

Академия наук СССР
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
имени Н. С. Курнакова

Гринберту Э.Х.
с наилучшими
пожеланиями
З. Краф

Для служебного пользования

Экз. № 000087

УДК 541.123.034.6

АРАКЕЛЯН ЗАРУИ СОГОМОНОВНА

**P-T-х ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СЕЛЕНИДОВ ХРОМА И РТУТИ (Cr_2Se_3 , HgSe),
СЕЛЕНОХРОМИТОВ РТУТИ И КАДМИЯ
(HgCr_2Se_4 , CdCr_2Se_4)**

(Специальность 02.00.04 — Физическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1983

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

Научные руководители: доктор химических наук, профессор **В. Т. Калинин**; кандидат химических наук **В. А. Жегалина**.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **Г. Б. Равич**; кандидат химических наук, старший научный сотрудник **Б. А. Поповкин**.

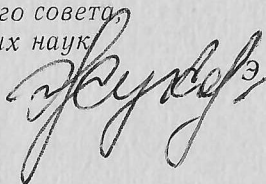
Ведущее предприятие — Институт неорганической химии СО АН СССР.

Защита состоится _____ 1983 г. 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 (117071, Москва, Ленинский проспект, 31).

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря Специализированного совета.

Автореферат разослан _____ 1983 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета
кандидат химических наук

 Г. ЖУКОВ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из основных задач физической химии полупроводниковых и других неорганических материалов является изучение Р-Т-х фазовых диаграмм, определение концентрационных границ нестехиометрических фаз и их термодинамических свойств. Рассматриваемые вопросы являются основой решения практически важных задач: разработки методов синтеза соединений, получения их в виде монокристаллов и пленок с контролируемым химическим составом и воспроизводимыми физическими свойствами.

Селениды хрома и ртути, селенохромиты ртути и кадмия с характерным для них сочетанием полупроводниковых и магнитных свойств могут найти применение для создания принципиально новых технических устройств СВЧ-техники, для получения магнитоуправляемых модуляторов когерентного излучения и т.д. Между тем, многие важные вопросы физической химии этих материалов не изучены. Имеющиеся в литературе сведения о термодинамических свойствах и отклонении от стехиометрии селенохромитов кадмия и ртути, селенидов хрома и ртути весьма немногочисленны и во многом противоречивы. В связи с этим исследование этих свойств и изучение Р-Т-х фазовых диаграмм соответствующих систем является весьма актуальным.

Цель работы заключалась в исследовании процессов испарения и термической устойчивости Cr_2Se_3 , $HgSe$, $HgCr_2Se_4$, $CdCr_2Se_4$, определении их термодинамических свойств, изучении Р-Т-х фазовых диаграмм и отклонения от стехиометрии селенида хрома и селенохромита ртути. Изучение этих вопросов статическим методом измерения суммарного давления пара возможно при наличии достаточно надежных термодинамических данных для реакций полимеризации селена. Критический анализ известных работ по равновесию селена в газовой фазе привел к заключению о необходимости экспериментальной проверки их

надежности, что также явилось одной из задач настоящей работы.

Научная новизна. Впервые изучена P-T-х фазовая диаграмма Cr_2Se_3 . Определены границы области гомогенности Cr_2Se_3 в широком интервале температур с погрешностью не более 0,03 ат.% Se. Показана возможность определения методом тензиметрии концентрационных границ фаз в условиях фазового превращения в твердом состоянии для соединений с узкой областью гомогенности (< 1 ат.%). Впервые определены концентрационные зависимости парциальных термодинамических функций селена для упорядоченной и неупорядоченной фаз на основе соединения Cr_2Se_3 .

Исследован процесс сублимации селенида ртути. Получены уточненные данные для давления диссоциации, на основании которых рассчитаны термодинамические характеристики процесса диссоциации и стандартная энтальпия образования кристаллического селенида ртути.

Впервые построена P-T диаграмма системы $\text{HgSe} - \text{Cr}_2\text{Se}_3$, исследовано отклонение от стехиометрии HgCr_2Se_4 . Получены данные для давления диссоциации HgCr_2Se_4 и рассчитаны термодинамические характеристики процесса диссоциации.

Впервые статическим методом измерено давление пара над CdCr_2Se_4 при температурах до 920°C . Показано, что соединение является фазой переменного состава и отличается высокой термической стабильностью в вакууме.

Практическая ценность. Изученные в работе P-T-х фазовые диаграммы Cr_2Se_3 и HgCr_2Se_4 , результаты определения отклонения от стехиометрии этих соединений, а также исследования процессов испарения и термической устойчивости Cr_2Se_3 , HgSe , HgCr_2Se_4 , CdCr_2Se_4 необходимы для разработки методов получения этих материалов с контролируемыми физическими свойствами. Данные о фазовых равновесиях в системе $\text{Cr} - \text{Se}$, термодинамических свойствах и термической устой-

чивости Cr_2Se_3 и Hg_2Se могут быть использованы при изучении взаимодействия в более сложных системах, компонентами которых являются вышеуказанные бинарные соединения.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы доложены на V Всесоюзной конференции по химии, физике и техническому применению халькогенидов (Баку, 1979 г.), Всесоюзной конференции "Термодинамика и полупроводниковое материаловедение" (Москва, 1979г.) на научной конференции ИОНХ им. П.С. Курнакова АН СССР (1979г.),

II Всесоюзном совещании по химии и технологии халькогенов и халькогенидов (Караганда, 1982г.), на Всесоюзной конференции "Химия и технология редких, цветных металлов и солей" (Фрунзе, 1982г.). По материалам выполненных исследований опубликовано 6 печатных работ.

Структура и объем диссертационной работы. Работа состоит из введения, 6 глав и выводов. Список цитируемой литературы содержит наименований. В первой главе приведен обзор литературы; во второй главе дано описание экспериментальных методов исследования; главы III-VI содержат результаты собственных исследований и их обсуждение. Работа изложена на страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков и 22 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен обзор литературы по физико-химическим свойствам селенидов хрома и ртути, селенохромитов ртути и кадмия. Установлено, что термодинамические свойства и отклонение от стехиометрии для этих соединений исследованы недостаточно, а для HgCr_2Se_4 вообще не изучались. Исследование P-T-x диаграмм проводилось только для системы $\text{Hg}-\text{Se}$ и для CdCr_2Se_4 . Опубликованные данные по давлению диссоциации селенида ртути не согласуются между собой и не позволяют оценить их надежность.

Рассмотрены особенности и методы исследования P-T-x фазовых

диаграмм полупроводниковых систем, методы определения отклонения состава соединений от стехиометрии и дается обоснование выбора метода исследования.

Во второй главе рассмотрены методы экспериментальной работы. В качестве исходных веществ для приготовления соединений и сплавов использовались высокочистые элементарные вещества: хром, кадмий и ртуть (99,999 масс.% - по данным изготовителей), селен марки ОСЧ 22-4. При приготовлении образцов для тензметрических измерений селен подвергали дополнительной очистке от неконтролируемых газовых примесей методами вакуумной плавки и дистилляции. Идентификация полученных веществ проводилась методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов.

Гетерогенные равновесия с участием газовой фазы исследовали статическим методом измерения суммарного давления пара с помощью мембранного манометра Бурдона. Давление компенсирующего газа до 40 мм рт.ст. измеряли U-образным манометром, заполненным маслом (чувствительность 0,07 мм рт.ст.); давление до 1 атм. измеряли ртутным манометром марки МБ1 с точностью $\pm 0,1$ мм рт.ст. Температуру контролировали с помощью отградуированной с точностью $\pm 1^\circ \text{ Pt/ Pt Rh}$ терморпарой и цифрового вольтметра Ф-30. Объем реакционной камеры манометра измеряли с точностью $\pm 0,1$ мл. Для измерений использовали манометры, для которых при высоких температурах упругая деформация мембраны не превышала уровня, соответствующего давлению 0,3-0,5 мм рт.ст. Электрическая печь с двумя независимыми нагревателями обеспечивала получение изотермической зоны с градиентом 0,2-0,5 $^\circ$ на длине 100-120 мм, что позволяло работать с объемами реакционной камеры манометра до 100 мл. Перед загрузкой вещества пустой манометр обезгаживали в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт.ст. при 900 $^\circ\text{C}$. Исследуемый образец обезгаживали в режиме, подбираемом индивидуально для каж-

дого вещества. Критерием установления равновесия служило постоянство давления при фиксированной температуре и совпадение давлений при нагревании и охлаждении.

Расчет равновесного состава пара по результатам измерения суммарного давления для селенсодержащих соединений осложнен явлением полимеризации селена.

В главе 3 содержатся результаты анализа известных работ [1-6] по исследованию равновесия селена в газовой фазе.

В соответствии с поставленными в работе задачами рассмотрены условия, которые должны выполняться при расчете состава пара:

1) возможность с достаточной точностью рассчитывать массу веществ в газовой фазе, т.е. плотность пара (при тензиметрическом определении отклонения состава соединений от стехиометрии); 2) достаточно высокая точность определения парциальных давлений, если не всех молекулярных форм селена P_{Se_n} , то хотя бы одной из них (например, для определения парциальных термодинамических функций селена в кристаллических фазах).

Выбор термодинамических данных, наилучшим образом удовлетворяющих этим требованиям, основывался на проверке их соответствия тензиметрическому эксперименту. С этой целью статическим мембранным методом измерено давление ненасыщенного пара селена с различными начальными условиями (плотность пара ρ равна 0,1614; 0,1784; 0,6610; 1,3806; 1,5666 мг/мл), охватывающими интервал температур 490-840°C и давлений 20-610 мм рт.ст. 0 соответствии термодинамических параметров эксперименту судили по величине разности между измеренным давлением (P эксл.) и рассчитанным с использованием термодинамических данных (P расч.). При таком сравнении понятие меры соответствия непосредственно связано с экспериментальными погрешностями измеренных на опыте величин давления и температуры. Расчеты выпол-

нены в идеальном приближении. Р расч. находили, решая систему уравнений (1)-(2) относительно X_{Se_n} - неизвестных концентраций молекулярных форм селена:

$$\sum_n 0,5n X_{Se_n} = G_{Se} / M_{Se_2} \quad (1)$$

$$X_{Se_n} = K_n^{-1} A^{(0,5n-1)} X_{Se_2}^{0,5n} \quad (2)$$

X_{Se_n} - мольная доли молекул Se_n , G_{Se} - масса селена, M_{Se_2} - молекулярный вес Se_2 ; $A = RT/V$; R - универсальная газовая постоянная, T - температура (K); V - объем манометра.

Константы равновесия K_n реакций полимеризации селена

$Se_n = 0,5 Se_2$ ($n = 2+3$) рассчитывали по уравнениям:

$$R \ln K_n = \Delta S_n - \Delta H_n / T \quad (3)$$

$$R \ln K_n = \left[\Delta S - \frac{\Delta(H_T - H_{298})}{T} \right] - \frac{\Delta H_{298}}{T} \quad (4)$$

при использовании термодинамических данных [1-4] и [5,6], соответственно.

По уравнениям (5) и (6) находили парциальные давления (P_{Se_n}) и суммарное (P расч.)

$$P_{Se_n} = A X_{Se_n} \quad (5) \quad P_{расч} = A \sum_n X_{Se_n} \quad (6)$$

Расчет выполнен на ЭВМ БЭСМ-6 по программе, составленной в лаборатории молекулярной спектроскопии химического факультета МГУ.

На основании полученных результатов (табл.1,2) сделан вывод, что термодинамические данные [1,2] обеспечивают наибольшую точность определения суммарного давления или плотности пара. Расчет с термодинамическими данными работ [3-6] приводит к значительно большим ошибкам. При максимальной исследованной плотности пара (табл.2) величина (P эксп. - P расч.) на один-два порядка превышает экспериментальную ошибку измерения давления методом мембранного манометра.

Таблица 1.

Стандартное отклонение в давлении σ (мм рт.ст.) = $\sqrt{\sum(P_{\text{экс}} - P_{\text{расч}})^2 / (N-1)}$

Состав пара								Метод исследования	Литература	Плотность пара, мг/мл				
Se ₂	Se ₃	Se ₄	Se ₅	Se ₆	Se ₇	Se ₈	0,1614			0,1784	0,6610	1,3806	1,5666	
+	+							С	[1]	0,61	0,73	2,37	2,64	3,52
+	+								[2]	0,73	0,77	1,89	2,30	3,15
+	+							М	[3]	2,00	1,98	8,25	17,97	21,61
+	+								[4]	2,93	3,15	20,76	57,80	57,35
+	+							Т	[5]	3,04	3,26	19,10	50,98	58,18
+	+								[6]	1,57	1,82	12,39	32,40	38,51

* метод исследования: С- статический метод мембранного манометра; М- масс-спектрометрия; Т- оценка термодинамических функций.

Таблица 2.

Давление ненасыщенного пара селена ($\rho = 1,5666$ мг/мл).

t, °C	P эксп. мм рт.ст.	(P эксп. - P расч.), мм рт.ст.					
		[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]
620	247,1	-1,5	-3,3	-25,7	-34,9	-38,9	-16,3
630	261,8	-1,7	-3,3	-23,7	-41,2	-44,5	-19,4
649	282,6	-1,3	-2,5	-19,9	-48,9	-50,9	-22,8
660	297,8	-1,0	-1,9	-17,0	-51,4	-55,1	-25,4
675	318,8	-1,3	-1,9	-13,2	-62,2	-61,0	-29,7
692	345,4	-1,3	-1,4	-7,7	-70,1	-66,1	-34,3
704	366,0	-1,7	-1,4	-3,6	-75,3	-69,0	-38,0
715	383,5	-3,2	-2,7	-1,1	-80,1	-71,0	-42,1
730	412,3	-2,3	-1,6	-5,9	-81,7	-70,7	-44,1
741	432,6	-2,9	-1,9	9,9	-82,4	-69,6	-46,1
753	454,5	-4,1	-3,0	13,6	-82,2	-67,7	-48,0
765	477,5	-4,4	-3,2	18,0	-79,3	-63,5	-48,1
780	505,6	-5,3	-4,1	22,6	-66,1	-57,1	-47,4
795	534,1	-5,1	-4,0	27,6	-66,1	-48,6	-44,3
810	562,6	-3,6	-2,7	32,7	-55,9	-38,3	-38,9
825	587,9	-4,8	-4,2	34,1	-17,8	-30,4	-35,3
840	609,4	-5,9	-5,6	34,2	-40,6	-23,7	-31,7

Для проверки выполнимости второго требования - возможности достаточно точного определения парциальных давлений селена - проведен расчет P_{Se_n} по результатам измерения давления ненасыщенного пара селена. Для нахождения P_{Se_n} решали систему уравнений:

$$P_{\text{эксп}} = \sum_n P_{Se_n} \quad (7);$$

$$K_n = P_{Se_2}^{0.5n} / P_{Se_n} \quad (8)$$

Из сопоставления значений P_{Se_n} , рассчитанных с [1-6], и их сравнения с литературными данными по экспериментальному определению парциальных давлений селена сделано заключение, что оценить надежность расчета P_{Se_n} можно только для молекулярной формы Se_2 . При этом, несмотря на условность модели равновесия, не учитывающей в составе пара ассоциатов с нечетным числом атомов, данные работ [1,2] позволяют рассчитывать P_{Se_2} с наибольшей точностью, таким образом наилучшим образом удовлетворяя и второму требованию, которое должно выполняться при расчетах состава пара.

Все последующие расчеты выполнены с использованием термодинамических данных [1]. Результаты расчета величин ($P_{\text{эксп.}} - P_{\text{расч.}}$) учитывались при оценке погрешностей в последующих расчетах.

В главе 4 приведены результаты изучения P-T-x фазовой диаграммы системы Cr - Se, исследования отклонения от стехиометрии и термодинамических свойств фаз, образующихся в области соединения Cr_2Se_3 .

P-T проекция (рис.1) построена по результатам измерения давления пара над образцами с содержанием селена 60-66 ат.%. Символы на трехфазных линиях обозначают: S_i - твердая фаза, L - жидкость, G - газ. В соответствии с P-T проекцией построена T-x проекция, изображенная на рис.1 схематически.

Моновариантное равновесие $S_f Se_2 G$ (линия CDF) соответствует фазовому превращению в твердом состоянии $\beta - \alpha$. Определены координаты точки D, соответствующей максимальной температуре устойчивос-

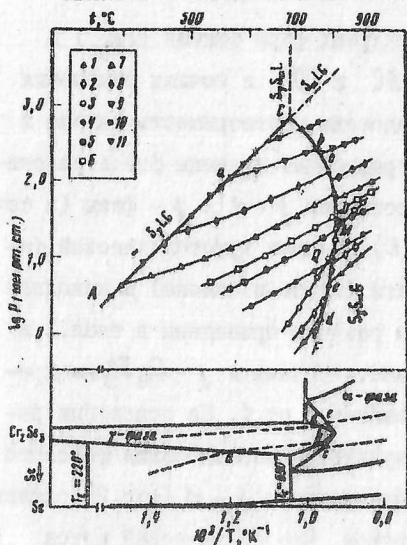


Рис. I. P-T и T-x проекции диаграммы. I-II - испарение образцов с исходным составом X (ат.% Se) при соотношении веса образца и объема манометра G/V (г/мл):

I	x = 60,0;	G/V = 0,002;
2	x = 60,0;	G/V = 0,004;
3	x = 60,0;	G/V = 0,025;
4	x = 60,2;	G/V = 0,00289;
5	x = 60,2;	G/V = 0,00761;
6	x = 60,2;	G/V = 0,01515;
7	x = 60,4;	G/V = 0,01468;
8	x = 60,8;	G/V = 0,01534;
9	x = 62,0;	G/V = 0,01534;
10	x = 62,0;	G/V = 0,05681;
II	x = 68,0	

ти β -фазы ($T_D = 320^\circ\text{C}$; $P_D = 37$ мм рт.ст.) и координаты точки C, соответствующей инвариантному равновесию $S_yS_aL_G$ ($T_C \approx 690^\circ\text{C}$; $P_C \approx 760$ мм рт.ст.). Для моновариантного равновесия S_yL_G (линия AC) получено уравнение *:

$$\lg P(\text{мм рт.ст.}) = -(4929 \pm 163)/T + (8,0037 \pm 0,2368) \quad (9)$$

в пределах ошибки эксперимента соответствующее давлению насыщенного пара селена. На этом основании сделан вывод об отсутствии заметной растворимости хрома в жидком селене до $\sim 670^\circ\text{C}$.

Из тензиметрических данных (кривые I-10 на рис. I) определялись концентрационные границы фаз. Известно, что до температуры $\sim 1000^\circ\text{C}$ газовая фаза в системе Cr-Se состоит практически только из селена.

* Коэффициенты в уравнениях $y = Ax + B$ находили обработкой данных методом наименьших квадратов. Погрешности соответствуют доверительной вероятности 0,95.

Расчетом парциальных давлений молекулярных форм селена (P_{Se_n}) и плотности пара на трехфазных линиях AC и CDF в точках изменения фазового состояния системы были определены растворимость селена в $f-Cr_2Se_3$ (в точках a, b) и концентрационные границы фаз в условиях фазового превращения в твердом состоянии $f-\alpha$: f -фазы (в точках b, d) и α -фазы (в точках c, e). Состав кристаллической фазы определяли по разности масс веществ (хрома и селена) в исходном образце и в газовой фазе. Результаты расчета приведены в табл.3 и на рис.2. Установлено, что растворимость селена в $f-Cr_2Se_3$ не превышает 1 ат.%. На основании результатов исследования фазового превращения $f-\alpha$ (рис.2) сделан вывод, что статический метод тензиметрики позволяет исследовать превращение типа порядок-беспорядок в условиях близких к равновесным. Показана возможность определения концентрационных границ фаз в условиях фазового превращения в твердом состоянии для соединений с небольшой областью гомогенности (< 1 ат.%).

Таблица 3.
Растворимость селена в $f-Cr_2Se_3$.

Точка на P-T проекции	t, °C	P, мм рт. ст.	X, ат.% Se
a ₇	393	44,0	60,30
a ₈	467	22,0	60,35
a ₉	543	95,2	60,37
a ₁₀	626	345,0	60,66
b ₉	770	269,2	60,34
b ₈	796	128,5	60,09

Оценена погрешность определения состава селенида хрома. При использовании для расчета состава пара данных [1] она не превышает 0,03 ат.% для всей исследованной области температур и давлений.

На основании полученных экспериментальных данных (рис.1) определены концентрационные зависимости парциальных термодинамических функций селена в пределах f и α -фаз: энтальпии и энтропия испаре-

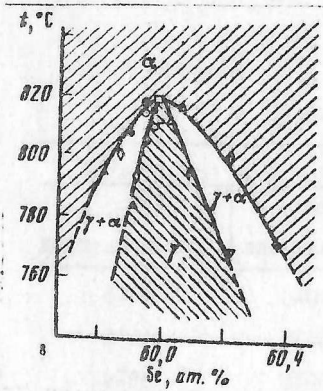


Рис.2. Т-х проекция диаграммы в области фазового превращения.

таны энтальпия и энтропия испарения Se_2 (табл.4). Расчет функций смешения селена производится по отношению к жидкому селену и выпол-

нения Se_2 , парциальные функции смешения. Температурные зависимости парциального давления селена P_{Se_2} для фиксированных составов, необходимые для расчета функций смешения селена, определяли из P_{Se_2} -х сечений (рис.3), построенных по результатам расчета P_{Se_n} и состава селенида хрома в области равновесий S_2G и $S_{n1}G$ (рис.1). Зависимости парциального давления P_{Se_2} от температуры аппроксимированы линейными уравнениями

$$\lg P_{Se_2} = A/T + B, \text{ из которых рассчитаны}$$

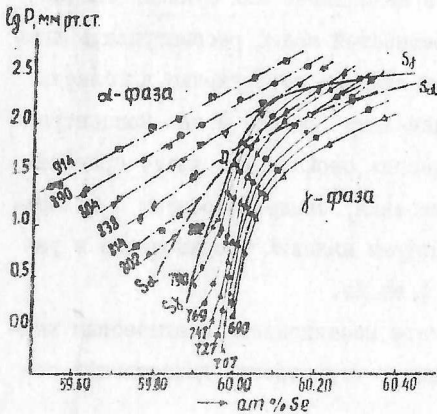


Рис.3. P_{Se_2} -х сечения (изотермы смешения).

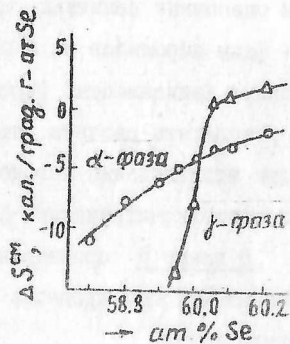


Рис.4. Энтропии смешения селена.

нен для области концентраций и температур, в которой в составе пара над селенидами хрома молекулярная форма Se_2 была преобладающей или сравнимой с основными компонентами.

Таблица 4.

Энтальпия и энтропия испарения Se_2 для β и α -фаз.

Состав фазы ат.% Se	β -фаза (700-800°C)		α -фаза (800-914°C)	
	ΔH_T ккал/моль	ΔS_T кал/моль·град	ΔH_T ккал/моль	ΔS_T кал/моль·град
59,70	-	-	60±6	45±5
59,80	-	-	54±5	41±5
59,90	-	-	50±5	39±4
59,95	64±8	51±8	47±5	37±5
60,00	48±5	39±5	45±4	35±4
60,05	29±4	22±4	43±2	34±2
60,10	26±4	20±4	42±4	34±4
60,20	23±3	19±2	38±5	31±5

смешения

Рассчитанные нами значения термодинамических функций селена из-за значительных суммарных погрешностей можно рассматривать лишь как оценочные величины. Однако, отчетливое обнаружение в области β -фазы перегибов на изотермах давления (рис.3) и на концентрационных зависимостях термодинамических свойств (на рис.4 приведены результаты расчета энтропии смешения) свидетельствует о возможности исследования методом тензиметрии явлений упорядочения в узких нестехиометрических фазах (< 1 ат.%).

В главе 5 приведены результаты исследования статическим мембранным методом процесса сублимации и термической диссоциации селенида ртути.

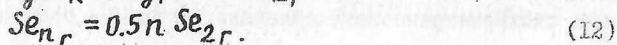
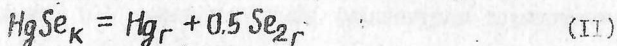
Давление диссоциации селенида ртути исследовано в интервале

температур 347-660°C с учетом особенностей соединения - существованием узкой области гомогенности и условий конгруэнтной сублимации. Установлено, что селенид ртути стехиометрического состава испаряется конгруэнтно и полученная нами зависимость

$$\lg P(\text{мм рт.ст.}) = -(6194 \pm 20) / T + (9,46 \pm 0,03) \quad (10)$$

отвечает минимальному давлению пара в бинарной системе $Hg - Se$. Полученные нами данные существенно отличаются от результатов известных экспериментальных работ, выполненных в той же области температур. Расхождения в абсолютных величинах давлений на порядок и более превышают экспериментальную ошибку измерения давления пара в использованной нами методике и достигают 100-170 мм рт.ст. при максимальной температуре эксперимента. Проанализированы возможные источники ошибок определения давления пара в известных из литературы работах и сделан вывод, что они являются систематическими. Результаты работ, выполненных косвенными методами и требующих для нахождения общего давления ($P_{\text{общ.}}$) расчета парциальных давлений селена ($\sum P_{Se_n}$), пересчитаны нами с использованием термодинамических данных [1] для реакций полимеризации селена. Предварительно на основании собственного эксперимента по измерению давления насыщенного пара селенида ртути было показано, что данные [1] позволяют рассчитывать состав пара в системе $Hg - Se$ с ошибкой того же порядка, что и для элементарного селена, и их использование вносит незначительный вклад в погрешность определения $P_{\text{общ.}}$ косвенными методами.

На основании полученных нами уточненных данных для давления диссоциации селенида ртути по II и III законам термодинамики рассчитаны термодинамические характеристики реакции диссоциации селенида ртути. Процесс диссоциации может быть представлен реакциями



Парциальные давления газообразных компонентов - атомарной ртути и молекулярных форм селена - рассчитывали решая систему уравнений (8), (13), (14).

$$P_{\text{экср}} = P_{\text{Hg}} + \sum_n P_{\text{Se}_n} \quad (13)$$

$$P_{\text{Hg}} = \sum_n n P_{\text{Se}_n} \quad (14)$$

Уравнение (14) отвечает условию конгруэнтной сублимации HgSe .

Для реакции (II) получены хорошо согласующиеся значения стандартной энтальпии при расчете по II и III законам термодинамики:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 45,05 \pm 0,18 \text{ ккал/моль} \quad (\text{II закон})$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 44,85 \pm 0,50 \text{ ккал/моль} \quad (\text{III закон})$$

С использованием величины ΔH_{298}° реакции (II), рассчитанной по III закону, определена стандартная теплота образования кристаллического селенида ртути $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HgSe}, \text{к}) = -13,5 \pm 0,8$ ккал/моль. Полученное значение согласуется с рекомендованным в [7] $(-14,2 \pm 1,5$ ккал/моль).

В шестой главе приведены результаты исследования процессов испарения и термической устойчивости HgCr_2Se_4 и CdCr_2Se_4 и изучения P-T-x фазовой диаграммы системы $\text{HgSe} - \text{Cr}_2\text{Se}_3$.

P-T диаграмма построена при температурах до 700°C (рис.5) по результатам измерения температурных зависимостей давления пара над образцами с содержанием селенида ртути 50-58 мол.%. T-x проекция приведена по литературным данным.

Трехфазное равновесие $\text{SHgSe} - \text{SHgCr}_2\text{Se}_4 - \text{G}$ является моновариантным - линия AC хорошо воспроизводится на образцах различных составов. Для равновесия $\text{SHgSe} - \text{SHgCr}_2\text{Se}_4 - \text{G}$ получено уравнение

$$\lg P(\text{мм рт.ст.}) = -(6248 \pm 58)/T + (9,57 \pm 0,08) \quad (15)$$

В пределах погрешностей определения коэффициентов уравнение (15) соответствует полученному нами уравнению (10) для давления диссоциации стехиометрического селенида ртути. На этом основании разрез

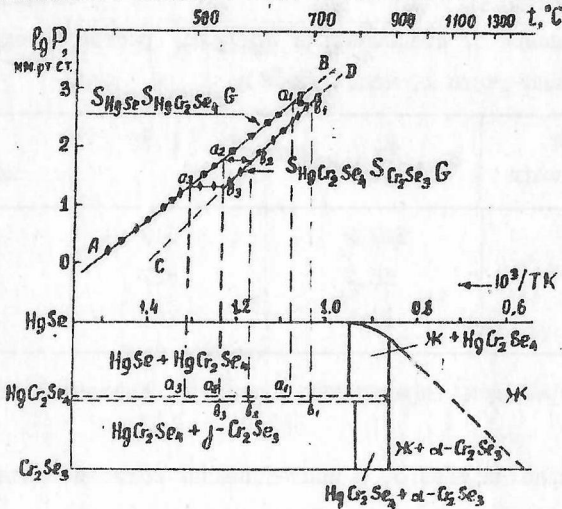


Рис. 5. P-T и T-x проекции диаграммы состояния системы $HgSe - Cr_2Se_3$. 1-4 - испарение образцов с исходным составом X (мол.% $HgSe$) при соотношении массы образца и объема мономера G/V (г/мл): 1-x = 52,86; $G/V = 0,0368$; 2-x = 50,81; $G/V = 0,0149$; 3-x = 50,00; $G/V = 0,3853$; 4-x = 58,00.

$HgSe - Cr_2Se_3$ в области составов от 0 до 50 мол.% $HgSe$ рассматривался как квазибинарный и полученные результаты по измерению давления пара использовались для определения отклонения от стехиометрии $HgCr_2Se_4$. Состав пара на линии AC в точках a_1, a_2, a_3 , соответствующих переходу от трехфазного равновесия $S_{HgSe} S_{HgCr_2Se_4} G$ к равновесию двух фаз $S_{HgCr_2Se_4} G$, определяли, решая систему уравнений (8), (13), (14). Состав селенохромита ртути рассчитывали по формуле

$$x, \text{ mol \% } HgSe = 100(N_{HgSe} - P_{Hg}V/RT) / (N_{HgSe} + N_{Cr_2Se_3} - P_{Hg}V/RT),$$

где N_{HgSe} и $N_{Cr_2Se_3}$ - числа граммы-молей селенидов ртути и хрома в исходном образце, V - объем манометра, T - температура в точке a . Результаты расчета приведены в таблице 5.

Отклонение от стехиометрии $HgCr_2Se_4$ (растворимость селенида ртути X, мол. % $HgSe$)

Точка на P-T и T-x проекциях	P, мм рт.ст.	t, °C	X, мол. % $HgSe$
a_1	517,9	643	49,96
a_2	55,2	527	49,92
a_3	19,6	484	49,87

Оценена погрешность определения состава X, составляющая 0,02-0,03 мол. %.

Как видно из табл. 5, в исследованной области температур стехиометрической селенохромит ртути термодинамически не стабилен. Максимальное содержание $HgSe$ в селенохромите равно 49,96 мол. %.

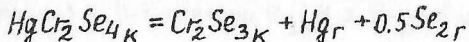
Высокотемпературные участки кривых $AaBD$, соответствующие диссоциации селенохромита ртути с образованием второй кристаллической фазы, селенида хрома, (равновесие $S_{HgCr_2Se_4} S_{Cr_2Se_3} G$), образуют семейство близко лежащих кривых (в масштабе рис. 5 они изображены одной линией BD). По этой причине строгий расчет границы области гомогенности со стороны Cr_2Se_3 оказался невозможным. Однако, из оценочных величин состава в точках δ следует, что область гомогенности селенохромита ртути по разрезу $HgSe - Cr_2Se_3$ невелика и составляет величину порядка 0,1 мол. %.

По результатам измерения давления пара над стехиометрическим селенохромитом ртути в интервале температур 583-695°C получено уравнение температурной зависимости давления пара для равновесия

$$S_{HgCr_2Se_4} S_{Cr_2Se_3} G \\ \lg P(\text{мм рт.ст.}) = (-7490,9 \pm 74)/T + (10,56 \pm 0,08) \quad (16)$$

Рассчитан состав пара и в предположении, что можно пренебречь не-

большими изменениями в составах кристаллических фаз, селенохромита ртути и селенида хрома, определены термодинамические характеристики реакции диссоциации селенохромита ртути



$$\Delta H_{\text{T}}^{\circ} = 51,25 \pm 0,92 \text{ ккал/моль}; \Delta S_{\text{T}}^{\circ} = 50,38 \pm 1,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

Возможности метода мембранного манометра в отношении селенохромита кадмия оказались ограниченными из-за высокой термической стабильности соединения. Давление пара над CdCr_2Se_4 измерено при различном соотношении массы вещества и объема испарения:

$G/V = 0,02; 0,04; 0,08 \text{ г/мл}$. Характер зависимостей давления пара в области равновесия $S_{\text{CdCr}_2\text{Se}_4} G$ является экспериментальным подтверждением существования области гомогенности для CdCr_2Se_4 . По результатам измерений в опыте с наибольшим значением G/V для интервала температур $740-900^{\circ}\text{C}$ получено уравнение температурной зависимости давления пара над CdCr_2Se_4 и рассчитаны термодинамические характеристики процесса испарения Se_2 . - Определена максимальная температура устойчивости CdCr_2Se_4 , составляющая $910-920^{\circ}\text{C}$ в зависимости от величины G/V .

ВЫВОДЫ

1. На основании эксперимента по измерению давления и плотности ненасыщенного пара селена проанализированы известные работы по равновесию селена в газовой фазе и выбраны термодинамические данные, позволяющие с наибольшей точностью рассчитывать состав пара в селеносодержащих системах.

2. Мелерше изучена P-T-x фазовая диаграмма системы Cr-Se в области соединения Cr_2Se_3 . Исследовано отклонение от стехиометрии Cr_2Se_3 в интервале температур $300-820^{\circ}\text{C}$. Установлено, что область гомогенности $\beta - \text{Cr}_2\text{Se}_3$ не превышает 1 ат.%. Показана

возможность определения методом тензиметрии концентрационных границ фаз в условиях превращения в твердом состоянии для соединений с узкой областью гомогенности (< 1 ат.%).

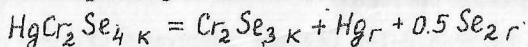
3. Построены P_{Se_2} - x и P_{Se_2} - T сечения P - T - x фазовой диаграммы Cr_2Se_3 . Определены концентрационные зависимости энтальпии и энтропии испарения Se_2 и энтальпии и энтропии смешения селена в области β и α -фаз. Установлена взаимосвязь характера концентрационных зависимостей термодинамических свойств с особенностями кристаллического строения β и α -фаз-наличием или отсутствием упорядоченного состояния.

4. Получены уточненные данные для давления диссоциации селенида ртути, на основании которых определена стандартная теплота образования кристаллического селенида ртути $\Delta_f H_{298}^0 (HgSe, к) = -13,5 \pm 0,8$ ккал/моль.

5. Построена P - T проекция P - T - x фазовой диаграммы системы $HgSe - Cr_2Se_3$ при температурах до $700^\circ C$. Показано, что трехфазное равновесие $S_{HgSe} - S_{HgCr_2Se_4} - G$ является моновариантным и отвечает давлению диссоциации стехиометрического селенида ртути.

6. Определена граница области гомогенности $HgCr_2Se_4$ со стороны селенида ртути при температурах $484-643^\circ C$. Показано, что максимальное содержание $HgSe$ в селенохромиите ртути составляет $49,96$ мол.%, а состав, отвечающий стехиометрии соединения, лежит вне области гомогенности.

7. Определена температурная зависимость давления диссоциации селенохромиита ртути для интервала температур $583-695^\circ C$. Рассчитаны энтальпия и энтропия реакции диссоциации



$$\Delta H_T^0 = 51,25 \pm 0,92 \text{ ккал/моль}; \Delta S_T^0 = 50,38 \pm 1,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

8. Измерено давление пара над $CdCr_2Se_4$ при температурах до $920^\circ C$. Показано, что селенохромит кадмия является фазой переменного

го состава и отличается высокой стабильностью в вакууме.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Аракелян Э.С., Жегалина В.А., Калинин В.Т., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Р-Т-х диаграмма состояния системы $Cr - Se$. Тезисы V Всесоюзной конференции по химии физике и техническому применению халькогенидов. Баку, 1979г.

2. Аракелян Э.С., Жегалина В.А., Калинин В.Т., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Исследование отклонения от стехиометрии Cr_2Se_3 тензиметрическим методом. Тезисы Всесоюзной конференции "Термодинамика и полупроводниковое материаловедение". Москва, 1979г.

3. Жегалина В.А., Аракелян Э.С., Калинин В.Т., Гринберг Я.Х. Р-Т-х фазовая диаграмма и отклонение от стехиометрии в Cr_2Se_3 . Журнал неорганической химии, 1980, т.25, №10, с.2807-2813.

4. Аракелян Э.С., Жегалина В.А., Калинин В.Т. Давление сублимации селенида ртути. Ж.неорган.материалы, 1981, т.17, №4, с.591-595.

5. Жегалина В.А., Аракелян Э.С., Ковалева И.С., Калинин В.Т. Термическая устойчивость селенида и селенохромита ртути; отклонение от стехиометрии $HgCr_2Se_4$. Тезисы II Всесоюзного совещания по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. Магарада, 1982г.

6. Жегалина В.А., Аракелян Э.С., Ковалева И.С., Калинин В.Т. Физико-химические основы получения Cr_2Se_3 и $HgCr_2Se_4$ заданного состава. Тезисы Всесоюзной конференции "Химия и технология редких, цветных металлов и солей". Фрунзе, 1982г.

Цитируемая литература.

1. Илларионов В.В., Лапина Л.М. Докл. АН СССР, 1957, т.114, №5, с.1021-1024.
2. Rau H. *Ber Bunsenges phys. Chem.*, 1967, B.71, S.711-715.
3. Berkowitz J., Chyrka W.A., *J. Chem. Phys.*, 1966, v. 45, p. 4289-4302.
4. Keller H., Rickert H., Detry D., Drowart J., Goldfinger P., *Zett. Phys. Chem. Neue Folge*, 1971, B. 75, S.273-286.
5. Mills K.C. *Thermodynamic Data for Inorganic Sulfides, Selenides and Tellurides*. L. 1974, p. 78.
6. Rau H. *J. Chem. Thermodynamics*, 1974, v. 6, p. 525-535.
7. Термические константы веществ. Справочник под ред. В.П.Глушко, вып. VI, М., "Наука", 1972, с.98