

927900

高等学校教材

# 半导体工艺化学

韩爱珍

东南大学出版社

# 半 导 体 工 艺 化 学

韩 爱 珍

东南大学出版社

## 内 容 简 介

本书从基础理论出发,讲述半导体器件制作工艺过程中的化学原理,主要内容有:半导体技术中的相图及其应用,有机物和高聚物的化学性质,高纯水的制备原理,化学清洗原理,表面化学、电化学和光化学原理及其在半导体工艺中的应用。

本书注重理论与实践的紧密配合,突出物质的结构及其性质在工艺中的作用原理,介绍了一些工艺中重要的、有实用价值的生产技术知识,以增强其实用性,并拓宽读者的知识面。

本书适用于高等工科院校半导体物理与器件专业的本科生教学,也可供从事半导体生产的工程技术人员参考。

## 半 导 体 工 艺 化 学

韩爱珍 主 编

---

东南大学出版社出版

南京四牌楼2号

江苏省新华书店发行 东南大学印刷厂印刷

开本787×1092毫米 1/16 印张 15.75 字数393千字

1991年1月第1版 1991年1月第一次印刷

印数 1—2000册

---

ISBN7—81023—383—1

TN·38 定价: 3.15元

责任编辑 王小然

## 出 版 说 明

根据国务院关于高等学校教材工作分工的规定，我部承担了全国高等学校、中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力，有关出版社的紧密配合，从1978年至1985年，已编审、出版了两轮教材，正在陆续供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要，贯彻“努力提高教材质量，逐步实现教材多样化，增加不同品种、不同层次、不同学术观点、不同风格、不同改革试验的教材”的精神，我部所属的七个高等学校教材编审委员会和两个中等专业学校教材编审委员会，在总结前两轮教材工作的基础上，结合教育形势的发展和教学改革的需要，制订了1986~1990年的“七五”（第三轮）教材编审出版规划。列入规划的教材、实验教材、教学参考书等有近400种选题。这批教材的评选推荐和编写工作由各编委会直接组织进行。

这批教材的书稿，是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中经院校推荐，由编审委员会（小组）评选择优产生出来的。广大编审者、各编审委员会和有关出版社为保证教材的出版和提高教材的质量，作出了不懈的努力。

限于水平和经验，这批教材的编审、出版工作还会有缺点和不足之处，希望使用教材的单位，广大教师和同学积极提出批评建议，共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

电子工业部教材办公室

EA116/04

## 前 言

本教材系按原电子工业部制定的工科电子类专业教材1986~1990年编审出版规划，由工科电子类专业教材编审委员会半导体物理与器件教材编审小组组织征稿评选推荐出版的。

本教材由哈尔滨工业大学韩爱珍担任主编，林逸青参编，西安电子科技大学孙青教授担任主审。编审者均是根据编审小组审定的编写大纲进行编写和审阅的。

本课程为专业选修课，参考学时数为40学时。

半导体科学技术是综合性学科，半导体工艺中材料的制备以及晶体管与集成电路的制造过程涉及到许多化学领域，但是由于半导体材料对杂质和缺陷极其敏感，半导体工艺又极其精细，这使半导体工艺化学的研究范围很广，并有其独特的规律。本教材试图努力突出以下几个方面：

- 一、从基础理论出发，论述工艺化学原理，使理论与实践紧密配合。
- 二、用物质结构理论解释物质的基本性质，并进一步地阐述物质在工艺中的作用原理。
- 三、总结、归纳、介绍工艺中重要的、有实用价值的知识，例如各种清洗液、腐蚀液及其配方等等，以拓宽读者的知识面。

全书共分七章，主要内容有：半导体工艺技术中的相图及其应用；有机物和高聚物的结构、性质及其作用；高纯水的制备原理、方法和纯度测量；化学清洗的原理和方法；表面化学、电化学和光化学的原理及其在半导体工艺中的应用。

本教材是编者在参阅和整理了国内外大量资料，并总结多年教学和科研实践经验的基础上编写而成的，选材注意了条理性、系统性、实用性和先进性。在编写过程中，孙青教授、卢风纪副教授、李文都副教授给予了热情的指导，并提出许多宝贵意见；屠善浩教授、刘振茂教授也都给予了大力支持和鼓励，编者在此对他们一并表示诚挚的感谢。

由于编者水平有限，经验不足，书中难免存在一些缺点和错误。殷切希望广大读者批评指正。

编 者

1989年6月

# 目 录

<b>第一章 相图及其应用</b> .....	( 1 )
§ 1-1 相 律 .....	( 1 )
§ 1-2 单组分二相物系的相平衡 .....	( 4 )
§ 1-3 二组分物系的相平衡 .....	(10)
§ 1-4 二组分凝聚物系的各类相图 .....	(15)
§ 1-5 相图在半导体生产中的应用 .....	(26)
复习题.....	(32)
<b>第二章 半导体技术中的有机物和高聚物</b> .....	(35)
§ 2-1 有机化合物概论 .....	(35)
§ 2-2 半导体生产中常用的有机物 .....	(41)
§ 2-3 高聚物概论 .....	(51)
§ 2-4 半导体生产中常用的高聚物 .....	(58)
复习题.....	(74)
<b>第三章 半导体技术中的高纯水</b> .....	(76)
§ 3-1 半导体工程用水 .....	(76)
§ 3-2 离子交换法制备高纯水 .....	(79)
§ 3-3 电渗析法制备高纯水 .....	(89)
§ 3-4 其它方法制备高纯水 .....	(93)
§ 3-5 高纯水的纯度测量 .....	(96)
复习题.....	(101)
<b>第四章 半导体技术中的化学清洗</b> .....	(103)
§ 4-1 半导体晶片表面沾污的杂质 .....	(103)
§ 4-2 半导体晶片上有机杂质的清除 .....	(105)
§ 4-3 络合物简介 .....	(111)
§ 4-4 半导体晶片上无机杂质的清除 .....	(116)
§ 4-5 高纯水在清洗中的作用 .....	(124)
§ 4-6 超声波在清洗中的作用 .....	(125)
§ 4-7 其它清洗方法 .....	(126)
复习题.....	(127)
<b>第五章 表面化学及其应用</b> .....	(128)
§ 5-1 表面能及表面张力 .....	(128)
§ 5-2 固体表面的吸附作用 .....	(135)

§ 5-3 吸附在半导体工艺中的应用 .....	(147)
§ 5-4 溶液的表面吸附作用 .....	(151)
§ 5-5 表面活性物质 .....	(153)
复习题 .....	(164)
<b>第六章 半导体技术中的电化学</b> .....	(166)
§ 6-1 电化学概论 .....	(166)
§ 6-2 几种电极 .....	(169)
§ 6-3 半导体技术中的腐蚀 .....	(173)
§ 6-4 半导体材料的腐蚀 .....	(177)
§ 6-5 等离子体辅助腐蚀 .....	(190)
§ 6-6 金属的腐蚀 .....	(193)
§ 6-7 影响化学腐蚀的因素 .....	(200)
§ 6-8 电镀、电沉积、阳极氧化 .....	(203)
复习题 .....	(206)
<b>第七章 光化学及其应用</b> .....	(206)
§ 7-1 光化学基本概念和定律 .....	(206)
§ 7-2 光化反应及速度方程式 .....	(214)
§ 7-3 照相工艺中的光化学 .....	(216)
§ 7-4 光刻工艺中的光化学 .....	(231)
§ 7-5 半导体工艺中的激光化学 .....	(240)
复习题 .....	(245)
参考文献 .....	(245)

# 第一章 相图及其应用

## § 1-1 相 律

自然界中的物质在不同温度和压力条件下，一般呈现有气、液、固等不同的聚集状态，固态中还含有多种不同的晶型。凡是聚集状态内部宏观物理性质和化学性质均匀一致的部分，在热力学上就称为一相。由两种相组成的物系，如，气-液，气-固，液-固物系，相与相之间通常有界面分开，界面两边各相的物理和化学性质不相同。例如，密度、折射率等性质在界面上会发生突然变化。当两相接触时，物质会在两相之间发生转移，这个过程称为相变过程。当宏观上物质的转移停止时，过程达到了动态平衡，这种平衡称为相平衡。

研究相平衡问题，在半导体科研与生产中都具有实际意义。比如，集成电路管壳的瓷体配方与烧结，晶体管与集成电路的真空镀膜，低熔点合金的配制，高纯物质的提纯等，都要相平衡的知识作指导。

研究相平衡有两种方法：一种是用热力学的基本公式来推导物系的温度、压力与各相浓度之间的关系，并把这种关系用数学公式表示出来。如：熵  $\Delta S$ ，热函  $\Delta H$ ，自由焓  $\Delta G$ ，自由能  $\Delta F$  等。另一种方法是将它们之间的关系用几何图形表示出来，这种图形叫做相图（又叫状态图）。相图的特点是直观的，从图中能直接了解各个量之间的关系。

这两种方法有其内在的联系，从第一种方法的数学公式可以直接绘制成相图。但对较复杂的物系，很难找到准确的数学公式来表示相变规律，而相图可以直接根据实验数据绘制，从而表示相变规律。由实验数据得到的相图又是理论发展的基础。所以，相图是研究相平衡的重要工具。

相律是多相物系所遵守的规律，它揭示了多相平衡共存时的条件，即外界条件（温度、压力、组分等）对相变的关系。相律能够帮助我们从实验数据中正确地绘出相图。在实际应用中，相图与相律是相辅相成的，往往是结合起来使用。在引出相律的数学式之前，我们先介绍相、组分数、独立组分数、自由度等几个基本概念。

### 一、相 $\phi$

前已述及物系内具有相同的物理及化学性质的宏观均匀部分称为相，与物质的量无关。不同的相间有明显的界面存在，越过界面则性质发生突变，这是辨别相数目的依据。用符号  $\phi$  表示相数目。根据相的定义，需要注意以下几点：

(1) 同一种物质可以因不同的聚集状态而形成不同的相，例如，水、冰、水蒸汽为不同的三相。石墨与金刚石因晶型不同而形成两相。不同的几种物质也可以形成一相，例如空气、熔体或溶液，虽然为混合物，由于以分子大小混合，内部已达到完全均匀一致，故为一相。



(2) 相数目与聚集状态数目不同,同一种聚集状态而组分不同之物可以形成一相,也可以形成几相。例如,水与酒精可以按任意比例混合形成一相,而水与油则形成具有明显界面的双相物系。物系内不论含有多少种气体,它们总是混合成一个气相。

(3) 一个相要求其物理、化学性质完全相同,并不一定是连续的。例如,油在水中的乳浊液,油滴散布在水中,但总的来说油与水为两相。

## 二、组分和组分数( $S$ )

形成一物系的各种纯物质称为该物系的组分。它们可以是化合物(如 $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NaCl$ ),也可以是单质(如 $H_2$ ,  $Cl_2$ )。物系中所含这些物质的种类数,称为组分数,用符号 $S$ 表示。注意这里所说的纯物质是能够单独分离出来而存在的。

## 三、独立组分数( $K$ )

构成平衡物系中所有各相组成所需要的最少组分数称为独立组分数,用符号 $K$ 表示。在没有化学反应的物系中,独立组分数等于组分数。如果构成物系的各种组分之间有化学反应存在,则独立组分数与组分数是不相同的。

例如,由 $N_2$ 、 $H_2$ 、 $NH_3$ 组成的物系中,组分数为3。若在 $1.013 \times 10^5 Pa$ ,  $25^\circ C$ 的条件下,三者间没有化学反应,则独立组分数与组分数相同,即 $K=S=3$ 。若在 $1.5 \times 10^7 Pa$ ,  $450^\circ C$ 条件下,三者发生化学反应,即 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ 平衡建立了,则只需要两种物质就足以构成这个物系了,因为第三种物质可以通过上述化学反应而得到,而且其浓度受平衡常数的约束,不能任意变动,因此,我们可以取 $H_2-N_2$ ,  $H_2-NH_3$ ,  $N_2-NH_3$ 作为物系的独立组分来构成该物系的平衡,该物系独立组分数 $K=3-1=2$ 。

如果在上述压力和温度条件下,倘若指定物系中浓度比为 $H_2:N_2=3:1$ ,即二物质浓度之间有一定的比例关系,则物系的独立组分数 $K=3-1-1=1$ 。只要选取 $NH_3$ 一种产物就足以构成上述的平衡物系了。

从上述的示例来看,有这样一个规则:即物系的独立组分数等于组分数减去各组分之间存在的独立的化学平衡式数 $R$ 和浓度限制条件数 $R'$ 。即 $K=S-R-R'$ 。

## 四、自由度( $F$ )

平衡物系中,在一定范围内可以任意独立改变而不致引起物系中旧相消失或新相产生的独立变数(如温度、压力或浓度等)的数目,称为物系的自由度,用符号 $F$ 表示。

例如,当物系中只有水存在时,物系中的两个变量,温度和压力可以在一定范围内(例如,在1大气压和温度在 $0 \sim 100^\circ C$ 之间)任意改变,而物系的相数不变,此时 $F=2$ 。如果水和水蒸汽平衡共存,只要指定温度或压力,物系的状态就确定了,即 $F=1$ 。因为温度确定了,压力也就定了。若是水-水蒸汽-冰三相共存,则物系的温度和压力必须固定, $T=0.01^\circ C$ ,  $P=6.1 \times 10^2 Pa$ 。【当温度升高时,则冰消失。当压力增大时,则水蒸汽消失,因此对

于这个物系，温度与压力都不能改变， $F=0$ 。

## 五、相律的数学式

相律可以确定在一定条件下的相平衡物系能够独立改变的变数有几个，即自由度有几个。

在一个多组分多相平衡物系中，设有  $\phi$  个相存在，有  $S$  个组分。对每一个相而言，浓度的变数有  $(S-1)$  个，物系共有  $\phi$  个相，浓度的变数共有  $\phi(S-1)$  个。平衡的条件是各相的温度和压力相等。所以，物系的总变数  $=\phi(S-1)+2$ 。

由热力学可知，在相平衡物系中，每一种物质在各相之间的化学位  $\mu$ （偏摩尔自由焓）应相等，则有

$$\begin{aligned}\mu_1^{\alpha} &= \mu_1^{\beta} = \cdots = \mu_1^{\phi} \\ \mu_2^{\alpha} &= \mu_2^{\beta} = \cdots = \mu_2^{\phi} \\ &\vdots \\ \mu_S^{\alpha} &= \mu_S^{\beta} = \cdots = \mu_S^{\phi}\end{aligned}$$

注：1、2、 $\cdots$   $S$  表示组分数， $\alpha, \beta, \cdots \phi$  表示各相。对每一种组分而言，有  $(\phi-1)$  个关系式联系着，对  $S$  个组分来说，总共有  $S(\phi-1)$  个关系式相联。因此，描述物系状态所需要的  $\phi(S-1)+2$  个变量不完全是独立的，还需从中扣除  $S(\phi-1)$  以及  $R$  个化学反应及  $R'$  个浓度限制条件，剩下的才是独立变数的数目，即物系的自由度  $F$ 。则该物系的独立变数为：

$$\begin{aligned}F &= \phi(S-1)+2 - S(\phi-1) - R - R' = S - \phi + 2 - R - R' \\ &= (S - R - R') - \phi + 2 = K - \phi + 2\end{aligned}$$

$$\therefore F = K - \phi + 2 \quad (1-1)$$

上式即相律的数学表达式，它表达了在平衡物系中，相数与物系中物质的种类和指定的平衡条件三者之间的关系。

相律的文字叙述：

“只受外界温度和压力影响的热力学平衡物系，它的自由度等于物系的独立组分数减去相数加 2”。

此定律表示自由度随物系的独立组分数的增加而增加，随着物系的相数的增加而减少。

在相律数学式中， $F = K - \phi + 2$ ，其中“2”是假定外界条件只有温度和压力可以影响物系的平衡状态而定的。但在有些物系中，外界的因素除温度、压力外，其它如表面张力、电场、磁场、重力场等也可能影响平衡。因此，应当用  $n$  代替 2。 $n$  为能够影响物系平衡状态的外界因素的数目，所以相律的一般形式为：

$$F = K - \phi + n \quad (1-2)$$

最后还应该指出，上面导出的相律公式并不限于“任一组分在各相中都存在”这一假定。

相律是指导相平衡的普遍规律，一般只作定性的叙述。它能指出在某一定条件下可以出现几个相，但不能指出具体的是哪几个相；它可以验证相图是否正确；可以揭示在条件变化时是否有旧相消失和新相产生等问题。

## § 1-2 单组分二相物系的相平衡

### 一、单组合物系液体的饱和蒸汽压

将一种液体放在真空容器中，液体会自动气化，直到气压达到一定数值时为止。根据分子运动学说，液体表面具有较大能量的分子有逸出表面形成气体分子的能力，称为蒸发。气体分子相互碰撞触及液体表面也有被引回的可能，称为凝结。当蒸发和凝结的速度相等时，气液两相达到平衡，此时气体的压力称为饱和蒸汽压，简称蒸气压。一般来说，纯液体的饱和蒸汽压只是温度的函数，随温度的升高而增大。通常温度增加，分子运动加剧，单位时间内从液相进入气相的分子数目增多，蒸气压随之增加。与液体的数量，容器的形状，气相中是否存在其它惰性组分（指不溶于该液体的气体）无关。也就是说，在一定的温度下，某一液体和它的蒸汽只能在一个压力下平衡共存。固体也同样具有蒸汽压，只是在常温时，数值很小。若空间已有气体存在，压力仅为 $1.013 \times 10^5$  Pa左右，对液体蒸汽压的数值影响不大。平时所谓的蒸汽压即指在 $1.013 \times 10^5$  Pa气压下的蒸汽压力。

液体的饱和蒸汽压随液体的本性不同而不同，即不同的物质在相同的温度下，其饱和蒸汽压不同。表1-1列出了一些液体的饱和蒸汽压及其随温度而改变的数据，该数据由实验得出。

表 1-1 一些液体的饱和蒸汽压数据

温 度/°C	饱 和 蒸 汽 压/ $\times 1.013 \times 10^5$ Pa			
	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl	CHCl <sub>3</sub>
0	0.00603	0.0160	—	—
20	0.02308	0.0580	0.01153	0.2100
40	0.07278	0.178	0.03422	0.4848
60	0.1965	0.464	0.08625	0.9733
80	0.4672	1.070	0.1905	—
100	1.000	—	0.3853	—

从表中可以看出，同一温度下几种物质的饱和蒸气压大小顺序为：

氯仿 > 乙醇 > 水 > 氯苯

事实说明，液体的挥发能力越大，则在相同温度下其饱和蒸汽压也越大。所以，液体的饱和蒸汽压是表示挥发能力大小的一个属性。纯液体饱和蒸汽压是温度的函数，当纯液体沸腾时，液体不仅在表面蒸发，而在液体内部也发生汽化。只有当温度足够高，使液体的饱和蒸汽压等于外界压力时，液体内部才能产生气泡而沸腾。沸腾时的温度称为沸点。

沸点与液体所受外界压力有关，外压加大，则沸点上升；外压减小，则沸点下降。这是因为只有当液体的蒸汽压等于外压时才能沸腾。当外压较小时，液体在较低温度下，其蒸汽压就可与外压相等，因此，可在较低的温度下沸腾。反之，若外压较高，则液体必须要在更高的温度下，其饱和蒸汽压才能等于外压，所以，沸点也高。外界压力等于  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  时的沸点称为正常沸点。例如，水的正常沸点为  $100^\circ\text{C}$ 。

在相同的外压下，不同的物质的沸点各不相同，某些液体的正常沸点由图 1-1 中可以读出，其高低顺序如下：

氯仿 ( $60.9^\circ\text{C}$ ) < 乙醇 ( $78.3^\circ\text{C}$ ) < 水 ( $100^\circ\text{C}$ ) < 氯苯 ( $132^\circ\text{C}$ )。此顺序恰好与饱和蒸汽压大小的顺序相反。可见在相同温度下饱和蒸汽压越高的液体（即挥发能力越大的液体）其正常沸点越低。

从上面讨论可以得出以下结论：不同的液体在相同的温度下，它的饱和蒸汽压越大，则其挥发能力越强，沸点越低。或者说，液体的正常沸点越低，则

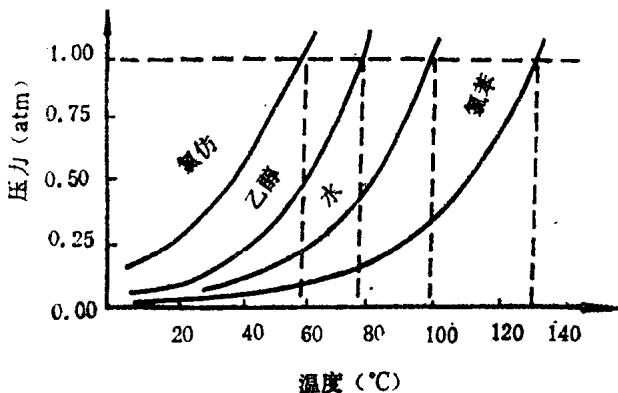


图1-1 某些液体的饱和蒸汽压与温度的关系曲线  
注： $1\text{atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

其挥发能力越强，在相同温度下，该液体的饱和蒸汽压也较大。

## 二、单组份物系的二相平衡

上面谈的是气-液，或气-固二相物系的相平衡，也就是说液体或者固体的饱和蒸汽压是温度的函数，随温度的升高而增大。其定量关系称为克劳修斯-克拉贝龙 (Clausius-Clapeyron) 方程式，可用热力学基本公式推导出来。（以下简称克-克方程式）。

对于单组份物系来说，即一种纯物质在一定温度和压力下，该物质的液相和气相处于两相平衡状态，即  $\alpha$  相和  $\beta$  相达到平衡。根据热力学可知，平衡条件是两相化学位相等，即  $\mu_\alpha = \mu_\beta$ 。

因为纯物质的化学位等于摩尔自由焓，故  $\alpha$  相的摩尔自由焓  $G_\alpha$  必须等于  $\beta$  相的摩尔自由焓  $G_\beta$ 。

这里摩尔自由焓实质上就是分子从一相转移至另一相的能力的度量，如图 1-2。表达式为：

$$G_\alpha = G_\beta$$

当温度从  $T$  变到  $T + dT$ ，为建立新的平衡，压力必从  $P$  变至  $P + dP$ ，此时  $G_\alpha$ ， $G_\beta$  分别变为  $G_\alpha + dG_\alpha$  与

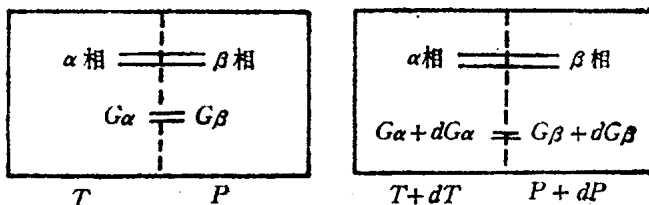


图1-2 单组份物系两相平衡

$G_\beta + dG_\beta$ ，在新的平衡条件下，两相新的摩尔自由焓仍须相等

$$G_{\alpha} + dG_{\alpha} = G_{\beta} + dG_{\beta}$$

然而  $\therefore G_{\alpha} = G_{\beta} \quad \therefore dG_{\alpha} = dG_{\beta}$

由此可知，由于温度，压力改变而引起的摩尔自由焓的变化，对于 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相必须相等，才能建立新的平衡。这就意味着温度与压力不能同时任意改变，它们之间必有一定的依赖关系。由热力学第二定律可知，自由焓是温度与压力的函数，它随温度、压力变化的关系式为

$$dG_{\alpha} = -S_{\alpha}dT + V_{\alpha}dP$$

$$dG_{\beta} = -S_{\beta}dT + V_{\beta}dP$$

$$\therefore dG_{\alpha} = dG_{\beta}$$

$$\therefore -S_{\alpha}dT + V_{\alpha}dP = -S_{\beta}dT + V_{\beta}dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{\beta} - S_{\alpha}}{V_{\beta} - V_{\alpha}} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (1-3)$$

式中 $\Delta S$ 为两相摩尔熵的差值，即摩尔相变熵。

设 $\Delta V$ 为相变时摩尔体积的变化。已知平衡时的摩尔相变熵 $\Delta S$ 与相变热 $\Delta H$ 的关系为：

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad \text{代入式(1-3)为:}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (1-4)$$

这就是克-克方程式。它定量地表达了两相平衡时温度与压力的关系。在推导过程中，没有引用任何假定，因此，对单组分的任何两相平衡物系（例如蒸发、升华、熔化及晶型转变）都适用。对于蒸发和升华， $P$ 就是饱和蒸汽压，对于熔化和晶型转变过程， $P$ 就是平衡外压。 $\Delta H$ 与 $\Delta V$ 各有不同含义。

### 三、单组分二相物系相图

以上用热力学的基本公式推导了单组分物系两相平衡的关系式，但是，对于较复杂的物系，由于影响因素较多，用这种处理方法往往得不到简单准确的表达式。因此，对于相平衡的研究，广泛地采用根据实验数据绘制的相图。

纯物质本身为一物系，只含一种组分，称为单组分物系。按照相律，在单组分无化学变化物系中， $K=1$ ，当 $\phi=1$ 时，因 $\phi$ 最少为1， $\therefore F=3-\phi=2$ ，所以，在单组分物系中，最大自由度为2，因此可用平面图表示温度与压力之间的变化对这种物系的相平衡的影响。下面讨论几个相图：

#### 1. 水的相图

水在常温和常压下有三种聚集状态即水蒸汽、水和冰。通过实验可以测得水的每两相达成平衡时，其压力和温度的数据，如表1-2所示。

表1-2 水的相平衡数据

温 度 ℃	物系的水蒸汽压力/ $\times 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$		平衡压力/ $\times 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$
	水 $\rightleftharpoons$ 水蒸汽	冰 $\rightleftharpoons$ 水蒸汽	
-20	---	0.0102	1970
-15	---	0.00163	1590
-10	---	0.00256	1130
-5	---	0.00396	610
0.01	0.00603	0.00603	0.00603
20	0.02307	---	---
60	0.1966	---	---
100	1.0000	---	---
374	21.77	---	---

利用直角坐标，以压力为纵坐标，温度为横坐标，把表 1-2 中的两相平衡时的数据在坐标平面上描出相应的点，即平衡点，然后把两相的平衡点分别连成线，就得到  $OA$ ， $OB$ ， $OC$ ，三条曲线，见图1-3。

这三条曲线交于一点  $O$ ，把平面划分成汽、水、冰三个区域，这就是水的相图。物系的每一个状态都是以物系所处的温度、压力数值来绘制的，因而都可以在相图上找到相应的一个点来表示某一个状态；反之，相图上每一点，也都对应着物系的某一个状态。因此，相图上的每一个点常称为状态点。

曲线  $OA$ 、 $OB$ 、 $OC$  分别表示气-液，气-固、液-固等的两相平衡状态。 $OA$  线称为水的饱和蒸汽压线或蒸发线。 $OB$  称为冰的饱和蒸汽压线或升华线。 $OC$  称为熔化线或凝固线。从图可知，蒸发线  $OA$  和升华线  $OB$  的斜率都是正值，且升华线  $OB$  的斜率较大，说明随着温度的升高，饱和蒸汽压增大，且固体的蒸汽压随温度升高而增加的速率较快。熔化线  $OC$  的斜率为负值，说明随平衡压力的增加而水的熔点降低。

水是单组分物系，因此，三条曲线可用克-克方程表示：

(1) 蒸发线  $OA$ ：

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{蒸发}} = \frac{\Delta H_{\text{蒸发}}}{T(V_{\text{气}} - V_{\text{液}})} \approx \frac{\Delta H_{\text{蒸发}}}{TV_{\text{气}}} \quad (1-5)$$

$(V_{\text{气}} \gg V_{\text{液}})$

(2) 升华线  $OB$ ：

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{升华}} = \frac{\Delta H_{\text{升华}}}{T(V_{\text{气}} - V_{\text{固}})} \approx \frac{\Delta H_{\text{升华}}}{TV_{\text{气}}} \quad (1-6)$$

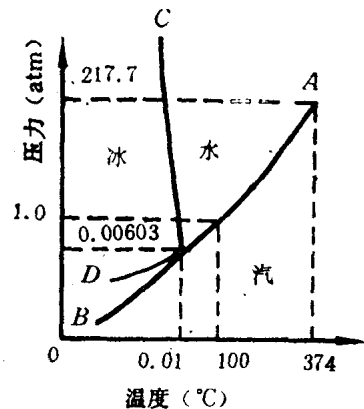


图1-3 水的相图

注：1atm =  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$

$$(V_{\text{气}} \gg V_{\text{固}})$$

若在同一温度下, 则  $\Delta H_{\text{升华}} = \Delta H_{\text{蒸发}} + \Delta H_{\text{熔化}}$  即  $\Delta H_{\text{升华}} > \Delta H_{\text{蒸发}}$

$$\frac{\Delta H_{\text{升华}}}{TV_{\text{气}}} > \frac{\Delta H_{\text{蒸发}}}{TV_{\text{气}}}$$

$$\therefore \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{升华}} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{蒸发}} \quad (1-7)$$

$\frac{dP}{dT}$  是曲线的斜率, 所以升华线的斜率比蒸发线的斜率大 (曲线更陡一些)。

(3) 熔化线 OC:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{熔化}} = \frac{\Delta H_{\text{熔化}}}{T(V_{\text{液}} - V_{\text{固}})} \approx \frac{\Delta H_{\text{熔化}}}{T \cdot \Delta V_{\text{熔化}}} \quad (1-8)$$

$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{熔化}}$  的正负决定于  $\Delta H_{\text{熔化}}$  与  $\Delta V_{\text{熔化}}$  的正负号是否一致。对于水  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{熔化}}$  是负值, 即要使熔点降低, 压力必须增加。

水的蒸汽压曲线 OA 不能向上无限地延伸, 它只能延伸到水的临界点 ( $374^{\circ}\text{C}$ ,  $220.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ ), 因为临界点以上, 液体的水就不复存在了。如果实验时无任何干扰, 可使水冷却至  $0^{\circ}\text{C}$  以下而仍无冰出现, 这种现象称为过冷现象。这时 OA 线可延伸到 D 点 (图 1-3 中的细线)。OD 线位于 OB 线之上, 这表示过冷水的蒸汽压要比同温度下冰的蒸汽压大, 过冷水不如冰稳定。因此, 在 OD 线上水和水蒸汽处于介稳定的平衡状态。事实上, 过冷水只要稍受外界因素的干扰 (如搅动或者有碎冰块放入), 就会立刻析出冰来。

OB 线在理论上可延伸到绝对零度, 向上延伸则不能超过 0 点, 因为不存在过热的水。这也反映了分子 (或原子、离子) 由有规则的排列破坏成无秩序的构型比较容易, 而相反的过程则往往会产生迟滞现象。

OC 线向上可延伸至  $2.026 \times 10^8 \text{ Pa}$  和  $-200^{\circ}\text{C}$  左右。压力再高, 水可以表现出六种不同类型的固态。

根据相律, 在平衡线上  $\phi = 2$ ,  $F = 3 - 2 = 1$ , OA、OB、OC 三条两相平衡线, 每条线仅有一个独立变量, 若指定了温度, 就不能任意改变压力。三条线将水的相图划分为三个区域 (或面), 在气相区内的状态点, 代表水蒸汽单独存在时物系的状态; 液相区内唯一稳定的相是水; 固相区稳定相是冰。三个区域都称作单相区。根据相律在平衡区中,  $\phi = 1$ ,  $F = 3 - 1 = 2$ , 温度和压力两个变量在此区内可以独立改变而不引起相数改变。

三条两相平衡线交于 O 点 (实验结果), 这个点即代表液-气平衡, 又代表固-气平衡。所以 O 点是固-液-气三相平衡点, 叫做三相点。根据相律, 该点处  $\phi = 3$ ,  $F = 3 - 3 = 0$ , 没有独立变量, 温度、压力均由自身决定, 不能任意改变。水的三相点由实验测出的精确值是  $0.01^{\circ}\text{C}$ ,  $6.2 \times 10^2 \text{ Pa}$ 。由于水的三相点的温度固定不变 ( $273.16 \text{ K}$ ) 且容易精确测定, 所以被规定为“国际实用温标”的十一个基准点之一。

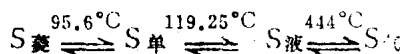
应当指出, 水的三相点与通常所说的水的冰点并不是一回事。三相点是严格的单组分物系, 而通常所说的冰点则是暴露在空气中的冰-水两相平衡物系, 其中水已被空气中的其它组分 (如  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) 所饱和, 而且气相包含其它组分在内的总压是  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 故已非单组分物系。由于空气中其它组分溶于水, 使冰点下降  $0.0024^{\circ}\text{C}$ , 又由于压力从  $6.2 \times 10^2$

Pa增大到 $1.013 \times 10^5$  Pa, 又使冰点比三相点低了 $0.0075^\circ\text{C}$ , 这两种效应就使冰点比三相点低了 $0.01^\circ\text{C}$ , 所以通常水的冰点是 $0^\circ\text{C}$  ( $273.15\text{K}$ ), 这就是水的冰点和三相点不一致的原因。

单组物系相图是蒸发、干燥、升华、提纯及气体液化等过程的重要依据, 在科学研究和生产实践中经常遇到。应当掌握怎样由实验数据绘制相图, 相图上点、线、面所代表的平衡态, 以及如何利用相图来描述相变化的过程。

## 2. 硫的相图

如图1-4所示, 硫在一般压力下可以有两种晶型的固态硫——菱形硫和单斜硫, 因此, 它具有四种不同的相。常压下转变温度为:



根据相律,  $\therefore K=1, \therefore F=3-\phi$ , 当 $F=0$ 时,  $\phi=3$ , 因此, 最多只能三相共存, 硫有四个三相点。

在常温常压下, 菱形硫为稳定态, 急速加热至 $115^\circ\text{C}$ 时, 转化为液态, 若将温度在 $100^\circ\text{C}$ 保持若干时间, 则可逐渐转变为单斜硫, 此时单斜硫为稳定态, 转化温度为 $95.6^\circ\text{C}$ 。

(1) 菱形硫、单斜硫、液态硫和气态硫四个区域内都是单相区,  $\phi=1, F=2$ , 温度和压力可以独立变更而不引起相数的变化。

(2) 图中两个区域间的交界线共有九条, 五条实线与四条虚线。每条线上都是两相平衡共存,  $\phi=2, F=1$ , 虚线表示介稳平衡状态。

- OR线: 菱形硫  $\rightleftharpoons$  气态硫
- OM线: 单斜硫  $\rightleftharpoons$  气态硫
- MQ线: 气态硫  $\rightleftharpoons$  液态硫
- MC线: 液态硫  $\rightleftharpoons$  单斜硫
- OC线: 菱形硫  $\rightleftharpoons$  单斜硫
- OR'线: 菱形硫  $\rightleftharpoons$  气态硫 (介稳平衡, 是过热菱形硫的蒸汽压曲线)
- MR'线: 气态硫  $\rightleftharpoons$  液态硫 (介稳平衡, 是过冷液态硫的蒸汽压曲线)
- CR'线: 液态硫  $\rightleftharpoons$  菱形硫 (介稳平衡, 是过热菱形硫的熔化曲线)
- OM'线: 单斜硫  $\rightleftharpoons$  气态硫 (介稳平衡, 是过冷单斜硫的蒸汽压曲线)

(3) 图中共有四个三相点, 在三相点上,  $\phi=3, F=0$ , 都是不变点。在每一点上都是三相共存。

- O点: 菱形硫  $\rightleftharpoons$  单斜硫  $\rightleftharpoons$  气态硫
- M点: 气态硫  $\rightleftharpoons$  液态硫  $\rightleftharpoons$  单斜硫

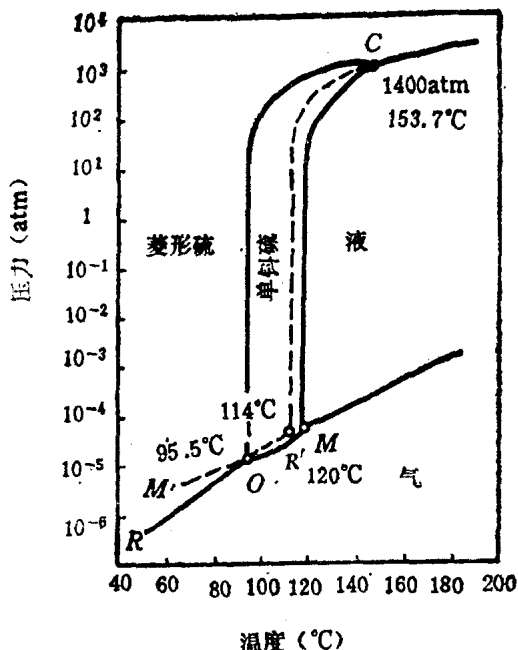


图1-4 硫的相图  
注:  $1\text{atm} = 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$



C点: 菱形硫  $\longleftrightarrow$  单斜硫  $\longleftrightarrow$  液态硫  
 R'点: 单斜硫  $\longleftrightarrow$  液态硫  $\longleftrightarrow$  气态硫 (R'点是介稳点)

### 3. $\text{GeO}_2$ 的相图

二氧化锗有两种结晶变体和一种非晶态变体。二种结晶变体中,一为正方晶系(金红石型,熔点 $1086^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ )。另一种是六方晶系(石英型,熔点 $1116^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$ )。图1-5为二氧化锗相图。

它是一种具有两个多晶可逆转变型的相图,图中AB为金红石型 $\text{GeO}_2$ 的升华曲线,BC为石英型 $\text{GeO}_2$ 升华曲线。CE为石英型 $\text{GeO}_2$ 熔化曲线,C点对应的温度为石英型 $\text{GeO}_2$ 的熔点, $(1116 \pm 4^\circ\text{C})$ ,G点对应的温度为金红石型 $\text{GeO}_2$ 熔点, $(1086 \pm 5^\circ\text{C})$ ,B点对应温度为两种晶型的转化温度 $(1035 \pm 1^\circ\text{C})$ ,BF是两种晶型的转变曲线,CD和CE间是熔体,ABCD以下区域为气体,BF,CE间为石英型构型区。AB,BF间是金红石型构型区,图中虚线CGJ是过冷的熔体与蒸汽之间的介稳平衡线,虚线BG和GH分别为过热的金红石型 $\text{GeO}_2$ 的升华曲线和熔化曲线,在此区域内,金红石型 $\text{GeO}_2$ 结晶是介稳的,KB为过冷的石英型 $\text{GeO}_2$ 结晶的升华线。

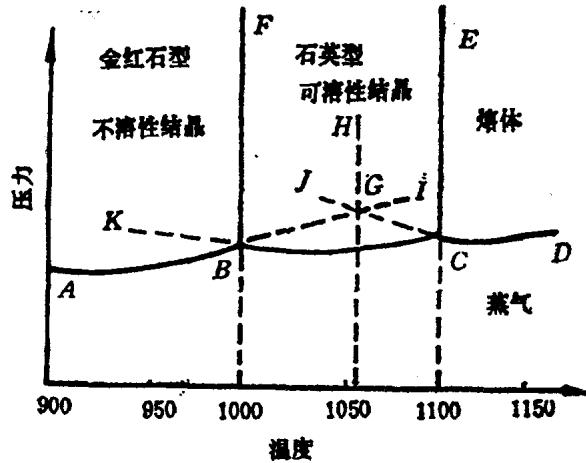


图1-5 二氧化锗相图

## §1-3 二组分物系的相平衡

一个物系的相图,可由不同温度下物系各相的自由焓曲线和根据相平衡原理绘出。对半导体元素和掺入杂质形成的物系,以及元素与元素间形成半导体化合物或合金物系可以视为一种溶液物系,组成物系的物质即为组分,溶液中含量较多的组分是溶剂,含量较少的组分为溶质。

### 一、二组分物系

#### 1. 溶液

两种或两种以上的组分混合在一起,每一组分都以分子、原子或离子的形式分散到其它组分中,而形成均匀相,称为溶液。因为物质有气、液、固三种聚集状态,所以溶液也分三态。

(1) 气态溶液——一切气体混合物一般均能构成气态溶液,这是由于它们彼此能够完全均匀地混合,达到分子分散状态的缘故。

(2) 液态溶液——两种液体混合能否形成溶液,则取决于它们的性质。

i) 完全互溶液态溶液——当两种液体的极性越接近时,则越易相互溶解,溶解度越大。