

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ Ag–Al–In

© 2024 г. В.А. Лысенко

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

e-mail: vally2@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024 г.

После доработки 24.04.2024 г.

Принята к публикации 27.04.2024 г.

На базе имеющейся экспериментальной информации построены термодинамические модели жидкости и тройных твердых растворов в системе Ag–Al–In. Используя эти модели, а также известные в литературе термодинамические модели других фаз этой системы определены координаты нонвариантных точек системы Ag–Al–In и проекция ее поверхности ликвидуса. Рассчитаны политермические сечения фазовой диаграммы этой системы для составов  $x_{\text{Al}}/x_{\text{In}}=4.255$ ,  $x_{\text{In}}/x_{\text{Al}}=2.096$  и  $x_{\text{Ag}}/x_{\text{In}}=1.064$ , а также изотермические сечения при 973 и 573 К.

**Ключевые слова:** система Ag–Al–In, фазовые диаграммы, термодинамическое моделирование

**DOI:** 10.31857/S0044453724120045, **EDN:** EOSPKB

### ВВЕДЕНИЕ

Система Ag–Al–In является подсистемой систем Ag–Al–In–S, Ag–Al–In–Si, Ag–Al–In–O, сплавы которых в виде полупроводниковых тонких пленок перспективны для использования в оптоэлектронике и водородной энергетике [1–3].

Для эксплуатации таких материалов необходимо детальное знание фазовых равновесий в указанных системах, что, в свою очередь, требует знания термодинамических моделей (аналитических выражений для энергий Гиббса) всех существующих в этих системах фаз, включая фазы их подсистемы Ag–Al–In.

Термодинамическое моделирование системы Ag–Al–In до настоящего времени не проводилось. Экспериментальные данные о термодинамических свойствах тройных растворов этой системы отсутствуют. Данные о фазовых равновесиях в системе Ag–Al–In получены в работах [4–7].

В работах [4, 6] путем изотермического отжига образцов с последующим определением их состава, найдены границы области несмешиваемости жидкости при 923–1173 К. В работах [5–7] методом ДТА определены температуры ликвидуса и температуры фазовых переходов в субсолидусной области (при этом неизвестно, к каким фазовым равновесиям они относятся) для политермических сечений  $w_{\text{Al}}/w_{\text{In}}=1$  (это эквивалентно  $x_{\text{Al}}/x_{\text{In}}=4.255$ ; символы  $w_k$  и  $x_k$  обозначают массовые и мольные доли компонентов соответственно),  $w_{\text{Ag}}/w_{\text{In}}=1$  ( $x_{\text{Ag}}/x_{\text{In}}=1.064$ ) и  $w_{\text{In}}/w_{\text{Al}}=89.92/10.08$  ( $x_{\text{In}}/x_{\text{Al}}=2.096$ ).

Тройные соединения в системе Ag–Al–In по данным [4–7] отсутствуют.

В нашей работе на базе имеющейся экспериментальной информации были построены термодинамические модели тройных растворов в системе Ag–Al–In, после чего были рассчитаны сечения фазовой диаграммы этой системы и проекция ее поверхности ликвидуса.

### СИСТЕМЫ Ag–Al, Ag–In и Al–In

В системе Ag–Al, являющейся бинарной подсистемой Ag–Al–In, помимо жидкой фазы существуют твердые растворы  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  на основе чистых компонентов (ГЦК-структура, структурный тип –Cu; символ  $\alpha'$  обозначает раствор на основе Ag, а символ  $\alpha''$  – раствор на основе Al; эти растворы являются разделенными на фазовой диаграмме Ag–Al частями единого твердого раствора  $\alpha$ , поэтому для описания их термодинамических свойств используется один и тот же набор параметров), а также промежуточные твердые растворы  $\beta$  (ОЦК-структура, структурный тип –W),  $\gamma$  (ГПУ-структура, структурный тип –Mg) и  $\delta$  (кубическая структура, структурный тип –Mn).

Обзор имеющихся экспериментальных данных о термодинамических свойствах фаз и фазовых равновесиях в системе Ag–Al дан в работах [8–10]. Термодинамическое моделирование этой системы проведено в [11–14]. В нашей работе для термодинамического описания фаз системы Ag–Al использовались параметры, полученные в [14].

Рассчитанная по этим параметрам фазовая диаграмма системы Ag–Al представлена на рис. 1.

В системе Ag–In помимо жидкости и твердых растворов  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (они имеют такую же структуру, что и растворы  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  в системе Ag–Al) существуют соединения  $\text{Ag}_3\text{In}$ ,  $\text{Ag}_2\text{In}$  и  $\text{AgIn}_2$ . В дальнейшем для краткости они будут обозначаться символами 3:1, 2:1 и 1:2 в соответствии с числом атомов Ag и In в этих соединениях.

Обзор имеющейся экспериментальной информации о термодинамических свойствах фаз и фазовых равновесиях в системе Ag–In дан в работах [15–21]. Термодинамическое моделирование этой системы проведено в [16–21]. Для термодинамического описания фаз системы Ag–In в нашей работе использованы параметры, полученные в [21]. Рассчитанная по этим параметрам фазовая диаграмма системы Ag–In представлена на рис. 2.

Фазовая диаграмма системы Al–In по данным [22–26] характеризуется наличием двух нонвариантных равновесий: эвтектики  $L(x_{\text{In}}=0.9996)=\text{Al}+\text{In}$  при 429.6 К и монотектиki  $L''(x_{\text{In}}=0.046)=L'(x_{\text{In}}=0.866)+\text{Al}$  при 909.6 К [26]. Верхняя критическая точка купола расслаивания жидкости соответствует температуре 1208.8 К и составу  $x_{\text{In}}=0.366$ . Термодинамическое моделирование этой системы проведено в [25, 26]. В нашей работе для термодинамического описания фаз системы Al–In использовали параметры, полученные в [26].

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ФАЗ СИСТЕМЫ Ag–Al–In

Для описания мольной энергии Гиббса тройных растворов использовали формулу:

$$G_m^\phi = \sum_{k=1}^3 x_k G_k^\phi + RT \sum_{k=1}^3 x_k \ln x_k + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 x_i x_j \sum_{n \geq 0} L_{ij}^{n,\phi} (x_i - x_j)^n + x_1 x_2 x_3 \sum_{i,j,k \geq 0} L_{ijk}^\phi (x_1 - x_2)^i (x_1 - x_3)^j (x_2 - x_3)^k, \quad (1)$$

где  $\phi$  обозначает физическое состояние раствора (жидкость или твердый раствор);  $G_k^\phi$  – энергии Гиббса чистых компонентов (для функций  $G_k^\phi$  использовали выражения, приведенные в версии 4.4. базы данных SGTE для чистых элементов [27]);  $x_k$  – мольные доли компонентов в растворе ( $k=1, 2, 3$  соответствует Ag, Al, In);  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $L_{ij}^{n,\phi}$  – параметры, описывающие избыточную энергию Гиббса раствора  $\phi$  в бинарных подсистемах Ag–Al–In;  $L_{ijk}^\phi$  – параметры, описывающие избыточную энергию Гиббса тройных растворов

(соответствующие этим параметрам функции  $(x_1 - x_2)^i (x_1 - x_3)^j (x_2 - x_3)^k$  были использованы с целью распространить на тройные растворы формализм Редлиха–Кистера [28], т.е. использование функций  $(x_i - x_j)^n$  для описания избыточной энергии Гиббса бинарных растворов).

Параметры  $L_{ij}^{n,\phi}$  брали из термодинамических описаний бинарных подсистем Ag–Al–In [14, 21, 26]. В ходе моделирования выяснилось, что этих параметров недостаточно для хорошего описания экспериментальных данных по тройной системе и нужно дополнительно найти параметры  $L_{23}^{0,\phi}$  ( $\phi=\alpha, \beta, \gamma$ ). Такие параметры должны быть положительными, поскольку их отрицательная величина может привести к искажению существующей фазовой диаграммы системы Al–In (возможное появление на этой фазовой диаграмме широкой области раствора  $\alpha''$  или областей растворов  $\beta$  и  $\gamma$ ).

Для нахождения параметра  $L_{23}^{0,\alpha}$  использовали экспериментальные данные о максимальной растворимости In в Al, которая составляет 0.045 ат. % при температуре монотектики [23]. Полученный параметр  $L_{23}^{0,\alpha}=53823$  Дж/моль практически не меняет фазовую диаграмму системы Al–In, предложенную в [26]. Так, температуры эвтектики и критической точки купола расслаивания жидкости остаются прежними, а температура монотектики возрастает на 0.3 К до 909.9 К при тех же составах несмешивающихся жидкостей.

Параметры  $L_{23}^{0,\beta}$ ,  $L_{23}^{0,\gamma}$ , а также параметры  $L_{ijk}^\phi$  определяли путем минимизации целевой функции:

$$F(\mathbf{P}) = \sum_i \omega_i^2 (T_i(\mathbf{P}) - T_i^*)^2 + \sum_j \omega_j^2 (x_j(\mathbf{P}) - x_j^*)^2, \quad (2)$$

где символом  $\mathbf{P}$  обозначен определяемый набор параметров;  $T_i^*$ ,  $x_j^*$  – экспериментальные величины температур фазовых равновесий и составов фаз в равновесии;  $T_i(\mathbf{P})$ ,  $x_j(\mathbf{P})$  – соответствующие  $T_i^*$ ,  $x_j^*$  расчетные величины;  $\omega_i$ ,  $\omega_j$  – весовые множители, которые принимали равными обратной величине погрешности определения  $T_i^*$ ,  $x_j^*$ . Величины  $T_i(\mathbf{P})$  и  $x_j(\mathbf{P})$  находили, решая систему нелинейных уравнений, следующую из условия равновесия фаз [29, 30].

Для нахождения параметров использовали следующую экспериментальную информацию.

1. Величины  $x_{\text{In}}$  на границах области несмешиваемости жидкости при 923, 973, 1023, 1073, 1123 и 1173 К [4, 6].

2. Величины температур ликвидуса, определенные в [5–7] методом ДТА для составов, расположенных на политеческих сечениях  $w_{\text{Al}}/w_{\text{In}}=1$ ,  $w_{\text{Ag}}/w_{\text{In}}=1$  и  $w_{\text{In}}/w_{\text{Al}}=89.92/10.08$ .

Минимизацию функции (2) проводили методом Марквардта [31]. Полученный в результате оптимизации набор параметров представлен в табл. 1.

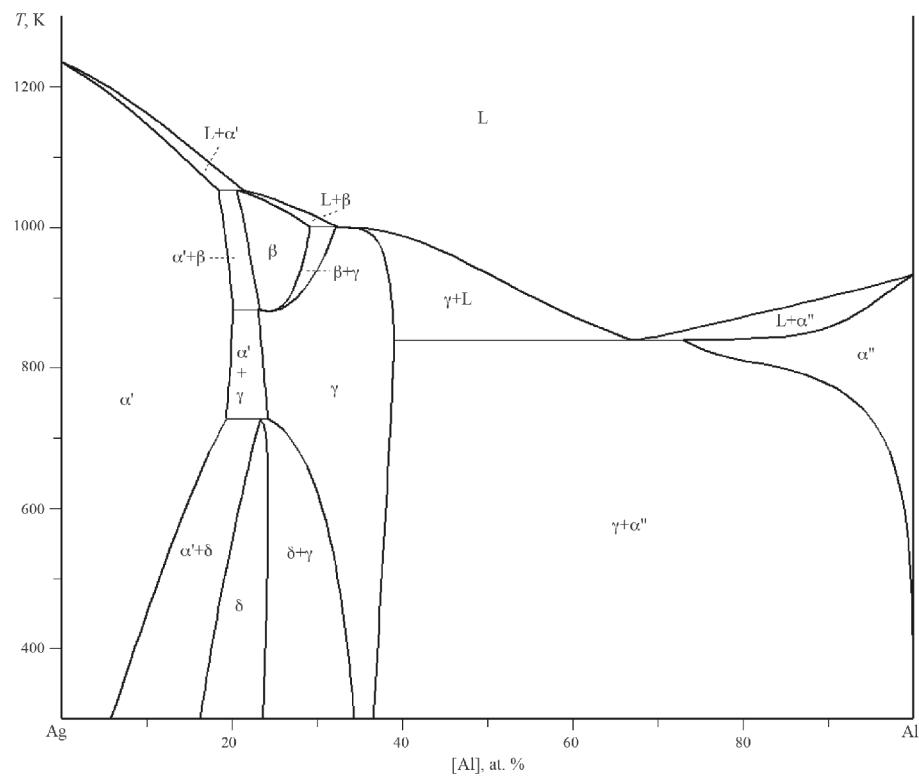


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Ag-Al.

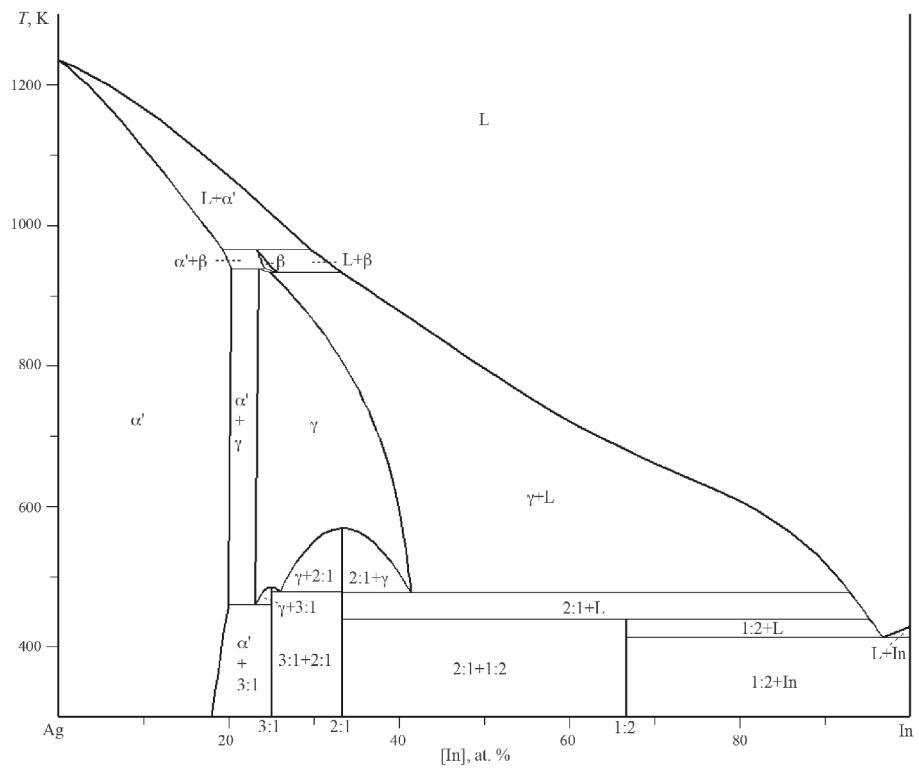


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Ag-In.

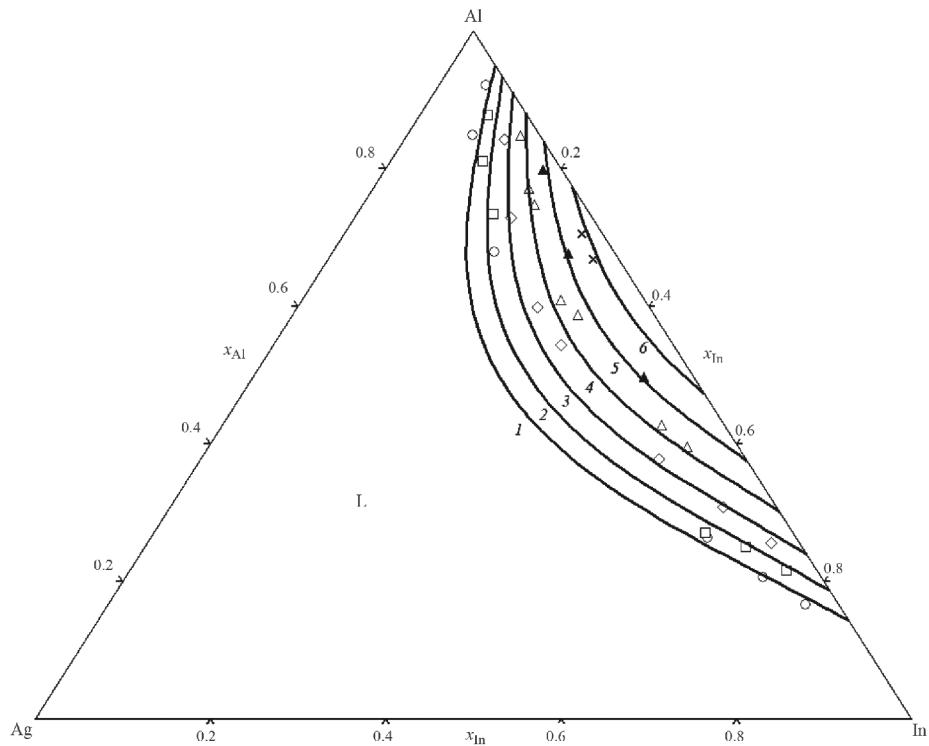


Рис. 3. Рассчитанные области несмешиваемости жидкости при 923 (1), 973 (2), 1023 (3), 1073 (4), 1123 (5) и 1173 К (6) и их сравнение с экспериментальными данными [4, 6].

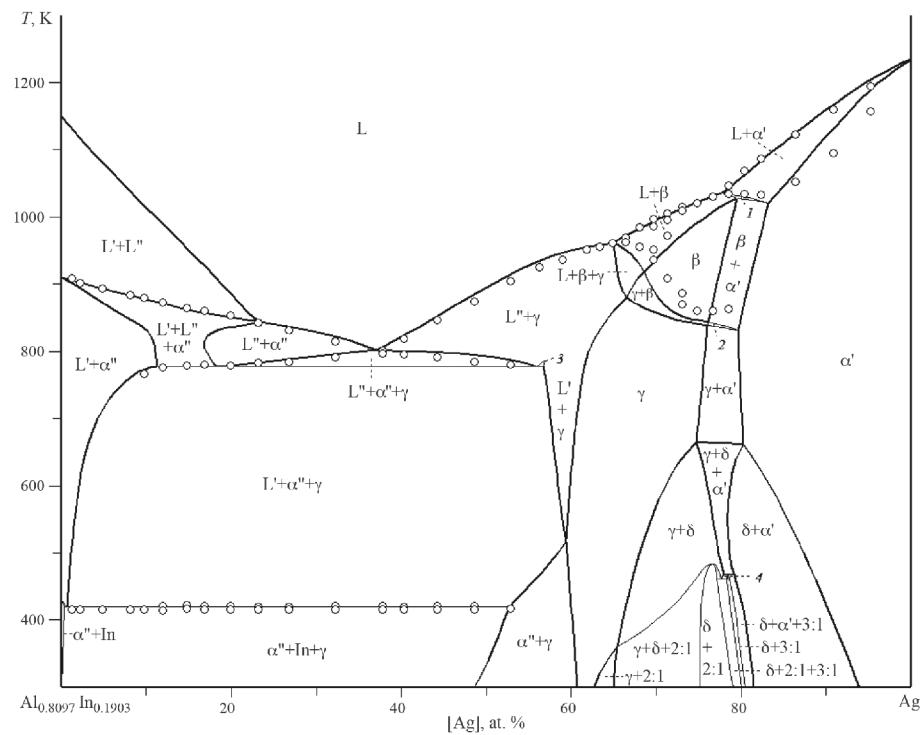


Рис. 4. Политермическое сечение  $x_{\text{Al}}/x_{\text{In}}=4.255$  фазовой диаграммы системы Ag-Al-In. Линии – расчет, точки – экспериментальные данные [5–7]; цифрами обозначены области сосуществования фаз: L+α'+β (1), α'+β+γ (2), L'+L"+γ (3), γ+δ+3:1 (4).

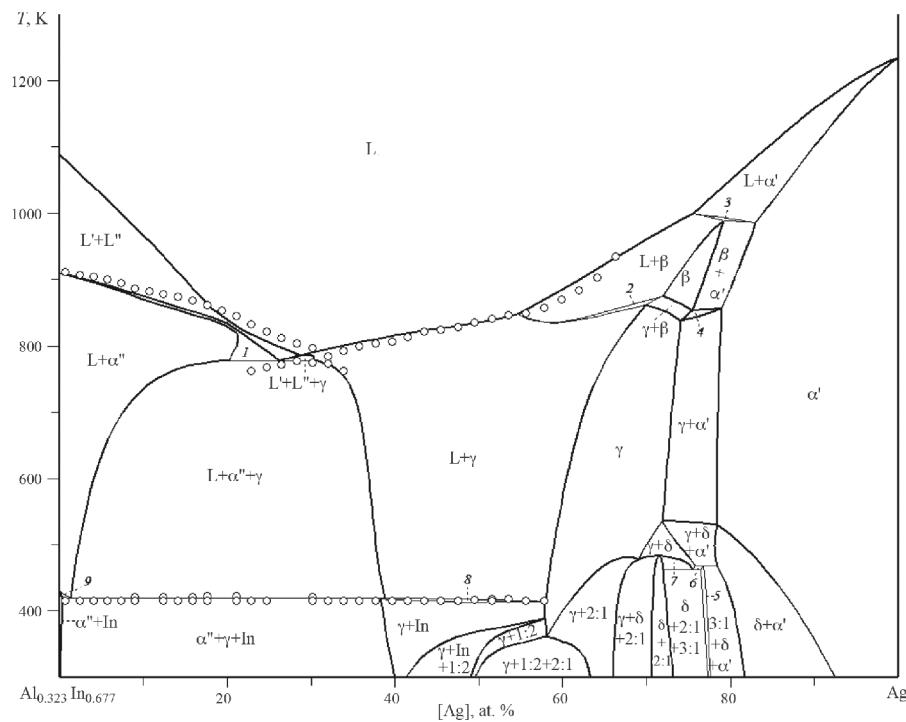


Рис. 5. Политермическое сечение  $x_{In}/x_{Al}=2.096$  фазовой диаграммы системы Ag-Al-In. Линии – расчет, точки – экспериментальные данные [5–7]; цифрами обозначены области сосуществования фаз:  $L'+L''+\alpha''$  (1),  $L+\beta+\gamma$  (2),  $L+\alpha'+\beta$  (3),  $\alpha'+\beta+\gamma$  (4),  $\delta+3:1$  (5),  $\gamma+\delta+3:1$  (6),  $\gamma+\delta+2:1$  (7),  $L+\gamma+In$  (8),  $L'+\alpha''+In$  (9).

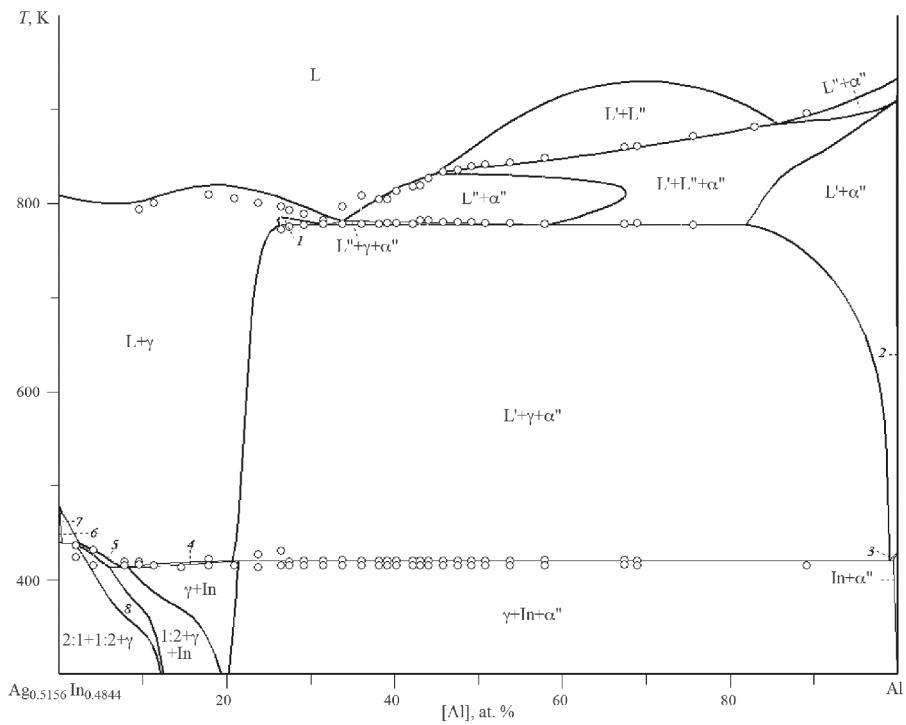


Рис. 6. Политермическое сечение  $x_{Ag}/x_{In}=1.064$  фазовой диаграммы системы Ag-Al-In. Линии – расчет, точки – экспериментальные данные [5–7]; цифрами обозначены области сосуществования фаз:  $L'+L''+\alpha''$  (1),  $\alpha''$  (2),  $L'+\alpha''+In$  (3),  $L+\gamma+In$  (4),  $L+\gamma+1:2$  (5),  $L+2:1$  (6),  $L+\gamma+2:1$  (7),  $\gamma+1:2$  (8).

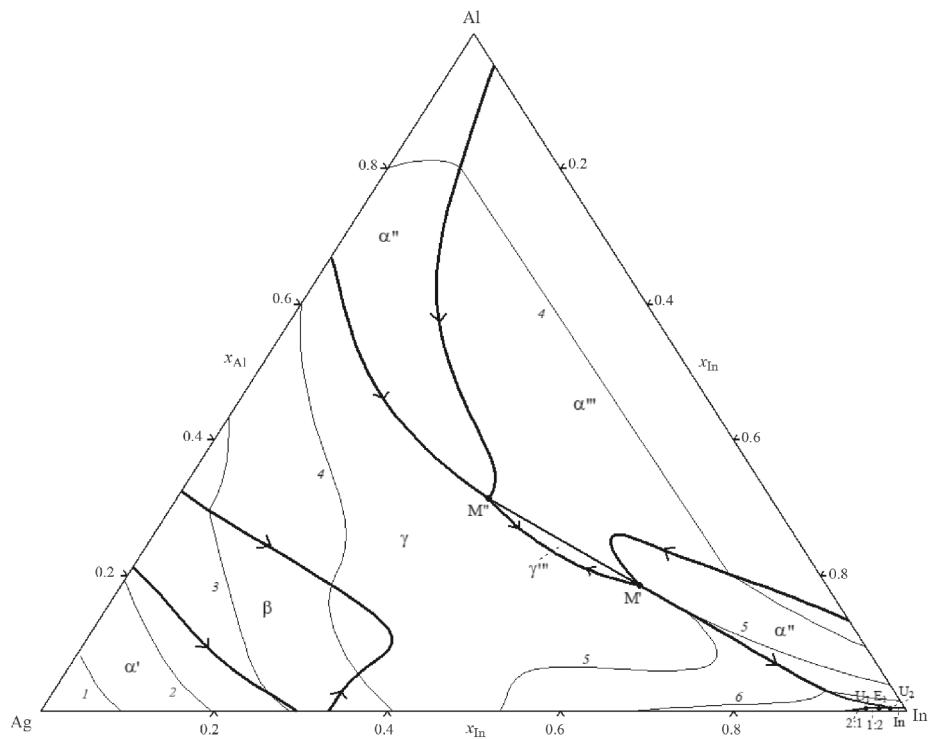


Рис. 7. Рассчитанная проекция поверхности ликвидуса системы Ag-Al-In. Цифрами обозначены изотермы: 1173 (1), 1073 (2), 973 (3), 873 (4), 773 (5), 673 К (6).

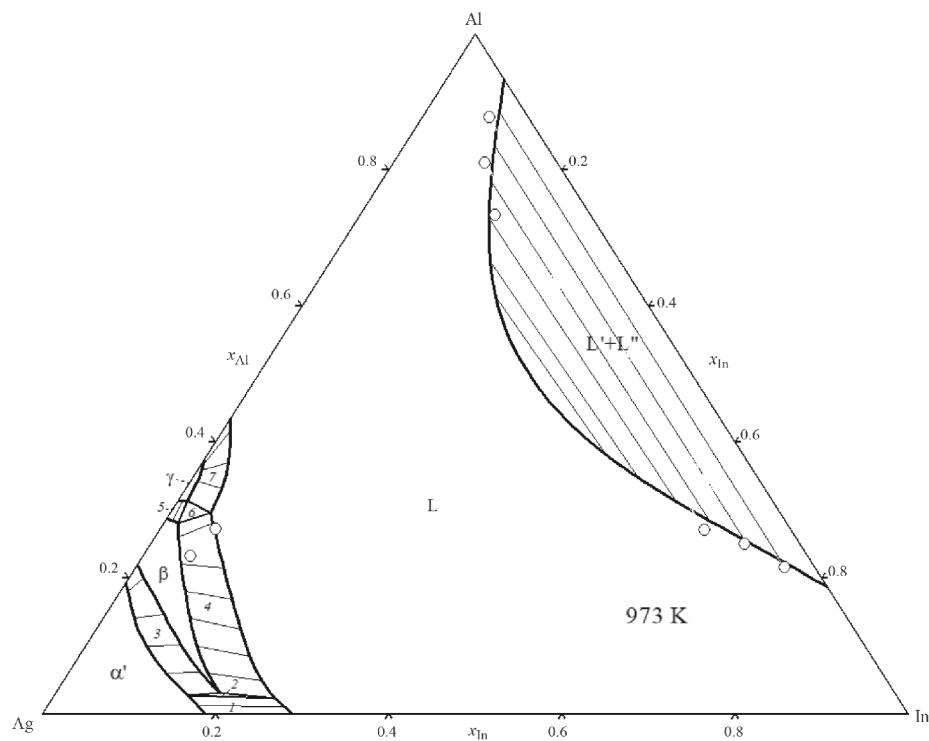


Рис. 8. Рассчитанное изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Ag-Al-In при 973 К. Линии – расчет, точки – экспериментальные данные [4–7]; цифрами обозначены области сосуществования фаз:  $\alpha'+L$  (1),  $\alpha'+\beta+L$  (2),  $\alpha'+\beta$  (3),  $\beta+L$  (4),  $\beta+\gamma$  (5),  $\beta+\gamma+L$  (6),  $\gamma+L$  (7).

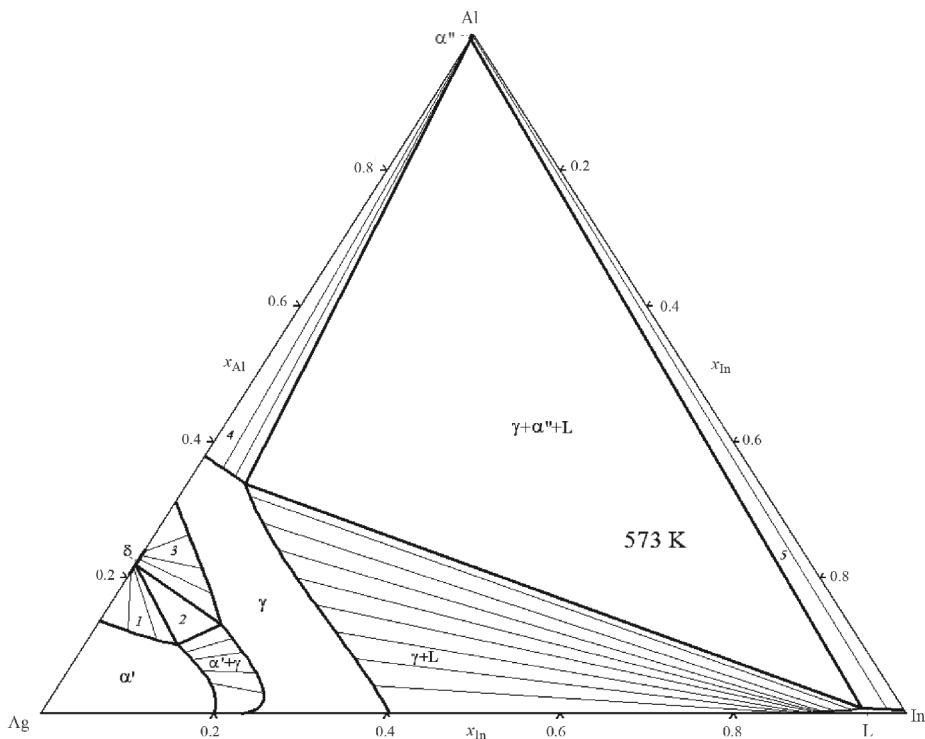


Рис. 9. Рассчитанное изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Ag–Al–In при 573 К. Цифрами обозначены области сосуществования фаз:  $\alpha' + \delta$  (1),  $\alpha' + \gamma + \delta$  (2),  $\gamma + \delta$  (3),  $\gamma + \alpha''$  (4),  $In + \alpha''$  (5).

**Таблица 1.** Параметры энергии Гиббса тройных растворов в системе Ag–Al–In, полученные в результате оптимизации

Фаза	Параметры (Дж/моль)
L	$L_{000}^L = 22851$ ; $L_{100}^L = -8969$ , $L_{010}^L = 6642$ ; $L_{200}^L = -28427$ ; $L_{020}^L = -21326$
$\alpha$	$L_{210}^\alpha = 61056$
$\beta$	$L_{23}^\beta = 56409$ , $L_{012}^\beta = 218944$
$\gamma$	$L_{23}^\gamma = 37979 + 29.599 T$ ; $L_{100}^\gamma = -43655$ , $L_{102}^\gamma = -99239$

Найденный набор параметров описывает экспериментальные величины  $x_{In}$  на границах области несмешиваемости жидкости при 923–1173 К [4, 6] со средним абсолютным отклонением (САО) равным 0.012. Сравнение экспериментальных и расчетных величин  $x_{In}$  (рис. 3) показывает их хорошее согласие. Также хорошо согласуются (САО = 5.5 К) расчетные и экспериментальные [5–7] величины температур ликвидуса для составов, расположенных на политермических сечениях  $w_{Al}/w_{In} = 1$  ( $x_{Al}/x_{In} = 4.255$ ),  $w_{In}/w_{Al} = 89.92/10.08$  ( $x_{In}/x_{Al} = 2.096$ ) и  $w_{Ag}/w_{In} = 1$  ( $x_{Ag}/x_{In} = 1.064$ ) (см. рис. 4–6; символы L' и L" на этих рисунках обозначают соответственно

обедненную и обогащенную алюминием части рас- слаивающейся жидкости).

### РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Ag–Al–In

Полученные в результате оптимизации (2) термодинамические модели всех фаз системы Ag–Al–In использовали для расчета фазовых равновесий по- средством минимизации энергии Гиббса системы.

Рассчитанная проекция поверхности ликвидуса системы Ag–Al–In приведена на рис. 7, где толстые линии относятся к моновариантным равновесиям, а тонкие линии обозначают изотермы ликвидуса при 673–1173 К. Точки, расположенные на пересечении толстых линий, соответствуют нонвариантным равновесиям, координаты которых представ- лены в табл. 2. Из этих равновесий три относятся к переходному типу и по одному к монотектическому, эвтектическому и эвтектоидному. Симво- лы M' и M" относятся к составу жидкостей L' и L" в монотектическом равновесии. Символы  $\alpha''$  и  $\gamma''$  обозначают области первичной кристаллизации фаз  $\alpha''$  и  $\gamma$  из двухфазной области L'+L".

Рассчитанное изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Ag–Al–In при 973 К пред- ставлено на рис. 8. Полученная диаграмма состоя- ний характеризуется наличием обширной области

существования жидкости, а также наличием широких двухфазных областей  $L+L''$  и  $\beta+L$ .

Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Ag–Al–In при 573 К показано на рис. 9. Фазовые поля  $\alpha'$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma+\alpha''$ ,  $\gamma+L$ ,  $L+\alpha''$ ,  $\gamma+L+\alpha''$  доминируют на этой диаграмме.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базе имеющихся в литературе термодинамических описаний бинарных систем Ag–Al, Ag–In и Al–In, а также экспериментальных данных по фазовым равновесиям в тройной системе [4–7] впервые проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе Ag–Al–In. Определены координаты нонвариантных равновесий в этой системе и проекция ее поверхности ликвидуса. Рассчитаны изотермические сечения фазовой диаграммы системы Ag–Al–In при 973 К и 573 К, а также политермические сечения для соотношений  $x_{\text{Al}}/x_{\text{In}}=4.255$ ,  $x_{\text{In}}/x_{\text{Al}}=2.096$  и  $x_{\text{Ag}}/x_{\text{In}}=1.064$ .

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (проект № 121031300039).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheng K.W., Huang C.M., Huang Y.L. et al. // Thin Solid Films. 2011. V. 520. № 1. P. 469.
2. Ho W.J., Hu C.H., Yeh C.W., Lee Y.Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 2016. V. 55. № 8S3. 08RG03.
3. Keerthi K., Nair S.B., Sreeram P.R., Philip R.R. // Vacuum. 2019. V. 161. P. 333.
4. Campbell A.N., Wagemann R. // Can. J. Chem. 1966. V. 44. № 6. P. 657.
5. Campbell A.N., Wagemann R. // Ibid. 1970. V. 48. № 20. P. 3164.
6. Wagemann R. The System Aluminum-Indium-Silver // M. Sc. Thesis. University of Manitoba. Winnipeg. 1964. 97 p.
7. Wagemann R. The Systems Silver-Indium And Silver-Indium-Aluminum // Ph.D. Thesis. University of Manitoba. Winnipeg. 1969. 209 p.
8. Elliott R.P., Shunk F.A., Giessen W.C. // Bull. Alloy Ph. Diagr. 1980. V. 1. № 1. P. 36.
9. McAlister A.J. // Bull. Alloy Ph. Diagr. 1987. V. 8. P. 526.
10. Deng Z., Hu Q., Tian Y. et al. // J. Alloys Compd. 2023. V. 934. 167980.
11. Spencer P.J., Kubaschewski O. // Monatsh. Chem. 1987. V. 118. P. 155
12. Lim S.S., Rossiter P.L., Tibbals J.E. // Calphad. 1995. V. 19. № 2. P. 131.
13. Terlicka S., Dębski A., Gierlotka W. et al. // Ibid. 2020. V. 68. 101739
14. Witusiewicz V.T., Hecht U., Fries S.G., Rex. S. // J. Alloys Compd. 2004. V. 385. № 1–2. P. 133.
15. Campbell A.N., Wagemann R., Ferguson R.B. // Can. J. Chem. 1970. V. 48. № 11. P. 1703.
16. Korhonen T.M., Kivilahti J.K. // J. Electron. Mater. 1998. V. 27. № 3. P. 149.
17. Moser Z., Gasior W., Pstrus J. et al. // Ibid. 2001. V. 30. № 9. P. 1120.
18. Gierlotka W. // Ibid. 2012. V. 41. № 1. P. 86.
19. Wang J., Hudon P., Kevorkov D. et al. // J. Phase Equilib. Diff. 2014. V. 35. № 3. P. 284.
20. Muzzillo C.P., Anderson T. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 9. P. 6893.
21. Fischer E., Gajavalli K., Mikaelian G. et al. // Calphad. 2019. V. 64. P. 292.
22. Elliott R.P., Shunk F.A. // Bull. Alloy Ph. Diagr. 1980. V. 1. № 1. P. 73.
23. Murray J.L. // Bull. Alloy Ph. Diagr. 1983. V. 4. № 3. P. 271.
24. Singh R.N., Sommer F. // Rep. Prog. Phys. 1997. V. 60. P. 57.
25. Ansara I., Bros J.P., Girard C. // Calphad. 1978. V. 2. № 3. P. 187.
26. Ansara I., Chatillon C., Lukas H.L. et al. // Ibid. 1994. V. 18. № 2. P. 177.
27. Dinsdale A.T. // Calphad. 1991. V. 15. № 4. P. 317.
28. Redlich O., Kister A.T. // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. № 2. P. 345.
29. Лысенко В.А. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 8. С. 1413.; Lysenko V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. № 8. P. 1252.
30. Vassiliev V.P., Lysenko V.A. // J. Alloys Compd. 2016. V. 681. P. 606.
31. Реклейтис Г., Рейвиндрэн А., Рэгсдел К. Оптимизация в технике. Т. 1. М.: Мир, 1986. 349 с.

Таблица 2. Рассчитанные нонвариантные равновесия в системе Ag–Al–In

Равновесие	Тип	$T, \text{K}$	Состав жидкости	
			$100 x_{\text{Ag}}$	$100 x_{\text{In}}$
$L'' \leftrightarrow L+L''+\gamma$	M	778.0	32.7 21.6	36.0 59.8
$L+2:1 \leftrightarrow \gamma+1:2$	$U_1$	439.2	4.7	95.2
$L+\alpha'' \leftrightarrow \gamma+In$	$U_2$	420.4	1.9	98.0
$L \leftrightarrow \gamma+In+1:2$	$E_1$	413.6	3.2	96.7
$\alpha'+\gamma \leftrightarrow \delta+3:1$	$U_3$	465.9		
$\gamma \leftrightarrow \delta+2:1+3:1$	$E_2$	463.1		

Обозначения: типы равновесий: М – монотектическое, U – переходное, E – эвтектическое или эвтектоидное.