

требует дальнейшего изучения. Однако очевидно, что эксперименты именно на монокристаллах наиболее адекватным образом отражают микроскопическую природу как потерь, так и высокотемпературной сверхпроводимости в целом.

Авторы выражают признательность Э.Б. Солину за обсуждение результатов работы и Н.Г. Макаровой за предоставление совершенного образца

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Даньшин Н.К., Сдвижков М.А., Цымбал Л.Т., Черкасов А.Н. Препринт ДонФТИ, 89-56, 1989. С. 3-16.
- [2] Solin E.B., Tagantsev A.K. // Phys. Lett. 1989. V. 140. P. 127-132.
- [3] Muller K.-H. // Physica C. 1989. P. 717-726.

Физико-технический  
институт АН УССР,  
Донецк

Поступило в Редакцию  
3 ноября 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 17, вып. 8

26 апреля 1991 г.

01;12

© 1991

### РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ С ИНКОНГРУЭНТНО ПЛАВЯЩИМИСЯ СОЕДИНЕНИЯМИ (НА ПРИМЕРЕ $Si - C$ )

А.М. Литвак

Термодинамическое моделирование диаграмм плавкости (ДП) систем с инконгруэнтно плавящимися соединениями (ИПС) представляет большой интерес в связи с применением некоторых из этих соединений для нужд оптоэлектроники (например,  $Si - C$ ,  $Mn - Te$  и др.), для создания новых магнитных материалов и т.д. В ряде случаев эти соединения получают методами равновесной кристаллизации из расплавов (например, методами жидкофазной эпитаксии) и для управления этими процессами (особенно при переходе к многокомпонентным системам) требуется создание моделей для высокоточного расчета ДП подобных систем. Наибольшую трудность при расчетах, вызывает отсутствие ряда термодинамических данных, таких, как энтропии плавления ИПС, что делает трудно применимыми такие методы, как метод регулярных и

Экспериментальные и расчетные  $\Delta S$  (уравнения (4) и (5)) энтропии плавления (кал/моль К) соединений 111/V

	<i>InSb</i>	<i>GaSb</i>	<i>AlSb</i>	<i>InAs</i>	<i>GaAs</i>
$\Delta S^{exp}$	14.32	14.52	14.7	14.52	16.65
$\Delta S^{(4)}$	9.96	12.55	10.9	8.9	11.52
$\Delta S^{(5)}$	14.1	15.11	13.2	13.1	14.55

квазирегулярных растворов. Система  $Si - C$  в этом плане весьма характерна, т.к. для нее кроме неизвестных теплоты и энтропии плавления карбида кремния неизвестна энтропия плавления  $C$ , возгоняющегося при температуре 4003 К. В предлагаемой статье, на примере системы  $Si - C$ , продемонстрирован подход, позволяющий с успехом решить некоторые из этих проблем и с хорошей точностью описать ДП этой системы.

Важным моментом при расчетах ДП ИПС является оценка недостающих для расчета термодинамических данных. Рассмотрим уравнение химического равновесия в жидкой фазе между соединением  $A_m B_n$  и компонентами  $A$  и  $B$ :

$$\mu_{A_m B_n}^l = \mu_{A_m B_n}^{ob} = m\mu_A^l + n\mu_B^l, \quad (1)$$

$$\mu_i^l(x_i, T) = \mu_i^{ob}(T) + RT \ln(x_i) + RT \ln(\gamma_i);$$

где  $\mu_i^l$  - химический потенциал компонента  $i$  в фазе  $l$ ,  $\mu_i^{ob}$  - стандартный химический потенциал компонента  $i$  в фазе  $l$ ,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $T$  - температура (К),  $m$  и  $n$  - число молей атомов  $A$  и  $B$  в фазе  $l$  состава  $A_m B_n$ . Предположим, что член  $RT \ln(\gamma_i)$  не зависит от температуры ( $\ln(\gamma_i) \sim 1/T$ ), что соответствует модели простых регулярных растворов, удовлетворительно работающей в ряде случаев. Тогда из уравнений:

$$S_i^l = -(\partial \mu_i / \partial T)_{P, x}, \quad (2)$$

$$\mu_i(T) = H_{i,298}^o + \int_{T^f}^T c_i^s dT + \Delta H_i^f + \int_{T^f}^T c_i^l dT - T(S_{i,298}^o + \int_{T^f}^T (c_i^s/T) dT + \Delta S_i^f + \int_{T^f}^T (c_i^l/T) dT), \quad (3)$$

(где  $H_{i,298}^o$ ,  $S_{i,298}^o$ ,  $\Delta H_i^f$ ,  $\Delta S_i^f$ ,  $c_i^s$ ,  $c_i^l$  - стандартная энтальпия, энтропия, энтальпия и энтропия плавления, теплоемкости твердого и жидкого состояния при постоянном давлении компонента  $i$ ,  $T^f$  - температура плавления) и (1) можно найти выражение для энтропии плавления соединения

$A_m B_n$ . Пренебрегая значениями теплоемкостей, которые в большинстве случаев вносят малый вклад, можно получить для  $\Delta S_{A_m B_n}^f$ :

$$\Delta S_{A_m B_n}^f = m \Delta S_B^f + n \Delta S_B^f + m S_A^0 + n S_B^0 - S_{A_m B_n}^0 - R(m \ln n(m/(m+n)) + n \ln n(n/(m+n))). \quad (4)$$

Ошибка при расчетах по этому уравнению зависит от того, насколько в каждом конкретном случае можно пренебречь величиной избыточной энтропии смешения, т.е. насколько хорошо химические потенциалы компонентов описываются моделью простых регулярных растворов. До сих пор в литературе использовалась формула (см. например [1-3]):

$$\Delta S_{A_m B_n}^f = m \Delta S_A^f + n \Delta S_B^f - R(m \ln n(m/(m+n)) + n \ln n(n/(m+n))). \quad (5)$$

В таблице на ряде примеров показано, что она существенно менее точна, чем (4). Использование уравнения (4) позволяет делать оценки неизвестной величины энтропии плавления соединений. Однако, для качественного описания ДП следует определить еще температуру плавления и, главное, параметр неидеальности. Определение параметра неидеальности методами регрессионного анализа из экспериментальных данных по ДП вносит большую ошибку и в случае систем с конгруэнтно плавящимся соединением, например 111-У систем, а в случае систем с ИПС эта ошибка резко возрастает. В расчете ДП Si-C был использован метод ИФ ЛКП [4], в котором параметр неидеальности в расплаве, в модели, с учетом парных межатомных взаимодействий, находится из следующего выражения:

$$RTL \ln \gamma_i = \sum_{j=i} \alpha_{ij} x_j^2 + \sum_{j < k=i} (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) x_j x_k, \quad (6)$$

$$\alpha_{ij}^L = 2(\mu_{ij}^{ol} - \mu_i^{ol} - \mu_j^{ol} + RTL \ln(4)). \quad (7)$$

Использование модели ИФ ЛКП позволило до минимума свести число величин, находимых вариационно из экспериментальных данных по ДП. Для оценок были использованы наиболее надежные и полные экспериментальные данные по ДП Si-C из работы [5]. В расчетах использовались следующие значения термодинамических параметров Si, C и SiC [6, 7]:

	$H_{298}^0$ (кал/моль)	$S_{298}^0$ (кал/моль К)	$\Delta S^f$ (кал/моль К)	$T^f$ (К)	$c_p^s$ (кал/моль К)
Si	-108400	4.5	7.05	1688	4.79
C	-170900	1.36	-	4003	2.085
SiC	-286800	3.97	-	-	6.42

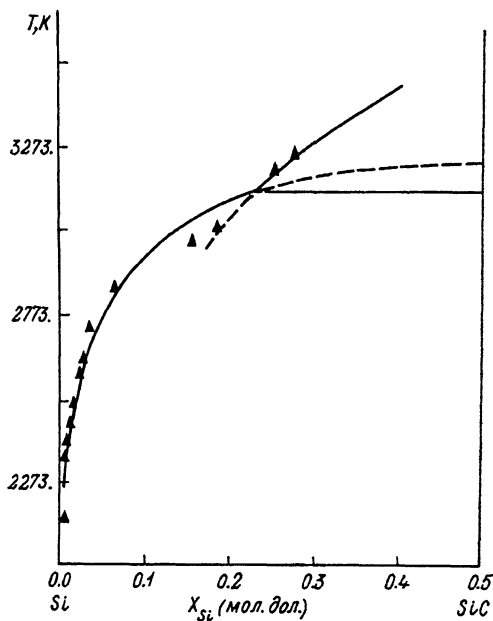


Диаграмма плавкости системы  $Si-C$  (половина диаграммы:  $Si-SiC$ )  
 Треугольники – экспериментальные данные из [5]. Сплошная линия –  
 расчет. Пунктиром показаны расчетные линии пиквидуса в мета-  
 стабильной области.

Для расчета ветки кристаллизации  $C$  уравнение фазового  
 равновесия имело следующий вид:

$$\mu_C^{os} = \mu_C^{ol} + RT \ln x_C + d_{Si-C}^l x_{Si}^2 \quad (8)$$

Для расчета ветки кристаллизации  $SiC$  использовалось сле-  
 дующее уравнение фазового равновесия:

$$\mu_{SiC}^{os} = \mu_{Si}^{ol} + \mu_C^{ol} + RT \ln x_C x_{Si} + d_{Si-C}^l (x_C^2 + x_{Si}^2) \quad (9)$$

В результате расчетов по формулам (4), (7), (8) и (9) были  
 определены следующие значения неизвестных термодинамических  
 величин:  $\Delta S_C^f = 6.05$  (кал/моль К),  $\Delta S_{SiC}^f = 17.75$  (кал/моль К),  
 $T_{SiC}^f = 3222$  (К).

Результаты расчетов представлены на рисунке. Видно, что  
 экспериментальные данные удается описать с хорошей точностью.  
 Так температура перетектики в расчете получается равной  
 $\sim 3120$  К, концентрация  $Si$  в точке перетектики  $\sim 0.22$  (экспе-  
 риментальные данные из работы [5] равны 3100 К и 0.19, соот-  
 ветственно). Полученные результаты могут быть использованы  
 для описания диаграмм плавкости многокомпонентных систем,

включающих  $Si-C$ . Разработанный общий подход к расчету диаграмм плавкости систем с инконгруэнтно плавящимися соединениями открывает возможности для широких модельных термодинамических исследований в этой области материалоповедения.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] K u b a s c h e w s k i O., E v a n s E.L. Metallurgical thermochemistry, Pergamon Press, N.Y., 1958.
- [2] М е л е х Б.Т., С е м е н к о в и ч С.А. // Ж.Физ.Хим. 1968. Т. 42. № 3. С. 672-674.
- [3] S t r i n g f e l l o w G.B. // J. Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34. N 10. P. 1749-1750.
- [4] Л и т в а к А.М., Ч а р ы к о в Н.А. // Ж.Физ.Хим. 1990. Т. 64. № 9. С. 2331-2337.
- [5] S c a s e R.I., S l a s k G.A. // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. N 6. P. 1551-1555.
- [6] D r y b u r g h P.M. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 87. P. 397-407.
- [7] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Коллектив авторов. М.: Наука, 1979.

Поступило в Редакцию  
21 марта 1991 г.

Письма в ЖТФ, том 17, вып. 8

26 апреля 1991 г.

05.4

© 1991

### МИКРОВОЛНОВЫЙ ОТКЛИК ПОРОШКООБРАЗНОЙ ВТСП КЕР АМИКИ

А.А. Р а б у х и н, Д.Е. Р я б о в,  
А.В. С е л е з н е в, В.Н. С е м е н е н к о

В последнее время широко исследуются СВЧ свойства ВТСП керамики, в частности возможность создания на ее основе конкурентноспособных детекторов электромагнитного излучения. Для этой цели используются слабосвязанные сверхпроводники в виде сверхпроводящих точечных контактов [1], микромостиков на основе тонких пленок [2], а также естественные слабые связи, существующие между отдельными сверхпроводящими зернами сплошного керамического образца [3]. Однако представляет интерес исследование микроволнового отклика искусственно созданной порошкообразной ВТСП керамики, как системы слабых точечных связей между гранулами фиксированного размера.