

УДК 621.384.8:546.47-31

## МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПАРА НАД НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ОКСИДОМ ЦИНКА

С.Г. Збежнева, А.В. Макаров

(кафедра физической химии)

**Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральной регистрацией ионных токов изучен масс-спектр пара над нанокристаллическим ZnO. Определен состав пара. Оценен верхний предел энергии диссоциации газообразной молекулы  $ZnO: D_0(ZnO) \leq 223$  кДж·моль<sup>-1</sup>.**

К настоящему времени накоплено достаточное количество данных по составу и давлению пара над крупнокристаллическим ZnO, подробно рассмотренных в монографии [1].

Из литературных данных следует, что в экспериментах с ZnO, проводимых в пределах применения верхней границы метода Кнудсена ( $\sim 10^{-4}$  атм, 1435 К), в паре присутствуют атомарный цинк и молекулы кислорода. Молекулы ZnO зарегистрированы не были, они были обнаружены (0,04–0,06%) при более высоком давлении, когда молекулярный режим течения эффузирующего пара нарушается.

Эта ситуация ставит под сомнение полученные в таких условиях результаты, поскольку концентрация образующихся молекул ZnO может отличаться от их содержания в равновесном паре. Этот эффект особенно следует учитывать при поисках молекул, присутствующих в очень малой концентрации.

Стимулом для проведения настоящих исследований послужили отсутствие в литературе сведений об испарении нанокристаллического ZnO, а также два следующих обстоятельства:

1) зависимость термодинамических свойств веществ, в частности равновесного давления пара, от дисперсности составляющих их частиц [2];

2) уменьшение разницы между равновесным и измеряемым по методу Кнудсена давлением пара с увеличением дисперсности и, следовательно, площади испарения [3, 4].

Настоящую работу проводили на масс-спектрометре МИ-1201. Разрешающая способность составляла 1:1200; чувствительность –  $4,8 \cdot 10^{-25}$  атм·см<sup>2</sup>(В·К)<sup>-1</sup>. Для работы использовали препарат с размером частиц 30–40 нм. Оксид цинка (200–250 мг) испаряли из платиновой эффузионной ячейки с отношением площади эффузионного отверстия к площади поперечного сечения камеры  $\sim 1:700$ . Температуру измеряли Pt–Pt/Rh (10%) термопарой.

Первые следы  $Zn(Zn^+)$  и  $O_2(O_2^+)$  были обнаружены при 1180 К; надежная регистрация этих ионов стала возможной при 1240 К.

При 1333 К в масс-спектре пара были зарегистрированы ионы  $Zn^+$ ,  $Zn^{++}$ ,  $O_2^+$ , относительная интенсивность которых составила 100:0,18:50,8.

Регистрацию  $O_2^+$  считать надежной было нельзя, так как плохая конденсация кислорода приводит к неконтролируемому фону собственных рассеянных молекул. Формально отношение  $Zn^+/O_2^+$  в интервале температур 1240–

1333 К составило примерно 2,0–2,4. Выведена температурная зависимость парциального давления цинка для интервала температур 1241–1440 К:

$$\lg P(Zn, \text{атм}) = \frac{(20928 \pm 1242)}{T} + (10,93 \pm 0,93).$$

Анализ масс-спектра пара, снятого в интервале 1240–1440 К, показал, что пар по своей качественной характеристике идентичен пару над крупнокристаллическим ZnO.

При 1440 К (примерно у верхней границы метода Кнудсена) проанализирован масс-спектр в области  $m/e = 80–84$ . Для ZnO измерения привели к регистрации ионов с массовым числом 80 (основная изотопная разновидность ZnO), относительное количество которых составило около  $1,3 \cdot 10^{-5}$  от интенсивности  $Zn^+$ .

Другие изотопные разновидности ZnO (82 и 84) зарегистрировать не удалось, что указывает на случайный характер зарегистрированных ионов.

Зафиксированные пределы интенсивности приводят к значению  $P(ZnO) \leq 2,5 \cdot 10^{-9}$  атм при 1440 К. Из полученного соотношения методом расчета реакций по III закону термодинамики при  $T = 0$  К для энтальпии сублимации  $ZnO(к) \leftrightarrow ZnO(г)$  была получена величина  $\geq 501$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Дальнейшие расчеты позволили определить верхний предел энергии диссоциации газообразной молекулы ZnO:  $D_0(ZnO) \leq 223$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Вычисление  $D_0(ZnO)$  проводили по схеме:

$$D_0(ZnO) = \Delta_f H^0(Zn, г, 0) + 1/2 D_0(O_2) - \\ - \Delta_f H^0(ZnO, к, 0) - \Delta_f H^0(ZnO, к, 0).$$

Необходимые для расчетов термодинамические функции и соответствующие индивидуальные характеристики веществ взяты из [5, 6].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М., 1997. С. 251
2. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М., 1991. С. 176.
3. Motzfeld K. // J. Phys. Chem. 1955. **59**. P. 139.
4. Демков С.П. // ЖФХ. 1957. **31**. С. 2367.
5. Gurvich L.V., Veyts I.S. et al. Thermodynamic properties of individual substances, v.4, Elements Zn, Cu, Fe, Co, Ni and their compounds. London, Tokyo (in press)
6. Справочник. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1. М., 1978.