

Г.А.Панов, М.А.Захаров

РАСЧЕТ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ A_mB_n СИСТЕМ В РАМКАХ ОБОБЩЕННОЙ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ

На основе обобщенной решеточной модели описаны моновариантные фазовые равновесия в бинарных растворах $In-Sb$, $In-As$, $Al-P$ и $Al-Sb$. Найдены параметры обобщенной решеточной модели для указанных систем, выполнен расчет диаграмм состояния бинарных растворов $In-Sb$, $In-As$, $Al-P$ и $Al-Sb$ во всей области концентраций.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, химическая термодинамика, бинарные растворы, химическое равновесие

Расчет фазовых диаграмм является одной из наиболее интересных проблем физики многокомпонентных систем. В частности, исследование термодинамических свойств и фазовых равновесий A^mB^n двойных систем имеет большое значение для микро- и нанoeлектроники.

Одним из распространенных способов построения фазовых диаграмм на основе термодинамических расчетов является нахождение зависимости энергии Гиббса от состава, к примеру можно привести моделирование фазовых диаграмм A^mB^n [1] с применением программного продукта Thermo-Calc [2].

Целью данной работы является теоретический расчет термодинамических свойств бинарных систем $In-Sb$, $In-As$, $Al-P$, $Al-Sb$ в широком интервале концентрации в рамках обобщенной решеточной модели (ОРМ) [3].

Диаграммы состояния $In-Sb$, $In-As$, $Al-P$, $Al-Sb$ относятся к фазовым диаграммам эвтектического типа с промежуточной фазой постоянного состава (смотрите рисунок 1). На основе ОРМ предложен метод расчета фазовых диаграмм бинарных растворов эвтектического типа с промежуточной фазой переменного состава. Предлагаемый подход, с помощью метода преобразований концентрационных переменных [4] позволяет сводить моделирование исходных диаграмм с промежуточными фазами к расчету отдельных подсистем типа $A-A_mB_n$ и A_mB_n-B , приведенную на рис. 1.

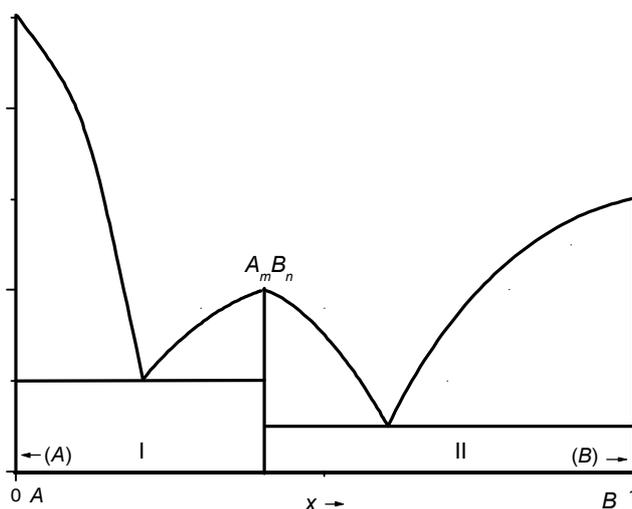


Рис. 1. Диаграмма состояния бинарного раствора эвтектического типа с пренебрежимо малой растворимостью компонентов в твердом состоянии при наличии промежуточной фазы постоянного состава.

Следуя работе [4], используем новые концентрационные переменные необходимые для дальнейшего расчета.

Обратимся к области I диаграммы состояния на рис. 2, следуя работе [4], получим

$$y(x) = \frac{x}{n + x(1 - m - n)}.$$

(1)

Соотношения (1) устанавливают искомое взаимно-однозначное соответствие между старой (x) и новой (y) концентрационными переменными для I области (см. рис. 2).

Обратимся к области II диаграммы состояния на рисунке 2, следуя работе [4], получим

$$y(x) = \frac{n - (m+n)x}{n-1 + (1-m-n)x}. \quad (2)$$

Соотношения (2) устанавливают искомую связь между старой (x) и новой (y) концентрационными переменными для II области (см. рис. 2).

Согласно основным положениям ОРМ химические потенциалы бинарного однородного раствора (в расчете на 1 моль вещества) могут быть представлены в виде [5, 6]:

$$\mu_1 = \mu_{10} + RT \ln x + W\lambda \left(\frac{1-x}{x + \lambda(1-x)} \right)^2, \quad \mu_2 = \mu_{20} + RT \ln(1-x) + W \left(\frac{x}{x + \lambda(1-x)} \right)^2, \quad (3)$$

где μ_{i0} — стандартное значение химического потенциала, R — универсальная газовая постоянная; $T_i = t_i + 273.15$ — температуры плавления чистых компонентов, приведенные к абсолютной шкале, x — мольная доля первого компонента, W — аналог энергии смешения в ОРМ, $\lambda = \omega_2 / \omega_1$.

Для рассматриваемого типа диаграмм химические потенциалы компонентов в твердых фазах совпадают с соответствующими стандартными значениями $\mu_1^{\text{sol}} = \mu_{10}^{\text{sol}}$ и $\mu_2^{\text{sol}} = \mu_{20}^{\text{sol}}$. Учитывая химическое равновесие в двухфазной системе, следуя [5], можно получить концентрационные зависимости правой и левой ветвей ликвидуса диаграммы бинарной системы с простой эвтектикой в рамках ОРМ:

$$T_R = \frac{q_1 T_1 + (W\lambda / R) \{ (1-x) / [x + \lambda(1-x)] \}^2}{q_1 - \ln x}, \quad T_L = \frac{q_2 T_2 + (W / R) \{ x / [x + \lambda(1-x)] \}^2}{q_2 - \ln(1-x)}, \quad (4)$$

где $q_i = (\mu_{i0}^{\text{sol}} - \mu_{i0}^{\text{liq}}) / (R(T - T_i))$, T_i — температуры плавления чистых компонентов.

Согласно [10], параметры q_i могут быть определены двумя способами

$$q_1 = \frac{T_1}{(dT/dx)_{x=1}} \quad \text{и} \quad q_2 = -\frac{T_2}{(dT/dx)_{x=0}}, \quad \text{или} \quad q_i = \Delta H_i / RT_i, \quad (5)$$

где ΔH_i — скрытая теплота перехода жидкость-твердое тело в чистых компонентах. Наконец, параметры λ и W могут быть определены несколькими способами, самый простой из которых, по известным координатам эвтектической точки (T_0, x_0) [6, 7]:

$$\lambda = \frac{q_1(T_0 - T_1) - T_0 \ln x_0}{q_2(T_0 - T_2) - T_0 \ln(1-x_0)} \left(\frac{x_0}{1-x_0} \right)^2, \quad \frac{W}{R} = \frac{q_1(T_0 - T_1) - T_0 \ln x_0}{\lambda} \left(\frac{x_0 + \lambda(1-x_0)}{1-x_0} \right)^2. \quad (6)$$

Пользуясь техникой развитой в работе [4], было проведено исследование фазовых равновесий в системах In—Sb, In—As, Al—P, Al—Sb в широком интервале концентраций, рис. 2. Расчетным кривым соответствуют параметры модели:

Таблица

Параметры обобщенной решеточной модели

N	A-B	$A_m B_n$	$T_A, ^\circ\text{C}$	$T_{AB}, ^\circ\text{C}$	$T_B, ^\circ\text{C}$	q_A	q_B
1	In-Sb	<i>InPb</i>	158.5	525.0	630.8	0.91	2.72
2	In-As	<i>InPb</i>	158.5	942.0	817.0	0.91	2.27
3	Al-Sb	<i>AlSb</i>	660.0	1058.0	630.0	1.38	2.72
4	Al-P	<i>AlSb</i>	660.0	2530.0	44.2	1.38	0.95

	x_0	$T_0, ^\circ\text{C}$	\tilde{q}_{AB}	λ	$W/R, \text{K}$
In-InSb	0.007	155	15.37	0.473	-1722
InSb-Sb	0.663	494	15.37	1.272	496
In-InAs	0.003	155.2	13.99	0.045	-439
InAs-As	0.875	731	13.99	1.516	-1569
Al-AlSb	0.004	657	23.53	0.178	-799
AlSb-Sb	0.992	627	23.53	2.256	-6016
Al-AlP	0.001	659.7	18.00	0.162	-4459
AlP-P	0.999	44	18.00	25.001	-4281

Следует отметить, что при расчете фазовых диаграмм с промежуточными фазами постоянного состава был осуществлен явный учет "объемных" эффектов путем введения "собственных" объемов атомов в рамках ОРМ.

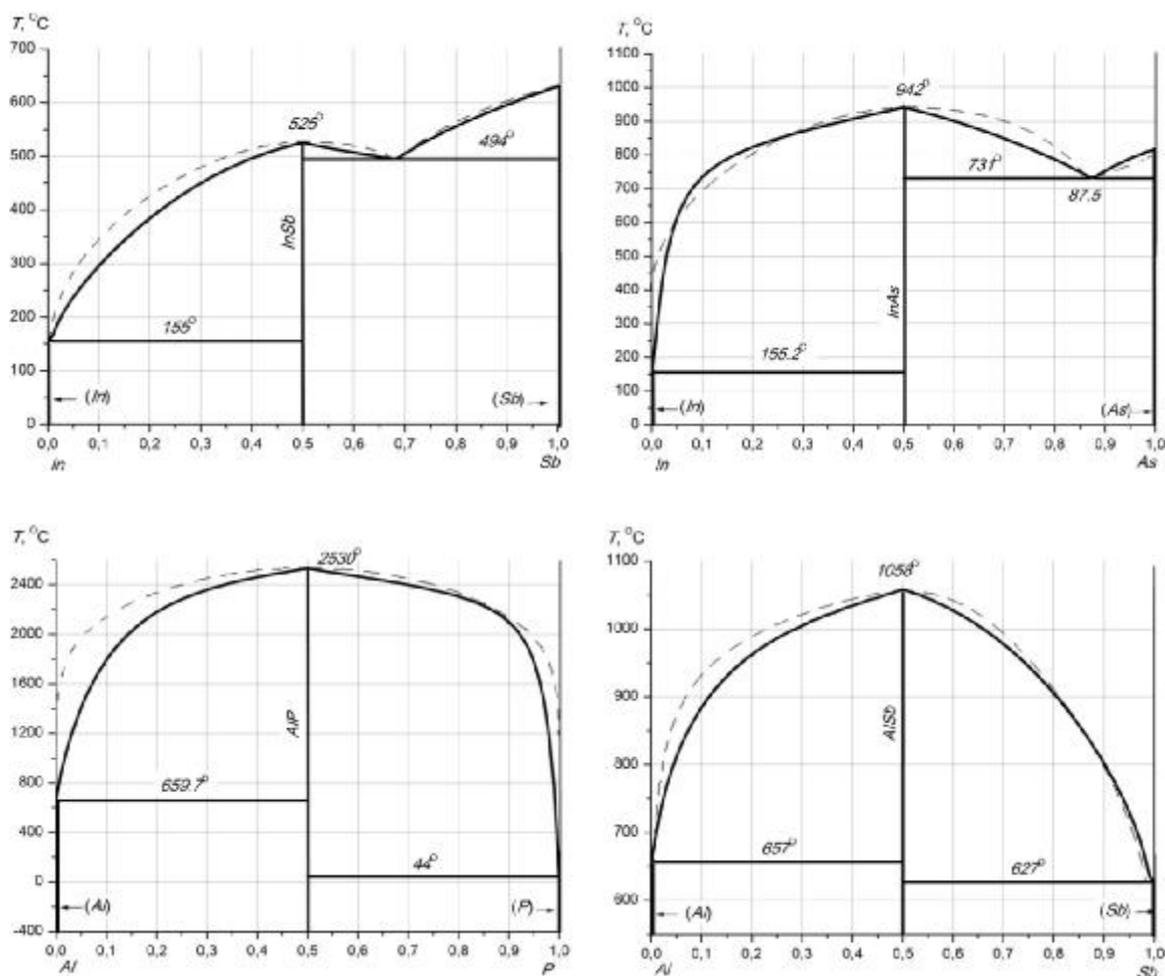


Рис. 2. Диаграммы состояния систем In—Sb, In—As, Al—P, и Al—Sb. (Сплошная линия — теоретические данные, пунктирная линия — экспериментальные данные [8]).

В заключение сформулируем основные результаты работы. В данной работе для расчета диаграмм состояния бинарных систем In—Sb, In—As, Al—P, Al—Sb был применен метод расчета диаграмм состояния бинарных растворов с промежуточной фазой постоянного состава на основе обобщенной решеточной модели.

Погрешность теоретического расчета по сравнению с экспериментальными данными не превышает 10 %. Примененный теоретический подход позволяет адекватно исследовать фазовые равновесия бинарных систем эвтектического типа с промежуточной фазой постоянного состава.

1. Ansara I., Chatillon C. A binary database for III—V compound semiconductor systems // Calphad. 1994. Vol. 18. Issue 2. P. 177-222.
2. Sundman B., Jansson B., Andersson J.O. The Thermo-Calc databank system // Calphad. 1985. Vol. 9. Issue 2. P. 153-190.
3. Zakharov A. Yu., Zakharov M. A., Loginova O.V. Connection between generalized lattice model of multi component systems and Ginzburg-Landau theory // Int. J. Quant. Chem. 2004. Vol. 100. P. 435-441.

4. Захаров М.А. Термодинамика бинарных растворов эвтектического типа с промежуточными фазами постоянного состава // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 12. С. 2204-2208.
5. Терехов С.В., Радченко В.Н., Тарлов О.В. Расчет диаграмм эвтектического типа с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии // ЖФХ. 1988. Т. 62. № 7. С. 1950-1952
6. Корзун Е.Л., Терехов С.В. Расчет термодинамических свойств жидких растворов // ЖФХ. 1987. Т. 61. № 5. С. 1186-1189.
7. Терехов С.В., Радченко В.Н. Функции смешения двойных растворов тугоплавких металлов // Изв. Вузов. Черная Metallургия. 1990. № 3. С. 8-11.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: В 3 т. / Под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996—2000. 992 с. + 1024 с. + 448 с.

References

1. Ansara I., Chatillon C. A binary database for III—V compound semiconductor systems // Calphad. 1994. Vol. 18. Issue 2. P. 177-222.
2. Sundman B., Jansson B., Andersson J.O. The Thermo-Calc databank system // Calphad. 1985. Vol. 9. Issue 2. P. 153-190.
3. Zakharov A. Yu., Zakharov M. A., Loginova O.V. Connection between generalized lattice model of multi component systems and Ginzburg-Landau theory // Int. J. Quant. Chem. 2004. Vol. 100. P. 435-441.
4. Zakharov M.A. Termodinamika binarnykh rastvorov evtekticheskogo tipa s promezhutochnymi fazami postoyannogo sostava // FTT. 2007. Т. 49. Вып. 12. С. 2204-2208.
5. Terekhov S.V., Radchenko V.N., Tarlov O.V. Raschet diagramm evtekticheskogo tipa s otsutstviem rastvorimosti komponentov v tverdom sostoyanii // ZhFKh. 1988. Т. 62. № 7. С. 1950-1952
6. Korzun E.L., Terekhov S.V. Raschet termodinamicheskikh svoystv zhidkikh rastvorov // ZhFKh. 1987. Т. 61. № 5. С. 1186-1189.
7. Terekhov S.V., Radchenko V.N. Funktsii smesheniya dvoynykh rastvorov tugoplavkikh metallov // Izv. Vuzov. Chernaya Metallurgiya. 1990. № 3. С. 8-11.
8. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem: V 3 t. / Pod red. N. P. Lyakisheva. M.: Mashinostroenie, 1996—2000. 992 s. + 1024 s. + 448 s.

Panov G.A. Derivation of the diagrams of binary $A^{III}B^V$ systems in the generalized lattice model. In the framework of the generalized lattice model the monovariant equilibria are described in binary solutions In—Sb, In—As, Al—P and Al—Sb. The parameters of the generalized lattice model for these systems are obtained, phase diagrams of binary solutions In—Sb, In—As, Al—P and Al—Sb was derived in the whole concentration range.

Keywords: phase diagrams, chemical thermodynamics, binary solutions, chemical equilibrium.

Сведения об авторах. Г.А.Панов — аспирант; кафедра ФТТМ ИЭИС Новгородского государственного университета имени Ярослава Мудрого; gennady.panov@novsu.ru;
М.А.Захаров — доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры ФТТМ ИЭИС Новгородского государственного университета имени Ярослава Мудрого.
Статья публикуется впервые. Поступила в редакцию 01.09.2015.