

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им.Н.С.Курнакова

Для служебного пользования

Экз. № 87

АГАМИРОВА Лала Мадхат кизн

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИСПАРЕНИЯ И
ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ МЫШЬЯКА, ТРИЙОДИДА
И СУЛЬФИДОВ МЫШЬЯКА

(02.00.01 - неорганическая химия)

Автореферат
диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических
наук

Москва - 1980.

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им.Н.С.Курнакова АН СССР.

Научные руководители: доктор химических наук,
профессор В.Т.Калдинников
кандидат химических наук
Э.Г.Жуков

Научный консультант: кандидат химических наук А.Д.Руола.

Официальные оппоненты: доктор химических наук В.Я.Шевченко,
кандидат химических наук Б.А.Поповкин

Ведущее предприятие: Институт химии Уральского научного центра
АН СССР.

Защита состоится "24" декабря 1980г. на заседании
Специализированного Совета К.002.37.02 по присуждению ученой
степени кандидата химических наук при Институте общей и
неорганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР (117011, Москва,
Ленинский проспект, 31).

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря
Специализированного Совета.

Автореферат разослан "18" декабря 1980г.

Ученый секретарь Специализированного Совета,
кандидат химических наук


В.П.ДАНИЛОВ

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В технологии полупроводниковых материалов для получения монокристаллов соединений чашли различные методы кристаллизации из газовой фазы. Термодинамический анализ процессов выращивания из газовой фазы дает возможность определить оптимальные условия кристаллизации и эффективность данного метода. Для проведения такого анализа необходимы сведения о термических константах газообразных компонентов. В случае полупроводниковых соединений, содержащих мышьяк, необходимы термодинамические данные о газообразных полимерах мышьяка и иодидов мышьяка (при использовании иода в качестве переносчика в методе химически-транспортных реакций). Кроме того, триоидид мышьяка является одним из возможных продуктов разложения при повышенных температурах соединения As_2S_3 , который относится к классу соединений типа $A_2B_2C_2D_2$, обладающих сочетанием полупроводниковых и сегнетоэлектрических свойств. Дальнейшее исследование этого соединения связано с получением его в виде монокристаллов.

Халькогениды мышьяка нашли применение в ряде отраслей новой техники. Использование сульфидов мышьяка для некоторых целей связано с получением этих материалов в виде пленок. Измерение давления пара, изучение термической устойчивости сульфидов мышьяка необходимо для оптимизации технологии получения пленок и для определения условий эксплуатации этих материалов при воздействии температуры и вакуума.

Поэтому исследование давления и состава пара мышьяка, триоидида мышьяка и сульфидов мышьяка, получение надежных термодинамических функций молекул, существующих в газовой фазе,

представляет большой научный и практический интерес. В связи с разработкой метода выращивания монокристаллов сульфосолида мышьяка практическое значение имеет изучение P-T-x фазовой диаграммы системы триодид-полуторный сульфид мышьяка.

Цель работы заключается в исследовании процессов сублимации испарения и термической диссоциации мышьяка и триодида мышьяка и определении термодинамических характеристик газообразных полимеров мышьяка и диодов мышьяка.

Целью работы явилось также изучение давления насыщенного пара над жидкими сульфидами мышьяка, построение P-T-x фазовой диаграммы $AsI_3 - As_2S_3$ и разработка метода выращивания монокристаллов сульфосолида мышьяка.

Научная новизна. Получены надежные данные по давлению насыщенного пара над жидкими сульфидами и триодидом мышьяка. Определены температурные зависимости давления пара и рассчитаны энтальпия и энтропия испарения As_4S_4 , As_2S_3 и AsI_3 .

Впервые построена P-T-x фазовая диаграмма системы $AsI_3 - As_2S_3$ и определены условия получения монокристаллов $AsSI$ из газовой фазы.

Впервые проведен детальный термодинамический анализ по II и III законам термодинамики имеющихся экспериментальных работ по давлению насыщенного и ненасыщенного пара мышьяка и выявлены недостатки этих работ.

Статическим методом исследовано давление сублимации мышьяка. Рассчитанная стандартная энтальпия образования газообразного тетрамера мышьяка является уточнением справочных данных.

Изучен процесс термической диссоциации тетрамера мышьяка. Показано, что в ненасыщенном паре мышьяка кроме As_4 содер-

жатося молекулы As_3 , As_2 и As . Определен равновесный состав ненасыщенного пара мышьяка при различных температурах. Получены уточненные значения энтальпий реакции разложения тетраметра мышьяка и энтальпии образования газообразного As_2 .

Впервые детально с привлечением тензиетрии, масс-спектрометрии и электронной спектроскопии исследован состав ненасыщенного пара триоксида мышьяка. Обнаружено наличие в газовой фазе молекул AsT_3 , AsT_2 , AsT , T_2 и T и определены концентрации всех компонентов в ненасыщенном паре AsT_3 при различных температурах. Рассчитаны стандартные энтальпии образования газообразных оксидов мышьяка.

Практическая ценность. Надежные данные по давлению и составу пара мышьяка и триоксида мышьяка необходимы для термодинамического анализа процессов выращивания из газовой фазы полупроводниковых соединений, с держащих мышьяк, с целью определения оптимальных условий кристаллизации.

Данные по давлению насыщенного пара над жидкими сульфидами мышьяка могут быть использованы для оптимизации технологических процессов получения этих материалов в виде пленок.

Изучение P-T-x диаграммы системы $AsT_3 - As_2S_3$ позволило на 1.1 интервал температур и давлений существования полупроводникового соединения $AsST$. Разработан метод выращивания монокристаллов $AsST$ из газовой фазы.

Термодинамические константы, полученные в данной работе, могут быть использованы в качестве справочных данных.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 7 работ и получено положительное решение на выдачу авторского свидетельства.

Апробация работы. Результаты работы доложены на Всесоюзной

конференции "Термодинамика и полупроводниковое материаловедение" (Москва, 1979г.), на УШ Всесоюзной конференции по калориметрии и химической термодинамике (Иваново, 1979г.), на научной конференции ИОНХ АН СССР (1978г.) и научных семинарах лаборатории химии полупроводников ИОНХ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и приложения. Список цитируемой литературы включает 158 наименований. Работа изложена на 128 страницах, содержит 22 рисунка и 22 таблицы.

Во введении обосновывается актуальность работы, сформулированы задачи и цель исследований.

В первой главе дан литературный обзор имеющихся физико-химических свойств мышьяка, триоксида, сульфидов и сульфосолида мышьяка. Выявлены основные недостатки работ. Показано, что термодинамические характеристики процессов сублимации и термической диссоциации мышьяка, полученные в различных работах, не согласуются между собой. В литературе также нет единого мнения о процессах, протекающих при термическом разложении As_2J_3 . Рассмотрены основные положения теории фазовых равновесий и методы исследования гетерогенных равновесий "конденсированная фаза - пар" и гомогенных равновесий, протекающих в газовой фазе. Критическое изучение и анализ литературных данных позволили поставить конкретные задачи диссертационной работы и найти пути их решения.

Вторая глава посвящена обзору современного состояния вопроса о методах расчета сложных газофазных равновесий. Проанализированы прямая (нахождение концентраций равновесных продуктов при заданных термодинамических свойствах всех составных частей

системы и температуре и обратная (определение термодинамических характеристик независимых химических реакций и части параметров состояния по экспериментальным значениям другой части параметров состояния и температуре) равновесные задачи. Проанализирован общепринятый метод решения обратной задачи и вскрыты его недостатки. Рассмотрен новый метод анализа сложных газофазных равновесий [1,2], который был использован при решении обратной задачи в настоящей работе.

В прямой задаче качественный состав системы задан и имеет единственное решение при заданных P и T , отвечающее минимуму свободной энергии Гиббса. При решении обратной задачи качественный состав в общем случае неизвестен. Поэтому обратная задача должна ставиться как задача проверки различных моделей о качественном составе. Другой аспект обратной задачи состоит в том, чтобы отыскать такой набор искомым термодинамических свойств (численные значения), который наилучшим образом удовлетворяет экспериментальным данным. Для заданной модели о качественном составе системы наилучшим набором искомым термодинамических свойств является такой, которому отвечает минимум дисперсии адекватности

$$S_a^2 = \sum_i \omega_i (f_{расч.} - f_{эксп.})_i^2 / (n-m)$$

где $(f_{расч.} - f_{эксп.})$ - разность между рассчитанными по модели и измеренным на опыте параметром состояния системы в i -ой экспериментальной точке, n - число экспериментальных точек, m - число определяемых по модели термодинамических свойств, ω - весовая функция.

Статистический анализ моделей производится сравнением дисперсий адекватности друг с другом и с экспериментальной дисперсией измеряемого свойства S_p^2 (если ее удается определить) по критерию Фишера $F = S_a^2 / S_p^2$ [8]. Все гипотезы удовлетворяющие

условию $F < F[P, (N-n), e]$, равновероятны (Р-задаваемый уровень значимости, $(N-n)$ и e - числа степеней свободы для S_r^2 и S_p^2 соответственно. При решении обратной задачи минимизируется функционал

$$\sum_i (f_{расч.} - f_{эксп.})_i^2 = \min$$

в пространстве определяемых параметров - энтальпий образования или энтальпий и энтропий независимых реакций.

Наличие равновероятных моделей отражает тот факт, что в каждом конкретном эксперименте заданы определенные пределы измерения экспериментально определяемых свойств системы и имеется конечная погрешность экспериментального измерения свойства f . Поэтому в общем случае вопрос о физическом содержании величин, полученных в результате решения обратной равновесной задачи, должен решаться с привлечением дополнительной физико-химической информации об этих величинах.

Рассмотрено конкретное решение обратной равновесной задачи при тензиметрическом исследовании по II и III законам термодинамики с использованием уравнений:

$$R \ln P = \Delta S_T - \Delta H_T / T \quad (1)$$

$$R \ln P = \Delta \Phi_T^* - \Delta H_0^* / T \quad (2)$$

Изложенный метод обладает рядом преимуществ. Он позволяет выбрать наиболее вероятную модель о составе равновесной системы, а если однозначный выбор одной модели невозможен, формулирует дополнительное требование к эксперименту. Устанавливается непосредственная связь между экспериментальной погрешностью измерения и погрешностями термохимических величин, определяемых из итерационного процесса. Сравнение дисперсий S_a^2 и S_p^2 дает возможность выявить неполноту модели о составе или наличие систематических погрешностей в эксперименте, т.е. дает ключ

к постановке новых дополнительных экспериментов.

Приведенный в работе алгоритм решения обратной равновесной задачи реализован в виде программы на фортране в лаб. молекулярной спектроскопии химического факультета МГУ. Все термодинамические расчеты были выполнены по этой программе на ЭВМ БЭСМ-6.

В третьей главе рассмотрены методы экспериментальной работы. В экспериментальную часть работы входило получение сульфидов, триодида и сульфодида мышьяка; очистка исходных веществ и синтезированных продуктов пересублимацией в вакууме; изучение P-T-x фазовой диаграммы системы $As_2S_3 - As_2S_5$; исследование процессов испарения и термической устойчивости мышьяка и триодида мышьяка. Описан новый метод получения монокристаллов тройного соединения As_2S_5 , который заключается в перекристаллизации в вакууме продукта нестехиометрического состава в градиенте температур ($t_{исп.} = 140^\circ C$, $t_{конд.} = 120^\circ C$). Идентификацию полученных веществ проводили методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа.

Измерение давления проводили статическим компенсационным методом с помощью манометра Бурдона. Давление измеряли с точностью $\pm 0,1$ мм.рт.ст. Температуру контролировали с помощью Pt/Pt-Rh термпары и цифрового вольтметра П 1513 с точностью $\pm 1^\circ$. Взвешивание проводили на весах ВМ-10-м (цена деления 0,0001г). Объем измеряли с точностью $\pm 0,1$ мл. Установка была прокалибрована во всем диапазоне температур и давлений по реперным веществам - кадмий и селену. Критерием установления равновесия служило постоянство давления при фиксированной температуре и совпадение давлений при нагревании и охлаждении.

Масс-спектрометрический анализ состава паровой фазы выполнен на масспектрометре МС-1301 с помощью эффузионной ячейки Кнудсена. При температурах выше 350°C применяли двойную эффузионную камеру. Исследования выполнены в лаборатории процессов разделения и тонкой очистки веществ ИОНХ АН СССР.

Спектры поглощения в области 2500-7000 Å до 1000°C снимали на приборе СТЭ-1. В качестве источника сплошного излучения использовали импульсный разряд через капилляр. Электрические спектры поглощения исследовали в лаб.молекулярной спектроскопии МГУ.

В четвертой главе приведены результаты исследования испарения сульфидов и триоксида мышьяка и результаты изучения Р-Т-х фазовой диаграммы системы $As_2S_3 - As_2S_5$.

Методом наименьших квадратов для 95% доверительного интервала получены уравнения для температурных зависимостей давления насыщенного пара As_2S_4 , As_2S_5 , As_2S_3 ; рассчитаны термодинамические характеристики процесса испарения (табл.1).

Таблица 1.

Давление насыщенного пара As_2S_4 , As_2S_5 , As_2S_3

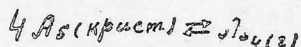
Вещество	Интервал температур, К	Коэффициенты в уравнении P (мм.рт.ст.) = A/T ^B		ΔH_T ккал/моль	ΔS_T ккал/моль.град
		A	B		
As_2S_4	600-900	4475 ± 195	8,08 ± 2,7	20,48 ± 0,89	23,79 ± 1,23
As_2S_5	623-928	4399 ± 119	7,41 ± 1,4	20,18 ± 0,54	20,71 ± 0,64
As_2S_3	420-545	3239 ± 43	7,9 ± 0,84	14,82 ± 0,19	23,03 ± 0,38

Р-Т проекция Р-Т-х фазовой диаграммы системы $As_2S_3 - As_2S_5$ построена по результатам измерения температурных зависимостей суммарного давления пара над образцами, содержащими 95, 80, 55,

47, 45 и 25 мол. % AsS_3 (рис. 1) P-T проекция находится в соответствии с T-X проекцией этой системы. Температуры четырехфазных равновесий $S_{As_2S_3} S_{As_2S_3} L G$ и $S_{As_2S_3} S_{As_2S_3} L G$ (точки Q_{E_1} с координатами P=0,5 мм.рт.ст., $t = -115^\circ C$ и Q_{E_2} с координатами P=1,0 мм.рт.ст., $t = -18^\circ C$) совпадают с температурами соответствующих эвтектических горизонталей на T-X проекции. Поле, ограниченное трехфазными линиями $S_{As_2S_3} L G$ и $S_{As_2S_3} S_{As_2S_3} G$ отвечает двухфазному равновесию $S_{As_2S_3} G$ и определяет область температур и давлений, в которой соединение AsS_3 может быть получено из газовой фазы в виде кристаллов.

Литая глава посвящена исследованию процессов сублимации и термической диссоциации мышьяка.

Проведен детальный анализ имеющейся экспериментальных работ по давлению насыщенного и ненасыщенного пара мышьяка. Рассчитаны термодинамические характеристики равновесия



по II и III законам термодинамики.

Расчет по II закону с использованием уравнения (I) проводился в предположении постоянства энтальпии ΔH и энтропии ΔS в исследуемом температурном интервале.

Как известно, величины ΔH и ΔS являются взаимно зависимыми, если коэффициент корреляции между ними близок к нулю и является все более и более зависимыми при приближении его к единице. При расчете по II закону коэффициенты корреляции составляли во всех случаях 0.999. Поэтому нельзя говорить о независимом определении величин ΔH и ΔS и погрешности этих величин, найденные из дисперсионной матрицы, не имеют смысла. Результаты анализа по II закону термодинамики имеют большой разброс как в значениях ΔH , так и в значениях ΔS (например,

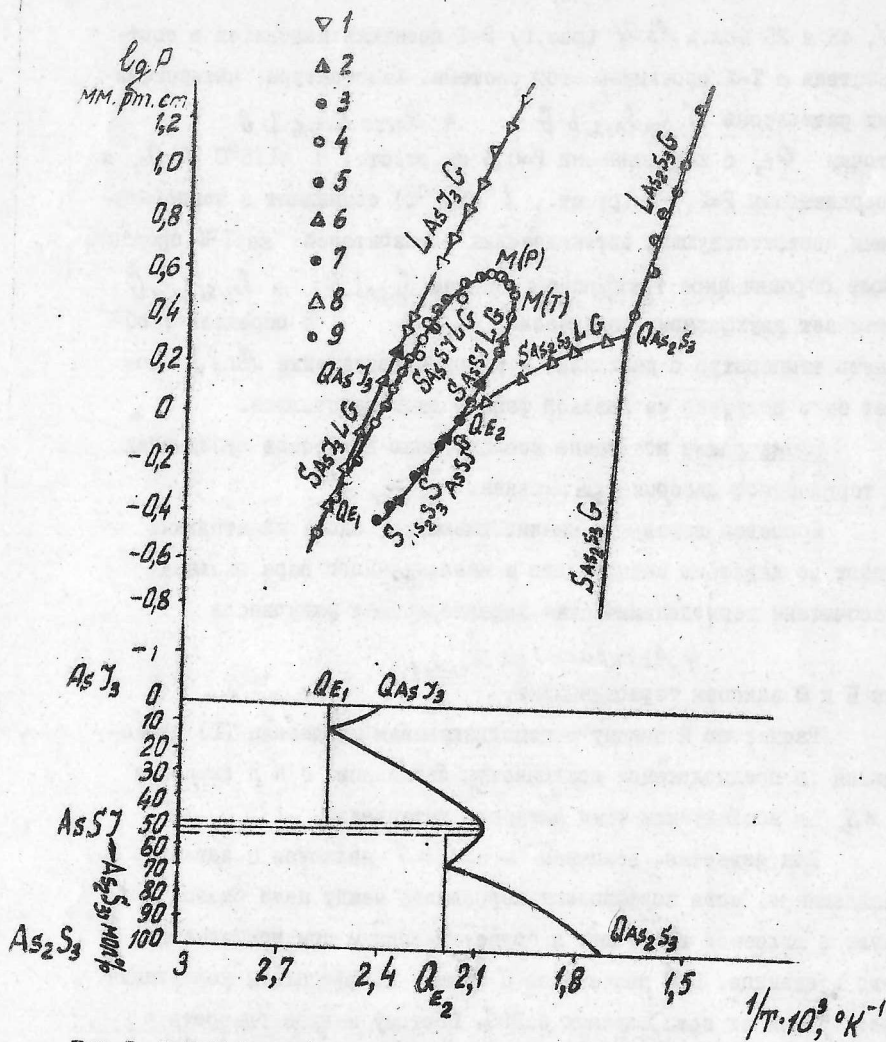


Рис. I. P-T-X фазовая диаграмма системы $As_2S_3-As_2S_5$ (I - As_2S_3 ,
 2-95, 3-80, 4,5-65, 6-47, 7-45, 8-25 мол.% As_2S_5 ,
 9 - As_2S_3).

разброс в значениях ΔH_0° в различных работах составляет 9188 кал/моль). Результаты анализа по III закону (уравнение (2)) лучше согласуются друг с другом, однако во всех случаях наблюдаются слишком большие значения S_0 , заведомо превышающие погрешность измерения давления. Измеренные нами значения давления насыщенного пара мышьяка в интервале 658-814°C приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Давление насыщенного пара мышьяка.

$T, ^\circ K$	p мм.рт.ст.	f_{II} мм.рт.ст.	f_{III} мм.рт.ст.
658	0,37	0,20	0,26
670	0,97	-0,02	0,05
679	1,27	0,10	0,19
695	3,29	-0,7	-0,6
699	3,55	-0,5	-0,5
718	7,36	-1,2	-1,3
738	12,9	-0,4	-1,2
740	15,3	-1,9	-1,8
759	27,9	-2,7	-5,2
778	47,9	-1,9	-8,2
785	50,3	6,7	-1,9
814	101,3	32,3	5,5

f_{II} и f_{III} - разности между рассчитанным и экспериментальным давлением при расчете по II и III законам термодинамики соответственно. Систематический ход в значениях f_{III} указывает на наличие небольших систематических погрешностей. Однако, с. 11

погрешности значительно ниже, чем в рассмотренных литературных работах, выполненных в тех же температурных интервалах. Рассчитанная по тензметрическим измерениям стандартная величина энтальпии сублимации мышьяка равна $\Delta H_0^0 = 38140 \pm 1000$ ккал/моль. Погрешность величины ΔH_0^0 включает в себя доверительный интервал, найденный на основе критерия Фишера, и погрешность, обусловленную погрешностями термодинамических функций As (крист.) и $As_4(2)$.

Литературные данные по давлению насыщенного пара, полученные статическим методом измерения давления, обработаны по III закону термодинамики в предположении протекания в газовой фазе следующих реакций.



Выявлены недостатки этих работ. Предварительные расчеты показали, что концентрация $As(2)$ на несколько порядков меньше концентраций $As_2(2)$, $As_3(2)$, $As_4(2)$. Т.е. нельзя определить тепловой эффект реакции (4), как это пытались сделать в некоторых экспериментальных работах. Ни в одной из литературных работ не рассматривалась возможность присутствия в паре молекулы As_3 .

Анализ показал, что статическим методом измерения давления пара можно получить надежное значение энтальпии реакции (3) при увеличении точности измерения давления и тщательной очистке мышьяка от окислов. В связи с этим нами выполнено измерение давления насыщенного пара мышьяка ($C=7,44 \cdot 10^{-4}$ г/мл) статическим методом. Участок термического расширения находился в интервале $560-660^\circ C$. Методом наименьших квадратов вычислен угловой коэффициент термического расширения

$\beta = 0,15295 \pm 0,0005$ мм.рт.ст., который в пределах погрешности совпадает с величиной $\beta_0 = 0,15266 \pm 0,0009$ мм.рт.ст., рассчитанной по формуле $\beta_0 = \frac{2R}{MV}$. Это указывает на отсутствие заметного количества примесей в мышьяке.

Результаты измерения давления насыщенного пара мышьяка приведены в табл.3.

Таблица 3.

Результаты измерения давления насыщенного пара мышьяка.

$T, ^\circ K$	P мм.рт.ст.	ΔP мм.рт.ст.	P_{As_4} мм.рт.ст.	P_{As_2} мм.рт.ст.	P_{As} мм.рт.ст.	$P_{As} \cdot 10^5$ мм.рт.ст.
833	127,5	0,12	127,62	-	-	-
853	130,2	-0,28	129,92	-	-	-
872	133,4	0,07	133,47	-	-	-
891	136,4	0,16	136,56	-	-	-
913	139,4	-0,21	139,19	-	-	-
934	143,0	0,12	143,2	-	-	-
947	145,6	-0,25	143,6	0,31	1,44	0,05
966	148,7	-0,15	146,18	0,42	1,95	0,09
985	151,6	0,16	148,60	0,56	2,60	0,17
1006	155,6	-0,07	149,55	0,76	4,59	0,56
1026	159,0	0,21	153,53	1,01	4,68	0,57
1043	162,4	0,11	155,35	1,27	5,89	0,93
1060	165,2	0,09	156,96	1,58	7,35	1,49
1076	169,3	-0,11	158,29	1,92	8,98	2,28
1092	172,6	0,19	159,55	2,32	10,92	3,45
1113	177,6	0,03	160,71	2,94	13,98	5,83
1130	181,8	0,07	161,41	3,52	16,94	8,80
1148	186,5	0,16	161,74	4,24	20,68	13,39
1164	191,8	-0,63	161,89	4,94	24,34	19,19
1183	196,6	0,24	160,31	6,43	29,62	29,26

ΔP - разность между рассчитанным и экспериментальным давлением, P_{As_4} , P_{As_2} , P_{As} - парциальные давления соответствующих компонентов.

В результате расчета по III закону термодинамики получено:

$$\Delta H_f^0(As_2) = 47000 \pm 300 \text{ кал/моль}$$

$$\Delta H^0(l) = 55900 \pm 400 \text{ кал/моль}$$

$$S_a = 0,23 \text{ мм.рт.ст.}$$

Погрешности отвечают доверительной вероятности 0,95. Низкое значение дисперсии адекватности по сравнению со значениями других экспериментальных работ свидетельствует о надежности полученных результатов.

В шестой главе приведены результаты анализа по давлению неназощенного пара AsI_3 . Было выполнено три серии тензométrических опытов с различными начальными условиями ($C_1 = 10^{-3}$, $C_2 = 4 \cdot 10^{-4}$, $C_3 = 5 \cdot 10^{-5}$ г/мл). В зависимости от исходной навески AsI_3 в интервале 200-250 + 430-470°C температурные зависимости давления неназощенного пара соответствуют расширению идеального газа с молекулярным весом, равным весу мономерного AsI_3 . Выше 430-470°C начинается диссоциация AsI_3 . Анализ всех моделей с составом пара выполнен с использованием III закона термодинамики. Анализировали пять основных моделей, в каждой из которых учитывались следующие компоненты:

AsI_3, AsI_2, I_2, I (I), AsI_3, AsI, I_2, I (II), $AsI_3, As_4,$

As_3, As_2, As, I_2, I (III), $AsI_3, AsI_2, AsI, I_2, I$ (IV), $AsI_3,$

$AsI_2, AsI, As_4, As_3, As_2, As, I_2, I$ (V). На первом этапе анализа моделей использовали чисто статистические критерии. Рассматривались задачи - сравнение различных моделей в одном и том же опыте и проверка адекватности моделей эксперименту. Обе задачи решались на основе критерия Фишера. В первом случае рассматривалось отношение дисперсий адекватности S_a^2 для различных моделей, во втором - отношение дисперсий адекватности к экспериментальной дисперсии давления. На основе чисто статистического

подхода была отвергнута модель I. Сравнение моделей по критерию Фишера не дало оснований для дискриминации моделей 2-5. При привлечении дополнительных соображений (изменение процентного содержания компонентов, сравнение полученных значений энтальпий образования As_4 , выбор модели из двух равновероятных, из которых одна является (более полной) была выбрана IV модель, согласно которой в газовой фазе присутствуют молекулы $AsI_3, AsI_2, AsI, I_2, I$. В табл.4 приведены экспериментальные значения P, T и ΔP для каждой серии опытов, где P -давление в каждой точке, рассчитанное на последнем шаге итерации по модели IV. Результаты расчета по принятой модели также не противоречат опыту. Было высказано предположение, что для диссоциации AsI_3 скорости реакций, приводящих к образованию AsI_2, AsI, I_2 и I достаточно велики и равновесные концентрации этих веществ достигаются сравнительно быстро. С другой стороны, процессы, приводящие к образованию As_4, As_3, As_2 , по-видимому, протекают значительно медленнее, хотя между различными формами мышьяка равновесие устанавливается достаточно быстро. Об этом говорят результаты статических экспериментов по давлению насыщенного пара мышьяка и проведенный анализ работы [4], выполненной для смеси AsI_3 с мышьяком.

Нами проведено масс-спектрометрическое изучение состава газовой фазы для процессов сублимации и диссоциации AsI_3 . Анализ кривых эффективности ионизации основных ионов масс-спектра насыщенного пара показал, что в газовой фазе, кроме молекул AsI_3 , присутствуют также молекулы AsI_2, AsI, I_2 и I . При отсутствии в масс-спектре мышьяка объясняется тем, что мышьяк может накапливаться в условиях проведения масс-

Таблица 4.

Экспериментальные значения Γ , T и ΔP ненасыщенного пара As_2S_3

Опыт № 1			Опыт № 2			Опыт № 3		
T, K	P мм.рт.ст.	ΔP мм.рт.ст.	T, K	P мм.рт.ст.	ΔP мм.рт.ст.	T, K	P мм.рт.ст.	ΔP мм.рт.ст.
746	7.6	0.26	708	43.9	1.52	707	112.2	2.54
766	8.2	0.57	724	45.6	1.75	732	116.8	2.41
783	8.7	0.80	745	46.7	1.29	753	121.3	2.70
806	9.0	0.68	771	48.6	1.11	774	125.6	2.51
848	9.4	0.15	792	50.9	1.58	798	130.2	1.58
867	10.0	0.24	815	53.4	1.87	817	144.9	1.56
880	10.9	0.75	828	54.3	1.31	847	141.7	0.19
896	11.3	0.63	847	56.2	1.18	867	146.6	1.09
928	12.3	0.43	877	59.4	0.55	889	155.6	0.96
966	13.6	0.07	901	62.9	0.52	919	165.2	-0.16
976	13.9	-0.12	925	66.1	-0.26	933	170.9	0.13
986	15.0	-0.07	947	70.1	-0.35	952	177.2	-1.33
1016	15.3	-0.95	963	73.0	-0.69	975	187.8	-0.78
1030	16.2	-0.86	985	77.9	-0.65	997	198.4	-0.45
1049	17.6	-0.35	1006	82.5	-1.09	1017	208.8	0.07
1069	19.1	-0.35	1025	87.5	-0.98	1040	220.2	-0.51
1099	21.2	-0.16	1043	93.2	-1.59	1061	232.6	0.40
1133	22.8	-0.74	1069	100.5	-0.43	1080	244	0.98
1145	25.3	0.99	1088	105.9	0.78	1110	253	-7.89
1159	26.9	1.77	1110	114.8	1.19	1122	265.9	-2.41
			1127	119.5	0.39	1141	283.2	2.88
			1138	123.6	0.86	1150	294.9	5.51

спектрометрических последований за счет вязкого коэффициента конденсации.

Для получения независимых данных о составе негашенного пара AsI_3 были также изучены спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой частях спектра. Опыты выполнены в условиях, близких к условиям проведения тензиметрических опытов, - до $1000^\circ C$ с длительными выдержками при постоянной температуре. До начала диссоциации ($430-470^\circ C$) наблюдали сплошной спектр поглощения от видимой до ультрафиолетовой (2500Å) области обусловленный триiodидом мышьяка. Спектр молекулярного пара ($5000-7000\text{Å}$) обнаружен при $\sim 480^\circ C$. Закономерности изменения интенсивности спектра I_2 с температурой хорошо согласуются с результатами расчетов изменения концентрации I_2 , рассчитанной из тензиметрических данных по принятой модели диссоциации. Найдены температурные зависимости концентраций продуктов, образующихся при газофазном разложении AsI_3 . Определены значения энтальпии образования AsI и AsI_2 , которые равны:

$$\Delta H_f^\circ(AsI) = 32600 \pm 1500 \text{ кал/моль}$$

$$\Delta H_f^\circ(AsI_2) = 23600 \pm 1300 \text{ кал/моль.}$$

Доверительные интервалы для энтальпии образования AsI и AsI_2 были определены с помощью линий уровня функции $y^\circ = \sum \Delta R_k^\circ$ в окрестности ее минимума y_0° . Доверительная область определялась значениями y° , удовлетворяющими условию $y^\circ/y_0^\circ \leq F_{\alpha, \nu}(\xi, \xi)$, где ξ - число степеней свободы в данном опыте.

Учитывались также систематические погрешности за счет погрешностей в термодинамических функциях AsI_3, AsI_2, AsI . Выборочные дисперсии энтальпии образования AsI, AsI_2 , обусловленные погрешностями в Φ° -потенциалах AsI_3, AsI_2 ,

AsJ - вычислялись по формуле

$$\epsilon_n^2 = \sum_k \left(\frac{\partial \Delta H_{f_{on}}}{\partial \varphi_k} \right)^2 S_k^2$$

Результаты исследования методами масс-спектрометрии и электронной спектроскопии не противоречат выводам о диссоциации триоксида мышьяка, сделанным на основании анализа тензиметрических данных - равновесный состав системы определяется следующими компонентами: AsI_3 , AsI_2 , AsI , I_2 и I .

В приложении приведены используемые в работе термодинамические функции AsI_3 , AsI_2 , AsI , As_4 , As_2 .

В В О Д Ы

1. Измерено давление насыщенного пара над жидкими As_4S_4 , As_2S_3 и AsI_3 .

Определены температурные зависимости давления насыщенного пара сульфидов и иодидов мышьяка.

Расчитаны энтальпия и энтропия испарения As_4S_4 , As_2S_3 и AsI_3 , которые соответственно равны:

$$\Delta H_T = 20,48 \pm 0,89 \text{ ккал/моль}; \Delta S_T = 23,79 \pm 1,23 \text{ ккал.моль/град.}$$

$$\Delta H_T = 20,13 \pm 0,54 \text{ ккал/моль}; \Delta S_T = 20,71 \pm 0,64 \text{ ккал.моль/град.}$$

$$\Delta H_T = 14,82 \pm 0,19 \text{ ккал/моль}; \Delta S_T = 23,03 \pm 0,38 \text{ ккал.моль/град.}$$

2. Построена P-T проекция P-T-X диаграммы состояния системы $AsI_3 - As_2S_3$. Определены координаты точек четырехфазных

равновесий $S_{As_2S_3} S_{AsI_3} L G$ (P=0,5 мм.рт.ст. и T=388°K) и

$S_{As_2S_3} S_{AsI_3} L G$ (P=1,0 мм.рт.ст., T=453°K).

Определены координаты точек

M(P) (P=1,0 мм.рт.ст. и T=469°K) и

M(T) (P=2,8 мм.рт.ст. и T=483°K).

3. Найдены условия выщивания монокристаллов сульфидов мышьяка из газовой фазы.

4. Приведен термодинамический анализ по II и III законам термодинамики экспериментальных работ по давлению насыщенного и ненасыщенного пара мышьяка.

5. Статическим компенсационным методом с помощью манометра Бурдона изучено давление насыщенного пара мышьяка в интервале 658–814°K. Рассчитана стандартная энтальпия сублимации мышьяка, равная 38140 ± 1000 кал/моль при 0°K.

6. Исследован процесс диссоциации газообразного тетрамера мышьяка. Показано, что при 833 – 1183°K ненасыщенный пар состоит в основном из молекул As_4 и As_2 с примесями количествами As_3 и As : Определены энтальпия реакции $As_4(g) \rightleftharpoons 2As_2(g)$, равная 55900 ± 400 кал/моль и стандартная энтальпия образования As_2 $\Delta H^\circ_f = 47000 \pm 300$ кал/моль.

7. Методами измерения давления пара, электронной спектроскопии и масс-спектрометрии исследован состав ненасыщенного пара триоксида мышьяка в интервале 709–1150°K. Показано, что в газовой фазе присутствуют молекулы AsJ_3 , AsJ_2 , AsJ , J_2 и J .

8. Рассчитаны энтальпии образования газообразных AsJ_2 и AsJ , которые соответственно равны 23600 ± 1300 и 32600 ± 1500 кал/моль. Определены концентрации всех компонентов в ненасыщенном паре AsJ_3 при различных температурах.

По материалам опубликованы следующие работы:

1. А.Д.Руоин, Э.Г.Жуков, Л.М.Агамирова, В.Т.Калининков.

"Состав и термодинамические свойства ненасыщенного пара оксида мышьяка" - Журнал неорганической химии, 1979, т.24, №6, с.145'.

2. Л.М.Агамирова, Э.Г.Жуков, В.Т.Калининков "Исследование P-T-X фазовой диаграммы системы оксид мышьяка - сульфид мышьяка" - Журнал неорганической химии, 1979, т.24, №9, с.2571.

3. А.Д.Русян, Э.Г.Жуков, Л.М.Агамирова, В.Т.Калинников. "Испарение и термическая диссоциация триоксида мышьяка". Тезисы Всес.конференция "Термодинамика и полупроводниковое материаловедение", Москва, 1978г., с.II3.

4. А.С.Алиханян, А.В.Стеблевский, В.Б.Даварев, В.Т.Калинников, Я.Х.Гринберг, Э.Г.Жуков, Л.М.Агамирова, В.И.Горгороки. "Термодинамические свойства газообразных модифицированных мышьяка". Тезисы Всес.конференция "Термодинамика и полупроводниковое материаловедение". Москва, 1979, с.III.

5. Л.М.Агамирова, Э.Г.Жуков, В.Т.Калинников. Р-Т-Х-фазовая диаграмма системы $As_2S_3 - As_2S_5$. Тезисы Всес.конференция "Термодинамика и полупроводниковое материаловедение". Москва, 1979, с.I46.

6. А.Д.Русян, Л.М.Агамирова, Э.Г.Жуков, В.Т.Калинников. "Состав и термодинамические свойства компонентов насыщенного пара триоксида мышьяка." Тезисы VIII Всес.конференция по калориметрии и химической термодинамике, Иваново, 1979, с.344.

7. А.С.Алиханян, А.В.Стеблевский, В.Б.Даварев, В.Т.Калинников, Я.Х.Гринберг, Э.Г.Жуков, Л.М.Агамирова, В.И.Горгороки "Термодинамические свойства газообразных модифицированных мышьяка"; Неорг. материалы, 1980, т.16, №2.

8. Э.Г.Жуков, Л.М.Агамирова, В.Т.Калинников "Способ получения сульфидов мышьяка". Полож.решение по заявке №3631816/26 от 29.12.78г.

Ци друемиа литература

1. Русин А.Д., Яковлев О.П. - "Вестник Московск.ун-та, "Химия", 1973, т.14, №5, с.541.
2. Русин А.Д. - Вестн.Московск.ун-та, "Химия", 1975, т.16, №4, с.413.
3. Худсон Д., "Статистика для физиков", Мир, 1970.
4. Hillel R., Bonik J., Favre R. - Bull. Soc. Chem., 1975, N 11-12, p. 2456.

Заказ № 122 12/XII-79г. Объем 1,5п.л. Тираж 100экз.

Ротапринт ЦЭМИ АН СССР.