

ших расчетных величин (66,99 кДж/моль и 37,47 Дж/моль·К), приведенных в [3]. Однако графическое сопоставление справочных данных [1, 2] температурной зависимости H_T-H_{298} подобных соединений до и после плавления (рис. 3) говорит о достоверности наших данных.

Сочетая рассчитанные значения H_T-H_{298} и S_T-S_{298} для ZnSe с соответствующими величинами для цинка [2] и селена [1], находим температурную зависимость потенциала Гиббса реакции образования селенида цинка из элементов $Zn_r + 1/2 Se_{2r} \rightarrow ZnSe$:

$$\Delta G_T = 229,6878 T - 12,7413 \cdot 10^{-3} T^2 - 371080,27 (1400 - 1799) \text{ К} \cdot \text{Дж/моль};$$

$$\Delta G_T = 223,2632 T - 13,7167 \cdot 10^{-3} T^2 - 356413,91 (1799 - 2000) \text{ К} \cdot \text{Дж/моль}.$$

Как и для сульфида цинка [4], потенциал Гиббса селенида цинка уменьшается с ростом температуры. При температуре 1794 К, которая, по данным [5], совпадает с температурой плавления ZnSe, ΔG_T равен нулю, что согласуется с инконгруэнтным характером плавления этого соединения.

1. Mills K. G. Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides.— London: Butterworth, 1974.—846 p.
2. Barin I., Knake O. Thermochemical properties of inorganic substances.— Berlin: Springer—Verlag, 1973.—921 p.
3. Disproportionation-combination reactions of cyclohexyl radicals at low temperature in the solid state/Bennett John E., Gale Laird H., Hayward Edward J., Mile Brunmor.— J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1973, Part. 1, 69, N9, p. 1655—1664.—РЖ Химия.
4. Термодинамические свойства неорганических веществ/У. Д. Верятин, В. П. Машинев, Н. Г. Рябцев и др.— М.: Атомиздат, 1965.—458 с.
5. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко.— М.: Наука, 1972, вып. 6, ч. 1, с. 27.

ВНИИ монокристаллов,
Харьков

Поступила 29.03.83

УДК 541.22

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ СИСТЕМ Si—3d-МЕТАЛЛ ИЗ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

В. С. Судавцова, Г. И. Баталин

Кремний и его сплавы широко используются в металлургии, сварке, полупроводниковой технике. Знание термодинамических свойств кремниевых сплавов необходимо для научного обоснования их получения и использования. Поскольку термодинамическое исследование агрессивных, тугоплавких и летучих сплавов очень сложный и трудоемкий процесс, перспективной представляется разработка расчетных методов для получения данных, отражающих истинную природу растворов. Нами предложена методика, позволяющая рассчитать все термодинамические характеристики жидких сплавов из фазовых диаграмм [1].

Известно, что наиболее фундаментальным является вывод диаграмм состояния по термодинамическим свойствам всех фаз системы. Это сложный и редко применяемый путь, но именно он позволяет Кауфману [2] рассчитать большое число диаграмм состояния тугоплавких систем. Поскольку диаграммы фазовых равновесий большинства двухкомпонентных систем уже построены различными вариантами физико-химического анализа, то вычисление термодинамических параметров из них представляет интерес.

Равновесие между жидким раствором и чистым компонентом можно описать следующими термодинамическими соотношениями:

$$\mu_1^e = \mu_1^{s_0}; \quad \mu_1^{e_0} + RT \ln a_1^e = \mu_1^{s_0}; \quad RT \ln \gamma_1 = \Delta S_{\text{пл}}(T - T_{\text{пл}}) - RT \ln x_1. \quad (1)$$

Выражение $RT \ln \gamma_1^e$ можно записать с помощью известного уравнения: $\Delta \bar{G}_1 = \Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_1$. Для жидких сплавов функции $\Delta \bar{H}_1$ и $\Delta \bar{S}_1$ в зависимости от состава являются непрерывными, поэтому их можно аппроксимировать каким-либо классом аналитических функций. Самым простым является представление таблично заданных функций степенными полиномами. Однако функции $\Delta \bar{H}_i$, $\Delta \bar{S}_i$ не очень зависят от температуры, поэтому в первом приближении мы представили их в виде: $\Delta \bar{H}_1 = \sum_i a_i x_2^i$ и $\Delta \bar{S}_1 = \sum_j b_j x_2^j$. Отсюда получили уравнение

$$\sum_i a_i x_2^i - T \sum_j b_j x_2^j = \Delta S_{\text{пл}}(T - T_{\text{пл}}) - RT \ln x_1. \quad (2)$$

Подставив в уравнение (2) координаты линии ликвидус, взятые из графически представленной диаграммы состояния, получили систему линейных относительно неизвестных a_i и b_j уравнений. Чаще всего это была переопределенная система, которую преобразовывали в нормальную методом наименьших квадратов. Нормальную систему линейных уравнений решали методом Гаусса с выбором главного элемента. Описанная методика была реализована на ЭЦВМ по специально составленной программе.

Коэффициенты a и b для расчета $\Delta \bar{H}_{\text{Si}}$ и $\Delta \bar{S}_{\text{Si}}^{\text{изб}}$ систем Si—Me

Система	a , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	b , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$[x_{\text{Si}}]$
Mn—Si *	—168,97	—95,27	0,66—1
Al—Si *	—13,42	—4,64	0,11—1
Cu—Si *	—35,59	—21,92	0,3—0,97
Sb—Si	14,53	—4,67	0,11—0,9
Sn—Si	150,43	82,72	0—0,6
Ag—Si	—388,5	—36,73	0,15—0,9
P—Si	—226,5	—140,16	0,67—1
Sr—Si	2830,0	2322,0	0,76—1
Bi—Si	—39,15	—46,23	0—1
Ba—Si	4263,0	3409,0	0,77—1
Be—Si	34,68	19,7	0,33—1
Sr—Si	—2859,0	—1764,0	0,9—1
Ga—Si	18,22	5,61	0—1
Li—Si	—100,5	—67,0	0—0,5
Au—Si	—146,72	—84,31	0,3—1
Ca—Si *	—23,57	—48,58	0,7—1
Mg—Si	—43,66	—11,17	0,5—1
Pt—Si	—219,12	—118,36	0,67—1
As—Si	—203,1	—134,0	0,6—1
Va—Si	56,77	19,62	0,01—0,05

* Системы, которые исследованы.

Как показал расчет, с повышением показателя степени i, j от 2 до 3 согласие расчетных и экспериментальных величин ухудшается. Это обусловлено в основном тем, что точность определения состава x из графически представленной диаграммы равна $\pm 0,01$. Из уравнения (2) видно, что значение x возводится в степень 2, 3, 4 и чем она выше, тем больше влияет на конечный результат. Поэтому на данном этапе мы ограничиваемся показателем степени, равным 2. Но, возможно, е

можно будет увеличить, применив один из методов оптимизации исходных данных.

Расчеты термодинамических свойств исследуемых сплавов показали, что между опытными и вычисленными параметрами имеется качественное, а иногда и количественное согласие. Расчет термодинамических свойств жидких сплавов, имеющих на диаграммах состояния наряду с равновесием жидкий раствор — твердый компонент соединения, дает корректные результаты.

Для проверки предложенной методики мы рассчитали термодинамические свойства жидких сплавов ранее изученных систем. Оказалось,

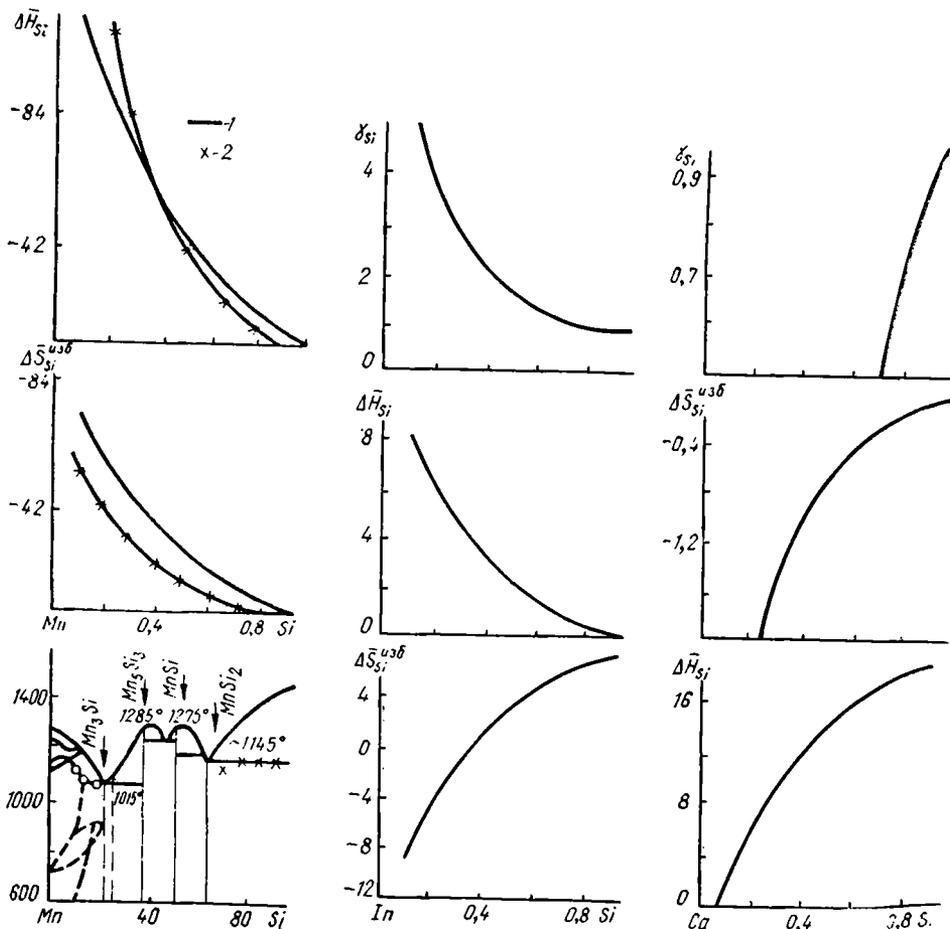


Рис. 1. Зависимости $\overline{\Delta H_{Si}}$ и $\overline{\Delta S_{Si}^{изб}}$ от состава жидких сплавов системы Mn — Si: 1 — расчет; 2 — данные [3].

Рис. 2. Избыточные термодинамические свойства жидких сплавов In — Si.

Рис. 3. Избыточные термодинамические свойства силикокальциевых расплавов.

что для всех систем между расчетными и опытными данными имеется качественное, а иногда и количественное согласие. На рис. 1 приведены свойства жидких сплавов и диаграмма состояния системы Mn—Si. Для расчета использовали координаты линии ликвидус в интервале составов $0,66 < x_{Si} < 1$. Вычисленные значения $\overline{\Delta H_{Si}}$, $\overline{\Delta S_{Si}^{изб}}$ сопоставлены с данными, определенными методом э. д. с. [3]. Из рис. 1 видно, что между опытными и расчетными характеристиками с учетом погрешностей имеется количественное согласие. Причем выполненная экстраполяция данных на весь интервал составов оказалась правомочной. Итак, методику можно применять как для диаграмм с простой эвтектикой, так и с конгруэнтно-плавящимся соединением.

Нами выполнены расчеты термодинамических свойств большого количества систем Si—Me, которые приведены в таблице в виде коэффициентов a и b . По ним легко вычислить все избыточные термодинамические свойства: $\overline{\Delta H}_1 = ax_2^2$; $\overline{\Delta S}_2^{изб} = bx_2^2$; $\overline{\Delta G}_1^{изб} = \Delta H_1 - T\Delta S_1^{изб}$.

Указан также интервал составов, для которого на диаграмме состояния имеется равновесие жидкий раствор — твердый компонент. Для большинства приведенных систем данные отсутствуют, что связано с трудностями экспериментального характера (тугоплавкость, агрессивность, летучесть).

Для иллюстрации на рис. 2, 3 приведены расчетные величины для сплавов системы In—Si (диаграмма состояния с простой эвтектикой) и Ca—Si (диаграмма состояния с соединением). Как и следовало ожидать, для жидких сплавов Si—In характерны положительные отклонения от закона Рауля и положительные теплоты смешения. Для силикокальциевых расплавов получены отрицательные отклонения от закона Рауля и отрицательные энтальпии смешения. Эти данные не противоречат общим представлениям о характере взаимодействия в системах такого типа.

Таким образом, полученные путем расчетов термодинамические свойства жидких сплавов систем Si—Me правильно отражают природу этих растворов и могут быть использованы для вычисления свойств трехкомпонентных систем по известным уравнениям Колера, Бонье, Тупа.

1. Баталин Г. И., Кудин Г. И., Судавцова В. С. Прогнозирование термодинамических свойств двухкомпонентных растворов с помощью диаграмм состояния.— В кн.: Термодинамика металлических систем: Мат. IV Всесоюз. совещ. Алма-Ата: Наука, 1979, ч. 1, с. 10—12.
2. Кауфман Л., Бернетт Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ.— М.: Мир, 1972.—300 с.
3. Баталин Г. И., Судавцова В. С. Термодинамические свойства расплавов системы Mn—Si.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1975, 2, № 10, с. 1782—1787.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 25.05.83

УДК 546.49'24+546.811'24

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ HgTe—SnTe

П. Ф. Венгель, В. Н. Томашик, И. Б. Мизецкая

На основе HgTe исследовано незначительное число систем [1], хотя полупроводниковые материалы на базе теллурида ртути находят все более широкое применение в современной полупроводниковой технике. Цель настоящей работы — изучить методами физико-химического анализа диаграмму состояния системы HgTe—SnTe.

Исходные компоненты синтезировали из простых веществ высокой степени чистоты. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на микрокалориметре, используя в качестве дифференциальной термодары батарею из 64 хромель-алюмелевых термодар. Микрокалориметр предварительно градуировали по температурам плавления KNO_3 , K_2SO_4 , Zn и Sb. В качестве эталона использовали ампулу с Al_2O_3 . С целью гомогенизации образцы выдерживали 10—12 ч в расплавленном состоянии. Использование кварцевых ампул небольших размеров приводило к незначительному разложению HgTe.