

碳化硅高温半导体

(二)

物理化学、晶体结构与晶

53.632

452

:2

碳化硅高温半导体

(二)

物理化学、晶体结构与晶面形貌

J. 斯梅眷斯等 著

珥 石 編譯

2010/12



上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书为碳化硅論文集的第二册,主要介紹有关碳化硅高温半导体的物理化学、晶体結構与晶面形貌方面的資料。全书共有論文 26 篇,最后列有 1959 年在国际碳化硅會議上关于硅-碳二元系部分以及碳化硅固体部分的两篇总结。

本书可供半导体和高温材料方面的研究工作者、工程技术人员、高等学校教师、研究生和高年級学生閱讀参考。

碳化硅高温半导体

(二)

物理化学、晶体結構与晶面形貌

J. 斯梅普斯等 著

珥 石 編譯

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)
上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

上海新华印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 787×1092 1/18 印张 9 6/18 插頁 54 排版字数 362,000
1963 年 7 月第 1 版 1963 年 7 月第 1 次印刷 印数 1—2,200

統一书号 15119·1727 定价(十四) 4.15 元

譯 者 序

碳化硅是一种既耐高温又抗輻射的半导体材料。它在軍用航空电子学发展方面所占的重要地位已經受到密切注意。1959年4月間举行的国际碳化硅會議反映了当时資本主义各国在碳化硅的各个領域的研究成果。从半导体材料的角度来看,我們首先感到兴趣的是碳化硅单晶体的制备方法。因为这是当前迫切需要的,因此,我們曾經以會議論文集 (Silicon Carbide, A High Temperature Semiconductor, Proceedings of the Conference on Silicon Carbide, Boston, Mass. Apr. 2~3, 1959, Pergamon Press, Oxford, 1960。以后簡称“Silicon Carbide”) 中第二部分——碳化硅单晶生长的10篇論文为基础,搜集了會議前后发表的其他有关論著,編譯了“碳化硅高温半导体——碳化硅单晶体的生长”(上海科学技术出版社,1962年5月)一书,向讀者介紹了这方面的詳細資料。但是,要制得高純度、結構完整的大单晶碳化硅,除了必須解决許多单晶制备的技术問題之外,还要解决一系列的基本理論問題。与碳化硅有关的若干重要的基本理論問題这里包括了碳-硅相平衡、碳化硅的热力学和物理化学、碳化硅的晶体(內部)結構(多型性)与晶面結構(表面形貌)等等。为了介紹这方面的研究工作情况,我們現在編譯本书时,仍然以該會議論文集为基础,把其中(I)硅碳二元系和(III)碳化硅固体这两部分的全部論文14篇以及該两部分的會議总结两篇譯出,同时在碳化硅的物理化学方面,了解硅-碳二元系中的溶解度与相关系問題是值得加以重視的,因此,我們又选譯了И. С. Брохин 等的“硅-碳系統中的溶解度与相組成的研究”一文。在碳化硅晶体結構方面我們还选譯了Гасилова、Mitchell、Ramsdell、Tomita 等人的文章,以便讀者对碳化硅多型結構及其鉴定方法的研究現况有一概括的了解。碳化硅单晶表面显微形貌(晶面显微結構)的研究对了解碳化硅单晶生长机理及其与对称、位錯等关系是不可忽視的問題。在这方面,我們补充了Amelinckx 和 Verma 分別在會議前后发表的有代表性的重要著作、苏联 Леммлейн、Глики 等人的研究报告以及最近发表的、捷克研究者 Б. Влах 报导发现 SiC 形貌新現象的研究簡报。最后,譯載了 Max-Planck 硅酸盐研究所 Dietzel、Jagodzinski 和 Scholze 的文章,从其中可以比較全面地了解他們在工业 SiC 的热力学、X 射綫学、紅外綫光譜和化学方面的研究工作。

綜上所述,本书所包括的基本理論內容是:

- (1) 与硅-碳二元系有关的相平衡、热力学、溶解度;中子活化分析和光譜化学分析以及氧-碳化硅反应动力学等物理化学問題。
- (2) 碳化硅晶体結構与多型性的問題。
- (3) 碳化硅晶面的显微形貌与位錯的問題。

它們不单对 SiC 半导体的工作者而且对 SiC 高温材料的工作者都有实际意义。

为了方便起见,我們把本书定名为“碳化硅高温半导体——物理化学、晶体结构与晶面形貌”。我們认为,本书的 26 篇論文对于这方面的研究虽不敢說能全面反映了其成果,但是也似乎可以略窺一斑了。

书中錯漏之处,請讀者加以指正。

珥 石

1962 年 7 月

目 录

譯者序

1. 硅-碳二元系气相平衡的理論 (J. Smiltens)1
2. 应用质谱仪进行硅-碳二元系的热力学研究 (J. Drowart, G. De Maria) ...12
3. 硅-碳系統中的溶解度与相組成的研究 (И. С. Брохин, В. Ф. Функе)19
4. Si-C 与 Ge-C 系統的相图 (R. I. Seace, G. A. Slack)27
5. 碳-硅-鍺三元系的探討 (W. V. Wright, Jr. & Frederick T. C. Bartels) ...33
6. 碳化硅的中子活化分析 (L. F. Lowe, H. D. Thompson, J. P. Cali)38
7. 碳化硅中杂质的分析 (G. H. Morrison, R. L. Rupp)43
8. 氧和碳化硅表面的反应 (J. A. Dillon Jr.)50
9. 碳化硅氧化动力学 (P. J. Jorgensen, M. E. Wadsworth, I. B. Cutler) ...55
10. 碳化硅研究的发展 (L. S. Ramsdell, J. A. Kohn)62
11. 异常的碳化硅結構 (H. Jagodzinski, H. Arnold)77
12. 碳化硅晶体的多色法研究 (Е. Б. Гасилова)86
13. 理論上的螺型位錯与碳化硅的已知多型之間的关系 (R. S. Mitchell)100
14. 一組碳化硅結構的研究 (R. S. Mitchell)120
15. 174 层碳化硅的晶体結構 (T. Tomita)130
16. 立方和六方碳化硅的晶体結構和热膨脹 (A. Taylor, R. M. Jones)138
17. 源自碳化硅的无定形碳的 X 射綫研究 (F. Euler, E. R. Czerlinsky)145
18. 碳化硅中的位錯 (S. Amelinckx, G. Strumane and W. W. Webb)151
19. 碳化硅晶面上的表面形貌 (S. Amelinckx and G. Strumane)170
20. 碳化硅晶体的多型性和表面結構——干涉法和 X 射綫的研究 (A. R. Verma)204
21. 碳化硅晶体上生长蜷綫的高梯阶的分裂 (Б. Влах)218
22. 碳化硅中位錯的运动和多型性 (V. G. Bhide, A. R. Verma)221
23. 显露晶面形貌超細要素的新方法 (Г. Г. Леммлейн, Н. В. Глики)230
24. 关于碳化硅晶体的内部結構及其晶面蜷綫显微形貌的某些特征 (Н. В. Глики)234
25. 商业碳化硅晶体的形态学 (R. W. Keyes)239
26. 工业碳化硅的热力学、X 射綫、紅外綫光譜及化学研究 (A. Dietzel, H. Jagodzinski und H. Scholze)243
27. 在国际碳化硅會議上关于硅-碳二元系部分的总結 (J. Chipman)267
28. 在国际碳化硅會議上关于碳化硅固体部分的总結 (G. A. Busch)268

1. 硅-碳二元系气相平衡的理論

(J. Smiltens, *Silicon Carbide*, 3~15)

摘 要

应用統計力学与 van't Hoff 平衡箱的方法研究了硅-碳二元系中的下列平衡: (1) 二元蒸汽与石墨, (2) 二元蒸汽、石墨与碳化硅, (3) 二元蒸汽与碳化硅, (4) 二元蒸汽、碳化硅与液体硅, (5) 二元蒸汽与液体硅, 与 (6) 二元蒸汽与碳的硅溶液。

我們相信^[1,2,3,4], 存在于硅-碳二元系內的唯一的凝聚相是硅、碳化硅*与石墨。按照 Dash^[6], Hall^[7] 以及 Scace 与 Slack^[4] 的結果, 在硅的熔点时 (1410°C) 碳在液体硅中的溶解度是很低的。随着温度上升溶解度逐渐增加, 例如 Scace 与 Slack^[4] 的結果, 在 2150°C 时达到 1 原子%。Broxhin 与 Функе^[3] 从显微硬度的測量确定, 1350°C 时碳在固体硅中的溶解度应为 1.4 原子%。Lely^[8] 认为碳化硅的成分 (2500~2600°C 生长的晶体) 是化学計量的; 如果化学計量上有偏差也应当小于 10^{-5} 原子%。但是 Broxhin 与 Функе^[3] 提出, 在 1900°C 时碳化硅可以具有硅过量的結構的可能性。至于石墨相, 我們假定硅不溶解于石墨中。

研究这个系統的相关系, 特别是包含气相时, 也必須考虑压力参数。所以相图应当視作以成分、温度与压力坐标軸为边的棱柱体。我們研究了這個系統的一个等温切面。图 1 示出这个切面的設想图。在成分坐标軸上以原子比率代替常用的原子百分率。这使图形的石墨边将向右移至无限远处, 并且曲綫 DA 无变化地趋向于 A 点, 而 A 点的斜率为 0。垂直綫表示液体硅、碳化硅与石墨相。如图 1 所示, 假定碳在液体硅中的溶解度为 0 的极限情况, 我們也将証明 H 点的斜率接近于 $-0.43 (= -\log_{10} e)$ 。我們沒有尝试去預測达到怎样的温度时 F、G、H

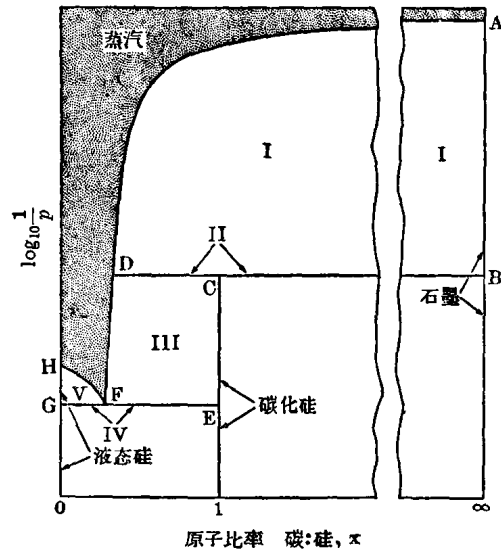


图 1 硅-碳相图的設想的等温切面

罗马数字表示五个 van't Hoff 平衡箱: (I) 二元蒸汽与石墨, (II) 二元蒸汽、碳化硅与石墨, (III) 二元蒸汽与碳化硅, (IV) 二元蒸汽、液体硅与碳化硅, (V) 二元蒸汽与液体硅

我們沒有尝试去預測达到怎样的温度时 F、G、H

* 按照 Humphrey 等^[9]的意見, 碳化硅的許多晶型变体之間在热力学性质上的差别很小。

点将具有如图 1 的排列方式。初步想象,例如直到 2000°C 时,在整个低溶解度的范围内可以是成立的。但是,由于以下理由则并不正确:甚至基于粗略的计算将指出, DFH 区域的蒸汽非常富含硅。 FG 的距离远小于图 1 所示者。因此,即使是很小而是定值的溶解度也可以显著地改变 F 、 G 、 H 点的排列。

本文包括三个部分。第一部分,从质量作用定律导出研究蒸汽相的一般方程式。第二部分,应用这些方程式处理相当于图 1 中面积 I、III、V 与綫 II、IV 的五个 van't Hoff 平衡箱,能够计算出曲綫 AD 、 DF 与 FH 的方程式, D 与 F 点的坐标,以及在 A 、 H 点的斜率。第三部分,考虑到碳在液体硅中一定值的溶解度。导出在这种情况下曲綫 FH 的斜率的方程式。

I. 从质量作用定律推导的方程式

以 C_iSi_j 表示二元蒸汽中的一般分子种类。取蒸汽容积为 V 厘米³,其中存在的 C_iSi_j 分子数为 N_{ij} 。我们的处理限于低密度蒸汽的情况下,此时分子间的吸引力可以略去不计。于是从统计力学给出质量作用定律为

$$\frac{N_{ij}}{N_{1,0}^i N_{0,1}^j} = \frac{Q_{ij} \exp(w_{ij}/kT)}{Q_{1,0}^i Q_{0,1}^j} \quad (1)$$

式中 Q_{ij} 、 $Q_{1,0}$ 与 $Q_{0,1}$ 分别为 C_iSi_j 分子、单原子碳与单原子硅的配分函数, T 为绝对温度, k 为 Boltzmann 常数,而 w_{ij} 为 C_iSi_j 分子的生成功*。令

$$N_{1,0}/Q_{1,0} \equiv \alpha \quad (2)$$

而

$$N_{0,1}/Q_{0,1} \equiv \lambda \quad (3)$$

于是(1)式可以写成

$$N_{ij} = \alpha^i \lambda^j Q_{ij} \exp(w_{ij}/kT) \quad (4)$$

配分函数 Q_{ij} 是平动配分函数与内配分函数的乘积,

$$Q_{ij} = Q_{\text{平动}ij} Q_{\text{内}ij} \quad (5)$$

平动配分函数 $Q_{\text{平动}ij}$ 是

$$Q_{\text{平动}ij} = (2\pi M_{ij} kT / h^2 N_{Av})^{\frac{3}{2}} V \quad (6)$$

M_{ij} 为 C_iSi_j 分子的分子量, h 为 Planck 常数,而 N_{Av} 为 Avogadro 常数。于是

$$N_{ij} = (2\pi k / h^2 N_{Av})^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} V \alpha^i \lambda^j k_{ij} \quad (7)$$

此处

$$k_{ij} \equiv M_{ij}^{\frac{3}{2}} Q_{\text{内}ij} \exp(w_{ij}/kT) \quad (8)$$

容积 V 中所有分子种类的总粒子数是

$$\sum_{i,j} N_{ij} = (2\pi k / h^2 N_{Av})^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} V \sum_{i,j} \alpha^i \lambda^j k_{ij} \quad (9)**$$

* 为了避免符号的混淆,这里必须给出 w_{ij} 的定义: w_{ij} 是当 i 个碳原子与 j 个硅原子从分开无限远的最低能态到结合成最低能态的 C_iSi_j 分子时所释出的功。

** 原书式中漏去 $T^{\frac{3}{2}}$, 兹改正(译者)。

在任何时,蒸汽的压力、容积与温度间的关系将服从于理想气体定律

$$PV = [(\sum_{i,j} N_{ij}) / N_{Av}] RT \quad (10)$$

引用大气压作压力单位;于是 $R = 82.08$ 。以(9)式中的 $\sum_{i,j} N_{ij}$ 值代入(10)式,

$$P = (2\pi k / h^2 N_{Av})^{\frac{3}{2}} (R / N_{Av}) T^{\frac{5}{2}} \sum_{i,j} \alpha^i \lambda^j k_{ij} \quad (11)$$

代入 π 、 k 、 h 、 N_{Av} 、 R 等常数值,则

$$P = 2.56 \times 10^{-2} T^{\frac{5}{2}} \sum_{i,j} \alpha^i \lambda^j k_{ij} \quad (12)$$

$C_i Si_j$ 的分压力为

$$P_{ij} = a \alpha^i \lambda^j k_{ij} \quad (13)$$

此处

$$a = 2.56 \times 10^{-2} T^{\frac{5}{2}} \quad (14)$$

对于纯碳蒸汽,(12)式为

$$P_{\text{碳}} = a \sum_i \alpha_i^0 k_{i0} \quad (15)$$

写在 α 右下角的“0”表示不含硅;而纯硅蒸汽:

$$P_{\text{硅}} = a \sum_j \lambda_j^0 k_{0j} \quad (16)$$

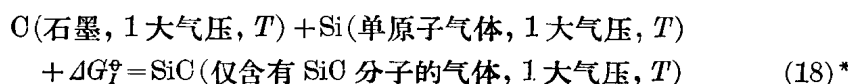
写在 λ 右下角的“0”表示不含碳。

每个 $C_i Si_j$ 分子包含有 i 个碳原子。因此包括游离与结合态的碳原子的总数是 $\sum_{i,j} i N_{ij}$ 。硅原子的总数是 $\sum_{i,j} j N_{ij}$ 。于是蒸汽中碳与硅原子的比率是

$$x = (\sum_{i,j} i \alpha^i \lambda^j k_{ij}) / \sum_{i,j} j \alpha^i \lambda^j k_{ij} \quad (17)$$

II. 由五个 van't Hoff 平衡箱推导的平衡条件

在第一个平衡箱中(缩写作 *eq. b. I*)凝聚相是石墨 AB 。压力可以是 AB 范围内的任意值。由这一平衡箱可以计算



的 Gibbs 自由能增量 $\Delta G_f^{\circ**}$

$$\Delta G_f^\circ = RT \ln (P_{0,1 \text{ eq. b. I}} / P_{1,1 \text{ eq. b. I}}) \quad (19)$$

根据热力学, ΔG_f° 不随平衡箱的压力而变化。因此,如果(19)式中的 Si 与 SiC 的分压力值用(13)式的代入,则得

$$\alpha_{\text{eq. b. I}} = (k_{0,1} / k_{1,1}) \exp(-\Delta G_f / RT) = \text{常数} \quad (20)$$

(20)式可适用于曲线 AD 上所有的点;于是也适用于结点 A 。因此

$$\alpha_{\text{eq. b. I}} = \alpha_0 \quad (21)$$

由通式(12)与(17)式以及条件(21),可以计算曲线 AD 。我们只需要求得结点 D

* 式中 ΔG_f° 原书作 G_f° , 或系印误, 兹改正(译者)。

** 为了以单位“卡”计算 ΔG_f° , 必须取作 $R = 1.988$ 。

的 λ 坐标。这点从我們即將轉述的第二个平衡箱时将可能得到。

在結束討論第一个平衡箱之前，我們还将指出曲綫 AD 在 A 点的斜率为 0。事实上无需加以証明。但是为了使讀者熟悉于微分总和的計算方法，以下仍然將証明列出。計算步驟如下。

当 $\alpha = \alpha_0 = \text{常数}$ 时

$$\frac{d \log_{10}(1/p)}{dx} = - \frac{0.434(1/p)(dp/d\lambda)}{dx/d\lambda} \quad (22)$$

$$dp/d\lambda = a \sum_{i,j} j \alpha_0^i \lambda^{j-1} k_{ij} \quad (23)$$

而

$$dx/d\lambda = \frac{(\sum_{i,j} i j \alpha_0^i \lambda^{j-1} k_{ij}) (\sum_{i,j} j \alpha_0^i \lambda^j k_{ij}) - (\sum_{i,j} j^2 \alpha_0^i \lambda^{j-1} k_{ij}) \sum_{i,j} i \alpha_0^i \lambda^j k_{ij}}{(\sum_{i,j} j \alpha_0^i \lambda^j k_{ij})^2} \quad (24)$$

当 $\lambda=0$, (23) 式为

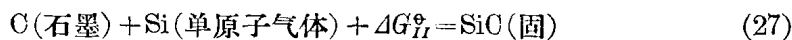
$$dp/d\lambda = \sum_i \alpha_0^i k_{i1} \quad (25)$$

而 $1/p$ 为 $1/p_{\text{总}}$, 則 $\alpha = \alpha_0$ 与 $\lambda=0$ 时 (22) 式中的分子为定值。当 $\lambda=0$, (24) 式为

$$\frac{dx}{d\lambda} = \frac{(\sum_i i \alpha_0^i k_{i1}) \cdot 0 - (\sum_i \alpha_0^i k_{i1}) \sum_i i \alpha_0^i k_{i0}}{0} = -\infty \quad (26)$$

因此, $\alpha = \alpha_0$ 与 $\lambda=0$ 时 (22) 式中的分母为无限大, 所以 A 点的斜率为 0。

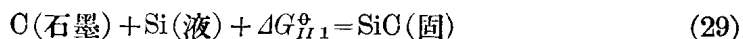
在第二个平衡箱中, 凝聚相是石墨 B 与碳化硅 C 。平衡箱的压力为固定值 (BCD 水平綫)。借用平衡箱的方法可得*



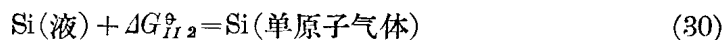
的 Gibbs 自由能增量 ΔG_{II}°

$$\Delta G_{II}^{\circ} = RT \ln P_{0,1 \text{ eq. b. II}} \quad (28)$$

另外, 由以下的两个变化也可以求得 ΔG_{II}° : 第一个变化是,



而第二个变化是,



ΔG_{II1}° 是反应物与产物均为凝聚状态时的标准 Gibbs 自由能增量。因为在整个文章中这个数值都是重要的, 我們將改变其符号而写为

$$\Delta G_{II1}^{\circ} \equiv \Delta G_{\text{凝聚}}^{\circ} \quad (31)$$

ΔG_{II2}° 可以表示为

$$\Delta G_{II2}^{\circ} = -RT \ln P_{0,1 \text{ 硅液体}} \quad (32)$$

此处 $P_{0,1 \text{ 硅液体}}$ 为硅液体面上的单原子硅的分压力。合并 (29) 与 (30) 式得到

$$\Delta G_{II}^{\circ} = \Delta G_{\text{凝聚}}^{\circ} - \Delta G_{II2}^{\circ} \quad (33)$$

或当 ΔG_{II}° 与 ΔG_{II2}° 分别用 (28) 与 (32) 式代入时,

$$P_{0,1 \text{ eq. b. II}} / P_{0,1 \text{ 硅液体}} = \exp(\Delta G_{\text{凝聚}}^{\circ} / RT) \quad (34)$$

* 略去化学符号的括号中的“1 大气压, T ”, 因为明确了解自由能增量的标记 $^{\circ}$ (标准 Gibbs 自由能) 已足以表示之。

或

$$\lambda_{eq. b. II} = \lambda_0 \exp(\Delta G_{凝聚}^{\ominus}/RT) \quad (35)$$

从第一与第二平衡箱的讨论,我们将得到曲线 DF 的方程式是

$$\alpha_{eq. b. III} \lambda_{eq. b. III} = \alpha_0 \lambda_0 \exp(\Delta G_{凝聚}^{\ominus}/RT) \quad (36)$$

F 点的 α 坐标是

$$\alpha_{eq. b. IV} = \alpha_0 \exp(\Delta G_{凝聚}^{\ominus}/RT) \quad (37)$$

而曲线 FH 的方程式是

$$\lambda_{eq. b. V} = \lambda_0 \quad (38)$$

由一般方程式(13)与条件(21)、(35)、(37)、(38)可得

$$P_{ij eq. b. II} / P_{ij eq. b. IV} = \exp[(j-i) \Delta G_{凝聚}^{\ominus}/RT] \quad (39)$$

正好 Chicago 大学 Inghram 教授的小组^[9]同时在进行这项研究,他们采用质谱方法测定从盛有碳化硅的石墨坩埚内逸出的蒸汽中的各种分子的分压力(平衡箱 II)。我们建议他们也观察盛有硅液体的碳化硅坩埚内逸出的蒸汽(平衡箱 IV)。Drowart 与 DeMaria^[10]也进行了这项实验,因此能够确定 $\Delta G_{凝聚}^{\ominus}$ (图 2)。因为原研究者通过实验点作出很好的直线,我们也在图 2 中描绘出直线。图形顶端的括号指示出实验的温度范围。值得我们注意的是在二温度范围交迭附近这四条直线是最为接近的。压力比值的精确度可以表示作不等式 $n > (\text{测定比率}/\text{实际比率}) > (1/n)$ 。质谱工作者们相信因数 n 值可以低至 1.1*。这就相当于不精确范围约为图 2 中的 0.08 对数单位。我们可以看出实验情况的确也是这样。当 $10^4/T = 4.7$

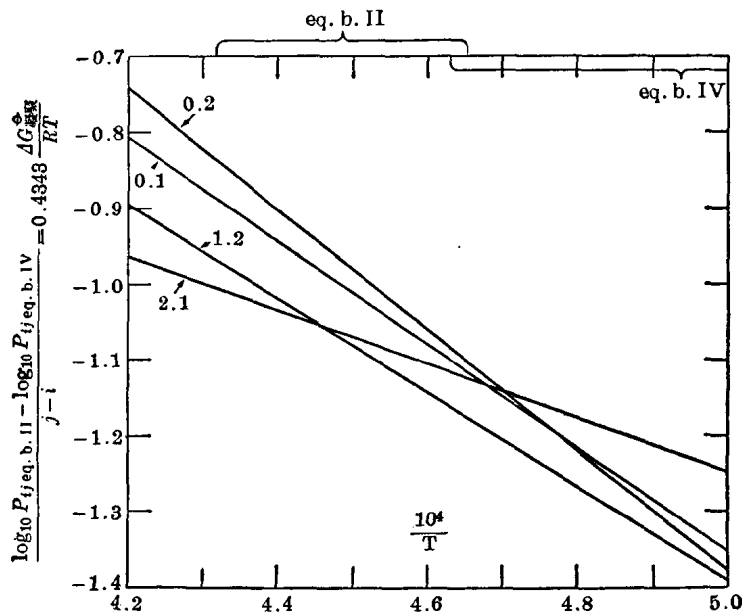


图 2 按照 Drowart, DeMaria 与 Inghram 和 Drowart 与 DeMaria 的质谱数据所确定的 $\Delta G_{凝聚}^{\ominus}$
 每条线上的数字是 i, j 值。图形顶端的括号表示实验温度范围。注意在二温度范围交迭附近四条直线最为接近

* W. A. Chupka(私人通讯)。

(1855°C)时我們求得 $\Delta G_{\text{凝聚}}^0 = -11.3$ 千卡。根据已有的热容量数据, 经过此点計算了相应的 $0.4343 \Delta G_{\text{凝聚}}^0 / RT$ 函数, 我們得到极微小弯曲的綫段(图 2 中未示出), 几乎与 (0.1)、(0.2)、(1.2) 和 (2.1) 等直綫的平均值的直綫相重合(图 2 中亦未示出)。

当 $\Delta G_{\text{凝聚}}^0 = 0$ 时, (39) 式給出

$$P_{\text{eq. b. II}} = P_{\text{eq. b. IV}} \quad (40)$$

或 $CE = 0$ 。这就將相当于理論四相点*: 石墨、碳化硅、液态硅、蒸汽。我們知道, 实际的四相点应当是: 石墨、碳化硅、碳的液态硅溶液、蒸汽, 以及由于碳溶解于硅液体中, 四相点应低于 $\Delta G_{\text{凝聚}}^0 = 0$ 的温度**。

以下我們計算曲綫 FH 在接点 H 处的斜率。当 $\lambda = \lambda_0 = \text{常数}$ 时:

$$\frac{d \log_{10}(1/p)}{dx} = \frac{0.4343(1/p)(dp/d\alpha)}{dx/d\alpha} \quad (41)$$

$$\frac{dp}{d\alpha} = a \sum_{i,j} i \alpha^{i-1} \lambda_0 k_{ij} \quad (42)$$

而

$$\frac{dx}{d\alpha} = \frac{(\sum_{i,j} i^2 \alpha^{i-1} \lambda_0^j k_{ij}) (\sum_{i,j} j \alpha^i \lambda_0^j k_{ij}) - (\sum_{i,j} i j \alpha^{i-1} \lambda_0^j k_{ij}) \sum_{i,j} i \alpha^i \lambda_0^j k_{ij}}{(\sum_{i,j} j \alpha^i \lambda_0^j k_{ij})^2} \quad (43)$$

当 $\lambda = \lambda_0$ 与 $\alpha = 0$ (H 点), $1/p$ 成为 $1/p_{\text{液体硅}}$, (42) 式为

$$\frac{dp}{d\alpha} = a \sum_j \lambda_0^j k_{1j} \quad (44)$$

而 (43) 式为

$$\frac{dx}{d\alpha} = \frac{(\sum_j \lambda_0^j k_{1j}) (\sum_j j \lambda_0^j k_{0j}) - (\sum_j j \lambda_0^j k_{1j}) \cdot 0}{(\sum_j j \lambda_0^j k_{0j})^2} = \frac{(\sum_j \lambda_0^j k_{1j})}{\sum_j j \lambda_0^j k_{0j}} \quad (45)$$

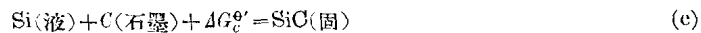
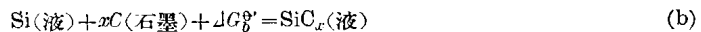
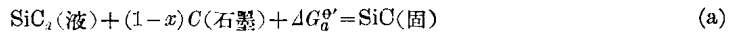
因此, 当 $\lambda = \lambda_0$ 与 $\alpha = 0$ 时, 方程式 (41) 为

$$d \log_{10}(1/p) / dx = -0.4343 \frac{(\sum_j j \lambda_0^j k_{0j})}{\sum_j \lambda_0^j k_{0j}} \quad (46)$$

上式为負值, 在一般情况下 < -0.4343 。

* 在处理 van't Hoff 平衡箱时, 压缩凝聚相所消耗的功是略去不計的, 其值应当远小于压缩气体的功。由此导致我們引用的 ΔG^0 方程式微小的不精确性。因为这种不精确性, 从 (29) 式四相点处表示的压力为 1 大气压, 而事实上不一定如此。

** 以下写出在实际的四相点的温度、压力条件下发生的变化



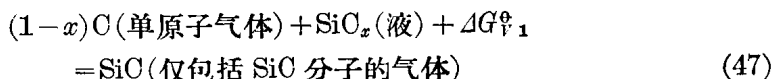
方程式 (a) 与 (b) 中的 SiC_x 表示碳的液态硅溶液。Gibbs 自由能增量上的符号“ Δ ”表示等压变化 (a)、(b)、(c) 为四相点的压力; 而不一定是 1 大气压——标准自由能的条件。再假设 x 是实际的四相点时的数值, (a) + (b) 得方程式 (c), 由此

$$\Delta G_a^0 + \Delta G_b^0 = \Delta G_c^0 \quad (\text{d})$$

因为方程式 (a) 的所有三个凝聚相均参加四相点的平衡, 于是 ΔG_a^0 为 0。因为碳溶解于液体硅中, 我們也知道 ΔG_b^0 为負值。因此, 为了适用于方程式 (d), 则增量 ΔG_c^0 也必须是負值。我們可以取 ΔG_c^0 等于 $\Delta G_{\text{凝聚}}^0$ 。所以四相点将存在于 $\Delta G_{\text{凝聚}}^0$ 为負值的温度, 而低于 $\Delta G_{\text{凝聚}}^0$ 为 0 的温度。可以推测: 在碳溶解于液体硅的条件下, BEF 綫段(图 1) 将高于碳不溶解者。

III. 平衡: 蒸汽与碳的液态硅溶液

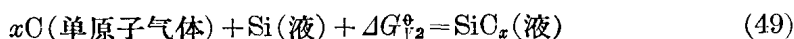
让我们考虑一种变化:



可以表示作

$$\Delta G_{\text{V}1}^{\circ} = RT \ln(P_{1,0}^{1-x}/P_{1,1}) \quad (48)$$

此处 $P_{1,0}$ 与 $P_{1,1}$ 为溶液 SiO_x 上面的 C 与 SiC 的分压力。让我们再考虑另一种的变化:



可以表示作

$$\Delta G_{\text{V}2}^{\circ} = RT \int_0^x \ln P_{1,0} dx \quad (50)$$

(47) + (49) 可以求得变化



的 Gibbs 自由能增量为

$$\Delta G_{\text{V}3}^{\circ} = \Delta G_{\text{V}1}^{\circ} + \Delta G_{\text{V}2}^{\circ} = RT \left[\ln(P_{1,0}^{1-x}/P_{1,1}) + \int_0^x \ln P_{1,0} dx \right] \quad (52)$$

从(51)式可知, 增量 $\Delta G_{\text{V}3}^{\circ}$ 不随 x 而变。由通式(13)式代入 $P_{1,0}$ 与 $P_{1,1}$ 相应的值, 则(52)式可简化为

$$x \ln \alpha - \int_0^x \ln \alpha dx + \ln \lambda = \ln(k_{1,0}/k_{1,1}) - (\Delta G_{\text{V}3}^{\circ}/RT) = \text{常数} \quad (53)$$

当 $x \rightarrow 0$ 时, 则(53)式的极限为

$$\lim_{x \rightarrow 0} (x \ln \alpha) + \ln \lambda_0 = \ln(k_{1,0}/k_{1,1}) - (\Delta G_{\text{V}3}^{\circ}/RT) = \text{常数} \quad (54)$$

所以(53)式可以改写为

$$x \ln \alpha - \int_0^x \ln \alpha dx + \ln \lambda = \lim_{x \rightarrow 0} (x \ln \alpha) + \ln \lambda_0 \quad (55)$$

或

$$x \ln \alpha - \lim_{x \rightarrow 0} (x \ln \alpha) - \int_0^x \ln \alpha dx = -\ln \lambda + \ln \lambda_0 \quad (56)$$

或

$$\int_0^x x d \ln \alpha = - \int_0^x d \ln \lambda \quad (57)$$

当去掉(57)式的积分符号时, 得到

$$d \ln \lambda / d \ln \alpha = -x \quad (58)$$

或

$$d\lambda/d\alpha = -(\lambda/\alpha) x_{\text{溶液}} \quad (59)$$

写在 x 右下角的“溶液”两字系强调 x 是溶液中的碳对于硅的原子比, 而 α 与 λ 系与溶液相平衡的蒸汽。(58)式可以认作是 Gibbs-Duhem 方程式。现在我们就可应用(59)式计算曲线 FH 的斜率。微分:

$$d \log_{10} (1/p) / dx = -0.4343 (1/p) (dp/dx) \quad (60)$$

如果这是一种普通的情况, 我们可以写出一般的 dp/dx 为

$$dp/dx = \frac{(\partial p / \partial \alpha)_{\lambda} + (\partial p / \partial \lambda)_{\alpha} (d\lambda/d\alpha)}{(\partial x / \partial \alpha)_{\lambda} + (\partial x / \partial \lambda)_{\alpha} (d\lambda/d\alpha)} \quad (61)$$

代入(59)式的 $d\lambda/d\alpha$ 值, 并以 α 乘分子、分母, 得到

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\alpha (\partial p / \partial \alpha)_{\lambda} - \lambda (\partial p / \partial \lambda)_{\alpha} x_{\text{溶液}}}{\alpha (\partial x / \partial \alpha)_{\lambda} - \lambda (\partial x / \partial \lambda)_{\alpha} x_{\text{溶液}}} \quad (62)$$

对于(62)式的分子进行微分与合并, 可得

$$\alpha \left[\left(\sum_{i,j} i \alpha^i \lambda^j k_{ij} \right) - x_{\text{溶液}} \sum_{i,j} j \alpha^i \lambda^j k_{ij} \right] \quad (63)$$

提出因子 $\sum_{i,j} j \alpha^i \lambda^j k_{ij}$, 可得

$$\alpha \left(\sum_{i,j} j \alpha^i \lambda^j k_{ij} \right) (x_{\text{蒸汽}} - x_{\text{溶液}}) \quad (64)$$

$x_{\text{蒸汽}}$ 是蒸汽中碳与硅的原子比。

对于(62)式分母的第一项, $\alpha (\partial x / \partial \alpha)_{\lambda}$, 我们得到

$$\frac{\left(\sum_{i,j} i^2 \alpha^i \lambda^j k_{ij} \right) \left(\sum_{i,j} j \alpha^i \lambda^j k_{ij} \right) - \left(\sum_{i,j} i j \alpha^i \lambda^j k_{ij} \right) \sum_{i,j} i \alpha^i \lambda^j k_{ij}}{\left(\sum_{i,j} j \alpha^i \lambda^j k_{ij} \right)^2} \quad (65)$$

将其分子与分母各除以 $\sum_{i,j} j \alpha^i \lambda^j k_{ij}$, 则得

$$\frac{\left(\sum_{i,j} i^2 \alpha^i \lambda^j k_{ij} \right) - x_{\text{蒸汽}} \sum_{i,j} i j \alpha^i \lambda^j k_{ij}}{\sum_{i,j} j \alpha^i \lambda^j k_{ij}} \quad (66)$$

对于第二项 $\lambda (\partial x / \partial \lambda)_{\alpha} x_{\text{溶液}}$, 我们得到

$$\frac{\left(\sum_{i,j} i j \alpha^i \lambda^j k_{ij} \right) \left(\sum_{i,j} j \alpha^i \lambda^j k_{ij} \right) - \left(\sum_{i,j} j^2 \alpha^i \lambda^j k_{ij} \right) \sum_{i,j} i \alpha^i \lambda^j k_{ij}}{\left(\sum_{i,j} j \alpha^i \lambda^j k_{ij} \right)^2} x_{\text{溶液}} \quad (67)$$

将其分子与分母各除以 $\sum_{i,j} j \alpha^i \lambda^j k_{ij}$, 则得

$$\frac{\left(\sum_{i,j} i j \alpha^i \lambda^j k_{ij} \right) - x_{\text{蒸汽}} \sum_{i,j} j^2 \alpha^i \lambda^j k_{ij}}{\sum_{i,j} j \alpha^i \lambda^j k_{ij}} x_{\text{溶液}} \quad (68)$$

由(66)与(68), 则(62)式的分母为

$$\frac{\left(\sum_{i,j} i^2 \alpha^i \lambda^j k_{ij} \right) - x_{\text{蒸汽}} \left(\sum_{i,j} i j \alpha^i \lambda^j k_{ij} \right) - x_{\text{溶液}} \left(\sum_{i,j} i j \alpha^i \lambda^j k_{ij} \right) + x_{\text{蒸汽}} x_{\text{溶液}} \sum_{i,j} j^2 \alpha^i \lambda^j k_{ij}}{\sum_{i,j} j \alpha^i \lambda^j k_{ij}} \quad (69)$$

(69)式的分子可因子分解为

$$\sum_{i,j} \alpha^i \lambda^j k_{ij} (i - j x_{\text{蒸汽}}) (i - j x_{\text{溶液}}) \quad (70)$$

因此(62)式的分母最后成为

$$\frac{\sum_{i,j} \alpha^i \lambda^j k_{ij} (i - j x_{\text{蒸汽}}) (i - j x_{\text{溶液}})}{\sum_{i,j} j \alpha^i \lambda^j k_{ij}} \quad (71)$$

由(64)与(71)可得(62)式的最終形式为

$$\frac{dp}{dx} = a(x_{\text{蒸汽}} - x_{\text{溶液}}) \frac{(\sum_{i,j} j\alpha^i \lambda^j k_{ij})^2}{\sum_{i,j} \alpha^i \lambda^j k_{ij} (i - jx_{\text{蒸汽}})(i - jx_{\text{溶液}})} \quad (72)$$

于是(60)式的最終形式为

$$\frac{d \log_{10}(1/p)}{dx_{\text{蒸汽}}} = 0.4343(x_{\text{溶液}} - x_{\text{蒸汽}}) \frac{(\sum_{i,j} j\alpha^i \lambda^j k_{ij})^2}{(\sum_{i,j} \alpha^i \lambda^j k_{ij}) \sum_{i,j} \alpha^i \lambda^j k_{ij} (i - jx_{\text{蒸汽}})(i - jx_{\text{溶液}})} \quad (73)$$

为了符号一致起見在 dx 的右下角加注“蒸汽”两字。

当 $x_{\text{蒸汽}} = x_{\text{溶液}}$ 时, 則斜率为 0, 符合于第二 Gibbs-Konovalow 定理^[11]。当 $x_{\text{溶液}} = 0$, $\lambda = \lambda_0$ 而 $\alpha = 0$ 时, 則(73)式簡化为(46)式。

讓我們考虑一种理想的情况, 即蒸汽中仅有单原子碳与单原子硅。于是(73)式为

$$\frac{d \log_{10}(1/p)}{dx_{\text{蒸汽}}} = 0.4343(x_{\text{溶液}} - x_{\text{蒸汽}}) \frac{(\lambda k_{0,1})^2}{(\alpha k_{1,0} + \lambda k_{0,1})(\alpha k_{1,0} + \lambda k_{0,1} x_{\text{蒸汽}} x_{\text{溶液}})} \quad (74)$$

或将其分子、分母各乘以 a^2 ,

$$\frac{d \log_{10}(1/p)}{dx_{\text{蒸汽}}} = 0.4343(x_{\text{溶液}} - x_{\text{蒸汽}}) \frac{p_{0,1}^2}{(p_{1,0} + p_{0,1})(p_{1,0} + p_{0,1} x_{\text{溶液}} x_{\text{蒸汽}})} \quad (75)$$

因为蒸汽中仅包含单原子碳与单原子硅,

$$p_{1,0} = p_{0,1} x_{\text{蒸汽}} \quad (76)$$

則(75)式就簡化为

$$\frac{d \log_{10}(1/p)}{dx_{\text{蒸汽}}} = 0.4343 \frac{x_{\text{溶液}} - x_{\text{蒸汽}}}{x_{\text{蒸汽}}(1 + x_{\text{蒸汽}})(1 + x_{\text{溶液}})} \quad (77)$$

当 $x_{\text{溶液}}$ 、 $x_{\text{蒸汽}}$ 与 $dx_{\text{蒸汽}}$ 均用溶液中的碳的原子分数 $N_{\text{C 溶液}}$ 与蒸汽中的 $N_{\text{C 蒸汽}}$ 表示时,

$$x_{\text{溶液}} = N_{\text{C 溶液}} / (1 - N_{\text{C 溶液}}) \quad (78)$$

$$x_{\text{蒸汽}} = N_{\text{C 蒸汽}} / (1 - N_{\text{C 蒸汽}}) \quad (79)$$

$$dx_{\text{蒸汽}} = dN_{\text{C 蒸汽}} / (1 - N_{\text{C 蒸汽}})^2 \quad (80)$$

則(77)式再簡化为

$$\frac{d \log_{10}(1/p)}{dN_{\text{C 蒸汽}}} = 0.4343 \frac{N_{\text{C 溶液}} - N_{\text{C 蒸汽}}}{N_{\text{C 蒸汽}}(1 - N_{\text{C 蒸汽}})} \quad (81)$$

(81)式也应当能应用于在蒸汽中的分子无絡合作用的二元有机混合物。在图3中小圈表示由 Zawidzki^[12] 測定 35.17°C 时的丙酮与二硫化碳混合物的总蒸汽压力值的倒数的对数。通过某些小圈的斜率綫系由(81)式計算的。研究图3可知曲綫的两部分均对向其交点輕微弯曲。同时, 由蒸汽与溶液中的二硫化碳的分子分数也确定了切綫的斜率; 溶液中二硫化碳的分子分数未示于图中。因此, 与曲綫甚相符合的一点可以具有符合得并不如此好的斜率, 相反也是这样。当 $N_{\text{C 蒸汽}}$ 、 $N_{\text{C 溶液}} = 0$, (81)式为不定形式。可以解作

$$\lim_{\substack{N_{\text{C 蒸汽}}, N_{\text{C 溶液}} \rightarrow 0}} \frac{d \log_{10}(1/p)}{dN_{\text{C 蒸汽}}} = 0.4343 \left(\lim_{\substack{N_{\text{C 蒸汽}}, N_{\text{C 溶液}} \rightarrow 0}} \frac{dN_{\text{C 溶液}}}{dN_{\text{C 蒸汽}}} - 1 \right) \quad (82)$$

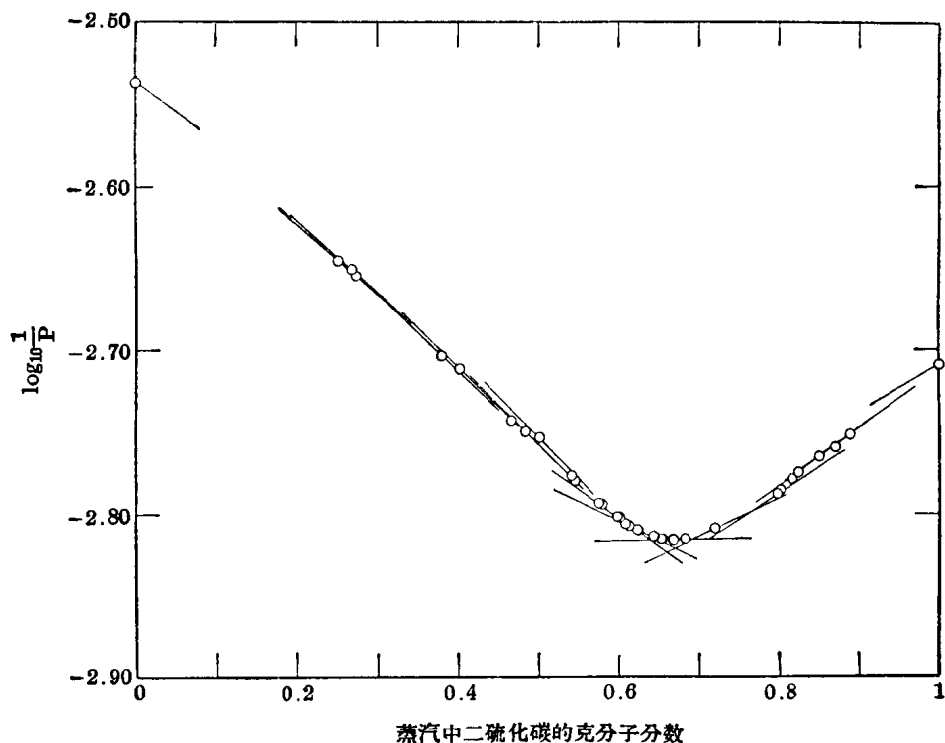


图3 35.17°C时的丙酮与二硫化碳混合物的蒸汽压力(Zawidzki)^[12]

小圈是毫米水银柱压力值的倒数的对数。通过某些小圈的斜率线段系由(18)式计算。左、右两端点的斜率分别由(82)与(83)式计算

当 $N_{C_{\text{蒸汽}}}$ 、 $N_{C_{\text{溶液}}}$ = 1, 再得到另一个不定式。可以解作

$$\lim_{N_{C_{\text{蒸汽}}}, N_{C_{\text{溶液}}} \rightarrow 1} \frac{d \log_{10}(1/p)}{dN_{C_{\text{蒸汽}}}} = 0.4343 \left(1 - \lim_{N_{C_{\text{蒸汽}}}, N_{C_{\text{溶液}}} \rightarrow 1} \frac{dN_{C_{\text{溶液}}}}{dN_{C_{\text{蒸汽}}}} \right) \quad (83)$$

由这些方程式可以计算图3中两端点的切线。端点的导数 $dN_{C_{\text{溶液}}}/dN_{C_{\text{蒸汽}}}$ 系由作图法获得的。由于缺乏实验点, 因此不能应用更精确的分析方法。

致 谢 作者感谢 R. F. Corneliessen 与 J. R. O'Connor 的支持, I. Lessen 的协助讨论, 以及 O. Denniston 女士帮助制作手稿。

参 考 文 献

- [1] O. Ruff and M. Konechak, *Z. Elektrochem.* **32**, 515 (1926).
- [2] N. Nowotny, et. al., *Monatsh. Chem.* **85**, 255 (1954).
- [3] И. С. Брохин, Ф. В. Функе, *Жур. Неорг. Хим.* **3**, 847 (1958).
- [4] R. I. Seace and G. A. Slack, *J. Chem. Phys.* **30**, 1551 (1959).
- [5] G. L. Humphrey, S. S. Todd, J. P. Coughlin and E. G. King, Some thermodynamic properties of silicon carbide, *U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines Report of Investigations 4888*, Berkeley, Calif. (1952).

- [6] Dash, see Hall^[7].
- [7] R. N. Hall, *J. Appl. Phys.* **29**, 914 (1958).
- [8] J. A. Lely, *Ber. deut. keram. Ges.* **32**, 229 (1955).
- [9] J. Drowart, G. De Maria, and Mark G. Inghram, *J. Chem. Phys.* **29**, 1015 (1958).
- [10] J. Drowart and G. De Maria, 本文集第12頁。
- [11] I. Prigogine and R. Defay, *Chemical Thermodynamics*, cf. p. 282, Longmans, Green and Co., New York (1954).
- [12] J. von Zawidzki, *Z. Physik. Chem.* **35**, 129 (1900).