

بررسی ترمودینامیکی سیستم پودری آهن-سیلیسیم

راضیه خوشحال^۱

استادیار گروه مهندسی مواد دانشگاه صنعتی بیرجند

چکیده

سیلیسیدهای آهن بسته به ساختارشان رفتار فلزی، نیمه هادی یا عایق از خود نشان می‌دهند. خواص آهنربایی مغناطیسی در فازهای غنی از آهن بیشتر مشاهده می‌شود. FeSi به عنوان یک عایق عمل می‌کند که با دما افزایش رسانایی در آن اتفاق می‌افتد. $\beta\text{-FeSi}_2$ نیمه هادی محسوب می‌شود و پتانسیل استفاده شدن به عنوان مواد فتوولتائیک را دارد. $\alpha\text{-FeSi}_2$ حالت فلزی دارد و به صورت بالقوه برای سلولهای خورشیدی مبتنی بر سیلیکون مفید است. Fe_3Si نیز نامزد خوبی برای دستگاه الکتروود مغناطیسی است. برای اینکه پیش‌بینی شود در درصدهای مختلف آهن و سیلیسیم از لحاظ ترمودینامیکی، کدام ترکیبات پایدار خواهد بود، از نرم‌افزار HSC برای این پیش‌بینی استفاده شد و در ادامه نتایج حاصل با مقادیر واقعی مقایسه شد. ترمودینامیک تا حد خوبی توانست واکنشهای سیستم پودری آهن-سیلیسیم را پیش‌بینی کند.

کلمات کلیدی: سیلیسید آهن، ترمودینامیک، آهن، سیلیسیم.

¹ rkhooshhal@yahoo.com

مقدمه

در سیستم فازی آهن و سیلیسیم حداقل پنج ترکیب شناخته شده سیلیسید آهن وجود دارد که عبارتند از: α -FeSi₂، β -FeSi₂، FeSi، Fe₅Si₃، Fe₃Si و β -FeSi₂، ϵ -FeSi، α -FeSi₂ و Fe₅Si₃ غیر پایدار هستند. این سیلیسیدهای آهن بسته به ساختارشان رفتار فلزی، نیمه هادی یا عایق از خود نشان می‌دهند. خواص آهنربایی مغناطیسی در فازهای غنی از آهن Fe₃Si و Fe₅Si₃ بیشتر مشاهده می‌شود [۱-۴]. FeSi به عنوان یک عایق کندو عمل می‌کند که با دما افزایش رسانایی در آن اتفاق می‌افتد [۵، ۶]. β -FeSi₂ یک باندگپ باریک (۰٫۸۵ eV) دارد و نیمه هادی محسوب می‌شود و پتانسیل استفاده شدن به عنوان مواد فتوولتائیک را دارد [۷، ۸]. α -FeSi₂ حالت فلزی دارد و به صورت بالقوه برای سلولهای خورشیدی مبتنی بر سیلیکون مفید است [۹]. Fe₃Si نامزد خوبی برای دستگاه الکتروود مغناطیسی دستگاه‌های بازرسی الکترونیکی مانند اتصالات تونل مغناطیسی است [۳].

از روشهای مختلفی جهت تولید این دسته از مواد استفاده شده است. برای مثال یکی از این روشها، روشهای شیمی تر است [۱۰]، روش پلاسما [۱۱] و روش متالورژی پودر [۱۲] نیز می‌تواند برای تولید این دسته از مواد استفاده شود. در این تحقیق سعی شده است سیستم آهن، سیلیسیم از لحاظ ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گیرد و در ادامه نتایج آن با نتایج واقعی مقایسه شود.

روش تحقیق

برای قسمت عملی این تحقیق، از نسبت مولی ۱ به ۰٫۵ از آهن و سیلیسیم (هر دو با خلوص ۹۸ درصد با اندازه زیر ۱۰ میکرون از شرکت مرک) پس از مخلوط سازی، نمونه های ۲ گرمی به شکل استوانه با قطر ۱ سانتیمتر تهیه شد و ادامه، نمونه‌های حاصل در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر آرگون تحت حرارت قرار گرفت.

نتایج و بحث

در ابتدای امر، نمودار تعادلی آهن-سیلیسیم بررسی می‌شود. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، پنج ترکیب اصلی Fe₃Si، Fe₅Si₃، FeSi، β -FeSi₂ و α -FeSi₂ در این سیستم موجود است.

اگر انرژی آزاد تشکیل این فازهای توسط نرم افزار HSE [۱۴] استخراج و رسم شود، مشاهده خواهد شد که ترکیب Fe_5Si_3 منفی ترین انرژی آزاد استاندارد را به خودش اختصاص داده است. پس انتظار می رود که این فاز در سیستمهای پودری زودتر از بقیه تشکیل شود.

برای بررسی های بیشتر ترمودینامیکی، نمودار فازهای تعادلی سیستم آهن-سیلیسیم رسم شد. برای این منظور یک مول آهن در سیستم فرض شد و به آن در ۲۱ مرحله ۰.۱۴۲ مول سیلیسیم اضافه شد. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، در ابتدا Fe_3Si با افزایش میزان کمی Si تولید می شود و در ادامه مقادیر بسیار کمی Fe_5Si_3 تولید می شود که در مقایسه با میزان FeSi به وجود آمده قابل توجه نیست. علت این امر را شاید بتوان در میزان آهن در دسترس دانست. به این معنی که با افزایش میزان سیلیسیم، فازی که آهن بیشتری دارد در شرایط تولید سخت تری قرار می گیرد.

برای مقایسه نتایج به دست آمده ترمودینامیکی و مقادیر واقعی تجربی نسبت مشخصی از پودرهای آهن و سیلیسیم (با نسبت مولی یک مول آهن و نیم مول سیلیسیم) مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس شکل ۳ حاصل از بررسی فازهای تعادلی این سیستم پیش بینی می شد که ابتدا فاز Fe_3Si و در ادامه فاز FeSi شکل بگیرد. این نتایج تا حد خوبی با نتایج به دست آمده در واقعیت نیز همخوانی دارد. همانطور که در شکل ۴ آورده شده است، در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، واکنش خاصی بین مواد اولیه سیلیسیم و آهن، صورت نگرفته است اما با افزایش دما به ۹۰۰ درجه سانتیگراد، هر دو فاز پیش بینی شده ترمودینامیکی در این نتیجه XRD قابل مشاهده است که البته با افزایش بیشتر دما، فاز FeSi کامل حذف شده است.

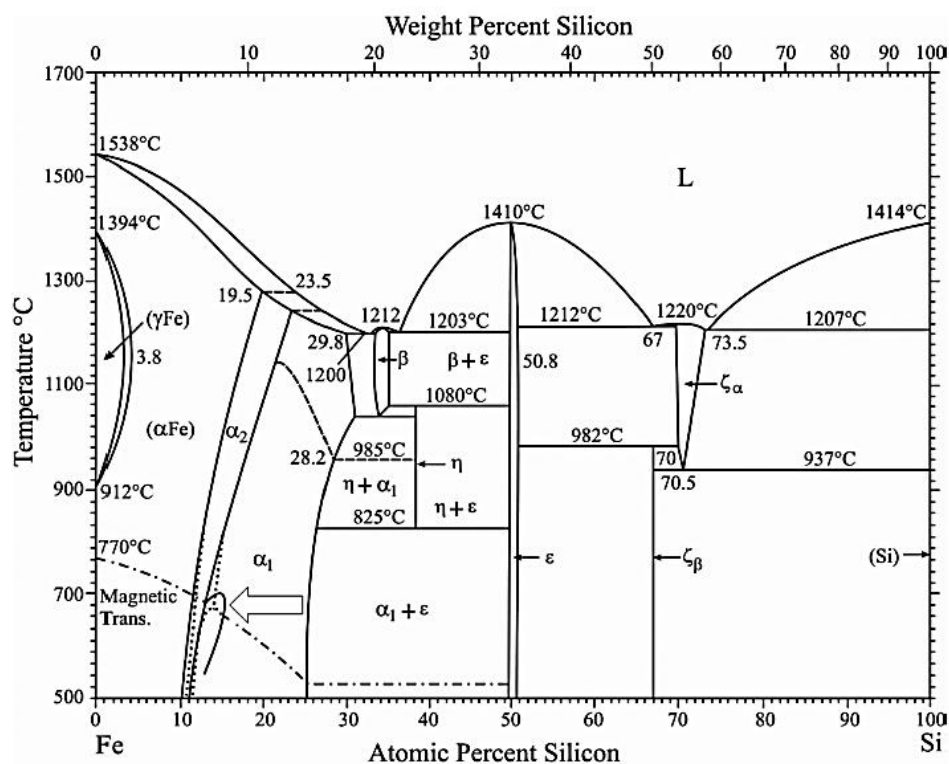
نتیجه گیری

در این تحقیق در درصدهای مختلف آهن و سیلیسیم از لحاظ ترمودینامیکی، ترکیبات پایدار مورد بررسی قرار گرفت، از نرم افزار HSC برای این امر استفاده شد و در ادامه نتایج حاصل با مقادیر واقعی مقایسه شد. ترمودینامیک تا حد خوبی توانست واکنشهای سیستم پودری آهن-سیلیسیم را پیش بینی کند.

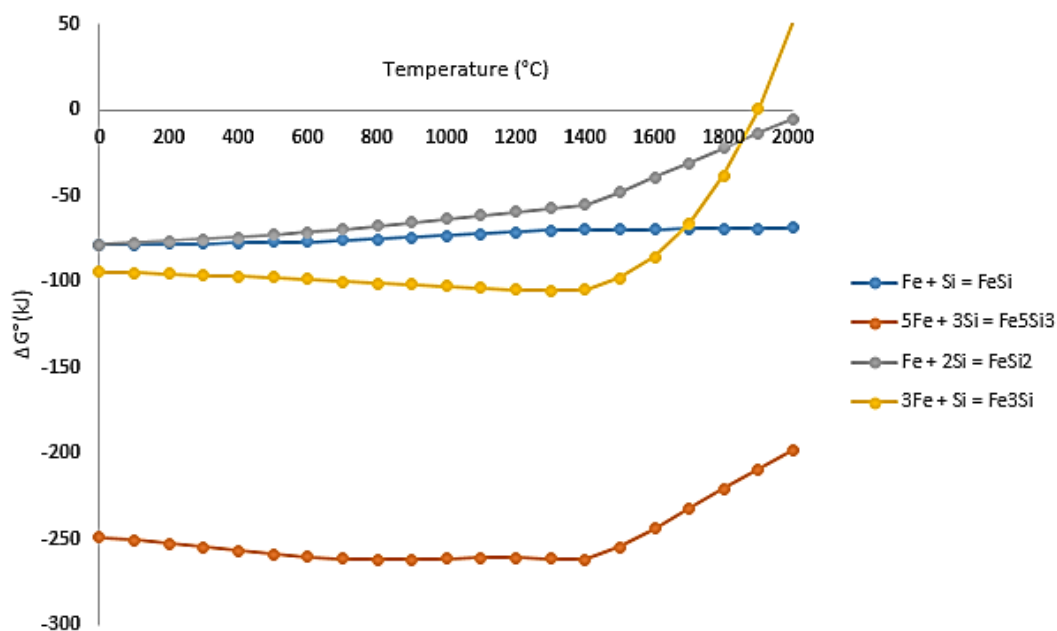
مراجع

- [1] M.K. Kolel-Vetil, S.B. Qadri, M. Osofsky, T.M. Keller, R. Goswami, S.A. Wolf, "Size-Induced Effects on the Superconducting Properties of Mo₂C Nanoparticles", The Journal of Physical Chemistry C, 2007, Vol.111, No. 45. pp.16878-16882.
- [2] K. Hamayaa, K. Ueda, Y. Kishi, Y. Ando, T. Sadoh, M. Miyaob, "Epitaxial ferromagnetic Fe₃Si/Si(111) structures with high-quality heterointerfaces", Applied Physic Letter, 2008, Vol. 93.
- [3] R. Mantovan, M. Georgieva, M. Fanciulli, A. Goikhman, N. Barantcev, Y. Lebedinskii, A. Zenkevich, "Synthesis and characterization of Fe₃Si/SiO₂", structures for spintronics, 2008, Vol. 205 No.8.

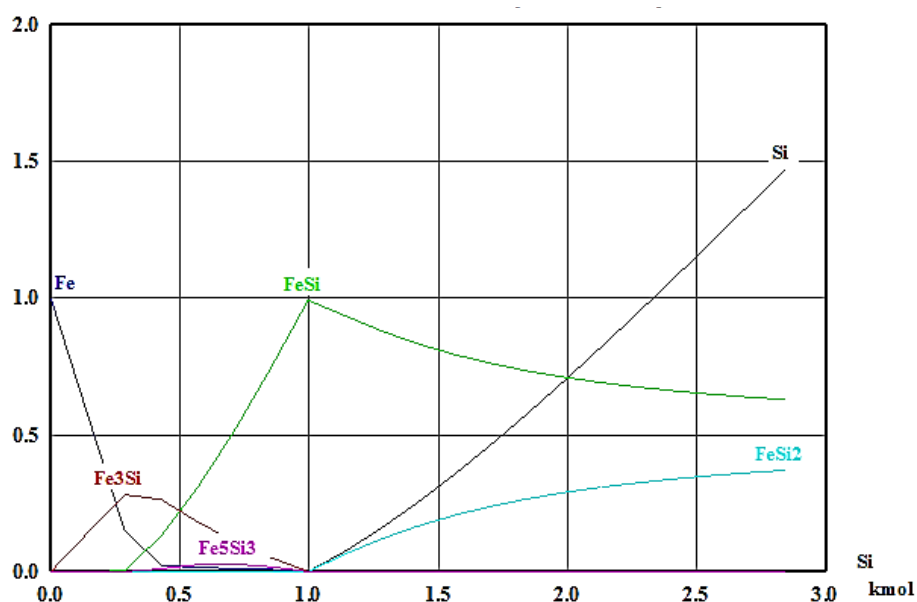
- [4] J. Guan, X. Chen, L. Zhang, J. Wang, C. Liang, "Rapid preparation and magnetic properties of $\text{Fe}_3\text{Si}-\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite by mechanical alloying and heat treatment", *physica status solidi*, 2016, Vol. 213, No.6 pp. 1585-1591.
- [5] A.L. Schmitt, M.J. Bierman, D. Schmeisser, F.J. Himpsel, S. Jin, "Synthesis and Properties of Single-Crystal FeSi Nanowires", *Nano Letters*, 2006, Vol. 6, No. 8, pp. 1617-1621.
- [6] C. Fu., M. Krijn. MP, S. Doniach, "Electronic structure and optical properties of FeSi, a strongly correlated insulator", *Phys Rev B Condens Matter*, 1994, Vol. 49. No. 3, pp. 2219-2222.
- [7] A.B. Filonov, D.B. Migas, V.L. Shaposhnikov, N.N. Dorozhkin, G.V. Petrov, V.E. Borisenko, "Electronic and related properties of crystalline semiconducting iron disilicide", *Journal of Applied Physics*, 1996, Vol. 79.
- [8] V.N. Antonov, O. Jepsen, W. Henrion, M. Rebien, P. Stauß, H. Lange, "Electronic structure and optical properties of $\beta\text{-FeSi}_2$ ", *Physical Review B*, 1998, Vol. 57, No. 15, pp. 8934-8938.
- [9] E. Kulatov, H. Nakayama, H. Ohta, "Electronic and Optical Properties of α -, β -, and $\gamma\text{-FeSi}_2$ ", *Journal of the Physical Society of Japan*, 2001, Vol.70, No.7, pp. 2199-2204.
- [10] N. Dahal, V. Chikan, "Phase-Controlled Synthesis of Iron Silicide (Fe_3Si and FeSi_2) Nanoparticles in Solution", *Chemistry of Materials*, 2010, Vol. 22, No.9, pp. 2892-2897.
- [11] N. Tanaka, K. Sumiyama, R. Katoh, T. Hihara, K. Sato, T.J. Konno, K. Mibu, "Core-Shell Formation and Juxtaposition in Fe and Si Hybrid Clusters Prepared by Controlling the Collision Stages", *Materials Transactions*, 2010, Vol. 51, No. 11, pp. 1990-1996.
- [12] Q. Shen, R. Li, W.J. Yuan, L.M. Zhang, T. Zhang, "Powder reaction mechanism in fabrication of high silicon iron alloy", *Powder Metallurgy*, 2007, Vol. 50, No. 4, pp. 336-340.
- [13] O. Kubaschewski, H. Okamoto, "Phase diagrams of binary iron alloy", *ASM International*, 1993.
- [14] HSC Chemistry in, Outokumpu Research, Finland, 2002.



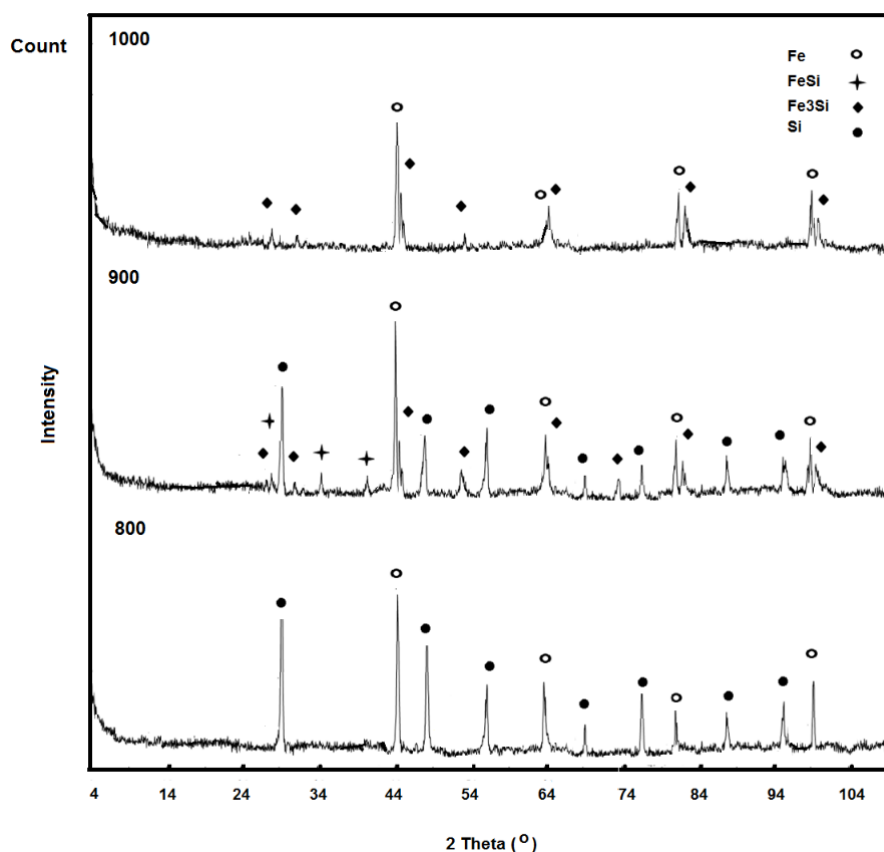
شکل ۱- دیاگرام فازهای تعادلی آهن-سیلیسیم



شکل ۲- انرژی آزاد تشکیل فازهای سیلیسید آهن (استخراج شده به کمک نرم افزار HSC)



شکل ۳- نمودار فازهای تعادلی محاسبه شده در سیستم آهن- سیلیسیم با فرض اضافه شدن سیلیسیم به آهن (محاسبه شده به کمک نرم افزار HSC).



شکل ۴- نتیجه XRD نسبت مولی ۱ به ۰٫۵ از آهن و سیلیسیم که به مدت ۳ ساعت در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفته است.