

УДК 669.27:527.312:519

©1995

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ Al-Si

А.Н. Чичко

Белорусская государственная политехническая академия, Минск
(Поступила в Редакцию 29 июня 1994 г.)

Экспериментально установлено, что валентная зона α -твердого раствора Al-Si не является суперпозицией валентных зон атомов Al и Si. Показано, что появление дополнительных максимумов в валентной зоне α -твердого раствора, не наблюдаемых на валентных зонах атомов Al и Si, может быть связано с образованием в твердом растворе областей с химической связью Al^dSi^a . Проведена теоретическая оценка границы растворимости системы Al-Si на основе учета областей с химической связью Al^dSi^a .

Важнейшей задачей физики твердого тела является вопрос о том, в какой степени электронные спектры твердых растворов являются суперпозицией электронных спектров его компонентов. Отсутствие ясности в этом фундаментальном вопросе в значительной степени сдерживает развитие электронной теории твердых растворов. Это является причиной того, что до сих пор практически нет концепций, объясняющих понижение ликвидуса и солидуса в твердых растворах [1], где растворимый элемент более тугоплавок по сравнению с элементом растворителя.

Целью настоящей работы является исследование электронной структуры твердого раствора системы Al-Si методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии, а также разработка на этой основе модели для объяснения эффекта снижения ликвидуса и солидуса твердых растворов.

Основной гипотезой настоящей работы является предположение о том, что в твердых растворах Al-Si существуют области с электронным строением, отличным от электронного строения атомов Al и Si, образование которых происходит за счет химической связи донорно-акцепторного типа $Al^d(s^2p^0)Si^a(s^2p^3)$ (d — элемент-донор, a — элемент-акцептор), описываемой в рамках переноса заряда по Малликену [2]. Для проверки этой гипотезы методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии были изучены валентные зоны алюминия (A999), кремния (собственный), α -твердого раствора (Al+0.4%Si), а также фосфора и магния. Исследования проводились в Институте электроники АН Республики Беларусь на спектрометре ЭС-2401. В качестве источника рентгеновского излучения использовалось K_{α} -излучение магния ($h\nu = 1253.6\text{eV}$). Калибровка спектров осуществлялась по линии

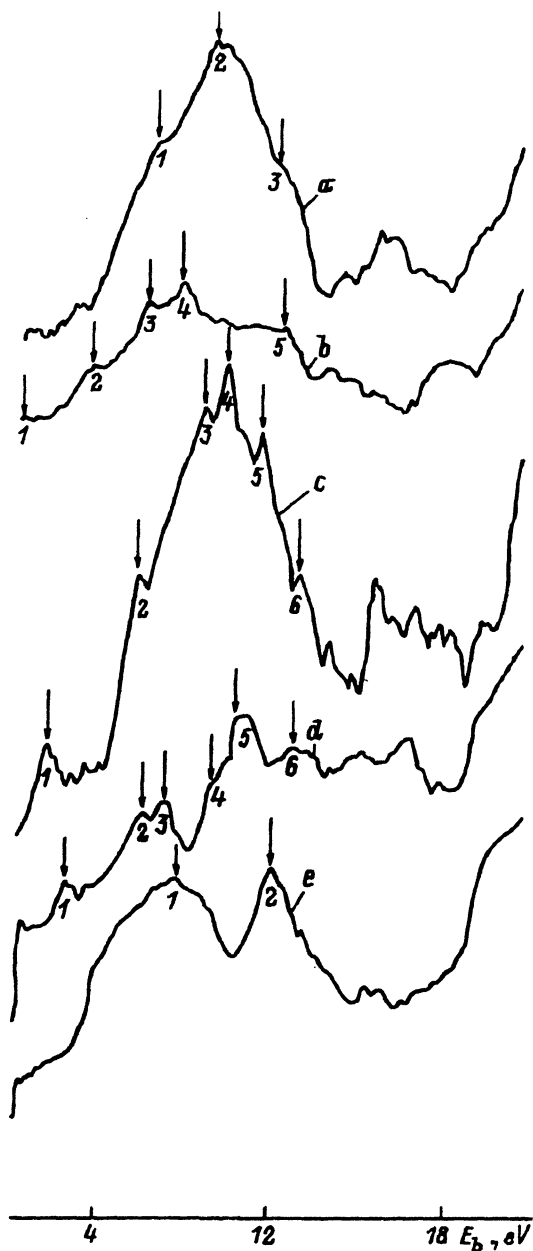


Рис. 1. Рентгенофотоэлектронные спектры валентных зон алюминия (а), кремния (b), α -твердого раствора (Al+0.4%Si) (c), фосфора (d), магния (e).

1s углерода, значение энергии связи которой принято равным 284.6 eV. Очистка поверхности образцов проводилась бомбардировкой ионами аргона с энергией 500 eV. Вакуум в спектрометре составлял порядка 10^{-9} Торг. Разрешающая способность спектрометра — 1.1 eV. Точность в определении энергии связи составляла ± 0.1 eV. Результаты интерпретировались с учетом энергии связи для алюминия, кремния, магния, фосфора и их окислов, приведенных в [3]. Результаты исследований представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, валентная зона алюминия сильно отличается от валентной зоны α -твердого раствора, несмотря на то что твердый раствор содержит небольшие количества кремния. Так, в области 5 и 10 eV в валентной зоне α -твердого раствора имеются небольшие максимумы интенсивности, чего нет у алюминия. Появление дополнительных максимумов в валентной зоне твердого раствора Al-Si свидетельствует о химическом взаимодействии между атомами Al и Si. Интерпретация такого рода взаимодействий представляет собой очень сложную задачу, которая связана с теоретическими расчетами электронной структуры сплава [4]. Однако методом машинного моделирования можно качественно оценить тип электронных состояний, формирующих валентные зоны сплава. На рис. 2 представлены нормированные валентные зоны твердого раствора Al-Si системы, полученные суммированием на основе валентных зон Al, Si (a) и Al, Si, P, Mg (b). Сравнивая модельную валентную зону α -твердого раствора (рис. 2, a) и экспериментальную (рис. 1), можно видеть, что они плохо согласуются между собой, особенно для концентрационных вкладов, соответствующих содержанию Si $\leq 10\%$ в сплаве Al-Si. Сравнивая валентные зоны α -твердого раствора (рис. 1) и модельные зоны (рис. 2, b), можно видеть хорошее согласование между ними для ряда парциальных вкладов каждого спектра. Так, хорошо просматриваются на рис. 2, b максимумы 2, 3, 4, 5, характерные для α -твердого раствора (рис. 1, c) в области 4–12 eV. Это свидетельствует о том, что валентную зону α -твердого раствора можно рассматривать как аддитивную сумму валентных зон атомов Al, Si, P, Mg.

В рамках проведенных исследований для твердых растворов на примере системы Al-Si можно сформулировать новую модель, основу которой составляют следующие физические положения. 1) Свойства твердого раствора определяются электронным строением атомов растворителя и растворенного вещества, а также электронным строением переходных слоев твердого раствора. 2) Предполагается, что в переходном слое взаимодействие атомов растворителя и растворимого описывается в рамках донорно-акцепторной связи, сопровождающейся переносом заряда [2] (ионная составляющая). 3) В твердом растворе возможно существование новых электронных состояний в переходном слое между областями основных компонентов системы. Свойства переходного слоя определяются свойствами атомов, электронные конфигурации которых аналогичны конфигурациям, образующимся в результате донорно-акцепторного взаимодействия атомов растворителя и растворимого вещества [5]. Оценка этой модели может быть осуществлена с привлечением одной из основных характеристик твердых растворов — температурной границы растворимости. За основу расчета температурной границы растворимости взята функциональная зависимость, представленная в [6], которая с учетом

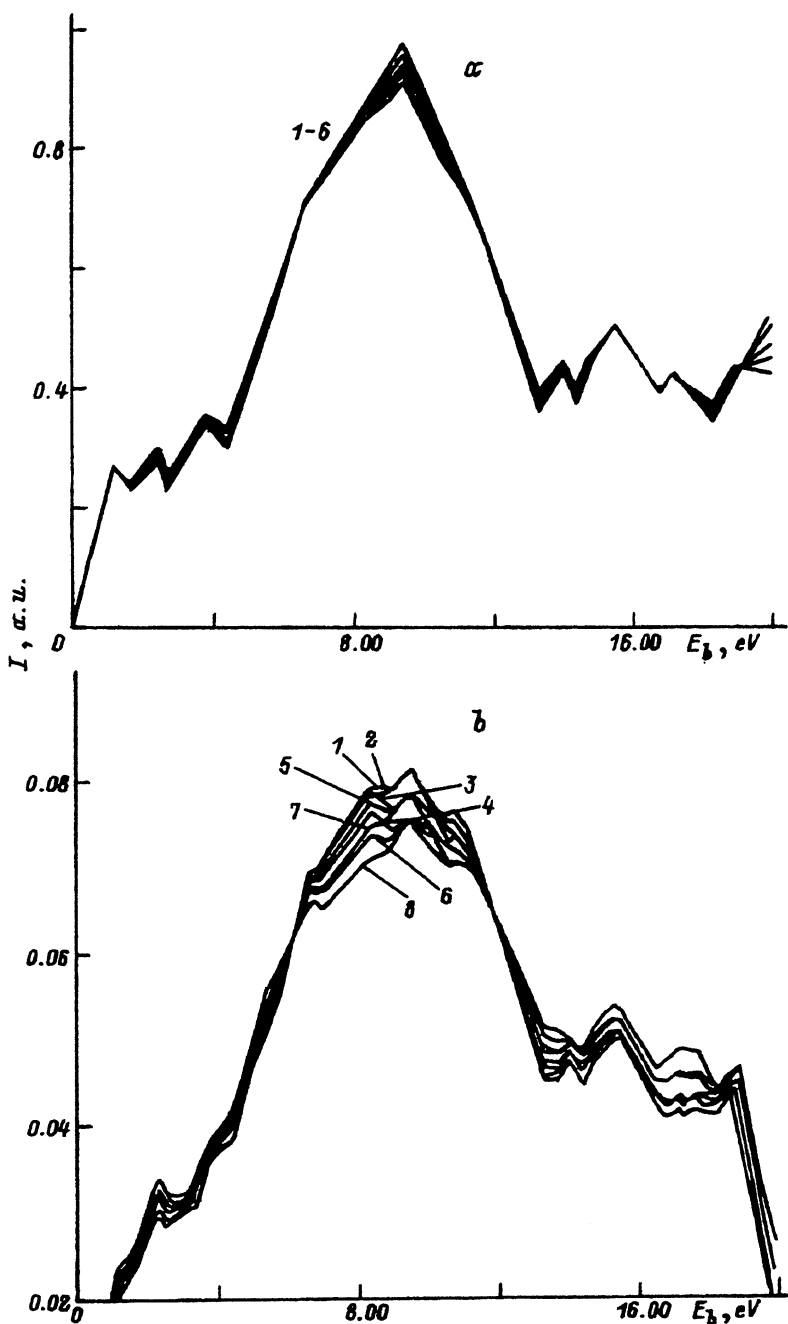


Рис. 2. Модельные нормированные валентные зоны α -твердого раствора, полученные методом суммирования $k_1 I_{Al} + k_2 I_{Si}$ ($k_1 = 0.9-0.99$, $k_2 = 0.01-0.1$) (a); $k_1 I_{Al} + k_2 I_{Si} + k_3 I_{Mg} + k_4 I_P$ (b).

- 1 — $0.5 I_{Al} + 0.3 I_{Si} + 0.1 I_{Mg} + 0.1 I_P$; 2 — $0.5 I_{Al} + 0.4 I_{Si} + 0.05 I_{Mg} + 0.05 I_P$,
 3 — $0.4 I_{Al} + 0.5 I_{Si} + 0.1 I_{Mg} + 0.1 I_P$; 4 — $0.3 I_{Al} + 0.5 I_{Si} + 0.1 I_{Mg} + 0.1 I_P$,
 5 — $0.4 I_{Al} + 0.4 I_{Si} + 0.1 I_{Mg} + 0.1 I_P$; 6 — $0.3 I_{Al} + 0.3 I_{Si} + 0.2 I_{Mg} + 0.2 I_P$,
 7 — $0.4 I_{Al} + 0.2 I_{Si} + 0.2 I_{Mg} + 0.2 I_P$; 8 — $0.3 I_{Al} + 0.1 I_{Si} + 0.3 I_{Mg} + 0.3 I_P$.

предложенной модели имеет вид

$$X(T) = \frac{100K R_{A^{d(a)}} (1 + \alpha_{A^{d(a)}}(T)T) A_1(T)n}{\left(\frac{\varphi_{A^{d(a)}}}{1+2\alpha_{A^{d(a)}}(T)T} - \frac{\varphi_{B^{a(d)}}}{1+2\alpha_{B^{a(d)}}(T)T} \right)^2 R_{B^{a(d)}}^3 (1 + \alpha_{B^{a(d)}}(T)T)^3 + A_2(T)}, \quad (1)$$

$$A_1(T) = R_{A^{d(a)}} (1 + \alpha_{A^{d(a)}}(T)T) + R_{B^{a(d)}} (1 + \alpha_{B^{a(d)}}(T)T),$$

$$A_2 = K \left[R_{A^{d(a)}} (1 + \alpha_{A^{d(a)}}(T)T) + R_{B^{a(d)}} (1 + \alpha_{B^{a(d)}}(T)T) \right] n \times \\ \times R_{A^{d(a)}}^3 (1 + \alpha_{A^{d(a)}}(T)T)^3,$$

$$K = \begin{cases} K_0, & T < T_{\text{eutect}}, \\ K_0 \frac{T_{\text{melt}}^A - T}{T_{\text{melt}}^A - T_{\text{eutect}}}, & T_{\text{eutect}} < T < T_{\text{melt}}^A, \end{cases}$$

где $X(T)$ — концентрация компонента B ; $R_{A^{d(a)}}$, $R_{B^{a(d)}}$, $\alpha_{A^{d(a)}}$, $\alpha_{B^{a(d)}}$, $\varphi_{A^{d(a)}}$, $\varphi_{B^{a(d)}}$ — атомные радиусы, коэффициенты термического расширения (взяты из [7]), потенциалы ($\varphi = E_F/e$, где E_F — энергия Ферми валентных электронов, определенная в приближении свободного газа) элементов, конфигурации которых образуются в результате химической связи атомов A и B в переходном слое соответственно; n — параметр, характеризующий долю атомов A и B , вступивших в химическую связь в переходном слое; T_{melt}^A — температура плавления компонента A , T_{eutect} — температура эвтектического превращения. Формулы (1) при $R_{A^{d(a)}} \rightarrow R_A$, $R_{B^{a(d)}} \rightarrow R_B$, $\varphi_{A^{d(a)}} \rightarrow \varphi_A$, $\varphi_{B^{a(d)}} \rightarrow \varphi_B$ переходят в формулы, представленные в [6], описывающие границу растворимости двухкомпонентной системы. В (1) предполагается, что в переходном слое свойства взаимодействующих атомов изменяются, в то время как в [6] это не учитывается.

При определении границы растворимости возникает проблема определения $R_{A^{d(a)}}$, $R_{B^{a(d)}}$, $\varphi_{A^{d(a)}}$, $\varphi_{B^{a(d)}}$. Конфигурационная модель эвтектических сплавов [8] позволяет предположить, что свойства областей с химической связью $A^{d(a)}B^{a(d)}$ определяются суперпозицией свойств ближайших по z (атомный номер) атомов, конфигурации которых аналогичны образующимся при взаимодействии компонентов. «Привязка» к диаграмме состояния осуществлялась за счет определения величины K в точке лиотектики (1.65%, предел растворимости) при температуре эвтектического превращения (850 К).

Зависимость (1) была использована для расчета температурной границы растворимости в системе Al-Si. Из рис. 3 видно, что предположение об отсутствии переноса заряда между компонентами Al и Si (свойства атомов переходного слоя определяются свойствами Al и Si) приводит к увеличению растворимости Si при уменьшении температуры, что не соответствует экспериментальным данным. В то же время предположение об образовании в переходных слоях химической связи Al^dSi^a дает возможность получить хорошее согласование расчетных и экспериментальных данных. Сравнивая расчетные данные границы растворимости системы Al-Si, полученные для двух

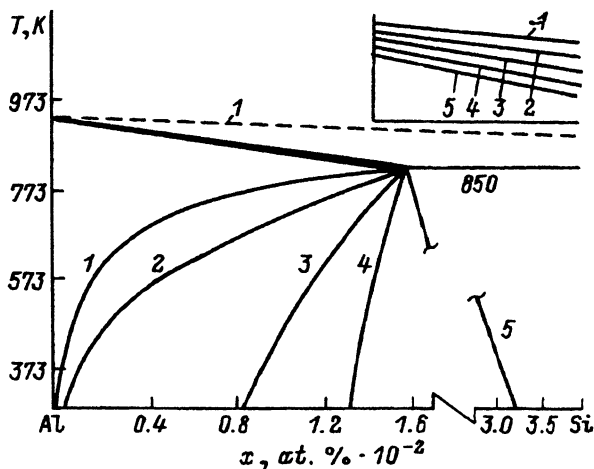


Рис. 3. Расчетные данные долиотектической области диаграммы состояния Al-Si, полученные с учетом различных типов химической связи переходных слоев твердого раствора.

1 — экспериментальные данные [9], 2 — Al^dSi^a ($n = 3.4 \cdot 10^{-2}T - 9$), 3 — Al^dSi^a , 4 — $\text{Al}^{2d}\text{Si}^{2a}$, 5 — AlSi .

типов переходных слоев Al^dSi^a и $\text{Al}^{2d}\text{Si}^{2a}$, можно видеть, что наилучшее согласование экспериментальных и расчетных данных наблюдается для слоя с химической связью Al^dSi^a . Предполагая, что величина переходного слоя взаимодействующих атомов Al и Si изменяется под действием температуры по закону $n = 3.4 \cdot 10^{-2}T - 9$, можно получить наилучшее согласование экспериментальных и расчетных данных по температурной границе растворимости (кривая 2 на рис. 3). Остальные данные (рис. 3) получены без учета n . Следует отметить, что с точки зрения описанной модели варианты переноса заряда $\text{Al}^a(s^2p^2)\text{Si}^d(s^2p^1)$ и $\text{Al}^{2a}(s^2p^3)\text{Si}^{2d}(s^2p^0)$ эквивалентны случаям с химической связью $\text{Al}(s^2p^1)\text{Si}(s^2p^2)$ и $\text{Al}^d(s^2p^0)\text{Si}^a(s^2p^3)$.

На основе представленных данных можно предложить модель для объяснения причин понижения температуры плавления твердых растворов (эффект снижения ликвидуса) алюминия, содержащего кремний. Трудности в объяснении снижения ликвидуса связаны с тем, что Si является тугоплавким элементом и его «появление» в алюминии должно было бы, на первый взгляд, приводить к повышению ликвидуса ($T_{\text{melt}}^{\text{Si}} = 1423 \text{ K}$, $T_{\text{melt}}^{\text{Al}} = 933 \text{ K}$). На самом деле этого не происходит. Причина снижения ликвидуса может быть понята, если предположить появление в твердом растворе Al-Si областей с химической связью типа Al^dSi^a . С точки зрения конфигурационной модели это приводит к тому, что наряду с конфигурациями s^2p^1 алюминия и s^2p^2 кремния появляются области с конфигурациями $s^2p^0(\text{Al}^d)$ и $s^2p^3(\text{Si}^a)$. Эти конфигурации аналогичны конфигурациям атомов Mg и P, а последний, как известно, имеет очень низкие температуры плавления. Таким образом, снижение ликвидуса в системе Al-Si может быть объяснено появлением в твердом растворе Al-Si электронных состояний, характерных для легкоплавких элементов (P и Mg).

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что в твердых растворах Al-Si могут образовываться области с химической связью типа Al^dSi^a , возникающие вследствие взаимодействия Al и Si в контактных слоях скоплений атомов растворителя и растворимого. Результаты расчетов согласуются с результатами моделирования валентной зоны α -твердого раствора, из которых следует, что электронное строение твердого раствора с точки зрения конфигурационной модели представляет собой спектр электронных конфигураций $k_{Al}s^2p^1(Al) + k_{Si}s^2p^2(Si) + k_{Al^d}s^2p^0(Al^d) + k_{Si^a}s^2p^3(Si^a)$ (где k_i — парциальный вклад атомов соответствующей конфигурации). Это позволяет предложить новый подход к проблеме идентификации электронных состояний валентных зон твердых растворов как совокупности метода машинного моделирования $I = \sum_{i=1}^n k_i I_i(E_b) + \sum_{j=1}^m k_j I_j(E_b)$ (где $I_i(E_b)$ —

валентные зоны атомов элементов твердого раствора, $I_j(E_b)$ — валентные зоны элементов, конфигурации которых могут образовываться в результате химической связи), а также метода оценки возможных вариантов конфигураций по (1) и выбор их по известной диаграмме состояния.

Таким образом, изменение плотности состояний валентной зоны в интервале 6–12 eV для твердых растворов Al-Si связано с образованием областей с химической связью типа $Al^d(s^2p^0)Si^a(s^2p^3)$, что подтверждается предложенной моделью и расчетом температурной границы растворимости. Образование этих областей является причиной снижения ликвидуса и солидуса в сплавах со структурой твердых растворов.

Список литературы

- [1] Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М. (1987), 152 с.
- [2] Терентьев В.А. Термодинамика донорно-акцепторной связи. Саратов (1981), 276 с.
- [3] Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник. М. (1984), 256 с.
- [4] Немошкаленко В.В., Кучеренко Ю.Н. Методы вычислительной физики и теории твердого тела. Электронные состояния в неидеальных кристаллах. Киев (1986), 296 с.
- [5] Chichko F.N. XIX Sump. naukowe wydzialu odlewnictwa. Krakow (1993), P. 8–14.
- [6] Бескровный А.К. Определение границ растворимости в сплавах. Ростов (1964), 37 с.
- [7] Физико-химические свойства элементов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. Киев (1965), 807 с.
- [8] Чичко А.Н., Юркевич Н.П. ФТТ 36, 3, 785 (1994).
- [9] Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М. (1979), 639 с.