УДК 621.384.8+541.123

РАВНОВЕСНОЕ ИСПАРЕНИЕ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ CdSe В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Н.В. Багаратьян, А.В. Макаров, С.Г. Збежнева, И.Н. Один

(кафедра физической химии, кафедра неорганической химии)

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией ионных токов определен состав насыщенного пара над кристаллическим CdSe при 866,5–1007,7 K. Найдены давления компонентов пара и значения K_p^0 (T) реакции CdSe(к) = Cd(г) + 0,5Se_2(г). Оценен верхний предел парциального давления молекул CdSe. Рассчитаны термохимические характеристики молекул CdSe: $\Delta_s H^0$ (k, 0) ≥ 338; $\Delta_f H^0$ (г, 0) ≥ 196; D_0 ≤ 143 кДж·моль$^{-1}$.

Настоящая работа является продолжением ранее проведенных исследований [1], основная цель которых состояла в определении термической стабильности газообразных молекул $A^{II}B^{VI}$ (A^{II} = Zn, Cd; B^{YI} = O, S, Se, Te). С помощью полученных данных можно было бы углубить представления о механизме образования объемных кристаллов и тонких пленок $A^{II}B^{VI}$ из газовой фазы, однако этому мешает отсутствие надежных сведений о свойствах молекул $A^{II}B^{VI}$ в газовой фазе. Ранее количественные результаты для молекул ZnB^{VI} были получены в работах [2, 3] масс-спектрометрическим методом с использованием эффузионной ячейки Кнудсена, работающей в режиме нарушения молекулярного истечения пара, т.е. за пределами верхней границы (10 Па) применения эффузионного метода*. В работах [4, 5] масс-спектрометрическим методом обнаружены молекулы $A^{II}B^{VI}$, в том числе и CdSe, но в очень незначительных количествах (максимальное отношение p_{CdSe}/p_{Cd} в паре составляет всего лишь $1{,}8\cdot10^{-6}$ при 1100 K [5]). Целью данной работы явилось масс-спектрометрическое изучение равновесия CdSe(к) – пар и определение термохимических характеристик для молекулы CdSe.

Работа выполнена на установке для исследования термодинамики высокотемпературных процессов, созданной на базе масс-спектрометра МИ-1201. Эксперимент проводили по методике, описанной в работе [1]. Для синтеза CdSe использовали Cd (марка Кд 0000) и Se (ОСЧ-22-4). Дополнительную очистку Cd и Se проводили перегонкой в вакууме при остаточном давлении 10^{-4} гПа. CdSe синтезировали при медленном нагревании шихты до 1270 K с последующим отжигом продукта при 823 K в течение 400 ч. Измерения давления пара статическим методом показали, что температурная зависимость общего давления пара над образцом CdSe отвечает зависимости $p_{min}(t)$ в системе Cd–Se. На основании вышесказанного, а также на основании результатов определения гальваномагнитных свойств был сделан вывод о том, что состав образца CdSe близок к стехиометрическому. Дополнительная информация о близости состава образца к стехиометрическому была получена в процессе работы на масс-спектрометре при проведении регистрации токов ионов Cd^+ и Se_2^+ в режиме изотермического испарения.

Парциальные давления составляющих пара вычисляли по стандартной схеме [6], используя уравнение

$$P_J = (\sigma_J)^{-1}\, S T \,\Sigma\, I_{i,j}(a_i\gamma_i)^{-1}, \qquad (1)$$

где P_J – парциальное давление в паре молекул (атомов) сорта j; $I_{i,j}$ – токи ионов вида i из молекул сорта j; a_i – изотопная распространенность иона i; γ_i – коэффициент ионно-электронной конверсии иона i; σ_j – полное сечение ионизации молекулы j; T – температура (K); S – чувствительность прибора.

В масс-спектре пара над CdSe были зарегистрированы ионы Cd^+, Se_2^+ и Se^+ в соотношении 100:88,7:3,3 ($U_{ион}$ = 70 В; T = 1007,7 K). Было принято, что ионы Cd^+ и Se_2^+ образуются из атомов Cd

*Для разных веществ при одном и том же давлении сечения столкновения и длины свободного пробега молекул различны, поэтому верхняя граница применения эффузионного метода может смещаться в сторону более высоких или более низких давлений.

и молекул Se_2. Расчеты показали, что ионы Se^+ образуются в основном (94%) за счет диссоциативной ионизации молекул Se_2, но поскольку их количество незначительно, в дальнейших расчетах они не учитывались.

Были измерены интенсивности ионов Cd^+ и Se_2^+ при разных температурах. В табл. 1 приведены пересчитанные на полный изотопный состав величины ионных токов (ΣI) и рассчитанные на их основании значения парциальных давлений атомов Cd и молекул Se_2 в паре над CdSe. Необходимые для расчетов величины сечений ионизации атомов Cd и Se взяты из [7] ($6{,}29\cdot10^{-16}$ и $4{,}96\cdot10^{-16}$ см^2 соответственно), а молекул Se_2 и CdSe рассчитаны по уравнению $\sigma(AB) = 0{,}75[\sigma(A) + \sigma(B)](\sigma(Se_2) = 7{,}44\cdot10^{-16}$ см^2 при $\sigma(CdSe) = 8{,}44\cdot10^{-16}$ см^2. Коэффициенты ионно-электронной конверсии были оценены по эмпирическому уравнению $\gamma_i = c\cdot(m_i)^{-0,4}$ [8], где m_i – массовое число иона i. Величина константы чувствительности прибора была получена в отдельном эксперименте с серебром и составила $1{,}8\cdot10^{-21}$ Па·см^2/В·К; температурная поправка, определенная по точке плавления серебра, составила 9,8°.

Из полученных величин парциальных давлений рассчитаны приведенные к стандартному состоянию значения константы равновесия (табл. 1) реакции

$$CdSe(к) = Cd(г) + 0{,}5\ Se_2(г), \qquad (2)$$

на основании которых выведено уравнение температурной зависимости $K^0_p(T)$

$$\lg K^0_p(T) = -(16752\pm227)T^{-1} + (9{,}99\pm0{,}24)$$
$$(866{,}5 \le T \le 1007{,}7\ \text{К}). \qquad (3)$$

Ниже для сравнения приведены аналогичные уравнения, выведенные нами в том же интервале температур по данным [9–12]:

$$\lg K^0_p(T) = -16909\cdot T^{-1} + 10{,}21, \qquad (4)$$

$$\lg K^0_p(T) = -17178\cdot T^{-1} + 10{,}48, \qquad (5)$$

$$\lg K^0_p(T) = -16813\cdot T^{-1} + 10{,}24. \qquad (6)$$

Полученные в настоящей работе результаты удовлетворительно согласуются с данными [9–12]. Это свидетельствует о том, что испарение CdSe проходило в условиях, близких к термодинамическому равновесию.

С целью обнаружения ионов $CdSe^+$, образующихся при ионизации молекул CdSe, изучен масс-спектр пара в области массовых чисел (m/e) 188–198 при T = 1008 К. Ионы с m/e = 192, имеющие максимальную распространенность, не были обнаружены вблизи порога чувствительности прибора. Поэтому величина ионного тока $CdSe^+$ была оценена следующим образом: $I(CdSe^+, 192) \le 1{,}2\cdot10^{-3}$ В. Комбинация этого значения с коэффициентом чувствительности позволила получить значение $P(CdSe) \le 1\cdot10^{-4}$ Па (T = 1008 К).

Методом расчета по III закону термодинамики с использованием уравнения

Таблица 1

Ионные токи и парциальные давления компонентов пара над CdSe и константа равновесия реакции (2)

T, К	ΣI, В		P, Па		$-\lg K^0_p(T)$
	Cd^+	Se_2^+	Cd	Se_2	
866,5	3,7	3,4	0,07	0,06	9,321
908,4	14,3	13,9	0,25	0,23	8,436
933,5	29,5	28,4	0,53	0,49	7,940
958,4	57,8	51,5	1,06	0,92	7,502
983,5	108,4	97,7	2,04	1,78	7,073
1007,7	187,1	166,0	3,61	3,09	6,706

$$\Delta_r H^0(0) = T\{\Delta_r \Phi^0(T) - R\lg K^0_p(T)\} \qquad (7)$$

вычислено значение нижнего предела энтальпии сублимации CdSe, на основании которого найдены нижний предел энтальпии образования CdSe(г) и верхний предел величины энергии диссоциации молекулы CdSe(г). В расчетах использованы следующие значения термодинамических функций и термохимических характеристик веществ: CdSe(к), $\Phi^0(1000)$ = 102,708, $\Phi^0(1100)$ = 107,490 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $\Delta_f H^0(0)$ Cd(г) = 111,8±0,40, CdSe(к) = –142,3±2,1, Se(г) = 227,0± 11,3 кДж·моль$^{-1}$ [12]; CdSe(г), $\Phi^0(1000)$ = 266,278, $\Phi^0(1100)$ = 269,784 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

$\Phi^0(T)$ для CdSe(г) получены нами путем комбинации $\Phi'^0(T) = -\{G^0(T) - H^0(298)\}\cdot T^{-1}$с $\{H^0(0) - H^0(298)\}\cdot T^{-1}$. Величины $\Phi'^0(T)$ взяты из [13]. $H^0(0) - H^0(298)$ оценена нами на основании данных [13] путем решения как минимум двух уравнений типа $H^0(T) - H^0(298) = a + b\cdot T$ при 298 и 400 К, где определили a и b. Такой прием был проверен на молекулах CdS(г). Так, величина $\Phi^0(1000)$ для CdS(г) по данным банка данных ИВТАНТЕРМО составляет 253,931 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, а по данным работы [13] эта величина составляет 254,274 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. В табл. 2 приведены результаты окончательных расчетов. При вычислении погрешностей термохимических характеристик для молекулы CdSe принимали во внимание погрешности величин $\Delta_f H^0(0)$ для Cd(г), CdSe(к), Se(г), а также термодинамических функций CdSe: кристалла (5 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$), газа (4 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$) и величину, обусловленную неточностью сечений ионизации (3,4 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$). Для величин $\Delta_s H^0(0)$ и $\Delta_f H^0(0)$ погрешности составляют 7, а для D_0 погрешности составляют 14 кДж·моль$^{-1}$. Ранее оцененные значения D_0(CdSe) представлены в [9, 13]. В работе [9] приведена величина $D_0 \le 192$ кДж·моль$^{-1}$, а значение D_0, приведенное в справочнике [13], составляет 117±42 кДж·моль$^{-1}$. В [5] с использованием III закона термодинамики рассчитана величина D_0 = 124±25 кДж·моль$^{-1}$, которую сами авторы относят к нижнему пределу. Нами получено значение D_0 (CdSe) ≤ 143 кДж·моль$^{-1}$.

Таблица 2

Термохимические характеристики молекулы CdSe (кДж·моль$^{-1}$)

$\Delta_s H^0$ (CdSe , к, 0)	$\Delta_f H^0$ (CdSe, г, 0)	D_0(CdSe)
≥ 338	≥ 196	≤143

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gusarov A.V., Makarov A.V., Bagaratyan N.V.* Proc. of 10-th International IUPAC conference “High temperature materials chemistry”. Julich, Germany, April 2000. **10.** P. 423.
2. *Казенас Е.К., Больших М.А., Петров А.А., Нестеренко П.А.* Деп.ВИНИТИ. №3588-В89. 1989.
3. *De Maria G.,Goldfinger P., Malaspina L., Piacente V.* // Trans. Faraday Soc. 1965. **61.** №10. P. 2146.
4. *Grade M., Hirschwald W.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1980. **B 460.** S. 106.
5. *Grade M., Hirschwald W.* //Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1982. **B 86.** S. 899.
6. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М., 1985. С. 83.
7. *Mann J.B.* / Resent Developments in Mass Spectroscopy. Tokyo, 1970. P. 814.
8. *Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е.* Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л., 1976. С. 35.
9. *Goldfinger P., Jeunehomme M.* // Trans. Faraday Soc. 1963. **59.** № 12. P. 2851.
10. *Корнеева И.В.,Соколов В.В., Новоселова А.В.* // ЖНХ. 1960. **5.** Вып. 2. С. 241.
11. *Пашинкин А. С.* // ЖФХ. 1964. **28.** № 11. С. 2690. http//www.chem.msu.su/rus/chinfo/thermo.
12. *Mills K.C.* Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. L., 1974.

Поступила в редакцию 28.10.03

EQUILIBRIUM VAPORIZATION OF CADMIUM SELENIDE AND TERMODYNAMIC PROPERTIES OF CdSe MOLECULE IN GAS PHASE

N.V. Bagarat’jan, A.V. Makarov, S.G. Zbezhneva, I.N. Odin

(Division of Physical Chemistry, Division of Inorganic Chemistry)

Vapor composition over crystalline CdSe has been determined by mass-spectrometry with the Knudsen effusion method in temperature range 866,5–1007,7 K. Partial pressures of vapor constituents and K_p^0 (T) of the reaction CdSe(c) = Cd(g)+0.5Se$_2$(g) have been determined. Upper limit of the partial pressure of CdSe have been estimated. Termochemical characteristics of CdSe were calculated to be $\Delta_s H^0$(c,0)≥338; $\Delta_f H^0$(g,0)≥196; D_0≤143 kJ·mole^{-1}.