

超纯挥发性无机氢化物



〔苏〕 Г. Г. 杰维蒂赫 著
A. A. 佐 林

科学出版社

超纯挥发性无机氢化物

[苏] Г. Г. 杰维蒂赫 A. Д. 佐林 著

胡忠纯 译

科学出版社

1985

内 容 简 介

周期表第三、四、五、六族元素的挥发性氢化物广泛应用于高纯元素的制备和半导体外延层生长及掺杂等方面。本书第一至五章介绍了这些氢化物的性质、制备、提纯、分析方法和杂质的种类及其来源。第六、七章介绍超纯氮和超纯卤化氢的性质、制备、提纯以及分析方法。

本书可供从事高纯元素制备和半导体材料、器件研制的科技人员及大专院校有关专业师生阅读。

Г. Г. Девятых, А. Д. Зорин

ЛЕТУЧИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГИДРИДЫ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

Издательство «Наука», 1974

超 纯 挥 发 性 无 机 氢 化 物

〔苏〕 Г. Г. 杰维蒂赫 А. Д. 佐林 著

解崇坤 译

责任编辑 赵世雄

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院开封印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1985年2月第一版 开本: 787×1092 1/32

1985年2月第一次印刷 印张: 10

印数: 0001—2,450

字数: 226,000

统一书号: 13031·2705

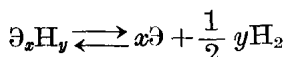
本社书号: 3819·18—4

定 价: 2.35 元

前 言

挥发性无机氢化物是一类主要的氢化物。在常态下，它们是气体或易挥发物质，因此称之为挥发性无机氢化物。虽然这些物质早已为人们所知，但是以前对它们的性质研究得很少。这是由于没有发现它们的实际用途；也由于它们大多是有毒的；而且能和氧或湿空气发生激烈反应，这种氧化反应有时会引起爆炸。这些氢化物也会和仪器活塞上的润滑油脂起作用。所有这些都给氢化物的研究工作带来困难。最近，由于发现几种氢化物可用来制备高纯元素和应用半导体外延层的生长和掺杂，人们对于这些挥发性无机氢化物的兴趣才急剧增加。

超纯元素的制备常常是通过它们的化合物进行的，这些化合物一般比单质易于提纯。许多元素可以采用它们的氢化物的热分解反应而制成超纯态。这类氢化物在常温常压下应该是气体或液体，分解温度应不太高，而且在分解温度时下述反应是向右侧进行的。



(式中 H 代表能形成氢化物的元素)。能满足上述条件的有十一种元素的氢化物，即：硼烷、碳烷、硅烷、锗烷、锡烷、磷烷、砷烷、锑烷、硫化氢、硒化氢和碲化氢。为了制备超纯元素或生长外延层，最好使用简单的氢化物。因为除了碳烷和一些硼的氢化物以外，大多数的高分子量同系物的热稳定性不好，而且它们在制备时收率也较低。氢化物的沸点和熔点随它们

的分子量增大而升高，通常高沸点或高熔点物质的提纯效果是较差的。而为了制备这些超纯元素以及培育半导体外延层都需要高纯的氢化物。

本书对上述元素(碳除外)的简单氢化物的制备、分析、提纯方法以及性质研究作了综述。

由于制备各种氮化物薄膜时，氨的作用日益增加；而在培育半导体层时，日益广泛地采用卤化氢作为衬底的腐蚀剂，本书也包括这些物质。它们列入本书的最后两章。

本书着重介绍用回流法制备超纯氢化物，以及用热分解法制备高纯元素时需要了解的一些问题。

目 录

前言	v
第一章 氢化物的结构和物理性质	1
一、共价键氢化物的分子结构	1
二、氢化物的性质	3
(一) 氢化物的饱和蒸气压	7
(二) 沸点	12
(三) 熔点	16
(四) 熔化热和相变热	16
(五) 气化热	16
(六) 密度	18
(七) 表面张力	24
(八) 氢化物在液态时的粘度	30
(九) 氢化物在气态时的粘度	34
(十) 氢化物分子间相互作用的势能	37
(十一) 氢化物和氢的混合物的热扩散常数	39
(十二) 混合氢化物的热扩散常数	41
(十三) 不同类型氢化物分子间相互作用势的作用力常数	44
(十四) 临界温度、临界压力和临界体积	45
(十五) 溶解度	49
(十六) 氢化物的热力学函数	59
第二章 氢化物的化学性质	69
一、热稳定性	69
(一) 由元素形成氢化物反应的平衡常数	69
(二) 氢化物的热分解反应动力学	85
(三) 杂质对氢化物热分解反应速度的影响	107
二、氢化物和氧或水的作用	111

第三章 氢化物的制备法	116
一、乙硼烷	116
二、硅烷	118
三、锆烷	123
四、锡烷	129
五、磷烷	131
六、砷烷	132
七、铋烷	132
八、硫化氢	133
九、硒化氢	133
十、碲化氢	134
第四章 氢化物的分析	136
一、气相色谱分析法	136
(一) 乙硼烷	136
(二) 硅烷、锆烷和锡烷	141
(三) 砷烷和磷烷	148
(四) 硫化氢	151
二、质谱分析法	152
(一) 质谱图	152
(二) 单一同位素质谱	162
(三) 质谱定性分析	165
(四) 质谱定量分析	172
三、氢化物中杂质的种类及其来源	176
第五章 氢化物的提纯法	185
一、化学法	188
二、吸附法	192
三、低温蒸馏法和低温精馏法	193
(一) 统计法计算稀溶液中的热力学活度系数	195
(二) 液相和蒸气相平衡的测定法	205
(三) 氢化物系溶液中的液相和蒸气相的平衡	208
(四) 氢化物系稀溶液中液相和蒸气相的平衡	215

四、分馏法纯制氢化物	222
五、低温精馏法纯制超纯氢化物	223
(一) 精馏柱法测定液相和蒸气相的平衡	234
(二) 微量杂质浓缩分析法	244
(三) 低温精馏柱	248
(四) 低温精馏法	255
六、萃取精馏法纯制氢化物	261
第六章 超纯氨的制备和分析	268
一、氨的物理化学性质	268
二、氨的分析	271
三、氨的提纯	278
第七章 超纯卤化氢的制备和分析	280
一、卤化氢的物理化学性质	280
二、卤化氢的分析	285
三、卤化氢的提纯	293
参考文献	298

第一章 氢化物的结构和物理性质

一、共价键氢化物的分子结构

(一) 第四族元素的氢化物

第四族元素硅、锗、锡和碳相似，它们和氢倾向于生成 MH_4 型的化合物，其分子是四面体结构。在四面体的中心是形成氢化物元素的原子，顶端是氢原子。这些分子是对称的和非极性的。硅、锗、锡和碳一样，有形成高氢化物的趋势，它们和烷属碳氢化物的同系物相似。这些元素形成高氢化物的能力，随着 C—Si—Ge—Sn 的顺序而逐渐减弱。硅和锗可以形成 9—10 个原子的链^[1-6]。而已知的锡的氢化物只有甲锡烷和乙锡烷^[7]。

(二) 第五族元素的氢化物

这族元素的氢化物的分子是三角锥体结构，顶端是形成氢化物的元素，底部是三个氢原子。磷烷、砷烷和锑烷分子的极性较弱，氮分子的偶极矩则相当大。这很可能是由于 N—H 键的明显极性，以及氮原子本身的偶极矩所造成的，而后者则是因为氮原子中未共享的 $3s^2$ 电子对向杂化轨道转移，导致电子云重心偏离原子核而引起的^[8]。对第五族元素的氢化物来说，形成同原子链的趋势要比第四族元素的氢化物弱一些。已知的磷和砷的氢化物仅有乙磷烷和乙砷烷。但在特殊条件下，以乙磷烷作原料可制出其他高磷氢化物，如 P_9H_4 ^[9]。

$P_9H_3^{[9]}$, $P_9H_2^{[9,10]}$, $P_{12}H_6^{[9-11]}$ 和 $P_5H_2^{[10,12]}$ 。

(三)第六族元素的氢化物

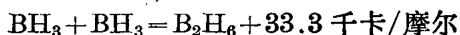
氧、硫、硒、碲和氢形成 ΘH_2 型分子。由于氢原子的相斥， $H-\Theta-H$ 夹角略大于 $\frac{\pi}{2}$ 。随着中心原子的半径增加，这种相互作用力逐渐减小， $H-\Theta-H$ 夹角渐近于 90° 。分子的弯曲形状是呈现极性的原因。水分子的极性较大，其原因看来也和氨分子的相同。已知有 $\Theta_n H_2$ 型的多硫氢化物，含硫原子最多达十二个^[13]。在文献中没有报道过硒和碲的高氢化物。

(四)第三族元素的氢化物

硼和氢形成较稳定的挥发性化合物。硼氢化合物在氢化物系列中占有特殊的地位。

如果说第四、五、六族元素和氢的化合完全属于普通价键概念的范畴，硼的氢化物则不同。最简单的硼氢化物是乙硼烷。乙硼烷分子具有畸变结构，其中的十二个价电子形成七个键(六个是 $B-H$ 键，一个是 $B-B$ 键)^[14,15]。激发态的硼原子在外层有三个电子，本来应该生成饱和氢化物 BH_3 ，但是它的分子只存在于二聚物状态。

在聚合过程中放出能量^[8a]：



这种热效应不能简单地用分子间引力来解释。这是由于一个 BH_3 分子中硼原子的自由轨道是另一个 BH_3 分子的 $B-H$ 键的电子对的受主而造成的。在形成的二聚物中，两个 BH_3 排列在一个平面上，而在它们之间的一个垂直平面上有两个氢原子。在乙硼烷分子中，每个位于水平面上的 $B-H$ 键有

两个电子。剩下的四个电子组成两个角型的三中心 B—H—B 键。双电子的三中心键的键能比普通的双电子 B—H 键的高 14 千卡。用 X 射线结构法和电子衍射法确定的乙硼烷的参数是：B—B 原子间距是 $1.775 \text{ \AA}$ ，B—H_桥 的原子间距是 $1.339 \text{ \AA}$ ，B—H_端 的原子间距是 $1.196 \text{ \AA}$ ，H—B—H 键角是 119.9° ，而 H_桥—B—H_桥 的键角是 97.0° [14]。

对于许多其它硼氢化物的分子结构也进行过研究 [16-26]。

二、氢化物的性质

挥发性氢化物的性质由形成氢化物元素的性质和氢的性质所决定。由于这些元素的电负性和氢相差不大(表 1.1)，所以氢化物分子中的化学键主要由共用价电子来形成。氢化物

表 1.1 形成氢化物元素和氢的原子半径和电负性

N	Z	元 素	$r(\text{\AA})$ [27]	χ [27, 28]
I	1	H	0.30	2.1
III	5	B	0.88	2.0
IV	6	C	0.77	2.5
	14	Si	1.71	1.8
	32	Ge	1.22	1.8
	50	Sn	1.40	1.7
V	7	N	0.70	3.0
	15	P	1.10	2.1
	33	As	1.21	2.0
	51	Sb	1.41	1.8
VI	8	O	0.66	3.5
	16	S	1.04	2.5
	34	Se	1.17	2.4
	52	Te	1.37	2.1

注：N——周期表的族数；Z——元素的原子序数；

r ——共价半径； χ ——电负性。

表 1.2 三--六族元素的氯化物的一些性质

氯化物	生成热 (千卡/摩尔) (25°C)	键型	原子间距 (Å)	键能 (千卡/摩尔)	价键角	偶极矩 (德拜)	第一电离电位 (电子伏特)
B ₂ H ₆	7.5[29—31]	B—H _B	1.339	91.16[31]	∠BBH _B =119.9°	0[64]	11.9
		B—H _i	1.196				
		B—B	1.775	79.34[31]	∠H _B BH _B =97.0°		
SiH ₄	7.8[32, 33]	Si—H	1.48[39—43]	76.5[35, 34]	109.5°[53, 59]	0[64]	12.2
GeH ₄	20.8[32, 34]	Ge—H	1.52[44, 45]	68.6[32, 34, 35]	109.5°[53, 44, 45, 60, 61]	0[64]	12.3
SnH ₄	38.9[34, 35]	Sn—H	1.70[46, 47]	60.4[34]	109.5°[53]	0[64]	11.7
PH ₃	2.3[197]	P—H	1.419[48—50]	76.8[34]	93.7°[49—51]	0.578[65]	10.0
AsH ₃	15.87[32, 34, 36]	As—H	1.523[50—52]	66.8[34, 36]	91°34'[51, 52]	0.18[66]	10.6
SbH ₃	34.61[32, 34, 36]	Sb—H	1.712[50—52]	60.9[32, 34]	91°30'[51]	0.116[50]	
H ₂ S	—4.82[35]	S—H	1.35 [53—55]	83.0[35]	92°20'[55, 59, 62]	0.931[67]	10.45
H ₂ Se	7.2[197]	Se—H	1.46[56]	73.0[35]	91.0°[56, 63]	0.24[68, 69]	10.1
H ₂ Te	23.83[35, 38]	Te—H	1.70[53, 57, 58]	64.0[35]	90°[53, 62]		

的共价键中原子的结合力很强, $\text{E}-\text{H}$ 的键能为 50 到 100 千卡/摩尔。

氢化物分子间的弱相互作用力决定了它们的特性。它们的性质随着形成氢化物的元素在周期表中所处的周期和族数而有规律地变化。在同一族中, 随着原子序数的增加, 元素的原子有效半径增大, 核周围的电子数目增多; 而随着电子层数增多, 电子核和外层电子间的引力减弱(表 1.2)。由此使原子间距加大(图 1.1), $\text{E}-\text{H}$ 键能和生成热降低。在图 1.2 和 1.3 给出形成氢化物的元素在周期表中的位置和氢化物键能以及生成热的关系。从图 1.2 可以看出, 氢化物分子的键能在周期表的各族中随原子量的增加而减小。第五族元素的氢化物中 $\text{E}-\text{H}$ 键能比第四族和第六族的小些。但磷烷是个

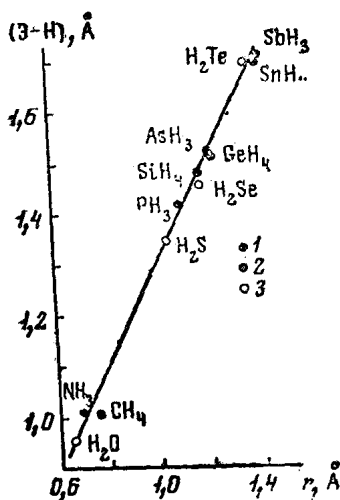


图 1.1 元素和氢的键长和形成氢化物元素的原子半径的关系
1——第四族氢化物; 2——第五族氢化物; 3——第六族氢化物

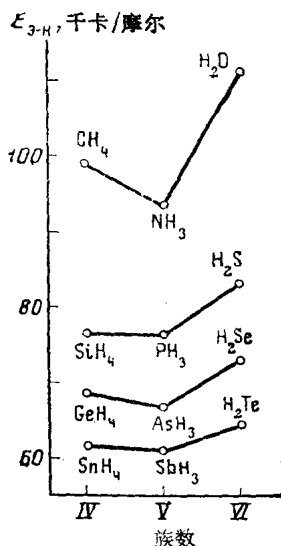


图 1.2 挥发性无机氢化物分子中键能和形成氢化物的元素在周期表中的位置的关系

例外，它的键能比硅烷稍高一点。它们的生成热随键能的降低而减少。从图 1.3 可以看出，除了甲烷、氨、水和硫化氢以外，生成氢化物时都要吸热，而吸热的倾向随氢化物的分子量增大而增强，因此使氢化物的稳定性降低。相似的规律在氢化物的同系物中也有表现，例如在 SiH_4 — Si_2H_6 — Si_3H_8 — Si_4H_{10} 系列中，随着化合物的分子量的增大，它们的稳定性减弱。仅在硼氢化物系列中，观察到和上述规律不同的现象，十硼烷($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$)要比乙硼烷稳定。

随着 E-H 键长增加，分子的极化倾向也增强。键的极性可以用中心原子的电负性和氢原子的电负性之差^[37]、键的离子化程度^[70]或分子的偶极矩表示。在图 1.4 中给出氢化物分子的偶极矩和形成氢化物的元素在周期表中位置的关系。氢化物分子中键的极性，在同一周期中是从右到左，在各族之间是从上到下减弱。挥发性氢化物的极性随着缔合倾向的减

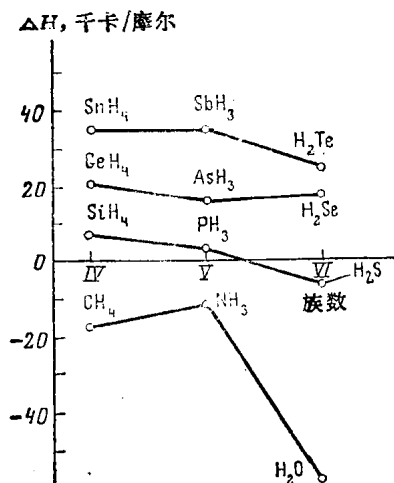


图 1.3 挥发性无机氢化物的生成热和形成氢化物的元素在周期表中位置的关系

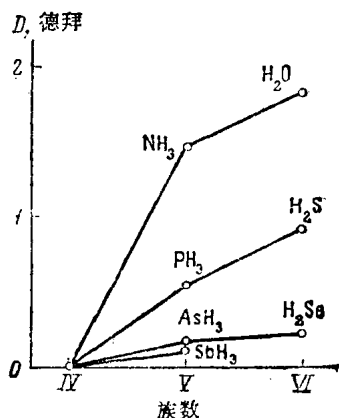


图 1.4 氢化物分子中键的极性和元素在周期表中位置的关系

弱而减小。三一六族元素的挥发性氢化物是非极性的或弱极性的，这就使它们具有高挥发性、低沸点和低熔点。

(一) 氢化物的饱和蒸气压

对全部低分子量的挥发性无机氢化物的饱和蒸气压和温度的关系都进行过测定。对于乙硼烷的蒸气压进行了一系列的研究^[71-76, 76a]。对硅烷^[77-84]、锆烷^[85, 86-90]、锡烷^[91]、磷烷^[92-95]、砷烷^[92, 96-98]、铋烷^[99]、硫化氢^[92, 93, 100-103]、硒化氢^[101, 107]和碲化氢^[101, 107]也有过类似的报道。和通常的情况一样，不同文献给出的测量结果有些差别。看来，这是由于被测氢化物样品纯度不同的缘故，在这些工作中所用的样品一般仅经过蒸馏提纯。

近年来测试用的氢化物是经过高度提纯的。

在文献^[77, 85, 92]中，测量饱和蒸气压所用的硼、硅、锆、磷、砷烷和硫化氢样品是采用低温精馏法提纯制得的。提纯过的氢化物中，杂质的含量是 10^{-3} — 10^{-4} （体积）%。饱和蒸气压用示差法测定，测量装置如图 1.5。装置的主要部分是文献^[108]中详细介绍过的低温恒温器，它是两个铜制的或黄铜金属块，一个套在另一个中间。在低温恒温器的内铜块上钻两个直径为 8 毫米、长为 80 毫米的空腔。两个空腔用可伐-玻璃接头和装置的玻璃部分联接起来。内块外边是绕有直径 0.2 毫米镍铬丝的电热器。电热器用 0.1 毫米厚的聚四氟乙烯膜或云母层绝缘。电热器和控温系统连接。控温系统由电磁继电器、水银触点压力计和气体温度计组成。在气体温度计头中充以一种饱和蒸气压和温度间关系已知的基准物质。

测量方法如下：先把气体温度计头 8 抽真空到 $(5-6) \times 10^{-2}$ 毫米汞柱，并冷却到所需温度，从储器 10 把基准气充入。

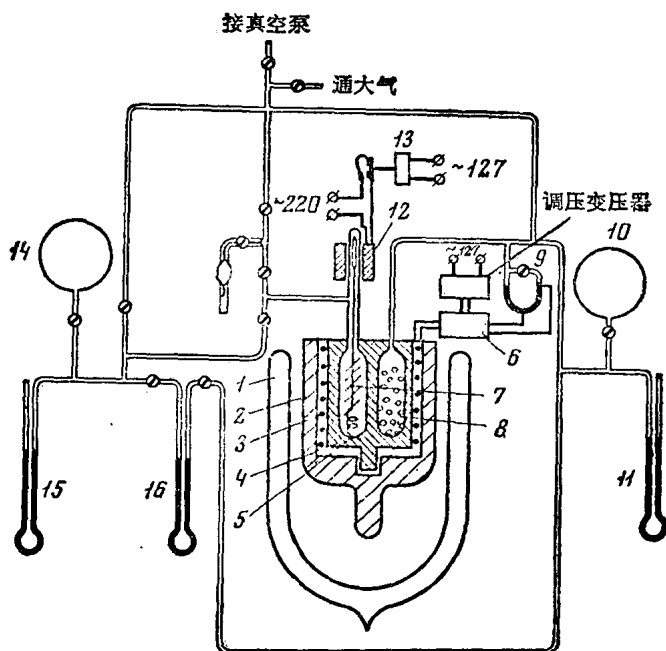


图 1.5 测量氢化物蒸气压装置的示意图

- 1——杜瓦瓶；2——低温恒温器的外金属块；3——电热器；4——低温恒温器的内金属块；5——样品容器；6——电磁继电器；7——搅拌器；8——气体温度计头；9——触点压力计；10——基准物储器；11, 15, 16——水银压力计；12——电磁线圈；13——时间继电器；14——氢化物储器

低温恒温器的底部浸入盛有液氮的杜瓦瓶 1 中，以降低温度。借助于控温系统，调节到能使氢化物样品冷凝的温度。在此条件下，在预先抽成真空的测量容器 5 中，充入几毫升液态氢化物。接通线圈 12 的电源开动搅拌器 7。把通向示差压力计 16 的活塞打开。当容器 5 达到热平衡后，记下示差压力计 16 和压力计 11 的读数，精度到 ± 0.5 毫米汞柱。根据这些数据，计算被测样品的蒸气压和温度。

测量硅烷或锗烷的蒸气压时，以甲烷、乙烯或二氧化碳作

为基准气；测磷烷、砷烷、硫化氢和乙硼烷的蒸气压时，用硅烷或丙烯为基准气。甲烷、乙烯和丙烯的蒸气压和温度的关系，可在文献[109, 110]中查到；硅烷的数据可从文献[77]查到，二氧化碳的数据可由文献[111]中查到。乙硼烷、硅烷、锗烷、磷烷、砷烷和硫化氢的蒸气压和温度关系的测量结果见图 1.6—1.8。从图 1.6 看出，文献[76a]和[112]给出的乙硼烷的测量结果一致性很好。文献[77]给出硅烷的结果和 Stock 测得的结果^[80]相符合，和 Johnson, Isenberg 所测得的^[83]压力在 200 毫米汞柱以上部分也相符合。文献[77]的结果和

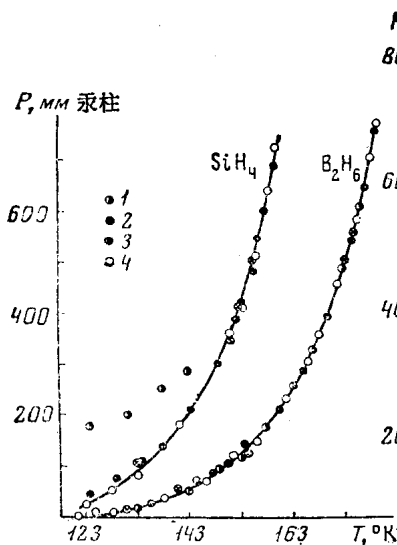


图 1.6 硅烷和乙硼烷的蒸气压和温度的关系

采用文献:

SiH_4 : 1——[79]; 2——[80];
3——[83]; 4——[77]

B_2H_6 : 1——[76]; 2——[71];
3——[72]; 4——[686]

曲线根据 [77, 686]

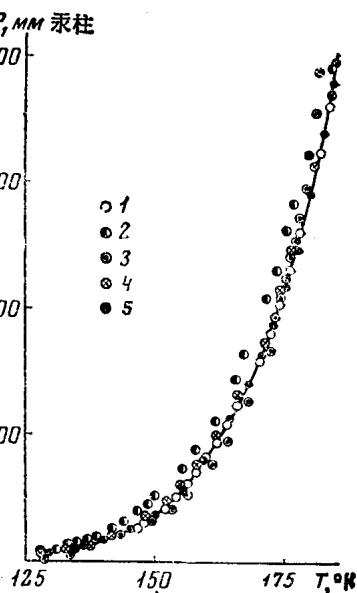


图 1.7 锗烷的蒸气压和温度的关系

采用文献:

1——[86]; 2——[88];
3——[89]; 4——[90];
5——[85]

曲线根据 [85]