

## THERMODYNAMISCHE EIGENSCHAFTEN UND ZUSTANDSDICHTEN IN BINÄREN $\alpha$ -MISCHKRISTALLEN DES GOLDES MIT GALLIUM, INDIUM, GERMANIUM UND ZINN

B. PREDEL UND U. SCHALLNER

*Institut für Metallforschung der Universität Münster, Westfalen (B.R.D.)*

*und Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart, (B.R.D.)*

(Eingegangen am 13. März 1974)

### ABSTRACT

The determination of excess values of the partial free enthalpies of formation of binary  $\alpha$ -gold solid solutions with the elements gallium, indium, germanium and tin from the EMF of suitable solid state galvanic cells with  $O^{2-}$  conducting oxide electrolytes provided a means of studying the relationship between the thermodynamic properties of the solid solution phase and the density of state of the gold conduction band at the Fermi boundary. The gain in energy, when an alloy is formed, is caused by the filling of the conduction band and is proportional to the number of electrons contributed to the conduction band of gold by the higher-valent alloy components. A value of 0.24 electrons/atom and eV could be determined for the density of state of the conduction band of gold from the data obtained. The band structure becomes increasingly distorted by the alloying ion core of the solid solution with increasing alloying atom content. The positive values of the excess entropies can be attributed to this effect, among others. Differences between the structure of solid solution phases and their components can be detected in case of the germanium solid solutions with IB metals.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Bestimmung der Überschusswerte der partiellen freien Bildungsenthalpien von binären  $\alpha$ -Gold-Mischkristallen mit den Elementen Gallium, Indium, Germanium und Zinn aus der EMK geeigneter galvanischer Festkörperzellen mit  $O^{2-}$ -leitenden Oxidelektrolyten lieferte die Möglichkeit, dem Zusammenhang zwischen den thermodynamischen Eigenschaften der Mischphase und der Zustandsdichte des Gold-Leitungsbandes an der Fermigrenze nachzugehen. Der bei der Legierungsbildung durch einen elektronischen Auffülleffekt des Leitungsbandes auftretende Energiegewinn ist der Anzahl der von der höherwertigen Legierungskomponente in das Leitungsband des Goldes eingebrachten Elektronen proportional. Für die Zustandsdichte des Leitungsbandes des Goldes konnte aus den erzielten Messdaten ein Wert von etwa 0,24 Elektronen/Atom und eV ermittelt werden. Mit steigendem Fremd-

atomgehalt tritt eine zunehmende Störung der Bandstruktur durch die Fremdionentrümpfe des Mischkristalls ein. Darauf dürften unter anderem auch die positiven Werte der Überschussentropien zurückzuführen sein. Unterschiede des strukturellen Aufbaus von Mischphasen und ihren Komponenten machen sich im Falle der Germanium-Mischphasen mit IB-Metallen deutlich bemerkbar.

## EINFÜHRUNG

Bei der Substitution von Goldatomen des Goldgitters durch höherwertige unedlere Elemente werden diese in einem dem Elektronenzustand der Goldionentrümpfe ( $5d^{10}6s^1$ ) analogen Elektronenzustand eingebaut, wobei die überschüssigen Elektronen zur Auffüllung des Leitungsbandes des Goldes dienen. Der elektronische Auffülleffekt bedingt eine Erniedrigung der freien Enthalpie des Systems.

Dieser in einfachen Fällen bei der Bildung von  $\alpha$ -Mischkristallen der IB-Metalle zu erwartende Bindungseffekt ist in der Regel allerdings nicht der einzige Faktor, der die Änderung der energetischen Verhältnisse bei der Legierungsbildung festlegt. Bereits Hume-Rothery<sup>1</sup> hat auf den Einfluss der bei unterschiedlichen Atomradien der Legierungspartner eintretenden Gitterverzerrung hingewiesen. Ferner kann, wenn die Zweitkomponente nicht wie Gold in einem kubisch flächenzentrierten Gitter kristallisiert, zur Überführung der Kristallstruktur dieses Partners in ein Gitter mit kubisch dichtester Kugelpackung ein erheblicher Betrag an freier Enthalpie bei der Legierungsbildung verbraucht werden<sup>2</sup>. Erst wenn Auswirkungen dieser beiden letzteren Einflüsse auf die thermodynamischen Zustandsgrößen eliminiert sind, kann naturgemäss einer Korrelation zwischen den messbaren energetischen Eigenschaften und dem elektronischen Aufbau der Gold-Mischkristalle nachgegangen werden.

Fragen dieser Art wurden bereits im Falle von Legierungen des Palladiums<sup>3,4</sup>, des Silbers<sup>5</sup> und des Kupfers<sup>6</sup> behandelt. Im folgenden soll über entsprechende Untersuchungen an Gold-Mischkristallen berichtet werden. Es schien zweckmässig zu sein, auch in diesem Falle Gleichgewichtsmessungen zur Bestimmung der partiellen freien Bildungsenthalpien ( $\overline{\Delta G}_A$ ) durchzuführen. Bei Verwendung geeigneter galvanischer Ketten kann dabei ein hohes Mass an Genauigkeit für die resultierenden  $\overline{\Delta G}_A$ -Werte erzielt werden.

Unabhängig von der Frage nach den Einflüssen, die für die Stabilität einer Legierung verantwortlich sind, ist die Kenntnis der partiellen freien Bildungsenthalpien für die Lösung verschiedener metallphysikalischer Probleme von Bedeutung, z.B. zur Bestimmung des thermodynamischen Faktors bei Untersuchungen der Diffusion in metallischen Systemen. Unseres Wissens liegen bisher in der Literatur noch keine Daten über freie Bildungsenthalpien der  $\alpha$ -Mischkristalle des Goldes mit Gallium, Indium, Germanium und Zinn vor. Nicht zuletzt im Hinblick auf die Klärung von Problemen der Diffusion und des Elektrotransports, die am Gold und seinen Mischkristallen relativ häufig untersucht worden sind, schien es nützlich, eine eingehende thermodynamische Untersuchung von Gold-Mischkristallen mit den genannten höherwertigen Legierungspartnern durchzuführen.

## EXPERIMENTELLE HINWEISE

Zur Bestimmung der freien Bildungsenthalpien einiger Metalloxide haben Kiukkola und Wagner<sup>7</sup> erstmals galvanische Ketten mit  $O^{2-}$ -ionenleitenden Elektrolyten eingesetzt. Rapp und Maak<sup>8</sup> haben gezeigt, dass diese Methode auch zur Ermittlung der partiellen freien Bildungsenthalpien von Legierungen geeignet ist. Der für unseren Fall der Gold-Mischkristalle naheliegende Aufbau einer solchen Festkörperkette ist



aus deren EMK gemäss

$$\overline{\Delta G}_A = -zFE \quad (2)$$

die partielle freie Bildungsenthalpie der unedleren Legierungskomponente unmittelbar resultiert. Die Zelle (1) ist jedoch bei hohen Temperaturen, bei denen die als Elektrolyte infrage kommenden Oxide eine hinreichend grosse Ionenleitfähigkeit haben, nicht anwendbar, weil dann die Legierungselemente Gallium, Indium und Zinn im geschmolzenen Zustand vorliegen würden. Es wurde daher anstelle der Oxidelektroden mit der unedleren Legierungskomponente  $A + A_2O_z$  eine Nickeloxid-Elektrode verwendet<sup>9</sup>:



Als Elektrolyt diente eine thermisch stabilisierte Mischung aus 85 Mol-%  $ThO_2$  und 15 Mol-%  $Y_2O_3$ . Die EMK ( $E^0$ ) dieser letzteren Festkörperkette kann gemäss

$$E = E^0 + \frac{\Delta G_{NiO} - \Delta G_{A_2O_z}}{4F} \quad (4)$$

in die EMK ( $E$ ) der galvanischen Kette vom Typ (1) umgerechnet werden.  $F$  bedeutet die Faraday-Konstante und  $z$  die Wertigkeit der unedleren Legierungskomponente. Die freien Bildungsenthalpien der Oxide,  $\Delta G$ , wurden der Literatur entnommen<sup>10</sup>.

Ein Ziel dieser Untersuchungen ist die Ermittlung der Zustandsdichten des 6s-Bandes des Goldes an der Fermigrenze und ihre Beeinflussung durch Legierungszusätze. Dazu ist eine genaue Kenntnis des Steigungsmasses der  $\overline{\Delta G}_A - x_A$ -Kurven erforderlich. Es wurden deshalb zusätzlich zu den Absolutbestimmungen mittels Zellen des Typs (3) auch Relativmessungen mit Zellen des folgenden Typs durchgeführt:



Die Versuchsanordnung und die Durchführung der Experimente sind bereits früher beschrieben worden<sup>6</sup>. Auch Fragen der Funktionsfähigkeit der Festkörperkette (3) bzw. (5) sind dort erörtert. Es sei hier lediglich kurz erwähnt, dass bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen sowohl eine praktisch ausschliessliche  $O^{2-}$ -Ionenleitung des Elektrolyten gewährleistet, als auch eine Störung durch Mischpotentiale nicht zu befürchten war.

Die Reinheit der eingesetzten Substanzen ist in Tabelle 1 angegeben. Als Schutzgas diente Argon mit 99,995% Ar. Die Messunsicherheit betrug bei der Temperaturbestimmung 1°C und bei der Ermittlung der EMK-Werte 0,5%.

TABELLE 1  
REINHEIT DER EINGESETZTEN SUBSTANZEN

<i>Substanz</i>	<i>Reinheit</i>
Ni	99,99% Ni
Au	99,999% Au
Ga	99,999% Ga
In	99,999% In
Ge	*
NiO	reinst
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	reinst
GeO <sub>2</sub>	99,999% GeO <sub>2</sub>
SnO <sub>2</sub>	rein

\*Durch Zonenschmelzen hochgereinigt; spezifischer elektrischer Widerstand 30 Ω cm.

#### EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Die Relativmessungen mittels einer Zelle (5) bestätigten im allgemeinen die aus Absolutmessungen erhaltenen EMK-Werte<sup>11</sup>. Dort, wo sich unterschiedliche  $E$ - bzw.  $\Delta E/\Delta X_A$ -Werte ergaben, was in manchen Fällen bei kleinen A-Konzentrationen auftrat, sind die aus Relativmessungen erhaltenen EMK-Werte vorgezogen worden. Die so erhaltenen Ergebnisse für 1000 K sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Diese dienen

TABELLE 2  
ERGEBNISSE DER EMK-MESSUNGEN AN FESTEN GOLD-MISCHPHASEN  
BEI 1000 K EMK-WERTE  $E$  IN mV

$X_{Ga}$	$E$	$X_{In}$	$E$	$X_{Ge}$	$E$	$X_{Sn}$	$E$
0,01	406	0,02	278	0,01	224	0,01	241
0,02	342	0,04	230	0,02	157	0,02	198
0,03	241	0,06	209			0,03	156
		0,08	198			0,04	102
		0,10	191				
		0,12	173				

als Ausgangswerte für die Berechnung der Überschusswerte der partiellen freien Bildungsenthalpien

$$\overline{\Delta G_A^{ex}} = \overline{\Delta G_A} - RT \ln X_A \quad (6)$$

TABELLE 3

THERMODYNAMISCHE BILDUNGSDATEN FESTER GOLD-MISCHPHASEN  
BEI 1000 K $\Delta G$ - und  $\Delta H$ -Werte in kcal/g-Atom und  $\Delta S$ -Werte in cal/g-Atom K.

A	$X_A$	$\overline{\Delta G}_A^{ex}$	$\overline{\Delta G}_{A^*}^{ex}$	$\Delta G^{ex}$	$a_A$	$a_{A^*}$	$\Delta H$ (Lit. 20)	$\Delta S^{ex}$
Ga	0,01	-18,95	-0,02	-0,21	$7,2 \cdot 10^{-7}$	0,982	-0,24	-0,03
	0,02	-15,90	-0,06	-0,38	$6,7 \cdot 10^{-6}$	0,951	-0,42	-0,04
	0,03	-9,72	-0,23	-0,51	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,866	-0,58	-0,07
In	0,02	-11,47	-0,03	-0,26	$6,2 \cdot 10^{-5}$	0,966	-0,29 (Lit. 21)	-0,03
	0,04	-9,53	-0,09	-0,46	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,919	-0,58	-0,12
	0,06	-8,87	-0,12	-0,64	$6,9 \cdot 10^{-4}$	0,885	-0,85	-0,21
	0,08	-8,68	-0,13	-0,82	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,860	-1,11	-0,29
	0,10	-8,61	-0,14	-0,99	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,838	-1,37	-0,38
	0,12	-7,76	-0,25	-1,15	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,777	-1,65	-0,50
Ge	0,01	-11,52	-0,02	-0,14	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,980		
	0,02	-6,72	-0,09	-0,22	$6,8 \cdot 10^{-4}$	0,939		
Sn	0,01	-13,09	-0,01	-0,15	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,984	-0,07 (Lit. 21)	+0,08
	0,02	-10,50	-0,05	-0,26	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,954	-0,14	+0,12
	0,03	-7,43	-0,13	-0,35	$7,1 \cdot 10^{-4}$	0,908	-0,20	+0,15
	0,04	-2,98	-0,29	-0,40	$8,8 \cdot 10^{-3}$	0,828	-0,27	+0,13

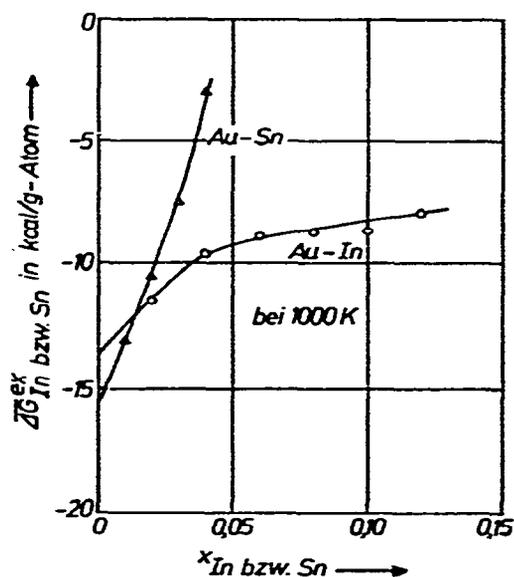
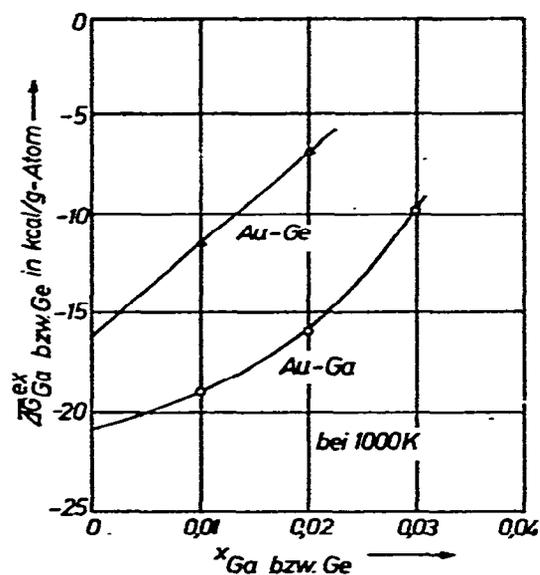


Abb. 1. Überschusswerte der partiellen freien Bildungsenthalpien fester Au-Ga- und Au-Ge-Mischphasen bei 1000 K.

Abb. 2. Überschusswerte der partiellen freien Bildungsenthalpien fester Au-In- und Au-Sn-Mischphasen bei 1000 K.

Die resultierenden  $\overline{\Delta G_A^{ex}}$ -Werte und die daraus mit Hilfe der Duhem-Margules-Gleichung ermittelten Überschusswerte der partiellen freien Bildungsenthalpie des Goldes sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Auch die daraus berechneten thermodynamischen Aktivitäten, die integralen freien Bildungsenthalpien und die unter Verwendung der in der Literatur vorliegenden Bildungsenthalpien schliesslich zugänglichen Überschussentropien sind mit angegeben. Der Verlauf der  $\overline{\Delta G_A^{ex}}$ -Werte mit der Konzentration  $X_A$  ist in Abb. 1 und 2 dargestellt.

#### DISKUSSION

Beim Ersatz eines g-Atoms Gold durch ein g-Atom des zweiten Legierungspartners in einer unendlich grossen Menge der festen Lösung dieser Komponenten mit vorgegebener Konzentration wird eine freie Enthalpie umgesetzt, deren Wert durch die Differenz der Überschusswerte der partiellen freien Bildungsenthalpien der Lösungspartner gegeben ist. Dieser Differenzbetrag ist, wie bereits eingangs angedeutet, von verschiedenen Einflussgrössen abhängig. Er kann folgendermassen aufgliedert werden:

$$\overline{\Delta G_A^{ex}} - \overline{\Delta G_{Au}^{ex}} = (\overline{\Delta G_A^B} - \overline{\Delta G_{Au}^B}) + (\overline{\Delta G_A^V} - \overline{\Delta G_{Au}^V}) + (\overline{\Delta G_A^U} - \overline{\Delta G_{Au}^U}) \quad (7)$$

B kennzeichnet den von der Änderung der Bindungsverhältnisse herrührenden, U den durch Strukturumwandlungen und V den durch Gitterverzerrungen infolge von Atomradiendifferenzen bedingten Anteil.

Der bei der Gitterverzerrung erforderliche Aufwand an freier Enthalpie bei der Legierungsbildung kann aufgrund vereinfachender Modellvorstellungen abgeschätzt werden. Nach Brodowsky<sup>3</sup> gilt:

$$\overline{\Delta G_A^V} - \overline{\Delta G_{Au}^V} = E_L + ZRT \ln \frac{2(1-X_A)}{1-2X_A + \beta} \quad (8)$$

$$\beta \equiv \left\{ 1 - 4X_A(1-X_A) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{w}{RT}\right) \right] \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Z bedeutet die Koordinationszahl. In dieser Beziehung ist unter Verwendung einer quasichemischen Näherung<sup>12</sup> angenommen worden, dass im Falle einer Nachbarstellung der Fremdatome eines Substitutionsmischkristalls die Verzerrungsenergie um den Wert  $w$  („Assoziationsenergie“) geringer ist als bei isolierten Fremdatomen. Zwischen der Energie  $E_L$  zur Vergrösserung bzw. Verkleinerung eines Gitterplatzes beim Einbau eines zu grossen bzw. eines zu kleinen Fremdatoms und der „Assoziationsenergie“  $w$  besteht ein einfacher Zusammenhang. Im Falle eines kubisch flächenzentrierten Gitters wird bei der Bildung einer Doppelfehlstelle aus zwei isolierten Fehlstellen die Verzerrungsenergie  $E_L$  pro Fremdteilchen um 1/12 reduziert. Es ist demnach  $E_L = -6w$ . Die Abschätzung der Verzerrungsenergie  $E_L$  kann unter Zugrundelegung eines elastischen Gittermodells nach Heumann<sup>13</sup> aus der Volumen-

abhängigkeit der inneren Energie des Systems erfolgen. Mit  $T = 0,4 T_s$ , wobei  $T_s$  die Schmelztemperatur der Grundkomponente des Mischkristalls ist, gilt näherungsweise

$$E_L = \frac{T \alpha_{Au}}{\kappa_{Au}} \Delta V_A + \frac{(\Delta V_A)^2}{2 V_A \kappa_{Au}} \quad (9)$$

$\alpha$  bedeutet den kubischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten,  $\kappa$  die Kompressibilität,  $V$  das Atomvolumen. Ferner ist  $\Delta V_A = V_A - V_{Au}$ , wobei  $V_A$  das partielle Volumen der Zweitkomponente in dem betreffenden Gold-Mischkristall darstellt.  $V_A$  ist aus Messungen der Gitterkonstanten<sup>14</sup> zugänglich.

Bei der Abschätzung des Verzerrungsanteils in Gl. (7) unter Benutzung der Gl. (8) und (9) wurden die in Tabelle 4 aufgeführten, der Literatur entnommenen Ausgangsdaten eingesetzt.

TABELLE 4

VERZERRUNGSENERGIE  $E_L$  FESTER MISCHPHASEN IN kcal/g-Atom,  $V$  UND  $\Delta V_A$  IN  $\text{cm}^3/\text{g-Atom}$ ,  $\Delta a_A$  IN  $\%/g\text{-Atom}$ ,  $\alpha$  IN  $\text{K}^{-1}$ ,  $\kappa$  IN  $\text{cm}^3/\text{cal}$

Metall	$V$	$\alpha \cdot 10^{+6}$	$\kappa \cdot 10^{+6}$
Au (Lit. 15)	10,22	43,2	22,6
Mischphase	$\Delta a_A$ (Lit. 14)	$\Delta V_A$	$E_L$
Au-Ga	- 1,47	-0,45	0,0
Au-Ge	+ 2,01	+0,62	+ 1,5
Au-Cd	+ 4,12	+1,26	+ 5,7
Au-In	+ 7,08	+2,17	+12,4
Au-Sn	+10,10	+3,10	+21,1

Eine Erfassung des Umwandlungsterms in Gl. (7), der im vorliegenden Falle mit dem Strukturübergang der Elemente Gallium, Indium, Germanium und Zinn von ihrem stabilen Gitteraufbau in eine kubisch flächenzentrierte Modifikation zusammenhängt, ist nicht in einfacher Weise möglich. Zweifellos wird er einen mehr oder weniger starken Einfluss auf die thermodynamischen Überschusswerte der Gold-Mischkristalle haben. Für eine erste Betrachtung der Bindungsanteile soll seine Auswirkung indessen unbeachtet bleiben. Der Bindungsterm der Gl. (7) sollte, wie eingangs erwähnt, im einfachsten Falle durch den Ausgleich der Fermi-Niveaus beim Auffüllen des Leitungsbandes des Goldes durch die überschüssigen Elektronen der mehrwertigen Substitutionselemente bedingt sein. Für die störungsfreie Anhebung des Fermi-Niveaus der einwertigen Grundkomponente sollte dann die gemäss

$$X_A^{\text{eff}} \equiv (z_A - z_{Au}) X_A \quad (10)$$

definierte Elektronenkonzentration verantwortlich sein.  $z$  ist die Wertigkeit der bezeichneten Legierungspartner. In Abb. 3 sind die Bindungsanteile  $(\overline{\Delta G}_A^B - \overline{\Delta G}_{Au}^B)$  als Funktion der effektiven Elektronenkonzentration aufgetragen.

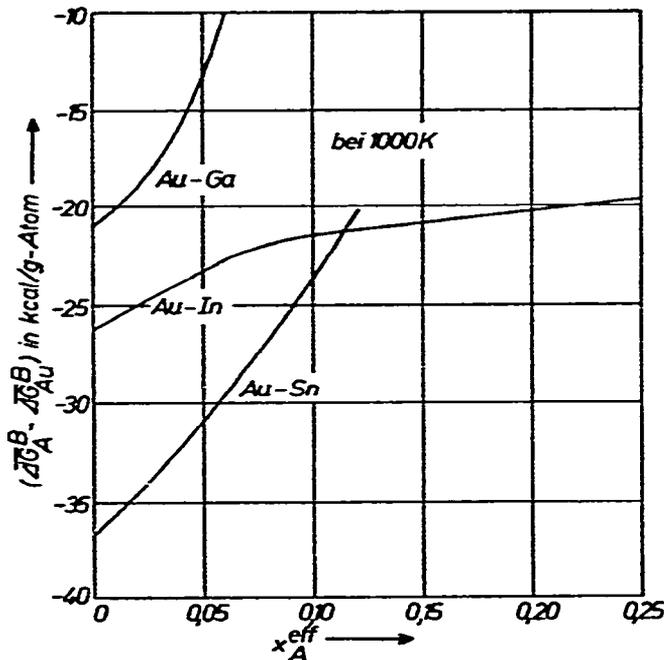


Abb. 3. Bindungsbeiträge der partiellen freien Bildungsenthalpien von Au-Mischkristallen als Funktion der effektiven Fremdatomkonzentration.

Die Steigung der Kurven stellt die reziproke Zustandsdichte des Leitungsbandes in den Goldmischkristallen dar. Die Zustandsdichte nimmt, wie insbesondere am Beispiel der Au-Sn-Mischkristalle in Abb. 3 ersichtlich, mit steigender Legierungskonzentration ab. Die Legierungspartner Indium und Zinn bringen zwar nicht die  $5d^{10}6s^1$ -Elektronenkonfiguration des Goldes in das Grundgitter ein, aber doch eine gleichwertige  $4d^{10}5s^1$ -Konfiguration. Die restlichen äusseren Elektronen werden in das Leitungsband eingebaut. Ähnlich verhält es sich beim Zulegieren von Gallium und Germanium. Diese Elemente bringen einen  $3d^{10}4s^1$ -Elektronenzustand in das Grundgitter ein. Durch Einbau dieser Ionenrümpfe kann eine merkliche Störung des Leitungsbandes des Goldes bewirkt werden. Es ist zu erwarten, dass diese Störung mit steigendem Fremdatomgehalt zunimmt. Das deutet sich in der Tat in der deutlichen Änderung der Steigung der  $(\overline{\Delta G}_A^B - \overline{\Delta G}_{Au}^B) - X_A^{\text{eff}}$ -Kurven mit zunehmender Konzentration der Zweitkomponente an. Die Zustandsdichte in Goldmischkristallen bei hohen  $X_A^{\text{eff}}$ -Werten ist im Falle von Au-Ga- und Au-Sn-Legierungen kleiner als bei unendlicher Verdünnung, während sie im Falle von Au-In-Legierungen merklich grösser wird. Die Änderung der Zustandsdichte mit der Elektronenkonzentration kann mit einer Veränderung der Fermi-Oberfläche des Goldes<sup>22,23</sup> erklärt werden. Z.B. könnte eine bei der Legierungsbildung auftretende relative Zunahme der „Bauchpartie“ gegenüber der „Halspartie“ der Fermi-Oberfläche eine Zunahme der Zustandsdichte erklären. Jedoch werden die Verhältnisse noch durch eine weitere Störung unübersichtlich gestaltet, und zwar durch eine bei der Mischkristallbildung auftretenden Veränderung der s-d-Überlappung im Leitungsband des Goldes<sup>16</sup>.

Für unendlich verdünnte Goldmischkristalle ( $X_A^{\text{eff}} \rightarrow 0$ ) sind indessen keine wesentlichen Bandstrukturänderungen zu befürchten. Der reziproke Wert der Anfangssteigung der Kurven in Abb. 3 sollte der Zustandsdichte des Leitungsbandes des reinen Goldes entsprechen. Die Auswertung der  $(\overline{\Delta G}_A^B - \overline{\Delta G}_{Au}^B) \cdot X_A^{\text{eff}}$ -Kurven verdünnter Goldmischkristalle mit den einzelnen Legierungspartnern liefert folgende Ergebnisse für die Zustandsdichte des Leitungsbandes des reinen Goldes: 0,23 Elektronen/Atom und eV für das System Au–Ga bei  $X_{Ga} = 0$ ; 0,29 Elektronen/Atom und eV für das System Au–In bei  $X_{In} = 0$ ; und 0,20 Elektronen/Atom und eV für das System Au–Sn bei  $X_{Sn} = 0$ .

Ein Vergleich mit dem aus Elektronenwärme-Messungen von Corak et al.<sup>17</sup> erhaltenen Wert für die Zustandsdichte des Gold-Leitungsbandes an der Fermigrenze von 0,21 Elektronen/Atom und eV zeigt eine relativ gute Übereinstimmung.

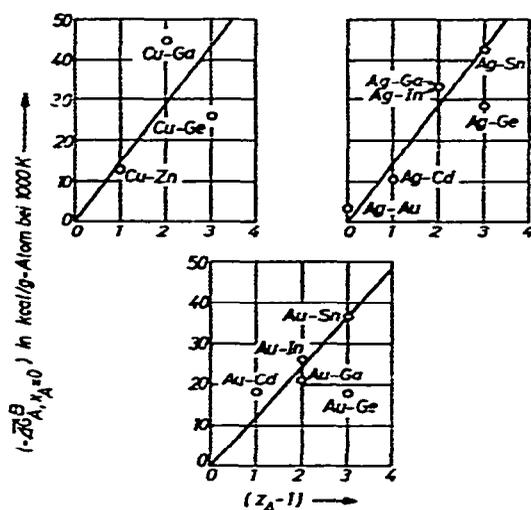


Abb. 4. Bindungsanteile der partiellen freien Bildungsenthalpien unendlich verdünnter Cu-, Ag- und Au-Mischkristalle<sup>5,6</sup> als Funktion der Wertigkeitsdifferenz der Legierungspartner (bei 1000 K).

In Abb. 4 sind die  $(\overline{\Delta G}_A^B - \overline{\Delta G}_{Au}^B)$ -Werte für  $X_A^{\text{eff}} \rightarrow 0$  gegen die Wertigkeitsdifferenz der Legierungspartner aufgetragen. Ähnlich wie früher für  $\alpha$ -Ag- und  $\alpha$ -Cu-Mischkristalle gezeigt<sup>5,6</sup>, ist auch hier ein linearer Zusammenhang vorhanden. Die beim elektronischen Auffülfeffekt entbundene freie Enthalpie ist proportional der Anzahl der durch die höherwertige Legierungskomponente in das Leitungsband der Grundkomponente eingebauten Elektronen. Der aus den Ge-Mischkristallen mit IB-Metallen gewonnene Bindungsterm bei  $X_A^{\text{eff}} \rightarrow 0$  ordnet sich allerdings in dieses Bild nicht unmittelbar ein. Zweifellos hängt dies mit dem bei den bisherigen Betrachtungen vernachlässigten Einfluss der Strukturänderung bei der Legierungsbildung zusammen. Er fällt im Vergleich zu den Auswirkungen eines Umwandlungsterms in den anderen hier betrachteten Systemen offensichtlich besonders stark ins Gewicht. Dies ist auch aufgrund früherer Ermittlungen der Umwandlungsenthalpien von Elementen in hypo-

thetische Modifikationen zu erwarten. Für Kadmium und Indium, deren Struktur einer ideal dichtesten Kugelpackung sehr nahe kommt, sind ohnehin keine bedeutenden Beträge des Umwandlungsterms zu vermuten. Die Umwandlungsenthalpien der übrigen hier interessierenden Elemente beim Übergang in eine hypothetische kubisch flächenzentrierte Modifikation sind  $\Delta H_{\text{Sn}}^{\text{U}} = +1,35 \text{ kcal/g-Atom}^{18}$ ,  $\Delta H_{\text{Ga}}^{\text{U}} = +2 \text{ kcal/g-Atom}^{19}$  und  $\Delta H_{\text{Ge}}^{\text{U}} = +13 \text{ kcal/g-Atom}^{20}$ . Der Übergang des Germaniums von der Diamantstruktur in ein metallisches Gitter mit kubisch flächenzentriertem Aufbau ist, wie zu erwarten, energetisch wesentlich aufwendiger als die Überführung des Zinns und Galliums in eine kubisch flächenzentrierte Struktur. Der Umwandlungsterm ( $\Delta \bar{G}_{\text{A}}^{\text{U}} - \Delta \bar{G}_{\text{Au}}^{\text{U}}$ ) in Gl. (7) ist für Au-Sn und Au-Ga-Mischkristalle offenbar noch so gering im Vergleich zum Bindungsterm, dass er den erwarteten linearen Zusammenhang des Bindungsterms mit der Wertigkeitsdifferenz der Legierungspartner nicht stört. Der Einfluss des Germaniums geht indessen weit über die Streuung der übrigen in Abb. 4 eingezeichneten Punkte bezüglich der eingezeichneten Geraden hinaus. Aus dieser Abweichung von dem linearen Zusammenhang kann für die freie Umwandlungsenthalpie des Germaniums in das kubisch flächenzentrierte Gitter des Goldes bei 1000 K ein Wert von grössenordnungsmässig  $\Delta G_{\text{Ge}}^{\text{U}} \cong 15 \pm 5 \text{ kcal/g-Atom}$  entnommen werden.

Abschliessend sei noch kurz auf die bemerkenswerte Gegebenheit eingegangen, dass trotz einer stark ausgeprägten Verbindungstendenz, die in den hohen negativen Grössen der Überschuss-Werte der partiellen freien Bildungsenthalpien zum Ausdruck kommt, die Überschussentropien der hier betrachteten Au-Sn-Mischkristalle positive Werte aufweisen. Beim Einbau von Fremdatomen in das Gitter des Goldes kann sowohl eine Änderung des Gitterschwingungsspektrums als auch eine Änderung der Elektronenwärme zur Bildungsentropie beitragen:

$$\Delta S^{\text{ex}} = \int \frac{\Delta C_p^{\text{G}}}{T} dT + \int \frac{\Delta C_p^{\text{E}}}{T} dT \quad (11)$$

$\Delta C_p^{\text{G}}$  und  $\Delta C_p^{\text{E}}$  bedeuten die bei der Mischkristallbildung durch Änderung der Gitterschwingungen bzw. durch Änderung der Elektronenwärme eintretende Änderung der spezifischen Wärme. Da die Fremdatome in das Goldgitter in Elektronenzuständen eingebaut werden, die denjenigen der Goldatome im Grundgitter analog sind, dürfte sich das Schwingungsspektrum des Gitters bei der Legierungsbildung nur wenig ändern. Bedeutsamer dürfte indessen die Änderung der Elektronenwärmen sein. Sie kann durch eine Änderung der Fermi-Oberfläche im Goldwirtsgitter oder durch eine Störung der s-d-Überlappung im Leitungsband beim Einbau der Fremdionenrümpfe zustande kommen.

DANK

Herrn Prof. Dr. H. Brodowsky und Herrn Dr. H. J. Schaller sind wir für wertvolle Ratschläge und klärende Diskussionen dankbar. Desgleichen danken wir dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der

Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Forschungsmitteln. Herrn Prof. Dr. Th. Heumann danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

- 1 W. Hume-Rothery, *The Structure of Metals and Alloys*, The Institute of Metals, London, 1936.
- 2 O. Alpaut und Th. Heumann, *Acta Met.*, 13 (1965) 543.
- 3 H. Brodowsky, *Z. Naturforsch.*, 22a (1967) 130.
- 4 H. Brodowsky und H. J. Schaller, private Mitteilung.
- 5 B. Predel und U. Schallner, *Z. Naturforsch.*, 27a (1972) 1098.
- 6 B. Predel und U. Schallner, *Mater. Sci. Eng.*, 10 (1972) 249.
- 7 K. Kiukkola und C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 379.
- 8 R. A. Rapp und F. Maak, *Acta Met.*, 10 (1962) 63.
- 9 A. W. Bryant, W. G. Bugden und J. N. Pratt, *Acta Met.*, 18 (1970) 101.
- 10 R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, Cleveland, Ohio, 49th ed., 1968/69.
- 11 B. Predel und U. Schallner, *Proc. Symp. Metal. Chem.*, Brunel University, Uxbridge, England, Juli 1971, Paper 2.9.
- 12 T. L. Hill, *Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley, Reading-Hill, London, 1960, p. 252.
- 13 Th. Heumann, *Z. Elektrochem.*, 57 (1953) 724.
- 14 W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures on Metals and Alloys*, Pergamon Press, London, New York, 1958/67.
- 15 N. F. Mott und H. Jones, *The Theory of Metals and Alloys*, Oxford University Press, Oxford, 1936.
- 16 T. B. Massalski und H. W. King, *Progr. Mater. Sci.*, 10 (1961) 19.
- 17 W. S. Corak, M. P. Garfunkel, C. B. Satterthwaite und A. Wexler, *Phys. Rev.*, 98 (1955) 1699.
- 18 B. Predel und W. Schwermann, *Acta Met.*, 19 (1971) 85.
- 19 B. Predel und D. W. Stein, *Acta Met.*, 20 (1972) 515.
- 20 B. Predel und D. W. Stein, *Z. Naturforsch.*, 26a (1971) 722.
- 21 O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, 60 (1956) 846, 852 und 858.
- 22 D. Shoenberg, *Nature (London)*, 183 (1959); *Phil. Mag.*, 5 (1960) 605.
- 23 R. W. Morse, A. Myers und C. T. Walter, *Phys. Rev. Lett.*, 4 (1960) 605.