

УДК 669.27:527.312:519

©1994

ОБ ОБРАЗОВАНИИ НОВЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В ЭВТЕКТИКАХ

А. Н. Чичко, Н. П. Юркевич

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии показано, что эвтектика системы Al-Si не является механической смесью кристаллов α -твердого раствора и кремния. Установлено, что при образовании эвтектики $\alpha + \text{Si}$ образуются электронные состояния, характерные для атомов фосфора и магния.

Одной из самых сложных задач физики металлов и сплавов является исследование межатомного взаимодействия в эвтектиках. В настоящее время считается, что в эвтектиках межатомное взаимодействие одноименных атомов превышает взаимодействие разноименных атомов, в результате чего и образуется структура механической смеси. Следует признать, что такая концепция о строении эвтектик считается общепризнанной. Однако следует признать и то, что именно такая модель эвтектик не в состоянии обосновать даже эффект легкоплавкости [1]. Так, хорошо известно, что чистый кремний в системах Al-Si, Au-Si в эвтектике плавится при температуре на сотни градусов ниже его температуры плавления. Не могут быть объяснены в рамках модели механической смеси и полиморфизм расплавов, а также гистерезис их свойств, которые практически не проявляются для чистых компонентов эвтектик [2]. Все это делает актуальной разработку новых концепций о строении эвтектик.

Целью настоящей работы является развитие новой концепции о строении эвтектики $\alpha + \text{Si}$ на основе экспериментальных данных рентгеноэлектронных спектров.

Эвтектика системы Al-Si является одной из самых распространенных в промышленных сплавах типа «силумин» и представляет собой механическую гетерогенную смесь, состоящую из α -твердого раствора и кристаллов кремния. Считается, что кристаллы α -твердого раствора и кремния лежат обособленно и взаимодействие атомов в системе Al-Si незначительно [3].

Анализ взаимодействия атомов Al-Si проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре ЭС-2401. В качестве источника рентгеновского излучения использовано K_{α} -излучение магния ($h\nu = 1253$ эВ). Калибровка спектров осуществлялась по линии $1s$ углерода, значение энергии связи которой принято равным 284.6 эВ. Точность в определении энергии связи ± 0.1 эВ. Результаты интерпретировались с учетом энергии связи для алюминия, кремния, магния, фосфора и их соединений, приведенных в работе [4].

Для исследования были выбраны составы, структура которых представляла собой α -твердый раствор (Al+1.1% Si) и эвтектику $\alpha(\text{Al}-\text{Si}) + \text{Si}(\text{Al} + 12\%\text{Si})$. В качестве чистого алюминия использовали алюминий марки А999, а в качестве кремния — кремний КДБ-0.045.

С помощью рентгеноэлектронного спектрометра были изучены валентные зоны α -твердого раствора, кремния и эвтектики ($\alpha + \text{Si}$) (рис. 1). Как видно из рис. 1, валентная зона эвтектики $\alpha + \text{Si}$ сильно отличается от валентной зоны как α -твердого раствора алюминия, так и кремния. Предполагая, что эвтектика $\alpha + \text{Si}$ представляет собой механическую смесь α -твердого раствора и кремния, суммированием I_{α} и I_{Si} мы получили валентную зону эвтектического сплава Al+12%Si (рис. 1, ж). Сравнивая рентгеноэлектронный спектр эвтек-

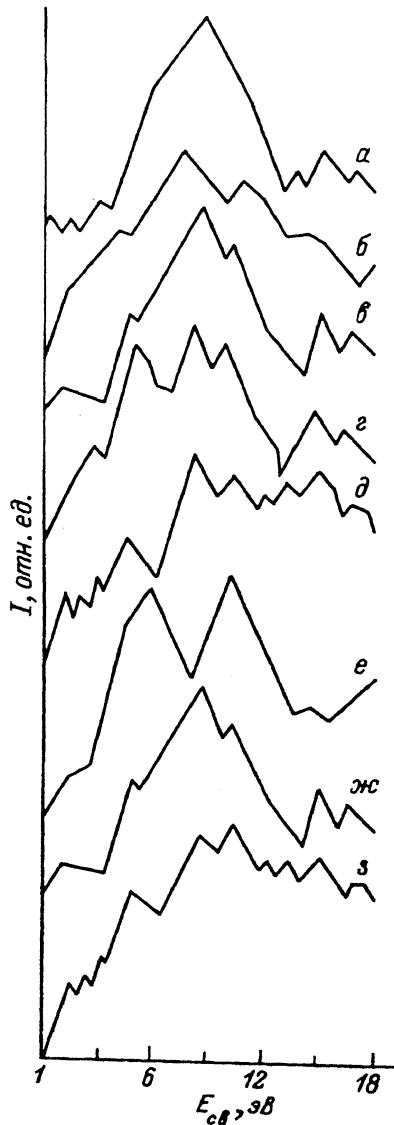


Рис. 1. Валентные зоны алюминия (а), кремния (б), α -твердого раствора (в), эвтектики ($\alpha + \text{Si}$) (г), фосфора (д), магния (е). Модельные валентные зоны эвтектики, полученные суммированием $k_1 I_{\text{Al-Si}}$ и $k_2 I_{\text{Si}}$ (ж), $k_1 I_{\alpha\text{Al-Si}}$, $k_2 I_{\text{Mg}}$ и $k_3 I_{\text{P}}$ (з).

тики $\alpha(\text{Al} - \text{Si}) + \text{Si}$ (рис. 1, з) с модельным (рис. 1, ж), легко видеть, что в области 5–12 эВ по энергии связи в экспериментах наблюдаются три максимума, чего нет в модельной валентной зоне, полученной в приближении, что эвтектика является механической смесью кристаллов α -твердого раствора и эвтектики.

Таким образом, анализ спектров сплавов эвтектического состава не позволяет интерпретировать их как аддитивную сумму спектров составляющих компонентов, что свидетельствует о взаимодействии атомов алюминия и кремния.

С целью оценки взаимодействия атомов Al и Si был проведен анализ рентгеноэлектронного спектра остовных электронов алюминия и кремния. Анализ рентгеноэлектронных спектров остовных электронов атомов Al-Si показал, что максимум интенсивности как для $2p$ -электронов, так и для $2s$ -электронов атомов кремния сдвинут вправо на величину порядка $\Delta E_{\text{св}} = -0.7$ эВ. Для атомов алюминия химический сдвиг отрицателен, но менее выражен, чем у кремния, $\Delta E_{\text{св}} = -0.4$ эВ (положителен по отношению к кремнию). По методике [5,6], тенденции к смещению энергии связи свидетельствуют об образовании эффективного отрицательного и положительного зарядов у атомов кремния и алюминия соответственно. Следует отметить, что метод рентгеноэлектронной спектроскопии остовных электронов активно используется для анализа химической связи в соединениях и основывается на том положении, что изменения в валентной зоне атомов компонентов приводят к изменению остовных уровней [7]. Этот результат позволяет взглянуть по-новому на природу эвтектики $\alpha + \text{Si}$.

Таким образом, исследования валентной зоны эвтектики $\alpha + \text{Si}$ показывают, что эвтектика не является механической смесью кристаллов α -твердого раствора и кремния. В то же время изменения энергии связи остовных электронов свидетельствуют о смещении электронной плотности от алюминия к кремнию. Этот результат можно объяснить с точки зрения модели межатомной связи Энгеля-Брюэра [8,9].

В основе модели Энгеля-Брюэра, в дальнейшем развитой Самсоновым [10], лежит положение о том, что все электроны в сплаве делятся на коллективизированные и локализованные, причем наиболее энергетически стабильными являются электронные конфигурации со свободными, полузаполненными и заполненными состояниями. Применительно к фазам эвтектики $\alpha + \text{Si}$ атомы алюминия имеют электронную конфигурацию s^2p^1 , а атомы кремния — s^2p^2 . Ближайшими энергетически стабильными конфигурациями для Al являются s^2p^0 (свободная), а для Si — s^2p^3 (полузаполненная). Естественно, что атомы Al стремятся реализовать электронный переход $s^2p^1 \rightarrow s^2p^0$, освобождаясь от электрона, а атомы Si реализуют переход $s^2p^2 \rightarrow s^2p^3$. По-видимому, эти тенденции и приводят к образованию эффективного положительного и отрицательного зарядов у атомов Al и Si. Это в свою очередь приводит к образованию донорно-акцепторного кластера Al^DSi^A , где атомы алюминия являются донорами, а атомы Si — акцепторами.

Модель Энгеля-Брюэра хорошо вписывается в теорию химической связи Маделунга и позволяет взглянуть на эвтектику как на донорно-акцепторный кластер. Развивая эту концепцию, можно провести анализ диаграммы состояния системы Al-Si.

Для всех сплавов системы Al-Si можно предположить существование двух видов электронных состояний — основные, соответствующие основным конфигурациям Al, и новые, возникающие в результате донорно-акцепторного взаимодействия атомов алюминия и кремния. Конфигурационный спектр α -твердого раствора будет следующим:

$$\alpha_{т.р.} \rightarrow M[s^2p^1(\text{Al}) + s^2p^2(\text{Si})] + N[s^2p^0(\text{Al}^D) + s^2p^3(\text{Si}^A)],$$

где M — число основных состояний, N — число новых состояний.

Точке эвтектики системы Al-Si соответствует случай, когда $M[s^2p^1(\text{Al}) + s^2p^2(\text{Si})] \rightarrow 0$ (чисто эвтектическая структура). Условия образования эвтектики могут быть оценены на основе отношения

$$R = \frac{N[s^2p^0(\text{Al}^D) + s^2p^3(\text{Si}^A)]}{M[s^2p^1(\text{Al}) + s^2p^2(\text{Si})]}. \quad (1)$$

Если число основных состояний алюминия удовлетворяет условиям

$$M[s^2p^1(\text{Al})] \gg N[s^2p^0(\text{Al}^D) + s^2p^3(\text{Si}^A)], \quad N[s^2p^2(\text{Si})] \rightarrow 0,$$

то образуется доэвтектическая структура типа первичный α - твердый раствор + эвтектика $\alpha + \text{Si}$. Если же для кремния реализуется условие

$$M[s^2p^2(\text{Si})] \gg N[s^2p^0(\text{Al}^D) + s^2p^3(\text{Si}^A)], \quad N[s^2p^1(\text{Al})] \rightarrow 0,$$

то образуется заэвтектическая структура типа первичный Si + эвтектика ($\alpha + \text{Si}$). Запись Al^D означает, что атом алюминия находится в донорном состоянии, а запись Si^A означает, что атом кремния находится в акцепторном состоянии.

Интересно заметить, что рассмотрение эвтектики в конфигурационном приближении позволяет по-новому взглянуть на основное свойство эвтектики — легкоплавкость. Хорошо известно, что эффект легкоплавкости эвтектик связывают с так называемой моделью контактного плавления. Однако эта модель в состоянии объяснить снижение температуры эвтектического превращения по сравнению с температурами плавления базовых компонентов только на 2–5 градусов [11]. Для металлических систем ее применение проблематично. Так, из диаграммы состояния Al-Si можно видеть, что кремний, имеющий температуру плавления 1693 К, плавится в эвтектике при 850 К. Этот факт можно объяснить на основе донорно-акцепторной модели. Так, в результате образования донорно-акцепторного взаимодействия атомов алюминия и кремния у этих элементов изменяются внешние электронные конфигурации. У атомов алюминия в донорном состоянии образуется конфигурация s^2p^0 , характерная для магния, а у кремния — конфигурации s^2p^3 , характерные для фосфора. Известно, что фосфор имеет очень низкую температуру плавления, в то время как температуры плавления тесно связаны с внешними электронными конфигурациями [12]. Это означает, что плавление кремния при эвтектической температуре связано с увеличением веса в эвтектике электронных состояний, характерных для фосфора, что хорошо согласуется с появлением отрицательного эффективного заряда в системе Al-Si. Следует отметить, что

явление образования кластера $Al^D Si^A$ делает понятным и то, почему эвтектика плавится при постоянной температуре, как это происходит с интерметаллидами.

Для проверки предложенной концепции были изучены валентные зоны чистого магния и красного фосфора (рис. 1). Как видно из рис. 1, d , валентная зона фосфора по характеру в области 6–12 эВ близка к валентной зоне эвтектики $\alpha + Si$. Суммирование валентной зоны магния I_{Mg} , фосфора I_P и I_α позволяет смоделировать валентную зону эвтектики $\alpha + Si$, хорошо согласующуюся с экспериментальной, что подтверждает правильность рассмотренной концепции о появлении в эвтектике электронных конфигураций фосфора.

Таким образом, исследование рентгеноэлектронных спектров атомов Al и Si показывает, что эвтектика ($\alpha + Si$) не является механи-

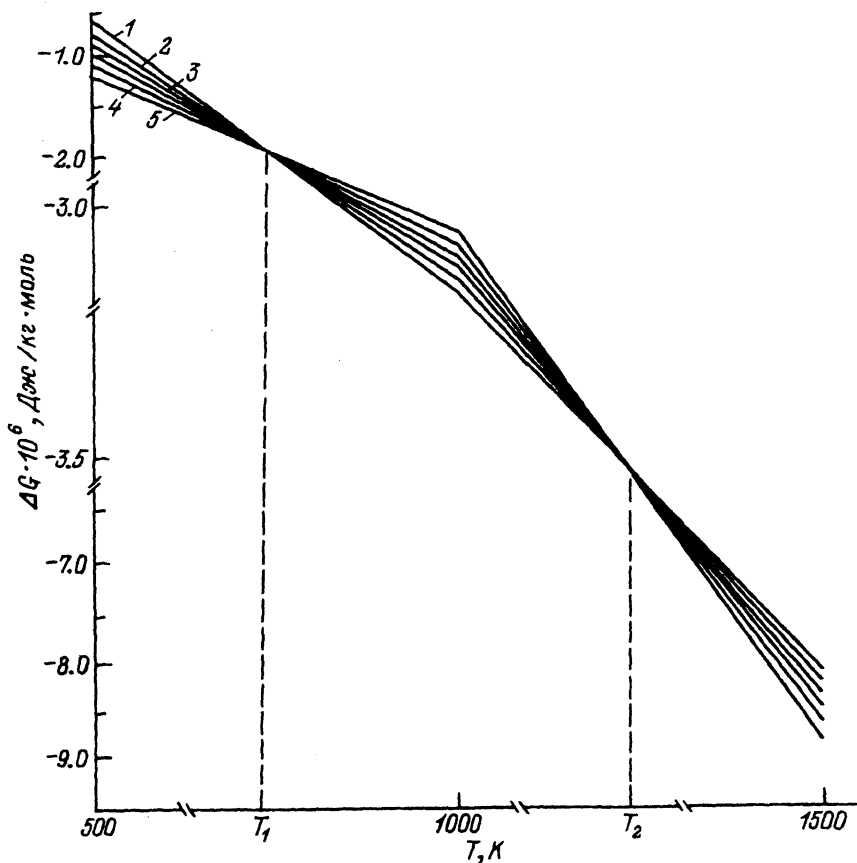


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса от температуры для сплавов системы Al-Si с кластерами.

- 1 — $0.88s^2p^1(Al) + 0.12s^2p^2(Si)$,
- 2 — $0.86s^2p^1(Al) + 0.10s^2p^2(Si) + 0.02s^2p^0(Mg) + 0.02s^2p^3(P)$,
- 3 — $0.84s^2p^1(Al) + 0.08s^2p^2(Si) + 0.04s^2p^0(Mg) + 0.04s^2p^3(P)$,
- 4 — $0.82s^2p^1(Al) + 0.06s^2p^2(Si) + 0.06s^2p^0(Mg) + 0.06s^2p^3(P)$,
- 5 — $0.78s^2p^1(Al) + 0.02s^2p^2(Si) + 0.10s^2p^0(Mg) + 0.10s^2p^3(P)$,
- 6 — $0.76s^2p^1(Al) + 0.00s^2p^2(Si) + 0.12s^2p^0(Mg) + 0.12s^2p^3(P)$.

ческой смесью и представляет собой донорно-акцепторный кластер с электронными конфигурациями $s^2p^0 + s^2p^3$.

Представленные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными, установленными на сплавах систем Ag-Ge, Au-Ge и Co-Ge [13-15], в которых на основании анализа рентгеноспектральных данных было показано, что атомы компонентов эвтектик химически активны в межфазных областях. Однако, как подчеркивают авторы работы [15], природу квазихимических образований, которые обнаружены в области межфазной границы, установить не удалось.

Чтобы проанализировать представленные результаты, были проведены термодинамические расчеты, в основе которых лежит вычисление энергии Гиббса [16]

$$\Delta G = \sum_{i=1}^n k_i \Delta H_i - T \sum_{i=1}^n k_i \Delta S_i,$$

где k_i — концентрационный вклад элементов в энтальпию и энтропию сплава. Задавая энтальпии ΔH_i и энтропии ΔS_i для элементов, конфигурации которых образуются в донорно-акцепторном кластере, можно оценить энергию Гиббса. Результаты таких расчетов для сплавов с различным содержанием кластера $Al^D Si^A$ представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, вклад конфигураций $s^2p^0 + s^2p^3$ кластеров $Al^D Si^A$ при различных соотношениях эвтектики и α -твердого раствора в изменение энергии Гиббса приводит к более отрицательным значениям ΔG по сравнению с вкладом в ΔG основных конфигураций $s^2p^1 + s^2p^2$ эвтектической системы Al-Si для областей $T < T_1$ и $T > T_2$. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными по рентгенофотоэлектронным спектрам и еще раз доказывает высокую вероятность появления в эвтектике $\alpha + Si$ электронных состояний, характерных для атомов фосфора и магния.

В заключение приведем основные выводы.

1. На основе экспериментальных исследований рентгенофотоэлектронных спектров Al, Si, $\alpha_{т.р.}(Al - Si)$, фосфора, магния установлено, что эвтектика системы Al-Si не является механической смесью двух фаз, а представляет собой кластер с донорно-акцепторным взаимодействием атомов компонентов.

2. Показано, что в эвтектике ($\alpha + Si$) в валентной зоне появляются новые электронные состояния, которые моделируются на основе валентных зон фосфора и магния.

Список литературы

- [1] Бочвар А.А. Металловедение. М.: Металлургиздат, 1956. 449 с.
- [2] Дутчак Я.И., Кавич И.В., Шевчук П.И. // Электронное строение и физико-химические свойства тугоплавких соединений и сплавов. Киев: Наукова думка, 1980. С. 250-253.
- [3] Эллиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием: Пер. с англ. / Под ред. Л.С.Швиндлермана. М.: Металлургия, 1987. 352 с.
- [4] Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984. 256 с.
- [5] Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. М.: Наука, 1966. 248 с.

- [6] Нефедов В.И., Черепин В.Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел. М.: Наука, 1983. 296 с.
- [7] Трапезников В.А., Шабанова И.Н. Рентгеноэлектронная спектроскопия сверхтонких поверхностных слоев конденсированных систем. М.: Наука, 1988. 200 с.
- [8] Engel N. // Acta Metallurgica. 1966. V. 15. P. 557-563.
- [9] Брюэр Л. // Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов. М.: Металлургия, 1966. С. 211-226.
- [10] Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. Электронная локализация в твердом теле. М.: Наука, 1976. 339 с.
- [11] Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Химия, 1987. 152 с.
- [12] Самсонов Г.В. Конфигурационная модель вещества. Киев: Наукова думка, 1971. 229 с.
- [13] Дутчак Я.И., Кавич И.В., Шевчук П.И., Синюшко В.Г. // Неорганические материалы. 1976. Т. 12. № 4. С. 589-591.
- [14] Дутчак Я.И., Кавич И.В., Шевчук П.И. // Укр. физ. журн. 1977. Т. 22. № 5. С. 822-826.
- [15] Немошкаленко В.В., Дутчак Я.И., Алешин В.Г. и др. // Доклады УССР. Сер.А. 1976. Т. 2. С. 169-171.
- [16] Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное изд. в 4-х т. М.: Наука, 1977.

Белорусская государственная
политехническая академия
Минск

Поступило в Редакцию
30 марта 1993 г.
В окончательной редакции
24 октября 1993 г.