

論文

熱量測定による Zn-Te 合金の熱力学的研究

山口勉功

(受取日：2004年4月6日，受理日：2004年5月17日)

Thermodynamic Investigation of Zn-Te Alloys by Calorimetry

Katsunori Yamaguchi

(Received April 6, 2004; Accepted May 17, 2004)

The heat contents of the ZnTe compound were measured by a drop calorimeter in the temperature range from 750 to 1600 K. The enthalpy of fusion of the ZnTe compound was determined as $51.1 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ at corresponding melting point of $1573 \pm 3 \text{ K}$. The heat content and heat capacity equations were derived by Shomate function for the solid compound. The enthalpy of formation of the ZnTe compound and the integral enthalpy of mixing for the liquid Zn-Te system were measured by direct reaction calorimetry at 800, 1173 and 1373 K using a high temperature twin calorimeter. The enthalpy of mixing of the liquid Zn-Te phase shows large negative values in the neighborhood of the compound composition. This behavior dependent anomalies is explained by a chemical short range order in liquid alloys. The obtained thermodynamic data for the Zn-Te system was used to reassess the system following CALPHAD standard. An associated solution model for the liquid phase and standard Gibbs energy functions for the three solid phases (Zn, ZnTe and Te) were used. The thermodynamic properties and phase diagram calculated from the reassessed system agree well with the experimental data.

1. はじめに

周期表12族と酸素，硫黄，セレン，テルルなどの周期表16族のカルコゲン元素との組み合わせからなるII-VI系化合物は，光デバイス用の化合物半導体として実用化が進められている。化合物半導体に関する状態図や熱力学的性質は，基本的な物性とともに入結晶成長プロセスの最適化や制御のための熱力学的解析を進めるうえで不可欠な基礎データである。一方，カルコゲン元素を含む合金融体は非金属的性質を示すものが多く，液体半導体と呼ばれている。また，通常の液体構造に認められる単範囲規則性とは異なる規則性を形成する傾向が強く，化合物形成融体として知られている。¹⁻³⁾ その熱力学的性質は合金融体の物理，化学的性質を知るうえで電子物性や構造とならび重要な情報と

なる。

ZnTe化合物半導体の生成系であるZn-Te合金系に関しては，状態図の研究，⁴⁻⁸⁾ 蒸気圧測定，⁹⁻¹²⁾ 起電力測定法による活量測定¹³⁻¹⁵⁾など，先駆的な研究がいくつか見受けられるが，Zn-Te系は高温において亜鉛とテルルの解離圧が大きく，テルルの蒸気種も複雑であるため，1000 Kを超えるような高温の熱力学データは非常に少なく，その測定と集積が望まれている。

本研究では，ZnTe化合物の高温における熱含量を落下型熱量計により750～1600 Kの温度範囲で測定し，ZnTe化合物の熱容量や融解熱の決定を試みた。また，高温示差型熱量計により800，1173，1373 KにおけるZn-Te 2元素の混合熱を測定し，混合熱値に基づきZnTe化合物の生成熱を導出した。次いで測定された化合物ならびにZn-Te 2元素

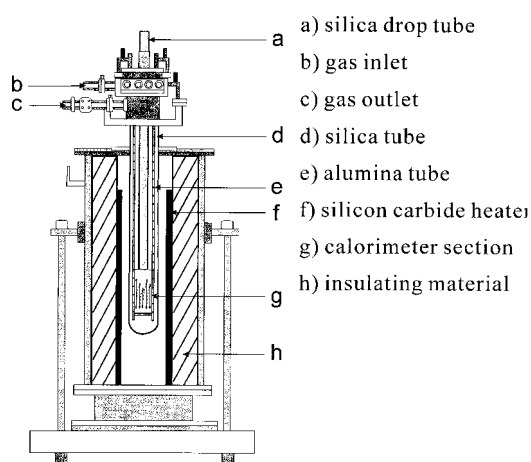


Fig.1 Construction of high temperature calorimeter.

合金の熱力学データに Associated solution model を適用し、熱力学量の整理を試みた。

2. 実験原理および方法

2.1 熱含量測定

ZnTe 化合物の熱含量の測定装置として落下型熱量計を用いた。装置の詳細は別報¹⁶⁾で述べた。本実験で用いた ZnTe 化合物はレアメタリック製の純度 99.9999 % のものを用いた。試料約 5 g は酸化、揮発を防ぐ目的で石英アンプル中に真空封入し、内径 22 mm、高さ 20 mm、重さ 11 g の白金ルツボに入れ加熱炉中で一定温度に約 60 分間保持後、17.7 kJ K⁻¹ の断熱型熱量計中へ落下させ、750 ~ 1600 K の温度範囲で約 30 K おきに熱含量を測定した。測定用の石英アンプルとしては 750 ~ 1500 K の温度範囲では、外径 18 mm、肉厚 1 mm、高さ 15 mm、重さ 3.85 g のアンプルを、1500 K 以上の温度領域では外径と高さは前述の試料系と同等で、肉厚を 2 mm にした重さ 5.95 g のアンプルを使用した。

2.2 混合熱測定

混合熱の測定に使用した高温双子型熱量計は Kleppa が試作した熱量計¹⁷⁾をモデルとして製作したものである。実験装置の概略を Fig.1 に示す。熱量計は内径 42 mm、長さ 360 mm の一端封じの石英管内に設置され、加熱炉中に保持されている。加熱炉はスパイラル形状のシリコニット (SiC) 発熱体とし、アルミナ耐火物を敷き詰めた外径 350 mm、高さ 500 mm のステンレス製の外枠に設置されている。炉の均熱帯 (±1 K) は 700 ~ 1700 K の温度範囲において 40 mm であり、熱量計の稼動最高温度は約 1700 K である。

熱量計本体の概略を Fig.2 に示す。熱量計本体は、外径

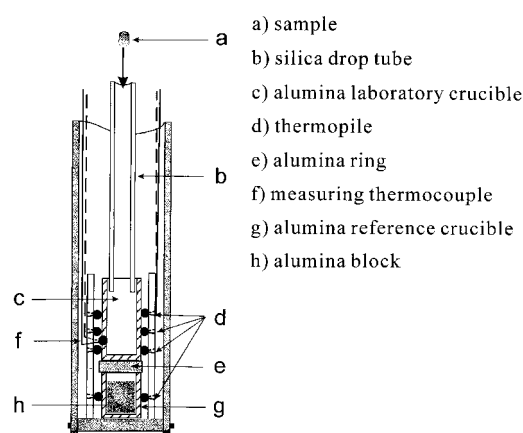
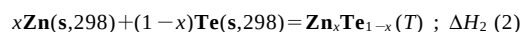
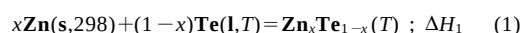


Fig.2 Schematic diagram of calorimeter cell assembly.

20 mm、高さ 5 mm のアルミナ製台座を挟んだ、内径 16 mm、高さ 20 mm の参照用と内径 16 mm、高さ 40 mm の試料用の二つのアルミナをつばからなり、両者は外径 25 mm、肉厚 2 mm のアルミナ管に埋め込まれた 22 本の示差熱電対 (Pt/Pt-13 %Rh) により熱的に連結されている。熱量計本体は内径 28 mm のアルミナ管中に収納される。試料をつばは Pt/Pt-13 %Rh 熱電対により測温されている。示差熱電対の出力はデジタルマルチメータを経由してコンピュータに取り込まれ、サーモグラフ上の電圧-時間プロットを数値積分して熱量に換算される。

800 K における Zn-Te 2 元系合金の混合熱を落下法により求めた。測定は 800 K に保持された熱量計の熔融テルル (3 ~ 10 g) 中へ室温から亜鉛 (0.1 ~ 0.9 g) を落下する方法と、亜鉛とテルルの混合圧粉体 (0.9 ~ 1.6 g) を室温から熱量計へ落下する 2 種類の方法で行った。また、1173 K および 1373 K における熔融 Zn-Te 2 元系合金の混合熱は、試料の揮発を抑える目的で、亜鉛とテルルを目的組成になるよう秤量 (0.5 ~ 1.5 g)、配合し、内径 6 mm、高さ 3.0 mm、重さ 2.0 g の石英アンプル中に真空封入した。封入試料を内径 9 mm、高さ 40 mm、重さ 3.5 g の白金をつばに入れ、室温から高温に保持されている熱量計中へ落下し混合熱を測定した。

温度 T に保持されたテルルに、室温 (298.15 K) から亜鉛を落下させた場合の反応、および室温から亜鉛とテルルを温度 T に保持された熱量計中へ落下させた場合の反応は、それぞれ (1)、(2) 式で書き表される。



ここで、 x は亜鉛のモル数を、 ΔH_1 、 ΔH_2 は合金1モルのそれぞれの反応熱を示す。したがって、(3)式の反応で表される温度 T における混合熱 $\Delta H_{x,T}^{\text{mix}}$ は、(4)、(5)式で示される亜鉛およびテルルの温度 T における熱含量値 ΔH_T を(1)、(2)式より差し引くことに間接的に導出することができる。

$$\begin{aligned} x\text{Zn(l,T)} + (1-x)\text{Te(l,T)} &= \text{Zn}_x\text{Te}_{1-x}(T) \\ \Delta H_{x,T}^{\text{mix}} &= \Delta H_1 - x\Delta H_{T,\text{Zn}} \quad \text{or} \\ \Delta H_{x,T}^{\text{mix}} &= \Delta H_2 - x\Delta H_{T,\text{Zn}} - (1-x)\Delta H_{T,\text{Te}} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{Zn(s,298)} = \text{Zn(l,T)}; \Delta H_{T,\text{Zn}} \quad (4)$$

$$\text{Te(s,298)} = \text{Te(l,T)}; \Delta H_{T,\text{Te}} \quad (5)$$

また、合金1モルのそれぞれの反応熱 ΔH_1 、 ΔH_2 は、次式より求めることができる。

$$\Delta H = (W/m) \int_{ts}^{tf} \Delta T \, dt \quad (6)$$

$$W = Q / \int_{ts'}^{tf'} \Delta T' \, dt \quad (7)$$

ここで、 ts 、 tf は、それぞれ反応の開始と終了の時間、 ΔT は熱量計の温度変化、 m は試料のモル数を示す。 ts' 、 tf' 、 $\Delta T'$ は、熱量検定時におけるそれぞれの値を、 W は熱量検定の際に熱量計に与えた熱量 Q で決定された熱量計当量を示す。熱量の検定は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を室温から熱量計中へ落下して行った。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ および亜鉛、テルルの熱含量はKnackeらの収録値¹⁸⁾を用いて算出した。試料を石英アンプルに封入した実験においては、本実験に先立ち空アンプルの熱含量を落下法により決定し、試料の正味の熱量変化を求めた。測定終了後、試料をX線回折により調べ目的の平衡相に達していることを確認している。

3. 実験結果

3.1 ZnTe化合物の熱含量

試料を落下後水温が平衡に達する時間は、60～120分であった。また水温上昇は0.25～0.90 Kであり、試料容器や吊り線を除いた試料正味の水温変化は0.04から0.19 Kである。本実験における落下試料の最終到達温度は295～300 Kであるが、熱含量値は化合物の定圧熱容量を用いて298.15 Kの熱力学標準温度に補正している。

Fig.3にZnTe化合物の熱含量測定結果を示す。熱含量は化合物1モル当りの値である。熱含量-温度プロットよりZnTe化合物の融点は 1573 ± 3 K、融解熱は 51.1 ± 0.3 kJ mol⁻¹と決定された。融解熱と融点から算出される融解のエントロピー変化は 32.5 ± 0.2 J mol⁻¹ K⁻¹を示す。ZnTe化合物の融解のエントロピー変化はIII-V系化合物の値¹⁹⁾ 55～70 J mol⁻¹ K⁻¹に比べて半分程度の値を示し、融体中

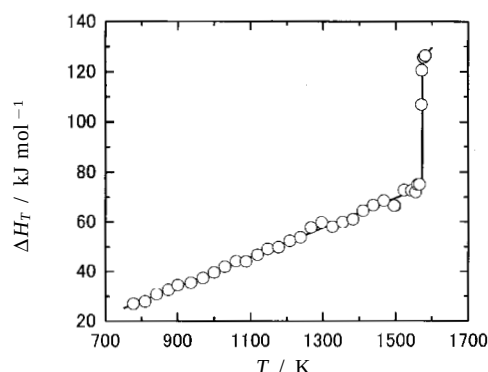


Fig.3 High temperature heat content of the ZnTe compound.

に規則性が残存していることを予想させる。固体領域の熱含量の結果はKnackeらの収録値¹⁸⁾との比較において、1300 K以下の温度領域では±3%以内で一致するが、1500 K以上の高温で6%程度小さな値を示した。この相違の理由として、高温における試料の蒸発の影響が考えられる。ZnTe化合物は高温において大きな亜鉛の蒸気圧を呈し、例えば化合物の融点における亜鉛ガスの蒸気圧は約3 atmと報告されている。⁸⁾ 化合物からの亜鉛が揮発した場合、試料組成はテルル側へ変動するため、測定される試料は固液共存となり熱含量は見かけ上大きくなる。本実験では試料の揮発損失を抑える目的で試料を石英アンプルに封入しているため、試料の組成変動が小さく従来の報告値に比べ小さな熱含量値を示したと考える。融点はMassalskiの状態図、²⁰⁾ Mason and O'kane²¹⁾およびSysoevら²²⁾の報告値と良く一致し、Carides and Fischer⁹⁾およびKulwicki⁶⁾の報告値に比べ5～10 K高い値を示した。一方、融解熱はDTAを用いたKulwicki⁶⁾の報告値64.7 kJ mol⁻¹に比べ、約14 kJ mol⁻¹小さな値を示す。

3.2 ZnTe化合物の生成熱

テルルのモル分率 $0.5 \leq X_{\text{Te}} < 1$ に渡るZn-Te 2元系合金の800 Kにおける混合熱を落下法により決定した。Zn-Te 2元系の混合熱の測定結果をFig.4に示す。混合熱の標準状態は純粋な液体である。白丸は亜鉛とテルルの混合圧粉体を室温から熱量計へ落下した値を、黒丸は800 Kに保持された熔融テルルへ室温から亜鉛を落下した値を示す。混合熱は測定全組成範囲において大きな発熱を示す。本実験の測定温度において、測定組成領域は液相とZnTe化合物固相の2相共存領域であるため、混合熱は組成に対して直線的に変化する。混合熱と組成の関係を最小2乗法で整理すると次式で示される。

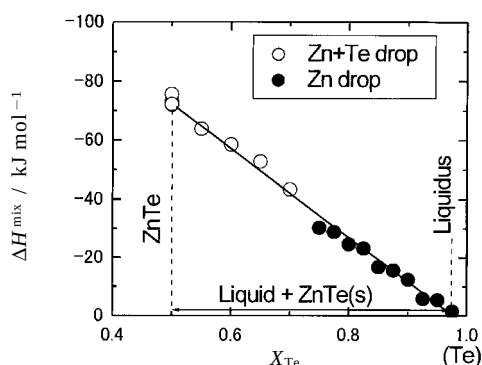


Fig.4 Molar integral enthalpy of mixing of the Zn-Te alloys at 800K.

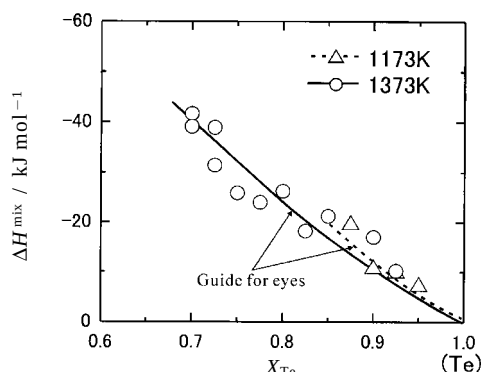


Fig.5 Molar integral enthalpy of mixing in the liquid Zn-Te system at 1173 and 1373 K.

Table 1 Standard enthalpy of formation for the ZnTe compound.

Reference	$\Delta H_{f,298.15}^\circ$ in kJ mol ⁻¹	Experimental method
McAree and Seltz ¹⁴⁾	-118.0	EMF
Zabdyr ¹⁵⁾	-116.6 ± 0.6	EMF
Nasar and Shamsuddin ²³⁾	-119.0 ± 2.0	EMF
Goldfinger and Jeunehomme ⁹⁾	-104.2	Dissociation pressure
Brebrick ¹²⁾	-118.8	Dissociation pressure
Pool ²⁴⁾	-119.2	Sn solution calorimetry
Kubaschewski ²⁵⁾	-123.0 ± 5.9	Direct reaction calorimetry
This study	-119.8 ± 5.6	Direct reaction calorimetry

$$\Delta H_{X_{Te}}^{\text{mix}} / \text{kJ mol}^{-1} = 153.6X_{Te} - 149.3 \quad (8)$$

(8)式より $X_{Te} = 0.5$ における混合熱は $-72.5 \pm 2.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ を示し, (9)式で書き表される 800 K における ZnTe 化合物の生成熱は $-145.0 \pm 5.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。



800 K における ZnTe 化合物の生成熱値に基づき, 次式より 298.15 K における標準生成熱 $\Delta H_{f,298.15}^\circ$ の算出を試みた。

$$\Delta H_{f,298.15}^\circ = \Delta H_{f,T}^\circ - \int_{298.15}^T \Delta C_p dT \quad (10)$$

ここで, ΔC_p は反応の熱容量変化を示し, 純粋物質の熱容量は Knacke らの収録値¹⁸⁾ を ZnTe 化合物の値は本実験結果を用いた。(10)式に基づき導出された 298.15 K における ZnTe 化合物の標準生成熱は $-119.8 \pm 5.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ を示し, Table 1 に従来報告とともに一括表示した。^{9,12,14,15,23-25)}

本結果は溶解熱量計による Pool の報告値²⁴⁾ および起電力法による Nasar and Shamsuddin²³⁾ の値と良い一致を示す。

3.3 溶融 Zn-Te 2 元系合金の混合熱

1173 K および 1373 K における溶融 Zn-Te 2 元系合金の混合熱を, $0.7 \leq X_{Te} \leq 0.93$ の組成範囲で測定した。Fig.5 に 1173 K ならびに 1373 K における溶融 Zn-Te 2 元系合金の混合熱を示す。混合熱の標準状態は純粋な液体である。溶融 Zn-Te 2 元系の混合熱は, 化合物組成に近づくにつれ大きな発熱を示す。混合熱の温度依存性は温度の上昇とともに理想状態に近づく熱力学量の一般的挙動に従う。1373 K, $X_{Te} = 0.6$ の混合熱は -40 kJ mol^{-1} 程度を示す。一般の金属融体の混合熱は最大でも $\pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程度であり,²⁶⁾ 本系の混合熱は発熱が極めて大きく, Zn-Te 系融体が化合物形成融体であることを示唆させる。

4. 考 察

4.1 熱容量の導出

本実験により求められた ZnTe 化合物の熱含量値に Shomate 関数²⁷⁾ を適用し, 熱容量の温度表示式の導出を試みた。高温における熱含量の温度表示式として, (11)式が最も多く用いられている。(11)式を温度微分すると熱容量が得られ, (12)式が導かれる。

$$H_T - H_{298.15} = AT + BT^2 + CT^{-1} + I \quad (11)$$

$$C_p = A + 2BT - CT^{-2} \quad (12)$$

今, (13)式で表わされる関数を導出すると, 熱含量が(11)式で書き表される場合, (14)式が得られ, Shomate function- T のプロットの勾配から(11)式の係数 B が, $T = 0$ のにおける切片の値から係数 C を求めることができる。係数 A , 定数 I は $H_T - H_{298.15} = 0$ ($T = 298.15 \text{ K}$), $C_{p,T} = C_{p,298.15}$ ($T =$

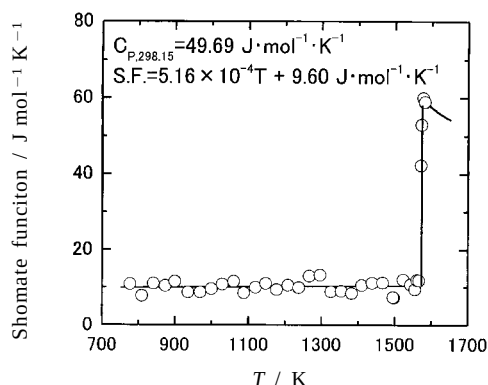


Fig.6 Shomate function for the ZnTe compound.

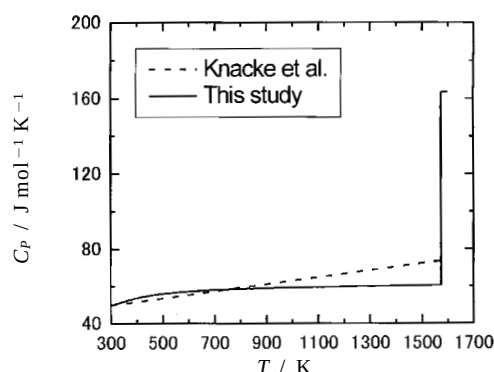


Fig.7 Heat capacity of the ZnTe compound.

Table 2 Heat contents and heat capacities of the ZnTe compound.

$\Delta H_T = AT + BT^2 + CT^{-1} + I$ in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$; $C_P = A + 2BT - CT^{-2}$ in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$						
substance	A	$B \times 10^3$	$C \times 10^{-5}$	$I \times 10^{-4}$	Probable error	Temp.range / (K)
ZnTe(s)	59.0	5.15	8.54	-2.05	± 150	750-1573
ZnTe(l)	163.3			-13.2		1573-1600

298.15 K) なる境界条件より算出できる。

Shomate function $\equiv$

$$T[(H_T - H_{298.15}) - C_{P,298.15}(T - 298.15)] / (T - 298.15)^2 \quad (13)$$

$$\text{Shomate function} \equiv BT + C / (298.15)^2 \quad (14)$$

Knacke ら¹⁸⁾の常温熱容量 $C_{P,298.15}$ を用いて算出された Shomate 関数を Fig.6 に示す。750 K 以上、融点以下の固体領域の Shomate 関数は温度に対してほぼ直線関係を呈しており、高温における熱含量と熱容量の温度式は(11)式、(12)式で書き表すことができる。Table 2 に Shomate 関数ならびに最小二乗法により算出された固体と融体領域の熱容量と熱含量の温度式を一括して示す。Fig.7 に導出された ZnTe 化合物の熱容量と温度の関係を Knacke ら¹⁸⁾の収録値とともに示す。1500 K 以上の高温における固体領域の熱容量は収録値¹⁸⁾に比べ約 $13 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ 小さな値をとる。この相違は前述した高温における試料の蒸発の影響によるものと考えられる。

4.2 Associated solution モデル

測定、集積された熱力学データを溶液モデルを用いて評価、整理することは熱力学の研究における重要な課題であり、データベース化を行ううえでも有用である。本研究では Associated solution モデル²⁸⁾を用いて、本実験により決

定された ZnTe 化合物の生成熱、熱含量、融解熱ならびに Zn-Te 2 元系合金の混合熱値を整理する。Associated solution モデルでは 2 元系融体中に ZnTe 会合分子の存在を仮定し、融体中で Zn, Te, ZnTe 分子が平衡していると考えられる。それぞれモル数を、 n_{Zn} , n_{Te} , n_{ZnTe} とすると全モル数 n は次式で与えられる。

$$n = n_{\text{Zn}} + n_{\text{Te}} + n_{\text{ZnTe}} \quad (15)$$

擬 3 元系における Zn, Te, ZnTe のモル分率 y_i は、 $y_i = (n_i / n)$, ($i = \text{Zn, Te, ZnTe}$) で表われ、実際のモル分率 X との間には次のような関係がある。

$$y_{\text{Zn}} = X_{\text{Zn}} + X_{\text{Te}} y_{\text{ZnTe}}, \quad y_{\text{Te}} = X_{\text{Te}} + X_{\text{Zn}} y_{\text{ZnTe}} \quad (16)$$

2 元系合金融体の Gibbs エネルギーは、Zn, Te, ZnTe 分子間の相互作用を準正則溶液で表示すると、Redlich-Kister の多項表示式の使用により次式で書き表すことができる。

$$\begin{aligned} G = n \{ & y_{\text{Zn}} G_{\text{Zn}}^{\circ} + y_{\text{Te}} G_{\text{Te}}^{\circ} + y_{\text{ZnTe}} G_{\text{ZnTe}}^{\circ} + \\ & RT(y_{\text{Zn}} \ln y_{\text{Zn}} + y_{\text{Te}} \ln y_{\text{Te}} + y_{\text{ZnTe}} \ln y_{\text{ZnTe}}) + \\ & y_{\text{Zn}} y_{\text{Te}} [L_{\text{Zn-Te}}^{(0)} + L_{\text{Zn-Te}}^{(1)}(y_{\text{Zn}} - y_{\text{Te}})] + \\ & y_{\text{Zn}} y_{\text{ZnTe}} [L_{\text{Zn-ZnTe}}^{(0)} + L_{\text{Zn-ZnTe}}^{(1)}(y_{\text{Zn}} - y_{\text{ZnTe}})] + \\ & y_{\text{ZnTe}} y_{\text{Te}} [L_{\text{ZnTe-Te}}^{(0)} + L_{\text{ZnTe-Te}}^{(1)}(y_{\text{ZnTe}} - y_{\text{Te}})] + \\ & y_{\text{Zn}} y_{\text{Te}} y_{\text{ZnTe}} \{ y_{\text{Zn}} L_{\text{Zn}} + y_{\text{Te}} L_{\text{Te}} + y_{\text{ZnTe}} L_{\text{ZnTe}} \} \} \end{aligned} \quad (17)$$

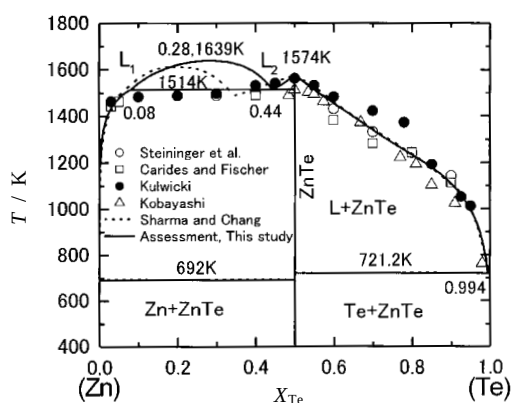
ここで G_i° は純粋亜鉛、純粋テルルおよび ZnTe 会合分子の液体状態における標準 Gibbs エネルギーを示す。係数 L は

Table 3 Thermodynamic parameters for the Zn-Te liquid phase.

$L^{(v)}$ (J mol ⁻¹)						
$L_{\text{Zn-ZnTe}}^{(0)} = 97600 - 43.8 T$, $L_{\text{Zn-ZnTe}}^{(1)} = 16400 + 7.29 T$, $L_{\text{Zn-Te}}^{(0)} = L_{\text{Zn-Te}}^{(1)} = 0$						
$L_{\text{Zn-ZnTe}}^{(0)} = -40600 - 38.6 T$, $L_{\text{ZnTe-Te}}^{(1)} = -33700 + 20.9 T$, $L_{\text{Zn}} = L_{\text{Te}} = L_{\text{ZnTe}} = 0$						
$G_{\text{l,ZnTe}}^{\circ} / \text{J mol}^{-1} = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + eT^3 + f/T$						
a	b	c	d	e	f	Temp.range / K
-140700	324.9	-59.2	-0.00157	0	46500	298-1573
-278900	1294.4	-179.3	0	0	0	1573-1700

Table 4 Gibbs energy of the solid ZnTe Compound.

$G_{\text{s,CdTe}}^{\circ} / \text{J mol}^{-1} = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + eT^3 + f/T$						
a	b	c	d	e	f	Temp.range / K
-140710	324.6	-59.2	-0.00157	0	464500	298.15-1573

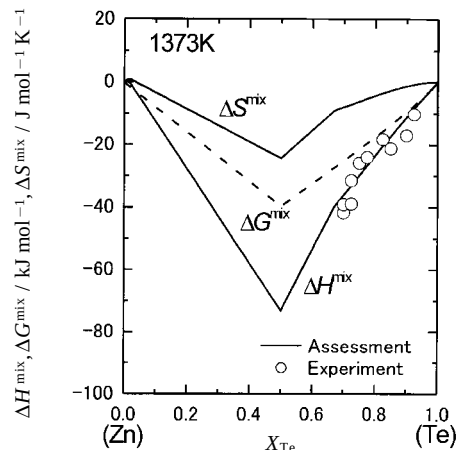
**Fig.8** Assessed Zn-Te phase diagram.

擬2元系ないしは擬3元系の相互作用を示し、(18)式で書き表される。

$$L = A + BT \quad (18)$$

(17)式に基づき、実験で決定された Zn-Te 2元系合金の熱力学データおよび状態図を整理した。定数項 L および ZnTe 会合分子液体の標準 Gibbs エネルギーを求めた結果を **Table 3** に示す。本計算において、純粋亜鉛、純粋テルルの Gibbs エネルギーは SGTE の値²⁹⁾を用いた。また ZnTe 化合物固体の Gibbs エネルギーは、Third law method に基づき本実験により求められた化合物の標準生成熱、熱容量ならびに文献値の標準エントロピー¹⁸⁾より算出し、**Table 4** に掲げた。

Table 3 の定数項 L ならびに亜鉛、テルル、ZnTe 化合物の Gibbs エネルギーを用いて算出された Zn-Te 2元系状態

**Fig.9** Assessed Gibbs energy, enthalpy and entropy of mixing in the liquid Zn-Te system at 1373K with experimental values.

図と 1373 K における溶融 2元系の熱力学量を、それぞれ **Fig.8**, **Fig.9** に示した。計算結果は実験値を良く再現できることが分かる。**Fig.10** に算出された 1673 K の溶融 2元系の熱力学量を示す。本系の混合エントロピーは化合物組成近傍で負の最大値を示し、Zn-Te 系は $\text{Zn}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ の組成を有する化合物を融体中で形成しているものと考えられる。また、**Fig.11** にはモデルのパラメータを用いて算出された化合物の融点直上における融体中の Zn, Te, ZnTe 会合分子のモル分率を示す。化合物組成付近の融体では、ほとんどの Zn, Te 原子が単独で存在せずに ZnTe 会合分子を形成していることが分かる。

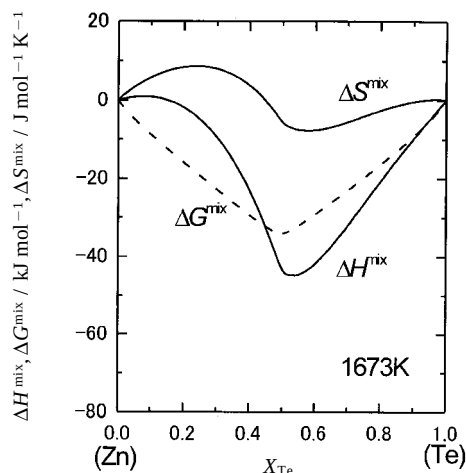


Fig.10 Assessed Gibbs energy, enthalpy and entropy of mixing in the liquid Zn-Te system at 1673K.

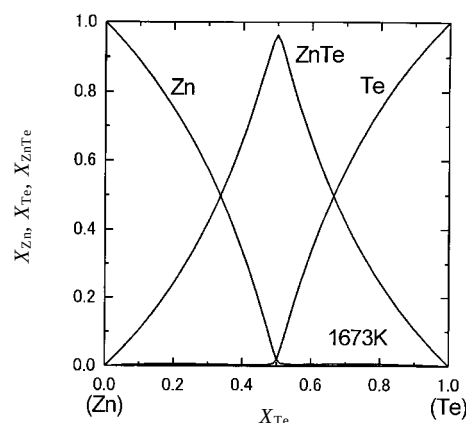


Fig.11 Distribution of species for the Zn-Te liquid at 1673K.

5. 結論

落下型熱量計を用いて ZnTe 化合物の高温熱含量を測定した。熱含量-温度プロットより ZnTe 化合物の融点は 1573 ± 3 K, 融解熱は 51.1 ± 0.3 kJ mol⁻¹ と決定された。高温双子型熱量計を用いて Zn-Te 系合金の混合熱を測定した。Te+ZnTe 2 相共存領域の混合熱に基づき, 298.15 K における ZnTe 化合物の標準生成熱を算出し, 従来の結果と比較した。本実験により導出された ZnTe 化合物の標準生成熱は従来の報告値と良い一致を示す。溶融 Zn-Te 2 元系の混合熱は一般の金属融体の混合熱に比べ発熱が極めて大き

く, Zn-Te 系が化合物形成融体であることを示唆する。

本稿では測定された熱力学データと従来の状態図データに Associated solution モデルを適用し, 測定データ間および従来のデータとの整合性の評価を試みた。モデルのパラメータを用いて算出された溶融 Zn-Te 2 元系の熱力学量は実験データを良く再現できる。また推算された溶融 Zn-Te 2 元系の混合エントロピーは化合物組成近傍で負の値を示し, 混合熱測定で得られた知見と同様に Zn-Te 系が化合物形成融体であることを示す。これらのモデルを用いた熱力学データの表記はデータベース化を行ううえでも有効である。

謝 辞

実験の実施に助力頂いた岩手大学工学部学生の米倉桂子氏ならびに村上智哉氏に感謝申し上げる。また本研究は文部科学省科学研究費補助金奨励研究 (A) (課題番号 12750647) の援助を受けて行われた。

文 献

- 1) Y. Nakamura, *Bull. Japan Inst. Metals* **20**, 257-263 (1981).
- 2) S. Tamaki and S. Takeda, *Bull. Japan Inst. Metals* **23**, 145-152, (1984).
- 3) K. Yamaguchi, K. Hongo, K. Hack, I. Hurtado, and D. Neuschütz, *Mater. Trans., JIM* **41**, 790-798, (2000).
- 4) J. Steininger, A. J. Strauss, and R. F. Brebrick, *J. Electrochem. Soc.* **117**, 1305 (1970).
- 5) J. Carides and A. G. Fischer, *Solid State Commun.* **2**, 217 (1964).
- 6) B. M. Kulwicki, *PhD Thesis, The University of Michigan, Ann Arbor, MI* (1963)
- 7) M. Kobayashi, *Int. Z. Metallogr.* **2**, 65 (1912).
- 8) R. C. Sharma and Y. A. Chang, *J. Cryst. Growth.* **8**, 193 (1988).
- 9) P. Goldfinger and M. Jeunehomme, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 2851 (1963).
- 10) R. A. Reynolds, D. G. Stroud, and D. A. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 1281 (1967).
- 11) R. F. Brebrick, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 1274 (1969).
- 12) R. F. Brebrick, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 2014 (1971).
- 13) I. Katayam, T. Inomoto, Y. Kuwaki, Z. Kozuka, and T. Iida, *Netsu Sokutei* **18**, 53 (1991).
- 14) J. H. McAteer and H. Seltz, *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 2081 (1936).
- 15) L. A. Zabdyr, *J. Electrochem. Soc.* **131**, 2157 (1984).

- 16) K. Yamaguchi and K. Itagaki, *Netsu Sokutei* **29**, 173 (2002).
- 17) O. J. Kleppa and L. Topor, *Thermochim. Acta* **139**, 291 (1989).
- 18) O. Knacke, O. Kubaschewski, and K. Hesselmann, *Thermochemical properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1991).
- 19) K. Yamaguchi, K. Itagaki, and A. Yazawa, *J. Japan Inst. Metals* **53**, 764 (1989).
- 20) T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM 691 (1987).
- 21) D. R. Mason and D. F. O'kane, *Preparation and Properties of Some Semiconducting Compounds*, Academic Press, New York (1961).
- 22) L. A. Sysoev, E. K. Raitsin, and V. R. Gur'ev, *Inorg. Mater.* **3**, 341 (1967).
- 23) A. Nasar and M. Shamsuddin, *J. Less-Comm. Metals* **161**, 93 (1990).
- 24) M. J. Pool, *Trans. Metall. AIME* **223**, 1171 (1965).
- 25) O. Kubaschewski, *Z. Elektrochem.* **47**, 623 (1941).
- 26) O. Kubaschewski, *Z. Elektrochem.* **59**, 840 (1955).
- 27) C. H. Shomate, *J. Phys. Chem.* **58**, 368 (1954).
- 28) F. Sommer, *Z. Metallk.* **73**, 72 (1982).
- 29) A. T. Dinsdale, *CALPHAD* **15**, 317(1991).

要 旨

ZnTe 化合物の熱含量を落下型熱量計を用いて、750～1600 K の温度範囲で測定した。

熱含量-温度プロットから ZnTe 化合物の融点は 1573 ± 3 K, 融解熱は 51.1 ± 0.3 kJ mol⁻¹ と決定された。得られた熱含量値に Shomate 関数を適用して、固体領域の熱含量ならびに比熱の温度依存性を決定した。ZnTe 化合物の生成熱および熔融 Zn-Te 2 元系の混合熱を高温双子型熱量計を用いて測定した。熔融 Zn-Te 2 元系合金の混合エンタルピーは化合物組成付近に近づくにつれ負の大きな値を示し、融体中に化学的な短範囲規則性が存在することが予想される。得られた Zn-Te 2 元系合金の熱力学および従来の状態図データに Associated Solution モデルを適応し、モデルのパラメータを導出した。決定されたモデルのパラメータを用いて算出された熱力学諸量および状態図は、実験結果を良く再現できる。

山口勉功 Katsunori Yamaguchi
岩手大学工学部材料物性工学科, Dept. of
Materials Science and Technology,
Faculty of Engineering, Iwate Univ.,
TEL. 019-621-6368, FAX. 019-621-
6373, e-mail: benko@iwate-u.ac.jp
研究テーマ：金属熱化学, 材料物理化学
趣味：ロシア文学, 落語