

на правах рукописи

ТЮРИН АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

**Синтез и термодинамические свойства фаз в системах
 $A^{III}-B^{VI}$ ($A = In, Ga; B = Se, Te$)**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва - 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук
Гавричев Константин Сергеевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Алиханян Андрей Сосович
(Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

доктор химических наук, профессор
Коробов Михаил Валерьевич
(МГУ им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет)

Ведущая организация: Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального
образования «Нижегородский
государственный университет им. Н.И.
Лобачевского»

Защита состоится «10» декабря 2013 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.02 в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, 31. Ознакомиться с авторефератом можно на сайте www.igic.ras.ru и на сайте ВАК РФ.

Автореферат разослан «8» ноября 2013 г.

**Ученый секретарь
Диссертационного совета,
кандидат химических наук,
доцент**

Очертянова Л.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Полупроводниковые соединения $A^{III}B^{VI}$ ($A = \text{In, Ga}; B = \text{Se, Te}$) находят применение в различных областях техники, в частности, в пьезоэлектронике, детекторах радиационного излучения, солнечных батареях, а также для легирования полупроводников, например, группы $A^{IV}B^{VI}$. Халькогениды индия и галлия ($\text{In}_2\text{Te}_3, \text{Ga}_2\text{Te}_3, \text{Ga}_2\text{Se}_3$) обладают радиационным ресурсом в сотни и тысячи раз большим, чем классические полупроводники, такие как германий, кремний, соединения $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$. В частности, они не изменяют свои физические характеристики после воздействия флюенсов порядка 10^{16} быстрых нейтронов на квадратный сантиметр.

Развитие современного материаловедения диктует необходимость разработки методов управляемого синтеза бинарных соединений с заданным составом, структурой, химическими связями и, как следствие, свойствами. Основой для такого синтеза является информация об условиях равновесия, термодинамических свойствах фаз в соответствующей системе, а также особенностях структуры. Однако условия синтеза, теплоемкость и термодинамические свойства фаз в системах $\text{Ga} - \text{Se}, \text{Ga} - \text{Te}, \text{In} - \text{Se}, \text{In} - \text{Te}$ либо не изучены, либо изучены недостаточно.

С учетом изложенного выше, **цель работы** состояла в получении комплекса точных и надежных данных по термодинамическим свойствам фаз в системах $\text{Ga} - \text{Se}, \text{Ga} - \text{Te}, \text{In} - \text{Se}, \text{In} - \text{Te}$.

Для достижения цели требовалось выполнение следующих **задач**:

1. усовершенствование условий синтеза фаз в системах $\text{Ga} - \text{Se}, \text{Ga} - \text{Te}, \text{In} - \text{Se}, \text{In} - \text{Te}$.
2. экспериментальное определение теплоемкости селенидов и теллуридов элементов третьей группы в широком интервале температур.
3. получение численных значений термодинамических функций в изученном температурном диапазоне.
4. определение характеристической температуры, размерности структуры и возможности использования фрактальной модели для описания температурной зависимости теплоемкости.

Научная новизна. В работе:

1. уточнена методика синтеза селенидов и теллуридов индия и галлия из расплава.
2. методом вакуумной адиабатической калориметрии определена их низкотемпературная теплоемкость.

3. для теллурида индия InTe проведено изучение теплоемкости в области высоких температур с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC111 SETARAM. Полученная методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) кривая $C_p(T)$ удовлетворительно согласуется с данными низкотемпературных измерений и экстраполирующей зависимостью по уравнению ДЕК.
4. для теллурида галлия Ga_2Te_3 дополнительно проведено изучение теплоемкости в области гелиевых температур методом релаксационной калориметрии на установке исследования физических свойств материалов Quantum Design PPMS 9. Отмечено хорошее согласование с данными низкотемпературной адиабатической калориметрии и отсутствие фазовых переходов до 2 К.
5. для теллурида галлия Ga_2Te_3 , селенидов индия и галлия InSe и GaSe дополнительно проведено изучение теплоемкости и термического поведения в области высоких температур методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter ® фирмы Netzsch.
6. для описания низкотемпературной теплоемкости, оценки характеристической температуры и выявления преимущественных мотивов в структуре (слои, цепи) изученных полупроводниковых соединений использована фрактальная модель.
7. с использованием сплайн-аппроксимации выполнено сглаживание кривых $C_p(T)$ и рассчитаны термодинамические функции (энтропия S^0 , изменение энтальпии $H^0(298.15 \text{ K}) - H^0(0)$ и приведенная энергия Гиббса Φ^0) для GaSe , Ga_2Se_3 , GaTe , Ga_2Te_3 , InSe , InTe .
8. рассмотрены факторы, влияющие на изменение термодинамических свойств (энтальпии образования $\Delta_f H^0$, стандартной энтропии $S^0(298.15 \text{ K})$) в рядах халькогенидов индия и галлия $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{III}}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ ($\text{A}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{In}$; $\text{B}^{\text{VI}} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

Практическая значимость.

1. полученные данные по теплоемкости, термодинамическим функциям имеют высокую точность и достоверность и могут быть использованы в банках данных и справочных изданиях.
2. модели описания теплоемкости в области низких температур позволяют оценить частоты колебаний решетки и характеристические температуры изученных фаз.

Объекты исследования: полупроводниковые соединения группы $A^{III}B^{VI}$ (селениды галлия GaSe и Ga₂Se₃, теллуриды галлия GaTe и Ga₂Te₃, селенид индия InSe, теллурид индия InTe).

Основные методы получения и исследования:

1. синтез материалов проводили прямым сплавлением в вакуумированных кварцевых ампулах.
2. кристаллы выращивали из расплава методом Бриджмена.
3. идентификация структуры и фазового состава соединений проводилась рентгеновскими методами анализа.
4. теплоемкость измерялась методами: а) вакуумной низкотемпературной адиабатической калориметрии, б) релаксационной калориметрии, в) дифференциальной сканирующей калориметрии.
5. для расчетов применены современная вычислительная техника и апробированные методы обработки данных.
6. оценку достоверности результатов проводили методами математической статистики.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты экспериментального исследования низкотемпературной теплоемкости и термодинамических свойств шести неорганических соединений (GaSe, Ga₂Se₃, GaTe, Ga₂Te₃, InSe, InTe) с использованием метода адиабатической калориметрии и релаксационной калориметрии.
- результаты экспериментального определения высокотемпературной теплоемкости GaSe, Ga₂Te₃, InSe и InTe, с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии.
- температурные зависимости термодинамических свойств изученных соединений в широком интервале температур.
- характеристические температуры и фрактонные размерности, отражающие выраженные особенности в кристаллической структуре халькогенидов индия и галлия.

Личный вклад автора заключался в планировании и проведении эксперимента, синтезе и диагностике образцов, измерении низкотемпературной теплоемкости, обработке полученных результатов, их интерпретации, написании статей и диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности физическая химия – 02.00.04 по пункту 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций

простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов».

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на 8 конференциях, в том числе международных: 1) XIV Международная конференция по химической термодинамике. Тез. докладов. Санкт-Петербург 2002. С.202. 2) Thermodynamics of alloys (TOFA-2002), Рим (Италия), 8-13 октября 2002. P.71. 3) Герасимовские чтения, М., МГУ, 29 - 30 сент. 2003, P II-13. 4) Высокочистые вещества и материалы: получение, анализ, применение. Нижний Новгород, 31 мая - 3 июня 2004. Тез. докладов XII конференции. С.86. 5) Международная конференция по химической термодинамике в России, 27 июня - 2 июля 2005. Тез. докладов, Т.1. Москва, 2005. С.57. 6) XVI International conference on chemical thermodynamics in Russia. Abstracts, Суздаль, 2007, Vol.1. P.2/S-150. 7) II конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тез. докладов. Москва, 2012. С. 64. 8) XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC - 2013), 23 – 28 сент. 2013. С. 199.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в российских рецензируемых журналах, рекомендованных перечнем ВАК, а также 8 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, пяти приложений.

Во введении обоснована актуальность работы, определен выбор объектов, дана краткая характеристика изученных соединений. Глава 1 представляет собой обзор литературных данных. Глава 2 посвящена изложению методики проведения эксперимента. В главе 3 представлены методика обработки данных калориметрии и расчета термодинамических функций. Описание данных по низкотемпературной теплоемкости и структуры с помощью модели фракталов приведено в главе 4. Глава 5 посвящена обсуждению полученных результатов, анализу факторов, влияющих на изменение термодинамических свойств (энтальпии образования $\Delta_f H^0$, стандартной энтропии $S^0(298.15 \text{ K})$) в рядах халькогенидов индия и галлия $A^{III}B^{VI}$ и $A^{III}_2B^{VI}_3$ ($A^{III} = \text{Ga, In}$; $B^{VI} = \text{S, Se, Te}$).

Объем работы. Работа изложена на 203 страницах и содержит 17 таблиц, 73 рисунка, 132 наименования цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении дается общая характеристика работы, включая ее цели и актуальность.

I. Обзор литературы

Первая глава представляет собой обзор литературы. В ней описаны T-x проекции фазовых диаграмм систем Ga-Se, Ga-Te, In-Se, In-Te, кристаллическая структура и термодинамические свойства фаз в указанных системах. В конце обзора каждой из четырех систем приведены выводы и постановка задачи исследования.

II. Экспериментальная часть

Вторая глава посвящена уточнению методики синтеза образцов и их диагностике. В ней приведено описание калориметров, изменений, внесенных в их конструкцию и усовершенствований методики измерения теплоемкости.

2.1. Уточнение методов синтеза и диагностика образцов халькогенидов элементов третьей группы.

В обзоре литературы отмечено, что часть образцов, использовавшихся разными авторами для термодинамических исследований (в частности, в системе In – Te) были не однофазны. Синтез теллуридов и, в большей степени, селенидов осложняется большим давлением пара халькогена. В связи с этим для получения однофазных образцов в методику их подготовки для изучения теплоемкости был введен ряд улучшений. В частности, образцы изготавливались в виде монокристаллов, что способствовало повышению их однородности. В соответствии с T-x проекциями p-T-x фазовых диаграмм для синтеза выбирались температуры и составы, отвечающие стабильным при комнатных температурах политипам. Поскольку из обзора литературы известно, что GaSe, Ga₂Se₃, GaTe, Ga₂Te₃, InSe и InTe плавятся когрудентно и области гомогенности включают стехиометрические составы, то для синтеза образцов бралась смесь, соответствующая стехиометрическим количествам компонентов (например, 2Ga+3Se в синтезе Ga₂Se₃). Монотеллурид индия InTe кристаллизуется при температуре 969 К в тетрагональной сингонии (только при высоких температурах и давлении переходит из тетрагональной (I) в кубическую (II) модификацию типа

NaCl). Термодинамически наиболее устойчивым политипом моноселенида галлия GaSe является ϵ -политип, кристаллизующийся при 1210 К в гексагональной сингонии. Селенид и теллурид галлия α -Ga₂Se₃ и α -Ga₂Te₃ имеют структуру сфалерита ($T_m=1280$ К и 1065 К, соответственно). Монотеллурид галлия GaTe имеет метастабильную гексагональную α модификацию и термодинамически устойчивый β -политип моноклинной сингонии, кристаллизующийся при температуре 1099 К. Стабильный политип селенида индия β -InSe имеет гексагональную сингонию ($T_m=933$ К). Гомогенизация расплава достигалась повышением температуры так, чтобы температура в печи была выше максимальной температуры плавления на 20 - 40 К. Однако практика показала, что нельзя бесконтрольно повышать температуру, так как при температурах, превышающих температуру плавления, возможно разрушение ампул из-за высокого давления пара халькогена. В процессе получения монокристаллов методом направленной кристаллизации скорость охлаждения расплава выбиралась таким образом, чтобы обеспечить фронт кристаллизации, близкий к плоскому, так как вследствие концентрационного переохлаждения для селенидов индия и галлия при скоростях, больших, чем 0.5 см·сутки⁻¹ возможна потеря морфологической устойчивости плоского фронта и переход к ячеистой структуре.

Так как при работе с селеном и селенидами металлов необходимо учитывать сравнительно высокое давление паров селена и вероятность «взрыва» ампулы, то одной из задач работы было уточнение методики синтеза селенидов галлия GaSe и Ga₂Se₃. Процесс синтеза проводился медленно, с осторожным повышением температуры. В процессе повышения температуры делалась продолжительная выдержка при температурах, когда происходит образование данных селенидов. Так как реакции образования GaSe и Ga₂Se₃ экзотермичны, то наибольшая выдержка была при температурах 1210 К и 1280 К соответственно, когда при интенсивном протекании реакции выделяется значительное количество тепла и температура внутри ампулы резко возрастает. При синтезе GaSe и Ga₂Se₃ сплавлением компонентов средняя скорость увеличения температуры не должна превышать 0.5 К·мин.⁻¹ и по мере приближения к T_m уменьшаться до 0.25 К·мин.⁻¹, а объем заполнения ампул должен быть максимален и составлять не менее 80%. Равномерное распределение температуры по всему объему – одно из основных требований,

предъявляемых к синтезу селенидов GaSe и Ga₂Se₃ сплавлением компонентов. Нарушение этого условия ведет к возгонке селенидов и «взрыву» ампулы. Во время синтеза селениды галлия не должны перегреваться больше температуры ликвидуса более чем на 40 - 50 К, чтобы не допустить разложение. К тому же, значительный перегрев расплава ведет к его переохлаждению при кристаллизации, а в переохлажденном расплаве труднее получить единственный центр роста. Управление зародышеобразованием также проводилось путем использования конического окончания кварцевых ампул для синтеза. Ампулы с расплавом охлаждали так, чтобы кристаллизация начиналась с заостренного конца. Поскольку объем расплава, находящегося в конусообразной части ампулы невелик, то вероятность образования одного центра кристаллизации увеличивается. Дальнейшее охлаждение проводилось так, чтобы изотермическая поверхность, близкая к точке плавления вещества, перемещалась от носика ампулы вверх через весь расплав. При этом происходил рост зародыша, возникшего в носике ампулы.

Итак, для повышения однородности образцов для термодинамических исследований были уточнены условия синтеза соединений A^{III}B^{VI}, уточнены температуры и состав шихты, градиенты температур в зоне роста, скорости протяжки (≈ 0.5 см·сутки⁻¹), получены кристаллические образцы с высокой степенью совершенства.

2.2. Низкотемпературные адиабатические калориметры.

Для определения теплоемкости соединений группы A^{III}B^{VI} в работе использовались пять экспериментальных установок: а) вакуумный адиабатический калориметр, сконструированный к.х.н. В.Е. Горбуновым и изготовленный в ИОНХ РАН; б) автоматический низкотемпературный адиабатический калориметр производства АОЗТ «Термис» (Менделеево, Моск. обл.); в) установка исследования физических свойств материалов PPMS 9 фирмы Quantum Design; г) дифференциальный сканирующий калориметр DSC-111 SETARAM; д) установка синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter ® фирмы Netzsch.

В конструкцию вакуумного адиабатического калориметра, сконструированного и изготовленного в ИОНХ РАН, были внесены усовершенствования.

2.2.1. Адиабатический калориметр ИОНХ РАН.

Основу установки составляют калориметр и криостат, описанные в [1]. В настоящей работе внесены изменения в конструкцию калориметра и криостата. Криостат по сравнению с рассмотренным в [1], сделан более удобным - электрические выводы, загерметизированные ранее с помощью композита на основе смолы ТК-75, были заменены на радиотехнический разъем с позолоченными контактами, что позволяет гарантировать вакуум в процессе измерений и легко отсоединять криостат от фланца при замене исследуемого образца. По сравнению с конструкцией, описанной в [1], в настоящей работе калориметр был перевернут на 180° таким образом, что дно контейнера с исследуемым веществом теперь находится сверху, а крышка контейнера – внизу. Калориметр в таком криостате закреплен на трех тонкостенных капиллярах из нержавеющей стали, при этом возможна его регулировка по высоте и соблюдение вертикальности. Такое устройство калориметрической системы позволило сократить до минимума число проводов, распаиваемых при замене исследуемого вещества – необходимо только распаять нагреватель внутреннего адиабатического экрана. Нагреватель внешней адиабатической ширмы соединяется при помощи радиотехнического разъема с позолоченными контактами, что обеспечивает быстрое соединение, надежный контакт и не требует использования специального инструмента. Это значительно упрощает смену образцов и даёт возможность избежать ошибок, вызываемых изменением тепловых констант прибора. Кроме того, появляется возможность иметь несколько контейнеров для одного калориметра, что особенно удобно при исследовании веществ, подготовка которых к измерениям требует значительного времени.

В низкотемпературном калориметре ИОНХ РАН была измерена теплоемкость GaSe, Ga₂Se₃, InSe и InTe. Перед проведением измерений температурной зависимости теплоемкости было выполнено изучение теплоемкости стандартного вещества (бензойной кислоты марки К-2) для подтверждения качества получаемых на калориметрической установке данных по теплоемкости. Отклонение экспериментальных значений от приведенных в литературе данных по теплоемкости бензойной кислоты [2] не превысило 0.25 % в области температур 50 - 300 К (рис. 1). В области ниже 50 К отклонение несколько увеличивалось (до 2 % при 15 К). Кривые

температурной зависимости теплоемкости GaSe, Ga₂Se₃, InSe и InTe определены в 88, 101, 128 и 84 экспериментальных точках соответственно.

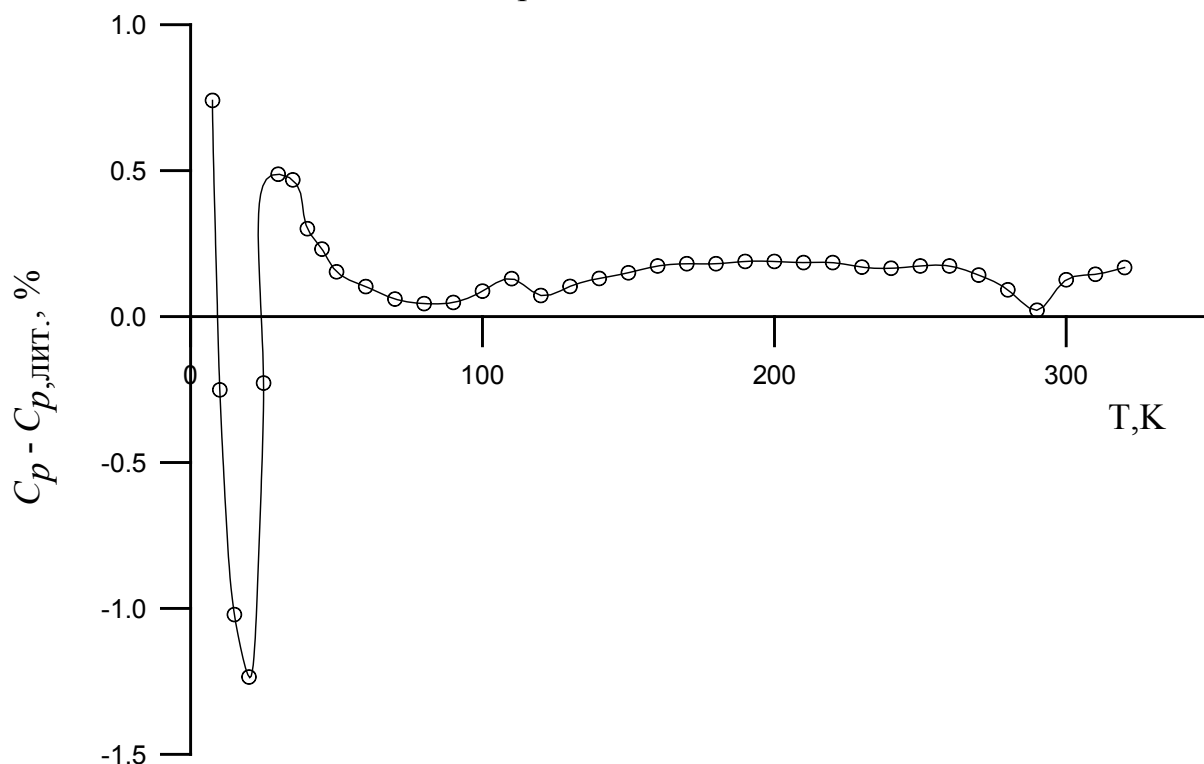


Рис. 1. Отклонение данных по теплоемкости бензойной кислоты от литературных данных [2].

2.2.2 Автоматический низкотемпературный адиабатический калориметр АОЗТ «Термис».

В автоматическом адиабатическом калориметре была измерена теплоемкость GaTe и Ga₂Te₃. Проверку надежности работы калориметра осуществляли посредством измерения C_p эталонного образца особо чистой меди, эталонного корунда и бензойной кислоты марки К-2. Теплоемкость веществ измерялась в интервале температур 5 – 350 К с “шагом” по температуре 0.1 – 1.0 К в области 5 – 80 К и 1.0 – 4.0 К – выше 80 К. Кривая температурной зависимости теплоемкости GaTe определена в 118 экспериментальных точках, Ga₂Te₃ – 134.

2.2.3. Установка исследования физических свойств материалов Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS) 9.

Измерения молярной теплоемкости Ga₂Te₃ при постоянном давлении C_p проведены по стандартной методике на кристаллическом образце Ga₂Te₃ размером несколько кубических миллиметров. Измерения проводились в температурном интервале 2 – 100 К релаксационным

методом в режиме нагревания платформы с образцом. Значение теплоемкости при определенной температуре измерялось в течении 10 – 15 мин., шаг изменения температуры при переходе от точки к точке составлял 1 К. Для поверки прибора использовали эталонный корунд, относительная ошибка измерений составляет менее 2%, и величина ее зависит от диапазона температур, в которых проводятся измерения. Кривая температурной зависимости теплоемкости Ga_2Te_3 на PPMS 9 определена в 258 экспериментальных точках.

2.2.4. Дифференциальный сканирующий калориметр DSC111 SETARAM.

Записи кривых нагревания ДСК образцов InTe проводились в атмосфере инертного газа в герметичных контейнерах из нержавеющей стали с никелевыми уплотнениями при почти полном заполнении веществом объема контейнера. Предварительно проводились холостые нагревания тех же стальных контейнеров с целью коррекции базовой линии ДСК и расчета теплоемкости образцов в режиме непрерывного нагревания. В области высоких температур теплоемкость InTe определена в 66 экспериментальных точках.

2.2.5. Установка синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter ® фирмы Netzsch.

ДСК-ТГ исследования проводились на установке синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter ® фирмы Netzsch в платиновых тиглях с крышкой, имеющей небольшое отверстие, в атмосфере инертного газа (He 6.0 (99.9999%)). Общий расход газа (защитный и продувочный) в процессе эксперимента составлял $50 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$. Экспериментальная часть заключалась в нагревании образца от комнатной температуры до 703 К со скоростью $20 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$. Расчет C_p проводился с помощью метода отношений, при этом в качестве эталона использовался сапфир.

III. Обработка данных

Для расчета стандартных термодинамических функций GaSe, Ga_2Se_3 , GaTe, Ga_2Te_3 , InSe, InTe в широком интервале температур был проведен анализ и обработка экспериментальных данных по теплоемкости. Эта задача выполнена с использованием метода сплайн-аппроксимации по программе, являющейся частью математического обеспечения банка данных ИВТАНТЕРМО [3].

Обработка экспериментальных данных проводилась в два этапа:

- 1) экстраполяция теплоемкости к 0 К;
- 2) сглаживание экспериментальных данных с учетом особенностей зависимости $C_p(T)$.

Низкотемпературная теплоемкость шести изученных соединений представляет собой монотонно увеличивающуюся гладкую кривую без каких-либо аномалий. Теплоемкость α -Ga₂Se₃ и α -Ga₂Te₃ определена впервые.

С помощью описанного пакета программ рассчитаны термодинамические функции изученных соединений (табл. 1). В табл. 1 также приведены энтальпии образования $\Delta_f H^0(298.15 \text{ К})$, использованные для расчетов и заимствованные из литературы.

Таблица 1

Термодинамические функции халькогенидов индия и галлия при $T = 298.15 \text{ К}$.

Термодинамич. функции	ε -GaSe	α -Ga ₂ Se ₃	β -GaTe	α -Ga ₂ Te ₃	β -InSe	InTe
$\Delta_f H^0(298.15 \text{ К})$, кДж·моль ⁻¹	-165.27± ±8.37 [5]	-405.85± ±20.92[5]	-119.66± ±12.55 [5]	-345.18 [6]	-117.99± ±12.55[5]	-71.2± ±0.3 [4]
$\Delta_f G^0(298.15 \text{ К})$, кДж·моль ⁻¹	-161.4± ±0.3	-397.5± ±0.8	-116.9± ±0.2	-339.0± ±0.7	-112.7± ±0.2	-69.67± ±0.14
$\Delta_f S^0(298.15 \text{ К})$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	-13.05± ±2.10	-28.17± ±3.81	-9.282± ±0.169	-20.86± ±0.35	-17.75± ±2.52	-5.118± ±0.209
$C_p^0(298.15 \text{ К})$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	47.67± ±0.10	120.8± ±0.2	48.96± ±0.10	119.3± ±0.2	49.43± ±0.10	50.67± ±0.10
$S^0(298.15 \text{ К})$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	70.17± ±0.14	180.4± ±0.4	81.30± ±0.16	209.8± ±0.4	82.20± ±0.16	102.2± ±0.2
$H^0(298.15 \text{ К}) - H^0(0)$, кДж·моль ⁻¹	9.972± ±0.020	25.32± ±0.05	10.84± ±0.02	27.19± ±0.05	10.94± ±0.02	12.19± ±0.02
$\Phi^0(298.15 \text{ К})$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	36.72± ±0.07	95.52± ±0.19	44.95± ±0.09	118.6± ±0.2	45.50± ±0.09	61.33± ±0.12

$$\Phi^0(T) = - [G^0(T) - H^0(0)]/T$$

На основании экспериментальных данных по теплоемкости тех

изученных соединений, для которых были получены данные ниже 15 К: GaTe, Ga₂Te₃ и InSe, были построены зависимости C_p/T от T^2 (рис. 2). Из рис. 2 видно, что в интервале температур 2 - 15 К полученная зависимость близка к линейной и проходит через начало координат. Это свидетельствует о том, что температурная зависимость теплоемкости халькогенидов в этом интервале описывается выражением:

$$C_p = \alpha T^3$$

и можно полагать, что для ее описания и экстраполяции данных к 0 К пригодна модель Дебая.

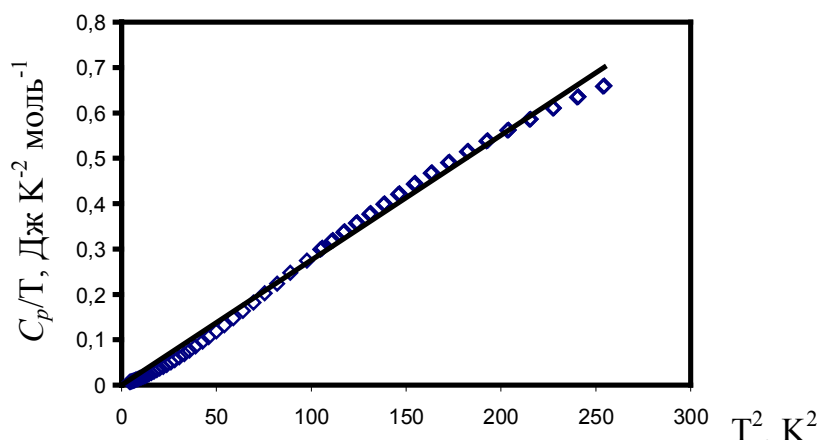


Рис. 2. Зависимость $C_p/T=f(T^2)$ в области 2.05 – 15.95 К для Ga₂Te₃.

IV. Описание данных по низкотемпературной теплоемкости и структуры с помощью модели фракталов

Для оценки характеристической температуры и фрактальной размерности был использован подход, описанный в [7].

Изохорная теплоемкость C_V теллурида индия InTe была определена, используя уравнение Нернста – Линдемана $C_p - C_V = 1.22 \cdot 10^{-3} C_p^2 T/T_m$ (где T_m - температура плавления InTe). Из величин C_V были рассчитаны величины характеристической температуры в изученном температурном интервале (рис. 3), для чего теплоемкость InTe на грамм-атом трансформировали в характеристическую температуру. На рис. 3 видно, что при температурах выше 100 К характеристическая температура становится практически постоянной и равной 186 ± 5 К. Выше 220 К характеристическая температура начинает падать, что может быть связано с ангармонизмом тепловых колебаний и неточностью определения вклада работы расширения решетки.

Для описания размерности кристаллической решётки GaSe и оценки его характеристической температуры, из величин C_V GaSe в изученном температурном интервале были рассчитаны температурные зависимости характеристической температуры Θ для трёх величин фрактонной размерности D (2, 2.5 и 3). По максимальному значению Θ можно определить характеристическую температуру GaSe, она близка к 350 ± 15 К. Используя оцененную характеристическую температуру Θ рассчитали температурную зависимость фрактонной размерности GaSe для $\Theta = 330$ К (что отвечает $D = 3$), 350 К ($D = 2.5$), 370 К ($D = 2$) (рис. 4). Из рис. 4 следует, что при экстраполяции к нулю Кельвина все кривые, независимо от характеристической температуры, использованной в расчёте, стремятся к одной и той же величине фрактонной размерности, меньшей 3, что позволяет подтвердить слоистый характер кристаллической решётки изучаемого соединения. Этот результат хорошо коррелирует со структурными данными о наличии слоев в структуре GaSe.

Θ_D , К

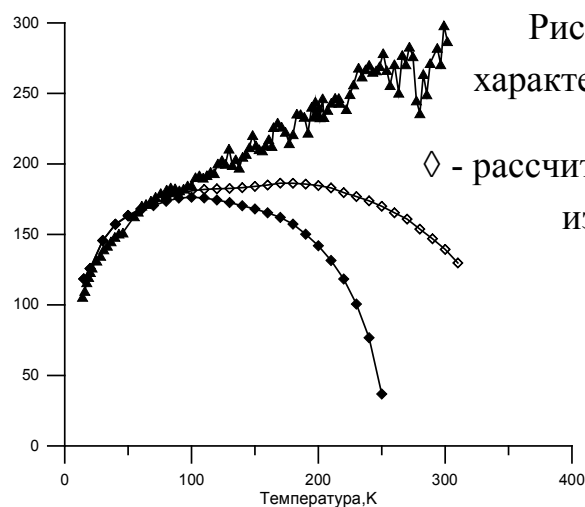


Рис. 3. Температурная зависимость характеристической температуры InTe: \diamond - рассчитанная из $C_V(T)$, \blacklozenge - рассчитанная из $C_p(T)$, \blacktriangle - рассчитанная из $C_p(T)$ [8].

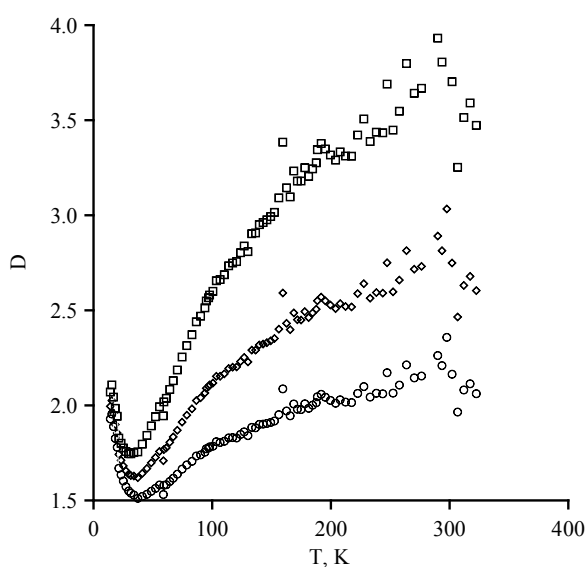


Рис.4. Температурная зависимость фрактонной размерности GaSe (\square - $\Theta=330$ К, \diamond - $\Theta=350$ К, \circ - $\Theta=370$ К).

Для Ga_2Se_3 так же измеренная теплоемкость может быть представлена в виде суммы вкладов изохорной теплоемкости C_V (в нашем

случае это вклад, учитывающий решеточные колебания) и работы расширения решетки $C_p - C_V$. Характеристическая температура Θ^∞ Ga_2Se_3 , рассчитанная с использованием фрактального подхода описания теплоемкости, составила 340 ± 10 К.

Характеристическая температура Θ^∞ монотеллурида галлия GaTe , рассчитанная из данных по теплоемкости, составила 270 ± 10 К, что почти в полтора раза больше значения, определенного ранее и полученного из данных теплопроводности.

На рис. 5 приведён вид температурных зависимостей фрактонной размерности Ga_2Te_3 . Рассмотрение вида кривых $D(T)$ позволяет оценить характеристическую температуру Ga_2Te_3 , равную 280 ± 20 К. В литературе нами не обнаружено значение температуры Дебая Ga_2Te_3 .

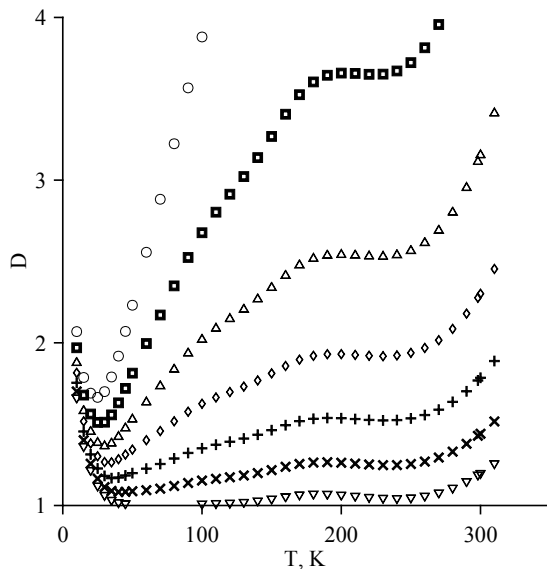


Рис. 5 Вид кривых фрактонной размерности Ga_2Te_3 в зависимости от выбранной характеристической температуры (\circ - 240 К, \blacksquare - 260 К, \triangle - 280 К, \diamond - 300 К, $+$ - 320 К, \times - 340 К, ∇ - 360 К).

В работе рассчитана температурная зависимость фрактонной размерности InSe для $\Theta = 250$ К, 260 К, 270 К и 280 К. При экстраполяции к нулю Кельвина все кривые стремятся к одной и той же величине фрактонной размерности, немного большей 2, что позволяет подтвердить слоистый характер кристаллической решётки изучаемого соединения. Этот результат также хорошо коррелирует со структурными данными о наличии слоев в структуре InSe . Из величин C_V InSe в изученном температурном интервале была рассчитана температурная зависимость характеристической температуры Θ . По максимальному значению Θ можно оценить характеристическую температуру InSe (275 ± 15 К). Характеристические температуры халькогенидов индия и галлия, определенные в настоящей работе, сведены в таблице 2.

Итак, в области низких температур фрактонная размерность позволяет судить о размерности кристаллической структуры, и с ее помощью можно связать данные по теплоемкости с информацией об особенностях реальной структуры. На основании анализа зависимости фрактонной размерности от температуры определены преимущественные мотивы в структуре соединений, в частности слои для GaSe, GaTe, InSe. В этих структурах отдельные пакеты ...В-А-А-В... (А = Ga или In, В = Se или Te) связаны между собой силами, близкими к Ван-дер-Ваальсовым. В таких пакетах атомы более электроположительного элемента «А» (Ga, In) образуют 4 связи, из которых одной осуществляется взаимодействие с таким же атомом «А», а тремя оставшимися – с атомами «В». Атомы более электроотрицательного элемента «В» (Se, Te) дают по 3 связи (только с атомами «А»). Электроны внешнего слоя каждого типа атомов в $A^{III}B^{VI}$ находятся в состоянии, близком к sp^3 -гибридному. Фактически четырехвалентное состояние атома «А» в $A^{III}B^{VI}$ достигается за счет образования одной из связей «А-В» по донорно-акцепторному механизму. По этой же причине валентность атома «В» достигает 3-х. По мере увеличения различия электроотрицательностей атомов «А» и «В», усиливаются силы, действующие между слоями, что приводит к росту фрактонной размерности.

Таблица 2

Характеристические температуры соединений $A^{III}B^{VI}$.

Соединение	GaSe	Ga ₂ Se ₃	GaTe	Ga ₂ Te ₃	InSe	InTe
Θ, К	350	340	270	280	275	186

При обработке данных низкотемпературной калориметрии соединений $A^{III}B^{VI}$ использовано представление о мультифрактальности ансамбля фононов. При этом характеристическая температура остается строго постоянной, а фрактонная размерность фононного облака является функцией температуры.

V. Обсуждение результатов

Глава 5 посвящена обсуждению полученных результатов.

Чтобы описать поведение теплоемкости α -Ga₂Te₃ в области самых низких температур, помимо данных адиабатической калориметрии, мы определили теплоемкость методом релаксационной калориметрии в области 2-100 К. Из рис. 6 видно, что кривая, полученная методом

релаксационной калориметрии (> 2 К), хорошо продолжает кривую, полученную адиабатической калориметрией (> 9 К).

Для аппроксимации теплоемкости при высоких температурах в справочных изданиях наиболее часто используют уравнение Майера-Келли. Теплоёмкость GaSe, Ga₂Te₃, InSe, определенную в области высоких температур на установке синхронного термического анализа STA 449 F1, с удовлетворительной погрешностью сгладили, используя эмпирическое уравнение Майера-Келли $C_p = a + b \cdot T - c \cdot T^{-2}$, параметры которого приведены в табл. 3. Эти данные можно рекомендовать как справочные. На кривой теплоемкости Ga₂Te₃ (единственного соединения из изученных) при ≈ 320 К наблюдается излом. Появление излома может быть связано с окислением теллурида с выделением свободного теллура. Ранее [9] уже отмечалась возможность того, что образцы теллуридов галлия могут «пылить». Действительно, после эксперимента у выходного отверстия крышки тигля была обнаружена конденсация паров исходного вещества, а внутренняя часть тигля оказалась покрыта серым налетом. По этой причине для расчета термодинамических функций использовались только низкотемпературные величины теплоемкости α -Ga₂Te₃.

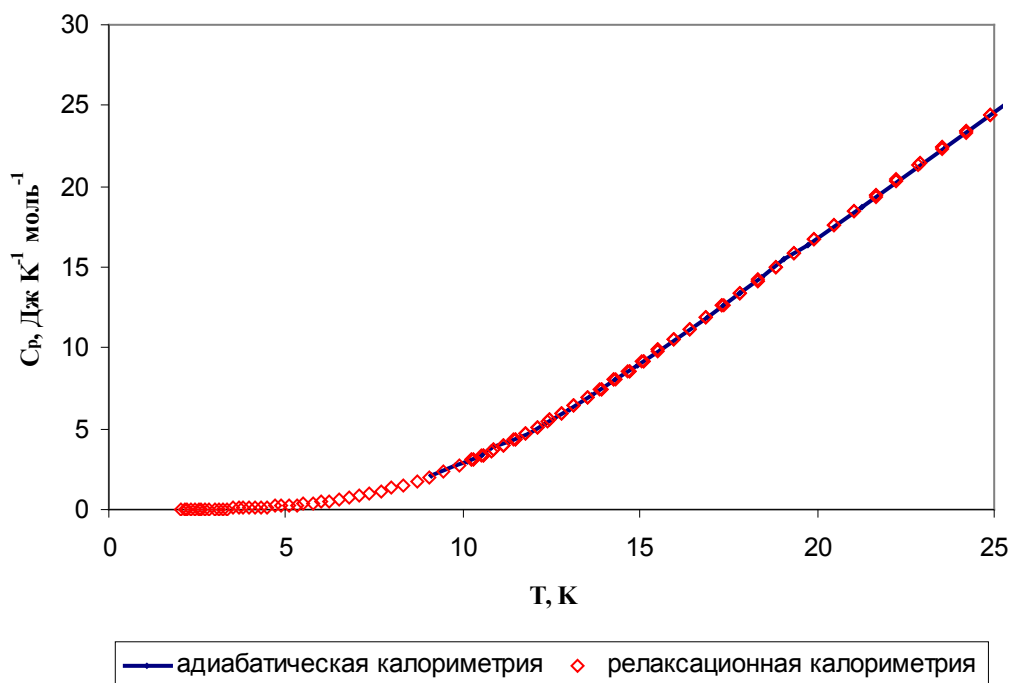


Рис. 6. Сопоставление низкотемпературной теплоемкости Ga₂Te₃, полученной методом адиабатической калориметрии (> 9 К) и методом релаксации (> 2 К).

Таблица 3

Коэффициенты a, b и c в уравнении Майера-Келли.

Соединение	a, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	b, Дж·К ⁻² ·моль ⁻¹	c, Дж·К·моль ⁻¹
GaSe	37.725	0.034	-13420.9
Ga ₂ Te ₃	22.448	0.233	2430762.6
InSe	36.769	0.038	109878.5

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что величины $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ и $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$ (по модулю) и определяемая ими термодинамическая стабильность (устойчивость к распаду на простые вещества: металл A^{III} и халькоген B^{VI}) убывают по мере роста атомных номеров элементов от Ga к In в рядах одноподобных (A^{III}B^{VI} или A^{III}₂B^{VI}₃) соединений.

Разница в природе компонентов, образующих соединения A^{III}B^{VI} и A^{III}₂B^{VI}₃ дает основание утверждать, что связь между ними не является чисто ковалентной. Электронная плотность между атомами должна быть ассиметричной и смещена к более электроотрицательному аниону. Эта зависимость отражает две тенденции:

- Уменьшение вклада р-электронов в химическую связь атомов A^{III} и B^{VI} по мере роста главного квантового числа и роста атомного радиуса.
- Увеличение размерного несоответствия атомов элементов III и VI групп (по мере увеличения размерного несоответствия атомов перекрывание атомных орбиталей уменьшается, и, как следствие, уменьшается прочность связей A^{III}-B^{VI}).

Изменение энтальпии образования в рядах A^{III}B^{VI} связано с изменением ионной и ковалентной составляющих химической связи. Уменьшение ионности связи при переходе от сульфидов к теллуридам приводит к уменьшению прочности химической связи металл – халькоген и уменьшению отрицательности энтальпии образования $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$.

По сравнению с фазами A₂B₃ наибольшей термодинамической стабильностью обладают фазы АВ.

Отметим, что зависимость энтальпии образования от температуры плавления в ряду халькогенидов галлия GaS-GaSe-GaTe имеет вид прямой. Такая эмпирическая зависимость может быть обусловлена близостью структуры и параметров решетки: моносульфид и моноселенид галлия

имеют гексагональную сингонию, а для теллурида галлия гексагональная сингония метастабильна, устойчивая же моноклинная решетка имеет параметры a и b близкие к таковым у GaS и GaSe. Для монохалькогенидов индия: InS, InSe и InTe такой эмпирической зависимости между $\Delta_f H^0$ от T_m не наблюдается. Это можно объяснить тем, что элементарная ячейка этих соединений, в отличие от монохалькогенидов галлия, состоит из четырех атомов, в решетке присутствуют два разновалентных атома индия In^{+1} и In^{+3} и два атома халькогена.

Стандартные энтропии $S^0(298.15 \text{ K})$ для $\alpha\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ и $\alpha\text{-Ga}_2\text{Te}_3$ определены впервые, а для $\varepsilon\text{-GaSe}$, $\beta\text{-GaTe}$, $\beta\text{-InSe}$ и InTe уточнены и согласуются с литературными данными. Энтропии образования $\Delta_f S^0(298.15 \text{ K})$ рассчитаны с использованием стандартных энтропий компонентов (Ga, In, Se, Te). Стандартная энтропия $S^0(298.15 \text{ K})$ и энтропия образования $\Delta_f S^0(298.15 \text{ K})$ зависят от интенсивностей и величин частот колебательного спектра, от взаимного расположения различных уровней энергии молекул в системе, то есть от фононного спектра. С ростом молекулярной массы соединений наблюдается закономерный рост стандартной энтропии, например, от $70.17 \pm 0.14 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ у GaSe до $102.2 \pm 0.2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ у InTe. Усложнение молекулы также приводит к возрастанию энтропии, что связано с увеличением набора электронных, колебательных, вращательных и поступательных мод.

Отметим, рост энтропии $S^0(298.15 \text{ K})$ на г-ат по мере увеличения молярной массы как для соединений АВ, так и для соединений A_2B_3 , причем энтропия халькогенидов A_2B_3 оказывается ниже энтропии фаз АВ. Изменение энтропии $S^0(298.15 \text{ K})$ в ряду халькогенидов $A^{III}S - A^{III}Se - A^{III}Te$ обусловлено колебательным вкладом – уменьшением жесткости решетки, понижением частоты колебаний, увеличением массы атомов и, как следствие, увеличением межатомных расстояний и понижением температуры Дебая.

Выводы

1. На основании впервые проведенного систематического исследования теплоемкости стабильных при комнатных температурах политипов шести селенидов и теллуридов индия и галлия в интервале температур 4 – 350 К вычислены значения стандартных термодинамических функций (теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и изменения энтальпии) в области низких температур. С использованием литературных данных по энтальпиям образования из простых веществ, для указанных соединений определены энергии Гиббса образования.
2. По результатам измерений, проведенных методом дифференциальной сканирующей калориметрии, впервые определены температурные зависимости теплоемкости GaSe, Ga₂Te₃, InSe, InTe в области 300 – 700 К и рассчитаны термодинамические функции в указанном диапазоне.
3. Установлено, что в области самых низких температур зависимость $C_p/T = f(T^2)$ для полупроводниковых соединений A^{III}B^{VI} имеет линейный вид. Это позволяет использовать модель Дебая для экстраполяции к нулю Кельвина и расчета абсолютных значений термодинамических функций.
4. Показана применимость фрактальной модели температурной зависимости теплоемкости для GaSe, Ga₂Se₃, GaTe, Ga₂Te₃, InSe, InTe. Определены параметры модели: характеристическая температура и температурная зависимость фрактонной размерности.
5. Рассмотрены факторы, влияющие на изменение термодинамических свойств (энтальпии образования $\Delta_f H^0$, стандартной энтропии $S^0(298.15 \text{ K})$) в рядах халькогенидов индия и галлия A^{III}B^{VI} и A^{III}₂B^{VI}₃ (A^{III} = Ga, In; B^{VI} = S, Se, Te).
6. Уточнена методика синтеза, позволяющая получать кристаллические образцы стабильных политипов селенидов и теллуридов индия и галлия из расплава.
7. Модернизирована прецизионная калориметрическая установка ИОНХ РАН, в результате чего удалось сохранять постоянство теплового значения калориметра при смене образцов. На основании данных по измерению теплоемкости стандартных веществ установлены метрологические характеристики используемого в ИОНХ РАН вакуумного адиабатического калориметра АОЗТ «Термис».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В ПУБЛИКАЦИЯХ

статьи в журналах, рекомендованных перечнем ВАК РФ:

1. K. S. Gavrichev, L. N. Golushina, V. E. Gorbunov, G. A. Sharpataya, A. V. Khoroshilov, A. D. Izotov, O. V. Ilyukhin, A. V. Tyurin, V. P. Zlomanov, and V. M. Gurevich The Heat Capacity and Thermodynamic Properties of InTe in the Temperature Range 15–600 K. // *Rus J. of Physical Chemistry*, 2001, Vol. 75, Suppl. 1., S100 – S104.
2. А.В. Тюрин, К.С. Гавричев, В.Е. Горбунов, Л.Н. Голушина, А.Д. Изотов, В.П. Зломанов. Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства GaSe. // *Журн. физич. химии*, 2004, Т. 78, № 10, С. 1754 – 1757.
3. А.В. Тюрин, К.С. Гавричев, Л.Н. Голушина, В.Е. Горбунов, В.П. Зломанов. Теплоемкость и термодинамические функции Ga₂Se₃ в интервале температур 14-320 К. // *Неорган. материалы*, 2005, Т. 41, № 11, С. 1297 – 1300.
4. А.В. Тюрин, К.С. Гавричев, В.П. Зломанов, Н.Н. Смирнова. Теплоемкость и термодинамические функции GaTe в области низких температур. // *Неорган. материалы*, 2006, Т. 42, № 8, С. 945 – 948.
5. А.В. Тюрин, К.С. Гавричев, В.П. Зломанов, Т.А. Быкова. Теплоемкость и термодинамические свойства Ga₂Te₃ в области низких температур. // *Неорган. материалы*, 2006, Т. 42, № 9, С. 1053 – 1056.
6. А.В. Тюрин, К.С. Гавричев, В.П. Зломанов. Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства InSe. // *Неорган. материалы*, 2007, Т. 43, № 9, С. 1031 – 1035.

публикации в печати:

А.В. Тюрин, К.С. Гавричев, А.В. Хорошилов, В.П. Зломанов. Теплоемкость и термодинамические функции GaSe в области 300 – 700 К. // *Неорган. материалы*, 2014.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гавричев К. С. Теплоемкость и термодинамические функции неорганических соединений с тетраэдрическими и октаэдрическими анионами (BH_4^- , AlH_4^- , GaH_4^- , BF_4^- , ClO_4^- , BrO_4^- , IO_4^- , PF_6^- , AsF_6^-), - Дисс. на соискание ученой степени доктора химических наук, М., 2003.
2. Стрелков П.Г., Склянкин А.А. О воспроизводимости и точности численных значений энтальпии и энтропии конденсированных фаз при стандартных температурах. // Прикл. мех. и техн. физика, 1960, № 2, С. 100 – 111.
3. Иориш В.С., Толмач П.И. Методика и программа обработки экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости с использованием аппроксимирующего сплайна. // Журн. физич. химии, 1986, Т. 60, № 10, С. 2583 – 2587.
4. Киспе Паукар Г. А. Синтез и термодинамическое исследование фаз в системе In - Te, - Дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук, М., МГУ, 1999.
5. Hahn H., Burov F. Uber die bildugsenthalpien der Sulfide, Selenide und Telluride des Galliums und Indiums. // Angew.Chemie, 1956, V. 68, N. 11, P. 382.
6. Аббасов А.С., Никольская А.В., Герасимов Я.И., Васильев В.П. Исследование термодинамических свойств теллуридов галлия методом электродвижущих сил. // ДАН СССР, 1964, Т. 156, № 5, С. 1140 – 1142.
7. Изотов А.Д., Гавричев К.С., Лазарев В.Б., Шебершнева О.В. Температурная зависимость теплоемкости веществ с мультифрактальной структурой. // Неорган. материалы, 1994, Т. 30, № 4, С. 449 – 456.
8. Керимов И.Г., Мамедов К.К., Мехтиев М.Н., Кострюков В.Н. Теплоемкость теллуридов галлия и индия при низких температурах. // Журн. физич. химии, 1971, Т. 45, N. 8, С. 1969.
9. Пашинкин А.С., Малкова А.С., Жаров В.В. Теплоемкость монотеллуридов галлия и индия. // Журн. физич. химии, 1989, Т. 63, С. 1621.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает особую благодарность д.х.н., проф. В.П. Зломанову, под руководством которого выполнен синтез исследованных образцов и который принял деятельное участие в подготовке рукописи.