

LIDIJA D. GOMIDŽELOVIĆ¹
DRAGANA T. ŽIVKOVIĆ²
IVAN N. MIHAJLOVIĆ²

¹Institut za rudarstvo i
metalurgiju, Bor

²Univerzitet u Beogradu,
Tehnički fakultet, Bor

NAUČNI RAD

546.681'682'86 + 544.35:543.57

TERMODINAMIČKA ANALIZA TERNARNOG Ga–In–Sb SISTEMA*

U radu su predstavljeni rezultati termodinamičke analize ternarnog sistema Ga–In–Sb. Opšti model rastvora je iskorišćen za predviđanje termodinamičkih osobina u opsegu temperatura 873–1673 K, i to u preseccima iz ugla antimona, galijuma i indijuma sa molskim odnosom druge dve komponente jednakim 1:3, 1:1 i 3:1, na osnovu čega su određene vrednosti integralne molarne dopunske Gibbove energije i aktivnosti svih prisutnih komponenti u navedenom temperaturnom intervalu. Takođe, na osnovu dobijenih rezultata, pomoću programa MLAB, određeni su ternarni interakcioni parametri.

Materijali na bazi ternarnog sistema Ga–In–Sb, kao i konstitutivnih sistema koji ulaze u njegov sastav, široko se koriste u elektronskoj industriji u obliku tankih filmova pri proizvodnji različitih elektronskih uređaja. Takođe su pronašli primenu u proizvodnji poluprovodničkih uređaja. Legura $Ga_{1-x}In_xSb$ sa $x \approx 0,2$ primenjuje se za mikrotalasne oscilatore na bazi efekta Gunn–a [1]. Ovaj sistem pripada i porodici III–IV poluprovodnika Ga–In–Al–Sb–As, sa širokim spektrom primene, pa je Ga–In–Sb sistem istraživao od strane velikog broja istraživača, kako eksperimentalno, tako i teorijskim putem.

Na ispitivanju i utvrđivanju faznog dijagrama stanja navedenog ternarnog sistema radili su Bloom i Plaskett [2], Antypas [3], Miki i saradnici. [4], kao i Gorshkov i Goryunova [5], Ufimtsev i saradnici. [6], Woolley i Lees [7] i Joullie i saradnici [8], korišćenjem metoda termijske analize.

Ansara i saradnici [9] odredili su entalpije mešanja u tečnom stanju metodom kalorimetrije, dok su Vecher i saradnici [10] u istu svrhu iskoristili kvantitativnu DTA, međutim ova dva seta rezultata pokazuju značajna odstupanja. Parcijalne Gibbove energije galijuma u tečnom stanju, koristeći EMS metodu, izmerili su Aselage i Anderson [11] i Chang i saradnici [12]. Rugg i saradnici [13] i Mechkovskii i saradnici [14] merili su entalpije mešanja pseudobinarnih čvrstih rastvora (Ga,In)Sb.

U legurama sistema Ga–In–Sb aktivnost galijuma u tečnom stanju za $T = 1050–1150$ K, u celokupnoj oblasti koncentracija, odredio je Katayama i saradnici. [22], primenom EMS metode sa ZrO_2 kao čvrstim elektrolitom. Jianrong i Watson [15] izvršili su

optimizaciju faznog dijagrama i termodinamičkih osobina ternarnog sistema Ga–In–Sb, pri čemu su utvrdili postojanje regiona ravnoteže tri faze u uglu antimona pri temperaturi od 768 do 860 K. Termodinamičku analizu ovog sistema su izvršili i Yu i Brebrick [16] koristeći model Margules tipa za tečnu fazu, i odredili da je dopunska entropija mešanja i entalpija mešanja kvadratna funkcija temperature.

TEORIJSKE OSNOVE

Postoji mnogo metoda za predviđanje termodinamičkih osobina ternarnih sistema baziranih na informacijama o binarnim sistemima koji ulaze u njihov sastav. Opšti model rastvora [17] pokazao se kao najprihvatljiviji po svim aspektima u odnosu na druge postojeće geometrijske modele. Ovaj model ruši granice između simetričnih i asimetričnih modela i uopštava različite situacije, takođe kompletno odstranjujući bilo kakav ljudski uticaj na proračun. Tačnost ovog modela je već dokazana teorijski i veličina greške prilikom proračuna pokazana je na nekoliko praktičnih primera [18]. Zbog toga je ovaj model iskorišćen za proračun termodinamičkih osobina ternarnog Ga–In–Sb sistema.

Osnovna jednačina opšteg modela rastvora je:

$$\Delta G^E = x_1x_2\Delta G_{12}^E + x_2x_3\Delta G_{23}^E + x_1x_3\Delta G_{31}^E + x_1x_2x_3f_{123} \quad (1)$$

gde je:

$$\Delta G_{ij}^E = X_iX_j(A_{ij}^0 + A_{ij}^1(X_i - X_j) + A_{ij}^2(X_i + X_j)^2 + A_{ij}^n(X_i - X_j)^n) \quad (2)$$

gde su $A_{ij}^0, A_{ij}^1, A_{ij}^2$ – parametri za binarne sisteme "ij" (analogni Redlich–Kister parametrima) koji mogu biti zavisi od temperature; X_i i X_j – molski udeli komponenta "i" i "j" u "ij" binarnom sistemu; a f_{123} – ternarni interakcioni parametar izražen kao:

*Rad saopšten na skupu "Šesti seminar mladih istraživača", Beograd, 24.–26. decembar 2007.

Adresa autora: L. Gomidželović, Đorda Vajferta 25/2, 19210 Bor

E-mail: lgomidzelovic@yahoo.com

Rad primljen: Decembar 24, 2007.

Rad prihvaćen: Mart 26, 2008.

$$f_{123} = (2\xi_{12} - 1) \{A_{12}^2((2\xi_{12} - 1)x_3 + 2(x_1 - x_2)) + A_{12}^1\} + \\ + (2\xi_{23} - 1) \{A_{23}^2((2\xi_{23} - 1)x_1 + 2(x_2 - x_3)) + A_{23}^1\} + \\ + (2\xi_{31} - 1) \{A_{31}^2((2\xi_{31} - 1)x_2 + 2(x_3 - x_1)) + A_{31}^1\} \quad (3)$$

Koeficijenti sličnosti ξ_{ij} su definisani pomoću sume kvadrata η_i :

$$\xi_{ij} = \eta_i / (\eta_i + \eta_j) \quad (4)$$

gde je:

$$\eta_I = \int_0^1 (\Delta G_{12}^E - \Delta G_{13}^E)^2 dX_1 \\ \eta_{II} = \int_0^1 (\Delta G_{21}^E - \Delta G_{23}^E)^2 dX_2 \\ \eta_{III} = \int_0^1 (\Delta G_{31}^E - \Delta G_{32}^E)^2 dX_3 \quad (5)$$

i:

$$X_{1(12)} = x_1 + x_3 \xi_{12}; \\ X_{2(23)} = x_2 + x_1 \xi_{23}; \\ X_{3(31)} = x_3 + x_2 \xi_{31} \quad (6)$$

Ternarni interakcioni koeficijent f_{123} je povezan sa Redlich–Kister ternarnim interakcionim parametrom [8], zbog čega može biti napisan u obliku:

$$f_{123} = x_1 \cdot L_{123}^0 + x_2 \cdot L_{123}^1 + x_3 \cdot L_{123}^2 \quad (7)$$

sa temperaturnom zavisnošću:

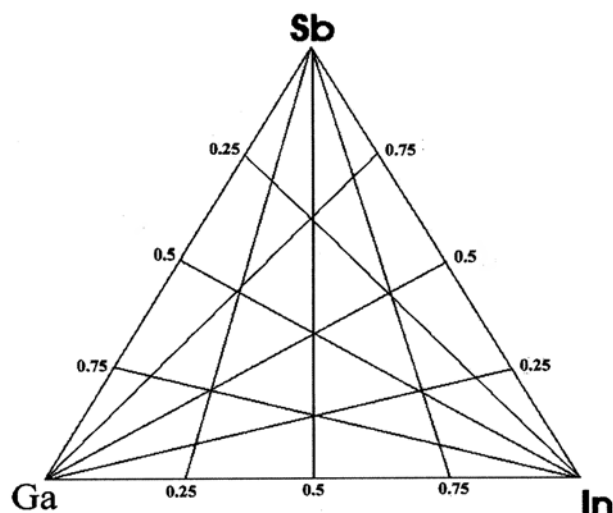
$$L_{123}^v = \alpha^v + b^v \cdot T \quad (v = 0, 1, 2) \quad (8)$$

gde su L_{ijk}^v – Redlich–Kister parametri za ternarni sistem ijk ; a x_i – molski udeo komponente i .

U svim prethodno navedenim jednačinama ΔG_E i ΔG_{ij}^E odgovaraju integralnim molarnim dopunskim Gibsovim energijama za ternarni i binarne sisteme, respektivno, dok x_1, x_2, x_3 odgovaraju molarnim udelima komponenti ispitivanog ternarnog sistema.

REZULTATI I DISKUSIJA

Iz koncentracionog područja ternarnog sistema Ga–In–Sb izabrani su preseki prikazani na slici 1 i izvršeno je termodinamičko predviđanje korišćenjem opšteg modela rastvora [17] pri sadržaju treće komponente $x_i = 0; 0,1 - 0,9; 1$ u temperaturnom intervalu 873–1673 K. Kao polazni podaci za proračun poslužili su Redlich–Kister parametri preuzeti iz COST531 baze podataka [19], i dati u tabeli 1. Vre-



Slika 1. Šematski prikaz ispitivanih koncentracionih područja ternarnog sistema Ga–In–Sb

Figure 1. Scheme of investigated sections of ternary system Ga–In–Sb

dnosti integralne dopunske Gibsove energije i aktivnosti, dobijene na ovaj način, prezentovane su na slikama 2, 3 i 4. Parcijalne termodinamičke veličine za galijum i indijum i antimon su proračunate prema jedinačinama:

$$G_i^E = G^E + (1 - x_i) (\partial G^E / \partial x_i) = RT \ln \gamma_i \quad (9)$$

i

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (10)$$

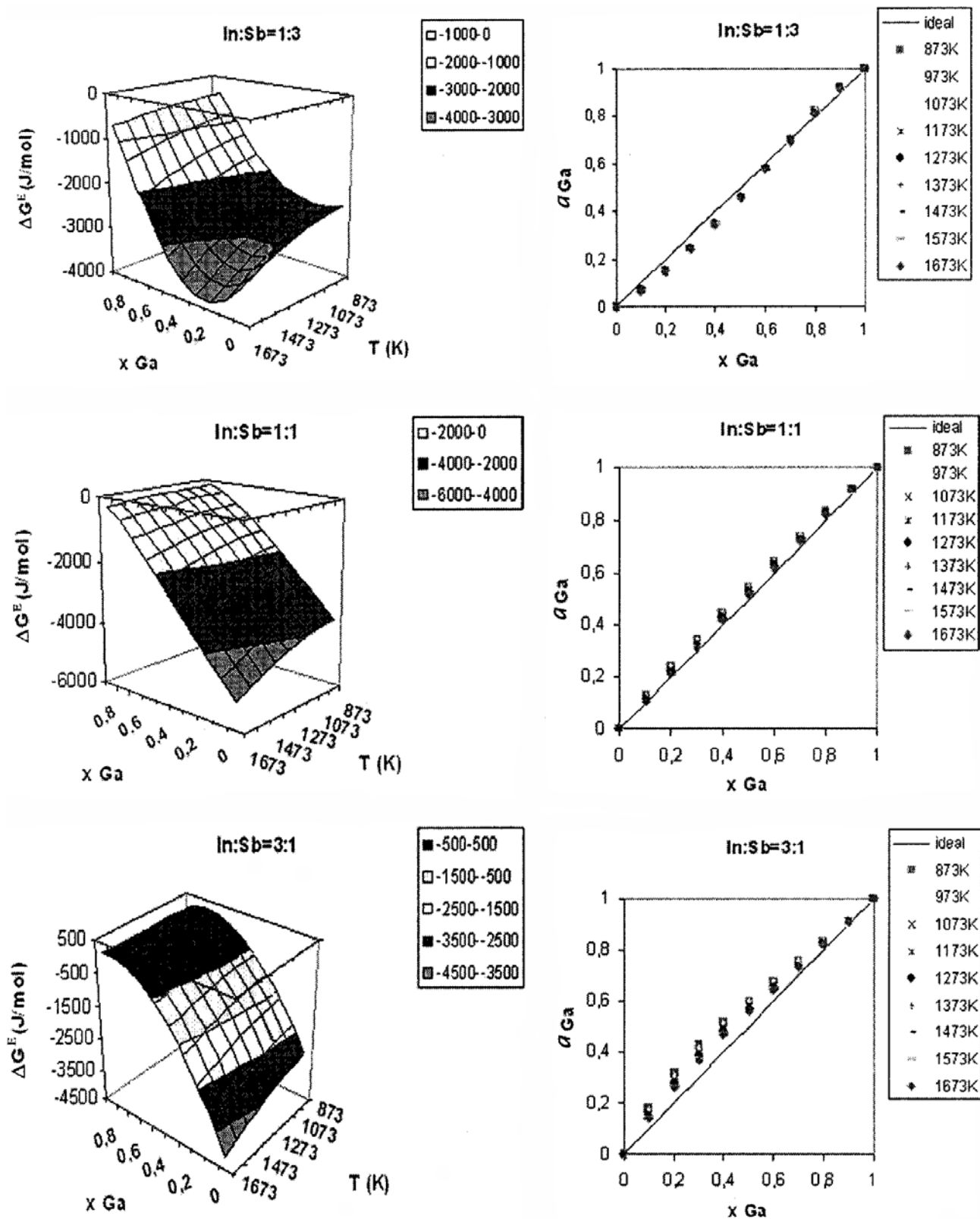
Vrednosti aktivnosti za sve ispitivane komponente u izabranim presecima ternarnog sistema Ga–In–Sb dobijene primenom jednačina (9) i (10) prikazane su na slikama 2, 3 i 4.

Na slici 5 prikazano je poređenje vrednosti aktivnosti galijuma dobijenih korišćenjem opšteg modela rastvora sa eksperimentalnim vrednostima, dostupnim iz literature [22].

Ternarni interakcioni koeficijenti f_{123} proračunati su na osnovu jednačine (3), u temperaturnom intervalu 873–1673 K, i tako dobijene vrednosti su upotrebljene za određivanje ternarnih interakcionih parametara L_{ijk}^v , prema jednačinama (7) i (8). Proces fitovanja je izvršen primenom programa MLAB [20] i rezultati su prezentovani u tabeli 2.

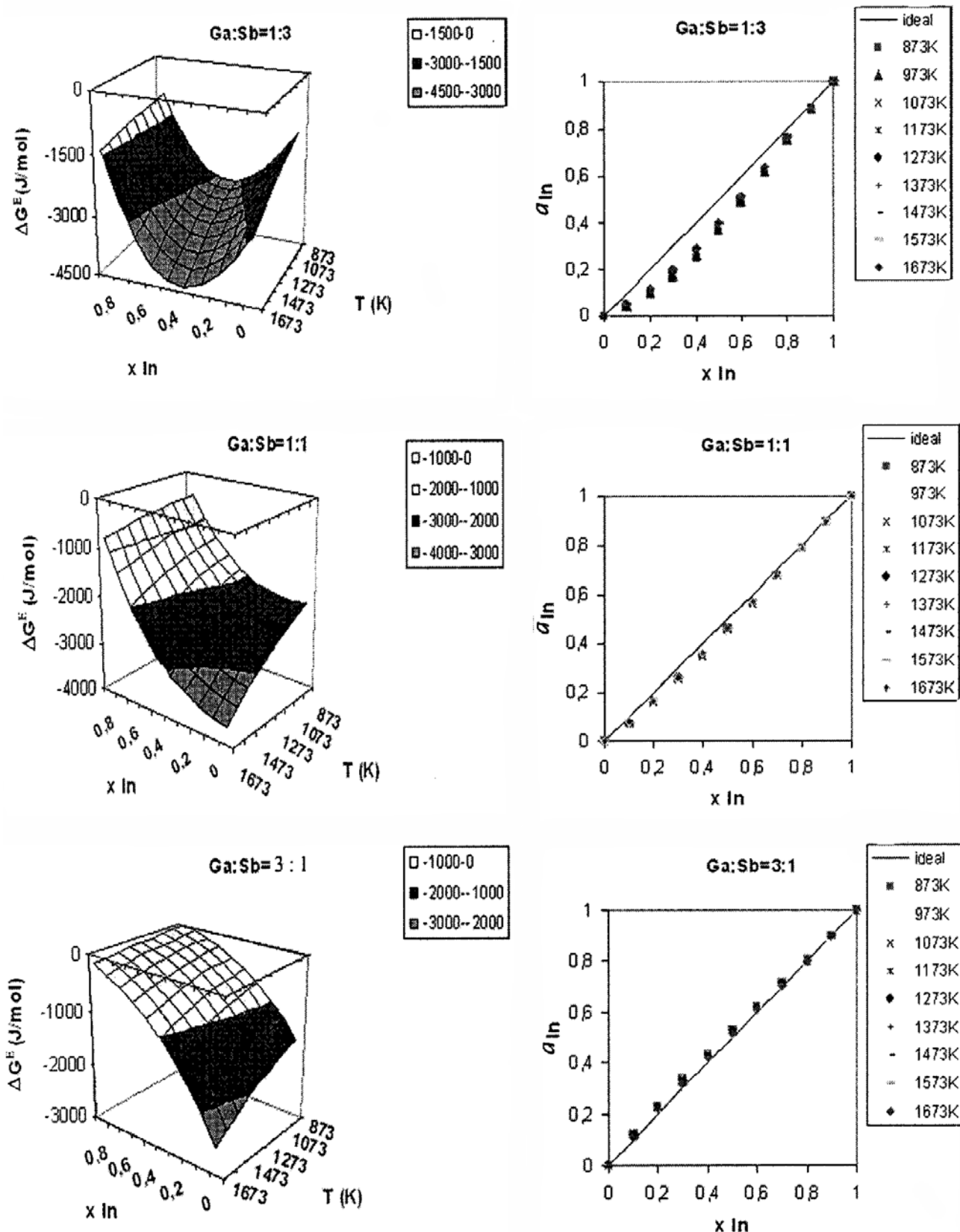
Tabela 1. Redlich–Kister parametri za konstitutivne binarne sisteme
Table 1. Redlich–Kister parameters for the investigated systems

System ij	L_{ij}^0 (T)	L_{ij}^1 (T)	L_{ij}^2 (T)
Ga–In [19]	4450 + 1,19185T	0.0 + 0,25943T	0
In–Sb [19]	–25631,2 + 102,9324T – 13,45816TlnT	–2115,4 – 1,31907T	2908,9
Ga–Sb [19]	–13953,8 + 71,07866T – 9,9232TlnT	1722,9 – 1,92588T	2128,3



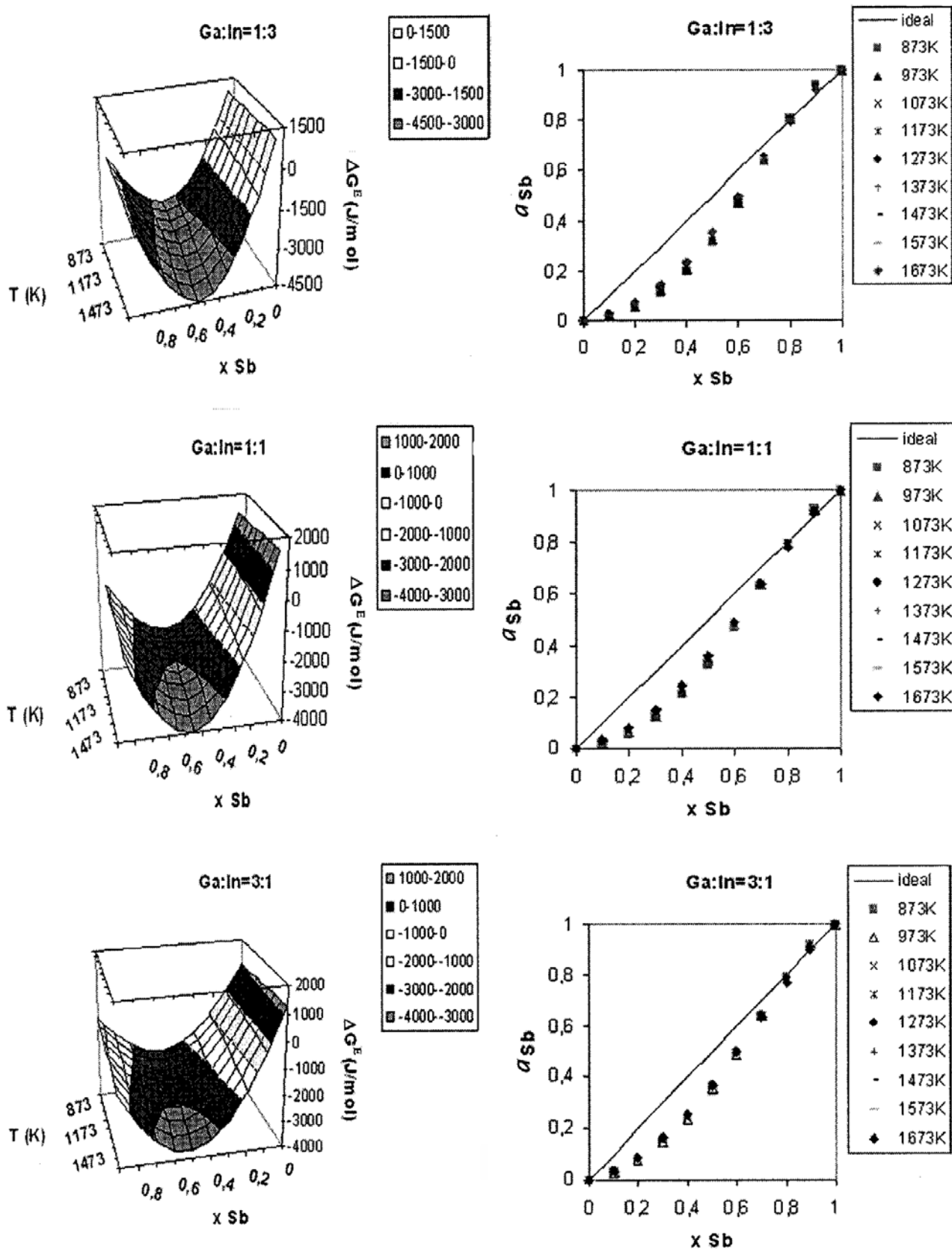
Slika 2. Integralna dopunska Gibsova energija i aktivnost za ternarni sistem Ga-In-Sb (preseki iz ugla galijuma) na temperaturama 873–1673 K prema opštem modelu rastvora

Figure 2. Integral molar excess Gibbs energies and activities for ternary system Ga-In-Sb (sections from gallium corner) in temperature range 873–1673 K according to general solution model



Slika 3. Integralna dopunska Gibsova energija i aktivnost za ternarni sistem Ga-In-Sb (preseki iz ugla indijuma) na temperaturama 873–1673 K prema opštem modelu rastvora

Figure 3. Integral molar excess Gibbs energies and activities for ternary system Ga-In-Sb (sections from indium corner) in temperature range 873–1673 K according to general solution model

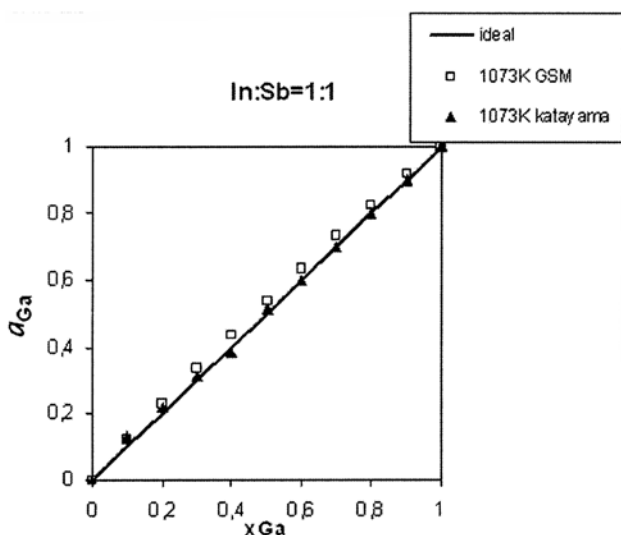


Slika 4. Integralna dopunska Gibsova energija i aktivnost za ternarni sistem Ga-In-Sb (presezi iz ugla antimona) na temperatura-
ma 873–1673 K prema opštem modelu rastvora

Figure 4. Integral molar excess Gibbs energies and activities for ternary system Ga-In-Sb (sections from antimony corner) in tempe-
rature range 873–1673 K according to general solution model

Tabela 2. Ternarni interakcioni parametri, L_{ij}^{ν} dobijeni korišćenjem programa MLAB za Ga-In-Sb sistem
 Table 2. Ternary interaction parameters, L_{ij}^{ν} obtained using MLAB software

System ij	L_{ij}^0 (T)	L_{ij}^1 (T)	L_{ij}^2 (T)
Ga-In-Sb	$-379,7434 + 1,855T$	$743,6907 + 1,0531T$	$-6823,0563 - 1,27319T$



Slika 5. Upoređenje aktivnosti galijuma u preseku In:Sb = 1:1 na $T = 1073$ K dobijenih opštim modelom rastvora sa vrednostima iz literature [22]

Figure 5. Comparison of gallium activity in cross section In:Sb = 1:1 at $T=1073$ K calculated by general solution model with available literature data [22]

Uobičajeno, proračun ternarnih interakcionih parametara se zasniva na optimizaciji eksperimentalnih podataka dostupnih iz literature, ali se može sprovesti i na osnovu podataka dobijenih predviđanjem kao što je prezentovano u literaturi [21].

ZAKLJUČAK

Proračun termodinamičkih osobina ternarnog sistema Ga-In-Sb izvršen je korišćenjem opšteg modela rastvora. Vrednosti integralne dopunske Gibsove energije za preseke iz ugla galijuma i indijuma su negativne, sa minimalnim vrednostima do -6 kJ/mol, dok se kod preseka iz ugla antimona Gibsova energija nalazi u granicama od 2 do $-4,5$ kJ/mol. Takođe, primećeno je da vrednosti aktivnosti indijuma pokazuju negativno odstupanje od Rault-ovog zakona, osim za presek Ga:Sb = 3:1 gde se aktivnost indijuma gotovo poklapa sa linijom idealnog stanja. S povećanjem sadržaja galijuma u leguri smanjuje se negativno odstupanje aktivnosti indijuma od Rault-ovog zakona. Aktivnost galijuma pokazuje minimalno pozitivno odstupanje od Rault-ovog zakona, osim za presek In:Sb = 1:3 gde aktivnost galijuma negativno odstupa od Rault-ovog zakona do $x_{Ga} = 0,65$.

Pri sastavu legura $x_{Sb} > 0,8$, aktivnost antimona pokazuje pozitivno odstupanje od Raoult-ovog zakona što ukazuje da visok sadržaj antimona u leguri utiče negativno na mešljivost komponenata. Takođe je primećeno da aktivnosti sve tri komponente pokazuju neznatnu promenu u zavisnosti od temperature.

Rezultati prezentovani u ovom radu doprinose boljem poznavanju termodinamičkih osobina ternarnog sistema Ga-In-Sb i mogu biti iskorišćeni za proračun njegovog faznog dijagrama.

ZAHVALNICA

Rad predstavlja rezultate istraživanja iz okvira projekta br. 142043 koji finira Ministarstvo nauke Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] A. Joulie, R. Aulombard, G. Bougnot, J. Cryst. Growth, **24/25** (1974) 276-281.
- [2] G.B. Blom, T.S. Plaskett, J. Electrochem. Soc. **118** (2) (1971) 1831.
- [3] G. Antypas, J. Cryst. Growth **16** (1972) 181.
- [4] H. Miki, K. Segawa, M. Otsubo, K. Shirahata, K. Fuji-bayashi, Jpn. J. Appl. Phys. **17** (12) (1978) 2079.
- [5] I.Y. Gorshkov, N.A. Goryunova, Zh. Neorg. Khim. **3** (1958) 668.
- [6] V.B. Ufimtsev, A.S. Timoshin, G.V. Kostin, Neorg. Meter. **7** (1971) 2029.
- [7] J.C. Woolley, D.G. Lees, J. Less-Common Met. **1** (1959) 192.
- [8] A. Joulie, R. Dedies, J. Chevrier, G. Bougnot, Rev. Physiq. Appl. **9** (1974) 455.
- [9] I. Ansara, M. Gambino, J.-P. Bros, J. Cryst. Growth, **32** (1976) 101.
- [10] A.A. Vechev, E.I. Voronova, L.A. Mechkovskii, A.S. Skoropanov, Zh. Neorg. Khim. **48** (4) (1974) 584.
- [11] T.L. Aselage, T.J. Anderson, High Temp. Sci. **20** (1985) 207.
- [12] K.M. Chang, C.A. Coughanowr, T.J. Anderson, Chem. Eng. Commun. **38** (1985) 275.
- [13] B.C. Rugg, A.W. Bryant, N.J. Silk, B.B. Argent, CALPHAD **19** (3) (1995) 389.
- [14] L.A. Mechkovskii, A.A. Savitskii, V.F. Skums, A.A. Vechev, Zh. Neorg. Khim. **45** (8) (1971) 2016.
- [15] Y. Jianrong, A. Watson, CALPHAD **18** (2) (1994) 165.
- [16] T.-C. Yu, R.B. Brebrick, Met. Mater. Trans., A, **25A** (1994) 2331.
- [17] K.C. Chou, CALPHAD **19** (3) (1995) 315.
- [18] K.C. Chou, W.C. Li, F. Li, M. He, CALPHAD **20** (4) (1996) 395.

- [19] <http://www.ap.univie.ac.at/users/www.cost531>
- [20] MLAB Mathematical Modeling System (www.civilized.com)
- [21] D. Živković, D. Manasijević, I. Mihajlović, Z. Živković, J. Serb. Chem. Soc. **71** (3) (2006) 203.
- [22] I. Katayama, J.-I. Nakayama, T. Ikura, T. Tanaka, Z. Kozuka, T. Iida, J. Non-Cryst. Solids **156-158** (1993) 393.

SUMMARY

TERMODYNAMIC ANALYSIS OF TERNARY SYSTEM Ga–In–Sb

(Scientific paper)

Lidija D. Gomidželović¹, Dragana T. Živković², Ivan N. Mihajlović²

¹Institute for Mining and Metallurgy, Bor

²Technical Faculty Bor, University of Belgrade, Bor

The results of thermodynamic analysis of ternary system Ga–In–Sb are presented in these work. Thermodynamic analysis was carried out by applying general solution predicting method in sections from Ga, In and Sb corner, respectively, with following ratios 1:3, 1:1, 3:1 in the temperature interval 873 to 1673 K. Based on this, excess molar Gibbs energies and activity of all components in specified temperature interval were calculated. Also, using the obtained data and MLAB software, ternary interaction parameters for Ga–In–Sb system were determined.

Key words: Ga–In–Sb system • General solution model • MLAB • Ternary interaction coefficient •

Ključne reči: Ga–In–Sb • Opšti model rastvora • MLAB • Ternarni interakcioni parametri •