

Über die Struktur von Aluminium-Silizium-Schmelzen *

Jean-Pierre Gabathuler, Siegfried Steeb und Peter Lamparter

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart

Z. Naturforsch. 34a, 1305–1313 (1979); eingegangen am 15. September 1979

Structure of Aluminium-Silicon-Melts

By means of neutron-diffraction ten Al-Si-alloys, Al, and Si were investigated in the molten state. Structure factors and atomic distribution curves were obtained. An improved method for the evaluation of the concentration dependency of the measured coordination number is given. Regarding also the result of thermodynamic measurements, the following model for Al-Si-melts was derived: The melts contain besides Al- and Si-atoms with statistical distribution Si₄-Tetrahedra, whose concentration dependency is given. The Si₄-concentration versus composition curve shows a steep increase between 40 and 50 at.% Si.

Einleitung

Binäre Legierungs-Schmelzen, deren Komponenten Metalle sind, werden in drei Klassen eingeteilt, je nachdem, ob eine statistische Verteilung der Atome beider Sorten, eine Bevorzugung ungleicher nächster Nachbarn (Verbindungsbildung) oder eine Bevorzugung gleicher nächster Nachbarn (Entmischungstendenz) vorliegt. Besteht mindestens eine der beiden Komponenten aus einem Halb- oder Nichtmetall, dann müssen bei der Beschreibung der entsprechenden Legierungs-Schmelzen anstelle obiger Klasseneinteilung andere Gesichtspunkte herangezogen werden. Ein Beispiel dafür bilden Wismut-Antimon-Schmelzen [1], ein weiteres Aluminium-Silizium-Schmelzen, deren strukturelles Verhalten im folgenden anhand der Ergebnisse von Beugungs-Experimenten [2] mit thermischen Neutronen behandelt werden soll.

I. Theoretische Grundlagen

1. Korrekturen und Normierung

Die mathematische Behandlung der gemessenen Intensitätskurven wurde durchgeführt wie z.B. in [1, 2] beschrieben. Die gemessenen Intensitätswerte werden zunächst auf Absorption in der Probe und in der Küvette sowie auf Streubeiträge der Probenumgebung korrigiert [3]. Durch Normierung

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. S. Steeb, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, Seestr. 92, D-7000 Stuttgart 1.

* Dieser Arbeit liegen Neutronenbeugungs-Experimente zugrunde, welche am Kernforschungszentrum Karlsruhe, Forschungsreaktor FR 2, durchgeführt wurden.

0340-4811 / 79 / 1100-1305 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.

der korrigierten Intensitätskurve nach Krogh-Moe [4] erhält man nach Berücksichtigung von inkohärenter Streuung, Mehrfachstreuung [5] und inelastischer Streuung [6] den kohärenten differentiellen Wirkungsquerschnitt $(d\sigma/d\Omega)|_{COH}(q)$ und damit den Strukturfaktor $S(q)$ nach Gl. (1):

$$S(q) = \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{COH}(q) - (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)}{\langle b \rangle^2}, \quad (1)$$

$$q = 4\pi(\sin \Theta)/\lambda,$$

Θ = halber Beugungswinkel,

$$\langle b \rangle = c_1 b_1 + c_2 b_2,$$

c_i = Atombrüche,

b_i = kohärente Streulänge für die Atome der Sorte i ,

λ = Wellenlänge der Neutronen.

Die Atomdichteverteilungsfunktion $g(r) = \varrho(r)/\varrho_0$ und die Atomverteilungsfunktion $A(r)$ ergeben sich aus den bekannten Beziehungen:

$$\varrho_0 r(g(r) - 1) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q(S(q) - 1) \sin(qr) dq \quad (2)$$

und

$$A(r) = 4\pi r^2 \varrho(r) \quad (3)$$

mit r = Ortskoordinate mit Bezugsatom bei $r = 0$,

ϱ_0 = mittlere Anzahldichte,

$\varrho(r)$ = Anzahldichte am Ort r .

2. Koordinationszahlen und Koordinationsradien

Der Abstand nächster Nachbarn r^I wird der nach (2) berechneten Funktion $g(r)$, und die ge-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

messene Koordinationszahl N^I für die erste Koordinationssphäre der Fläche unter dem ersten Maximum der Atomverteilungsfunktion $A(r)$ entnommen. Dabei wird integriert bis zum Minimum zwischen erstem und zweitem Maximum der $A(r)$ -Funktion. Die Koordinationsradien und Koordinationszahlen sind gemittelte Größen, welche die Streulängen enthalten und welche folgendermaßen beschrieben werden können (vgl. z.B. [1]):

$$r^I = \frac{\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 c_i b_i b_j N_{ij}^I r_{ij}^I}{\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 c_i b_i b_j N_{ij}^I} \quad (4)$$

und

$$N^I = \frac{\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 c_i b_i b_j N_{ij}^I}{\langle b \rangle^2} \quad (5)$$

mit

N^I bzw. r^I gemessene totale Koordinationszahl bzw. -radius für die erste Koordinationssphäre,

N_{ij}^I partielle Koordinationszahl, d.h. tatsächliche Zahl nächster Nachbarn der Atome der Sorte j um ein Atom der Sorte i ,

$$c_1 N_{12}^I = c_2 N_{21}^I,$$

r_{ij}^I tatsächlicher Abstand zwischen Nachbaratomen der Sorte j und i ,

$$r_{12}^I = r_{21}^I.$$

Im folgenden sei für Legierungsschmelzen bestehend aus zwei metallischen Komponenten ein Verfahren angegeben, mit dessen Hilfe aus dem Verlauf der gemessenen Koordinationszahl bzw. des gemessenen Koordinationsradius Schlüsse über die Art der Verteilung der Atome der beiden Metalle in einer binären Schmelze gezogen werden können.

Die beiden Gln. (4) und (5) lassen sich für den Fall einer statistischen Verteilung wie folgt schreiben [1]:

$$r_{St}^I = \sum_{i=1}^2 c_i b_i r_i^I / \langle b \rangle \quad (6)$$

und

$$N_{St}^I = \sum_{i=1}^2 c_i N_i^I \quad (7)$$

mit

r_i^I Radius der ersten Koordinationssphäre in der Schmelze des reinen Elementes i ,

N_i^I Koordinationszahl in der Schmelze des reinen Elementes i für die erste Koordinationssphäre.

Dabei wurden folgende Beziehungen verwendet:

$$N_{ij}^I = c_j \sum_{i=1}^2 c_i N_i^I$$

und

$$r_{12}^I = r_{21}^I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 r_i^I.$$

Im Falle der makroskopischen Entmischung ergibt sich aus (4) und (5)

$$r_E^I = \frac{\sum_{i=1}^2 c_i b_i^2 N_i^I r_i^I}{\sum_{i=1}^2 c_i b_i^2 N_i^I}, \quad (8)$$

$$N_E^I = \frac{\sum_{i=1}^2 c_i b_i^2 N_i^I}{\langle b \rangle^2}. \quad (9)$$

Dabei wurden folgende Beziehungen verwendet:

$$r_{ii}^I = r_i^I, \quad N_{ii}^I = N_i^I, \quad N_{ij}^I = 0.$$

Durch die Differenzbildung der Gln. (8) und (6) bzw. (9) und (7) folgt:

$$\begin{aligned} \Delta r^I &= r_E^I - r_{St}^I \\ &= \frac{c_1 c_2 b_1 b_2 (r_2^I - r_1^I) (b_2 N_2^I - b_1 N_1^I)}{\langle b \rangle \sum_{i=1}^2 c_i b_i^2 N_i^I} \end{aligned} \quad (10)$$

und

$$\begin{aligned} \Delta N^I &= N_E^I - N_{St}^I \\ &= \frac{c_1 c_2 (b_2 - b_1) [N_2^I (b_2 + \langle b \rangle) - N_1^I (b_1 + \langle b \rangle)]}{\langle b \rangle^2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Je nach Kombination der b_i , N_i^I und r_i^I können diese beiden Abweichungen Δr^I bzw. ΔN^I positive oder negative Werte annehmen. Für den Fall von Δr^I gilt: Wenn $r_1^I = r_2^I$ oder wenn $b_1 N_1^I = b_2 N_2^I$ ist, dann haben die r_{St}^I - und die r_E^I -Kurven einen identischen Verlauf. Bemerkenswert ist, daß trotz gleicher Streulängen Δr^I von Null verschieden sein kann, d.h. die Kurven r_E^I und r_{St}^I unterschiedlich sein können.

Für ΔN^I gilt andererseits: Wenn $b_1 = b_2$ oder wenn

$$\frac{N_2^I}{N_1^I} = \frac{b_1 + \langle b \rangle}{b_2 + \langle b \rangle}$$

ist, dann sind die zwei Kurven $N_{\text{St}}^I(c)$ und $N_E^I(c)$ identisch. Dabei ist zu beachten, daß der Term $\langle b \rangle$ noch die Konzentration beinhaltet.

Bei metallischen Legierungen wird die häufig berechtigte Annahme gemacht (vgl. z.B. [7]), daß die Koordinationszahlen der beiden Randkomponenten etwa gleich groß sind, und es folgt dann für Δr^I und ΔN^I :

$$\Delta r^I = \frac{c_1 c_2 b_1 b_2 (r_2^I - r_1^I) (b_2 - b_1)}{\langle b \rangle \langle b^2 \rangle} \quad (12)$$

und

$$\Delta N^I = \frac{c_1 c_2 (b_2 - b_1)^2 N^I}{\langle b \rangle^2} = N^I \frac{\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2}{\langle b \rangle^2} \quad (13)$$

mit $N_1^I \approx N_2^I \approx N^I$.

Hier bemerken wir, daß ΔN^I immer positiv ist. Dies bedeutet, daß die Kurve für die totale Entmischung immer oberhalb derjenigen für die statistische Verteilung liegt.

Für die Röntgen-Beugung muß in den Gln. (4) bis (13) die Streulänge b_i durch die Ordnungszahl Z_i ersetzt werden.

Durch den Vergleich des Verlaufs der gemessenen Koordinationszahlen und Koordinationsradien mit den berechneten r_{St}^I , r_E^I , N_{St}^I und N_E^I kann ermittelt werden, ob in der betreffenden binären Schmelze der Fall der statistischen Verteilung, derjenige der Entmischungstendenz oder derjenige der Verbindungsbildung vorliegt. Für die Fälle, wo eine der beiden Komponenten ein Halbmetall ist, wie z.B. im System Al-Si, muß das angegebene Verfahren ausgehend von (4) und (5) entsprechend modifiziert werden. Dabei wird die Tatsache zu berücksichtigen sein, daß Halbmetallschmelzen im allgemeinen neben freien Einzelatomen Bereiche enthalten, in denen die Atome homöopolar gebunden sind.

II. Experimentelles

Die Neutronenbeugungsexperimente wurden am FR 2 in Karlsruhe (Projekt 14) durchgeführt mit thermischen Neutronen der Wellenlänge $1,04 \text{ \AA}$ im q -Bereich von $0,5$ bis $10,4 \text{ \AA}^{-1}$, entsprechend einem 2θ -Bereich von 5 bis 118° . Die Messung erfolgte mit

einer Schrittweite $\Delta 2\theta = 0,25^\circ$. Die Proben wurden in Behältern aus polykristallinem Al_2O_3 mit einem Innendurchmesser von 14 mm , einer Höhe von 70 mm und einer Wandstärke von $0,5 \text{ mm}$ vakuumbdicht eingeschlossen. Die Behälter mit Legierungen bis zu 40 At.\% Si wurden in einen zylinderförmigen Heizofen aus Vanadiumblech eingebaut, der durch Stromdurchgang direkt erwärmt wurde. Die Legierungen zwischen 45 und 100 At.\% Si wurden mit einem Niobheizrohr erwärmt. Die bei der Auswertung benötigten Streu- und Absorptionsquerschnitte wurden dem Zitat [8] entnommen.

Die makroskopische Dichte der Legierungen bei den benützten Temperaturen ist nur für die reinen Komponenten [9] und für die Al-Si-Legierungen mit 0 bis 30 At.\% Si [11, 10] bekannt. Für den Konzentrationsbereich von 40 At.\% Si bis 90 At.\% Si wurde die Dichte durch Interpolation ermittelt. Die Fehler, die durch diese Interpolation auftreten, sind gering, weil die Liquiduslinie in diesem Konzentrationsbereich fast eine lineare Funktion ist und weil sich außerdem die Dichten von Aluminium und Silizium nur wenig unterscheiden.

III. Ergebnisse

1. Strukturfaktoren

Zehn verschiedene Legierungen wurden jeweils 20°C oberhalb der Liquiduslinie untersucht. Die kohärent gestreuten Intensitäten dieser zehn Legierungen und der beiden reinen Komponenten Al und Si sind in Abb. 1 und 2 wiedergegeben.

Festzustellen ist, daß erstens die Höhe des Hauptmaximums mit zunehmender Si-Konzentration abnimmt, daß zweitens die Breite dieses Maximums immer größer wird und daß schließlich drittens das Hauptmaximum immer unsymmetrischer wird, d.h., die rechte Flanke dieses Maximums wird immer flacher. Die Lage des Hauptmaximums bei etwa $2,7 \text{ \AA}^{-1}$ ist im gesamten Konzentrationsbereich nahezu konstant.

2. Atomverteilungsfunktionen

In den Abb. 3 und 4 sind die aus den Neutronenbeugungsdaten schließlich berechneten Atomdichte-verteilungsfunktionen $g(r)$ wiedergegeben.

Die Lage des ersten Maximums verschiebt sich mit zunehmender Siliziumkonzentration zu kleinen Werten hin. Das zweite Maximum liegt dagegen bei einem konstanten Wert von etwa $5,2 \text{ \AA}$.

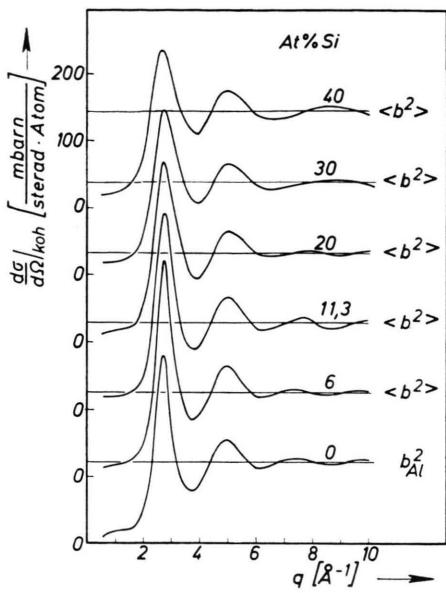


Abb. 1. Al-Si-Schmelzen: Kohärenz gestreute Intensitäten.

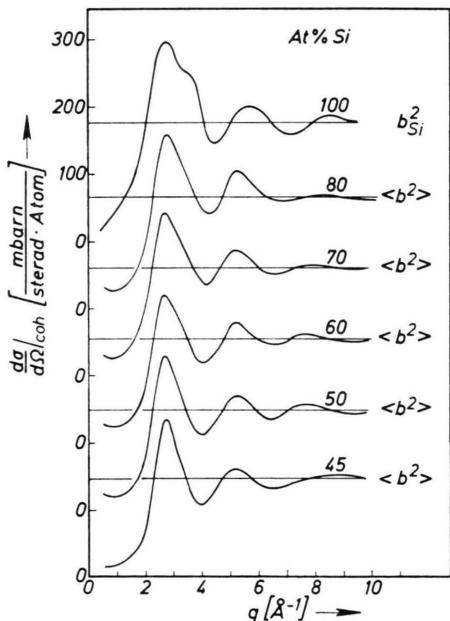
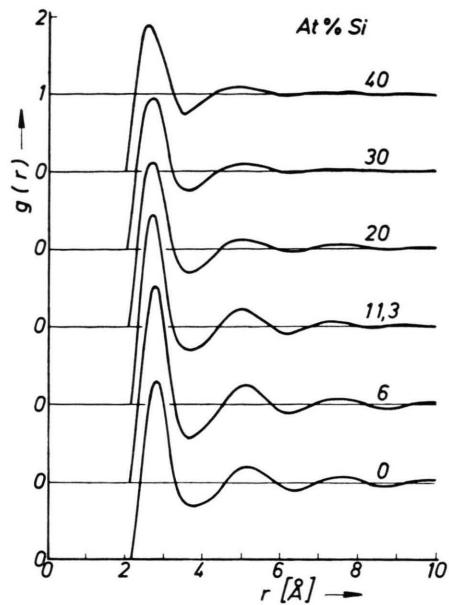
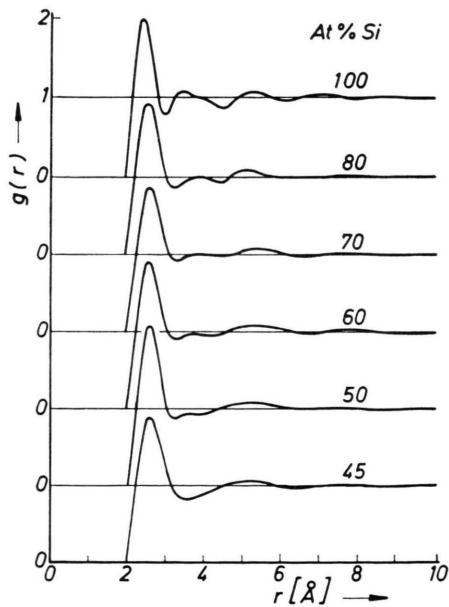


Abb. 2. Al-Si-Schmelzen: Kohärenz gestreute Intensitäten.

Die weiteren Maxima, die bei Aluminium sehr ausgeprägt sind, werden mit steigendem Siliziumgehalt immer kleiner, und schon bei 40 At.% Silizium ist das dritte Maximum kaum noch zu erkennen. Bei höherem Si-Gehalt bildet sich zwischen dem ersten und zweiten Maximum ein Neben-

Abb. 3. Al-Si-Schmelzen: Atomdichte Verteilungsfunktionen $g(r)$.Abb. 4. Al-Si-Schmelzen: Atomdichte Verteilungsfunktionen $g(r)$.

maximum aus, das bei 50 At.% Si kaum bemerkbar ist, das aber z. B. bei 80 At.% Si sehr deutlich sichtbar wird.

Aus den $g(r)$ -Kurven kann die Lage des ersten und zweiten Maximums r^I bzw. r^{II} erhalten werden. Aus der Fläche unter dem ersten Maximum der

Tab. 1. Strukturdaten von Al-Si-Legierungsschmelzen: q^I bzw. q^{II} : Lage des ersten bzw. zweiten Maximums von $S(q)$; r^I bzw. r^{II} : Lage des ersten bzw. zweiten Maximums von $g(r)$; N^I : Koordinationszahl der ersten Sphäre; $S(q^I)$ bzw. $g(r^I)$: Höhe des ersten Maximums von $S(q)$ bzw. $g(r)$; v aus (22).

Konzentration von Si [At.-%]	Temperatur [°C]	q^I [Å ⁻¹]	q^{II} [Å ⁻¹]	q^{II}/q^I	$S(q^I)$	r^I [Å]	r^{II} [Å]	r^{II}/r^I	$g(r^I)$	N^I	v
0	680	2,7	4,93	1,83	2,25	2,78	5,16	1,87	2,5	10,2	0
6	640	2,69	4,93	1,83	2,47	2,76	5,15	1,87	2,52	10	0,05
11	585	2,72	5,01	1,84	2,23	2,73	5,12	1,88	2,48	10	0,05
20	720	2,7	5,0	1,85	2,01	2,72	5,12	1,88	2,22	9,8	0,10
30	850	2,71	5,06	1,87	1,76	2,73	5,2	1,9	2,02	9,7	0,13
40	980	2,76	5,12	1,86	1,62	2,72	5,15	1,89	1,9	9,5	0,18
45	1020	2,74	5,18	1,89	1,59	2,65	5,15	1,94	1,9	8,4	0,47
50	1080	2,76	5,27	1,91	1,58	2,62	5,2	1,98	2,0	7,2	0,79
60	1190	2,75	5,28	1,92	1,42	2,6	5,3	2,04	1,9	7	0,84
70	1270	2,73	5,28	1,93	1,51	2,58	5,3	2,05	1,87	6,9	0,87
80	1340	2,78	5,3	1,91	1,57	2,5	5,2	2,08	2,0	6,8	0,89
100	1430	2,78	5,7	2,0	1,68	2,5	5,35	2,14	2,23	6,4	1

Atomverteilungskurven $A(r)$ folgen die Koordinationszahlen N^I . Die wichtigsten Werte bezüglich der gemessenen Legierungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Weiterhin sind in Abb. 5 die Verläufe des Koordinationsradius r^I und der Koordinationszahl N^I wiedergegeben.

Der Koordinationsradius r^I liegt innerhalb der Fehlergrenzen auf einer Geraden. Dagegen zeigt die Koordinationszahl N^I über der Si-Konzentration einen signifikanten Verlauf. Die Legierungen mit weniger als 40 At.% Si haben alle etwa dieselbe Koordinationszahl von 9,5 bis 10 Atomen und die

Legierungen mit mehr als 50 At.% Si weisen eine fast konstante Zahl nächster Nachbarn auf, welche etwa 7 Atome beträgt. Im dazwischenliegenden Konzentrationsbereich ändert sich die Koordinationszahl sprungartig.

IV. Diskussion der Ergebnisse

1. Aluminium-Schmelze

In Abb. 6 wird die kohärent gestreute Intensität, die an einer reinen Aluminium-Schmelze bei 680 °C erhalten wurde, mit einer nach dem Harten-Kugel-Modell [12] berechneten Intensitätskurve verglichen. Die gezeigte Kurve wurde für einen Harten-Kugel-Durchmesser $\sigma = 2,5 \text{ Å}$ und eine Packungs-

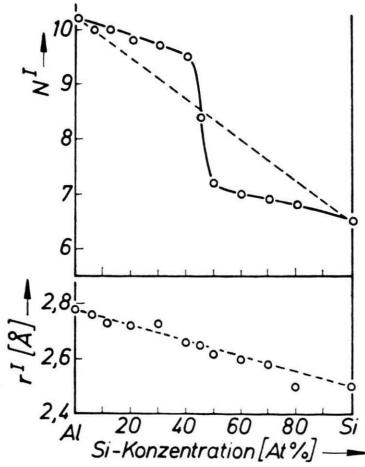


Abb. 5. Al-Si-Schmelzen: Konzentrationsabhängigkeit des ersten Koordinationsradius r^I und der ersten Koordinationszahl N^I .

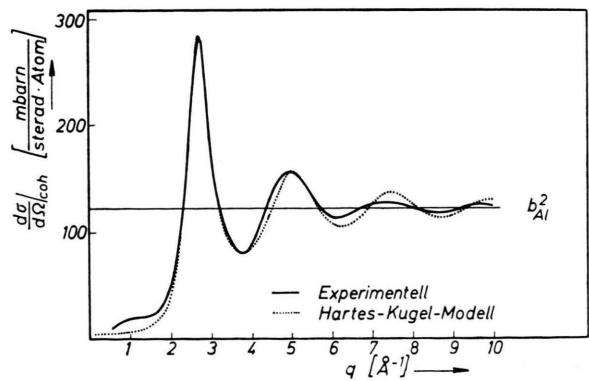


Abb. 6. Aluminium-Schmelze: — Experimentell, Hartes-Kugel-Modell.

dichte $\eta = 0,434$ erhalten. Die gemessene und die berechnete Kurve stimmen gut miteinander überein, außer in dem Bereich der großen q -Werte, wo die Oszillationen der gemessenen Kurve niedriger als die des Modells sind. Ähnliche Befunde wurden bereits von mehreren Autoren erhalten und haben ihre Ursache im Unterschied zwischen dem Harten-Kugel-Potential und dem tatsächlich in der Schmelze vorliegenden Potential.

2. Silizium-Schmelze

In der in Abb. 2 gezeigten Intensitätskurve der Silizium-Schmelze ist deutlich eine Schulter an der rechten Flanke des Hauptmaximums zu erkennen. Ein solcher Verlauf kann nicht allein mit dem Harten-Kugel-Modell beschrieben werden. Für die Beschreibung derartiger Schmelzen wurde in [2] ein Modell vorgeschlagen, bei dem angenommen wird, daß diese aus einem metallischen Anteil f der frei verteilten Atome und einem Anteil t der kovalent gebundenen, in Tetraederform angeordneten Atome aufgebaut sind, das nunmehr bezüglich der Koordinationszahlen formuliert werden soll.

Die gemessene Koordinationszahl N_{Si}^I der ersten Koordinationssphäre setzt sich zusammen aus den mit den jeweiligen Konzentrationen gewichteten tatsächlichen Koordinationszahlen der Silizium-Atome in den beiden genannten Anteilen f und t:

$$N_{\text{Si}}^I = c_{\text{Si}}^f N_{\text{Si}}^f + c_{\text{Si}}^t N_{\text{Si}}^t = 6,4 \quad (14)$$

mit

$c_{\text{Si}}^f, c_{\text{Si}}^t$ = atomare Konzentration des Anteils f bzw. t,

$N_{\text{Si}}^f, N_{\text{Si}}^t$ = Koordinationszahl um ein Atom im Anteil f bzw. im Anteil t.

Die Zahl nächster Nachbarn $N_{\text{Si}}^{\text{nn}}$ eines „freien“ Si-Atoms setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen, nämlich der Zahl der „freien“ Si-Atome um das „freie“ Atom und der Zahl der zu Tetraedern gehörenden Si-Atome, welche Nachbarn des betrachteten „freien“ Atomes sind. Diese Gesamtzahl nächster Nachbarn um ein freies Si-Atom wird einen Wert haben, wie man ihn bei Metallschmelzen üblicherweise findet. In diesem speziellen Fall wird der Wert 10,2 verwendet, der auch in der Aluminiumschmelze vorliegt.

$$N_{\text{Si}}^{\text{nn}} = N_{\text{SiSi}}^{\text{f,f}} + N_{\text{SiSi}}^{\text{f,t}} = 10,2 \quad (15)$$

mit

$N_{\text{SiSi}}^{m,n}$ = Anzahl der Si-Atome im Anteil n um ein Si-Atom im Anteil m.

Die Zahl nächster Nachbarn N_{Si}^t eines kovalent gebundenen Si-Atoms im Anteil t setzt sich wie in (16) beschrieben aus drei Beiträgen zusammen:

$$N_{\text{Si}}^t = N_{\text{SiSi}}^{\text{f,f}} + N_{\text{SiSi}}^{\text{f,t}} + N_{\text{SiSi}}^{\text{t,f}}. \quad (16)$$

Dabei wurde mit $N_{\text{SiSi}}^{\text{f,t}}$ die Zahl der Si-Atome, welche zu Nachbartetraedern ('') gehören und um ein Si-Atom des Bezugstetraeders angeordnet sind, bezeichnet. Für die primitiven Si-Tetraeder gilt $N_{\text{SiSi}}^{\text{t,f}} = 3$.

Aus (14) und (15) ergibt sich folgender wichtiger Zusammenhang zwischen der Konzentration von in Tetraedern vorliegenden Si-Atomen c_{Si}^t und der Koordinationszahl um ein in einem Tetraeder befindliches Si-Atom:

$$c_{\text{Si}}^t (10,2 - N_{\text{Si}}^t) = 3,8. \quad (17)$$

Auf diese Gleichung wird bei der Besprechung der Al-Si-Schmelzen zurückgegriffen werden.

3. Aluminium-Silizium-Schmelzen

Im folgenden soll eine Modellvorstellung über den atomaren Aufbau der Al-Si-Schmelzen entwickelt werden, aus der dann schließlich auch die Konzentration der kovalent gebundenen Si-Atome folgen wird. Dieses Modell ist eine Verfeinerung von früher angegebenen Modellen [1, 13], bei denen die Korrelation zwischen den kovalent gebundenen Bereichen nicht berücksichtigt worden war.

Der Ausgangspunkt für die Entwicklung der Modellvorstellung sei der in Abb. 5 gezeigte Konzentrationsverlauf von N^I , der nunmehr gedeutet werden soll.

- a) Modellschmelze aus Si_4 -Tetraedern, freien Al-Atomen und freien Si-Atomen

Für dieses Modell wird angenommen, daß neben Si_4 -Tetraedern noch einzelne Silizium-Atome, die nicht in Tetraedern kovalent gebunden sind, und Al-Atome in statistischer Anordnung vorliegen sollen.

Es wird ein Ausdruck analog zu (5) angegeben, in dem die gemessene totale Koordinationszahl N^I durch die in diesem Modell vorkommenden partiellen Koordinationszahlen N_{ij}^{mn} dargestellt ist (N_{ij}^{mn} = Anzahl der j-Atome im Anteil n um ein i-Atom im

Anteil m). Im vorliegenden Fall können die Indizes i und j jeweils Al oder Si bedeuten und die Indizes m und n jeweils den Anteil f oder t bezeichnen. Dabei wird der Anteil f aus den freien Si- und Al-Atomen und der Anteil t aus den in Tetraedern gebundenen Si-Atomen gebildet.

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} N^I = \frac{1}{\langle b \rangle^2} & [c_{Al}^f (b_{Al})^2 N_{AlAl}^{f,f} + c_{Al}^f b_{Al} b_{Si} N_{AlSi}^{f,f} \\ & + c_{Al}^f b_{Al} b_{Si} N_{AlSi}^{f,t} + c_{Si}^f (b_{Si})^2 N_{SiSi}^{f,f} \\ & + c_{Si}^f b_{Al} b_{Si} N_{SiAl}^{f,f} + c_{Si}^f (b_{Si})^2 N_{SiSi}^{f,t} \\ & + c_{Si}^t (b_{Si})^2 N_{SiSi}^{t,t} + c_{Si}^t (b_{Si})^2 N_{SiSi}^{t,f} \\ & + c_{Si}^t (b_{Si})^2 N_{SiAl}^{t,f} + c_{Si}^t b_{Si} b_{Al} N_{SiAl}^{t,f}] \end{aligned} \quad (18)$$

mit

$c_{Al}^f = c_{Al}$ atomare Konzentration der freien Al-Atome,

c_{Si}^f bzw. c_{Si}^t atomare Konzentration der freien bzw. in Tetraedern gebundenen Si-Atome,

$c_{Si}^f + c_{Si}^t = c_{Si}$ atomare Konzentration der Si-Atome in der Gesamtschmelze,

$$c_{Si} + c_{Al} = 1.$$

Durch die Annahme von statistischer Verteilung der Atome in der ersten Koordinationssphäre um ein freies Bezugsatom ergeben sich für die entsprechenden partiellen Koordinationszahlen die folgenden Zusammenhänge:

$$\begin{aligned} N_{AlAl}^{f,f} &= c_{Al}^f N^I, \quad N_{AlSi}^{f,f} = c_{Si}^f N^I, \\ N_{AlSi}^{f,t} &= c_{Si}^t N^I, \quad N_{SiSi}^{f,f} = c_{Si}^f N^I, \\ N_{SiAl}^{f,f} &= c_{Al}^f N^I, \quad N_{SiSi}^{f,t} = c_{Si}^t N^I. \end{aligned} \quad (19)$$

Dabei ist N^I die tatsächliche Zahl nächster Nachbarn im freien Anteil, die ja für den Fall der statistischen Verteilung unabhängig davon ist, ob ein Silizium- oder ein Aluminium-Atom das Bezugsatom darstellt.

Da sich die Streulängen für Neutronenstrahlen von Si und Al nicht sehr stark voneinander unterscheiden, können sie im Rahmen der hier erforderlichen Genauigkeit gleichgesetzt werden, so daß sie sich in (18) herauskürzen.

In (16) war für die reine Siliziumschmelze die Koordinationszahl N_{Si}^t eines im Tetraeder gebundenen Si-Atoms beschrieben worden. Die entspre-

chende Koordinationszahl N_{Si}^t im Falle einer Al-Si-Schmelze stellt sich folgendermaßen dar:

$$N_{Si}^t = N_{SiSi}^{t,t} + N_{SiSi}^{t,f} + N_{SiAl}^{t,f}. \quad (20)$$

Die Berücksichtigung all dieser Fakten bzw. Annahmen in (18) ergibt folgende Beziehung für die in einer Al-Si-Schmelze gemessene Koordinationszahl:

$$N^I = N^I(c_{Al}^f + c_{Si}^f) + N_{Si}^t c_{Si}^t. \quad (21)$$

Die tatsächliche Zahl nächster Nachbarn N^I um ein freies Atom wird einen Wert annehmen, wie ihn Metallschmelzen üblicherweise besitzen. Im vorliegenden Fall wird für N^I der Wert 10,2 eingesetzt, wie ihn eine Aluminiumschmelze aufweist.

Weiterhin wird angenommen, daß die Zahl nächster Nachbarn um ein in einem Tetraeder gebundenes Si-Atom N_{Si}^t denselben Wert besitzen soll wie in einer reinen Silizium-Schmelze. Somit kann in (21) für N_{Si}^t die Beziehung eingesetzt werden, die in (17) für die reine Si-Schmelze angegeben ist.

Damit ergibt sich aus (21) für die Konzentration der Si-Atome, die in der Al-Si-Legierung in Tetraedern gebunden sind:

$$(c_{Si}^t|_{Leg})/(c_{Si}^t|_{Si\text{ rein}}) = (10,2 - N^I)/3,8 = v \quad (22)$$

$c_{Si}^t|_{Si\text{ rein}}$ = Konzentration der Si-Atome, die in der reinen Si-Schmelze in Tetraedern gebunden sind.

Die Werte für v sind in ihrer Abhängigkeit von der gesamten Si-Konzentration c_{Si} in Tab. 1 enthalten. Zur Ermittlung der absoluten Konzentration der in Tetraedern gebundenen Si-Atome $c_{Si}^t|_{Leg}$ in Al-Si-Legierungen mit (22) ist es notwendig, eine Abschätzung der Konzentration der in Tetraedern gebundenen Si-Atome $c_{Si}^t|_{Si\text{ rein}}$ in der reinen Si-Schmelze durchzuführen.

Eine obere Grenze von $c_{Si}^t|_{Si\text{ rein}}$ kann durch die Bedingung festgelegt werden, daß in den Al-Si-Schmelzen stets gelten muß $c_{Si}^t|_{Leg} \leq c_{Si}$. Dieses Kriterium führt zu einem maximalen Wert von 0,63 für $c_{Si}^t|_{Si\text{ rein}}$, d.h., in der reinen Siliziumschmelze liegen maximal 63 At.% der Si-Atome in Tetraedern vor.

Mit dem Wert von 63 At.% für $c_{Si}^t|_{Si\text{ rein}}$ ergibt sich die in Abb. 7 gezeigte Konzentrationsabhängigkeit von $c_{Si}^t|_{Leg}$.

An dieser Stelle sei betont, daß der Zahlenwert von 63 At.% Si-Atomen in Tetraeder innerhalb der

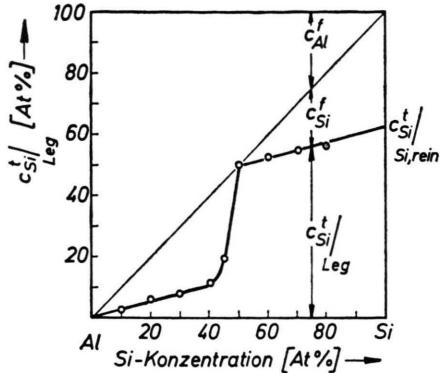


Abb. 7. Al-Si-Schmelzen: Konzentration der kovalent gebundenen Si-Atome $c_{\text{Si}}^t | \text{Leg}$.

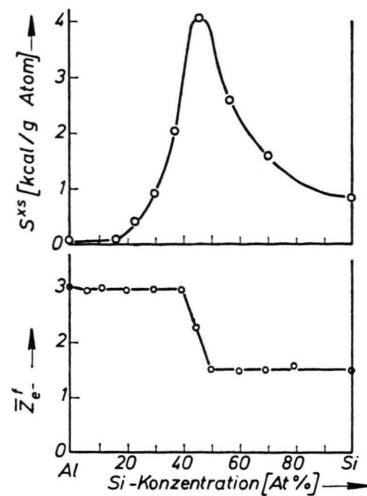


Abb. 8. Al-Si-Schmelzen: oben: Darkensche Exzess-Stabilität S^{xs} , unten: mittlere Zahl freier Elektronen pro Atom Z_e^- .

reinen Silizium-Schmelze sich auf der Basis der eingangs erwähnten Modellvorstellung ergeben hat, nach der die Schmelze ausschließlich aus freien Al-Atomen, freien Si-Atomen und in Tetraedern gebundenen Si-Atomen besteht. Eine Abweichung von dieser Vorstellung etwa in der Form, daß auch Al-Atome in Tetraederform vorkommen können, würde eine Erhöhung dieses maximalen Tetraederanteiles in der reinen Silizium-Schmelze zulassen.

In Abb. 7 fällt das zwischen 40 und 50 At.% Si gelegene Übergangsgebiet auf, in welchem die Konzentration der in Tetraedern gebundenen Siliziumatome von 10 auf 50 At.% ansteigt.

b) Vergleich mit thermodynamischen Daten

Zur Diskussion der strukturellen und thermodynamischen Daten soll eine erstmals von Darken [14] vorgeschlagene Betrachtungsweise auf Al-Si-Schmelzen angewendet werden. Dazu wurde aus den Messungen der Aktivität a_{Si} von [15] die Darkensche Exzess-Stabilität

$$S^{xs} = -4,606 RT \frac{d(\log \gamma_{\text{Si}})}{d(c_{\text{Al}})^2}$$

nach [15] berechnet und in Abb. 8 oben wiedergegeben. Dabei bedeutet $\gamma_{\text{Si}} = a_{\text{Si}}/c_{\text{Si}}$ den Aktivitätskoeffizienten des Siliziums. Nach Darken läßt sich eine solche Kurve für die meisten binären metallischen Systeme in drei Abschnitte unterteilen. In den beiden Randgebieten, wo jeweils die Hauptkomponente die Natur der Bindung prägt, nähert sich die

Exzess-Stabilität einem nahezu konstanten Wert. Im Übergangsgebiet weist sie ein ausgeprägtes Maximum auf. Dieses liegt bei den aus den zwei Komponenten A und B aufgebauten metallischen Systemen, welche im festen Zustand keine intermetallischen Phasen aufweisen, bei der durch (23) gegebenen Zusammensetzung

$$c_B/c_A = n_{e^-}^A/n_{e^-}^B \quad (23)$$

mit $n_{e^-}^A, n_{e^-}^B$ = Valenzelektronenzahl der Komponente A, B.

Im Fall des Al-Si-Systems mit $n_{e^-}^{\text{Al}} = 3$ und $n_{e^-}^{\text{Si}} = 4$ sollte demnach das Maximum in Abb. 8, obere Teilkurve, bei der Konzentration $c_{\text{Si}} = 0,43$ auftreten, was auch der Fall ist.

Abbildung 7 kann für jede Konzentration des Al-Si-Systems die Konzentration der freien Al- bzw. Si-Atome entnommen werden. Damit erhält man aus (24) die mittlere Zahl freier Elektronen Z_e^- pro Atom der Gesamtschmelze:

$$Z_e^- = 3 c_{\text{Al}}^f + 4 c_{\text{Si}}^f. \quad (24)$$

Diese Zahl ist in Abb. 8, untere Kurve, dargestellt. Dabei wird deutlich, daß in den Schmelzen des Al-Si-Systems die in den Schmelzen der Randkomponenten bestehenden Zahlen freier Elektronen pro Atom jeweils über einen möglichst großen Konzentrationsbereich erhalten bleiben und durch ein

schmales Übergangsgebiet zwischen 40 und 50 At.% Si verbunden sind.

Schließlich bleibt festzuhalten, daß die Konzentrationsabhängigkeit von $Z_{e^-}^f$ in Abb. 8 und diejenige der gemessenen Koordinationszahl N^I in Abb. 5 sehr gut zu den von Darken aus thermodynamischen Überlegungen abgeleiteten Ansichten passen.

Danksagung

Dem Kernforschungszentrum Karlsruhe sei für die Überlassung von Meßzeit am Forschungsreaktor 2 und dem Institut für Forschung und Entwicklung der Fa. Alu-Suisse, Ch-Neuhausen, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit bestens gedankt.

- [1] P. Lamparter, S. Steeb u. W. Knoll, Z. Naturforsch. **31a**, 90 (1976).
- [2] J. P. Gabathuler, Dissertation, Universität Stuttgart 1978.
- [3] H. Bertagnolli, P. Chieux u. M. D. Zeidler, Mol. Phys. **32**, 759 (1976).
- [4] J. Krogh-Moe, Acta Cryst. **9**, 951 (1956).
- [5] I. A. Blech u. B. L. Averbach, Phys. Rev. **137 A**, 1113 (1965).
- [6] G. Placzek, Phys. Rev. **86 A**, 377 (1952).
- [7] S. Steeb, Fortschritte der chem. Forschung, Bd. 10, Heft 4, Springer-Verlag, Berlin 1968.
- [8] G. E. Bacon, Neutron Diffraction, Clarendon Press, Oxford 1975.
- [9] R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1974.
- [10] N. M. Keita, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne 1977.
- [11] E. Gebhardt u. K. Detering, Z. Metallkunde **50**, 379 (1959).
- [12] N. W. Ashcroft u. J. Lekner, Phys. Rev. **145**, 83 (1966).
- [13] R. Hezel u. S. Steeb, Phys. kondens. Materie **14**, 307 (1972).
- [14] L. S. Darken, Trans. Metall. Soc. AIME **239**, 80 (1967).
- [15] C. Chatillon, M. Allibert u. A. Pattoret, High Temp. — High Pressures **7**, 583 (1975).