

УДК: 544.3

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ Ag–Al–In

© 2024 г. В. А. Лысенко

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

e-mail: vallys2@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 невариантных точек системы Ag–Al–In и проекция ее поверхности ликвидуса. Рассчитаны политермические сечения фазовой диаграммы этой системы для составов  $x_{Al}/x_{In}=4.255$ ,  $x_{In}/x_{Al}=2.096$  и  $x_{Ag}/x_{In}=1.064$ , 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  $w_{Al}/w_{In}=1$  (это эквивалентно  $x_{Al}/x_{In}=4.255$ ; символы  $w_k$  и  $x_k$  обозначают массовые и мольные доли компонентов соответственно),  $w_{Ag}/w_{In}=1$  ( $x_{Ag}/x_{In}=1.064$ ) и  $w_{In}/w_{Al}=89.92/10.08$  ( $x_{In}/x_{Al}=2.096$ ).

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 невариантных равновесий: эвтектики  $L(x_{\text{In}}=0.9996)=\text{Al}+\text{In}$  при 429.6 K и монотектики  $L''(x_{\text{In}}=0.046)=L'(x_{\text{In}}=0.866)+\text{Al}$  при 909.6 K [26]. Верхняя критическая точка купола расслаивания жидкости соответствует температуре 1208.8 K 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:

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

где  $\phi$  обозначает физическое состояние раствора (жидкость или твердый раствор);  $G_k^{\circ\phi}$  – энергии Гиббса чистых компонентов (для функций  $G_k^{\circ\phi}$  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 K до 909.9 K 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 K [4, 6].

2. Величины температур ликвидуса, определенные в [5–7] методом ДТА для составов, расположенных на политермических 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.

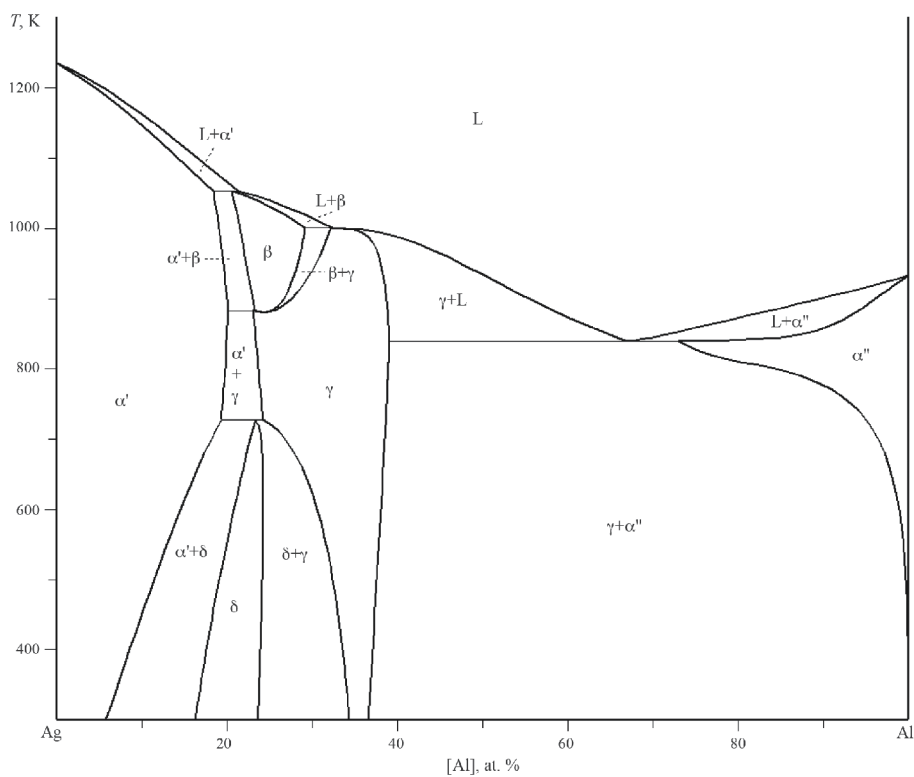


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Ag–Al.

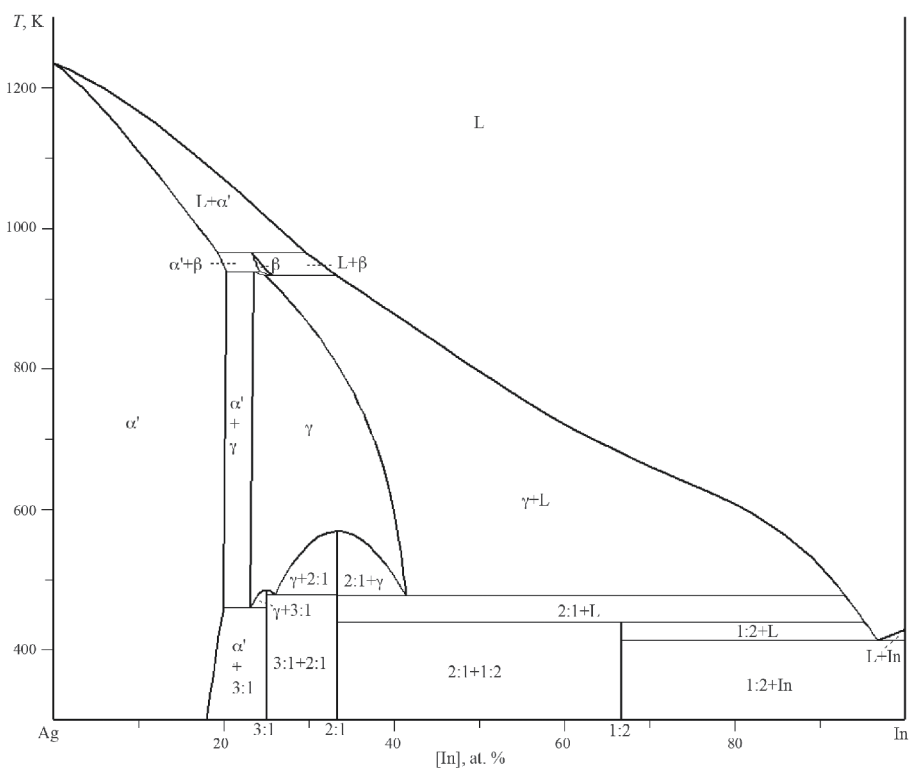
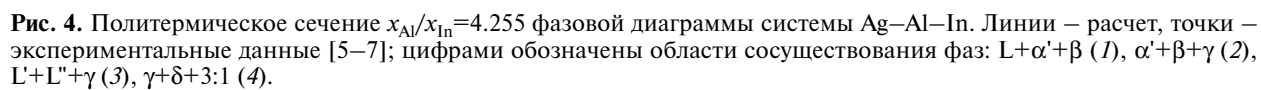
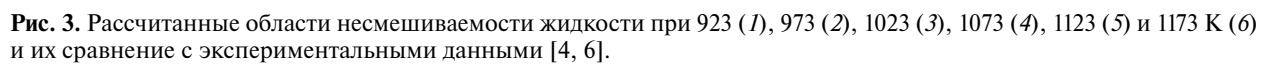
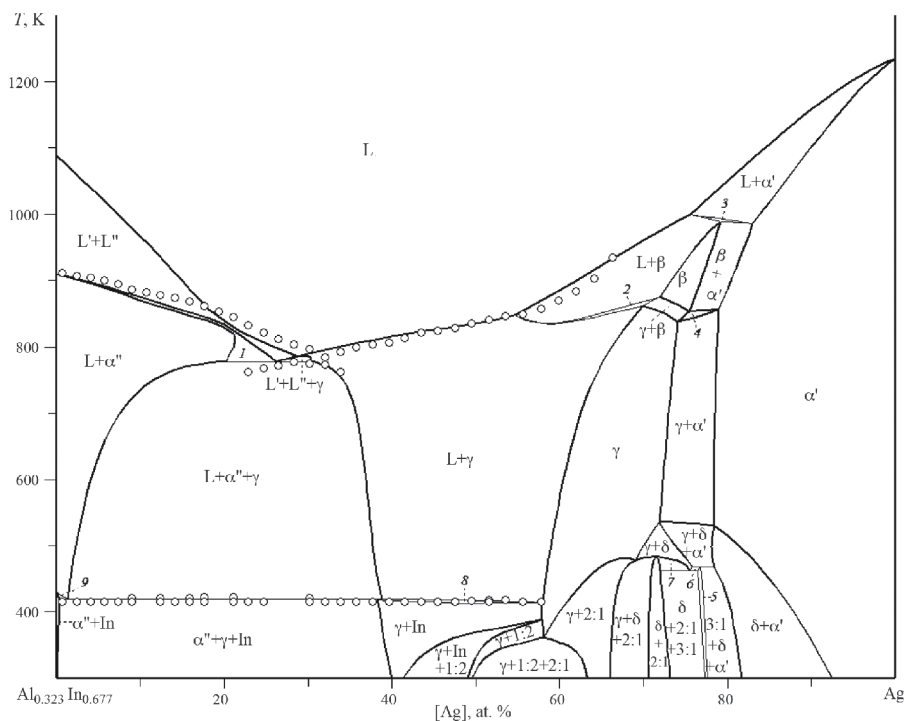
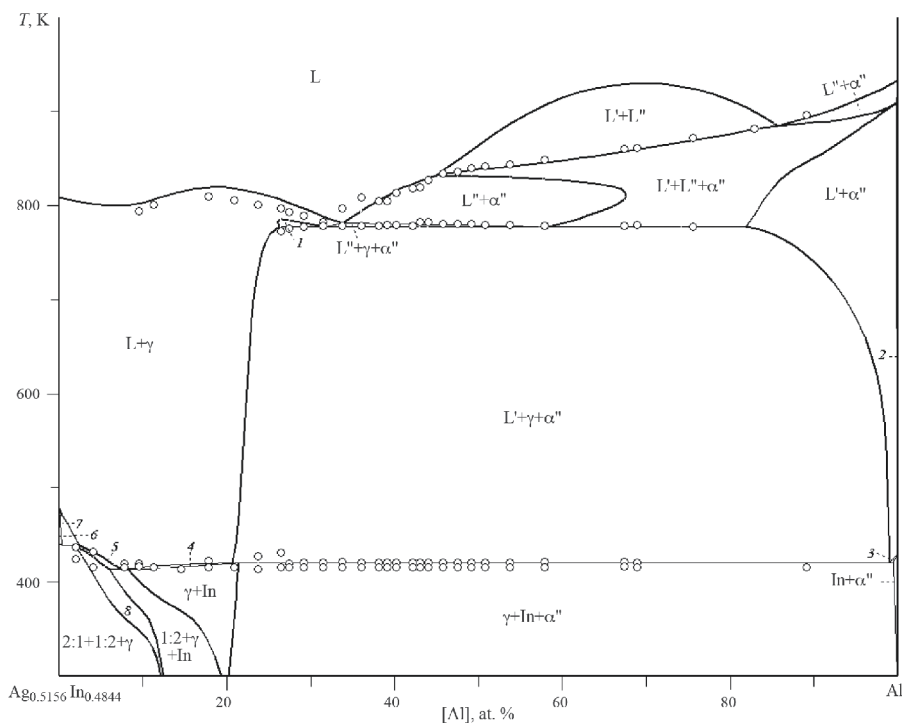


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Ag–In.

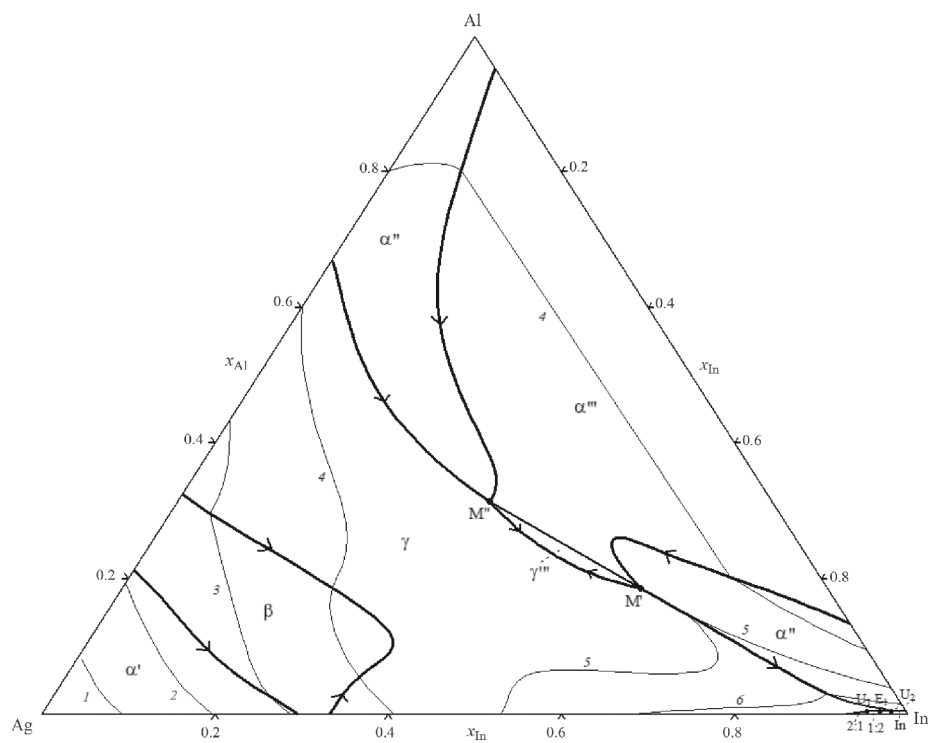




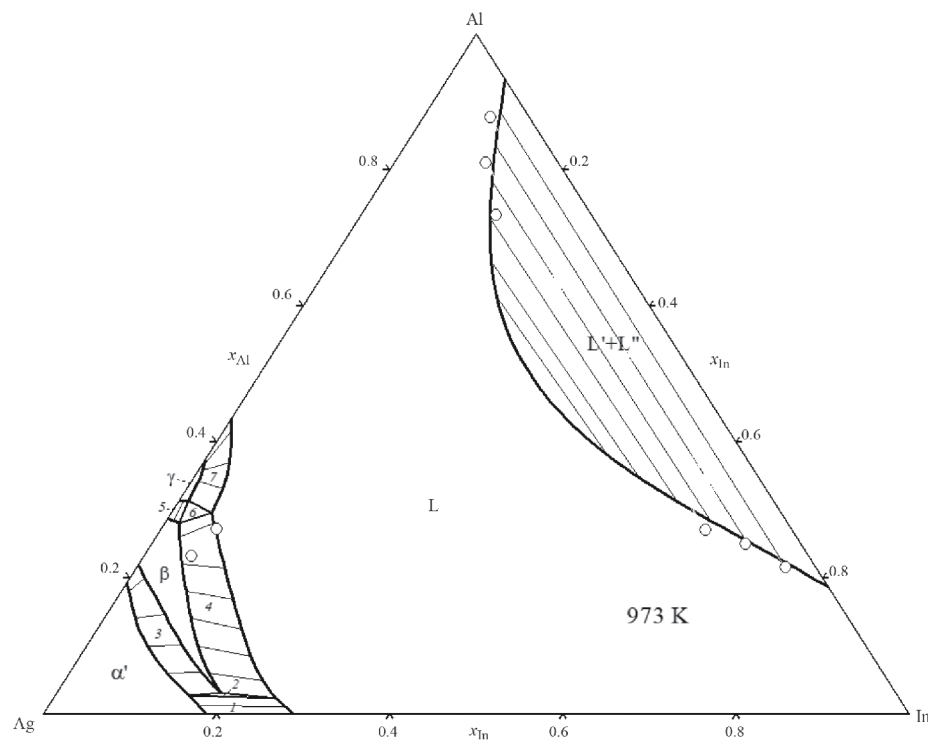
**Рис. 5.** Политермическое сечение  $x_{\text{In}}/x_{\text{Al}}=2.096$  фазовой диаграммы системы Ag–Al–In. Линии – расчет, точки – экспериментальные данные [5–7]; цифрами обозначены области сосуществования фаз:  $L'+L''+\alpha''$  (1),  $L+\beta+\gamma$  (2),  $L+\alpha'+\beta$  (3),  $\alpha'+\beta+\gamma$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



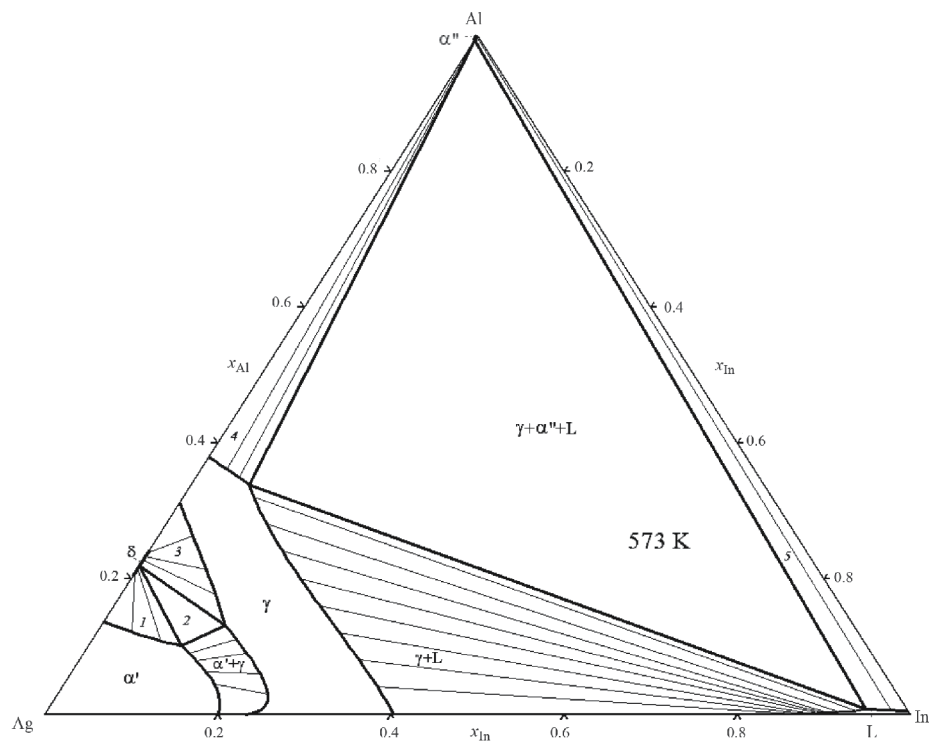
**Рис. 6.** Политермическое сечение  $x_{\text{Ag}}/x_{\text{In}}=1.064$  фазовой диаграммы системы Ag–Al–In. Линии – расчет, точки – экспериментальные данные [5–7]; цифрами обозначены области сосуществования фаз:  $L'+L''+\alpha''$  (1),  $\alpha''$  (2),  $L'+\alpha''+\text{In}$  (3),  $L+\gamma+\text{In}$  (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 расслаивающейся 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 посредством 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 невариантным равновесиям, координаты которых представлены в табл. 2. Из этих равновесий три относятся к переходному типу и по одному к монотектическому, эвтектическому и эвтектоидному. Символы 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 представлено на рис. 8. Полученная диаграмма состоит из 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 невариантных 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 политептермические сечения для составов  $x_{Al}/x_{In}=4.255$ ,  $x_{In}/x_{Al}=2.096$  и  $x_{Ag}/x_{In}=1.064$ .

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.

**Таблица 2.** Рассчитанные невариантные равновесия в системе Ag–Al–In

Равновесие	Тип	T, K	Состав жидкости	
			100 $x_{Ag}$	100 $x_{In}$
$L' \leftrightarrow L' + \alpha'' + \gamma$	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: M – монотектическое, U – переходное, E – эвтектическое или эвтектоидное.

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. Muzzilo 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., Рейвиндран А., Рэгдел К. Оптимизация в технике. Т. 1. М.: Мир, 1986. 349 с.