

DOI: 10.7652/xjtuxb201608010

采用计算相图构建的 Ge-Pd 体系热力学模型

孙志平¹, 张晨², 田晓东¹, 尹梦姣¹, 陈永楠¹

(1. 长安大学材料科学与工程学院, 710064, 西安; 2. 北京百慕航材高科技股份有限公司, 100094, 北京)

摘要: 针对 Ge-Pd 体系实验测定的相图难以外推到多元体系的问题, 提出采用计算相图 (Calphad) 技术构建 Ge-Pd 体系的热力学模型。Ge-Pd 体系中不同类别的相采用不同的热力学模型描述, 其中纯组元 Ge 对 Pd 几乎不存在固溶度, 可直接采用欧洲热力学研究组发布的热力学模型; 液相和端际固溶体 (Pd) 采用溶体模型描述; 化学计量比化合物 GePd、GePd₂ 和 Ge₈Pd₂₁ 采用线性化合物模型描述; 非化学计量比化合物 Ge₉Pd₂₅、GePd₃、 α -GePd₅ 和 β -GePd₅ 采用亚点阵模型描述其成分区间。对于各相的热力学模型参数, 利用已有的液相混合焓、液相混合熵、不变反应的温度和成分等实验数据进行优化, 获得了 Ge-Pd 体系中一套自洽的热力学模型。采用该热力学模型的计算结果与大部分实验数据相吻合, 可外推至多元体系, 从而可为 Ge 基多元体系的热力学数据库构建、材料成分设计和制备工艺优化提供依据。

关键词: 计算相图; 热力学模型; 相平衡

中图分类号: TN304 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2016)08-0059-05

Thermodynamic Models for Ge-Pd System Using Phase Diagram Calculation

SUN Zhiping¹, ZHANG Chen², TIAN Xiaodong¹, YIN Mengjiao¹, CHEN Yongnan¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China;

2. Baimtec Material Company Limited, Beijing 100094, China)

Abstract: Thermodynamic models for Ge-Pd system using calculation of phase diagram (Calphad) are proposed to solve the problem that the experimentally determined Ge-Pd phase diagram is hard to be extrapolated to multi-component system. Different thermodynamic models are employed for different kinds of phases. Because there is no solubility of Pd in pure Ge, Gibbs energy function of pure element from Scientific Group of Thermal Europe is employed for Ge, the solid solution model is used to describe liquid and Pd solid solution, the line compound model is employed to describe stoichiometric phases GePd, GePd₂ and Ge₈Pd₂₁, and the sublattice model is used for non-stoichiometric phases Ge₉Pd₂₅, GePd₃, α -GePd₅ and β -GePd₅. Thermodynamic parameters are optimized by using the experimental data of mixing entropy and enthalpy of liquid, invariant reaction temperature and composition, hence a set of reliable thermodynamic models are obtained. The calculation results based on these models consist with most of experimental data. These models can be extrapolated to multi-component systems, and provide support to the thermodynamic database construction, composition design and preparation optimization of Ge-based multi-component systems.

Keywords: calculation of phase diagram; thermodynamic model; phase equilibrium

收稿日期: 2015-12-27。 作者简介: 孙志平(1983—), 女, 博士, 讲师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51401032, 51401033); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(0009-2014G1311089, 310831163401)。

网络出版时间: 2016-05-17

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20160517.1738.008.html>

Ge-Pd 体系在电化学红外光谱窗口^[1-3]以及Ⅲ-V 族化合物半导体器件的金属化^[4]、分形晶化^[5-6]等众多领域具有重要应用,可靠的 Ge-Pd 体系相图能够更加科学地指导 Ge-Pd 体系材料的成分设计,因而进行 Ge-Pd 体系的相图研究非常必要。

当前,Ge-Pd 体系的相平衡信息多数来自实验测定,目前还鲜有该体系相图热力学计算的报道。在 Ge-Pd 二元体系中,共有 7 个化合物,分别为 GePd、GePd₂、Ge₈Pd₂₁、Ge₉Pd₂₅、GePd₃、 α -GePd₅ 和 β -GePd₅。Okamoto 等总结了其中各个化合物相的晶体结构信息^[7]。Khalaff 采用热分析、金相分析和 XRD 衍射等方法进行研究,获得了 Ge-Pd 体系整体的相平衡关系^[8]。Castanet 以纯组元为参考,采用直接合成量热法测定了液相在 1 820 K 的混合焓,同时采用 Knudsen 方法测定了液相的混合熵^[9]。Lbibb 采用直接合成量热法测定了液相在 1 270~1 680 K 温度范围内的混合焓^[10],相关数据和 Castanet 的测定结果一致。李全宝等采用真空蒸镀技术制备 Ge/Pd 双层膜^[5-6],并在 100℃、200℃、300℃、350℃和 400℃进行退火,发现在室温下发生固态反应 2Pd+Ge→GePd₂,形成 GePd₂,在特定温度退火发生固态反应 GePd₂+Ge→2GePd,形成 GePd。对 Ge/Pd/GaAs 进行快速退火,发现 Pd 与 GaAs 之间不形成化合物,而 Ge 和 Pd 通过固相反应生成 GePd 和 GePd₂^[4]。然而,以上实验获得的 Ge-Pd 体系相平衡信息难以外推和应用到多元体系。

与实验的方法测定相图不同,计算相图(calculation of phase diagram, Calphad)技术将热力学信息参数化,Calphad 数据库包含材料的热力学和动力学性质。由于 Calphad 技术能够用于预测材料的组织结构以及加工和使用条件对结构的影响^[11-12],因此 Calphad 是材料基因组(MGI)的基石^[13]。本文采用 Calphad 技术进行 Ge-Pd 体系的相图热力学研究。Calphad 需要利用低元体系的实验相图和其他测定的热力学信息,对于 Ge-Pd 体系,大部分实验测定的相平衡信息统一^[7-10],在热力学优化过程中能够被采用。膜层制备时和快速退火时出现的固相反应是在非平衡条件下发生的^[4-6],因而在热力学优化过程中不予考虑。

1 热力学模型的选取

热力学计算的关键是建立体系中各相的热力学模型,对于完全无序的溶体相常采用置换溶体模型来描述^[12,14]。对于有序无序转变,可以采用集团/

位置近似模型(CSA 模型)、集团变分法模型(CVM 模型)和缔合溶体模型等^[11,15]。CSA 模型描述有序相的 Gibbs 自由能;CVM 模型能实现体心立方晶体(BCC)中的 A2/B2/D0₃ 结构转变^[15];缔合溶液模型使用化学计量比固定的缔合物来描述短程有序对液相的热力学性质的影响,将一个真实的体系处理成一个由缔合物和自由原子组成的赝混合物。对于 Ge-Pd 体系,溶体相不涉及有序转变,因而相关的溶体相采用置换溶体模型来描述。对于纯组元,欧洲热力学研究组(SGTE)发布了多种元素的 Gibbs 自由能表达式,纯组元 Ge 和 Pd 的 Gibbs 自由能表达式即来自该 SGTE 热力学数据库。Ge 对 Pd 几乎不存在固溶度,因而可以直接按纯组元处理。Pd 对 Ge 有一定的固溶度,液相及端际固溶体(Pd)均为无序相,无序相的 Gibbs 自由能按照置换溶体模型来描述,其通用的表达式为

$$G_m^{\varphi} = x_{\text{Ge}} {}^0G_{\text{Ge}}^{\text{Diamond}} + x_{\text{Pd}} {}^0G_{\text{Pd}}^{\text{FCC}} + RT(x_{\text{Ge}} \ln x_{\text{Ge}} + x_{\text{Pd}} \ln x_{\text{Pd}}) + {}^{\text{ex}}G_m^{\varphi} \quad (1)$$

式中: x_{Ge} 和 x_{Pd} 分别为 Ge 和 Pd 的摩尔分数; ${}^0G_{\text{Ge}}^{\text{Diamond}}$ 和 ${}^0G_{\text{Pd}}^{\text{FCC}}$ 为金刚石结构(Diamond)的 Ge 和面心立方结构(FCC)的 Pd 的 Gibbs 自由能函数; R 为理想气体常数; T 为温度; ${}^{\text{ex}}G_m^{\varphi}$ 代表无序相 φ 的过剩自由能,采用 Redlich-kister 多项式来表述

$${}^{\text{ex}}G_m^{\varphi} = x_{\text{Ge}} x_{\text{Pd}} \sum_{i=0}^n L(x_{\text{Ge}} - x_{\text{Pd}})^i \quad (2)$$

其中 L 是二元相互作用参数,以 $a+bT$ 的形式表达, a 和 b 均为依据实验数据需要优化的参数, T 为温度。

GePd、GePd₂ 和 Ge₈Pd₂₁ 三相严格符合化学计量比,所以可采用线性化合物模型来描述

$$G^{\varphi} = x_{\text{Ge}} {}^0G_{\text{Ge}}^{\text{Diamond}} + x_{\text{Pd}} {}^0G_{\text{Pd}}^{\text{FCC}} + \Delta G_f^{\varphi} \quad (3)$$

式中: ΔG_f^{φ} 是化学计量比相的 Gibbs 形成能,采用 $a+bT$ 形式; a 和 b 为待优化的热力学参数。

Ge₉Pd₂₅、GePd₃、 α -GePd₅ 和 β -GePd₅ 中 Pd 的摩尔分数范围分别为 74%~75%、74.5%~75.5%、83.5%~84.5% 和 83%~84%。其中,每一个 Ge₉Pd₂₅ 晶胞有 9 个 Ge 原子和 25 个 Pd 原子, Pd 原子占据 6g、6g、6g、2d、2d、2c 和 1b Wyckoff 位置, Ge 占据 6g、2d 和 1a Wyckoff 位置^[16](字母 g、d、c、b 和 a 为 Wyckoff 集团的一种编码)。图 1 为 Ge₉Pd₂₅ 的晶体结构示意图, Ge 和 Pd 都在 6g 位置有一定的原子占位优先性,因而超出化学计量比的 Pd 也容易出现在 6g Wyckoff 位置,据此选取 (Ge, Pd)₉Pd₂₅ 来描述该相,该双亚点阵模型亦能覆盖其

成分区间,括号代表一个亚点阵中出现 2 个元素。同样地,采用 (Ge,Pd)Pd₃、(Ge,Pd)Pd₅ 和 (Ge,Pd)Pd₅ 来描述 GePd₃、α-GePd₅ 和 β-GePd₅。Hillert 提出的 CEF 公式(compound energy formalism)可用来描述以上非化学计量比相的 Gibbs 自由能函数^[17],例如 (Ge,Pd)_pPd_q 的 Gibbs 自由能表达式如下

$$\begin{aligned} G_{(\text{Ge,Pd})_p\text{Pd}_q}^{\varphi} &= y_{\text{Ge}}^1 \, {}^0G_{\text{Ge,Pd}}^{\varphi} + y_{\text{Pd}}^1 \, {}^0G_{\text{Pd,Pd}}^{\varphi} + \\ &\frac{p}{p+q}RT(y_{\text{Ge}}^1\ln y_{\text{Ge}}^1 + y_{\text{Pd}}^1\ln y_{\text{Pd}}^1) + y_{\text{Ge}}^1y_{\text{Pd}}^1L_{\text{Ge,Pd;Pd}}^{\varphi} \end{aligned} \tag{4}$$

式中:⁰G_{Ge,Pd}^φ和⁰G_{Pd,Pd}^φ分别为 Ge_pPd_q和假想化合物 Pd_pPd_q的 Gibbs 自由能(*p*和*q*分别为 2 个亚点阵中的原子数);*y*_{Ge}¹为第一个亚点阵中 Ge 的比例;*y*_{Pd}¹为第一个亚点阵中 Pd 的比例;过剩自由能项 *y*_{Ge}¹*y*_{Pd}¹*L*_{Ge,Pd;Pd}^φ代表只有 Pd 在第 2 个亚点阵时,Ge 和 Pd 在第 1 个亚点阵中的相互作用;*L*_{Ge,Pd;Pd}^φ为相互作用参数。φ 结构的⁰G_{Ge,Pd}^φ的 Gibbs 函数表达式为

$${}^0G_{\text{Ge,Pd}}^{\varphi} = \frac{p}{p+q} {}^0G_{\text{Ge}}^{\text{Diamond}} + \frac{q}{p+q} {}^0G_{\text{Pd}}^{\text{FCC}} + \Delta G_{\text{f}}^{\varphi} \tag{5}$$

式中:Δ*G*_f^φ通常为 *a*+*bT* 形式,*a*和*b*为依据各个不变反应需优化的热力学参数。

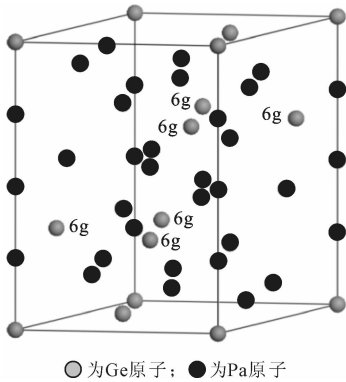


图 1 Ge₉Pd₂₅ 的晶体结构^[16]

2 分析和讨论

本文中热力学参数的优化和相图计算均采用 Pandat 软件,并采用全局求解的算法^[18]。在进行 Ge-Pd 二元体系热力学参数优化时,首先依据实验测定的液相混合焓和混合熵值确定液相的热力学参数,然后再优化其他中间相化合物的热力学参数;中间相的热力学参数由各个不变反应的温度和各相的成分来最终确定,优化时从富 Ge 端逐渐到富 Pd 端进行,依次对 GePd、GePd₂、Ge₈Pd₂₁、Ge₉Pd₂₅、GePd₃、α-GePd₅ 和 β-GePd₅ 进行热力学优化。表 1

列出了所优化的各相的热力学参数,其中 Ge 中不固溶 Pd,因而该相不需要相互作用参数。

表 1 Ge-Pd 体系中各相的热力学模型

相	热力学模型
液相	${}^0L_{(\text{Ge,Pd})}^{\text{Liquid}} = -220\,682 + 28.491\,8T$
	${}^1L_{(\text{Ge,Pd})}^{\text{Liquid}} = 84\,000 - 32.753\,6T$
	${}^2L_{(\text{Ge,Pd})}^{\text{Liquid}} = 17\,458.9 + 20T$
(Pd)	${}^0L_{\text{Ge,Pd}}^{(\text{Pd})} = -140\,000$
	${}^1L_{\text{Ge,Pd}}^{(\text{Pd})} = 4\,000$
GePd	${}^0G_{\text{Ge,Pd}}^{\text{GePd}} = 0.5\,{}^0G_{\text{Ge}}^{\text{Diamond}} +$
	$0.5\,{}^0G_{\text{Pd}}^{\text{FCC}} - 62\,967.6 + 10.582\,9T$
GePd ₂	${}^0G_{\text{Ge,Pd}_2}^{\text{GePd}_2} = 0.333\,3\,{}^0G_{\text{Ge}}^{\text{Diamond}} +$
	$0.666\,7\,{}^0G_{\text{Pd}}^{\text{FCC}} - 50\,500$
Ge ₈ Pd ₂₁	${}^0G_{\text{Ge}_8\text{Pd}_{21}}^{\text{Ge}_8\text{Pd}_{21}} = 0.275\,9\,{}^0G_{\text{Ge}}^{\text{Diamond}} +$
	$0.724\,1\,{}^0G_{\text{Pd}}^{\text{FCC}} - 48\,050 + 4T$
Ge ₉ Pd ₂₅	${}^0G_{\text{Ge}_9\text{Pd}_{25}}^{\text{Ge}_9\text{Pd}_{25}} = 0.264\,7\,{}^0G_{\text{Ge}}^{\text{Diamond}} +$
	$0.735\,3\,{}^0G_{\text{Pd}}^{\text{FCC}} - 46\,400 + 4T$
	${}^0G_{\text{Pd}_9\text{Pd}_{25}}^{\text{Ge}_9\text{Pd}_{25}} = {}^0G_{\text{Pd,Pd}}^{\text{FCC}} + 26\,300 + 6T$
GePd ₃	${}^0G_{\text{Ge,Pd}_3}^{\text{GePd}_3} = 0.25\,{}^0G_{\text{Ge}}^{\text{Diamond}} +$
	$0.75\,{}^0G_{\text{Pd}}^{\text{FCC}} - 45\,900 + 6T$
	${}^0G_{\text{Pd}_3\text{Pd}_3}^{\text{GePd}_3} = {}^0G_{\text{Pd,Pd}}^{\text{FCC}} + 7\,000$
α-GePd ₅	${}^0G_{\text{Ge,Pd}_5}^{\alpha\text{-GePd}_5} = -3\,000$
	${}^0G_{\text{Ge,Pd}_5}^{\alpha\text{-GePd}_5} = 0.166\,7\,{}^0G_{\text{Ge}}^{\text{Diamond}} +$
	$0.833\,3\,{}^0G_{\text{Pd}}^{\text{FCC}} - 31\,200 + 3.9T$
β-GePd ₅	${}^0G_{\text{Pd,Pd}_5}^{\alpha\text{-GePd}_5} = {}^0G_{\text{Pd,Pd}}^{\text{FCC}} + 1\,500 + 2.5T$
	${}^0G_{\text{Ge,Pd}_5}^{\beta\text{-GePd}_5} = -1\,000$
	${}^0G_{\text{Ge,Pd}_5}^{\beta\text{-GePd}_5} = 0.166\,7\,{}^0G_{\text{Ge}}^{\text{Diamond}} +$
	$0.833\,3\,{}^0G_{\text{Pd}}^{\text{FCC}} - 22\,690 - 3.6T$
	${}^0G_{\text{Pd,Pd}_5}^{\beta\text{-GePd}_5} = {}^0G_{\text{Pd,Pd}}^{\text{FCC}} + 5\,000$
	${}^0G_{\text{Ge,Pd}_5}^{\beta\text{-GePd}_5} = -5\,000$

图 2 为依据所优化的液相热力学参数计算的混合焓值,并且比较了计算值与实验测定值。Lbibb 曾比较了不同温度液相的混合焓值,发现混合焓在 1 279、1 473、1 683 和 1 820 K 温度范围内比较接近^[10]。由图 2 可见,在大部分的成分范围内,计算结果能够较好地再现实验测定的数据;在 Pd 的摩尔分数为 60%到 80%的范围内,存在一定程度的偏

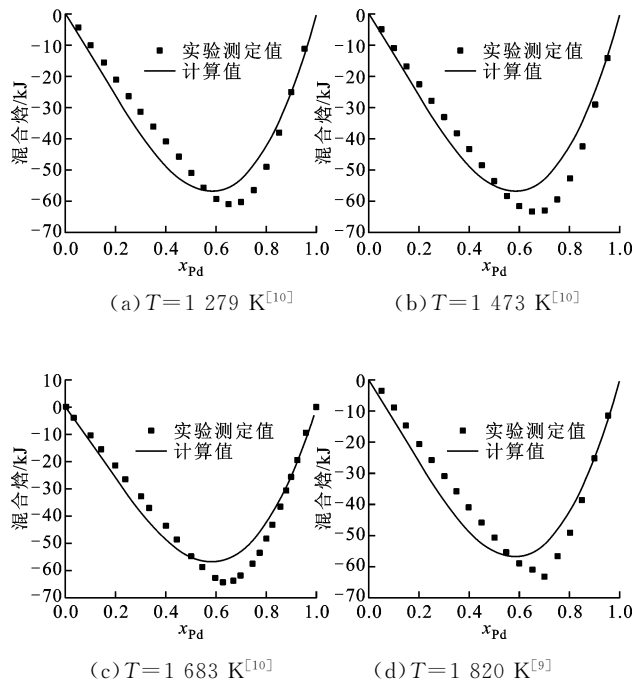


图 2 计算液相混合焓与实验测定混合焓的比较(以液相的 Ge 和 Pd 为参考)

差。对于由溶体模型描述的无序相来说,固定大气压力为 101.3 kPa 的情况下,式(2)中的相互作用参数通常不多于 3 个,当从低元体系向高元体系外推时,少量的相互作用参数有利于保证计算效率,但这也可能导致计算结果与实验测定结果的偏差。图 3 对比了在 1 820 K 时计算的液相混合焓和实验测定的混合焓,可见计算和实验结果吻合较好。

图 4 为依据优化的热力学参数计算的相图,其中出现的不变反应共有 10 个,有 3 个共晶反应,4 个包晶反应,2 个分解反应和 1 个合成反应,不变反

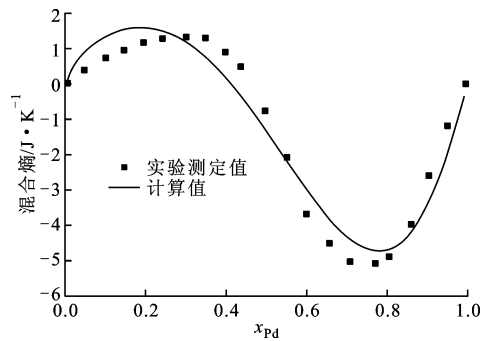


图 3 $T=1\,820\text{ K}$ 时计算液相混合焓与实验测定混合焓^[9]的比较(以液相的 Ge 和 Pd 为参考)

应的类型完全和 Okamoto 所构建的一致^[7]。另外,对于非化学计量比相,本文采用的双亚点阵模型亦能较好地描述其成分变化的特征。表 2 详细地列出了依据本文优化的参数计算的不变反应的温度以及表 2 计算的各个不变反应的温度以及液相的成分

编号	不变反应式	反应 温度/K	x_{Pd}
1	Liquid $\rightarrow$ (Ge)+GePd	933	0.36
2	Liquid $\rightarrow$ GePd+GePd ₂	1 165	0.53
3	Liquid+GePd ₂ $\rightarrow$ Ge ₈ Pd ₂₁	1 257	0.76
4	Liquid+Ge ₈ Pd ₂₁ $\rightarrow$ Ge ₉ Pd ₂₅	1 213	0.765
5	Ge ₉ Pd ₂₅ $\rightarrow$ Ge ₈ Pd ₂₁ +GePd ₃	779	
6	Ge ₉ Pd ₂₅ + α -GePd ₅ $\rightarrow$ GePd ₃	831	
7	Liquid $\rightarrow$ Ge ₉ Pd ₂₅ + α -GePd ₅	1 087	0.81
8	Liquid+(Pd) $\rightarrow$ β -GePd ₅	1 167	0.825
9	Liquid+ β -GePd ₅ $\rightarrow$ α -GePd ₅	1 087	0.815
10	β -GePd ₅ $\rightarrow$ α -GePd ₅ +(Pd)	1 070	

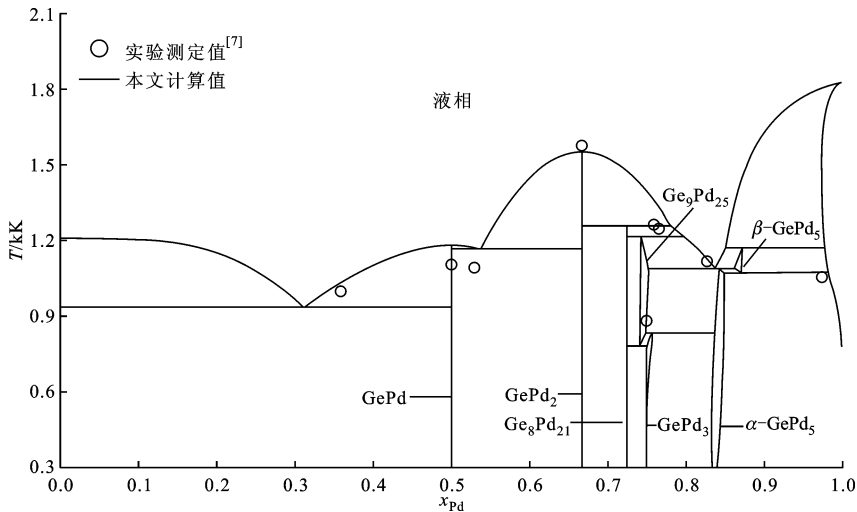


图 4 计算的 Ge-Pd 二元体系的相图

参与液相的成分,在富 Pd 端计算值和实验测定值基本一致,而在富 Ge 端, Liquid $\rightarrow$ (Ge)+GePd 与 Liquid $\rightarrow$ GePd+GePd₂ 2 个共晶反应中温度、液相成分与实验测定值存在偏差,相关各相尚待更详尽系统的实验数据补充或者更复杂精确的热力学模型来描述。综上所述,本文所优化的热力学参数能够再现广泛温度区间液相的混合焓和混合熵等热力学性质,计算和实验构建的相平衡一致。

3 结 论

Ge-Pd 体系在众多场合都有良好的应用前景,进行该体系的热力学性质研究和相图计算十分必要。本文采用 Calphad 技术对该体系进行相平衡研究,固溶体液相和(Pd)采用溶体模型描述,化学计量比相 GePd、GePd₂ 和 Ge₈Pd₂₁ 采用线性化合物模型描述,其他非化学计量比相采用双亚点阵模型来描述其成分区间。基于已有的实验数据,获得了该体系中一套自洽的热力学参数,能够再现液相在不同温度下的热力学性质,反映非化学计量比相的成分区间,实验结果表明,计算的所有反应类型与实验测定结果一致。

参考文献:

- [1] 孙家宝. 高性能锗沟道金属-氧化物-半导体场效应晶体管制备技术及性能研究 [D]. 南京: 南京大学, 2014: 12-16.
- [2] 于浩. 金属半导体接触界面的调制研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2013: 8-10.
- [3] 王韶华. 电催化剂的肤层修饰及锗上金属膜的化学沉积 [D]. 上海: 复旦大学, 2012: 13-14.
- [4] MACHAC P, MACHOVIC V. Raman spectroscopy of Ge/Pd/GaAs contacts [J]. Microelectronic Engineering, 2004, 71(2): 177-181.
- [5] HOU Lingui, LIU Peng, CHEN Zhiwen, et al. Annealing-dependent growth and nonlinear electrical properties of fractal Ge nanojoints based on Pd matrix [J]. Materials Letters, 2014, 115(2): 29-33.
- [6] 李全宝. 锗纳米团簇的金属诱导合成及其微结构与性能特征 [D]. 上海: 上海大学, 2012: 34-42.
- [7] OKAMOTO H. The Ge-Pd system [J]. Journal of Phase Equilibria, 1992, 13(4): 410-413.
- [8] KHALAFF K, SCHUBERT K. Constitution of the Pd-Ge system [J]. Zeitschrift Fuer Metallkunde, 1974, 65(5): 379-382.
- [9] CASTANET R, CHASTEL R. Thermodynamic behaviour of Pd-Si, Pd-Ge and Pt-Ge molten alloys [J]. Zeitschrift Fuer Metallkunde, 1987, 78(2): 97-102.
- [10] LBIBB R, CASTANET R. Thermodynamic investigation of Pt-Ge and Pd-Ge binary alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1992, 189(1): 23-29.
- [11] CHANG Y A, CHEN Shuanglin, ZHANG Fan, et al. Phase diagram calculation: past, present and future [J]. Progress in Materials Science, 2004, 49(3/4): 313-345.
- [12] LUO A A. Material design and development: from classical thermodynamics to CALPHAD and ICME approaches [J]. Calphad, 2015, 50: 6-22
- [13] ÅGREN J. 材料基因组与相图计算 [J]. 科学通报, 2013, 58(35): 3633-3637.
ÅGREN J. The materials genome and CALPHAD [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(35): 3633-3637.
- [14] 李一为, 常可可, 杜勇. 相图计算及其应用 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2012, 17(1): 1-9.
LI Yiwei, CHANG Keke, DU Yong. Calculation of phase diagram and its application [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2012, 17(1): 1-9.
- [15] 蒋敏, 李洪晓, 郝士明. 集团变分法(CVM)的发展与应用 [J]. 材料与冶金学报, 2010, 9(3): 193-197.
JIANG Min, LI Hongxiao, HAO Shiming. Recent developments and applications of cluster variation method (CVM) [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2010, 9(3): 193-197.
- [16] WOPERSNOW W, SCHUBERT K. Kristallstruktur von Pd₂₅Ge₉ [J]. Journal of the Less-Common Metals, 1975, 41(1): 97-103.
- [17] HILLERT M. The compound energy formalism [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 320(2): 161-176.
- [18] CompuTherm Company Limited. Software package for multi-component phase diagram calculation [CP]. Madison, WI, USA: CompuTherm Company Limited, 2014.

(编辑 刘杨)