

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ Теллурида
Германия ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

М.МАСАДОВ, А.С. АББАСОВ, А.Ч. МИРЗОЕВ

Институт неорганической и физической химии АН Азербайджана,
Институт физики АН Азербайджана,
370143, Баку, пр.Г.Джавида, 29/33

Используя аппроксимированные экспериментальные данные для давления пара GeTe в интервале 729-1090 К, определили энтальпию сублимации ΔH (1000 К) = 170 кДж/моль. Это значение несколько (~15%) ниже, чем ΔH при 298 К, что согласуется с известными правилами для ΔH . Для энтальпии плавления ΔH брали среднее значение 40 кДж/моль и вычислили энтальпию испарения $\Delta H = 130$ кДж/моль вблизи температуры плавления. Энтальпию испарения ΔH при 1000 К рассчитывали также с использованием уравнения Клаузиуса-Клапейрона. Энтальпии испарения ΔH , рассчитанные по двум уравнениям, хорошо согласуются между собой (погрешность составляет ~ 3%).

Термодинамические характеристики, в том числе энтальпии сублимации, испарения веществ являются основой технологии управляемого синтеза новых материалов на их основе. Эти данные могут быть использованы при изучении гетерогенных процессов (реакций), протекающих на границах раздела твердая фаза-парогазовая фаза, расплав-парогазовая фаза, твердая фаза-расплав-парогазовая фаза. Конкретными примерами таких процессов являются: выращивание монокристаллов из расплава различными способами направленной кристаллизации; получение слоев и структур методами жидкофазной эпитаксии; выращивание монокристаллов, слоев и структур методами сублимации, испарения, химического и газового транспорта; очистка веществ кристаллизационными и дистилляционными методами. Поэтому получение надежных и взаимосогласованных термодинамических данных является актуальной проблемой.

Практически важные соединения A^IVB^VI изучены и их физико-химические данные приведены в различных справочниках [1-5]. Однако, проблемы, связанные с особенностями физико-химической и химической природы соединений переменного состава A^IVB^VI , в том числе теллурида германия, решены не полностью. Это относится главным образом к исследованиям равновесий в системах твердый халькогенид-насыщенный пар в интервале составов твердой фазы в области гомогенности соединения; равновесий со сложным составом пара; выяснению характера процессов сублимации и испарения (степень конгруэнтности, устойчивость в газовой фазе и др.).

В настоящей работе представлены рассчитанные значения энтальпий сублимации и испарения теллурида германия вблизи температуры плавления, исходя из известных экспериментальных данных по давлению пара над теллуридом германия.

В системе Ge-Te образуется одно соединение - теллурид германия, которое образует эвтектику с теллуридом. Координаты эвтектики - 85 ат.% Te и 648 К. Теллурид германия имеет область гомогенности, простирающуюся от 50.3 до 51.2 ат.% Te. Стехиометрический состав GeTe плавится конгруэнтно при 997 К. Известны три полиморфные модификации GeTe: высокотемпературная кубическая типа NaCl, устойчивая при T выше 675 К, и две низкотемпературные - ромбоэдрическая и ромбическая. Данные p-T-проекции диаграммы состояния системы Ge-Te приведены в [1-5].

Проведенный нами анализ известных результатов измерений давлений компонентов в парах теллурида германия в интервале температур 690-1123 К позволяет сделать вывод о том, что пар над GeTe содержит молекулы GeTe, GeTe₂ и Te₂. При этом основную часть общего давления пара над GeTe составляет давление GeTe. Парциальные давления пара GeTe₂ и Te₂ на несколько порядков ниже, чем давление пара GeTe. Поэтому процесс сублимации GeTe можно рассматривать как квазиконгруэнтный. Погрешности, связанные с несчетными отклонениями от стехиометрии конгруэнтно сублимирующих соединений A^IVB^VI не известны. Для бинарных оксидов [6] они составляют 10-15%.

Значение энтальпии сублимации при 298 К теллурида германия составляет 194 ± 5 кДж/моль [7], а рассчитанные по II и III законам термодинамики соответственно: 197 ± 3 [4] и 203 кДж/моль [5]. Однако, методика определения погрешности в этих работах не указана. Аккуратная оценка погрешности расчетов по закону термодинамики затруднена из-за отсутствия адекватной вычислительной процедуры [8].

Данные ΔH (298 К) [7,4] были пересчитаны нами к температуре плавления GeTe по уравнению Кирхгофа для энтальпий фазовых переходов

$$\Delta_s H^m = \Delta_s H(298K) + \int_{298K}^{T_m} (C_p^s - C_p^g) dT \quad (1)$$

где $\Delta_s H^m$ - энтальпия сублимации при температуре плавления T_m ; $\Delta_s H(298 K)$ - энтальпия сублимации при 298 K; C_p^s и C_p^g - мольные теплоемкости в твердом состоянии и в состоянии идеального газа.

Исходя из данных $\Delta_s H(298 K)$ [4,7] и теплоемкостей GeTe [5] оценка показывает, что данная процедура пересчета не приводит к изменению, в пределах их погрешностей, энтальпии сублимации (~200 кДж/моль).

Нами проведена аппроксимация экспериментальных данных [1-5] для теллурида германия в интервале температур 730-1123 K с использованием уравнения вида $\lg p = -A/T + B$ (2), где p - давление пара, Па, T - температура, K; A и B - коэффициенты уравнений. В пределах 95%-ного доверительного интервала коэффициенты уравнений вида (2) для независимых экспериментов [2] и [3] различаются незначительно. Используя аппроксимированные данные для давления пара GeTe в интервале 730-1090 K, построили график зависимости [2], а затем из графика по тангенсу угла наклона прямой $\lg p$ в зависимости от $(1/T)$ определили энтальпию сублимации $\Delta_s H(1000 K) = 170$ кДж/моль. Как видно, это значение на 15% ниже, чем пересчитанное к 298 K по уравнению (1), а также $\Delta_s H$ при 298 K [7,4,5], что согласуется с общими правилами для энтальпии сублимации [9].

Важным применением величины $\Delta_s H$ является расчет энтальпии испарения $\Delta_v H$. Согласно общему определению, $\Delta_v H = \Delta_s H + \Delta_m H$ (3), где $\Delta_m H$ - энтальпия плавления. Значение $\Delta_m H = 47 \pm 8$ кДж/моль, определенное из измерений давления пара над GeTe, в пределах указанной погрешности согласуется со значениями 42,3 и 39,4 кДж/моль, определенными из калориметрических измерений [5]. Для энтальпии плавления GeTe брали среднее значение 40 кДж/моль и исходя из значения $\Delta_s H(1000 K)$ вычислили $\Delta_v H = 130$ кДж/моль вблизи температуры плавления.

Изменения химического состава GeTe при высоких температурах оценили по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$m = MpV/RT \quad (4)$$

где m - масса вещества, г; M - молекулярная масса, г/моль; p - давление пара, атм; R - универсальная газовая постоянная 0,082 л.атм/К; T - температура, K. Оценка указывает на то, что по сравнению с массой исходного образца (~0,6 г) потери массы при 1000 K должны быть весьма

незначительны (~10⁻³ г) для парообразного GeTe, а также для GeTe₂, Te₂.

Постулируя конгруэнтное испарение теллурида германия из жидкого состояния оценили скорость испарения по формуле [10]

$$v_v = 6 \cdot 10^{-4} \sqrt{M/T_v} \quad (5)$$

где M - молекулярная масса, г/моль. Условная температура испарения (T_v) большинства веществ выше их температуры плавления (T_m), т.е. испарение этих веществ происходит из жидкого состояния. Для GeTe при 1000 K полученное значение $v_v = 3 \cdot 10^{-4}$ г/см² настолько мало, что отклонением от стехиометрии при испарении, по-видимому, можно пренебречь.

Энтальпию испарения GeTe при 1000 K рассчитывали также вторым методом с использованием модифицированного уравнения Клаузиуса - Клапейрона [9]:

$$\Delta_v H = T \Delta V \left[\frac{397 \sum np}{1512 \delta_T} - \frac{7 \sum n^3 p}{216 \delta_T} \right] \quad (6)$$

где T - температура, K; ΔV - изменение мольного объема при парообразовании, см³/моль, δ_T - температурный интервал, p - давление пара, Па, n - число рассматриваемых точек, изменяющееся в интервале от -3 до +3. Произведение $T \Delta V$ равно $(\Delta ZRT^2)/P$, где $Z = PV/RT$ - коэффициент сжимаемости, R - универсальная газовая постоянная. Аппроксимированные данные по давлению пара над GeTe протабулировали через равные интервалы температур. Для интервала температур 820-1000 K эти данные приведены в таблице.

Таблица.

Рассчитанные давления пара над теллуридом германия

T, K	820	850	880	910	940	970	1000
p, Па	6	16	39	91	200	417	1047

Затем, произведено численное дифференцирование уравнения (6). При $\Delta Z = 1$ получены следующие значения: $\sum np = 23264$, $\sum n^3 p = 1708923$, а для энтальпии испарения $\Delta_v H(1000 K) = 125$ кДж/моль. Таким образом, энтальпии испарения GeTe, рассчитанные по двум независимым методам, хорошо согласуются между собой (погрешность составляет ~3%).

1. Н.Х.Абрикосов, Л.Е.Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^IVB^VI . М.: Наука, 1975, 195 с.
2. А.В.Новоселов, А.С.Паппинкин. Давление пара летучих халькогенидов металлов. М.: Наука, 1978, 112 с.
3. В.П.Зломанов, А.В.Новоселова. Р-Т-х Диаграммы состояния систем металл-халькоген. М.: Наука, 1987, 208 с.
4. D.A.Northrop, J.Phys. Chem, 1971, V.75, N1, p.118-132.
5. Л.Е.Шелимова, В.Н.Томашик, В.И.Грызин. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении. Системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb. М.: Наука, 1991, 368 с.
6. К.Н.Марушкин. Неорганические материалы, 1996, т.32, №3, с.342-348.
7. Термические константы веществ. Справочник. /Под ред. В.П.Глушко. М.: ВИНТИ, 1970, вып.4.510 с.
8. А.Н. Корнилов, В.А. Тигов. Журн. физической химии, 1996, т.70, №7, с.1159-1164.
9. Р.Рид, Дж.Праусниц, Т.Шервуд. Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ. /Под ред. Б.И.Соколова, Л.: Химия, 1982, 592 с.
10. В.Е.Минайчев. Нанесение пленок в вакууме. Кн.: М.: Всп. шк., 1989. 110 с.

M.M.ƏSƏDOV, A.S.ABBASOV, A.C.MİRZƏYEV

QERMANIUM TELLURİDİN ƏRİTMƏ TEMPERATURU YAXINLIĞINDA FAZA KECİDLƏRİ ENTALPIYASININ HESABLANMASI

Qəstərilmişdir ki, GeTe üç polimorf modifikasiyası mövüddür: yüksək temperaturda (> 657 K) kubik (NaCl tipli) və iki aşağı temperaturlu - romboedrik və rombik quruluşlu modifikasiyalar. GeTe-in sublimasiya etməsinə kvazikonqruent proses kimi baxmaq olar. GeTe buxar təziqinin təcrübü qiymətləri 729-1090 K intervalında approksimasiya edilmişdir və sublimasiya entalpiyası hesablanmışdır. ΔH (1000 K)=170 kJ/mol. GeTe ərimə entalpiyası üçün orta qiymət olaraq 40 kJ/mol götürülmüş və buxarlanma entalpiyası hesablanmışdır $\Delta H = 130$ kJ/mol. Vuxarlanma entalpiyası həmçinin Klauzis-Klapeyron tənliyi ilə hesablanmışdır. Bu iki metod ilə hesablanmış buxarlanma entalpiyası üst-üstə düşür (xəta ~3%-dir).

M.M.ASADOV, A.S.ABBASOV, A.CH.MIRZOEV

CALCULATION OF PHASE TRANSITIONS ENTHALPY OF GERMANIUM TELLOURIDE NEAR THE FUSE TEMPERATURE

It was shown that three polymorphic modifications of GeTe are known: high - temperature cubic modification of NaCl - type, which is stable above 675 K, and two low - temperature rhombohedral and rhombic modifications. The process of sublimation of GeTe may be considered as quasicongruent. Experimental data on pressure of GeTe - vapour were approximated in 729-1090 K interval, and sublimation enthalpy was determined: ΔH (1000 K) = 170 kJ/mole. Average value $\Delta_{av}H = 40$ kJ/mole was taken for fuse enthalpy and then evaporation enthalpy near the fuse temperature was calculated: $\Delta_{ev}H = 130$ kJ/mole. Evaporation enthalpy at 1000 K was calculated also by using of Klausis-Klapeyron equation. Evaporation enthalpies calculated by two independent methods are in good agreement (error was equal approximately to 3%).