл. 5.1 приведены результаты масс-спектрометрического анализа некоторых материалов на содержание микропримесей с использованием искрового ионного источника.

Приведенные данные свидетельствуют о больших возможностях масс-спектрометрического метода. Весьма перспективной для анализа различных материалов является комбинация масс-спектрометрического метода с другими методами, например, с газохроматографическим.

Таблица 5.1
Масс-спектрометрический анализ некоторых материалов

Анализируемый материал	Количество элементов примесей	Предел обнаружения, масс. %	Интервал концентраций, масс. %	Навеска, г	Время анализа, ч
Элементы 2,6 групп (Zn, Cd, Te, Se)	50	$n \cdot 10^{-7}$	$10^{-7} - 10^{-1}$	0,1	15
Монокристаллы A^2B^6 (CdTe), ZnSe, CdSe	>40	$n \cdot 10^{-7}$	$10^{-7} - 10^{-1}$	1,0	15
Кремний монокристаллический	3 (C, O, N)	$(1-5) \cdot 10^{-5}$	$10^{-5} - 10^{-1}$	0,3	15
Кремний-подложка (поверхностные загрязнения)	>35	$1 \cdot 10^{11} \text{ am/c}$	$10^{11} - 10^{15} \text{ am/cm}^2$	0,1	20
Кремний-эпитаксиальные слои	>65	$n \cdot 10^{-7}$	$10^{-7} - 10^{-1}$	0,13	18
GaAs, монокристаллы, подложки, эпитаксиальные слои	>65	$n \cdot 10^{-7}$	$10^{-7} - 1,0$	0,3	15

6. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод газовой хроматографии характеризуется универсальностью, сравнительной простотой исследований, весьма высокой точностью измерений, селективностью.

Использование данного метода является перспективным для:

- решения химико-аналитических задач по идентификации химических форм примесей и их количественному определению в различных веществах и материалах электронной техники, например хлоридах кремния, фосфора и мышьяка, неорганических гидридах, органических растворителях;
- определения адсорбции, теплоты адсорбции, величин поверхности твердых тел (адсорбентов);
- исследования термодинамических свойств гетерогенных систем типа жидкость-газ и с целью нахождения температурной зависимости давления пара, констант равновесия, теплот растворения (испарения); тепловых эффектов реакций;
- получения высокочистых веществ-эталонов с минимальным содержанием микропримесей, необходимых для обоснования технических требований полупроводниковой технологии к исходным веществам.

Газовая хроматография представляет собой физико-химическое разделение компонентов подвижной фазы (газа, раствора) при ее движении вдоль другой неподвижной фазы (жидкости или твердого тела). Различия в геометрической и электронной структурах молекул исследуемых веществ приводят к их разной растворимости или адсорбируемости. Таким образом, в основе хроматографии лежат физико-химические процессы адсорбции и десорбции или растворения и испарения.

В простейшем случае процесс заключается в следующем. Через колонку, заполненную адсорбентом, непрерывно пропускают неадсорбирующийся газ и в этот газ-носитель вводят пробу разделяемой смеси веществ. На выходе из колонки регистрируется зависимость (хроматограмма) в координатах концентрация вещества - время t его выхода или объем V прошедшего газа-носителя. Естественно, порядок выхода компонентов определяется их адсорбируемостью (растворимостью).

Если колонка заполнена адсорбентом, то такой вариант хроматографии называется газоадсорбционным. В случае, когда вместо адсорбента используется неподвижная жидкая фаза (НЖФ), вариант называется газожидкостным.

Газохроматографические исследования проводятся с помощью специального прибора - хроматографа, принципиальная схема которого приведена на рис.6.1.

В зависимости от химических свойств исследуемых веществ и поставленной задачи в качестве газа-носителя используются чистые азот, гелий, аргон, водород, которые, как правило, подвергаются дополнительной очистке, включая очистку от влаги до уровня $10^{-3} - 10^{-5}\%$. Селективными адсорбентами могут служить активированные угли, силикагели, синтетические цеолиты, химические и механические свойства которых варьируются в широких пределах. В газожидкостной хроматографии (ГЖХ) в качестве неподвижных фаз применяется широкий круг высокомолекулярных соединений различной полярности, такие как парафины, силиконовые масла, полигликоли. Регистрация анализируемых веществ проводится детекторами по теплопроводности (катарометрами), пламенно-ионизационными, электронно-захватными, ионизационными с тритиевым источником и др. Чувствительность определения микропримесей достигает $10^{-3} - 10^{-5}\%$ и менее.

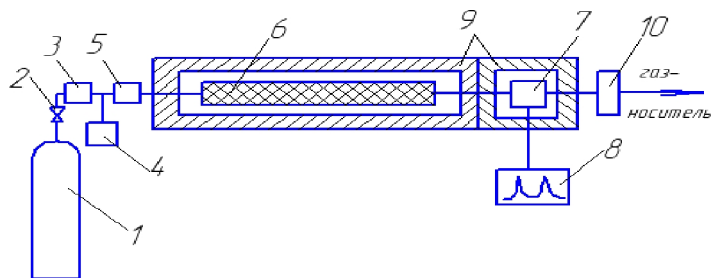


Рис.6.1. Схема газового хроматографа: 1- баллон с газом-носителем; 2 – вентиль тонкой регулировки; 3 - фильтры и осушители газа; 4 - манометр; 5 - дозатор для ввода пробы; 6- колонка; 7 - детектор; 8 - самописец; 9 - термостаты; 10 - измеритель скорости потока

Для вывода основных уравнений, связывающих физико-химические константы веществ с данными хроматографических экспериментов, рассмотрим типичную хроматограмму (рис.6.2).

Известно, что разность τ_R времени удерживания данного компонента τ_C и времени удерживания газа-носителя τ_0 равна

$$\tau_R = \tau_C - \tau_0 = \tau_0 \sigma k,$$

где k - константа изотермы распределения Генри; σ - отношение объема неподвижной фазы к объему газа в колонке.

Величина τ_R называется исправленным временем удерживания компонента, которая зависит также от объемной скорости v газа:

$$\tau_R = \frac{V}{v} \sigma k,$$

где V - свободный объем газа в колонке, $V = v \tau_0$.

Отсюда видно, что величиной, не зависящей от v , является произведение $\tau_R v$, которое называется удерживаемым объемом V_R для данного компонента:

$$V_R = \tau_R v = V \sigma k.$$

Поскольку $V \sigma = V_a$ - это весь объем неподвижного растворителя в колонке или объем адсорбционного слоя, то

$$V_R = V_a k. \quad (6.1)$$

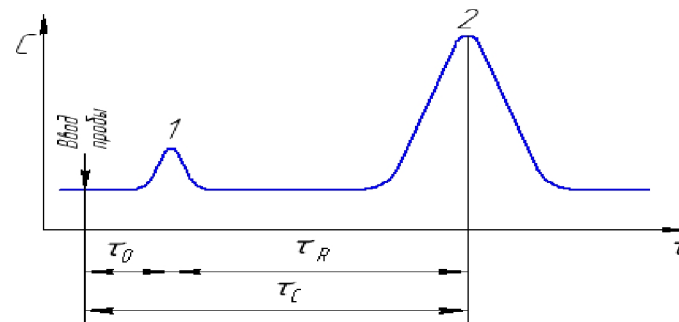


Рис.6.2. Хроматограмма исследуемого вещества: 1 - газ-носитель; 2 - вещество; τ_0 - время выхода газа-носителя; τ_C - время выхода вещества; τ_R - исправленное время удерживания

В случае газожидкостной хроматографии $V_a = m / \delta$, где m - масса введенной в колонку НЖФ, а δ - ее плотность, имеем

$$V_{R(газ-ж)} = mk / \delta. \quad (6.2)$$

Разделив обе части уравнения на величину m , получим

$$V_{Rm(\text{газ-жс})} = V_{R(\text{газ-жс})} / m = k / \delta. \quad (6.3)$$

Видно, что свойствами физико-химической константы обладает удельный удерживаемый объем $V_{Rm(\text{газ-жс})}$, поскольку величины k и δ при постоянной температуре определяются природой рассматриваемой системы исследуемое вещество-НЖФ.

В газоадсорбционной хроматографии (ГАХ) обычно пользуются не концентрацией C_a компонента в объеме V_a адсорбционного слоя, а количеством адсорбированного вещества на единицу массы адсорбента a или на единицу его поверхности $\alpha - a/s$ (s - удельная поверхность). В соответствии с этим константу k можно выразить не только отношением концентраций в адсорбционном слое C_a и газовой фазе C , т.е. величиной $k = C_a / C$, но и величинами

$$k_{a,c} = a / c = V_a k / m;$$

$$k_{\alpha,c} = k_a / s = \alpha / c = V_a k / (sm);$$

$$k_{a,p} = a / P = k_{a,c} / RT = V_a k / (RTm);$$

$$k_{\alpha,p} = \alpha / P = k_{\alpha,c} / RT = V_a k / (RTms).$$

Таким образом,

$$V_a k = m k_{a,c} = m RT k_{a,p} = sm RT k_{\alpha,p}.$$

Подставляя эти выражения для $V_a k$ в формулу (6.1) и деля на m , получаем выражения для удельного удерживаемого объема в газоадсорбционной хроматографии:

$$V_{Rm(\text{газ-жс})} = k_{a,c} = RT k_{a,p} \quad (6.4)$$

или

$$V_{Rm(\text{газ-жс})} = s k_{\alpha,c} = s RT k_{\alpha,p}.$$

Для достаточно однородных поверхностей при относительно высоких температурах и небольших величинах адсорбции сделанное допущение о справедливости уравнения изотермы адсорбции Генри оправдывается. Физико-химической константой, зависящей при данной температуре только от природы системы (свойств адсорбата и адсорбента), очевидно, является абсолютная величина удерживаемого объема:

$$V_{Rs(\text{газ-жс})} = \frac{V_{Rm(\text{газ-жс})}}{s} = k_{\alpha,c} = RT k_{\alpha,p},$$

где $k_{\alpha,p} = k_{a,p} / s = \alpha / p$ - абсолютная величина константы изотермы адсорбции Генри.

Поскольку удерживаемый объем V_R согласно уравнениям (6.2) и (6.4) пропорционален константе уравнения изотермы распределения (растворимости или адсорбции) Генри k или $k_{a,p}$, то величины V_R должны быть связаны также с теплотой растворения или адсорбции.

В случае газожидкостной хроматографии теплота растворения в области применимости уравнения изотермы растворимости Генри равна

$$\bar{Q}_s = -RT^2 \frac{d \ln k}{dT}.$$

Если \bar{Q}_s не зависит или слабо зависит от температуры, то

$$\ln k \approx \frac{\bar{Q}_s}{RT} + B_s.$$

Подставляя в это уравнение выражение для k согласно (6.2) или (6.3), получаем формулу для определения теплоты растворения данного вещества в НЖФ из газохроматографических опытов:

$$\ln [\delta V_{Rm(\text{газ-жс})}] \approx \frac{\bar{Q}_s}{RT} + B_s.$$

Очевидно, что результат такого нахождения \bar{Q}_s не зависит от построения графика в координатах $\ln [\delta V_{Rm(\text{газ-жс})}]$ или $\ln [V_{Rm(\text{газ-жс})}]$ от $1/T$, так как масса адсорбента m не зависит от температуры.

В случае газоадсорбционной хроматографии аналогичным путем можно определить изостерические теплоты адсорбции \bar{Q}_a :

$$\bar{Q}_a = RT^2 \left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_a = R \frac{d \ln k_{a,p}}{d 1/T} = R \frac{d \ln (V_{Rm(\text{газ-жс})} / T)}{d 1/T}$$

или

$$\ln \left[\frac{V_{Rm(газ-мө)}}{T} \right] = \frac{\bar{Q}_a}{RT} + B_a.$$

Если в опытах с данной колонкой объемная скорость сохраняется постоянной, то для определения теплоты растворения и теплоты адсорбции данного вещества можно воспользоваться следующими формулами:

- для газожидкостной хроматографии:

$$\ln \left[\delta \tau_{R(газ-ж)} \right] = \frac{\bar{Q}_a}{RT} + B_1;$$

- для газoadсорбционной хроматографии:

$$\ln \left[\frac{\tau_{R(газ-мө)}}{T} \right] = \frac{\bar{Q}_a}{RT} + B_2.$$

При определении теплоты испарения различных летучих веществ газохроматографическим способом обычно используется специальная приставка к серийному хроматографу, позволяющая определить температурную зависимость давления пара.

Методика эксперимента заключается в следующем. После установления равновесия в системе жидкость-пар определенный объем пара исследуемого образца с помощью дозатора поступает на хроматографическую колонку и регистрируется детектором.

Из хроматограммы находят площадь или высоту пика, соответствующую определенной температуре, и далее определяют количество пара и, следовательно, его давление.

График зависимости логарифма высоты h пика или его площади от $1/T$ дает возможность найти теплоту испарения по уравнению Клаузиуса-Клапейрона:

$$\ln h = \frac{\Delta H_{исп}}{RT} + B.$$

Газохроматографическая методика применима для определения теплоты испарения как легколетучих, так и труднолетучих соединений, и надежность ее зависит от стабильности детектора и линейности зависимости высоты (площади) хроматографического пика от количества компонента в широком интервале концентраций. Метод ограничен чувствительностью детектора и термостойкостью исследуемого вещества. Так, с помощью ионизационных детекторов удалось довести точ-

ность определения теплоты испарения веществ до $\pm(1-3)\%$, чувствительность при исследовании давления пара, кадмия и цинка - до $1,5 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.

В настоящее время газовая хроматография используется также как экспрессный метод анализа высокочистых летучих веществ, например органических растворителей, различных классов неорганических и металлоорганических веществ. В табл. 6.1 приведены примеры практического применения газохроматографического метода для анализа особо чистых веществ, перспективных в микроэлектронике.

Отметим большие возможности данного метода в комбинации с другими методами, например масс-спектральным (хроматомасс-спектрометрия), для решения актуальных материаловедческих задач.

Таблица 6.1

Анализ примесей в некоторых особо чистых веществах методом газовой хроматографии

Анализируемое вещество	Примеси	Предел обнаружения, масс. %
Треххлористый мышьяк $AsCl_3$	$C_2H_5Cl; CH_2Cl_2; 1,1-C_2H_4Cl_2;$ $1,2-C_2H_4Cl_2; 1,1-C_2H_3Cl_3$ МОС – мышьяка – $CH_3AsCl_2,$ $(CH_3)_2AsCl_3$	$3 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-3}$
Треххлористый фосфор PCl_3	$CHCl_3; CCl_4; CH_2Cl_2;$ $1,2-C_2H_4Cl_2; POCl_3; SiCl_4$	$1 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-5}$
Четыреххлористый кремний $SiCl_4$	$CHCl_3; CCl_4; CH_2Cl_2; C_2H_5Cl,$ $1,1-C_2H_4Cl_2; 1,2-C_2H_4Cl_2; SiHCl_3$	$3 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-5}$
Гексахлордисилан Si_2Cl_6	$C_2H_5Cl; CCl_4; CH_2Cl_2;$ $1,2-C_2H_4Cl_2; 1,1-C_2H_4Cl_2$	$2 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-5}$
Триметилгаллий $Ga(CH_3)_3$	Углеводороды $C_1 - C_3, CH_3J$	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$
Триметилмышьяк $As(CH_3)_3$	Углеводороды $C_1 - C_3, CH_3J,$ $C_2H_5J, CH_3CO, C_2H_5, As(C_2H_5)_3$	$4 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5}$
Эфират триметилгаллия $Ga(CH_3)_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	Углеводороды $C_1 - C_3, CH_3J,$ $(C_2H_5)_2O, Ga(CH_3)_3$	$2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5}$
$Ta(C_2H_5)_2, Sb(C_2H_5)_2,$ $Sb(C_2H_5)_2, Sn(CH_3)_4$	Углеводороды $C_1 - C_3, CH_3J,$ $(C_2H_5)_2O, C_2H_5J$	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$
Изопропиловый спирт $M - C_3H_7OH$	Ацетон, этилацетат, бензол, толуол, метилэтилкетон, изобутанол	$4 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-5}$
Органические растворители (бензол, толуол, ацетон, этилацетат, фреоны, CCl_4 , диоксан)	Органические вещества	$6 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГЛАЗОВ В.М. Основы физической химии.-М.: Высшая школа, 1981. 456 с.
2. ГЛАЗОВ В.М., ЛАЗАРЕВ В.Б., ЖАРОВ В.В. Фазовые диаграммы простых веществ.- М.: Наука, 1980. 276 с.
3. ГЛАЗОВ В.М., ЛОМОВ А.Л. Термодинамика гальванических элементов. Кинетика электродных процессов. Электрохимия полупроводников: Учебное пособие. - М: МИЭТ, 1978. 96 с.
4. КИРЕЕВ В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. 2 изд.- М.: Химия, 1975. 536 с.
5. КУБАШЕВСКИЙ О., ОЛКОК С.Б. Металлургическая термохимия.- М.: Металлургия, 1982. 392 с.
6. Курс физической химии / Под общей редакцией Я.И.Герасимова, 2 изд.-М.: Изд-во химической литературы, 1969. Т.1. 592 с.; Т.2. 624 с.
7. НОВОСЕЛОВА А.В., ПАШИНКИН А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов.-М.: Наука, 1978. 110с.
8. СЕМЕНОВ Г.А., НИКОЛАЕВ Е.М., ФРАНЦЕВА К.Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. - Л.: Химия, 1976. 152 с.
9. СКУРАТОВ С.М., КОЛЕСОВ В.П., ВОРОБЬЕВ А.Ф.Термохимия.- М.: Изд-во Московского университета, 1966, Ч. 2. 432 с.
10. СУВОРОВ А.В. Термодинамическая химия паробразного состояния.- Л.: Химия, 1970. 208 с.

Учебное издание

Федоров Валентин Александрович
Кузнецов Николай Тимофеевич

АНАЛИЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Технический редактор М.Н. Пиганов
Редакторская обработка Н.С. Куприянова
Корректорская обработка Л.Г. Гудкова
Доверстка А.В. ЯрославцеваПодписано в печать 30.09.08. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Печ. л. 5,25. Тираж 200 экз. ЗаказСамарский государственный аэрокосмический университет
443086 Самара, Московское шоссе, 34Изд-во Самарского государственного аэрокосмического университета
443086 Самара, Московское шоссе, 34