

Thermodynamische Eigenschaften von Zinnchalcogeniden

Roger Blachnik, Rudolf Igel und Peter Wallbrecht

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1198–1201 [1974]; eingegangen am 11. April 1974)

Thermodynamic Properties of tin II chalcogenides

An isoperibolic metalblock-drop-calorimeter was constructed and tested with α - Al_2O_3 (NBS-Standard No. 720).

The enthalpy-contents $H(T)-H(298.15)$ of SnS and SnSe were measured up to their transformation points (857 K resp. 787 K). Measurements on SnTe were made at temperatures up to the melting-point.

Einleitung

In den letzten Jahren wurden die halbleitenden IV–VI-Verbindungen sehr intensiv untersucht¹. Diese Forschung wurde durch die Anwendung dieser Materialien in Apparaturen zur Bestimmung von sichtbarer und infraroter Strahlung² gefördert und führte zu einem zunehmenden Wissen über die Festkörpereigenschaften. Eine Zusammenstellung der thermodynamischen Eigenschaften wurde von Hirayama³ veröffentlicht und zeigte, daß trotz der Bedeutung der Hochtemperatüreigenschaften dieser Verbindungen für die Herstellung von hochreinen Materialien nur wenig thermodynamische Daten bekannt sind. Durch Untersuchungen der elektrophysikalischen Eigenschaften während des Schmelzens und im flüssigen Zustand^{4–8} und der Schmelzenthalpien⁹ wurde nachgewiesen, daß der Schmelzprozeß dieser Verbindungen ein Halbleiter-Halbleiter-Übergang ist.

Um genauere Berechnungen für den flüssigen Zustand insbesondere im Hinblick auf den o. e. Halbleiter-Halbleiter-Übergang durchführen zu können, haben wir die Enthalpien der Zinnchalcogenide gemessen.

Experimentelles

Probendarstellung

SnS und SnSe wurden durch Zusammenschmelzen aus den hochreinen Elementen (99,999%) im stöchiometrischen Verhältnis und anschließendes zweiwöchiges Tempern in evakuierten Quarzampullen dargestellt, SnTe wurde entsprechend der Zusammensetzung der kongruent schmelzenden Verbindung (50,4% Te) eingewogen und erschmolzen.

Sonderdruckanforderungen an Dr. R. Blachnik, Anorg.-Chem. Institut, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, Paul-Ernst-Straße 4.

Apparatebeschreibung

Das Dropkalorimeter, das in Anlehnung an ein von Douglas und Payne¹⁰ beschriebenes Bunsen-Kalorimeter konstruiert wurde, wird aus vier Einheiten gebildet: dem Ofen, der bis 1400 K geheizt werden kann, dem Außenbad, dem Kalorimetergefäß und den Meßeinrichtungen.

Der Ofen (Abb. 1) besteht aus drei übereinanderliegenden Al_2O_3 -Rohren (I, II, III), auf denen sich die Heizwicklungen befinden. Die Räume zwischen dem Messingaußenmantel (IV) und dem äußeren Heizrohr (I) und zwischen dem äußeren (I) und dem mittleren Heizrohr (II) sind mit Al_2O_3 -Pulver gefüllt. Der Außenmantel des Ofens wird durch Kupferrohre (VI) wassergekühlt, damit Raumtemperaturschwankungen die Temperaturkonstanz im Ofen nicht beeinflussen. Die Hauptwärmezufuhr erfolgt durch die Wicklung auf dem mittleren Heizrohr, während die äußere Heizwicklung zur Abschirmung nach außen und die inneren Wicklungen zur Feinregelung der Ofentemperatur dienen. Die beiden inneren Wicklungen sind in jeweils drei Heizzonen eingeteilt, die getrennt durch Trafos gesteuert werden können. Um das Temperaturprofil im Ofen noch besser zu gestalten, sind die Mittelzonen noch einmal in weitere fünf Abschnitte unterteilt, so daß man bestimmte Abgriffe vornehmen und externe Widerstände anschließen konnte. Dadurch wurde im Ofen eine temperaturkonstante Zone von mindestens 20 cm bei 1200 K erreicht.

In der Mitte des zentralen Heizrohres befindet sich eine Nickelhülse (VII), in deren Wandung ein Pt/PtRh-Thermoelement und ein Pt-Widerstandsthermometer eingeführt sind. In diese Hülse wurde die Probe vor dem Fall in den Kalorimeterblock eingebracht.

Das mit Öl gefüllte Außenbad, das das Kalorimetergefäß umgibt, wurde auf 298,15 K eingestellt. Durch gute Durchmischung und mit Hilfe eines Tem-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

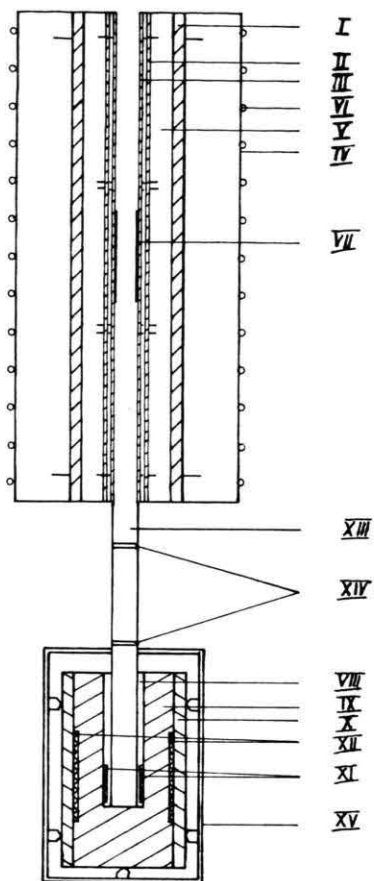
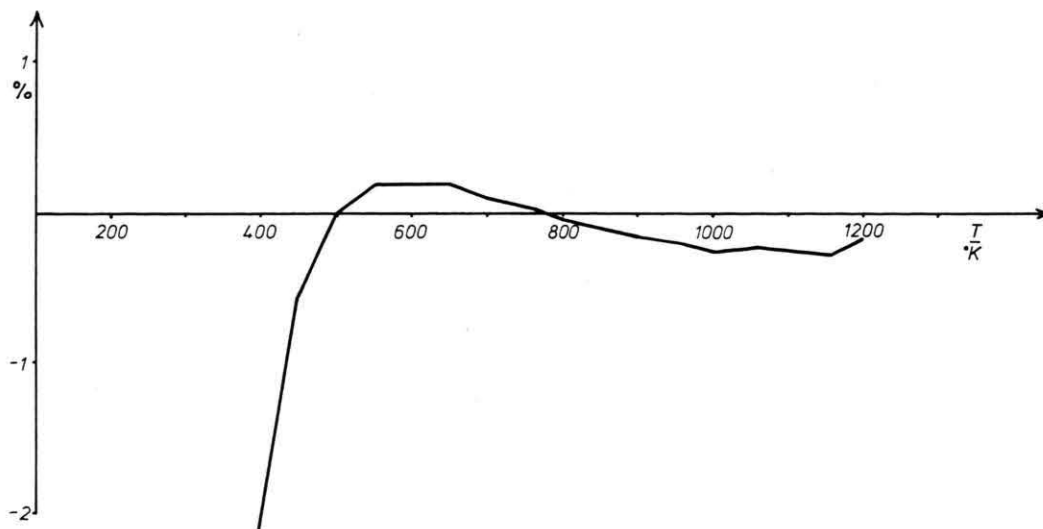


Abb. 1. Querschnitt durch die Apparatur.

peraturproportionalregelgerätes ergab sich eine Temperaturkonstanz von $\pm 1/100$ K.

Abb. 2. Abweichung der Enthalpien bei Al_2O_3 von den NBS-Werten.

Das Kalorimetergefäß (Abb. 1) besteht aus drei konzentrischen Kupferteilen (VIII, IX, X). Auf dem inneren Probeaufnahmerohr (VIII) befinden sich die Eichheizwicklungen (XI). Die Meßwiderstandswicklung (XII), die nach einem Vorschlag von Maier¹¹ angeordnet ist, ist auf dem Außendurchmesser des mittleren Kupferblocks (IX) aufgewickelt. Diese Maier-Brücke hat gegenüber Thermistoren den Vorteil, daß sie über eine Fläche und nicht nur an einem Punkt den durchschnittlichen Temperaturanstieg mißt. Der mittlere Kupferblock (IX) ist mit einem 1 cm dicken röhrenförmigen Kupfermantel (X) umgeben. Der gesamte Meßblock steht auf Kunststofffüßen in einem hochglanzvernickelten Messinggefäß (XV).

Der Ofen ist mit dem Kalorimetergefäß starr durch ein Fallrohr (XIII) verbunden. Zwei Schleusen (XIV), von denen die obere wassergekühlt ist, verhindern eine Wärmestrahlung vom Ofen in das Kalorimetergefäß.

Die Probertemperatur wurde nach der IPTS 68-Norm bis 800 K mit einem Widerstandsthermometer und über 800 K mit einem Pt/PtRh-Thermoelement festgestellt. Beide Meßfühler wurden bei der PTB-Braunschweig überprüft. Das Widerstandsthermometer hat danach bei 800 K eine Meßgenauigkeit von $\pm 0,05\%$, das Thermoelement bei $1300 \text{ K} \pm 0,05\%$.

Alle auftretenden Meßspannungen wurden mit einem Präzisionspotentiometer bestimmt.

Durchführung der Messungen

Die Proben wurden in evakuierten Meßampullen an einem Platindraht in den Ofen gehängt. Nachdem die Probe eine konstante Temperatur hatte,

wurde sie in das Kalorimeter eingeworfen. Dazu wurde die Schleuse für maximal 1 Sekunde geöffnet. Damit die Probe nicht beschädigt wurde, mußte sie kurz vor dem Aufprall in das Kalorimeter abgebremst werden. Dazu diente ein über dem Ofen befindliches Fallrohr besonderer Konstruktion. Die durch den Einwurf erzeugte Temperaturerhöhung des Kalorimeters wurde mit Hilfe eines Präzisionspotentiometers aufgenommen und der Temperatursprung nach einem Verfahren von Roth und Becker¹² rechnerisch bestimmt.

Die Wärmekapazität des Kalorimeters wurde elektrisch bestimmt. Während der Eichheizzeit wurden Spannung, Stromstärke und Zeit gemessen und daraus die Wärmekapazität berechnet.

Meßgenauigkeit

Der Eichwert des Kalorimeters hatte eine relative Standardabweichung von $\pm 0,047\%$.

Als Standardsubstanz für ein Dropkalorimeter wird von NBS¹³ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ vorgeschlagen. Bei dieser Arbeit wurden deshalb die Enthalpien eines NBS-Standards No. 720 gemessen, um die Meßgenauigkeit des Dropkalorimeters zu überprüfen. Über 500 K sind die Abweichungen der ausgeglichenen Enthalpiekurven kleiner als $\pm 0,3\%$ (Abbildung 2).

Um Abstrahlungsverluste beim Fall durch den Ofen zu kompensieren, wurden die Enthalpien einer leeren Quarzampulle von gleicher Größe wie die Meßampulle bestimmt. Diese Quarzwerte wurden auch zur Berechnung der Enthalpien der Meßampullen verwendet.

Der resultierende Fehler der Enthalpiewerte wird daraus auf $\pm 0,6\%$ geschätzt.

Ergebnisse

Die durch ein mathematisches Verfahren ausgeglichenen Enthalpiewerte sind in Tab. 1 bis 3 aufgeführt. Die Schmelzenthalpien und die Schmelzentropien wurden der Diplomarbeit von Kluge¹⁴ entnommen.

Die von uns gemessenen Verbindungen mit Umwandlungen im festen Zustand konnten nur bis zur Umwandlungstemperatur gemessen werden. Die Abkühlungsgeschwindigkeit im Kalorimeterblock war so groß, daß sich das Gitter nicht mehr vollständig in die Tieftemperaturmodifikation umwandeln konnte.

T K	$H(T) - H(298,15)$ Joule \times Mol ⁻¹	c_p	$S(T) - S(298,15)$ Joule \times K ⁻¹ \times Mol ⁻¹	$G(T) - H(298,15)/T$
300	79	49,01	0,30	-77,02
350	2 560	50,25	7,95	-77,56
400	5 104	51,49	14,74	-78,96
450	7 709	52,73	20,87	-80,71
500	10 377	53,97	26,49	-82,72
550	13 106	55,21	31,70	-84,85
600	15 898	56,45	36,55	-86,98
650	18 751	57,69	41,12	-89,23
700	21 667	58,93	45,44	-91,42
750	24 644	60,17	49,55	-93,67
800	27 684	61,41	53,47	-95,48
850	30 785	62,65	57,23	-97,96
857	31 224	62,81	57,75	-98,29

Tab. 1 Enthalpien $H(T) - H(298,15)$, spezifische Wärmen c_p , Entropien $S(T) - S(298,15)$, und freie Enthalpiefunktion von SnS.

T K	$H(T) - H(298,15)$ Joule \times Mol ⁻¹	c_p	$S(T) - S(298,15)$ Joule \times K ⁻¹ \times Mol ⁻¹	$G(T) - H(298,15)/T$
300	100	52,66	0,32	-86,15
350	2 758	53,66	8,52	-86,81
400	5 467	54,67	15,75	-88,22
450	8 225	55,67	22,25	-90,11
500	11 034	56,67	28,17	-92,22
550	13 893	57,67	33,61	-94,53
600	16 802	58,67	38,68	-96,78
650	19 760	59,68	43,41	-99,19
700	22 770	60,68	47,87	-101,46
750	25 829	61,68	52,09	-103,85
787	28 124	62,42	55,08	-105,53

Tab. 2. Enthalpien $H(T) - H(298,15)$, spezifische Wärmen c_p , Entropien $S(T) - S(298,15)$, und freie Enthalpiefunktion von SnSe.

T K	H(T) - H(298,15) Joule \times Mol ⁻¹	c_p	S(T) - S(298,15) Joule \times K ⁻¹ \times Mol ⁻¹	G(T) - H(298,15)/T
300	99	52,02	0,32	-101,22
350	2 712	52,52	8,38	-101,87
400	5 351	53,03	15,42	-103,27
450	8 015	53,53	21,70	-105,14
500	10 705	54,04	27,36	-107,24
550	13 419	54,55	32,54	-109,39
600	16 159	55,05	37,31	-111,61
650	18 925	55,56	41,73	-113,86
700	21 716	56,06	45,87	-116,09
750	24 532	56,57	49,75	-118,34
800	27 373	57,08	53,42	-120,43
850	30 239	57,58	56,90	-122,57
900	33 131	58,09	60,20	-124,63
950	36 048	58,59	63,36	-126,70
1000	38 991	59,10	66,37	-128,60
1050	41 958	59,61	69,27	-130,58
1079	43 691	59,90	70,90	-131,65
1079	88 891		112,8	-131,66

Tab. 3. Enthalpien $H(T) - H(298,15)$, spezifische Wärme c_p , Entropien $S(T) - S(298,15)$, und freie Enthalpiefunktion von SnTe.

Berechnungen

Aus den Enthalpiefunktionen wurden die spezifischen Wärmen c_p , die Entropien $S_T - S_{298,15}$, die freien Enthalpiefunktionen $-S_T + (H_T - H_{298,15})/T$ und die Bildungsenthalpien berechnet. Die zur Berechnung der freien Enthalpiefunktion benötigten Entropiewerte $S_{298,15}$ wurden aus „Semiconducting Compounds“¹ und die zur Berechnung der Bildungsenthalpien verwendeten Enthalpiewerte der Elemente wurden¹⁵ entnommen. Für die Bildungsenthalpien liegen zwei Vergleichswerte vor. Die Bildungsenthalpie von SnTe aus den kristallinen Elementen wurde von Castanet¹⁶ zu $\Delta H_f(737\text{ K}) = -62,1\text{ kJ} \times \text{Mol}^{-1}$ gemessen. Nach Umrechnung auf feste Ausgangskomponenten erhalten wir für $\Delta H_f(737\text{ K}) = -63,2\text{ kJ} \times \text{Mol}^{-1}$. Pool et al.¹⁷ fanden einen Wert mit $\Delta H_f = -62,18\text{ kJ} \times \text{Mol}^{-1}$ bei 775 K vor, während sich aus unseren Messungen ein

Wert von $\Delta H_f = -62,3\text{ kJ} \times \text{Mol}^{-1}$ ergibt. Die Übereinstimmung ist also sehr gut.

An Tieftemperatur c_p -Messungen sind in der Literatur nur Ergebnisse von SnTe von Wohlrab¹⁸ bekannt, die sich jedoch nicht an die von uns gemessenen Werte anschließen, sondern ungefähr 10% tiefer liegen.

Eine eingehende Diskussion der Daten soll im zweiten Teil der Veröffentlichung (Bleichalkogenide) gebracht werden¹⁹.

Herrn Dreyer möchten wir für seine Arbeit bei Konstruktion und Bau des Kalorimeters besonders danken. — Wir danken den Direktoren des Anorganisch-Chemischen Institutes, Prof. Bues und Prof. Stumpp, für ihre Hilfe. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

¹ N. Abrikosov, Kh. Semiconducting II—VI, IV—VI and V—VI Compounds, Plenum Press, New York 1969.

² R. Dalven, Infrared Physics **9**, 141 [1969].

³ C. Hirayama, J. Chem. Eng. Data **9**, 65 [1964].

⁴ A. R. Regel, Studies on the Electronic Conduction of Liquids, Doctoral Thesis, Leningrad 1956.

⁵ V. M. Glazov, S. N. Chizhevskaya u. N. N. Glagoleva, Liquid Semiconductors, Plenum Press, New York 1969.

⁶ A. N. Krestovnikov, V. M. Glazov, V. A. Evseev u. O. V. Situlina, Izv. Vys. Ucheb. Zaved., Tsvetnaya Metallurgiya **1967**, 79.

⁷ J. S. Anderson u. M. C. Morton, Proc. Roy. Soc. London, **A 184** (996), 83 [1945].

⁸ J. S. Anderson u. M. C. Morton, Trans. Faraday Soc. **43**, 185 [1947].

⁹ R. Blachnik u. W. Kluge, Thermochim. Acta **3**, 317 [1972].

¹⁰ T. B. Douglas u. H. W. Payne, WADC Technical Report 57-374, Part I; ASTIA Document No. AD142119 (Wright

Air Development Center, Wright-Patterson AFB, Ohio, June 1957).

¹¹ C. G. Maier, J. Phys. Chem. **34**, 2860 [1930].

¹² W. A. Roth u. F. Becker, Kalorische Meßmethoden, Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1956.

¹³ D. A. Ditmars u. T. B. Douglas, J. Research A **75 A**, No. 5 [1971].

¹⁴ W. Kluge, Diplomarbeit am Anorg. Chem. Institut der TU Clausthal, 1971.

¹⁵ R. Hultgren, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, John Wiley, New York 1963.

¹⁶ R. Castanet, Y. Claire u. M. Laffite, High Temperatures-High Pressures **4**, 343 [1972].

¹⁷ M. J. Pool, P. J. Spencer u. J. R. Guadagno, Trans. Met. Soc. AIME **242**, 1481 [1968].

¹⁸ M. Wohlrab, Ann. Phys. (7. Folge) **17**, Heft 1—2 [1966].

¹⁹ R. Blachnik u. R. Igel, Z. Naturforsch. **29 b**, erscheint demnächst.