

Optimisation thermodynamique des diagrammes de phases binaires des semi-conducteurs III-V.
Salim Baidi, Belgacem BouzidaAissa, Djaballah Yacine

Laboratoire d'Etude Physico-chimique des Matériaux (LEPCM)
Faculté des sciences de la Matière, Université de Batna 1, Algérie

baidi.salim@gmail.com

RESUME. Les diagrammes d'équilibre de phases sont des représentations visuelles des différentes conditions thermodynamiques d'un matériau en fonction de la température, de la pression et de la composition des éléments constitutifs. Ces diagrammes matérialisent les conditions d'obtention d'une phase bien précise ou d'en éviter la formation de celle indésirable. Leur établissement était auparavant purement expérimental ce qui a coûté énormément en temps et en argent d'où le recours à la modélisation numérique de ces diagrammes de phases. Le but de ce travail est l'optimisation thermodynamique du diagramme de phases du système Al-Sb.

MOTS CLES.

Alliages binaires, Diagramme de phases, Modélisation, Calphad, Composé défini, Enthalpie libre.

I. INTRODUCTION

Les diagrammes de phases sont des représentations graphiques des conditions thermodynamiques d'équilibre entre phases [1-2]. Ils peuvent être établis expérimentalement grâce à l'analyse thermique qui repose sur l'enregistrement de la température de l'alliage lors de son chauffage ou de son refroidissement. L'établissement expérimental des diagrammes d'équilibre entre phases est devenu non seulement une tâche longue mais également coûteuse ce qui a rendu leur établissement par calcul le plus courant de nos jours et pouvant s'effectuer à partir des données thermodynamiques (l'enthalpie libre, l'enthalpie et l'entropie).

II. ETUDE DU SYSTEME ALUMINIUM- ANTIMOINE (AL-SB)

Le système Al-Sb présente un diagramme de phase simple avec deux transformations invariantes de type eutectique dont les points caractéristiques se trouvent au voisinage des métaux purs. Entre ces deux transformations, apparaît un composé défini équiatomique AlSb dont la température de fusion est située entre 1323 et 1338 K. Malgré toutes les études effectuées par rayons X et analyse thermique sur ce système, le liquidus n'est toujours pas bien connu, (figure 1). Par contre, il n'y a aucune discordance dans la littérature pour la solubilité mutuelle entre Aluminium et l'Antimoine [3].

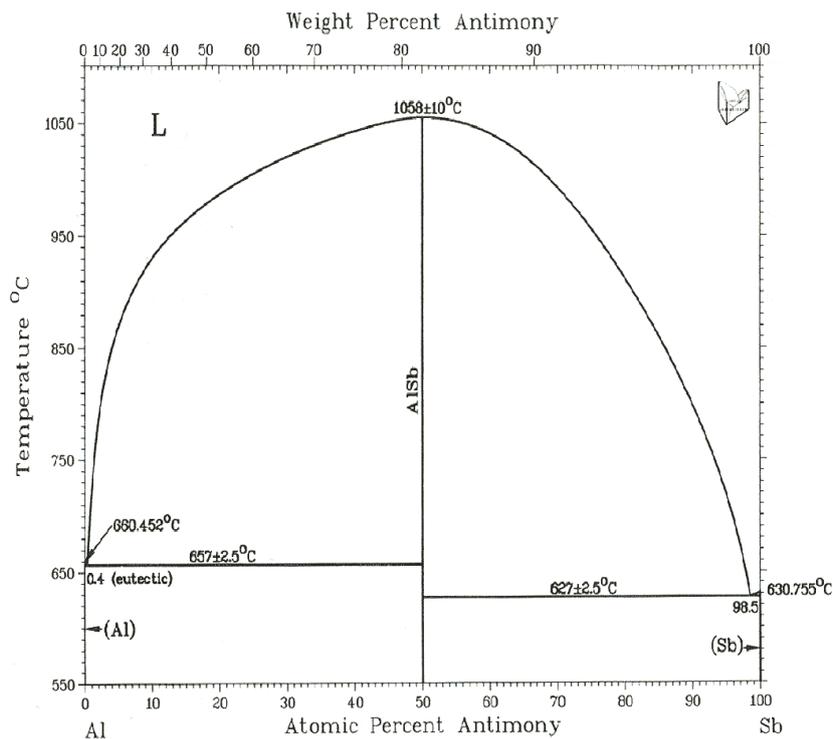
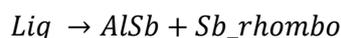
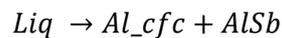


Fig.1 : Diagramme de phases de système Al-Sb [4]

Ce système comprend quatre phases différentes qui sont : Al-cfc, Sb-rhombo, AlSb et le liquide. Les deux transformations invariantes sont données par les réactions :



Le diagramme d'équilibre du système Al-Sb a été abordé par plusieurs auteurs : Yamaguchi et al [5], Predel et Schallner [6], Guertler et Bergmann [7], Glazov [8], Lichler et Sommelet [9], Dix et al [10], Kaufman et al [11] et Coughanowr et al [12]. Ce dernier a utilisé, pour l'établissement de ce diagramme, deux modèles (Redlich-Kister et les solutions associées). Les résultats d'optimisation obtenus montrent une légère différence dans les températures : eutectique du côté riche en aluminium et de fusion du composé défini AlSb.

Par analyse thermique, Guertler et Bergmann [7], Linnebach et Benz [13-14] ont déterminé expérimentalement le liquidus et les résultats obtenus sont très cohérents entre eux, exceptées certaines valeurs de Guertler et de Bergmann [7] du côté riche en Sb. Il existe une légère différence entre les températures de transformation eutectique et de fusion du composé défini selon plusieurs auteurs. Les valeurs figurent dans le tableau 1.

Tab.1 : Comparaison des températures des points eutectiques et de fusion du composé Défini Al-Sb [Al-Sb] [3]

<i>Auteurs</i>	<i>Eutectique Al-AlSb</i>		<i>T_fAlSb(K)</i>	<i>Eutectique AlSb-Sb</i>	
	<i>X_{Sb}</i>	<i>T (K)</i>		<i>X_{Sb}</i>	<i>T (K)</i>
<i>Urazow et al[15]</i>	0.002		1335		903.5
<i>Goto [3,16]</i>	5				903.5
<i>Dix et al[10]</i>		930			
<i>Veszeka [3]</i>					828
<i>Guertler et Bergmann[7]</i>			1323	0.959	897
<i>Welker[3]</i>	0.002		1333		
<i>Hansen et Anderko[17]</i>	5	930	1338		903.5
<i>Glazov et Petrov [18]</i>			1353		
<i>Perdel and Schallner[19]</i>			1338		
<i>Lichter and Sommelet[9]</i>			1330		
<i>Hultgren et al [20]</i>		930	1338		903.5
<i>Kaufman et al [11]</i>		930	1338		885

Du côté riche en Al, les valeurs de l'enthalpie de mélange du liquide mesurées par Girard et al. [3] sont très différentes de ceux mesurées par Yamaguchi et al. [5]. Par contre, du côté riche en Sb, ils sont très proches. Le tableau.2 donne quelques valeurs de l'enthalpie et de l'entropie de formation du composé défini AlSb.

Tab.2 : Différentes valeurs de l'enthalpie de formation et l'entropie de formation du composé défini [21]

<i>Température(K)</i>	<i>L'enthalpie(KJ/mole)</i>	<i>L'entropie(J/molK)</i>	<i>Référence</i>
298	-96.60	-51.60	[22] Cal
298	-73.49	-36.13	[12] Cal
298	-84.00		[23] Cal
298	-82.00±2.51		[9] Exp
298	-81.27	-42.13	[24] Cal

III. INFORMATIONS RELATIVES AU SYSTEME AL-SB INTRODUITES AU PROGRAMME

Nous avons utilisé le logiciel BATNABIN établi au niveaux du laboratoire d'Etude Physico-Chimique des Matériaux (LEPCM) [25] dans lequel nous avons introduit les données expérimentales extraites de la compilation des diagrammes du Massalski [4] (figure 1) qui sont regroupées dans le tableau 3, avec: N1 et N2 : les phases en équilibre où : 1, 2, 3,4 représentent les phases liquide, Al, Sb et le AlSb respectivement et W est un facteur de poids.

Tab.3 : Données relatives au diagramme expérimental du système Al-Sb

<i>T(°K)</i>	<i>N1</i> <i>(la phase)</i>	<i>X1(Sb)</i>	<i>N2</i> <i>(la phase)</i>	<i>X2(Sb)</i>	<i>W</i>
1251.10	1	0.2	4	0.5	5
1186.6	1	0.1	4	0.5	5
1290.6	1	0.3	4	0.5	5
1320	1	0.4	4	0.5	5
1316.6	1	0.6	4	0.5	2
1273.3	1	0.7	4	0.5	2
1191.1	1	0.8	4	0.5	2
1062.2	1	0.9	4	0.5	2
930	1	0.004	2	0	4
930	1	0.004	4	0.5	4
901	1	0.983	4	0.5	2
901	1	0.983	3	1	2
900	1	0.5	3	1	2

Le tableau 4 donne l'enthalpie libre de la phase liquide à la température T=1400K et l'enthalpie et l'entropie du composé défini à la température T=298 K.

Tab.4 : Enthalpie libre, entropie et enthalpie du liquide et AlSb.

<i>Phase</i>	<i>G_f(J/mol)</i>	<i>S_f(J/mol)</i>	<i>H_f(J/mol)</i>	<i>T, K</i>	<i>X, at%</i>	<i>W</i>
<i>Liquide</i>	-4913.328	//	//	1400	0.4	1
<i>AlSb</i>	//	15.847	-40636	298	0.5	5

IV. RESULTATS OBTENUS

Après la résolution d'un système surdéterminé de 13 équations où l'enthalpie libred'excès du liquide est développée jusqu'a l'ordre 0 (deux inconnues). On a obtenus lesrésultats suivants :

✓ Pour la phase liquide, l'enthalpie libre prend la forme suivante :

$$G_l^{ex} = x(1-x) \sum_{i=0}^n (a_i^l + b_i^l T)(1-2x)^i$$

Le développement à l'ordre zéro ($n=0$) on obtient : $a_0^l = 50172$ et $b_0^l = -21.182$

✓ Pour le composé défini AlSb on : $G = -17127.53 + 12.553 T$

Les résultats obtenus nous ont permis de construire le diagramme de phases présenté figure 2.

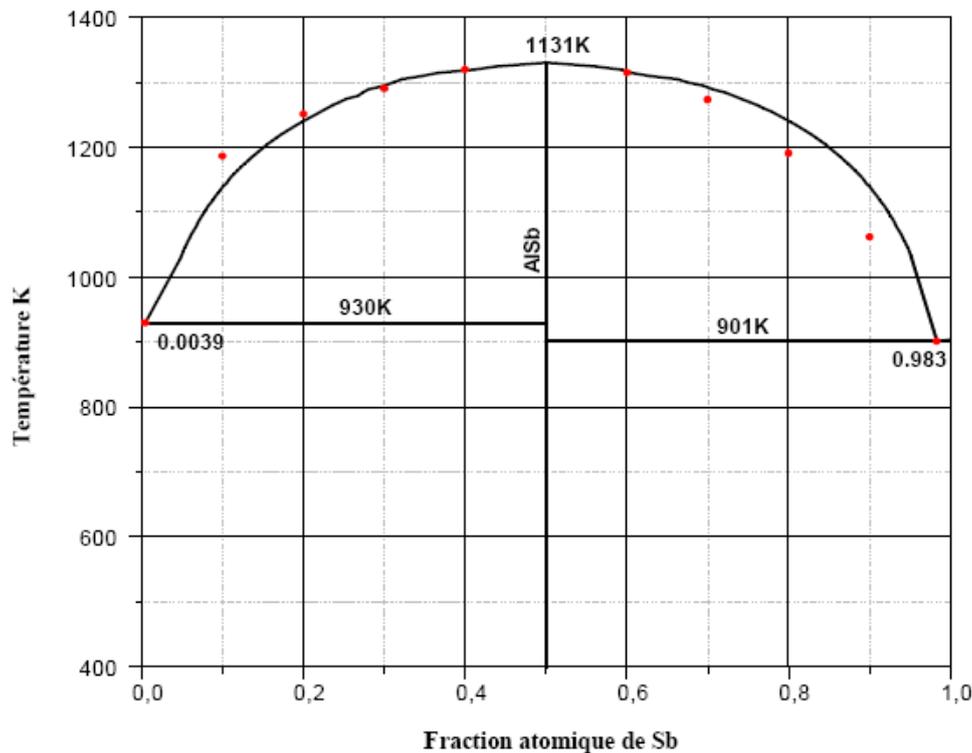


Fig.2 : Diagramme de phases obtenu par calcul

Nos résultats montrent une bonne concordance avec les résultats de la bibliographie notamment en ce qui concerne le liquidus où :

- La composition des points invariants se situe aux compositions et aux températures respectives :

$x_{e1} = 0.0039$ à $T = 930K$, $x_{e2} = 0.983$ à $T = 901K$.

- Le point de fusion du composé défini est fixé à 1131K.

- On n'observe aucune solubilité des constituants de base l'un dans l'autre.

Conclusion

L'étude du système Al-Sb nous a permis d'aboutir aux déterminations suivantes :

✎ Les compositions des deux points invariants sont fixées ainsi que les températures de réaction.

- ✗ Le point de fusion du composé défini AlSb est déterminé.
- ✗ Aucune solubilité des constituants de base l'un dans l'autre n'a été trouvée.

REFERENCES

- [1] S. Baidi, Mémoire de Magister, Université de Batna, 2009.
- [2] A. P. Rollet et R. Bouaziz, « Analyse thermique », Gauthier – Villars, 1972.
- [3] C. Girar, J. M. Miane, J. Riov, R. Baret et j. P. Bros, journal of the less –common Metals, Vol 128, pp.101-115, 1987.
- [4] T. B. Massalski, « Binary alloys diagrams » 2ed, vol 3, pp. 3874, 1990.
- [5] K. Yamaguchi, K. Itagaki, Y. A. Chang, Calphad, Vol 20, 99. 439 – 446, 1996.
- [6] B. Predel et U. Schallner, Mat, Sci and Engg, Vol 5, pp. 210, 1969/70.
- [7] W. Guertler et A. Bergmann, Z. Metallk, Vol 25, pp. 81-82, 1933.
- [8] V. M. Glazov and S. N. Chizheveskaya, Sov. Phy. Solid State, Vol 3, pp. 1964, 1962.
- [9] B. D. Lichter and P. Sommelet, Trans, Met, Sot, AIME, Vol 245, pp. 99, 1969.
- [10] E. H. Dix, F. Keller and L. A. Willey, Trans, metall, Sot. AIME, Vol 93, pp. 396, 1931.
- [11] L. Kufman, J. Nell, K. Taylor and F. Hayes, Calphad, Vol 5, pp. 185, 1981.
- [12] C. A. Coughanowr, U. R. Kattner, T. J. Andreson, Calphad, Vol 14, pp.193 – 202, 1990.
- [13] R. Linnebach, K. W. Benz , J. Cryst. Growth, Vol 55, pp. 531-538, 1981.
- [14] K. Ishida, T. Shumiya, H. Ohtani, M. Hasebe and T. Nishizawa, J. Less – Common Metals, Vol 143, pp. 279, 1988.
- [15] G. G. Urasow, Izu. Inst. Fiz. Khim. Anal., 1,pp 461,1921
- [16] M. Goto, Kinzoku no kenyu ,4 , pp 34, 1927.
- [17] M. Hansen, K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, 1958
- [18] V. M. Glazov and D. A. Petrov, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Tekhn. Nauk., 4, pp 125, 1958.
- [19] B. Predel et U. Schaliner, Mater. Sci. Eng., 5, pp 210, 1969.
- [20] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley and D. Wagman, Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973.
- [21] T. Balakumar, M. Medraj, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 29, 24-36, 2005
- [22] W.R.D. Jones, L. Powell, J. Inst. Met. 67, 177-188, 1941.
- [23] A. Zajaczkowski, J. Botor, Z. Metallkunde, 86, pp 590-596, 1995.
- [24] E.F. Emley, Principles of Magnesium Technology, Pergamon Press, London, , p. 879, 1966
- [25]Y. Djaballah, Thèse de magistère, Université de Batna, 1999