

CONTRIBUTION À L'AMÉLIORATION DU CALCUL DU DIAGRAMME DE PHASES DU SYSTEME Ge-Sr

H. GHAMRI¹, C. BELKACEM AMEUR², H. BOUKHENOUGA³, A. BELGACEM-BOUZIDA⁴, Y. DJABALLAH⁵

¹LEPCM /Faculté des sciences de la matière, Université Batna 1, Batna-Algérie, ghamri_houda@yahoo.fr

²LEPCM /Faculté des sciences de la matière, Université Batna 1, Batna-Algérie, chaimphysique05@gmail.com

³LEPCM /Faculté des sciences de la matière, Université Batna 1, Batna-Algérie, hala.boukhenoufa@yahoo.fr

⁴LEPCM /Faculté des sciences de la matière, Université Batna 1, Batna-Algérie, bouzida.aissa@yahoo.fr

⁵LEPCM /Faculté des sciences de la matière, Université Batna 1, Batna-Algérie, ydjaballah@yahoo.fr

RÉSUMÉ

Un calcul thermodynamique du système Ge-Sr a été envisagé en se basant sur la méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) et les calculs ab-initio TDF (Théorie de la Densité Fonctionnelle). Des modèles raisonnables ont été construits pour l'ensemble des phases du système. La phase liquid a été décrite par le modèle des solutions de substitution avec l'enthalpie libre d'excès exprimée par le polynôme de Redlich-Kister. Les composés Ge_2Sr , GeSr , GeSr_2 et Ge_3Sr_5 ont été considérés comme des composés stœchiométriques. Un ensemble cohérent de paramètres thermodynamiques décrivant les phases et qui constitue la base de données de ce système a été obtenu. Le diagramme de phases calculé montre une cohérence avec les données expérimentales. La stabilité du composé Ge_3Sr_5 à basses températures a été confirmée, ce qui n'a pas été obtenu par la seule optimisation antérieure de Du et al [1]. Les enthalpies de formation calculées dans ce travail sont en excellent accord avec les calculs ab-initio [1], mieux que celles optimisées par Du et al [1].

Mots Clés: *Diagramme de phases, CALPHAD, Optimisation, Modèles thermodynamiques, Calculs ab-initio.*

NOMENCLATURE

Symboles :

H enthalpie, J/mol

G enthalpie libre, J/mol

L enthalpie libre d'interaction, J/mol

T température, K

R constante des gaz

x fraction molaire

a enthalpie de formation, J/mol

b entropie de formation, J/mol.K

Indices / Exposants :

i élément pur

SER état de référence standard

p et q nombres d'atomes

ϕ phase

1. INTRODUCTION

Le germanium a des propriétés de semi-conducteurs et, par conséquent, il a été utilisé dans l'industrie électronique. Les alliages de Ge-Sr sont également des matériaux semi-conducteurs. La connaissance des diagrammes de phases et des propriétés thermodynamiques de ces alliages est essentielle pour comprendre leur rôle et aider dans le design et la fabrication de ces alliages pour améliorer leurs propriétés. Le diagramme de phases du système Ge-Sr a été déjà optimisé thermodynamiquement par Du et al [1] (figure 1 b), en se basant

essentiellement sur les données expérimentales de Palenzona et Pani [2] et leurs calculs théoriques ab-initio des enthalpies de formation des composés intermédiaires [1]. Ils ont ignoré l'existence du composé $\text{Ge}_{1.85}\text{Sr}$, suggéré par Palenzona et al. [2] (figure 1 a). Ils pensent que la stabilisation d'une telle structure dans un intervalle très étroit à hautes température est très difficile thermodynamiquement. Les auteurs proposent une réexamination de ce composé. Pour cela, ce dernier n'est pas tenu en compte dans le calcul de ce travail. D'après les calculs de Du et al. [1] le composé Ge_3Sr_5 se décompose par réaction eutectoïde en GeSr et GeSr_2 à 928°C , ce qui ne s'accorde pas avec le résultat expérimental de Palenzona et Pani [2] (figure 1 a et b). Pour cela, on a essayé, dans ce travail, de confirmer la stabilité de ce composé (Ge_3Sr_5) à basses températures. Le diagramme de phases a été calculé par le couplage de la méthode CALPHAD et les calculs ab-initio TDF de [1].

2. DONNÉES DE LA LITTÉRATURE

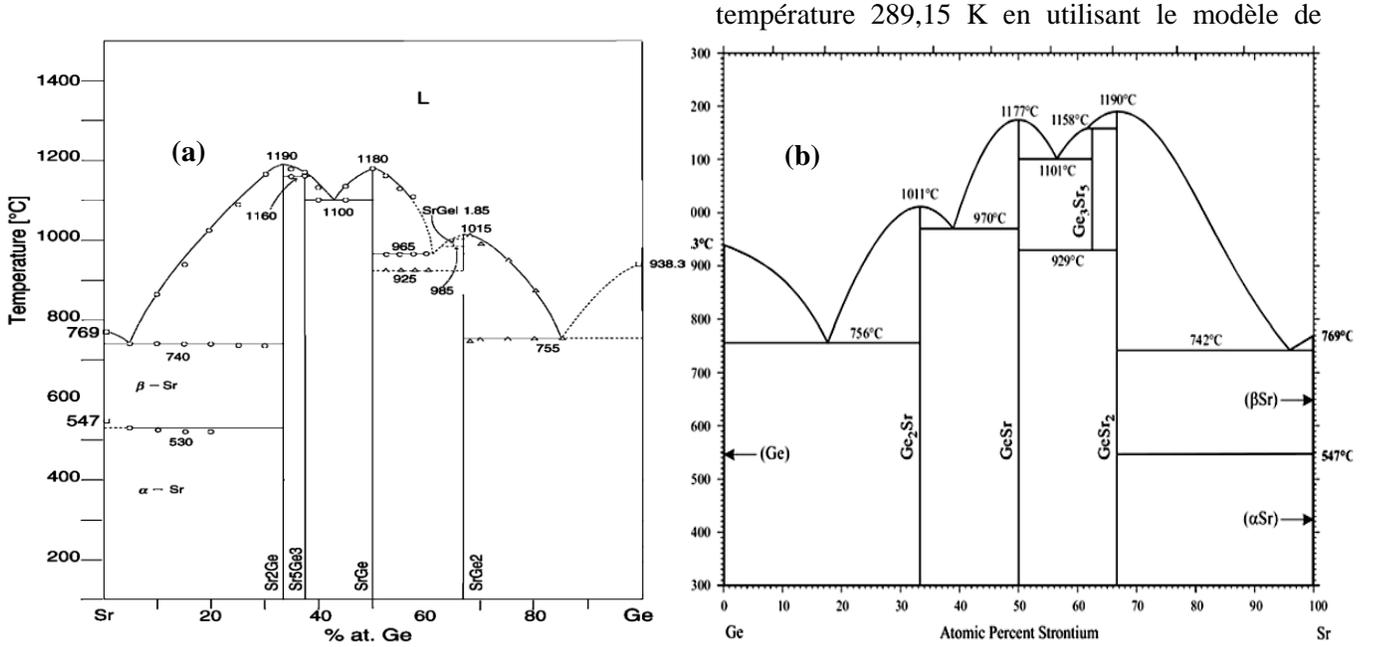
Sharkey [3] était la première qui a établi expérimentalement le diagramme de phases du système binaire Ge-Sr, en utilisant l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse métallographique. Le diagramme comporte seulement trois composés : Ge_2Sr (type BaSi_2), GeSr (type CrB) et GeSr_2 (type PbCl_2). Les deux composés Ge_2Sr et GeSr_2 se forment à l'aide d'une transformation péritectique à 1015°C (28.3 at.% Sr) et 972°C (77.6 at.% Sr) respectivement. Le composé GeSr se fond de façon congruente à 1165°C . Entre Ge et Ge_2Sr , et entre GeSr_2 et Sr il y a des réactions eutectiques à 755°C et 19.3 at.% Sr, et à 714°C et 96.4 at.% Sr, respectivement. Dans le diagramme de phases de Sharkey [3], deux transformations allotropiques du Sr sont indiquées : b.c.c. $\gamma - 605^\circ\text{C} \rightarrow$ h.c.p. $\beta - 215^\circ\text{C} \rightarrow$ f.c.c. α .

Osipov et al. [4] ont réexaminé le diagramme de phases du système Ge-Sr, en suivant les mêmes méthodes utilisées par Sharkey [3]. L'existence des trois composés Ge_2Sr , GeSr et GeSr_2 a été bien établie par ces auteurs, avec une légère différence dans les températures de transition et de fusion. Osipov et al [4] ont également remplacé la décomposition péritectique de Ge_2Sr par une fusion congruente à 1045°C . D'après ces auteurs le composé GeSr présente une transformation allotropique à 853°C ($\text{GeSr} \leftrightarrow \text{GeSr ht}$) et possède un domaine de solubilité. Il présente une réaction péritectoïde avec le Ge_2Sr : $\text{Ge}_2\text{Sr} + \text{GeSr ht} \leftrightarrow \text{GeSr}$ à 910°C .

Massalski [5] a compilé le diagramme de phases du système Ge-Sr en se basant essentiellement sur les travaux de Sharkey [3] et Osipov et al. [4], avec des légères corrections dans la température de fusion du Ge et du Sr qui sont rapportées par Massalski et al. [5] à 938.3 et 769°C respectivement. Un composé supplémentaire : Ge_3Sr_4 a été ajouté par Massalski et al. [5], en se basant sur les travaux d'Eisenmann et al. [6], mais son existence reste hypothétique. Le (Sr) présente une transformation allotropique: (αSr) \leftrightarrow (βSr) à 547°C .

Palenzona et Pani [2] ont réexaminé le diagramme de phases du système Ge-Sr (figure 1 a) dans l'intervalle de composition 0 – 85 % at. Ge, au moyen de la diffraction des RX et l'ATD. Les résultats obtenus sont, en générale, compatibles avec les résultats des travaux antérieurs mentionnés précédemment, avec quelques différences dans : le liquidus et les températures, le nombre de points eutectiques et les compositions correspondant. Palenzona et Pani [2] ont trouvé deux autres composés : $\text{Ge}_{1.85}\text{Sr}$ et Ge_3Sr_5 (type Cr_5B_3). Ce dernier a été précédemment prouvé par Nesper et Zuecher [7]. D'après Palenzona et Pani [2] le composé $\text{Ge}_{1.85}\text{Sr}$ est observé seulement à hautes températures au-dessus de 985°C , dans une gamme de température très étroite, et se forme à l'aide d'une réaction péritectique. Il se cristallise avec une structure de type AlB_2 . Selon les études de Palenzona et Pani [4], le composé Ge_3Sr_4 rapporté précédemment par Eisenmann et al. [6] et ajouté par Massalski et al. [5], dans le diagramme, n'existe pas. Le (Sr) présente une transformation allotropique : (αSr) \leftrightarrow (βSr) à 547°C . Il n'y a aucune information expérimentale sur la solubilité maximale entre le Ge et le Sr. Dans tous les diagrammes proposés [2,3,4], les solubilités maximales sont considérées négligeables.

Morzova et al [8] ont fait une étude thermodynamique sur le système binaire Ge-Sr. Ils ont estimé l'enthalpie de formation du composé GeSr_2 à environ -104.5 kJ/mol. Esin et al [9] ont mesuré les enthalpies intégrales de mélange du liquide en dessus de 50% at. de Sr à 1773 K, au moyen de la calorimétrie à hautes températures sous vide. Boer [10] a calculé les enthalpies de formation standards des composés : Ge_2Sr , GeSr , Ge_3Sr_5 et GeSr_2 , à la



Miedema. On note que la valeur obtenue par Morzova et al. [8] pour le composé GeSr_2 est sensiblement inférieure à celle calculée par Boer [10].

FIGURE 1. Diagramme de phases du Ge-Sr (a) établi par Palenzona et Pani [2] et (b) optimisé par Du et al. [1].

3. MODELES THERMODYNAMIQUES

3.1. Eléments purs

L'enthalpie libre d'un élément pur i , ${}^0G_i^\varphi(T)$, référée à l'enthalpie de son état stable φ à 298.15 K, $H_i^{\text{SER}}(298.15\text{K})$, ${}^0G_i^\varphi(T)$, est donnée en fonction de la température par :

$$\begin{aligned} G_i^\varphi(T) &= {}^0G_i^\varphi(T) - H_i^{\text{SER}}(298.15\text{K}) \\ &= a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^7 + hT^{-9} \end{aligned} \quad (1)$$

où T est la température absolue et a, b, c, d, e, f, g et h sont des coefficients extraites de la base de données SGTE (Scientific Groupe Thermodata Europe) [11]. À cause de l'absence de données de solubilité de Ge dans (Sr) et de Sr dans (Ge) les solutions solides terminales (Ge) et (Sr) ont été traités respectivement comme des éléments purs.

3.2. Phase liquide

Pour la phase liquide, l'enthalpie libre molaire d'excès est exprimée sous la forme d'un polynôme de Redlich-Kister [12]. Nous avons donc utilisé pour définir l'énergie de Gibbs molaire de cette phase Eq. 2,

$$\begin{aligned} G_m^{\text{Liq}} &= x_{\text{Ge}} {}^0G_{\text{Ge}}^{\text{Liq}} + x_{\text{Sr}} {}^0G_{\text{Sr}}^{\text{Liq}} + RT [x_{\text{Ge}} \ln(x_{\text{Ge}}) + x_{\text{Sr}} \ln(x_{\text{Sr}})] \\ &+ x_{\text{Ge}} x_{\text{Sr}} \sum_{i=0}^n {}^iL_{\text{Ge,Sr}}^{\text{Liq}} (x_{\text{Ge}} - x_{\text{Sr}})^i \end{aligned} \quad (2)$$

où R est la constante de gaz, x_{Ge} and x_{Sr} sont respectivement la fraction molaire de Ge et Sr. ${}^0G_i^{\text{Liq}}$ est l'enthalpie libre molaire de l'élément i ($i = \text{Ge}$ et Sr) dans la phase liquide. ${}^iL_{\text{Ge,Sr}}^{\text{Liq}}$ ($i=0, 1, 2, \dots$) est le i ème paramètre d'interaction entre l'élément Ge et Sr. Elle est en fonction de la température, et peut être écrite comme ${}^iL_{\text{Ge,Sr}}^{\text{Liq}} = a_i + b_i T$, a_i et b_i sont les paramètres optimisés.

3.3. Phases stœchiométriques

Les phases Ge_2Sr , $GeSr$, $GeSr_2$ et Ge_3Sr_5 ont été décrites comme des composés stœchiométriques. L'énergie de Gibbs de formation d'un composé Ge_pSr_q par référence à son état stable à 298.15 K est donnée par :

$$G_m^{Ge_pSr_q} = a_{pq} + b_{pq} + \frac{p}{p+q} {}^0G_{Ge}^{SER} + \frac{q}{p+q} {}^0G_{Sr}^{SER} \quad (3)$$

où p et q sont les nombres d'atomes de Ge et Sr dans le composé Ge_pSr_q . Le terme ${}^0G_i^{SER}$ est l'énergie de Gibbs molaire de l'élément pur i (i = Ge, Sr) dans son état de référence standard. a_{pq} et b_{pq} sont les paramètres à optimiser à partir les données expérimentales.

4. RESULTATS DE L'OPTIMISATION

L'optimisation thermodynamique a été effectuée par le logiciel de calcul Batnabin [13], en utilisant à la fois les données expérimentales du diagramme de phases expérimental Ge-Sr établi par Palenzena et Pani [2] (figure 1 a), et les enthalpies de formation des composés Ge_2Sr , $GeSr$, $GeSr_2$ et Ge_3Sr_5 calculées avec la méthode ab-initio par Du et al. [1].

Phase	Paramètres évalués (kJ/mol)
Liquide	${}^0L_{Ge,Sr}^{liq} = -225305 + 8,119T$
	${}^1L_{Ge,Sr}^{liq} = -16100 - 2,744T$
	${}^2L_{Ge,Sr}^{liq} = 36375 + 20,690T$
Ge_2Sr	$\Delta G_f^{Ge_2Sr} = -47652 - 6,909T$
$GeSr$	$\Delta G_f^{GeSr} = -60679 - 4,378T$
Ge_3Sr_5	$\Delta G_f^{Ge_3Sr_5} = -55050 - 3,861T$
$GeSr_2$	$\Delta G_f^{GeSr_2} = -52322 - 2,399T$

TABLEAU 1. Les paramètres thermodynamiques optimisés du système (Ge-Sr).

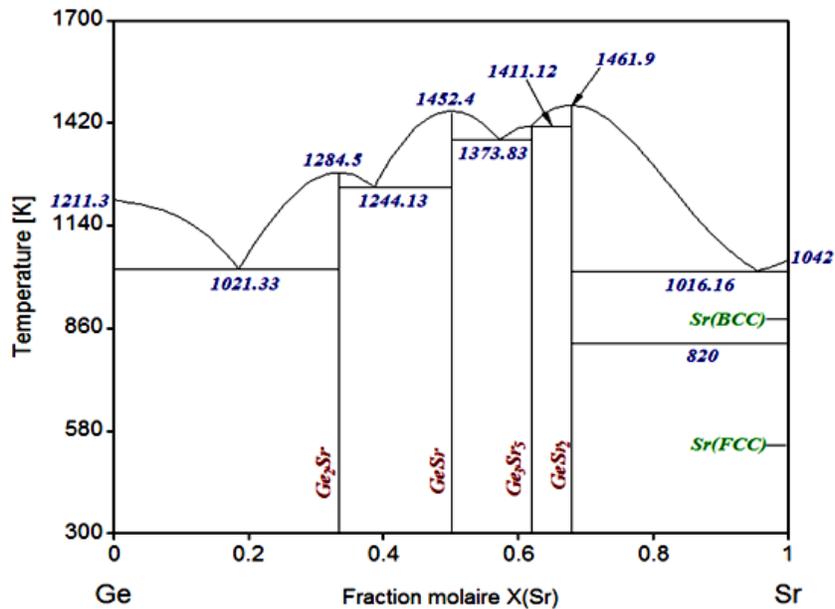


FIGURE 2. Diagramme de phases calculé selon notre travail.

Les paramètres thermodynamiques obtenus du système Ge-Sr, dans ce travail, sont présentés sur le tableau 1. Le diagramme de phases du système Ge-Sr calculé est représenté sur la figure 2. L'accord satisfaisant est obtenu entre nos calculs et les résultats expérimentaux. Les paramètres obtenus dans ce travail nous ont permis de montrer la stabilité du composé Ge_3Sr_5 jusqu'à basses températures.

Le tableau 2 et la Figure 3 comparent les enthalpies de formation standard des composés intermédiaires calculées à 298 K, à partir des états de référence Ge (diam) et Sr (fcc) purs, avec celles expérimentales et celles calculées par Du et al. [1]. Nos valeurs sont en excellent accord avec les calculs ab-initio de Du et al. [1].

Composé	Enthalpie H (kJ/mol)	Méthode	Références
Ge_2Sr	-74.07	Miedema	[10]
	-47.60	Ab-initio	[1]
	-47.06	CALPHAD	[1]
	-47.65	CALPHAD	Notre calcul
$GeSr$	-75.02	Miedema	[10]
	-60.80	Ab-initio	[1]
	-56.58	CALPHAD	[1]
	-60.68	CALPHAD	Notre calcul
Ge_3Sr_5	-59.58	Miedema	[10]
	-54.30	Ab-initio	[1]
	-52.97	CALPHAD	[1]
	-55.05	CALPHAD	Notre calcul
$GeSr_2$	-53.13	Miedema	[10]
	-52.50	Ab-initio	[1]
	-58.24	CALPHAD	[1]
	-52.32	CALPHAD	Notre calcul

TABLEAU 2. Les coordonnées des équilibres invariants calculés et comparés aux résultats de la littérature.

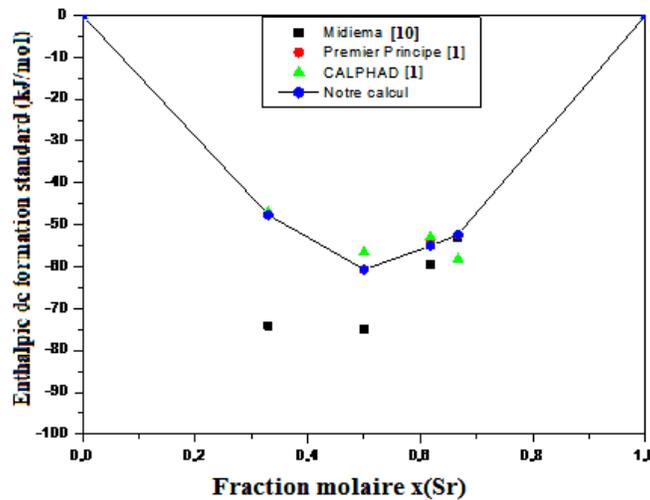


FIGURE 3. Enthalpies de formation standard des composés intermédiaires calculées à 298 K, comparé aux résultats de la littérature.

La figure 4 représente les enthalpies de mélange du liquide à 1773 K, par référence au Ge liquide et Sr liquide. On peut noter un accord satisfaisant est obtenu entre les résultats calculés selon notre modélisation et les données expérimentales [9] et celles calculées par [1].

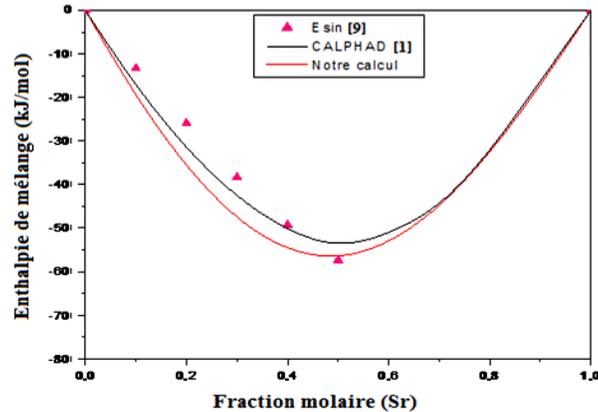


FIGURE 4. Enthalpies de mélange du liquide calculées à 1773 K, comparé aux résultats expérimentaux [9] et celles calculées par Du et al. [1].

5. CONCLUSIONS

Les modèles thermodynamiques employés et la procédure d'optimisation suivie ont permis avec succès de définir les ensembles de paramètres thermodynamiques permettant de décrire les différentes phases constituant le système binaire Ge-Sr. Les résultats obtenus sont satisfaisants en comparaison avec les données expérimentales qui sont la cause de la bonne cohérence entre les fonctions thermodynamiques et le diagramme de phases optimisé. La stabilité du composé Ge_3Sr_5 à basses températures a été confirmée, avec des enthalpies de formation en excellent accord avec les calculs ab-initio [1].

REFERENCES

- [1] Y. Du, L. Li, L. Wang, J. Wang, Z. Jin, CALPHAD 33, 719-722, 2009.
- [2] A. Palenzona and M. Pani, J. Alloys Compounds 402, 136-140, 2005.
- [3] R.L. Sharkey, J. Less-Common. Met. 20, 113-119, 1970.
- [4] A.F. Osipov, V.K. Prokofeva, A.A. Eliseev, S.P. Morozov, V.A. Tolstova, E.B. Sokolov, Izv. Akad. NaukSSSR, Neorg. Mater. 8, 665-669, 1972.
- [5] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 1990.
- [6] B. Eisenmann, H. Schrafer, K. Turban, Z. Naturforsch. 29 b, 464, 1974.
- [7] R. Nesper, F. Zürcher, Z. Kristallogr. (NCS) 214, 21, 1999.
- [8] M.P. Morozova, M.S. Li, M.V. Golomolzina, Ser. Fiz. IKhim. 14, 83-86, 1959.
- [9] Y.O. Esin, V.V. Litovakii, S.E. Demin, M.S. Petrushevskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Met. 5, 44-45, 1985.
- [10] F.R. deBoer, R. Boom, W.C. M. Mattens, A.R. Miedema, A.R. Niessen, *Cohesion in Metals*, North-Holland, Amsterdam, 1988.
- [11] A.T. Dinsdale, "SGTE Data for Pure Elements", Calphad, vol. 15, 317-425, 1991.
- [12] O. Redlich, A.T. Kister, "Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions- x-y-t relations in a Binary System", Ind. Eng. Chem., vol. 40, 341-345, 1948.
- [13] Y. Djaballah, thèse de doctorat, modélisation des solutions liquides et solides non stœchiométriques des alliages binaires et ternaires, université de Batna, 2005.