

Untersuchungen zu Phasen im System Nickel/Silicium/Halogen

Der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Diplom-Chemiker Ronald Otto

geboren am 02. Juli 1970 in Zwickau

Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Roewer, Freiberg

Prof. Dr. Klaus Bohmhammel, Freiberg

Prof. em. Dr. Heinrich Oppermann, Dresden

Tag der Verleihung: 18.07.2003

Danksagung

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, all denen meinen Dank auszusprechen, die am Gelingen dieser Arbeit beteiligt waren.

Meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. G. Roewer, danke ich für die interessante Aufgabenstellung und deren weitgehende Überlassung zur selbständigen Bearbeitung. In zahlreichen Diskussionen erhielt ich Beratung, Unterstützung und viele wertvolle Hinweise.

Für die gute Zusammenarbeit, die Ausführung der thermodynamischen Berechnungen und die vielen Ratschläge danke ich Herrn Prof. Dr. K. Bohmhammel sowie Herrn Dr. J. Acker, Herrn Dr. I. Röver, Frau Dipl.-Chem. E. Henneberg und der Arbeitsgruppe Siliciumchemie.

Frau Dipl.-Ing. M. Seifert nahm die zahllosen Pulverdiffraktogramme auf, Frau J. Lange unterstützte mich bei der Auswertung und führte die thermoanalytischen Untersuchungen durch. Herr Dr. K. Köhnke nahm die temperaturabhängigen Diffraktogramme auf und stand mir für die Auswertung beratend zur Seite.

Die RAMAN-Untersuchungen führte Frau B. Ostermay durch; bei der Auswertung unterstützte mich Herr Prof. Dr. G. Irmer.

Frau B. Kutzner bestimmte zahlreiche Halogengehalte mit der Ionenchromatographie.

Bei den Leitfähigkeitsmessungen unterstützte mich Herr Dr. G. Kühnel und Frau S. Siegel.

Durch ein von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziertes Projekt wurden die Arbeiten ermöglicht.

Mein Dank gilt auch aber all denjenigen, die hier nicht genannt wurden, mir aber bei der Anfertigung dieser Arbeit Hilfe und Unterstützung gewährt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung.....	7
2	Silicidphasen – Darstellung und Eigenschaften.....	10
2.1	Intermetallische Phasen.....	10
2.2	Eigenschaften ausgewählter Silicide.....	11
2.3	Darstellungsvarianten für Silicidphasen.....	14
3	Darstellung von Nickelsiliciden.....	16
3.1	Überblick zu den Präparationsmethoden für Nickelsilicide.....	16
3.2	Thermodynamische Betrachtungen am Reaktionssystem.....	17
3.3	Darstellung von Siliciden aus den Elementen.....	17
3.3.1	Synthese von Siliciden aus Nickel und Silicium.....	17
3.3.2	Elementsynthese zur Darstellung von Siliciden in einer Zinnschmelze	21
3.4	Darstellung von Siliciden aus Nickel und Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff- Gasgemisch.....	26
3.4.1	Betrachtungen zur Gleichgewichtssituation des Reaktionssystems Nickel und Siliciumtetrachlorid.....	26
3.4.2	Nickelsilicide in katalytischen Prozessen	29
3.4.3	Versuchsapparatur.....	32
3.4.4	Bildungssequenz von Nickelsiliciden durch Umsetzung von Nickel mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff.....	34
3.4.5	Darstellung von Siliciden anderer Metalle durch Belastung mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Gasgemisch	35
3.5	Darstellung von Nickelsiliciden aus Nickelhalogeniden und Silicium.....	37
3.5.1	Vorbetrachtungen zum Reaktionssystem.....	37
3.5.2	Variation der Ausgangsstöchiometrien	45
3.5.3	Variation der Gasatmosphäre	48
3.5.4	Änderung des Aufheizregimes	52
3.5.5	Variation des Halogens	55
3.5.6	Pseudohalogenide und andere Nickelsalze	58
3.5.7	Darstellung von Siliciden anderer Metalle aus Metallhalogeniden und Silicium	58
3.6	Temperung von primär erhaltenen Phasengemischen.....	66
3.6.1	Voruntersuchungen	66
3.6.2	Komplexierungsversuche.....	82

3.7	Abführen der großen Reaktionswärme	86
3.8	Reaktion in der Salzschnelze	88
3.8.1	Überblick zu Reaktionen in Salzschnelzen	88
3.8.2	Ansätze der Reaktion von Nickelchlorid und Silicium in der Salzschnelze ...	90
3.8.3	Umsetzung mit NiF ₂	97
3.8.4	Aktivierung des Systems und Komplexierung	105
3.8.5	Silicidbildung mit [NiCl ₄] ²⁻	105
3.8.6	Silicidbildung mit amorphen Silicium	107
3.8.7	Silicidbildung mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Gasgemisch	109
3.8.8	Untersuchungen zur Lösung des Siliciumtetrachlorids in der Salzschnelze.	113
3.8.9	Silicidbildung mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Gasgemisch und wenig Silicium	114
3.8.10	Zusammenfassende Betrachtungen	118
3.9	Mechanismus der Reaktionen	119
3.9.1	Vorschlag eines Mechanismus zur Umsetzung von Nickelchlorid mit Silicium	119
3.9.2	Gegenüberstellung des vorgeschlagenen Mechanismus mit vergleichbaren Reaktionen	127
4	Halogenhaltige Phasen	131
5	Charakterisierung der Produkte	134
5.1	Erwartete Phasen in den Produkten	134
5.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	134
5.3	Spektroskopie	135
5.3.1	Röntgenfluoreszenzspektroskopie	135
5.3.2	Infrarotspektroskopie	136
5.3.3	RAMAN-Spektroskopie	137
5.4	Raster-Elektronenmikroskopie und Elektronenstrahlmikroanalyse	137
5.5	Elementaranalyse	137
5.5.1	Konventionelle Elementaranalyse	137
5.5.2	Nasschemische Charakterisierung	138
6	Zusammenfassung	140
7	Anhang	144
7.1	Phasendiagramme	144
7.1.1	System Eisen – Silicium	145

7.1.2	System Cobalt – Silicium	146
7.1.3	System Nickel – Silicium	147
7.1.4	System Silicium – Kupfer	148
7.1.5	System Mangan – Silicium	149
7.1.6	System Silicium – Zinn	150
7.1.7	System Nickel – Zinn	151
7.1.8	Systeme der Salzschnelze	152
7.2	Leitfähigkeitsuntersuchungen	154
7.3	Thermodynamische Berechnungen	155
7.4	Gastströmungen und Gasgemische	156
7.5	Darstellung und Vorbereitung der Ausgangsverbindungen	157
7.5.1	Wasserfreies Nickelchlorid	157
7.5.2	Nickelfluorid	158
7.5.3	Nickelbromid	158
7.5.4	Nickeliodid	159
7.5.5	Nickelcyanat	159
7.5.6	Nickelthiocyanat	159
7.6	Infrarot- und RAMAN-Spektroskopie	159
7.7	Analysenvorschriften	161
7.7.1	Eisenbestimmung	161
7.7.2	Silicium-Bestimmung	162
7.7.3	Nickel-Bestimmung	162
7.7.4	Kupferbestimmung	163
7.7.5	Fluorid-Bestimmung	163
7.7.6	Chlorid-Bestimmung	163
7.8	Siedepunkte der möglicherweise auftretenden Komponenten	164
7.9	Verwendete Abkürzungen	164
8	Literaturverzeichnis	166

1 Einleitung und Problemstellung

Die Gruppe der intermetallischen Phasen erfährt ein steigendes Interesse. Nur selten weisen diese Stoffe Eigenschaften auf, die sich additiv aus denen der enthaltenen Elemente zusammensetzen. Sehr oft ist kein direkter Bezug möglich. Die Strukturen sind vielseitig, wobei sowohl nahezu metallische, wie auch typische Eigenschaften eines Halbleiters auftreten können.

Silicide, meist Cluster-Verbindungen aus Metall- und Siliciumatomen, sind auch dieser Gruppe zuzuordnen. Die Einsatzgebiete in der Technik sind vielseitig. Sehr harte und widerstandsfähige Bauteile in Bohr- und Schneidwerkzeugen bestehen aus siliciumreichem Stahl, wobei dieser Eisensilicide enthält, denen die gewünschten Eigenschaften zuzuschreiben sind. Neben solchen kompakten Werkstücken, die nicht in allen Fällen eingesetzt werden können, wendet man auch Beschichtungstechnologien an. Turbinenschaufeln werden beispielsweise mit Molybdänsilicid oberflächlich veredelt, um ihre mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit und damit deren Funktions- und Lebensdauer zu erhöhen. Aber auch Nickelsilicide werden wegen ihrer Härte, Hochtemperaturstabilität und geringen Oxidierbarkeit verwendet.¹ Anwendungen in neuerer Zeit finden sich ebenfalls auf den Gebieten der Medizintechnik (Prothetik) und Elektronik. Durch die Beschichtung eines Substrates für mikroelektronische Schaltungen mit Nickelsiliciden lassen sich direkte Ohmsche Kontakte erzeugen² oder Feldeffekttransistoren aufbauen.³ NiSi₂ und Ni₃Si eignen sich als Substrate für das Aufwachsen von synthetischen Diamanten.⁴

Seit einiger Zeit wächst aber auch das Interesse an Silicidphasen aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften. Dabei treten ebenfalls große Unterschiede auf: Im Gegensatz zu den beschriebenen Molybdänsiliciden zeichnen sich einige, wie z.B. das Magnesiumsilicid, das unter Bildung von Silan heftig mit Wasser reagiert, durch hohe Reaktivität aus.

Silicide mit steuerbarer Reaktivität dienen seit einiger Zeit auch als Katalysatoren. Bei der Darstellung von Dichlordimethylsilan aus Methylchlorid und Silicium (MÜLLER/ROCHOW-Synthese) fungieren Silicide des Kupfers als Katalysator.

Silicium-Halogen-Bindungen lassen sich in technisch günstigen Temperaturbereichen an Nickelsilicid-Katalysatoren hydrodehalogenieren. Bei der Reinstsiliciumherstellung anfallendes hochreines Siliciumtetrachlorid kann selektiv in Trichlorsilan umgewandelt werden ohne die erreichte Reinheit zu vermindern.

Kohlenstoff-Halogen-Bindungen können ebenfalls an Nickelsilicid-Katalysatoren unter Halogensubstitutions- oder Eliminierungsreaktionen umgesetzt werden. Auf diese Weise lassen sich beispielsweise aus Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) Wertstoffe gewinnen.

Die Katalysatoren wurden stets *in situ* hergestellt und nach den Umsetzungen als Silicidphasen grob charakterisiert. Weiterreichende Untersuchungen zu diesen Silicidphasen, Varianten der Präparationswege und deren Charakterisierung liegen nicht vor.

Die Darstellung von Silicidphasen ist auf verschiedenen Wegen realisierbar. Bei den bisher beschriebenen Verfahren wird stets bei hohen Temperaturen (im Bereich der Schmelzpunkte von Metall und Silicid) gearbeitet und dabei Metall und Silicium umgesetzt. Hierbei entstehen meist die thermodynamisch stabilen Phasen.

In dieser Arbeit soll untersucht werden, auf welchen Wegen Silicidphasen alternativ unter milden Bedingungen dargestellt werden können und dabei besonders auf die anorganisch-chemischen Aspekte eingegangen werden. Das besondere Interesse gilt solchen neuen Darstellungsvarianten, bei denen Silicidphasen bei relativ niedrigen Temperaturen und kurzen Reaktionszeiten erhalten werden können. Statt der durch thermodynamische Berechnungen vorhergesagten Produkte sind unter diesen Bedingungen auch kinetisch bedingte Reaktionsabläufe zu erwarten. Weiterhin ist das Auftreten metastabiler und bisher unbekannter Phasen möglich.

Um die Präparation bei relativ niedrigen Temperaturen durchführen zu können, muss die Reaktivität mindestens eines Reaktionspartners gegenüber der des reinen Elementes erhöht werden. Dazu bietet sich der Einsatz von Halogenverbindungen des Siliciums oder des Metalls an. Während die Umsetzung von Metallen mit Siliciumtetrachlorid eine Gas-Feststoff-Reaktion darstellt, läuft zwischen Metallhalogeniden und Silicium eine Festkörperreaktion ab. Durch die Variation der Ausgangsbedingungen und -verbindungen bei verschiedenen Syntheserouten soll versucht werden, Aussagen über den Einfluss von Reaktionsmedien und bevorzugt gebildete Phasen zu erhalten. Da der Gasphase bei diesen Präparationswegen eine entscheidende Rolle zukommt, muss diese ebenso wie die festen Produkte untersucht werden. Aufgrund der zu erwartenden geringen Menge an Gasen wird für deren Untersuchung die Infrarotspektroskopie; für die der festen Phasen Röntgenpulverdiffraktometrie, Infrarot- und Raman-Spektroskopie, Raster-Elektronenmikroskopie, Elektronenstrahlmikroanalyse und chemische Analyse eingesetzt.

Bei der Präparation von Silicidphasen unter Verwendung von Halogenverbindungen ist die Beteiligung der Halogenatome an der Bildungsreaktion und an chemischen Transportprozessen zu erwarten. Das Auftreten von halogenhaltigen Siliciden als Folge dessen soll dabei untersucht

werden. Solche Phasen sind bisher nur bei einigen Seltenerdmetallen, nicht aber bei leichten Elementen beobachtet worden.

Besonderes Interesse gilt den Silicidsystemen von Eisen, Cobalt und vor allem Nickel. Diese Systeme zeichnen sich durch eine Dynamik aus; beeinflusst durch die Gasphase oder auch vorliegendes Metall, Silicium oder deren Verbindungen sind spätere Umwandlungen von Phasen möglich. Diese Eigenschaft macht diese Systeme chemisch sehr interessant. Ihre Eignung als Katalysatoren in Redoxprozessen lässt sich daraus ebenfalls ableiten.

2 Silicidphasen – Darstellung und Eigenschaften

2.1 Intermetallische Phasen

Silicide sind den intermetallischen Verbindungen zuzuordnen. Dabei werden die Phasen nach charakteristischen Merkmalen eingeteilt. Bild 1 zeigt die allgemeine Einteilung:

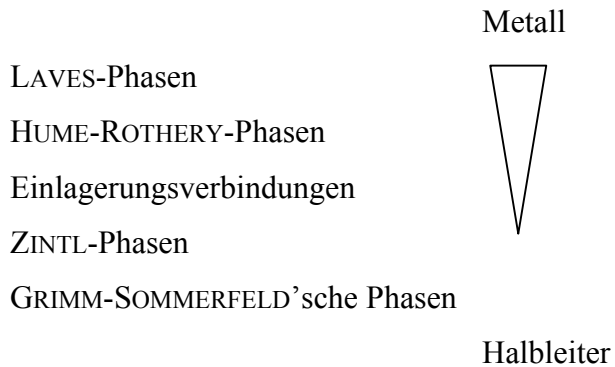


Bild 1: Schema zur Einteilung intermetallischer Phasen

LAVES-Phasen sind vom Typ AB_2 . Sie besitzen größtenteils hohe Schmelzpunkte.⁵

HUME-ROTHERY-Phasen zeichnen sich durch ein charakteristisches Verhältnis der Anzahl der Valenzelektronen zur Anzahl der Atome (sog. Valenzelektronenkonzentration) aus.⁵

Bei *Einlagerungsverbindungen* befinden sich die kleineren Atome auf Zwischengitterplätzen oder Lücken eines Kristallgitters, dessen Dimensionen sie kaum verändern.⁵

In *ZINTL-Phasen* treten metallische und ionische Bindungsanteile auf, wobei ein stark heteropolarer Anteil vorliegt. Der metallische Charakter ist weniger stark ausgeprägt; es werden Strukturen gebildet, die für Ionengitter typisch sind.⁵

GRIMM-SOMMERFELD'sche Phasen sind vom Typ AB mit hohem kovalenten Bindungsanteil.⁶

Dieser Einteilung folgend lassen sich Silicide nicht immer eindeutig einer Klasse zuordnen. Es ist sinnvoll, die Eigenschaften der entsprechenden Metalle und des Siliciums zu vergleichen. Die Elektronegativität des Metalls bestimmt den ionischen Charakter des Silicids wesentlich. So liegen in den Siliciden der Elemente der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodensystems überwiegend ionische Bindungsanteile vor. Aber auch Atom- bzw. Kovalenzradius und Elektronenkonfiguration bestimmen Struktur und Bindung der Phasen. Bei Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von Übergangsmetallen wird häufig auch der Grad der

Beteiligung der d-Elektronen an der Hybridisierung nach PAULING betrachtet, wodurch der Anteil des d-Charakters der metallischen Bindung beschrieben werden kann (Tabelle 1).⁷

Tabelle 1: Atomare Eigenschaften ausgewählter Elemente

	Elektronegativität nach PAULING	Atomradius	Kovalenzradius	Prozent d- Charakter
Nickel	1,91	1,62	1,15	40,0
Eisen	1,83	1,72	1,17	39,7
Cobalt	1,88	1,67	1,16	39,5
Mangan	1,55	1,76	1,17	40,1
Kupfer	1,90	1,57	1,17	36,0
Wolfram	2,36	2,02	1,30	43,0
Cer	1,12	2,70	1,65	
Silicium	1,90	1,46	1,11	
Chlor	3,16	0,97	0,99	

Bei Vergleich der atomaren Eigenschaften zeigt sich, dass Silicide von im Periodensystem benachbarten Elementen nicht in jedem Fall auch vergleichbare strukturelle Eigenschaften aufweisen.

Nickelsilicide sind zwischen HUME-ROTHERY- und ZINTL-Phasen einzuordnen, wobei sowohl Nickel als auch Silicium in der Oxidationsstufe 0 vorliegen.

Die Silicide MoSi_2 , WSi_2 , FeSi , CrSi , CeSi , CeSi_2 sind typische Einlagerungsverbindungen. In den meisten Fällen liegen die Silicium-Einheiten isoliert vor; Paare, Tetraeder, Ketten, Schichten und Netzwerke treten ebenfalls auf.⁹

2.2 Eigenschaften ausgewählter Silicide

Silicide kristallisieren gewöhnlich in definierten Strukturen, wobei Metall-, Ionen- und Atombindungsanteile auftreten. Die Zusammensetzung ist oft nichtstöchiometrisch. Sehr viele Metalle sind in der Lage, solche Phasen zu bilden; die unten stehende Übersicht zeigt die wichtigsten und bekanntesten. Silber, Arsen, Gold, Wismut, Cadmium, Quecksilber, Ruthenium, Thorium, Antimon und Zink bilden keine Silicide.

Eine Übersicht, die nicht alle der bisher bekannten Silicidphasen beinhaltet, aber einen Eindruck von der Vielseitigkeit dieser Stoffe vermittelt, die VASUDEVAN gibt, ist im Bild 2 dargestellt:

Li ₂ Si Li ₂ Si													
NaSi	Mg ₂ Si												
KSil	Ca ₂ Si CaSi CaSi ₂	Sc ₃ Si ₃	Ti ₃ Si Ti ₃ Si ₃ TiSi TiSi ₂	V ₃ Si V ₃ Si ₃ VSi ₂	Cr ₃ Si Cr ₃ Si ₃ CrSi CrSi ₂	Mn ₃ Si Mn ₃ Si ₃ MnSi MnSi _{1,7}	Fe ₃ Si Fe ₂ Si ₃ FeSi FeSi ₂	Co ₃ Si CoSi CoSi ₂	Ni ₃ Si Ni ₅ Si ₂ Ni ₂ Si Ni ₃ Si ₂ NiSi NiSi ₂	κ (CuSi) β (CuSi) γ -Cu ₅ Si Cu ₃ Si ₃ Cu ₁₅ Si ₄			
RbSi	Sr ₂ Si SrSi SrSi ₂	Y ₆ Si ₃ YSi YSi ₂	Zr ₇ Si Zr ₇ Si Zr ₃ Si ₂ Zr ₄ Si ₅ ZrSi ZrSi ₂	Nb ₃ Si Nb ₅ Si ₃ NbSi ₂	Mo ₃ Si Mo ₅ Si ₃ MoSi ₂		Ru ₂ Si RuSi Ru ₂ Si ₃	Rh ₅ Si Rh ₅ Si ₃ Rh ₂₀ Si ₁₃ Rh ₃ Si ₂ RhSi	Pd ₂ Si PdSi PdSi				
CsSi	BaSi BaSi ₂	LaSi ₂	Hf ₂ Si Hf ₃ Si ₂ HfSi HfSi ₂	Ta ₂ Si Ta ₂ Si ₃ Ta ₄ Si ₃ TaSi ₂	W ₅ Si ₃ WSi ₂	Re ₅ Si ₃ ReSi ReSi ₂	OsSi Os ₂ Si ₃	Ir ₂ Si Ir ₂ Si Ir ₃ Si ₂ IrSi IrSi ₃	Pt ₃ Si Pt ₂ Si Pt ₅ Si ₅ PtSi				
LaSi ₂	CeSi CeSi ₂	PrSi ₂	NdSi ₂	SmSi ₂	EuSi ₂	Gd ₂ Si ₃ GdSi ₂	Tb ₂ Si ₃ TbSi ₂	Dy ₂ Si ₃ DySi ₂	Ho ₂ Si ₃ HoSi ₂	Er ₂ Si ₃	Tm ₂ Si ₃	Yb ₂ Si ₃	Lu ₂ Si ₃
	Th ₃ Si ₂ ThSi Th ₂ Si ₃ ThSi ₂		U ₃ Si U ₃ Si ₂ USi U ₃ Si ₅ USi ₂	NpSi ₂	Pu ₂ Si ₃ PuSi Pu ₂ Si PuSi ₂								

Bild 2: Übersicht zu bekannten Siliciden von VASUDEVAN (aus⁸)

Die ausgebildeten Strukturen sind vielseitig, wie einige Beispiele zeigen sollen:

Cu ₅ Si	β-Mangan-Struktur
Fe ₃ Si	Fe ₃ Al-Überstruktur
Mn ₃ Si	kubisch flächenzentriert
Ni ₂ Si	anti-PbCl ₂ -Struktur ⁹

Die Silicide von Eisen, Cobalt, Kupfer und Nickel sowie deren Systeme, die sich durch eine Dynamik in Bezug auf die Umwandlungen von Phasen auszeichnen, sollen im folgenden näher betrachtet werden. Verschiedene Eigenschaften ausgewählter Silicide wurden in Tabelle 2 zusammengestellt (siehe auch Anhang):

Tabelle 2: Übersicht zu einigen Eigenschaften ausgewählter Silicide

	$\Delta_B H^{10}$ [kJ · mol ⁻¹]	F_p [°C]	Bemerkungen
Nickelsilicide			
β_1 Ni ₄ Si		1180 ¹¹	temperaturbedingte Phasen bei Ni ₃ Si, Ni ₂ Si, NiSi ₂ ¹²
β_2 Ni ₃ Si	-37,2	1230 ¹¹	
β_3 Ni ₃ Si			
γ Ni ₃₁ Si ₁₂ /Ni ₅ Si ₂	-42,3	1240 ¹¹ , 1255 ¹³	
Θ Ni ₂ Si		1285 ¹³ , 1310 ¹⁴	
δ Ni ₂ Si	-46,9		
ε Ni ₃ Si ₂	-45,2	1160 ¹¹	
NiSi	-43,1	992 ¹³ , 1000 ¹⁴	
β NiSi ₂	-29,3	1120 ¹¹	
α NiSi ₂			
Eisensilicide			
Fe ₂ Si		1210 ¹¹	temperaturbedingte Phasen bei Fe ₅ Si ₃ und FeSi ₂ ¹⁵
η Fe ₅ Si ₃		1260 ¹¹	
Fe ₃ Si ₂	-20,1	1320 ¹¹	
ε FeSi	-40,2	1410 ¹¹ ¹⁶ , 1443 ¹⁷	
ζ_α FeSi ₂		1210 ¹¹ , 1220 ¹⁸	
ζ_β FeSi ₂	-23,3		
Cobaltsilicide			
Co ₃ Si		1220 ¹¹	
Co ₂ Si	-38,5	1334 ¹¹	
CoSi	-50,2	1460 ¹¹	
Co ₂ Si ₃			
CoSi ₂	-34,3	1326 ¹¹	
Kupfersilicide			
β Cu ₁₇ Si ₃		880 ¹¹	Cu ₇ Si bei hohen Temperaturen, Bildung von Hochtemperaturphasen (ausschließlich Cu ₄ Si) ^{19, 20}
γ Cu ₅₆ Si ₁₁	-29,4	850 ¹¹	
δ Cu ₃₃ Si ₇		830 ¹¹ , 824 ²¹	
ε Cu ₄ Si	-29,3	820 ¹¹ , 800 ¹⁹	
η Cu ₁₉ Si ₆ /Cu ₃ Si		850 ¹¹ , 853 ²² , 859 ²¹	
κ Cu ₈₇ Si ₁₃	-26,3	910 ¹¹ , 833 ²³	

Bei Arbeiten von ACKER zeigte sich, dass einige der früher publizierten thermodynamischen Daten in ihrer Objektivität angezweifelt werden müssen.²⁴

Untersuchungen an dünnen wasserstoffhaltigen Nickelsilicidschichten mit Röntgenabsorptions-Feinstrukturtechnik (EXAFS) zeigten Silicium-Silicium-Abstände von 2,32 bis 2,39 Å, die denen in amorphem Silicium und denen der Silicium-Wasserstoff-Bindung (2,33 Å) sehr ähnlich sind. Der Abstand zwischen Nickel und Silicium in NiSi_2 wurde ebenfalls zu 2,33 Å bestimmt, der zwischen Nickelatomen zu 2,46 bis 2,54 Å (2,48 Å in elementarem Nickel).²⁵

2.3 Darstellungsvarianten für Silicidphasen

Zur Darstellung von Silicidphasen sind prinzipiell verschiedene Wege möglich. Die gebräuchlichsten sind im Bild 3 als Übersicht dargestellt:

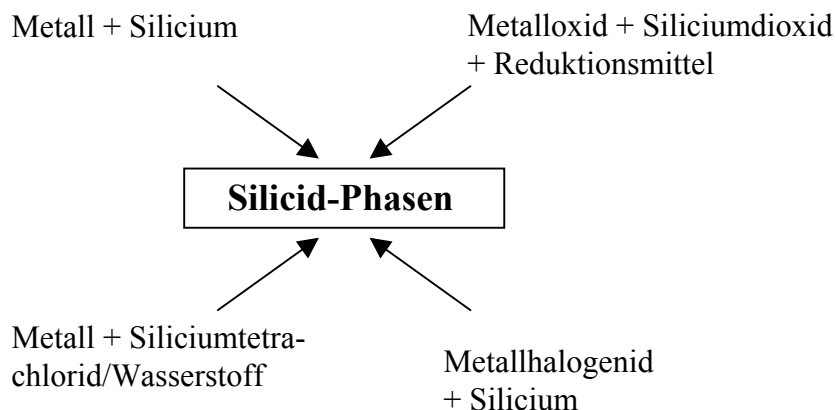


Bild 3: Übersicht zu den gebräuchlichsten Darstellungsvarianten von Siliciden

Die in der Literatur beschriebenen Wege gehen in vielen Fällen von den Elementen aus, die unter Luftausschluss miteinander verschmolzen werden. Es werden auch Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden und Quarzsand (SiO_2) mit Holzkohle²⁶ oder Aluminium²⁷ angegeben. Aus Titandioxid lassen sich in direkter Reduktion mit Silicium Titansilicide darstellen.¹⁰ Diese Darstellungsmethoden setzen stets hohe Temperaturen voraus.

Um die Synthese bei niedrigeren Temperaturen durchführen zu können, muss die Reaktionsfähigkeit mindestens eines Partners erhöht werden. Das kann beispielsweise durch den Einsatz einer Halogenverbindungen erreicht werden.

Einige Silicide lassen sich auch aus den Elementen und einem Halogen mittels chemischer Transportreaktion synthetisieren. Voraussetzung ist, dass das entsprechende Metallhalogenid einen genügend hohen Dampfdruck bildet. So lässt sich TiSi_2 bei 800°C aus Titan, Silicium und Chlor synthetisieren.²⁸ Die Darstellung von CrSi_2 gelingt ebenso mit Brom oder Iod als

Transportagenz bei 1100°C.²⁹ Weitere Silicide des Chroms (Cr_3Si , Cr_5Si_3 , CrSi) konnten ebenfalls erhalten werden.³⁰ Die Silicide sind bei dieser Synthesevariante als Einkristalle gewinnbar.

Bei Belastung von Metallen mit Siliciumtetrachlorid entstehen zunächst an der Oberfläche, später durch Diffusionsprozesse auch ins Innere der Metalle fortschreitend, Silicide.³¹ Aus verschiedenen Metallhalogeniden und Silicium sind ebenfalls Silicidphasen erhältlich.

Die Umsetzung eines Gemisches aus Titan-tetrachlorid und Siliciumtetrachlorid mit Wasserstoff führt zur Bildung von Titansiliciden.¹⁰

Analog dazu sind weitere Wege (oder Variationen der genannten) zur Darstellung denkbar, indem andere reaktionsfähige Komponenten miteinander umgesetzt werden.

3 Darstellung von Nickelsiliciden

3.1 Überblick zu den Präparationsmethoden für Nickelsilicide

Im System Nickel – Silicium treten eine Reihe von verschiedenen Silicidphasen auf, die in reiner Form ausnahmslos diamagnetisch sind. Bis zu einem Siliciumgehalt von 15 Atomprozent lassen sich die Phasen aber magnetisieren.³² Ein Überblick wurde in Tabelle 2 gegeben.

Die untersuchten Präparationswege von Nickelsiliciden nach dem Einsatz unterschiedlicher Edukte vermittelt Bild 4.

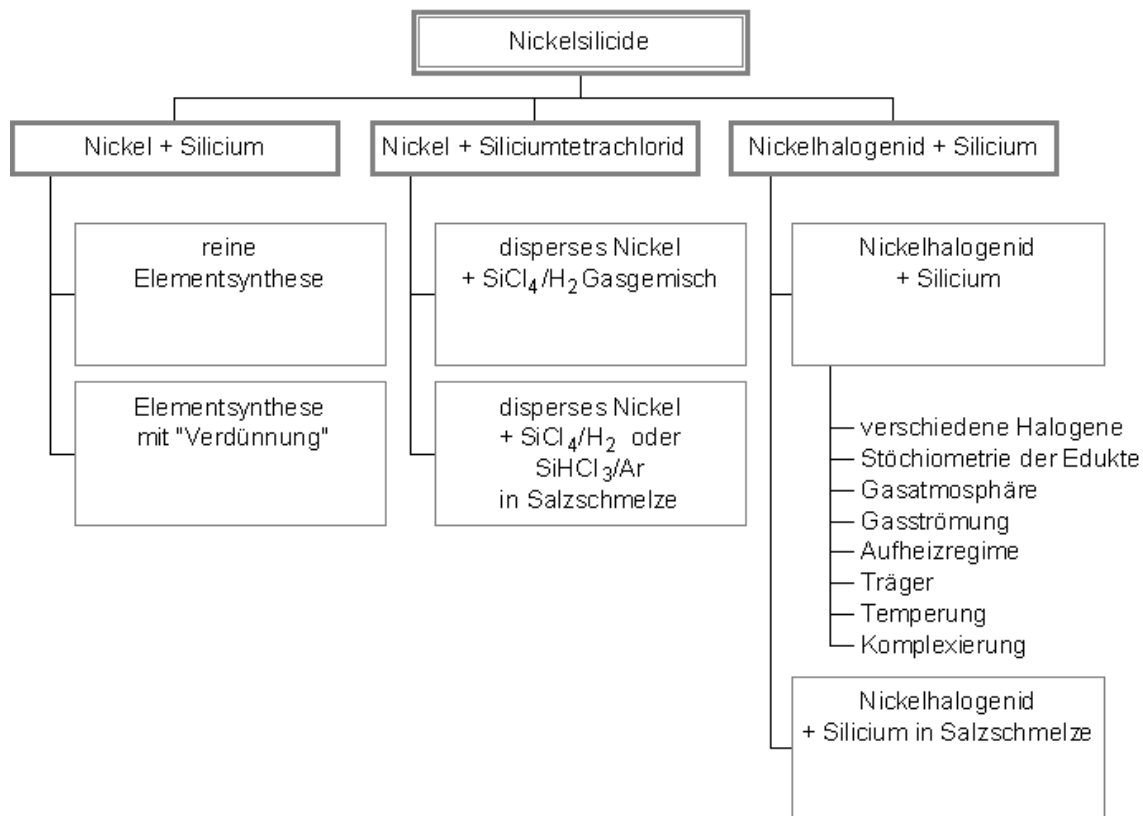


Bild 4: Untersuchte Methoden zur Darstellung von Nickelsiliciden

Unter dem Einfluss dieser modifizierten Synthesemethoden wurden ebenfalls Unterschiede in den Eigenschaften und Zusammensetzungen der Produkte erwartet. Durch die Reaktion bei niedrigen Temperaturen entstehen mehrere Phasen, wobei die Ausbildung von Kristalliten behindert sein kann. Werden die Produkte später thermisch behandelt, ist mit einer besseren Ausbildung des entsprechenden Gitters aber auch mit Folgeprozessen zu rechnen.

Für ausgewählte Reaktionssysteme wurden thermodynamische Berechnungen ausgeführt, sofern verwertbare Daten und Ausgangsparameter verfügbar waren. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den charakterisierten Produkten sollte Hinweise auf den Reaktionsverlauf geben.

3.2 Thermodynamische Betrachtungen am Reaktionssystem

Um Aussagen treffen zu können, ob die untersuchten Umsetzungen thermodynamisch oder kinetisch kontrolliert ablaufen; ob die Systeme einen Gleichgewichtszustand erreichen und die identifizierten Produkte im System stabil sind, wurden thermodynamische Berechnungen zu ausgewählten Umsetzungen ausgeführt.

Die Berechnungen der Gleichgewichtszustände in den vorliegenden Systemen wurden mit dem Programm ChemSage durchgeführt. Die dazu erforderlichen Daten lieferten verschiedene Datenbanken.³³ Für ausgewählte Parameter (Temperatur, Druck, Stöchiometrie der Edukte) wird eine Rechenprozedur zur Minimierung der freien Enthalpie genutzt. Dazu werden die Produkte aus Stoffmenge und chemischem Potential aller im geschlossenen System vorkommenden Spezies summiert und das Minimum dieser Funktion (die die freie Enthalpie darstellt) gesucht. Ist die Betrachtung der Gasphase relevant (nicht bei Umsetzungen unter Argon oder Vakuum), wird ideales Verhalten angenommen und ein großer Überschuss betrachtet.

Nicht für alle vorkommenden Spezies, insbesondere für metastabile Phasen oder chlorhaltige Silicide, sind thermodynamische Daten verfügbar, was die Anwendbarkeit des Verfahrens begrenzt. Die Betrachtung geschlossener Systeme entspricht zum Teil nicht den tatsächlichen experimentellen Bedingungen und lässt sich nur bedingt durch den angenommenen großen stofflichen Überschuss der Gasphase angleichen.

Die Ergebnisse der Berechnungen sollen bei den jeweiligen Umsetzungen mit den experimentellen Befunden verglichen und diskutiert werden.

3.3 Darstellung von Siliciden aus den Elementen

3.3.1 Synthese von Siliciden aus Nickel und Silicium

Da die Schmelzpunkte von Nickel und Silicium (Fp_{Ni} : 1453 °C; Fp_{Si} : 1410 °C) hoch sind, ist die Synthese aus den Elementen sehr energieintensiv. Zunächst muss nach dem Schmelzen eine homogene Mischung aus Nickel und Silicium entstehen bzw. die Auflösung von Nickel in Silicium oder umgekehrt erfolgen. Die Silicidbildung vollzieht sich dabei nur teilweise. Deshalb ist ein

längerer Zeitraum für die Temperung bei der Schmelztemperatur des entsprechenden Silicids erforderlich.

Die bei Abkühlung aus der Schmelze entstandenen Hochtemperaturphasen wandeln sich bei weiterer Abkühlung nur langsam um bzw. bleiben metastabil bestehen.

Der Beginn der Silicidbildung vollzieht sich aber bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Bei Silicid-Bildungsversuchen an dünnen Schichten von Nickel und Silicium (Si-Überschuss) wurden abhängig von den eingestellten Temperaturintervallen charakteristische Phasen beobachtet. Zwischen 200 und 325 °C ließ sich nur Ni₂Si nachweisen; zwischen 300 und 400 °C wurde Ni₅Si₂, zwischen 400 und 600 °C Ni₃Si, ab 600 °C NiSi und ab 800 °C NiSi₂ identifiziert. Die Bildung von Siliciden wird von der Diffusion des Nickels im Silicium beeinflusst. Dabei entstehen Störungen im Gitter des Siliciums, was einen Anstieg der Reaktivität bewirkt.³⁴

DATTA et. al. fanden, dass bei der Elementsynthese nur die kongruent schmelzenden Phasen Ni₃₁Si₁₂, Ni₂Si und NiSi im Gegensatz zu den inkongruent schmelzenden (Ni₃Si, Ni₃Si₂ und NiSi₂) im nanokristallinen Zustand erhalten werden konnten.³⁵

Für die Versuche wurden stöchiometrische Ansätze von Nickel- und Siliciumpulver für die verschiedenen Silicide nach den unten stehenden formalen Reaktionsgleichungen (1) bis (4) gemischt und in Quarzglasampullen gefüllt.



Zur Vermeidung von Oxidationsprozessen wurden die Ampullen evakuiert (10⁻⁵ Torr).

Nach Erreichen einer Temperatur von ca. 1300 ... 1350 °C wurde diese drei Stunden konstant gehalten und dann auf die Schmelztemperatur des gewünschten Silicids abgesenkt. Diese Temperatur wurde ca. 20 Stunden gehalten. In allen Fällen entstand ein sehr harter und größtenteils spröder Regulus.

Ein Teil des Produktes wurde pulverisiert und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Exemplarisch für die oben genannten Umsetzungen sind nachfolgend in Bild 5 und Bild 6 die in den Pulverdiffraktogrammen erhaltenen Reflexe für zwei Syntheseversuche dargestellt:

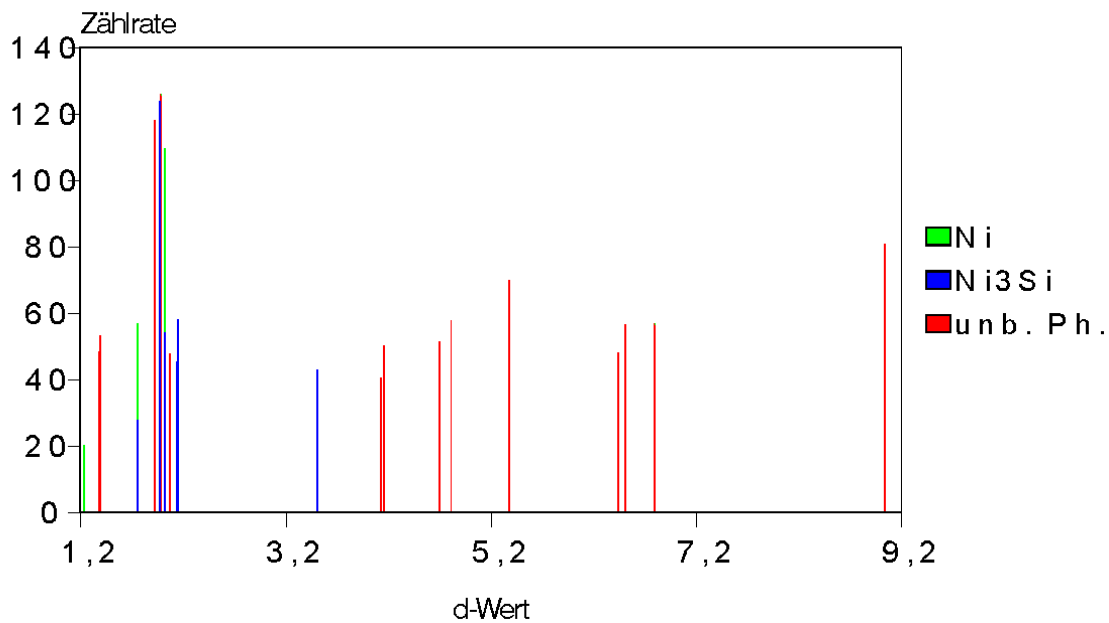


Bild 5: Erhaltene Reflexe des Pulverdiffraktogrammes des Produktes aus der Elementsynthese zur Bildung von Ni₃Si

Aus einem Gemisch von Nickel und Silicium zur Synthese des Ni₃Si konnte diese Phase röntgenographisch identifiziert werden. Weiterhin enthielt das Produkt auch noch Nickel. Einige der Reflexe lassen sich jedoch keinen bekannten Silicium und Nickel enthaltenden Phasen zuordnen. Hier könnten Bruchstücke von Gittern des Metalls oder Siliciums oder auch unvollständig aufgebaute Silicidgitter vorliegen.

Die Synthese zum Ni₂Si lieferte ein vergleichbares Ergebnis. Neben den Reflexen der gewünschten Phase Ni₂Si wurden noch weitere von Nickel und nicht zuordenbare erhalten, die aber bei anderen d-Werten als oben auftraten (Bild 6).

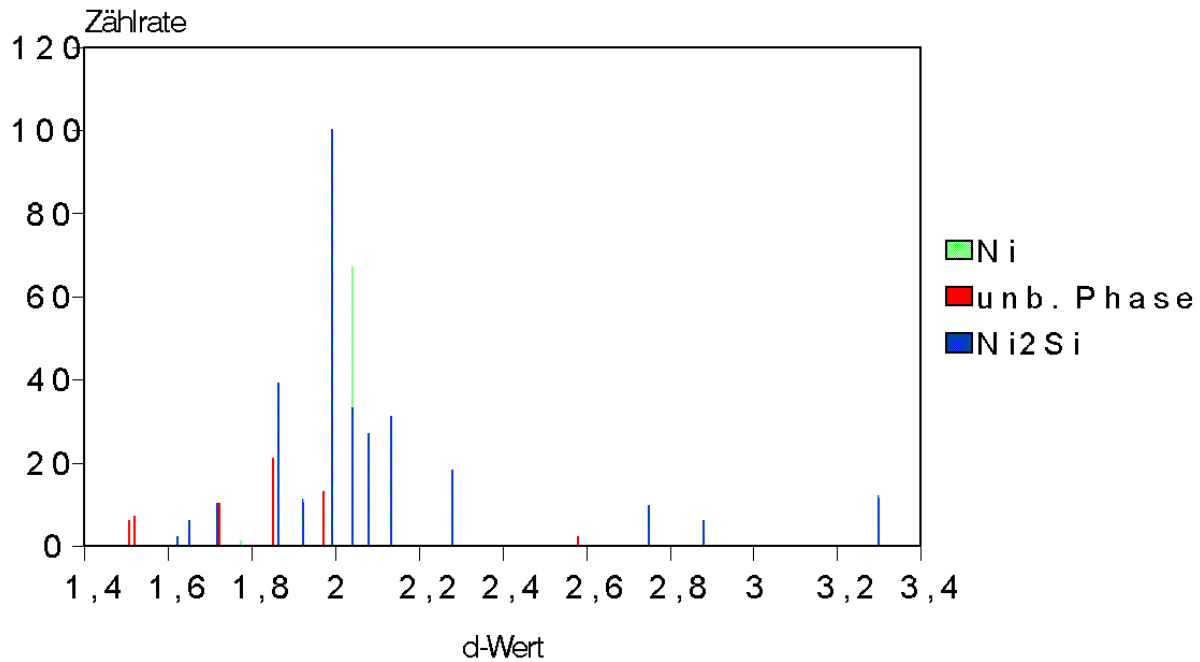


Bild 6: Erhaltene Reflexe des Pulverdiffraktogrammes des Produktes aus der Elementsynthese zur Bildung von Ni₂Si

Die Ergebnisse der Darstellungsversuche aus den Elementen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Zusammensetzung und magnetische Effekte von aus den Elementen synthetisierten Silicidphasen

Edukte für	Produkte	magnet. Effekt
Ni ₃ Si	Ni ₃ Si, etwas Ni	ferromagnetisch
Ni ₂ Si	Ni ₂ Si, Ni	
Ni ₃ Si ₂	Ni ₃ Si ₂ , Ni ₂ Si, NiSi	ferromagnetisch
NiSi ₂	NiSi ₂ , etwas NiSi	

Die gewünschte Phase wurde zwar in allen Fällen als Hauptbestandteil erhalten, jedoch nicht rein.

Die beobachteten magnetischen Effekte können sowohl in der Struktur der Silicide oder auch im nicht umgesetzten Anteil Nickel begründet sein. Sind in einem Produkt unter fünf Prozent Nickel

enthalten, lässt sich dieses pulverdiffraktometrisch nicht nachweisen, jedoch können die magnetischen Momente dessen ausreichen, um ferromagnetisches Verhalten der Proben zu bewirken. Der fehlende Ferromagnetismus des Produktes aus dem Syntheseversuch für Ni_3Si trotz pulverdiffraktometrisch nachweisbarem Nickel erscheint unlogisch. Der Effekt lässt sich nur durch die der Silicidbildung vorgelagerte Diffusion des Siliciums in das Nickel erklären. Dabei entsteht zunächst eine Mischphase, die infolge geringer Gitteraufweitungen dem Nickel sehr ähnliche Reflexe im Pulverdiffraktogramm liefert, jedoch keine magnetische Momente für die Beobachtung von Ferromagnetismus mehr aufweist. Diese Mischphase wandelt sich dann weiter in das Silicid um. Bei dem hier erhaltenen Produkt war die Mischphase nicht vollständig zum Silicid umgesetzt. Bei der als Nickel detektierten Komponente handelt es sich also vielmehr um eine siliciumhaltige Mischphase des Nickels.

Zur Darstellung reiner Silicidphasen und damit einer Gleichgewichtseinstellung, müssten die Produkte mehrfach geschmolzen und jeweils wieder aufgemahlen werden. Der Silicidbildung muss stets die Diffusion von Silicium in Nickel vorausgehen; diese Prozesse laufen eher diffusionskontrolliert ab. Die beiden Gitter, von Nickel und Silicium, müssen zerstört und das neue Silicidgitter aufgebaut werden.

Die Darstellung von Siliciden aus den Elementen stellt einen sehr aufwendigen Prozess dar. ACKER erhielt phasenreine Silicide erst nach sechswöchiger Temperung bei 900 °C .²⁴ Folglich müssen die hier gewählten Temperzeiten als deutlich zu kurz betrachtet werden, wenn phasenreine Silicide präpariert werden sollen. Da aber eine solche Elementsynthese bei hohen Temperaturen nicht Anliegen für diese Arbeit war, wurden keine Langzeit-Versuche durchgeführt.

3.3.2 Elementsynthese zur Darstellung von Siliciden in einer Zinnschmelze

Neben der Präparation von Silicidphasen aus den Elementen wurde auch über solche in modifizierter Form in der Literatur berichtet. Die Synthese des TiSi_2 , CrSi_2 und MoSi_2 aus den jeweiligen Metallen und Silicium gelang in einer Schmelze aus Zinn, da sich nur eine sehr kleine Menge an Zinn in Silicium löst (siehe Phasendiagramm im Anhang). Es wurden die stöchiometrisch zur Bildung der gewünschten Silicidphase erforderlichen Mengen Metall und Silicium mit der zehnfachen Gewichtsmenge des entsprechenden Metalls an Zinn vermischt. Nach einem zehnstündigen Erhitzen (unter Luftausschluss) auf 1400 °C wurden die Proben sehr langsam mit $20 - 50\text{ °C}$ pro Stunde abgekühlt. Das Zinn lässt sich mit verdünnter Salz-

säure lösen; gebildete Silicidphasen wurden als Einkristalle erhalten. Auf diese Weise konnten die o.g. Silicide dargestellt werden.³⁶

Gemäß diesen Untersuchungen sollte gezeigt werden, ob eine Übertragung des Verfahrens auf Nickelsilicide möglich ist. Es wurde Nickel und Silicium im molaren Verhältnis 1:1 mit Zinn vermischt und dieses Gemisch in einer evakuierten Ampulle (10^{-5} Torr) erhitzt. Nach zwölf Stunden bei 1400°C wurde mit 40°C pro Stunde abgekühlt. Die Behandlung mit verdünnter Salzsäure löste erhebliche Mengen an Nickel und Zinn aus dem Regulus heraus. Es blieb ein schwarzes Kristallpulver mit einigen nadelförmigen Kristallen zurück. Diese Kristalle sind von quadratischem Querschnitt (ca. 0,1 mm Kantenlänge) und bis 10 mm lang. Bild 7 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Kristallnadeln.



Bild 7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der erhaltenen Kristalle aus dem Silicidbildungversuch mit Nickel und Silicium in einer Zinnschmelze

Da derart regelmäßige und einheitliche Kristalle vorliegen, sollte es sich hier um einen einheitlichen und reinen Stoff handeln. Eine pulverisierte Probe zeigt allerdings ein im Bild 8 dargestelltes sehr linienreiches Pulverdiffraktogramm:

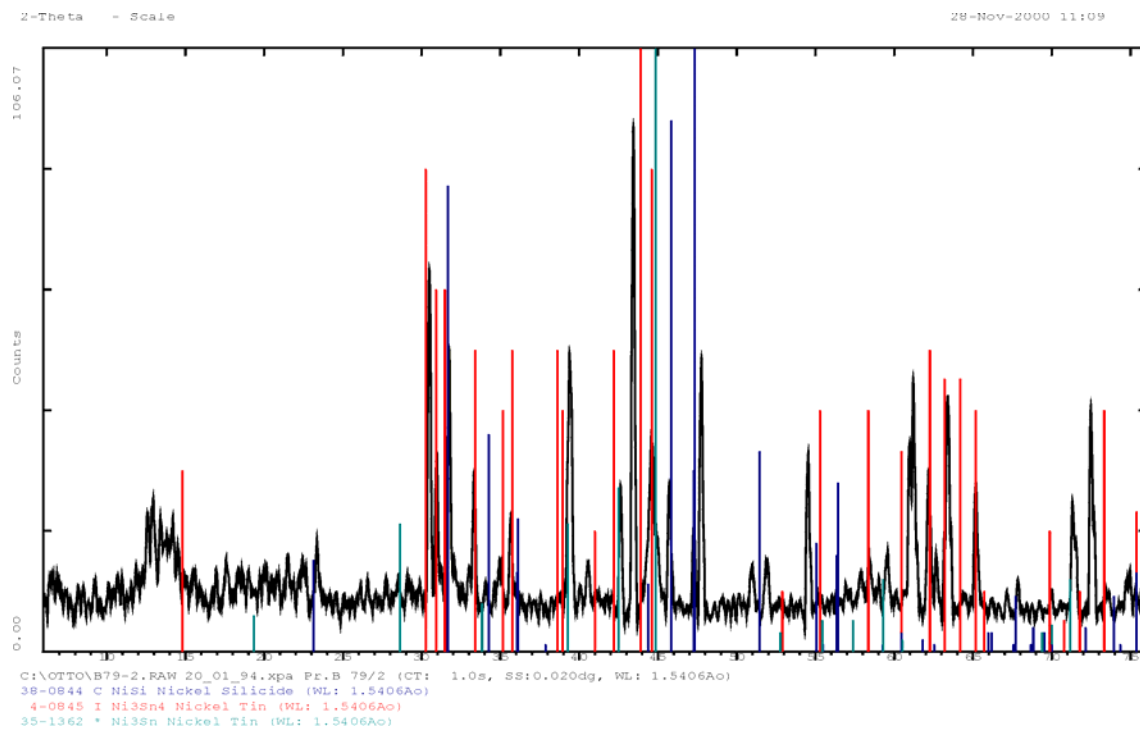


Bild 8: Pulverdiffraktogramm der Kristallnadeln präpariert aus Nickel und Silicium in einer Zinnschmelze (Unterlegung: NiSi, Ni₃Sn₄, Ni₃Sn)

Es wurden verschiedene Referenzdateien unter das erhaltene Diffraktogramm gelegt. Die Lage der Reflexe ist mit keinem bekannten Nickelsilicid kompatibel. Auch andere Vergleichsdiffraktogramme von Stoffen aus den Elementen Nickel, Zinn und Silicium lassen sich nicht für die Zuordnung der gemessenen Reflexe heranziehen.

Mit der Elektronenstrahlmikroanalyse wurden 56,9% Nickel, 42,2% Zinn und 0,9% Silicium (Atom-%) ermittelt. Das deutet am ehesten auf eine intermetallische Verbindung aus Nickel und Zinn mit Einlagerung von Silicium hin.

Nickel und Zinn bilden verschiedene Phasen (Ni₃Sn, Ni₂Sn, Ni₃Sn₂, NiSn, Ni₃Sn₄),³⁷ wobei die ermittelte Zusammensetzung mit keiner dieser Stöchiometrien direkt übereinstimmt. Da die vorgelegten Mengen an Nickel : Zinn ein molares Verhältnis von ca. 1:5 aufweisen, wäre das Auftreten zinnreicherer Phasen eher zu erwarten. Diese sollten sich allerdings in verdünnter Salzsäure vollständig lösen³⁷, was nicht auftrat.

Wahrscheinlich ist hier das Auftreten der γ -Phase Ni₃Sn₂ im System Nickel-Zinn mit 38,4 ... 42,9 Atom-% Sn, in die Silicium eingelagert ist. Die Glanzwinkel der Röntgenreflexe einer Referenzprobe Ni₃Sn₂ entsprechen aber nur in wenigen Fällen den im Diffraktogramm (Bild 8) aufgezeichneten. Aufgrund der Reaktionsbedingungen und der gut ausgebildeten Kristalle

sind unterschiedliche Siliciumgehalte an der Oberfläche (durch die Elektronenstrahlmikroanalyse erfasst) und im Innern der Kristalle auszuschließen.

Infrarot- und RAMAN-Spektrum zeigten keinerlei Absorptionen.

Zur Beurteilung der Textur der Kristallnadeln wurde deren Leitfähigkeit untersucht. Hierbei können u.U. große Abweichungen von denen der reinen Stoffe auftreten. Dazu wurden an den Kristallnadeln vier elektrische Anschlüsse mit Golddraht und Leitsilber geschaffen.

Über zwei der Anschlüsse wurde ein konstanter Gleichstrom durch den Kristall geleitet, während der Spannungsabfall zwischen den anderen beiden Kontakten gemessen wurde. Zunächst fällt dabei auf, dass bereits im stromlosen Zustand ein Potential von ca. $3,5 \mu\text{V}$ (bei 25°C) gemessen werden kann. Vermutlich ist das ein thermoelektrischer Effekt aufgrund Zusammentreffens unterschiedlicher Metalle an den Kontaktpunkten. Das Potential vergrößert sich dann beim Anlegen eines Stromes an den äußeren Kontakten. Die gemessenen Spannungsabfälle in Abhängigkeit verschiedener angelegter Ströme lassen ein OHM'sches Verhalten des Stoffes erkennen. Auch bei Umpolung bleiben die beobachteten Werte (unter Berücksichtigung des stromlosen Potentials) gleich, was Anisotropieeffekte ausschließt. Anhand des ermittelten elektrischen Widerstands, der Querschnittsfläche des Kristalls und des Abstandes zwischen den Messkontakten lässt sich der spezifische elektrische Widerstand zu $\rho_{25^\circ\text{C}} = 0,1878 \Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1} / \rho_{0^\circ\text{C}} = 0,115 \Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ berechnen. Dieser Wert korreliert mit denen für metallische Leiter. Tabellierte Werte für die reinen Metalle (Zinn von 0,11 und $0,087 \Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ für Nickel (jeweils für 20°C)³⁸) liegen etwas tiefer als der gemessene Wert aber im selben Bereich.

Um die Temperaturabhängigkeit des Widerstands beurteilen zu können, wurden Messungen bei 0, 25, 40, 60, 80, 100 °C und bei -196°C (flüssiger Stickstoff) durchgeführt. Die ermittelten Widerstände wurden in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Es zeigte sich eine lineare Beziehung, die im Bild 9 dargestellt ist.

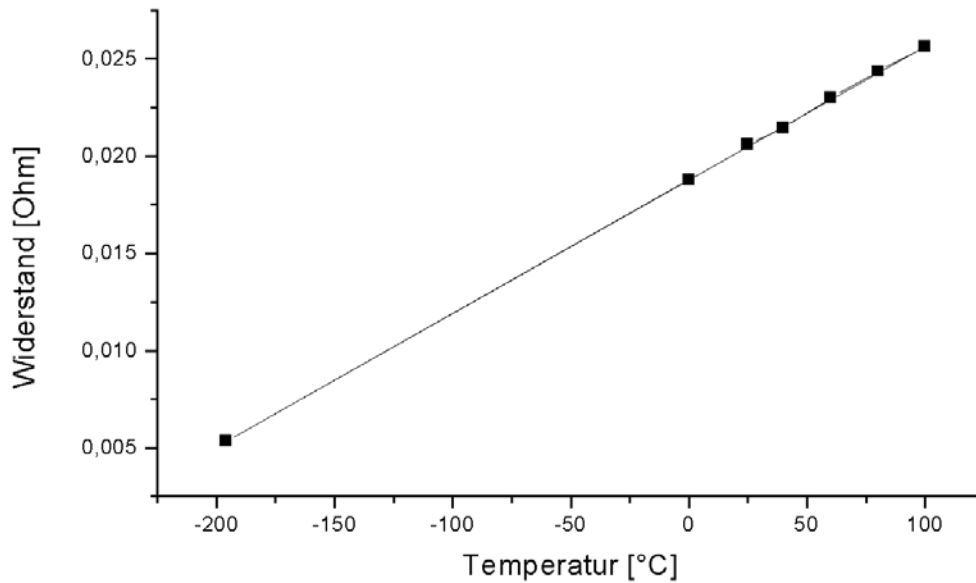


Bild 9: Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der aus dem Silicidbildungsversuch mit Nickel und Silicium in einer Zinnschmelze erhaltenen Kristallnadeln

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit kann anhand der Daten aus der linearen Regression zu $\alpha_0 = 3,69 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ermittelt werden und ist ebenfalls typisch für metallische Leiter.

Um gegebenenfalls Aussagen zur Einlagerung des Siliciums ins Kristallgitter zu erhalten, wurde eine Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie-Analyse durchgeführt. Die Auswertung der erhaltenen Reflexe und deren Verarbeitung zur Bestimmung der Struktur war nicht realisierbar, da alle vorkommenden Elemente ähnliche Atommassen besitzen und eine relativ komplizierte Struktur vorliegt.

3.4 Darstellung von Siliciden aus Nickel und Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Gasgemisch

Die Präparation von Nickelsiliciden aus Nickel und Siliciumtetrachlorid war Gegenstand einiger früherer Arbeiten [WALTER, WERKMEISTER, RÖVER]. Eigene präparative Arbeiten wurden daher nur in geringem Umfang durchgeführt, wobei identische Ergebnisse erzielt werden konnten.

3.4.1 Betrachtungen zur Gleichgewichtssituation des Reaktionssystems Nickel und Siliciumtetrachlorid

Die Bildung von Siliciden aus Nickel und Siliciumtetrachlorid im Gemisch mit Wasserstoff verläuft als heterogene Reaktion an der Metalloberfläche. An der Grenzschicht Gas-Festkörper werden dann Diffusionsprozesse im festen Zustand von Silicium in das Metall hinein bzw. Nickel in die Randzone wirksam.

Von SIEGFRIED werden Metalloberflächenreaktionen zwischen Metallen und Siliciumtetrachlorid bei Temperaturen von 800 bis 1000 °C³¹ durch Gleichung (5) beschrieben:



Der Prozess wird aber als zweistufig angenommen, wobei zunächst aus Siliciumtetrachlorid und Metall ein Silicium-Subhalogenid (Silylen) in endothermer Reaktion gebildet werden soll, Gleichung (6).



Die Existenz eines freien Dichlorsilylen-Moleküls ist unter diesen Reaktionsbedingungen nicht möglich (siehe auch Betrachtungen zu den Systemen Silicium/Halogen/Wasserstoff im Kapitel 3.5.1). SiCl₂ wird vom Metall gebunden und reagiert mit diesem zu Silicidphasen (Gleichung (7)).

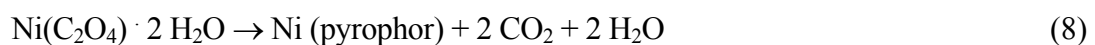


Vorrangig wurde das Silicid Ni_2Si gefunden. Diese Verbindung besitzt im System Nickel-Silicium die höchste Bildungsenthalpie.³¹

Bei Silicierung von kompaktem Nickel mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff im Temperaturbereich 900 – 1050 °C wurden die Phasen Ni_5Si_2 , $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ und $\Theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ beobachtet. Bei Abkühlung wandelte sich $\Theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ fast vollständig in Abhängigkeit von den Siliciumgehalten zu $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$, Ni_3Si_2 und NiSi um. Es diffundiert dabei hauptsächlich Nickel in den Phasen.³⁹

Da die Silicidbildung nach diesem Verfahren im Wesentlichen als eine Oberflächenreaktion abläuft, würden beim Einsatz von kompakten Körpern aus Nickel nur relativ geringe Mengen zu Siliciden reagieren. Im Hinblick auf später durchzuführenden Festkörper- und auch Katalyseuntersuchungen erweist sich dieses jedoch als ungünstig. Die Bereitstellung einer reinen und oxidfreien Metalloberfläche bereitet ebenso Schwierigkeiten.

Aus diesem Grund verspricht die Verwendung von Nickeloxalat als Ausgangskomponente, aus der primär disperses Nickel erzeugt wird, bessere Ergebnisse. Im Wasserstoffstrom zersetzt sich die Verbindung thermisch nach Gleichung (8).



Das dabei gebildete pyrophore Nickel ist sehr feinteilig und äußerst reaktiv.

Bei anschließender Belastung mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff ist ein schwach exothermer Temperatureffekt zu bemerken.

Die Hauptreaktion (Gleichung (9)) führt offensichtlich zur Phase Ni_2Si



das heißt, hauptsächlich wird die Phase Ni_2Si neben Ni_3Si_2 auf einem Nickelkorn gefunden. Als Folgereaktionen lassen sich die Gleichungen (10) – (12) formulieren.



Beim Vorliegen von Silicium im Festkörper sind auch Umsetzungen nach Gleichung (13) und (14) zu erwarten.



Unter der Voraussetzung eines 100fachen Überschusses an Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff (1:4) über Nickel wurden thermodynamische Berechnungen zur Gleichgewichtskonzentration der auftretenden Nickelsilicid-Phasen durchgeführt, Bild 10:

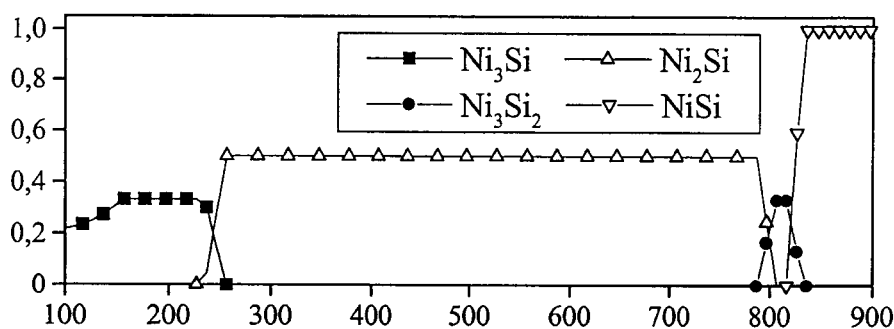


Bild 10: Thermodynamische Betrachtungen zur Phasenbildung im System Ni/SiCl₄/H₂ (aus ⁴⁰; Abszisse: Temperatur [° C]; Ordinate: Stoffmenge [mol] Verbindung)

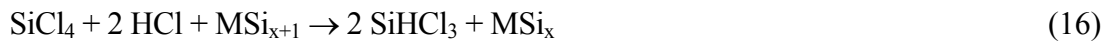
Der Bereich des Ni₃Si₂ ist von Ni₂Si und NiSi überlappt. Nach dem Entstehen einer festen Lösung von Silicium in Nickel wird zunächst das metallreichste Silicid aufgebaut. Anschließend können durch weiteren Siliciumeinbau siliciumreichere Phasen gebildet werden.

Wird die Belastung mit Siliciumtetrachlorid fortgesetzt, folgt dessen Hydrierung zu Trichlorsilan (Gleichung (15)).



Dieser Zeitpunkt kann mittels eines online angeschlossenen Gaschromatographen gut bestimmt werden. Das so hergestellte Silicid-Phasengemisch lässt sich als Katalysator zur Hydrodehalogenierung von Silicium-Halogen- und Kohlenstoff-Halogen-Bindungen verwenden.

Bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff geschieht jedoch auch der Abbau zu siliciumärmeren Siliciden in Abhängigkeit von den eingestellten Bedingungen (Gleichung (16) und (17)).



Aus diesem Grund werden die siliciumreichsten Silicide hier nicht gebildet.⁴¹

3.4.2 Nickelsilicide in katalytischen Prozessen

Silicidphasen, die durch Reaktion von Nickel mit Siliciumtetrachlorid erzeugt wurden, weisen Cluster-Strukturen auf. Solche Cluster sind durch Oberflächenreaktionen leicht oxidierbar und reduzierbar. Diese Eigenschaft lässt eine Eignung als Katalysatoren für Redoxreaktionen erwarten.

Träger der katalytischen Aktivität sind dabei nicht ein bestimmtes Silicid oder eine feste Lösung von Silicium in Nickel, sondern Phasen (oder Phasenpaare), die bei konstanter Temperatur infolge einer „Sättigung“ kein Silicium in ihr Gitter aufnehmen können oder Silicium aus dem Gitter in die Gasphase abgeben können.⁴²

Bei der Produktion von Silicium nach dem SIEMENS-Prozess, das für die spätere Verwendung in Halbleitern oder Solarzellen eine sehr hohe Reinheit aufweisen muss, fallen große Mengen an reinstem Siliciumtetrachlorid an, da in Konkurrenz zu der gewünschten Umsetzung des Trichlor-silans nach Gleichung (18)



die Reaktion nach Gleichung (19)



dominiert. Um dieses hochreine Siliciumtetrachlorid in den Herstellungsprozess für Silicium zurückführen zu können, werden die Umsetzungen nach Gleichung (20) und (21)



bei 1300 °C und



bei 700 °C technisch realisiert. Diese erfordern aber eine mehrstufige Reinigung des gebildeten Trichlorsilans. Die homogene Gasphasenhydrodehalogenierung nach Gleichung (21) ist kinetisch stark gehemmt. Nach den thermodynamischen Berechnungen von RÖVER (Bild 11) sollte bereits ab 300 °C Trichlorsilan gebildet werden. Ab 700 °C wird die Reaktion dafür unselektiv. Experimentell wurde SiHCl_3 aber erst ab 700 °C detektiert.⁴⁰

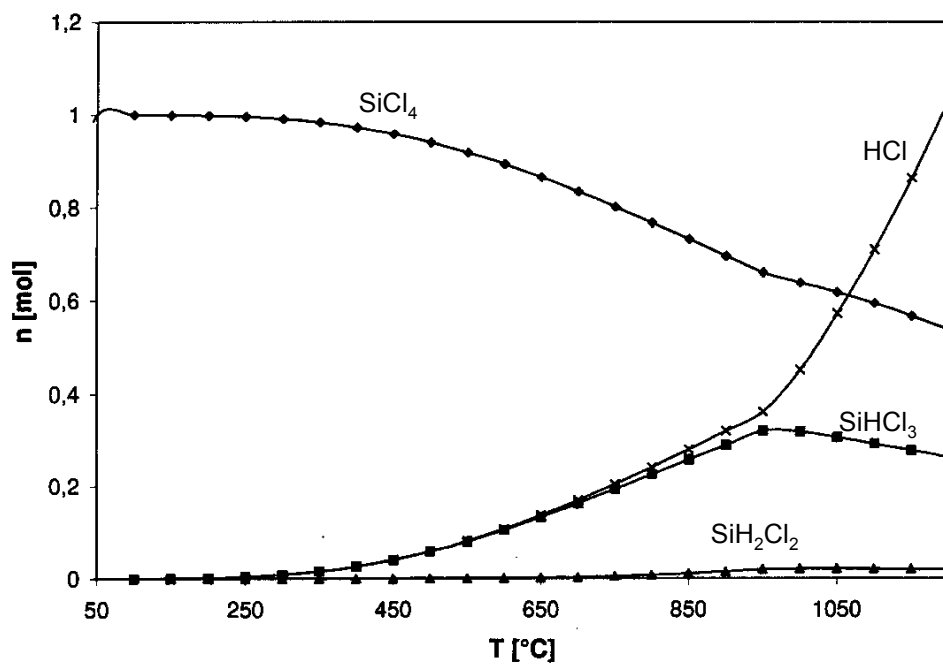


Bild 11: Ergebnisse der thermodynamische Berechnungen von RÖVER zur Zusammensetzung der Gasphase bei der homogenen Gasphasenhydrodehalogenierung von Siliciumtetrachlorid mit Wasserstoff ($\text{SiCl}_4 : \text{H}_2 = 1 : 6$)⁴⁰

Die **Hydrodehalogenierung von Siliciumtetrachlorid**, die nach Gleichung (20) an Nickelsilicid-Katalysatoren⁴² abläuft, weist dem gegenüber erhebliche Vorteile auf: Das durch die Umsetzung von hochreinem Siliciumtetrachlorid mit Wasserstoff an Silicidkatalysatoren erhaltene SiHCl_3 kann direkt wieder der Abscheidung von Silicium zugeführt werden, da die im Vorfeld

erreichte Reinheit im Verlauf der heterogenen Katalyse nicht wesentlich abnimmt. Die zur Hydrierung erforderliche Temperatur liegt mit ≈ 650 °C bei einem wesentlich niedrigerem Niveau als bei den technisch angewendeten Verfahren.

Die **Hydrierung von Halogen-Kohlenstoff-Bindungen** an Silicidkatalysatoren ist ebenfalls realisierbar. Als Modellverbindung diente hier (1,1,2)Trichlor(1,2,2)-trifluorethan (Freon R 113). Die Umsetzung kann zu verschiedenen Stoffen führen. Je nach Versuchsbedingungen treten Produkte auf, bei denen Chloratome gegen Wasserstoffatome substituiert, Chloratome eliminiert oder die Kohlenstoffkette zu Methanen gespalten wurde. Die Verbindung (1,1,2)Trifluor(2)-chloroethen (R 11 13) lag in vielen Fällen vor. Bei einigen Versuchen wurde R 113 vollständig umgesetzt.⁴³

Dieser Prozess ist für industrielle Anwendungen sehr interessant. Halogenierte Kohlenwasserstoffe wurden und werden häufig verwendet. Große Mengen dienen als Lösungs- oder Kältemittel in Kühlanlagen. Werden diese Stoffe aufgrund von Verunreinigungen, Defekten oder anderen Ereignissen nicht mehr benötigt, ist unbedingt eine sachgerechte Entsorgung erforderlich. Halogenierte Kohlenwasserstoffe, besonders fluorhaltige, bewirken den Abbau der Ozonschicht in der oberen Erdatmosphäre.

Bisher gelangt nur ein pyrolytisches Verfahren für die Entsorgung dieser Stoffe technisch zur Anwendung: Bei sehr hohen Temperaturen (≈ 1400 °C) erfolgt die oxidative Zersetzung. Das dabei entstehende Abgas muss von chlor- und fluorhaltigen Komponenten befreit werden.

Die auftretende Kohlenstoff-Abscheidung bei Metall-Katalysatoren bewirkt nach einer gewissen Zeit das Nachlassen der Hydrieraktivität. Durch die Anwesenheit von Silicium im Reaktionssystem bzw. Verwendung von Silicidkatalysatoren wird diese unter Umständen verhindert.

Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen des Hydrierverfahrens mit Silicid-Katalysatoren ist es möglich, Wertstoffe, die beispielsweise in die Herstellung von halogenhaltigen Polymeren fließen können, zu gewinnen oder die eingesetzten halogenhaltigen Kohlenwasserstoffe in weniger kritische Verbindungen umzuwandeln. Damit liegt eine Alternative zum pyrolytischen Verfahren vor.⁴³

3.4.3 Versuchsapparatur

Zur Darstellung von Nickelsiliciden und ggf. anschließenden Hydrierversuchen wurde eine spezielle Versuchsapparatur nach Bild 12 verwendet, die auch für spätere Silicid-Bildungsversuche anderer Darstellungsrouten genutzt wurde.

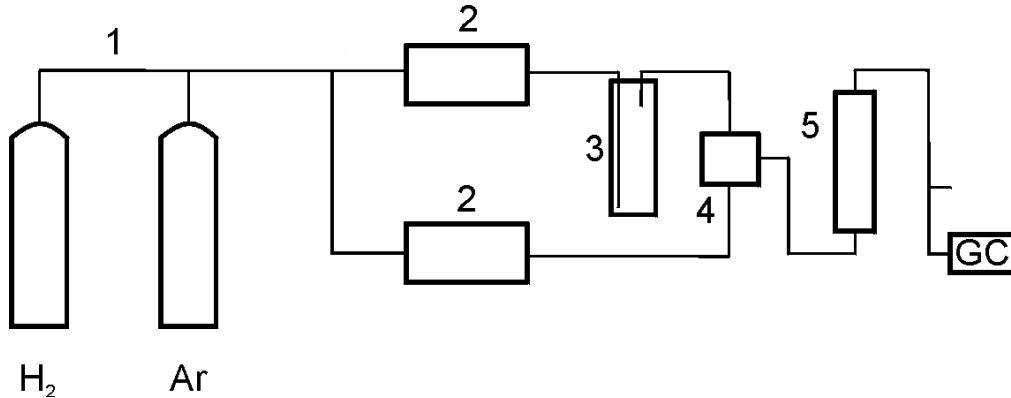


Bild 12: Reaktionsapparatur für Silicid-Bildungs- und Hydrierversuche

Die Gase (1) wurden mit einer Reinheit von 99,999 % (Firma Messer Griessheim und Air Liquid) eingesetzt, so dass Reinigungsstufen entfallen konnten. Die Gasmengenregelung geschah mit Masseflussreglern (2), (Firma MKS). Zur Beladung des Gasstromes mit Siliciumtetrachlorid diente ein thermostatierbarer Verdampfer (3). Die Mischung der Gase realisierte eine Mischkammer (4), bevor diese in den Reaktor (5) (siehe Abbildung unten) eingeleitet wurden. Die aus dem Reaktor austretenden Gase ließen sich mit einem on line angeschlossenen Gaschromatographen analysieren. Die Variante des Ausfrierens für weitere Untersuchungen war ebenfalls gegeben.

Als Reaktor wurde eine Anfertigung aus Stahl benutzt (Bild 13).

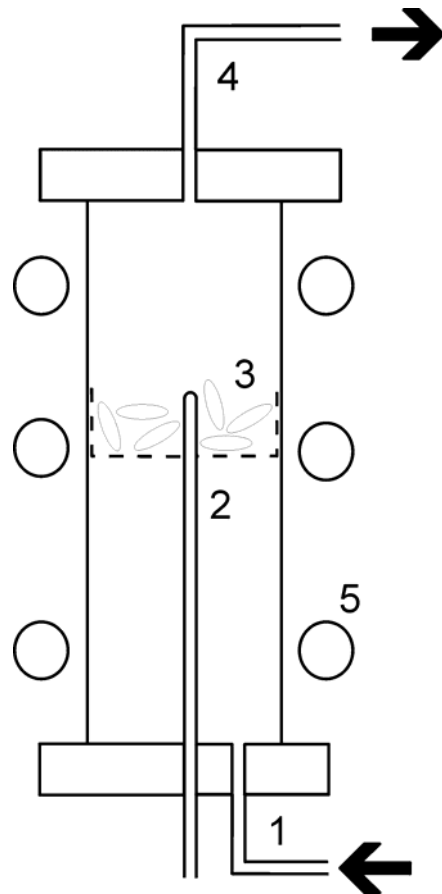


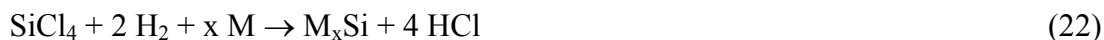
Bild 13: Vertikaler Rohrreaktor für Silicid-Bildungs- und Hydrierversuche

Die Gase strömten von unten in den Reaktor (1), durch die Probe auf einem Drahtnetz (3), in dessen Mitte ein Thermoelement (2) angebracht war nach oben (4). Die Heizung (5) wurde von außen über einen Regler (Firma Horst) realisiert, mit dem die Temperatur auf ± 1 K eingestellt werden konnte. (Nachfolgend wird dieser Reaktor als horizontaler Rohrreaktor bezeichnet.)

Die Chemikalien wurden, wenn nicht anders angegeben, für alle Versuche in handelsüblicher Form mit dem Reinheitsgrad „p.a.“ eingesetzt. Es kamen Produkte der Firmen Merck, Fluka und Laborchemie Apolda zum Einsatz.

Zunächst wurde Nickeloxalat (Firma Reachim mit geringem Gehalt an Cobalt und Schwefel) tablettiert und in den Reaktor eingefüllt. Dieses wurde dann unter Wasserstoff-Strömung nach einem bestimmten Temperaturprogramm⁴² zu Nickel umgesetzt. Danach begann die Belastung mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff im molaren Verhältnis 1:4 (i.d.R. bei 600°C).

Mittels des angeschlossenen Gaschromatographen ließ sich die Silicidbildung gut verfolgen. Zunächst trat während der Silicid-Aufbaureaktion nur Chlorwasserstoff auf, Gleichung (22).



Wenn die bei der gewählten Temperatur thermodynamisch stabilste Phase ausgebildet worden ist, wird das Siliciumtetrachlorid zu Trichlorsilan gemäß Gleichung (15) dehydrohalogeniert, katalysiert durch ein Silicid-Paar ($T = 900 \dots 1100 \text{ K}$: $\text{Ni}_3\text{Si}_2 / \text{Ni}_2\text{Si}$; $T > 1100 \text{ K}$: $\text{NiSi} / \text{NiSi}_2$). Bleibt die Menge an gebildeten Trichlorsilan konstant, kann von einem stationären Zustand und dem Vorliegen des (temperaturabhängig) entsprechenden Silicidpaares ausgegangen werden.⁴² Bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff ist aber auch der Abbau von Siliciden nach Gleichung (16) und (17) möglich.

3.4.4 Bildungssequenz von Nickelsiliciden durch Umsetzung von Nickel mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff

Es zeigte sich bei den Arbeiten von WALTER und RÖVER, dass mit Steigerung der Temperatur der stufenweise Aufbau siliciumreicher Phasen in der Reihe $\beta_1 - \text{Ni}_3\text{Si}$, $\gamma - \text{Ni}_5\text{Si}_3$, $\delta - \text{Ni}_2\text{Si}$, $\varepsilon - \text{Ni}_3\text{Si}_2$, $\eta - \text{NiSi}$, ($\alpha - \text{NiSi}_2$) abläuft. Die Hochtemperaturphasen $\beta_2 - \text{Ni}_3\text{Si}$ und $\varphi - \text{Ni}_2\text{Si}$ sind bei Temperaturen von unter 900°C bedeutungslos. NiSi_2 wurde in keinem Fall beobachtet. Bei Belastung von Nickel mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff bis zum Erreichen einer konstanten Menge an gebildeten Trichlorsilan wurden in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur die aus Bild 14 ersichtlichen Phasen röntgenographisch identifiziert.

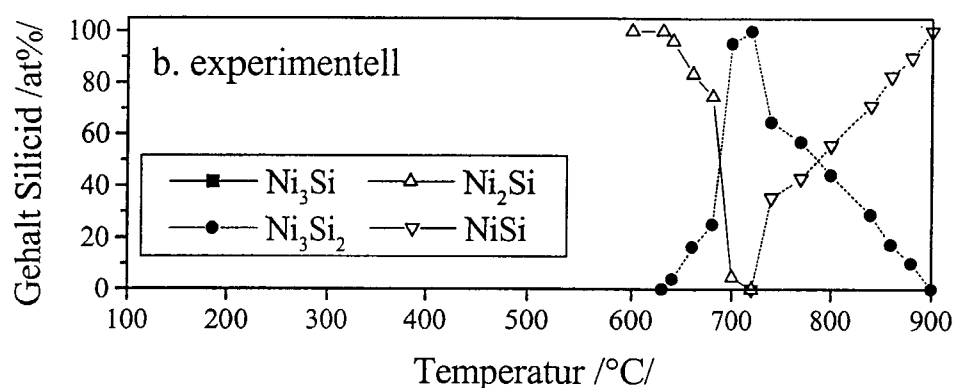


Bild 14: Von RÖVER erhaltene Phasensequenz im System $\text{Ni}/\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur (aus⁴⁰)

Die Phase Ni_2Si besitzt eine hohe Stabilität, was sich auch aus den Bildungsenthalpien ableiten lässt. Ni_5Si_2 scheint dagegen nur wenig stabil zu sein. Mit Erhöhung der Temperatur

und/oder der Belastungszeit wurde eine Zunahme des Gehaltes an Silicium beobachtet.⁴² Die Chlorgehalte lagen bei 2 ... 4 Atom-%.

Die reversible temperaturabhängige Bildung von Silicidphasen konnte anhand eines Versuches nachgewiesen werden: Nach Einstellung eines konstanten Siliciumtetrachlorid-Umsatzes zu Trichlorsilan wurde die Temperatur von 600 auf 900°C erhöht. Dabei sank zunächst die gebildete Menge an Trichlorsilan, die von Chlorwasserstoff stieg dagegen an, wobei der Aufbau von NiSi aus Ni₂Si erfolgte. Bei Abkühlung zeigte sich dann eine erhöhte Menge an Trichlorsilan, was auf die Freisetzung von Silicium aus dem Silicid zurückzuführen ist.⁴²

Spektroskopische Untersuchungen an silicierten Nickelscheiben zeigten, dass eine Wanderung des Siliciums in das Nickel in Abhängigkeit von der Belastungszeit auftrat. Die Oberfläche ist siliciumreich; Chlor wurde in dieser Region ebenfalls nachgewiesen. Nickel und Silicium lagen in der Oxidationsstufe ± 0 vor. Es ist aber davon auszugehen, dass bei erhöhter Temperatur chlorhaltige Si^{II}-Spezies an der Oberfläche vorliegen. Bei Abkühlung geschieht dann Disproportionierung in Si⁰ und Si^{IV}, das als Chlorsilan in die Gasphase übergeht.⁴²

3.4.5 Darstellung von Siliciden anderer Metalle durch Belastung mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Gasgemisch

WALTER untersuchte neben Katalysatoren auf Basis von Nickel auch andere Metalle, bei identischer Belastung mit SiCl₄/H₂, auf deren Eignung als Katalysatoren. Für diese Untersuchungen wurden die Oxalate von Cobalt, Kupfer und Eisen zunächst im Wasserstoffstrom zum Metall reduziert; Palladium, Platin, Molybdän und Rhenium als reine Metalle eingesetzt und anschließend mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff bei einer Reaktionstemperatur von 600°C belastet. Die Bildung von Trichlorsilan diente als Indikator für die abgeschlossene Bildung der entsprechenden Silicidphase(n) und das Erreichen des Gleichgewichtszustandes.⁴⁴

RÖVER konnte nach Belastung verschiedener Metalle mit Siliciumtetrachlorid bei 800 °C die in Tabelle 4 aufgeführten Phasen identifizieren:

Tabelle 4: Identifizierte Phasen im System Metall (oder -verbindung) + SiCl₄/H₂ im Gleichgewicht bei 800 °C (aus ⁴⁰)

Eingesetztes Metall oder -verbindung	identifizierte Phasen
Y, YCl ₃	YCl ₃ , Si
La, LaCl ₃ , La ₅ Si ₃ , LaSi ₂	LaCl ₃ , Si
Ti	TiCl ₄
Zr	ZrCl ₄
V	VSi ₂ , V ₅ Si ₃
Nb, NbH _{1,16}	Nb, NbSi ₂
Ta	Ta
Cr	Cr ₃ Si, CrSi ₂ , CrCl ₃ , unbek. Ph.
Mo	Mo ₅ Si ₃ , MoSi ₂
W	W, WSi ₂
Mn ₅ Si ₃	MnCl ₂
Re	ReSi ₂ (600 °C ⁴²)
Fe	FeSi, Fe ₅ Si ₃
Co	CoSi
Pd	Pd ₂ Si
Pt	unbek. Phase (600 °C ⁴²)
Cu	Cu ₃ Si, Cu ₅ Si

Neben dem Silicid kann auch das Metallchlorid in Konkurrenz entstehen. Notwendiges Kriterium der Silicidbildung ist die Reduzierbarkeit des Metallchlorids mit Wasserstoff, wofür die freie Bildungsenthalpie des entsprechenden Metallchlorids höher als der Schwellenwert von $\Delta_R G = -320 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sein muss. Ist diese größer, entstehen Silicide, andernfalls Metallchloride.⁴⁰

Bei Belastung von Mangan mit Siliciumtetrachlorid ist bei thermodynamisch kontrollierter Reaktion die Bildung von Manganchlorid zu erwarten; bei Cobalt und Eisen dagegen Silicide. Eisen, Kupfer und Chrom sollten im Bereich niedriger Temperaturen Metallchloride, im Bereich höherer Temperaturen aber Silicide bilden. Die experimentellen Befunde zeigten Übereinstimmungen (Ti, Zr, V, Fe, Co, Ni, Pd), teilweise aber auch völlige Abweichungen (Ta, Cu) von den thermodynamischen Berechnungen.⁴⁰

3.5 Darstellung von Nickelsiliciden aus Nickelhalogeniden und Silicium

3.5.1 Vorbetrachtungen zum Reaktionssystem

Die Synthese von Nickelsiliciden aus Nickelsalzen und Silicium wurde bisher nur in wenigen Arbeiten beschrieben.^{24 42} Für die Umsetzungen mit Silicium können Nickelhalogenide als reaktive Komponente eingesetzt werden. Da Nickel(II) entsprechend reduziert werden muss, ist die den Nickelhalogeniden zuzusetzende Gesamtmenge Silicium für die Reduktion und die Silicidbildung zu dimensionieren. Hiervon ausgehend lassen sich Stoff-Bilanzgleichungen für die Bildung der verschiedenen Nickelsilicide nach unterschiedlichen Ausgangsstöchiometrien formal nach Gleichung (23) bis (28) aufstellen:



(X: F, Cl, Br, I)

Eine besondere Bedeutung kommt bei diesen Reaktionen der Gasphase über den festen Stoffen zu. Bei thermodynamischen Betrachtungen der Systeme Silicium/Fluor/Wasserstoff durch LEE et. al. und Silicium/Chlor/Wasserstoff sowie Silicium/Brom/Wasserstoff durch HUNT wurden temperaturabhängig die auftretenden Stoffe berechnet.^{45 46} Die jeweiligen Zusammensetzungen der Gasphase sind im Bild 15 graphisch dargestellt.

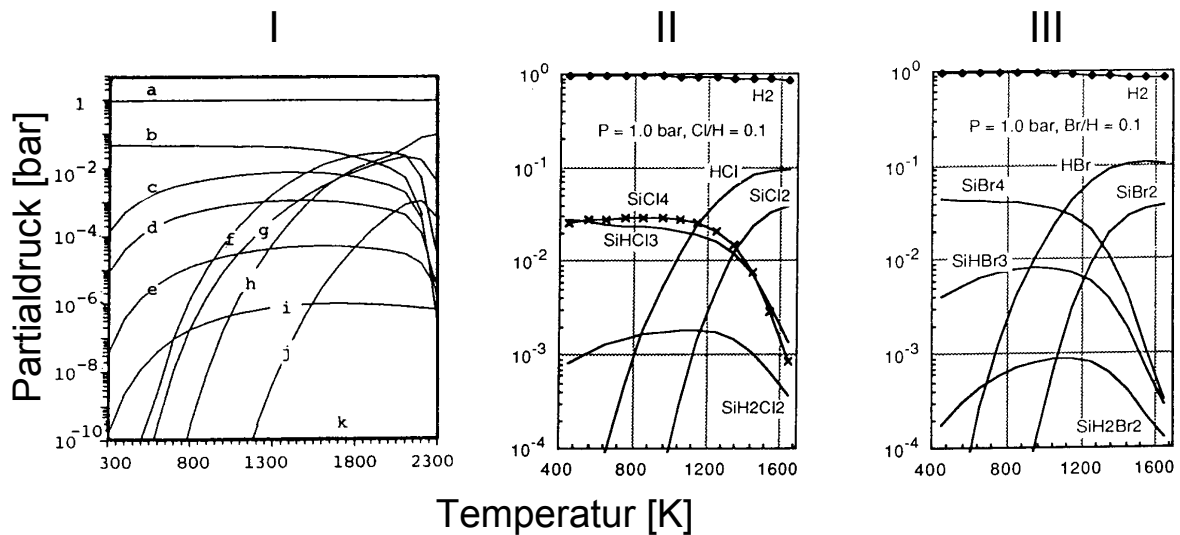


Bild 15: Änderung der Partialdrücke der Gase in den Systemen Silicium/Fluor/Wasserstoff, Silicium/Chlor/Wasserstoff und Silicium/Brom/Wasserstoff; Grafik I: System Si/F/H, $p = 1$ bar, $F:H = 0,1$ (a: H_2 , b: SiF_4 , c: $SiHF_3$, d: SiH_2F_2 , e: SiH_3F , f: SiF_3 , g: HF , h: SiF_2 , i: SiH_4 , j: SiF , k: Si_2H_6); Grafik II: System Si/Cl/H, $p = 1$ bar, $Cl:H = 0,1$; Grafik III: System Si/Br/H, $p = 1$ bar, $Cl:H = 0,1$ (aus ⁴⁵ und ⁴⁶)

Für die eigenen Darstellungsversuche, bei denen in Gegensatz zu diesen Berechnungen noch zusätzlich feste Phasen vorliegen, sind besonders die vorliegenden Spezies bei den Temperaturen von 500 °C und 800 °C relevant. Diese werden in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Zusammensetzung der Gasphasen in Bild 15 bei 500 °C und 800 °C und die temperaturabhängig auftretenden Veränderungen (Stoffe nach abnehmenden Gehalten geordnet)

System Si/F/H		
500 °C	800 °C	Veränderungen
SiF ₄ , SiHF ₃ , SiH ₂ F ₂ , SiH ₃ F, SiF ₃ , SiH ₄ , HF	SiF ₄ , SiHF ₃ , SiH ₂ F ₂ , SiF ₃ , SiH ₃ F, HF, SiF ₂ , SiH ₄	leichte Abnahme: SiF ₄ ; leichte Zunahme: SiHF ₃ , SiH ₂ F ₂ , SiH ₃ F, SiH ₄ ; neu: SiF ₂ ; starke Zunahme: SiF ₃ , HF
System Si/Cl/H		
500 °C	800 °C	Veränderungen
SiCl ₄ , SiHCl ₃ , SiH ₂ Cl ₂ , HCl	SiCl ₄ , SiHCl ₃ , SiH ₂ Cl ₂ , SiCl ₂	leichte Abnahme: SiHCl ₃ ; leichte Zunahme: SiH ₂ Cl ₂ ; neu: SiCl ₂ ; starke Zunahme: HCl
System Si/Br/H		
500 °C	800 °C	Veränderungen
SiBr ₄ , SiHBr ₃ , HBr, SiH ₂ Br ₂	SiBr ₄ , HBr, SiHBr ₃ , SiH ₂ Br ₂	leichte Abnahme: SiBr ₄ ; leichte Zunahme: SiH ₂ Br ₂ ; neu: SiBr ₂ ; starke Zunahme: HBr

Die Systeme Silicium/Chlor/Wasserstoff und Silicium/Brom/Wasserstoff weisen große Ähnlichkeiten auf, unterscheiden sich aber deutlich vom dritten. Trifluorsilan ist instabiler als die Chlor- und Bromanaloga. Die Bildung von freiem Dichlorsilylen beginnt bei ca. 730 °C, die von Dibromsilylen bei 700 °C, während Difluorsilylen erst ab ca. 1070 °C auftritt. Unterhalb dieser Temperaturen können solche Spezies nur gebunden an die Oberfläche fester Phasen auftreten. Anstelle von SiF₂ wurde aber bereits ab 230 °C SiF₃ erhalten. Insgesamt treten freie Silylene in den Systemen Si/Cl/H und Si/Br/H aber bereits bei niedrigeren Temperaturen als im System mit Fluor auf.

Die Resultate oben stehender Betrachtungen decken sich mit den Beobachtungen bei der Pyrolyse von Difluorsilan. Es wurden SiHF₃, SiF₄, SiF₃ und SiF₂ charakterisiert. Während SiCl₃ deutlich instabiler als SiCl₂ ist, liegen die Verhältnisse bei den Fluoranaloga entgegengesetzt.⁴⁷

Da bei der Synthese von Siliciden aus Nickelhalogeniden und Silicium in exothermer Reaktion Siliciumtetrahalogenide gebildet werden, ist der Energieumsatz entsprechend verschieden. Bei Betrachtung der Bildungsenthalpien (Tabelle 6) wird dies deutlich:

Tabelle 6: Bildungsenthalpien von Siliciumtetrahalogeniden⁴⁸

	$\Delta_B H$ [kJ · mol ⁻¹]
SiF ₄	1589,21
SiCl ₄	708,23
SiBr ₄	397,91
SiI ₄	214,11

Aus thermodynamischen Berechnungen der Reaktion (27) wurden die in Tabelle 7 angegebenen Werte für die Reaktionsenthalpie und den dekadischen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten erhalten:

Tabelle 7: Thermodynamische Daten zur Halogenvariation für Reaktion (27)⁴⁹

	$\Delta_R H$ (298 K) [kJ · mol ⁻¹]	$\lg(K)$ bei 298 K	beobachtete Starttemperatur der Umsetzung nach Gleichung (27)
NiF ₂	- 470,20	91,41	270 - 290 °C
NiCl ₂	- 222,76	48,02	400 – 420 °C
NiBr ₂	- 162,42	37,43	> 500 °C
NiI ₂	- 124,77	31,07	Zersetzung NiF ₂

Neben den Siliciden bildet sich bei den Umsetzungen stets Siliciumtetrahalogenid, das bei Anwesenheit von Wasser zu Halogenwasserstoff und sehr feinteiligem Siliciumdioxid reagiert. Zur Vermeidung dessen ist ein sorgfältiger Ausschluss von Wasser unbedingt geboten.

Die Trocknung des Siliciumpulvers (Halbleitersilicium; Korngröße $\leq 0,05$ mm) bedarf keines größeren Aufwandes. Hier reicht die Behandlung im Trockenschrank bei 120...130 °C in 120 min aus.

Nickelchlorid kristallisiert aus wässrigen Lösungen als Hexahydrat NiCl₂ · 6 H₂O. Bei höheren Temperaturen tritt durch noch vorhandenes Kristallwasser partielle Hydrolyse ein, die zu basischen Salzen führt. Die Entwässerung ist aber auf drei Wegen durchführbar (Kochen mit Thionylchlorid, Überführung in Hexamminnickel(II)-chlorid und dessen anschließende thermische Zersetzung, Erwärmung im trockenen Chlorwasserstoffstrom), wobei sich die Trocknung mit Chlorwasserstoff aufgrund günstiger Handhabung und guten Trockeneffektes bewährt hat. Nach einiger Zeit zeigte sich aber trotz Aufbewahrung im Exsikkator über Kieselgel eine langsame Aufnahme von Feuchtigkeit. Optisch war diese nicht festzustellen. Bei der Untersuchung der Produkte zeigte sich der Effekt, dass bei Verwendung von älterem und damit geringfügig feuch-

terem Nickelchlorid die Gehalte der Produkte an Chlorid und ebenfalls an elementarem Nickel anstiegen.

Nickelfluorid wurde durch Umfällung (siehe Anhang) selbst dargestellt. Es lässt sich thermisch weitgehend entwässern; Restfeuchtigkeit wurde ebenfalls im HCl-Strom entfernt. Nickelbromid und -iodid konnten durch geeignete Synthesen wasserfrei erhalten werden.

Die freien Bildungsenthalpien der Nickelsilicide wurden für 500 °C berechnet. Es fällt ein Minimum bei der Phase Ni₂Si auf, wie Bild 16 verdeutlicht. (Aus den erhaltenen Werten lässt sich eine Modellierung der Funktion zu $\Delta_B G^0 = x_{Si} (1-x_{Si}) (a + b (2x_{Si} - 1))$; a = -63,26 kJ · mol⁻¹ · Atom⁻¹; b = -205,49 kJ · mol⁻¹ · Atom⁻¹ ermitteln.)

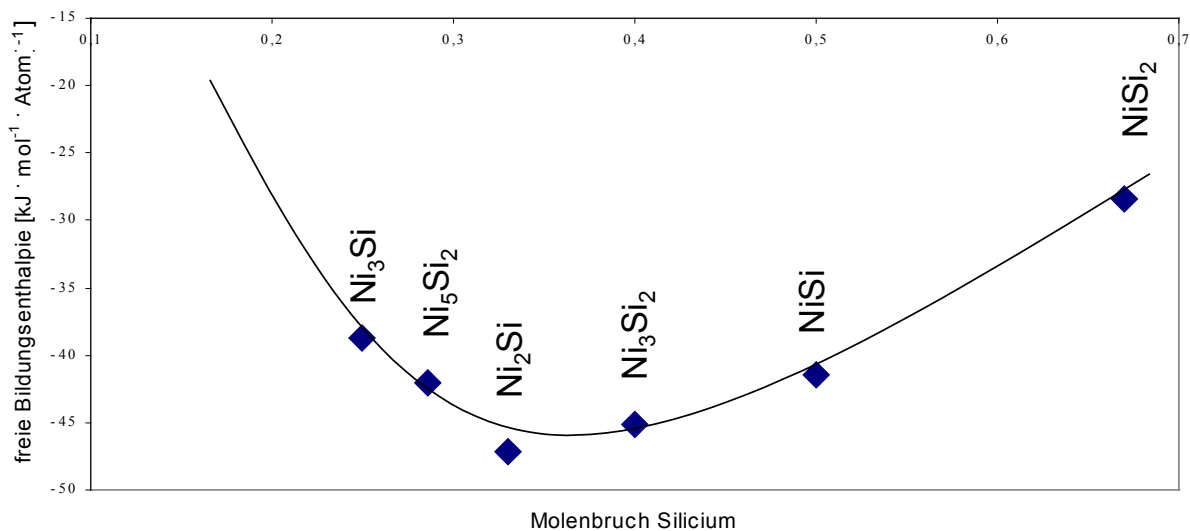


Bild 16: Abhängigkeit der freien Bildungsenthalpie der Nickelsilicide bei 500 °C vom Molenbruch Silicium

Ni₂Si stellt somit die thermodynamisch stabilste Phase bei 500 °C im System dar. Für NiSi₂ wurde ein in Bezug auf die weiteren Silicide wesentlich höherer Wert für $\Delta_B G^0$ erhalten, womit dieses praktisch nicht entstehen sollte. Die experimentellen Ergebnisse werden das bestätigen.

Für die Reaktion von Nickelchlorid mit Silicium unter Argon wurden thermodynamische Berechnungen durchgeführt. Die Starttemperatur der Umsetzung liegt bei 300 °C, weshalb die folgenden Berechnungen für diese Temperatur vorgenommen wurden. In Tabelle 8 sind die adiabatische Reaktionstemperatur (bis zu der sich das System aufheizen kann), die Reaktions-

enthalpie pro mol Nickelchlorid sowie pro mol Formelumsatz in Abhängigkeit von der eingesetzten Eduktstöchiometrie aufgeführt.

Tabelle 8: Berechnete adiabatische Temperaturen und Reaktionsenthalpien für die Reaktion von Nickelchlorid mit Silicium unter Argon und Wasserstoff bei 300 °C

Eduktgemisch	adiabatische Temperatur [°C]	$\Delta_R H$ pro mol NiCl_2 [kJ]	$\Delta_R H$ pro mol For- melumsatz [kJ]
Reaktion unter Argon			
2 NiCl_2 + 2 Si	1147,4	- 88,1	- 176,2
6 NiCl_2 + 7 Si	1094,6	- 90,8	- 544,7
2 NiCl_2 + 3 Si	1011,2	- 97,5	- 195,0
2 NiCl_2 + 5 Si	991,9	- 110,6	- 221,2
Reaktion unter Wasserstoff			
2 NiCl_2 + 2 Si		- 80,9	- 161,7
6 NiCl_2 + 7 Si		- 92,7	- 556,2

Während die adiabatischen Reaktionstemperaturen mit Erhöhung der eingesetzten Stoffmenge an Silicium abfallen, steigen die Reaktionsenthalpien pro mol Nickelchlorid leicht an. Sie liegen alle in der gleichen Größenordnung. Das rührt daher, dass das Verhältnis von Nickelchlorid zum gebildeten Siliciumtetrachlorid bei den Bilanzgleichungen (23) – (28) identisch ist. Die Reaktionsenthalpie der Silicid-Bildungsreaktion ist größtenteils Wärme, die durch die Bildung des Siliciumtetrachlorids freigesetzt wird.

Die Betrachtung der entstehenden Produkte lieferte für 300 °C die im Bild 17 demonstrierten Ergebnisse (erhaltene Zahlenwerte im Anhang):

Produktzusammensetzung unter Argon-Atmosphäre

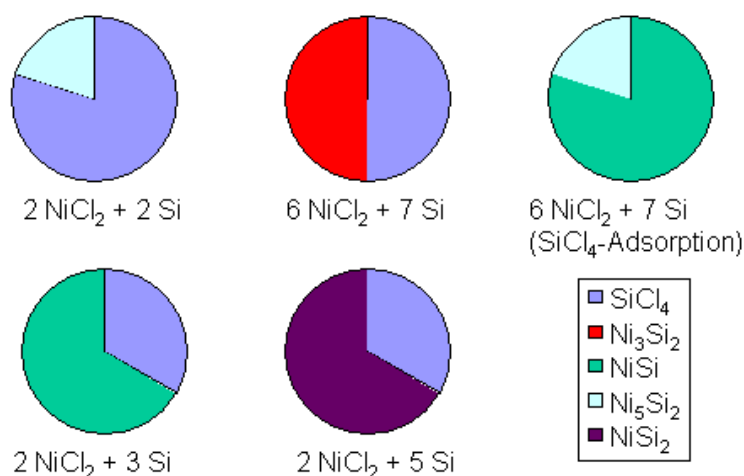


Bild 17: Berechnete Zusammensetzung der Produkte für die Reaktion von Nickelchlorid mit Silicium unter Argon (300 °C)

Mit steigender Siliciummenge im Eduktgemisch wurden jeweils siliciumreichere Silicidphasen und weniger Siliciumtetrachlorid als Produkte erhalten; im Falle gleicher Stoffmengenverhältnisse von Nickelchlorid und Silicium ergab sich aber nicht das nach der Bilanzgleichung (24) erwartete Ni₂Si sondern das nickelreichere Silicid Ni₅Si₂. Bei steigender Menge an Silicium im Eduktgemisch entsprachen die Ergebnisse den Bilanzgleichungen (26) bis (28). Bei der Annahme einer starken Siliciumtetrachlorid-Adsorption durch das Reaktionsgemisch wurde nicht das erwartete Ni₃Si₂ erhalten. Es trat statt dessen eine Aufspaltung in eine siliciumärmere und –reichere Silicidphase auf. Bei den Umsetzungen unter Gasströmung ist eine SiCl₄ – Adsorption aber auszuschließen.

Für die Reaktion von Nickelchlorid mit Silicium unter Wasserstoff wurden ebenfalls thermodynamische Berechnungen durchgeführt. In Tabelle 8 sind die Reaktionsenthalpie pro Mol Nickelchlorid sowie pro Mol Formelumsatz in Abhängigkeit von der eingesetzten Eduktstöchiometrie für zwei ausgewählte Reaktionen aufgeführt. Die erhaltenen Werte sind mit denen der Umsetzungen unter Argon vergleichbar und weisen der gleichen Trend auf.

Die Betrachtung der entstehenden Produkte lieferte für die Reaktionstemperaturen von 300 und 800 °C unterschiedliche Ergebnisse (Bild 18; erhaltene Zahlenwerte im Anhang):

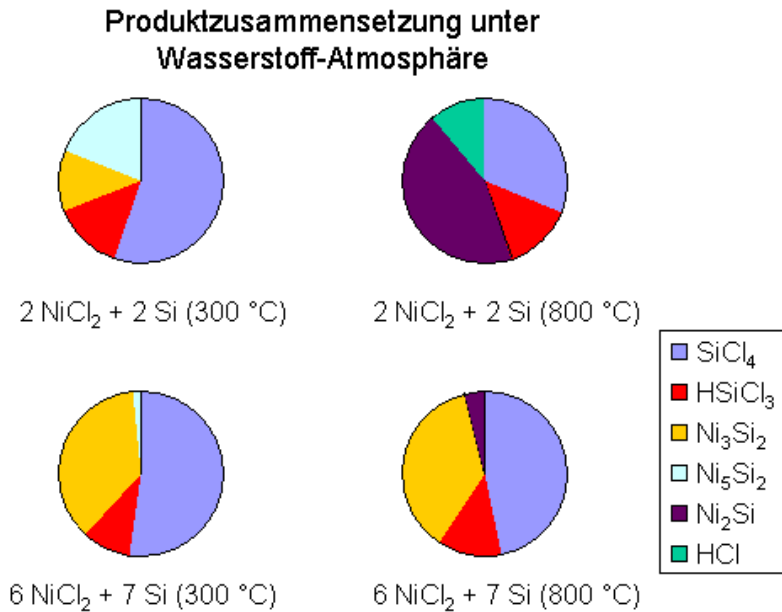


Bild 18: Berechnete Zusammensetzung der Produkte für die Reaktion von Nickelchlorid mit Silicium unter Wasserstoff

Die für Reaktionen unter Wasserstoff erhaltenen Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen weichen stark von denen unter Vorgabe der Argon-Atmosphäre ab. Neben Siliciumtetrachlorid traten Trichlorsilan und Chlorwasserstoff zusätzlich als gasförmige Reaktionsprodukte auf. Chlorwasserstoff wird durch die ab 400 °C beginnende Reduktion des Nickelchlorids durch Wasserstoff²⁴ gebildet. Bei gleichen eingesetzten Stoffmengen an Nickelchlorid und Silicium wurde bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C das nach der Bilanzgleichung (24) erwartete Ni₃Si₂ neben einer nickelreicheren Silicidphase erhalten. Wird eine Anhebung der Reaktionstemperatur vorgegeben, diagnostizieren die Gleichgewichtsberechnungen eine verminderte Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte und zusätzliches Auftreten von Chlorwasserstoff sowie Ni₂Si als einzige Silicidphase. Die bei Argon als Reaktionsatmosphäre beobachtete Verminderung der Bildung von Siliciumtetrachlorid mit vergrößerter Menge an eingesetztem Silicium trat hier nicht auf. Bei 300 °C wurde die nach der Bilanzgleichung (26) erwartete Silicidphase Ni₃Si₂ als Produkt berechnet. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur ändert bei dieser Ausgangsstöchiometrie nur wenig an der Zusammensetzung des Produktgemisches. Wie im Falle der obigen Stöchiometrie wird auch hier bei erhöhter Temperatur Ni₂Si gebildet.

Weiterhin wurden Berechnungen zum Einfluss des Wasserstoffs auf die Zusammensetzung der Produkte durchgeführt (Bild 19; erhaltene Zahlenwerte im Anhang):

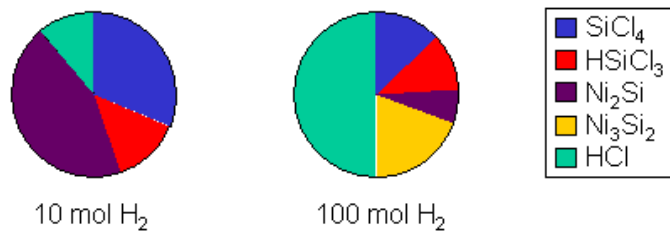


Bild 19: Berechneter Einfluss der Wasserstoffmenge auf die Produktzusammensetzung der Reaktion von Nickelchlorid mit Silicium nach Gleichung (24) bei 800 °C

Bei Vorgabe einer Verzehnfachung der Wasserstoffmenge lieferten die Berechnungen einen verringerten Austrag von Silicium aus dem Reaktionsgemisch verbunden mit einem Anstieg der Bildung von Chlorwasserstoff. Dem folgend trat das siliciumreichere Silicid Ni₃Si₂ auf.

3.5.2 Variation der Ausgangstöchiometrien

Für die Umsetzungen wurden die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte Apparatur (Bild 12) und der vertikale Rohrreaktor (Bild 13) eingesetzt.

Aus Nickelchlorid und Silicium wurden Tabletten (∅ 8 mm, Höhe 5 mm) gepresst,

Probe 1: 6 mol NiCl₂ + 7 mol Si (für Ni₃Si₂)

Probe 2: 2 mol NiCl₂ + 3 mol Si (für NiSi)

Probe 3: 2 mol NiCl₂ + 5 mol Si (für NiSi₂)

um die gewünschte Silicidstöchiometrie bei der Bildung zu begünstigen.

Das tablettierte Stoffgemisch wurde in den Reaktor eingefüllt und im reinen Wasserstoffstrom (30 mL · min⁻¹) eine Stunde bei 250 °C belassen. Hierdurch sollten die Luft und Feuchtigkeit aus der Apparatur und dem Probengemisch entfernt werden. Danach wurde der Strom des reinen Wasserstoffs auf 65 mL · min⁻¹ verstärkt. Zusätzlich wurde ein zweiter Wasserstoffstrom mit 15 mL · min⁻¹ durch den auf 20 °C thermostatierten Verdampfer für Siliciumtetrachlorid geleitet (molares Verhältnis H₂/SiCl₄ ≈ 4:1). Durch das SiCl₄ sollte die Anwesenheit von Wasserspuren in Reaktor und Reaktionsgemisch ausgeschlossen werden.

Bei der Erhöhung der Reaktionstemperatur zeigte sich bei 410 ... 420 °C ein starker exothermer Effekt. Zu diesem Zeitpunkt wurde die SiCl₄-Zudosierung beendet und die Ofenheizung abge-

stellt. Für kurze Zeit stieg die Temperatur bis auf Werte von 530 °C an. Die Entwicklung von Siliciumtetrachlorid war deutlich am Reaktorausgang zu beobachten.

Nach Abkühlung des Reaktors wurde der Wasserstoffstrom unterbrochen und das Produkt ausgebaut. Da das tablettierte Reaktionsgemisch im Reaktor auf einem Siebboden vorlag und teilweise zerfiel, gelangten kleine Mengen des Produkts in das Gaszuleitungsrohr oder blieben im Siebboden zurück. Eine genaue Bestimmung der Masse der Reaktionsprodukte war daher nicht möglich. Zur Lagerung dienten luftdicht verschlossenen Plastflaschen unter Argon.

Für die Anwendung der Röntgenpulverdiffraktometrie wurde unmittelbar nach Ausbau aus dem Reaktor die dafür erforderliche Menge zum Schutz vor Oxidation mit Paraffinöl vermischt und auf die Trägerplatte aufgestrichen.

Trotz eines verschiedenen stöchiometrischen Verhältnisses NiCl_2/Si der Ausgangsstoffe entstand ein Produktgemisch mit nahezu gleichem Phasenbestand aber unterschiedlichen Elementgehalten. Die Reaktionsgase wurden infrarot-spektroskopisch untersucht, wobei sich nur Siliciumtetrachlorid (ein Peak bei 610 cm^{-1}) nachweisen ließ. Der Masseverlust der Proben nach der Reaktion, abzüglich der in den Produkten verbliebenen Masse an Chlorid, entsprach ebenfalls der freigesetzten Menge an Siliciumtetrachlorid.

Die Produkte waren ferromagnetisch; Nickel war pulverdiffraktometrisch jedoch nicht in allen Fällen sicher zu identifizieren. Bei den siliciumreicheren Ansätzen lag noch eine geringe Menge unumgesetztes Silicium vor; Nickelchlorid war nicht mehr vorhanden.

Auch die chemische Analyse lieferte keine stark abweichenden Elementgehalte, vgl. Tabelle 9.

Tabelle 9: Zusammensetzung der Produkte der Reaktion von Nickelchlorid mit Silicium unter Wasserstoff bei Variation der Stöchiometrie des Ausgangsgemisches (Phasen nach abnehmenden Anteilen sortiert; Elementgehalte in Atom-%)

angestrebte Stöchiometrie	Produkte	Ni	Si	Cl
Ni_3Si_2	Ni_3Si_2 , Ni_2Si , Si, Ni	43,3	55,7	1,0
NiSi	Ni_2Si , Ni_3Si_2 , wenig NiSi und Si	42,7	56,3	1,0
NiSi_2	Ni_2Si , Ni_3Si_2 , NiSi , wenig Si	38,5	60,3	1,2

Der Phasenbestand der Proben war sehr ähnlich und kaum beeinflussbar; auch die Elementgehalte lagen in den gleichen Bereichen.

Das gebildete Siliciumtetrachlorid reagiert unter Einstellung des Gleichgewichtes mit dem bereits gebildeten Silicid. Dadurch kann es zu nachträglichen Reaktionen kommen, die die Aufnahme von Silicium, wie auch den Austrag beinhalten.

Durch die thermodynamischen Berechnungen wurde Ni_3Si_2 als die hauptsächlich entstehende Phase für die Umsetzung gemäß Gleichung (26) unter Wasserstoff neben Ni_2Si vorhergesagt. Diese Silicide wurden im Produkt auch als Hauptkomponenten trotz der kurzen Reaktionszeit identifiziert. Daneben lagen aber auch Nickel und unumgesetztes Silicium vor. Bei Erhöhung der eingesetzten Siliciummenge folgte das System aber nicht der Vorhersage zur Bildung siliciumreicherer Silicide. Die siliciumreichste in den Produkten vorkommende Phase war NiSi ; NiSi_2 trat in keinem Fall auf. Die Phase Ni_3Si_2 wurde auch in diesen Fällen identifiziert, was in der hohen Reaktionsenthalpie pro mol Formelumsatz für diese Silicid begründet sein kann.

Werden die so gebildeten Silicid-Phasengemische bei ca. 650°C mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff belastet, wird Siliciumtetrachlorid in Trichlorsilan umgewandelt. Unterschiede der Hydrieraktivität zu Silicid-Katalysatoren, die aus pyrophorem Nickel und SiCl_4 erzeugt worden waren, traten nicht auf.

In weiteren Versuchen konnte gezeigt werden, dass die anfängliche Zudosierung von Siliciumtetrachlorid zum Gasstrom bis zum Einsetzen der Reaktion des Nickelchlorids mit dem Silicium nicht erforderlich ist. Ohne diese wurden identische Ergebnisse erzielt. In allen folgenden Darstellungsversuchen wurde deshalb darauf verzichtet.

Die gezielte Trennung des erhaltenen Phasengemisches war nicht möglich. Versuche zur Abtrennung des elementaren Nickels in den Produkten (durch Säureextraktion) oder des Sili-

ciums (durch Baseextraktion) waren ebenso nicht erfolgreich, da stets ein Teil der Silicidphasen mit abgebaut wurde.

3.5.3 Variation der Gasatmosphäre

Die Bildung von Nickelsiliciden aus Nickelchlorid und Silicium sollte in der beschriebenen Weise nicht nur unter einer reduzierenden Wasserstoffatmosphäre, sondern auch unter einer inerten Argonatmosphäre möglich sein.

Ein gemäß Gleichung (26) tablettiertes Gemisch wurde im vertikalen Rohrreaktor unter Gasströmung von jeweils $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ umgesetzt. Unter Wasserstoff ist die ab ca. 400°C beginnende Reduktion des Nickels nach Gleichung (29)



zu erwarten, die durch entstehendes Nickel autokatalysiert verläuft.²⁴ Weiterhin können auch Silicium-Chlor-Bindungen hydrodehalogeniert und bereits gebildeten Silicidphasen abgebaut werden.

Die Temperaturführung und die Gasströme sollten den Versuchen unter Wasserstoff weitgehend ähnlich sein. Bei 250°C und einer Gasströmung von $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ wurde das Stoffgemisch zwei Stunden belassen. Danach begann die Vergrößerung des Gasstromes auf $65 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und die Zudosierung von Siliciumtetrachlorid ($15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ Ar durch Verdampfer [20°C] geleitet). Bei der Erhöhung der Reaktortemperatur zeigte sich bis 500°C weder ein exothermer Effekt noch eine starke Entwicklung von Siliciumtetrachlorid. Die Temperatur wurde dann auf 600°C erhöht und 30 min beibehalten. Nach Unterbrechung der SiCl_4 -Zudosierung zu den festen Reaktionsprodukten wurde unter reinem Argon freigespült und abgekühlt.

Die röntgenographische Phasenanalyse machte die Unterschiede der Versuchsergebnisse zu denen unter Wasserstoffatmosphäre deutlich. Allerdings wurde hier eine Temperatur von 530°C nur kurzzeitig erreicht, unter Argon jedoch eine Stunde bei 600°C gearbeitet. In Bild 20 und Bild 21 sind die im Pulverdiffraktogramm erhaltenen Reflexe dargestellt:

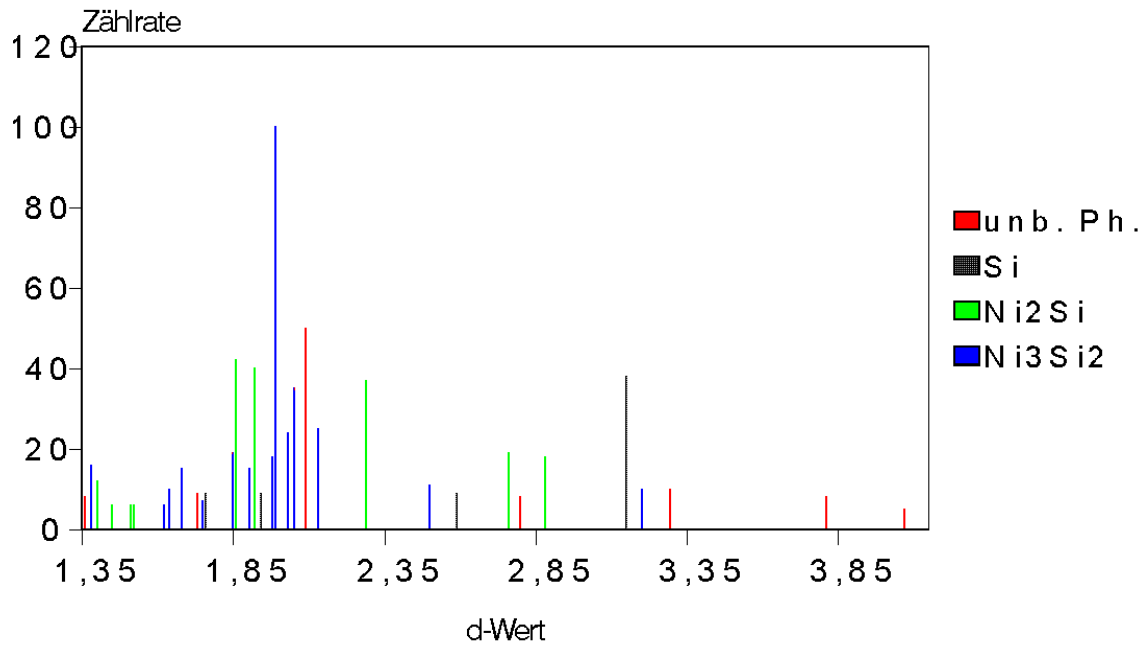


Bild 20: Reflexe des Pulverdiffraktogrammes eines aus Nickelchlorid und Silicium unter **Wasserstoff** erhaltenen Produktes (vertikaler Rohrreaktor); nicht zuordenbar: Reflexe bei d-Werten von 1,36; 1,73; 2,09; 2,81; 3,32; 3,82; 4,09

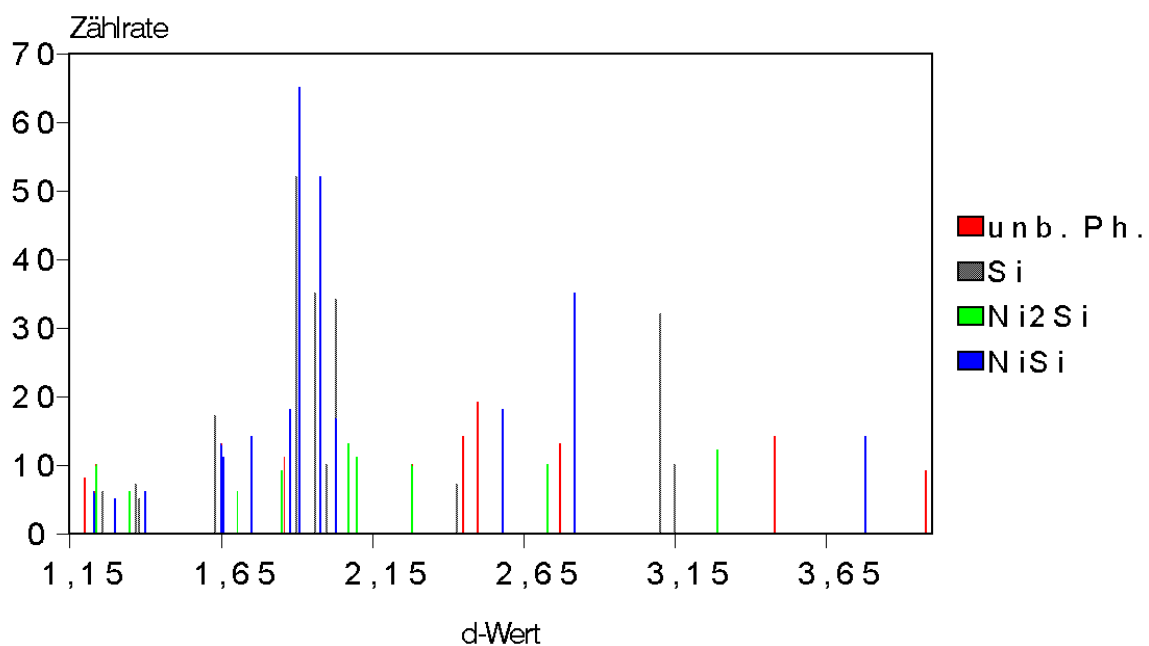


Bild 21: Reflexe des Pulverdiffraktogrammes eines aus Nickelchlorid und Silicium unter **Argon** erhaltenen Produktes (vertikaler Rohrreaktor); nicht zuordenbar: Reflexe bei d-Werten von 1,20; 2,43; 2,47; 2,74; 3,44

Wie im Falle der Synthese aus den Elementen waren auch hier Reflexe zu beobachten, die sich keinen der schon bekannten Phasen zuordnen lassen. Amorphe Anteile, die sich im Pulverdiffraktogramm als breite Peaks zeigen, traten nicht auf. Neben Gitterbruchstücken der Ausgangsstoffe und Übergangskomplexe kommt hier auch das Auftreten metastabiler Phasen in Frage. Die Gitter der Ausgangsstoffe müssen ab- und die neuen Silicidgitter aufgebaut werden. Durch die Reaktionsbedingungen (relativ niedrige Temperatur, kurze Reaktionszeiten) ist die Diffusion von Atomen von den Gitterplätzen im alten Gitter zu den entsprechenden bevorzugten im neuen Gitter behindert, wodurch diese metastabilen Phasen gebildet werden. Die nicht zuordenbaren Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen der unter Wasserstoff (bei d-Werten von 1,36; 1,73; 2,09; 2,81; 3,32; 3,82; 4,09) und Argon (bei d-Werten von 1,20; 2,43; 2,47; 2,74; 3,44) erhaltenen Produkte wurden nicht bei identischen Glanzwinkeln beobachtet; es handelt sich nicht um die gleiche Phase(n).

Die chemische Zusammensetzung der Proben (Tabelle 10) weicht ebenfalls nicht unbeträchtlich voneinander ab:

Tabelle 10: Zusammensetzung der Produkte der Reaktion von Nickelchlorid mit Silicium gemäß Gleichung (26) bei Variation der Reaktionsatmosphäre (Phasen nach abnehmenden Anteilen sortiert; Elementgehalte in Atom-%)

Atmosphäre	Phasen	Ni	Si	Cl
Wasserstoff	Ni ₃ Si ₂ , Ni ₂ Si, Si	43,3	55,7	1,0
Argon	NiSi, Si, Ni ₂ Si	57,1	37,9	5,0

Unter Wasserstoff trat bevorzugt die nickelreichere Phase Ni₃Si₂ auf, obwohl der Gesamtgehalt an Nickel unter Argon höher ausfiel. Unter Wasserstoff wird das Nickelchlorid teilweise zu elementarem Nickel nach Gleichung (29) reduziert, das dann nicht mehr mit dem Silicium reagiert. Dies erklärt den unter Wasserstoff höheren Siliciumgehalt. Unter Argon entfällt diese Reaktion. Der dort erhöhte Halogengehalt deutet auf unumgesetztes Nickelchlorid hin. Reflexe dessen traten im Pulverdiffraktogramm nicht auf, was aber auch in der Nachweisgrenze dieser Methode begründet ist.

Durch die thermodynamischen Berechnungen wurden für die Umsetzung gemäß Gleichung (26) unter Argon Ni₃Si₂ im Gleichgewicht mit Siliciumtetrachlorid als Reaktionsprodukte vorhergesagt. Bei Annahme der Adsorption des Siliciumtetrachlorids vom Reaktionssystem wurde NiSi als überwiegend entstehende Silicidphase ermittelt (vgl. Bild 17). Durch die Gas-

strömung im Experiment ist eine Adsorption von Siliciumtetrachlorid aber nicht zu erwarten. Neben unumgesetztem Silicium und Ni_2Si wurde NiSi als Hauptkomponente im unter Argon erhaltenen Produkt identifiziert (Aussagen zum System mit Wasserstoff siehe oben). Es lässt sich aus dem Produktspektrum kein thermodynamisch bestimmter Reaktionsverlauf ableiten. Bei Erhöhung der eingesetzten Siliciummenge folgte das System aber auch unter Argon nicht dem berechneten Produktspektrum. Auch hier wurde NiSi als siliciumreichste Silicidphase identifiziert, die stets mit mindestens einer weiter Phase im Gemisch vorlag.

Unter Beteiligung von Wasserstoff können neben Siliciumtetrachlorid auch Di- und Trichlor-silan als Abgangsprodukte sowie Chlorwasserstoff gebildet werden. Intermediär sollten Bildungs- und Folgereaktionen der Silylene, die an der Oberfläche der Silicidphasen adsorbiert sind, ablaufen, Gleichung (30) und (31):



Der Austrag von Silicium kann dagegen unter Argon-Atmosphäre ausschließlich in Form von SiCl_4 geschehen, was die abweichenden Ergebnisse bedingt.

Zur Klärung dessen wurden die bei der Reaktion freigesetzten Gase zunächst in Gasmäusen aufgefangen und später mit Hilfe von Argon in eine Gasküvette für die Infrarot-Spektroskopie überführt und untersucht. Da die zu erwartenden Absorptionen sehr empfindlich sind, reichte eine Küvettenlänge von 10 cm aus. Schwingungen von Silicium-Wasserstoff-Bindungen ($2100 - 2250 \text{ cm}^{-1}$ ⁵⁰) wurden in keinem Fall beobachtet. Die Bindungen zwischen Silicium und Chlor sowie Silicium und Fluor lieferten schmale Peaks bei 620 und 800 cm^{-1} (Literatur $400 \dots 760$ und $580 \dots 1050 \text{ cm}^{-1}$ ⁵⁰). In seltenen Fällen traten weiterhin die für Chlorwasserstoff typigen Multipletts im Bereich von $2700 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ ⁵¹ mit geringer Intensität auf (Entstehung von HCl durch hydrolytische Zersetzung von Siliciumtetrachlorid).

Weder für den Prozess unter Wasserstoff noch unter Argon ließen sich in den Reaktionsgasen Silicium-Wasserstoff-Bindungen identifizieren. Daraus wird geschlussfolgert, dass bei den untersuchten Reaktionen stets nur die Siliciumtetrahalogenide als Endprodukte gebildet werden. Wasserstoffhaltige Silane können nur als kurzzeitig existierende Zwischenprodukte auftreten.

3.5.4 Änderung des Aufheizregimes

Zunächst wurden die Bildungsversuche zu den Siliciden im vertikalen Rohrreaktor (siehe Kapitel 3.4.3) durchgeführt, da sich dieser bei vorangegangenen Untersuchungen zu katalytischen Prozessen bewährt hatte. Bei Reaktion von dispersem Nickel mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Gasgemisch wurden damit aufgrund der günstigen großflächigen Kontaktmöglichkeit zwischen Gasphase und fester Phase ebenfalls gute Ergebnisse erzielt. Bei der Darstellung von Siliciden aus Nickelhalogeniden und Silicium zeigten sich allerdings Unzulänglichkeiten:

- ◆ Die aus den Ausgangsstoffen gepressten Tabletten zerfielen im Laufe der Reaktion, so dass ein Teil der Produkte den Siebboden passierte und in den unteren Teil des Reaktors gelangte.
- ◆ Die maximale Betriebstemperatur beträgt 500°C.
- ◆ Durch die teilweise hohe Exothermie der Umsetzungen verschmolz das Drahtnetz.
- ◆ Der Reaktor lässt sich von außen nur langsam aufheizen, wodurch der Silicidbildung vorgelagerte Reaktionen (z.B. Nickel-Reduktion aus Halogeniden unter Wasserstoff) stärker in Erscheinung treten. Hierdurch kommt es zu verstärkter Ausscheidung elementaren Nickels, und es werden bevorzugt nickelreiche Silicidphasen (Ni_3Si_2 , Ni_2Si) gebildet.
- ◆ Die Abkühlung der Produkte im Reaktor ist nur mittels Konvektion und durch die hindurchgeleiteten Gase möglich.

Um diese Probleme zu vermindern, wurde ein horizontaler Rohrofen eingesetzt. Nur im Zentrum wurde eine heiße Zone zu erzeugt, während die Enden kühl blieben. Die Edukte wurden hier ebenfalls zu Tabletten verpresst und in einem Porzellanschiffchen vorgelegt, Bild 22.

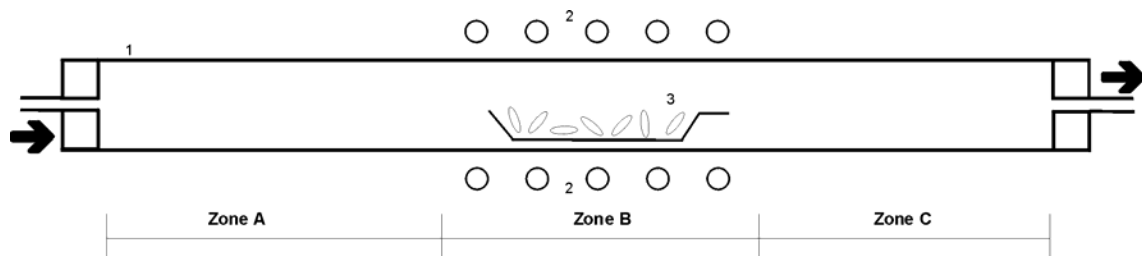


Bild 22: Horizontaler Rohrreaktor

Zur Spülung und Aufheizung des Rohres wurden die Ausgangsstoffe im Porzellanschiffchen in Zone A belassen. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde das Schiffchen mit-

tels eines angebrachten Drahtes in die heiße Zone B bewegt, jedoch nur einige Sekunden zum Start der Reaktion dort belassen. Danach wurde es in Zone C bewegt, wo durch die niedrige Temperatur die Reaktionswärme besser abgeführt werden konnte und eine rasche Abkühlung geschah.

Die auf diese Weise erhaltenen Produkten waren, im Vergleich zum vertikalen Rohrreaktor, bei sonst identischen Bedingungen phasenärmer, siehe Tabelle 11.

Tabelle 11: Phasenzusammensetzung der Produkte der Reaktion von Nickelchlorid mit Silicium gemäß Gleichung (26) bei Variation des Aufheizregimes (Reaktion unter Argon) (Phasen nach abnehmenden Anteilen sortiert)

	Identifizierte Phasen aus	
	vertikalem Reaktor	horizontalem Reaktor
Eduktgemisch gemäß $2 \text{ NiCl}_2 + 3 \text{ Si} \rightarrow 2 \text{ NiSi} + \text{SiCl}_4$	Ni_2Si , Ni_3Si_2 , NiSi , Ni , Si	Ni_2Si , NiSi , Ni , Si

Die thermodynamischen Berechnungen zu dieser Eduktstöchiometrie ergaben NiSi als Produkt. Im vertikalen Reaktor und Reaktion unter Gasströmung traten aber Ni_2Si und Ni_3Si_2 als Hauptprodukte neben NiSi (und Nickel, Silicium) auf. Auch im horizontalen Reaktor wurde mehr Ni_2Si als NiSi gebildet. Reaktionen von primär gebildeten Produkten und Siliciumverbindungen in der Gasphase unter stehender Atmosphäre sind eine mögliche Erklärung, was eine bessere Annäherung an das Gleichgewicht bedeutet.

Die Rasterelektronischenmikroskopischen Aufnahmen (Bild 23) zeigten, dass als Produkte keine Kristalle vorlagen.



Bild 23: REM-Aufnahme eines aus Nickelchlorid und Silicium erhaltenen Produktes aus dem horizontalen Rohrreaktor

Die Oberfläche der Körner war verschmolzen. Diese Beobachtung deckt sich mit dem Reaktionsverlauf.

Die mit der Mikrosonde ermittelten Elementgehalte auf der Oberfläche verschiedener Bereiche der Probe unterschieden sich deutlich von denen der durch die chemische Analyse nach einem Aufschluss erhaltenen Bruttowerten, vgl. Tabelle 12:

Tabelle 12: Vergleich der ermittelten Elementgehalte (Atom-%) eines aus dem horizontalen Rohrreaktors erhaltenen Produktes mit Mikrosonde und chemischer Analyse

REM-EDX			Chemische Analyse		
Nickel	Silicium	Chlor	Nickel	Silicium	Chlor
61,8 – 95,2	4,8 – 38,2	0	53,4	44,5	2,1

Bemerkenswert ist, dass mittels REM-EDX kein Halogen auf der Oberfläche detektiert wurde, allerdings bei chemischer Analyse. Diese Tatsache stützt die Vermutung, dass Chlor im Innern der Körner gebunden vorliegt (bzw. Silicium-Chlor-Bindungen hydrolysiert sind). Nickel ist bevorzugt an der Oberfläche lokalisiert.

Verglichen mit den Produkten aus dem vertikalen Rohrreaktor lagen hier geringere Gehalte an Chlor und Silicium vor. Das veränderte Aufheizregime bewirkte einen höheren Umsatz zu Siliciumtetrachlorid und damit mehr Austrag an Silicium.

Die Variation der Stöchiometrie der Ausgangsstoffe führte bei Verwendung des horizontalen Rohrreaktors zu keiner abweichenden Phasenzusammensetzung der Produkte. Es variierten die Gehalte an unumgesetztem Silicium und gebildetem elementarem Nickel. Durch die Wahl einer geeigneten Ausgangsstöchiometrie ließen sich diese erheblich vermindern, jedoch in keinem Fall ausschließen.

3.5.5 Variation des Halogens

Bei den Umsetzungen der verschiedenen Nickelhalogenide nach Gleichung (27) wurden die in Tabelle 7 aufgeführten Starttemperaturen beobachtet. Nickeliodid zersetzte sich vor dem Start der Reaktion. Andere Eduktstöchiometrien beeinflussen diese Temperaturen nicht. Aufgrund der etwas trägen Temperaturmessenrichtung im vertikalen Rohrreaktor liegen die genannten Temperaturen unter Umständen noch etwas tiefer. Die Dampfdrücke der Nickelhalogenide haben keinen Einfluss. Die Löslichkeit des Halogens in Silicium und in den Siliciden nimmt aber mit steigender Masse des Halogens ab.

Infolge der Abstufung der Bildungsenthalpien der Siliciumtetrahalogenide laufen die Reaktionen mit unterschiedlichem Energieumsatz ab. Bei Reaktion von Nickelfluorid mit Silicium glich die Umsetzung teilweise einer milden Explosion. Die Reaktionsmischung heizte sich bis zur Weißglut auf. Nickelchlorid reagierte weniger heftig mit Silicium, jedoch wurde auch hierbei Rotglut erreicht. Die Umsetzung von Nickelbromid und Silicium verlief dagegen ohne erkennbares starkes Aufheizen.

Bei Auswertung des Phasenbestandes fiel auf, dass dieser bei Verwendung von Nickelfluorid über -chlorid zum -bromid hin zunahm. Es wurden jeweils Nickelhalogenid und Silicium gemäß Gleichung (27) tablettiert und im horizontalen Rohrreaktor unter Wasserstoff und Argon umgesetzt. (Nickelfluorid, -bromid und -iodid wurden selbst präpariert.) Unter Wasserstoff wurden stets große Mengen an elementarem Nickel ausgeschieden. Im Falle von Nickelchlorid und -bromid ist das auf die in Konkurrenz zur Silicidbildung auftretende Reduktion der Halogenide zu Nickel zurückzuführen. Bei Nickelfluorid setzt diese Reduktion aber erst oberhalb von 600 °C ein. Die Nickelausscheidung kann in diesem Fall ihre Ursache nicht in der Reduktionswirkung des Wasserstoffs haben. Um die Ausbeute an Silicidphasen in den Produkten zu erhöhen, wurden die weiteren Umsetzungen unter Argon durchgeführt.

Durch Infrarot-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsgase ließen sich (exclusive des Versuches mit Nickeliodid) nur die Tetrahalogenide des Siliciums durch die jeweiligen Silicium-Halogen-Schwingungen identifizieren; Hinweise auf Silicium-Wasserstoff-Bindungen und höhere perhalogenierte Silicium-Verbindungen wurden nicht erhalten. Diese Beobachtung korreliert mit den thermodynamischen Betrachtungen (vgl. Kapitel 3.5.1) zur Zusammensetzung der Gasphasen: Die Siliciumtetrahalogenide besitzen den höchsten Partialdruck. Der Vergleich der Pulverdiffraktogramme, die von den Produkten der Umsetzung von Silicium mit Nickelhalogeniden nach Gleichung (27) aufgenommen wurden, ist im Bild 24 dargestellt. Einige der Reflexe treten nur bei der Umsetzung eines bestimmten Nickelhalogenids auf. Im wesentlichen unterscheiden sich die Diffraktogramme aber nur durch Intensitätsdifferenzen.

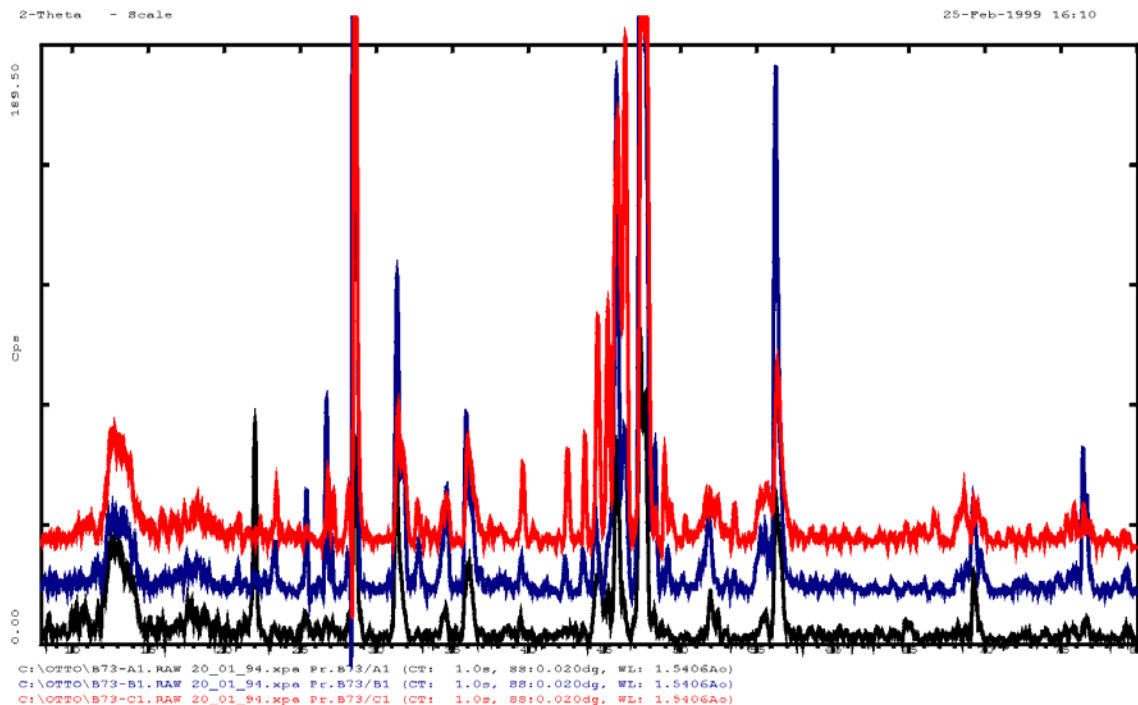


Bild 24: Vergleich der Diffraktogramme der Produkte beim Einsatz verschiedene Halogenide bei der Silicidbildung aus Nickelhalogeniden und Silicium nach Reaktion (27); (B 73/A1 mit Nickelfluorid (schwarz), B 73/B1 mit Nickelchlorid (blau), B 73/C1 mit Nickelbromid (rot))

Bei Reaktion von Nickelfluorid und Silicium waren im Produkt auch bei Umsetzung unter Argon sehr viel elementares Nickel und unumgesetztes Silicium (Reflexe Ni: $2\theta = 44,66^\circ$ und $51,9^\circ$; Reflexe Si: $2\theta = 28,4^\circ$, 56° und $47,3^\circ$) enthalten (Bild 24). Offenbar lief hier aufgrund der hohen Bildungsenthalpie von Siliciumtetrafluorid in Konkurrenz zur Silicidbildung bevorzugt eine Reduktion des Nickelfluorids nach Gleichung (32)



ab; wobei viel elementares Nickel entstand und nur ein Teil des Siliciums zu Silicidphasen umgesetzt wurde. Bei Einsatz von Nickelchlorid überwog bereits die Bildung von Siliciden. In dem mit Nickelbromid dargestellten Produkt war kein elementares Nickel enthalten.

Unterschiede sind für die Elementgehalte der Proben, vgl. Tabelle 13, zu konstatieren.

Tabelle 13: Zusammensetzung der Produkte der Reaktion von Nickelhalogeniden mit Silicium nach Gleichung (27) bei Variation der eingesetzten Nickelhalogenide (Phasen nach abnehmenden Gehalten sortiert, Elementgehalte in Atom-%)

Umsetzung von	Identifizierte Phasen	Silicium-Gehalt des Produktes [Atom-%]	Halogengehalt des Produktes [Atom-%]
NiF ₂ + Si	Ni, Si, NiSi, Ni ₃ Si?	56,7	0,8
NiCl ₂ + Si	Ni ₂ Si, NiSi, Si, Ni	44,5	2,1
NiBr ₂ + Si	NiSi, Ni ₂ Si, Ni ₃ Si ₂ , Si, NiBr ₂	45,3	4,8

Im Eduktgemisch waren 22,2 % Nickel, 44,5 % Halogen und 33,3 % Silicium enthalten (alle Angaben Atom-%). Die Halogengehalte der Produkte stiegen von Fluorid zu Bromid hin an; die Masseverluste der Proben nach der Reaktion entsprachen der freigesetzten Menge an den Siliciumtetrahalogeniden. Im Falle der Reaktion von Nickelbromid und Silicium war eine geringe Menge unumgesetztes NiBr₂ im Produkt nachweisbar, was auf einen unvollständigen Stoffumsatz hindeutete. Hier war die Reaktionszeit zu kurz bemessen. Eine weitere Temperung (vier Stunden, 600 °C, Argon) bewirkte des Abbau des verbliebenen Nickelbromids und eines weiteren Teil Siliciums. Der Bestand an Silicidphasen änderte sich nicht.

Der deutlich höhere Gehalt an Silicium bei der Umsetzung mit Nickelfluorid unterstreicht die Aussagen, dass hier im wesentlichen Reaktion (32) ablief. Die Phasengemische der Produkte sind Indiz für eine schnelle, unvollständige und unkontrollierbare Reaktion.

3.5.6 Pseudohalogenide und andere Nickelsalze

Anstelle des Einsatzes der Nickelhalogenide für die Darstellung von Silicidphasen ist auch die Umsetzung von Pseudohalogeniden denkbar. Derartige Verbindungen des Nickels lassen sich zum Teil leicht darstellen.

Es wurden Nickelcyanat und –thiocyanat präpariert und auf ihre Eignung für die Synthese von Siliciden untersucht. Im Gemisch mit Siliciumpulver ließ sich aber keine Reaktion beobachten, die Stoffe zersetzten sich lediglich.

3.5.7 Darstellung von Siliciden anderer Metalle aus Metallhalogeniden und Silicium

Eisen

Die Elemente Eisen und Cobalt befinden sich wie Nickel in der VIII. Nebengruppe des Periodensystems. Die Eigenschaften der Metalle und auch vieler ihrer Verbindungen sind ähnlich. Ein vergleichbares Verhalten bei der Bildung von Silicidphasen lässt sich daher vermuten.

Eisen bildet im Gegensatz zu Nickel und Cobalt bei Raumtemperatur zwei stabile Chloride (Oxidationsstufe des Eisens II und III). Da die in den Siliciden vorliegende Oxidationsstufe Null ist, sollten die Syntheseveruche mit Eisen(II)-chlorid besser verlaufen. Diese Verbindung gestattete auch eine deutlich bessere Trocknung als die dreiwertige.

Gemäß der Umsetzung (Gleichung (33))



wurden getrocknetes Eisen(II)-chlorid und Silicium vermischt, tablettiert und bei 600°C unter Argon (horizontaler Rohrreaktor ohne Gasströmung) zur Reaktion gebracht. Im Vergleich zur Umsetzung mit Nickelhalogeniden war eine deutliche Verringerung der Reaktivität zu beobachten.

Bild 25 demonstriert das Pulverdiffraktogramm des ferromagnetischen Produktes.

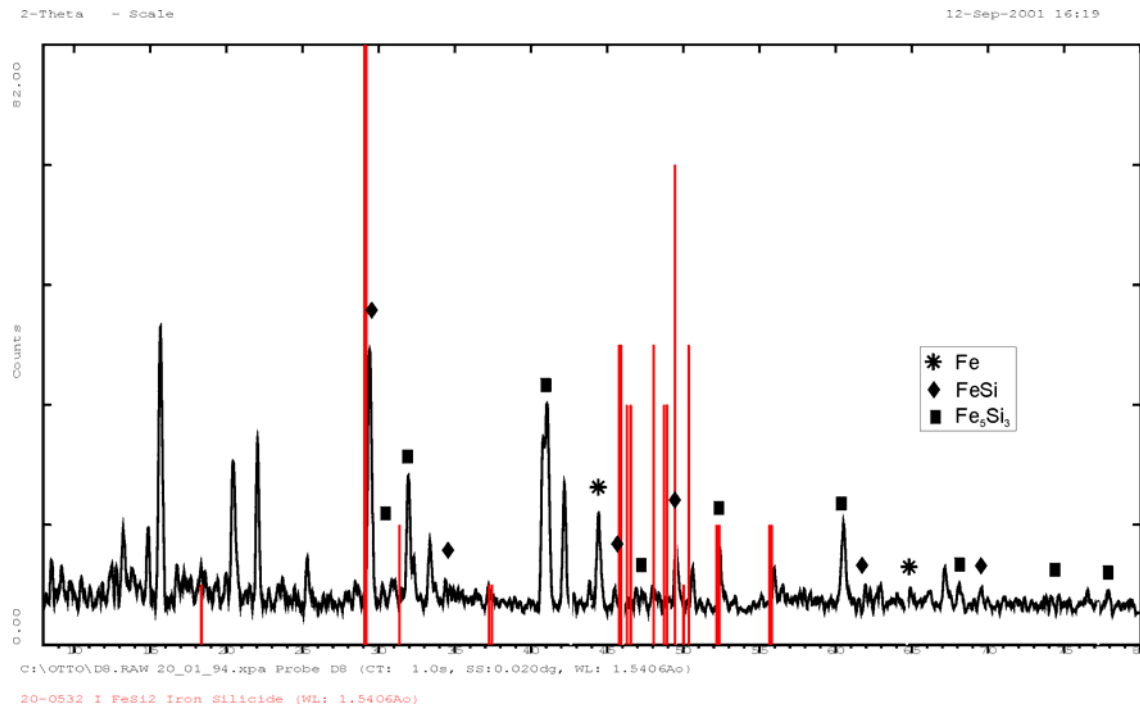


Bild 25: Diffraktogramm eines aus Eisen(II)-chlorid und Silicium nach Gleichung (33) erhaltenen Produktes zur Silicidbildung (zugeordnet: FeSi_2 , FeSi , Fe_5Si_3 , Fe ; nicht zuordenbar: Reflexe bei $2\theta = 13,5^\circ$; 15° ; $15,5^\circ$; 17° ; $20,5^\circ$; 22° ; $25,5^\circ$; $33,5^\circ$; 42° ; 44° ; 67° ; $75,5^\circ$)

Aus der entstandenen Vielzahl von Phasen sind FeSi_2 , Fe , FeSi , Fe_5Si_3 zuordenbar. Nicht in jedem Fall treten dabei aber alle Reflexe der Referenz im Pulverdiffraktogramm auf. Einige sehr intensive lassen sich aber nicht mit denen bekannter Verbindungen zur Deckung bringen. Amorphe Anteile wurden nicht gefunden (breite Peaks). Reflexe der Ausgangsstoffe wurden nicht gefunden.

Da die Reaktionszeit relativ kurz und die Temperatur für Feststoffreaktionen niedrig gewählt wurden, ist das Auftreten unbekannter metastabiler Phasen sehr wahrscheinlich. Das können Übergangskomplexe oder Gitterbruchstücke der Reaktanden sein, aber auch halogenhaltige Silicidphasen. (Durch Temperung (siehe Kapitel 3.6) lässt sich in vielen Fällen die Zahl unbekannter Reflexe im Pulverdiffraktogramm und damit der Phasenbestand vermindern.)

Die eingehende Untersuchung und Aufklärung ist aber mit großen Problemen behaftet: Es liegt ein phasenreiches Gemisch vor, das sich nicht trennen lässt. Festgestellte Eigenschaften repräsentieren immer die der Mischung.

Da die Größe der Kristallite sehr klein ausfällt, sind Einkristalluntersuchungen nicht durchführbar. RIETVELD-Untersuchungen bereiten ebenfalls wegen der Vielzahl von Reflexen Probleme. (Es lässt sich nicht feststellen, ob nur eine oder mehrere Phasen diese nicht zuordenbaren Reflexe hervorrufen. Da aber eine solche Untersuchung nur auf eine Phase anwendbar ist,

lassen sich die in Frage kommenden Reflexe nicht festlegen.) Da die Mehrzahl der nicht zuordenbaren Reflexe bei kleinen Winkeln liegt, die aber mit den größten Messfehlern behaftet sind, dürfte eine RIENTVELD-Verfeinerung nur wenig verwertbare Informationen erbringen.

Cobalt

Für die Synthese von Cobaltsiliciden wurde getrocknetes Cobaltchlorid mit Silicium gemäß Gleichung (34)



vermischt und tablettiert. Nach der Umsetzung bei 600°C unter Argon (horizontaler Rohrreaktor ohne Gasströmung) ließen sich sehr viele der im Pulverdiffraktogramm enthaltenen Reflexe nicht zuordnen. Identifiziert wurden CoSi, CoSi₂, Co₂Si₃, Si, Co. Nach einer Temperung (800°C/Wasserstoff/10 Stunden) waren viele der unbekanntenen Reflexe eliminiert und der Bestand der Phasen auf CoSi, CoSi₂, Si, Co vermindert, vgl. Bild 26.

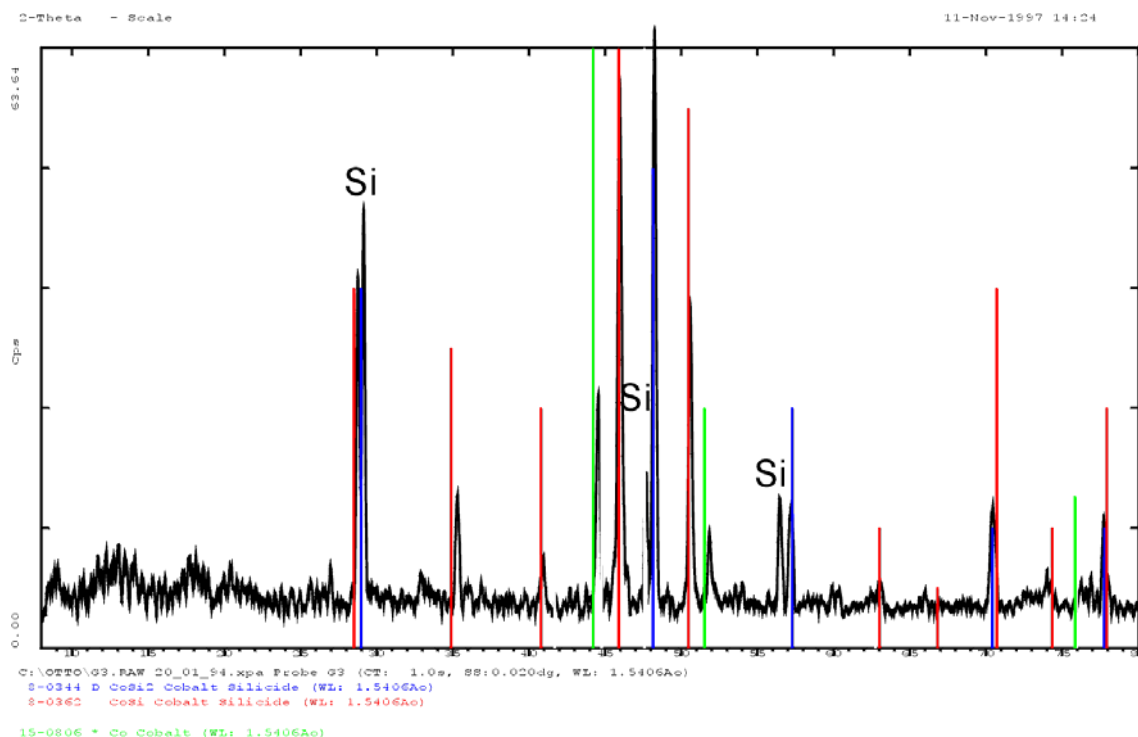


Bild 26: Diffraktogramm eines Produktes der Umsetzung von Cobaltchlorid mit Silicium nach Gleichung (34) und zehnstündiger Temperung unter Wasserstoff bei 800 °C (zugeordnet: CoSi₂, CoSi, Si, Co; nicht zuordenbar: Reflexe bei $2\theta = 20,5^\circ; 27^\circ; 33^\circ; 36^\circ; 37^\circ; 39,5^\circ; 49^\circ; 53,5^\circ; 54^\circ; 55,5^\circ; 59,5^\circ; 60,5^\circ; 66^\circ; 75^\circ$)

Eine Belastung des primär erhaltenen Produktes mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Gasgemisch bei 600°C während 10 Stunden statt der Temperung lieferte ein deutlich anderes Ergebnis: Co_2Si , CoSi_2 , CoSi , Co_2Si_3 , Si wurden erhalten (Bild 27).

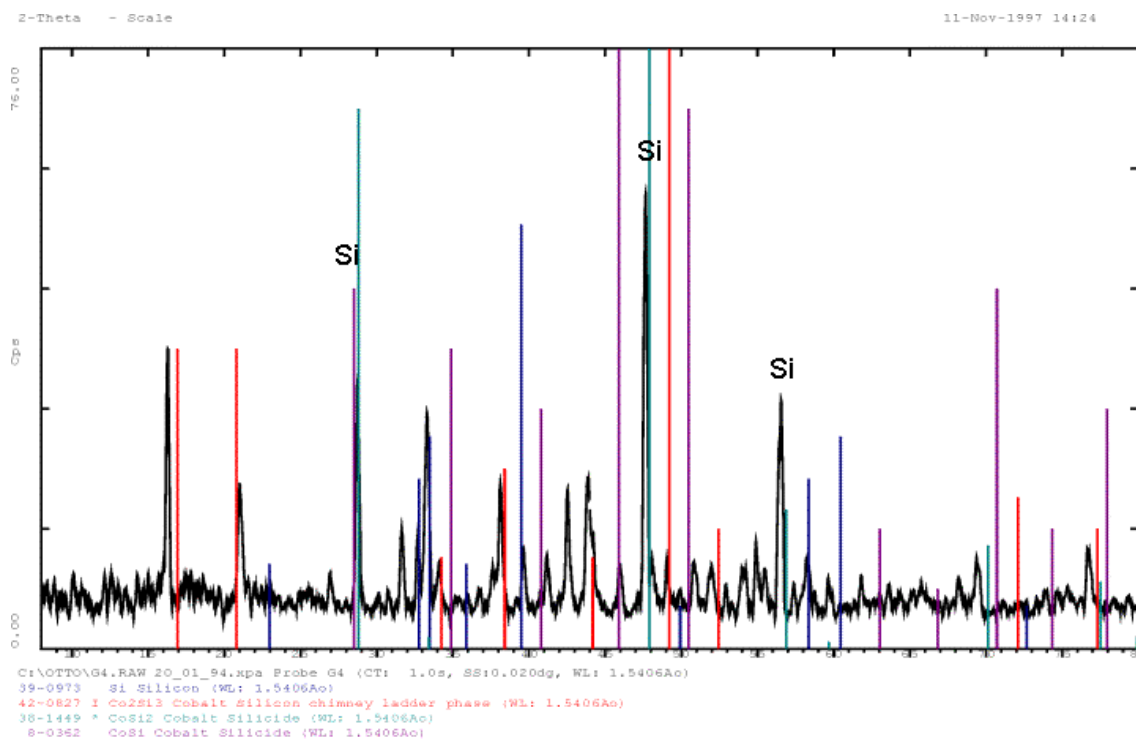


Bild 27: Diffraktogramm eines Produktes der Umsetzung von Cobaltchlorid mit Silicium nach Gleichung (34) und zehnstündiger Belastung mit Siliciumtetrachlorid/ Wasserstoff bei 600 °C (zugeordnet: Co_2Si , CoSi_2 , CoSi , Co_2Si_3 , Si ; nicht zuordenbar: Reflexe bei $2\theta = 27^\circ$; 30° ; 31° ; $31,5^\circ$; $36,5^\circ$; $37,5^\circ$; $42,5^\circ$; 52° ; 54° ; 55° ; $55,5^\circ$; $57,5^\circ$; $59,5^\circ$; 62° ; $63,5^\circ$; 66° ; $68,5^\circ$; $69,5^\circ$; 77°)

WALTER identifizierte dagegen bei Belastung von Cobalt mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Gasgemisch bei 600°C nur die Phase CoSi . Bei separater Präparation der Silicidphasen wird anschließend das bei der Silicidbildung ausgeschiedene Cobalt durch das Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Gasgemisch noch siliciert, bereits vorliegende Silicidphasen bleiben aber unverändert bestehen.⁴²

Die im Gegensatz zur Umsetzung von Metallchloriden mit Silicium sowohl bei Nickel, Eisen, Mangan und Kupfer stets deutlich auftretende Ausscheidung von elementarem Metall zeigte sich beim Cobalt nicht; es überwiegt die Silicidbildung. Auffällig ist ebenfalls das Auftreten des siliciumreichsten Silicids.

Mangan

Getrocknetes Mangan(II)-chlorid wurde gemäß Gleichung (35)



tablettiert und bei 600°C unter Argon (horizontaler Rohrreaktor ohne Gasströmung) umgesetzt. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm war sehr linienreich. Einige Reflexe stammen von Mn, Si, MnSi, Mn₆Si, Mn₅Si₃ die anderen zum Teil sehr intensitätsstarke Reflexe ließen sich mit keiner bekannten Phase in Einklang bringen, Bild 28.

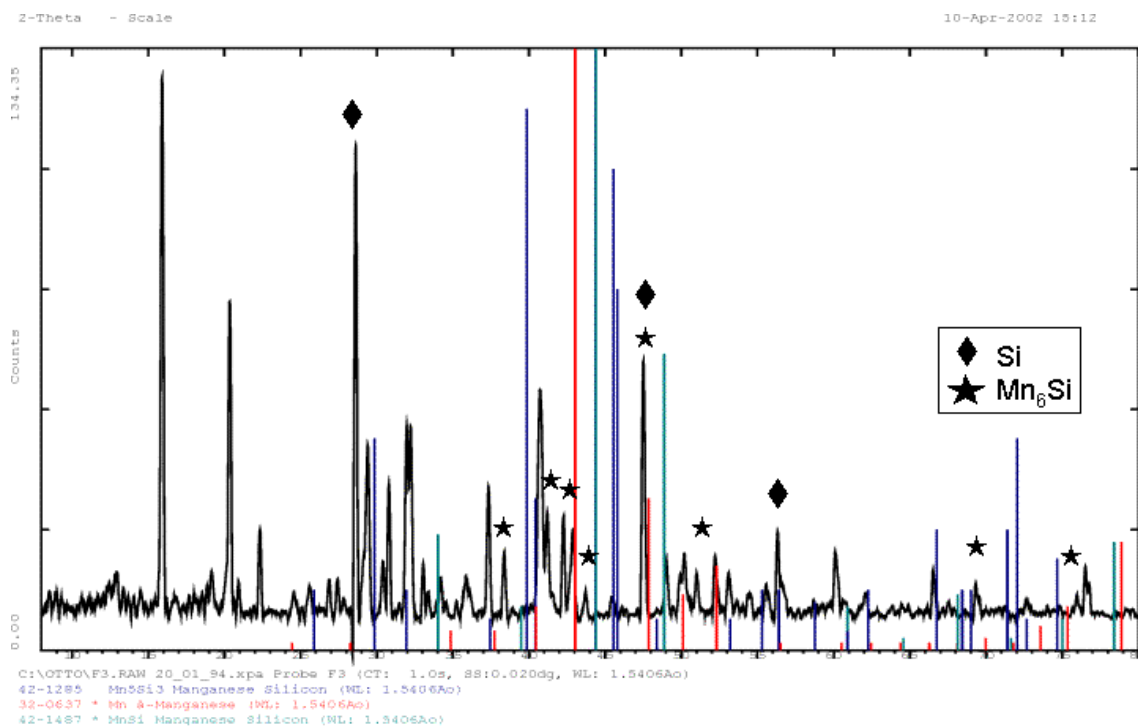


Bild 28: Diffraktogramm eines Produktes der Reaktion aus Manganchlorid und Silicium nach Gleichung (35) (zugeordnet: Mn, Si, MnSi, Mn₆Si, Mn₅Si₃; nicht zuordenbar: Reflexe bei $2\theta = 16^\circ; 19^\circ; 20^\circ; 21^\circ; 22,5^\circ; 27^\circ; 27,5^\circ; 30,5^\circ; 31^\circ; 33^\circ; 33,5^\circ; 36^\circ; 34,5^\circ; 54,5^\circ; 60,5^\circ; 76,5^\circ$)

Verglichen mit der Umsetzung von Mangan mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Gasgemisch ließen sich im Phasenbestand keine großen Unterschiede feststellen. Die geringe Neigung des Mangans zur Bildung von Silicidphasen über die hier geprüften Synthesewege liegt vor allem in der Stabilität des Chlorids und dessen Bildungsenthalpie begründet. (Vgl. hierzu die Erläuterungen im Kapitel 3.4.5)

Manganchlorid ließ sich pulverdiffraktometrisch in den Produkten nicht nachweisen, der Gehalt an Chlorid war aber stets größer als acht Atomprozent. Vermutlich zerflossen die stark hygroskopischen Kristalle des MnCl_2 während der Pulverdiffraktometrie.

Kupfer

Verglichen mit der Zusammensetzung der Silicide verschiedener Metalle bildet Kupfer mit Silicium nur relativ metallreiche Phasen. Dieser Umstand ist mit der Stellung des Kupfers in der Spannungsreihe der Metalle und der damit einhergehenden Stabilität gegenüber Redoxreaktionen erklärbar. Die in der ersten Nebengruppe des Periodensystems folgenden Elemente Silber und Gold bilden keine Silicide.

Für die Präparation von Kupfersiliciden aus Kupferchlorid und Silicium kann Kupfer(I)- oder Kupfer(II)-chlorid eingesetzt werden. Es wurde Kupfer(I)-chlorid getrocknet, mit Silicium gemäß der Bruttogleichung (36)



tablettiert und bei 600°C unter Argon (horizontaler Rohrreaktor ohne Gasströmung) umgesetzt.

Die thermodynamischen Berechnungen an diesem System lassen Cu_5Si , Si und Cu_3Si in der festen sowie Siliciumtetrachlorid in der Gasphase erwarten.⁵² Nach Untersuchung der Produkte waren keine Silicidphasen zu identifizieren; nur Reflexe von Kupfer und Silicium traten auf. Offensichtlich lief lediglich der Prozess zu Kupfer und Siliciumtetrachlorid nach Gleichung (37)



ab, was auch durch thermodynamische Berechnungen für die Stöchiometrie von Gleichung (37) ermittelt wurde.⁵²

Bei Einsatz von Kupfer(II)-chlorid nach Gleichung (38)



wurden dagegen Reflexe im Pulverdiffraktogramm beobachtet, die Silicidphasen zuzuordnen sind (Bild 29).

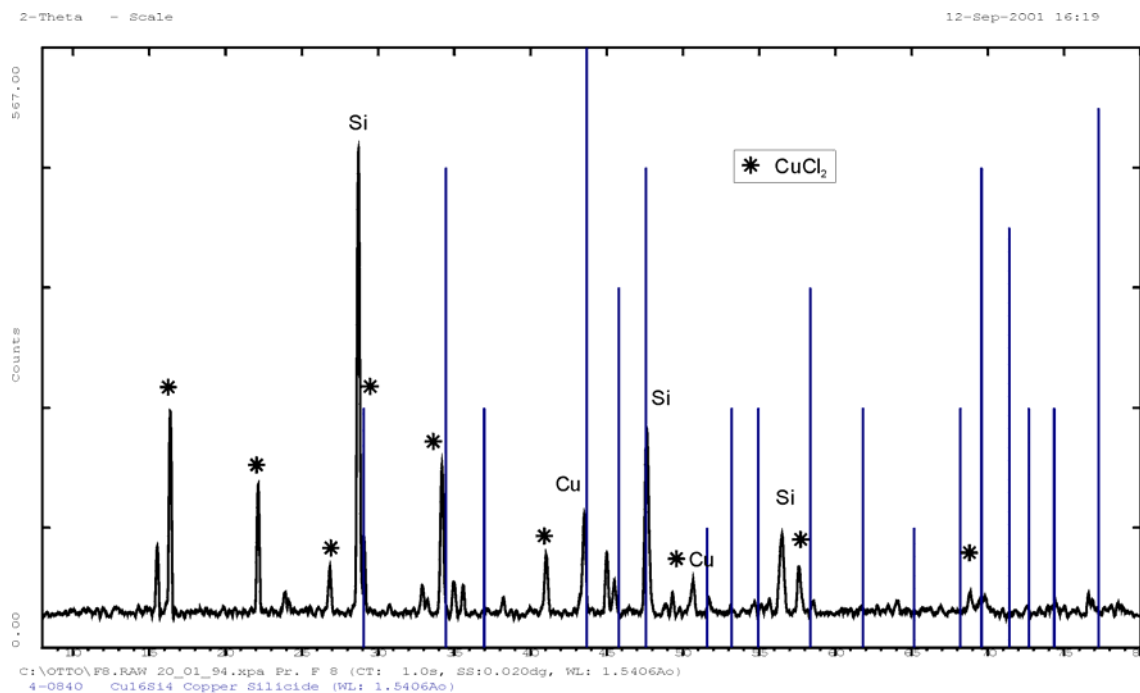


Bild 29: Diffraktogramm eines Produktes aus Kupfer(II)-chlorid und Silicium nach Gleichung (38) (zugeordnet: Si, CuCl₂, Cu, Cu₁₆Si₄; nicht zuordenbar: Reflexe bei 2 θ = 15,5°; 24°; 33°; 33,5°; 35°; 36°; 38°; 45°; 48,5°; 55,5°; 76,5°)

Neben einigen nicht zuordenbaren Reflexen (bei 2 θ -Winkeln = 15,5°; 24°; 33°; 33,5°; 35°; 36°; 38°; 45°; 48,5°; 55,5°; 76,5°) ließen sich Silicium, unumgesetztes Kupfer(II)-chlorid, Kupfer, sowie einige der Reflexe von Cu₁₆Si₄ identifizieren. Der Reaktionsverlauf zum Kupfer nach Gleichung (39)



überwiegt im Vergleich zur Silicidbildung. Da Reaktion (39) aber mehr Energie liefert als die Umsetzung nach Gleichung (38) kann dadurch nachfolgend die von gebildetem Kupfer mit Silicium ablaufen und zur Bildung von Silicidphasen führen.

Die experimentellen Befunde am System Kupfer-Silicium unterscheiden sich deutlich von denen der Systeme mit Eisen, Cobalt und Nickel. Eine Reihe von Ursachen kommt hierfür in Betracht:

- Die Mischungsenthalpie von Metall und Silicium nimmt in der Folge Nickel, Cobalt, Eisen, Kupfer in der Schmelze ab.⁵² Die Mischung von Metall und Silicium muss der Reaktion der Elemente zu Silicidphasen vorausgehen. Durch den in der genannten Reihenfolge abnehmenden Energiegewinn wird die Bildung einer homogenen Mischung und damit der für die nachträgliche Reaktion erforderlichen günstigen räumlichen Verhältnisse im Gitter erschwert.
- Bindungen zwischen Metallen und Silicium kommen durch die Füllung der 3d-Orbitale des Metalls und Wechselwirkungen der s-Elektronen mit Silicium zustande. Kupfer ist durch die besondere Konfiguration der Valenzelektronen reaktionsträger als die anderen genannten Metalle.
- Die Bindungsstärke zwischen Kupfer und Silicium in Cu_3Si ist um $184,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ schwächer als die Bindung zwischen Siliciumatomen in Siliciumkristall.⁵² Der Aufbau einer Cu-Si-Bindung ist somit energetisch ungünstig.

3.6 Temperung von primär erhaltenen Phasengemischen

3.6.1 Voruntersuchungen

Der Phasenbestand primär erhaltener Proben war sehr groß, was durch eine Vielzahl von Reflexen im Pulverdiffraktogramm wiedergespiegelt wurde. Einige Reflexe ließen sich keinen bekannten Stoffen zuordnen, womit eine Identifizierung schwierig oder nur spekulativ möglich war. Hier könnten Bruchstücke von Gittern der Ausgangsstoffe, Zwischenprodukte, halogenhaltige Silicid- oder metastabile Phasen vorgelegen haben. Es zeigte sich weiterhin, dass bei identifizierten Phasen nicht alle Reflexe der Referenz im Pulverdiffraktogramm zuordenbar waren; einige der Reflexe gehörten nur einer Phase, andere einer weiteren Phase an.

Um den großen Phasenbestand zu reduzieren und die Verhältnisse in den Proben einem Gleichgewichtszustand anzunähern, wurden Temperungen vorgenommen, da die Beweglichkeit des Siliciums in den Phasen mit steigender Temperatur stark zunimmt.

ACKER führte solche Temperungen in evakuierten Ampullen über monatelange Zeiträume durch. Er beobachtete eine Massenabnahme der festen Phase, die auf Abgabe von Silicium und Chlor zurückzuführen war. Chlorhaltige Silicide wurden ab 360°C zu nickelreicheren Siliciden, überwiegend aber zu Nickel abgebaut, wie auch ebenso Ni₂Si ab-, andere Silicidphasen dafür aufgebaut wurden.

Chlorwasserstoff, der an Nickelsiliciden chemisorbiert ist, spielt bei diesen Umsetzungen eine Schlüsselrolle. Zunächst wird eine siliciumärmere, chlorreiche Silicidphase gebildet (Gleichung (40))



die dann weiter bis zum Metall abgebaut werden kann. Das gebildete Nickel kann aber auch mit Silicidphasen weiter reagieren, Gleichung (41).



Beim Aufheizen einer Probe aus dem horizontalen Rohrreaktor (Ni_2Si , $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, NiSi , Ni) in der Differential-Wärmefluss-Kalorimetrie (DSC) zeigte sich im Temperaturbereich von 25 ... 800 °C ein endothermer Effekt (Onset-Temperatur 552 °C; Energieumsatz $141 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$);

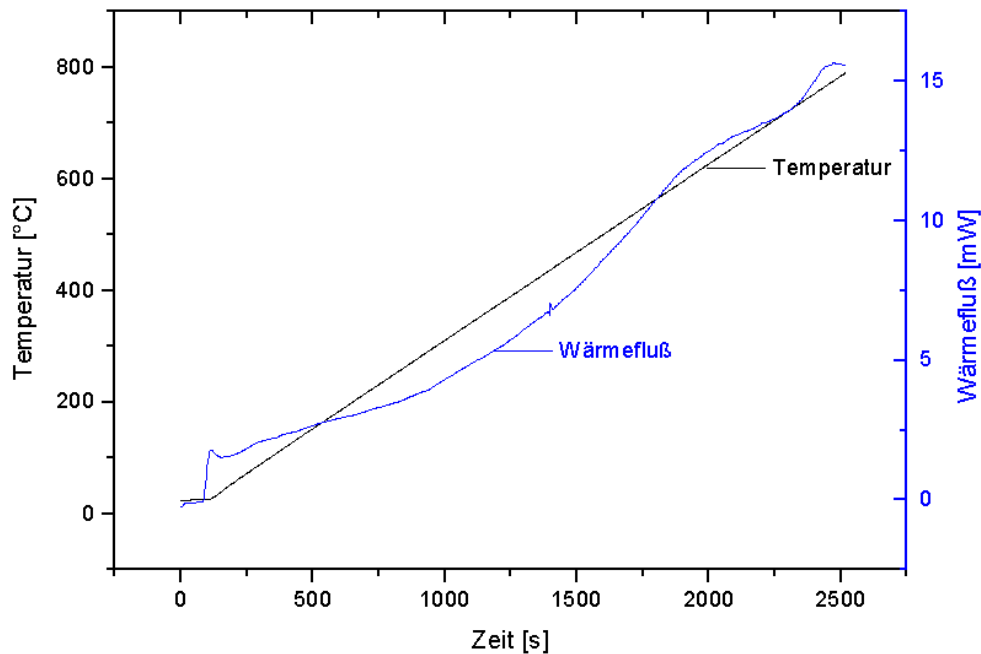


Bild 30: DSC-Messung an einem Primärprodukt der Silicidbildungsreaktion aus Nickelchlorid und Silicium

bei Abkühlung war ein exothermer Effekt (Onset-Temperatur 720 °C; Energieumsatz $315 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) zu beobachten (Bild 30). Wiederholtes Aufheizen und Abkühlen lieferte erneut diese Effekte, allerdings mit geringeren Energieumsätzen. Dieser Befund spricht für einen zunächst unvollständigen Stoffumsatz, der sich aber während der durchlaufenen Zyklen langsam einem stabilen Endzustand annähert. Umwandlungen zu Hochtemperaturphasen waren nicht zu erwarten, da diese beim Aufheizen in der Regel exotherm verlaufen und von Siliciden im System Nickel/Silicium erst bei Temperaturen von über 960 °C auftreten^{13 32}.

Zur Aufklärung dieser Beobachtungen wurden Pulverdiffraktogramme an der Probe bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Die Auswertung wurde durch teilweise Überlagerung von Reflexen erschwert. Es traten dabei weder neue Peaks auf, noch wurden welche eliminiert, was ebenfalls gegen o.g. Phasenumwandlungen spricht. Zum Teil waren jedoch starke Veränderungen in den Intensitäten der Reflexe zu verzeichnen, was eine Verschiebung des Bestandes an den enthaltenen Silicidphasen indiziert, Bild 31.

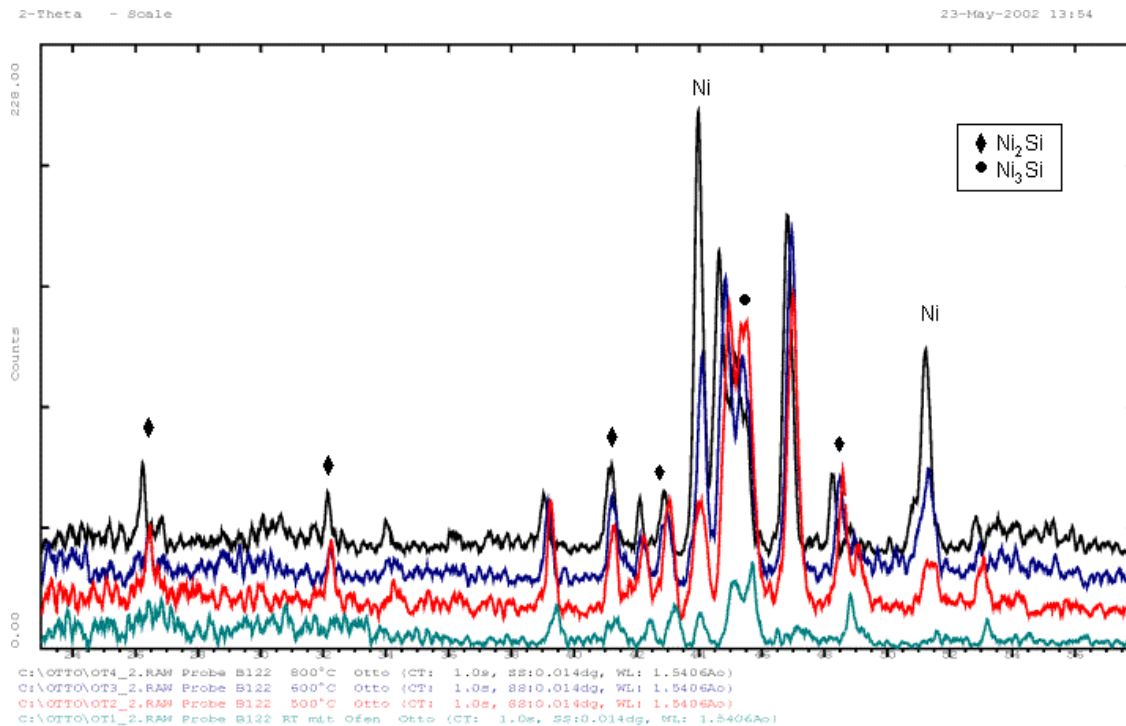


Bild 31: Diffraktogramme aufgenommen an einem Primärprodukt der Silicidbildungsreaktion aus Nickelchlorid und Silicium bei verschiedenen Temperaturen während des Aufheizens; OT1 (grün) 25 °C, OT2 (rot) 500 °C, OT3 (blau) 600 °C, OT4 (schwarz) 800 °C (markiert: Reflexe von Ni, Ni_2Si , Ni_3Si)

Die aus den Verhältnissen der Intensitäten der beobachteten Reflexe ableitbaren Aussagen in Bezug auf die Phasenzusammensetzungen sind dadurch beeinträchtigt, dass viele Reflexe überlappen, sehr gut ist aber der Trend zu erkennen.

Neben einer deutlichen Zunahme der Intensitäten der Reflexe von Nickel war auch eine solche für jene von Ni_2Si zu beobachten; die Intensitäten für Ni_3Si nahmen ab. Das kann als Hinweis darauf betrachtet werden, dass die vorliegenden Silicidphasen zu Nickel reagierten sowie auch zu amorphen Phasen oder fehlgeordneten und gittergestörten Produkten, die sich im Diffraktogramm nicht identifizieren ließen, aber einen erhöhten Untergrund verursachten. (Die Verschiebung der Reflexe zu kleineren Winkeln bei erhöhter Temperatur ist auf die Gitteraufweitung zurückzuführen.)

Für den Prozess der Abkühlung wurden die im Bild 32 angegebenen Diffraktogramme erhalten.

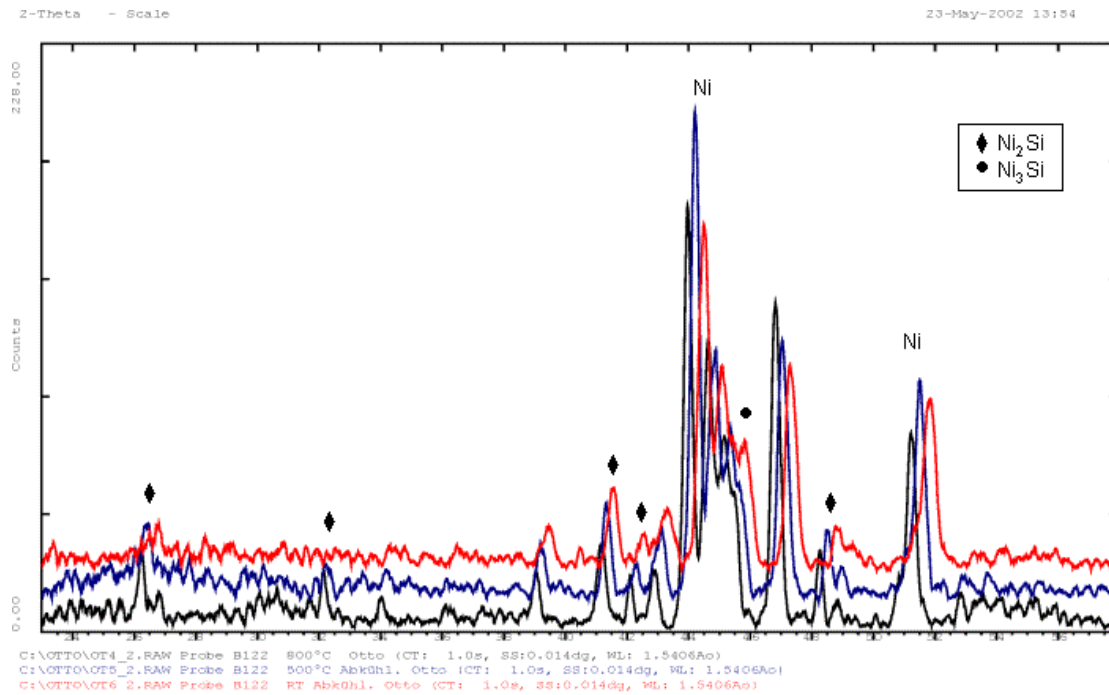


Bild 32: Diffraktogramme aufgenommen an einem Primärprodukt der Silicidbildungsreaktion aus Nickelchlorid und Silicium bei verschiedenen Temperaturen während des Abkühlens (Aufheizen siehe Bild 31; OT4 (schwarz) 800 °C, OT5 (blau) 500 °C, OT6 (rot) 25 °C (markiert: Reflexe von Ni, Ni₂Si, Ni₃Si))

Während die Intensitäten der Reflexe für Nickel nahezu unverändert blieben, verminderten sich die von Ni₂Si wieder; die von Ni₃Si nahmen etwas zu. Beim Vergleich des anfangs bei Raumtemperatur aufgenommenen Diffraktogrammes mit dem nach dem Prozess erhaltenen ließ sich eine leichte Abnahme des Gehaltes an Ni₂Si zu Gunsten von Nickel und Ni₃Si beobachten. Insgesamt lagen deutlich besser ausgebildete Kristallite vor.

Diese Beobachtungen decken sich gut mit denen von ACKER²⁴ bei isothermen Untersuchungen der Reaktion an Nickelsiliciden. Neben der Abnahme der Phase NiSi im System trat hier für Ni₂Si ebenfalls zunächst eine Zunahme, bei Abkühlung eine Abnahme des Gehaltes auf.

Aus den Beobachtungen der thermoanalytischen und röntgenographischen Untersuchungen lassen sich folgende im System stattfindende Prozesse postulieren: Die zunächst vorliegenden halogenhaltigen Silicidphasen werden unter Ausscheidung von Nickel irreversibel in endothermer Reaktion umgewandelt. Zwischen den Phasen Ni₃Si und Ni₂Si besteht ein Gleichgewicht, das bei höheren Temperaturen weiter auf die Seite von Ni₂Si verschoben ist. Eine Reaktion von Ni₃Si mit Silicium nach Gleichung (42)



lässt sich aber ausschließen: Durch thermodynamische Berechnungen wurde die Reaktion-enthalpie für die Hinreaktion zu $\Delta_R H = -116,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und der dekadische Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten zu $\lg K = 10,49$ bestimmt. Der Einfluss der Rückreaktion ist damit unbedeutend. Die Betrachtung der Umsetzung nach Gleichung (43)



lieferte für die Hinreaktion $\Delta_R H = -13,98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\lg K = 1,25$, das heißt ein solches Gleichgewicht erscheint relevant.

Bei Abkühlung tritt weiterhin die (exotherme) Bildung größerer Kristallite mit kleinerem Fehlorderungsgrad auf, was sich an schmaleren Peaks größerer Intensität zeigt.

Temperung unter Wasserstoff und Argon

Zur Behandlung der Primärprodukte (Phasengemische) wurde der horizontale Rohrofen (siehe Bild 22) mit einem Porzellanschiffchen benutzt. Es wurde mit einer Strömung von $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und verschiedenen Temperaturen gearbeitet. Unter Argon- und Wasserstoffatmosphäre zeigten sich identische Ergebnisse, wobei die Temperung unter Argon aber einen deutlich höheren Zeitaufwand erforderte. Der überwiegende Teil der Versuche wurde deshalb unter Wasserstoff durchgeführt.

Bei Temperung von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ und 20 Stunden blieben Phasenbestand und Elementgehalte unverändert. Unter diesen Bedingungen sollten aus unumgesetztem Nickelchlorid bereits Nickel und Chlorwasserstoff entstehen.

Bereits eine sechsstündige Temperung bei 600°C zeigte deutliche Effekte. Ein aus dem vertikalen Rohrreaktor unter Wasserstoff erhaltenes Produkt liefert die aus Tabelle 14 ersichtlichen Ergebnisse.

Tabelle 14: Ergebnisse Temperung eines gemäß $2 \text{ NiCl}_2 + 3 \text{ Si} \rightarrow 2 \text{ NiSi} + \text{SiCl}_4$ im vertikalen Rohrreaktor dargestellten Phasengemisches nach sechsstündiger Temperung unter Wasserstoff bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (Phasen nach abnehmenden Gehalten, Elementgehalte in Atom-%)

	Identifizierte Phasen	Elementgehalte (chem. Analyse)		
		Nickel	Silicium	Chlor
Primärprodukt	Ni_2Si , Ni_3Si_2 , Si, Ni	43,3	55,7	1,0
Getempertes Produkt	NiSi , Ni_2Si , Ni_3Si_2 , Si, Ni	44,3	55,4	0,3

Ni_2Si wurde abgebaut, während NiSi erst im Verlauf der Temperung gebildet wurde. Der Gehalt an Ni_3Si_2 und elementarem Nickel nahm zu. Die Elementgehalte an Silicium und Chlor sanken, was auf Elimination von an der Oberfläche gebundenen Silicium-Chlor-Spezies oder den Abbau chlorhaltiger Silicid-Phasen zurückgeführt werden kann, aus denen Chlorsilane freigesetzt wurden, u.a. Siliciumtetrachlorid. Die Verminderung des Chlorgehaltes sollte dann zum gleichzeitigen Abbau von einem Viertel der Stoffmenge an Silicium führen. Im vorliegenden Experiment wurde aber ein höherer Austrag an Silicium beobachtet. Als Ursache dafür kommt die Bildung von Chlorsilanen in Betracht, bei denen das Verhältnis Silicium zu Chlor kleiner als 1:4 ist, wie beispielsweise Si_2Cl_6 oder auch SiHCl_3 . Trichlorsilan könnte unter Beteiligung des als Atmosphäre verwendeten Wasserstoffs oder auch durch chemisorbierten Chlorwasserstoff (Gleichung (55)) gebildet werden. Da die Reaktionsgase aber in sehr kleinen Raten über einen langen Zeitraum freigesetzt wurden, war deren Auffangen und Identifizierung nicht realisierbar.

Die Erhöhung der Temperatur auf 800°C bewirkte eine Verminderung des Chlorgehaltes auf ein Zehntel des Ursprungswertes, dieser erreichte jedoch nie Null.

Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme eines weiteren Primärgemisches aus dem horizontalen Rohrreaktor (Ni_2Si , NiSi , Ni, Si, unbekannte Reflexe (z.B. bei den 2θ -Winkeln 28° ; $45,5^\circ$; 52° ; 57°)) vor und nach Behandlung unter $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ Wasserstoff und zwölf Stunden bei 800°C lässt den Abbau von Ni_2Si zugunsten von NiSi und Nickel sowie Ni_3Si_2 , das erst gebildet wurde, erkennen, (Bild 33).

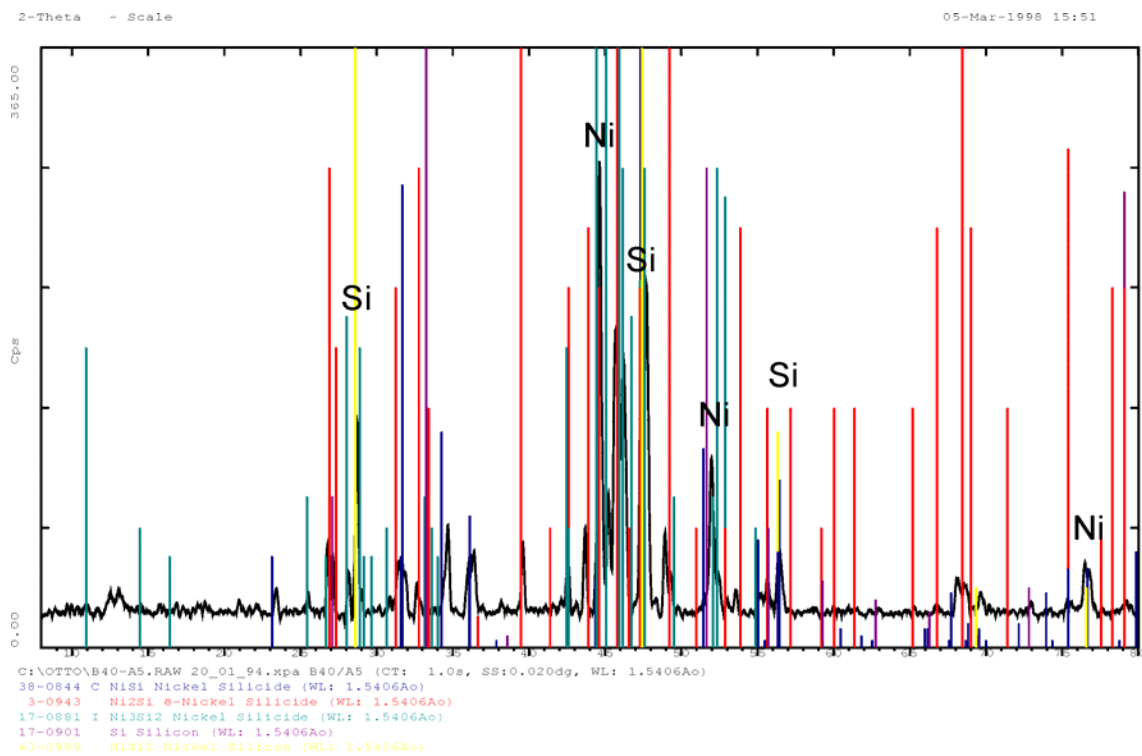
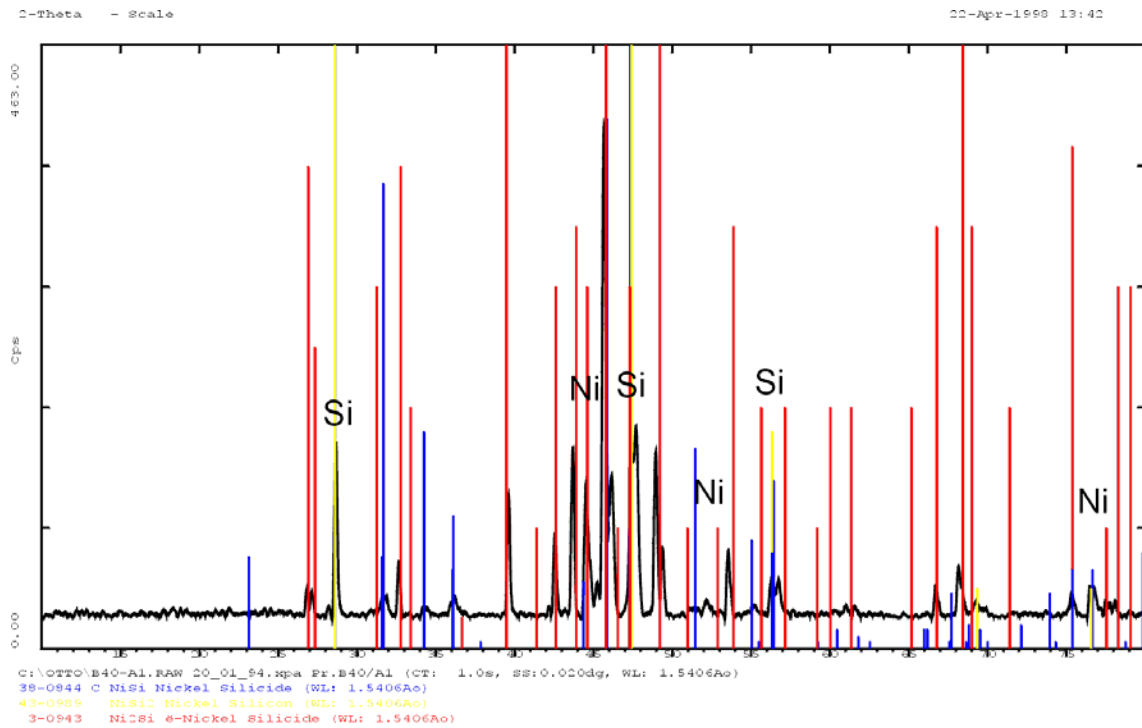


Bild 33: Diffraktogrammvergleich zur Temperung eines gemäß $2 \text{NiCl}_2 + 3 \text{Si} \rightarrow 2 \text{NiSi} + \text{SiCl}_4$ im horizontalen Rohrreaktor dargestellten Phasengemisches (a: zugeordnet: Ni_2Si , NiSi , Ni , Si ; nicht zuordenbar: Reflexe bei $2 \theta = 28^\circ$; $45,5^\circ$; 52° ; 57°) und nach zwölfstündiger Temperung unter Wasserstoff bei 800°C (b: zugeordnet: NiSi , Ni_3Si_2 , Ni , Ni_2Si , Si ; nicht zuordenbar: Reflexe bei $2 \theta = 12,5^\circ$; $13,5^\circ$; 21° ; $34,5^\circ$)

Einen Überblick zum Phasenbestand gibt Tabelle 15.

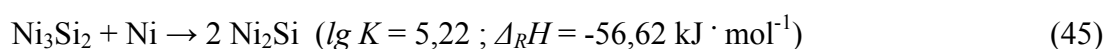
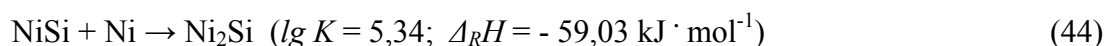
Tabelle 15: Zusammensetzung von primärem und bei 800 °C zwölf Stunden unter Wasserstoff getempertem Produkt zu den im Bild 33 dargestellten Phasengemischen (Phasen nach abnehmenden Gehalten, Elementgehalte in Atom-%)

	Phasen	Nickel	Silicium	Chlor
primär	Ni ₂ Si, NiSi, Ni, Si, unbek. Ph.	53,4	44,5	2,1
getempert	NiSi, Ni ₃ Si ₂ , Ni, Ni ₂ Si, Si, unb. Ph.	55,9	43,9	0,2

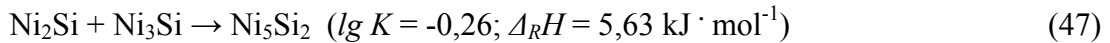
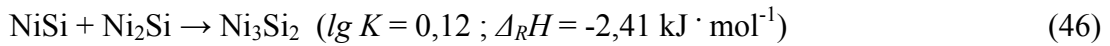
Einige der nicht zuordenbaren Reflexe konnten eliminiert werden; eine Verminderung des Phasenbestandes insgesamt wurde aber nicht erreicht. Die mit der Reduzierung des Chlorgehaltes einhergehende Verminderung des Siliciumgehaltes aus dem Phasengemisch betrug auch hier etwas mehr als ein Viertel der des Chlors.

Temperung über einen Zeitraum von 40 Stunden führte zum zusätzlichen Auftreten von Reflexen der Phase Ni₃Si, während die Gehalte an NiSi und Ni₂Si sanken, Ni₃Si₂ sogar nicht mehr nachweisbar war. Die elementare Zusammensetzung veränderte sich nicht, was für eine feste Bindung des Chlors im Gitter spricht. Die Untersuchung der Oberfläche mit der Elektronenstrahlmikrosonde lieferte einen im Vergleich zur chemischen Analyse verminderten Nickelgehalt. (Chlor ließ sich in der Oberflächenregion nicht lokalisieren.) Diese Beobachtung deckt sich mit der von ACKER bei der Umsetzung von Nickelsiliciden mit Chlorwasserstoff beschriebenen Anreicherung von Silicium an der Oberfläche und Diffusion von Nickel in tiefere Schichten.⁵³

Für die möglicherweise ablaufenden Reaktionen nach Gleichung (44) bis (47) wurden auf Basis thermodynamischen Daten Berechnungen für eine Temperatur von 300 °C (Beginn der Umsetzung von Nickelchlorid mit Silicium) durchgeführt. Die erhaltenen Werte für die Reaktionsenthalpie und den dekadischen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten sind jeweils in Klammern angegeben*). (Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich nicht ableiten; eine starke Erwärmung infolge Exothermie erhöht diese aber stets.)

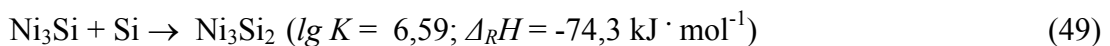
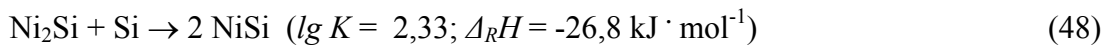


*) Große Werte für $\lg K$ charakterisieren eine Hinreaktion mit hoher Triebkraft; kleine Werte unwahrscheinliche Umsetzungen.



Weiterhin kann eine Umsetzung nach Gleichung (42) (siehe oben) stattfinden.

Liegt unumgesetztes Silicium im Gemisch vor, lassen sich auch Prozesse nach Gleichung (48) bzw. (49)



sowie eine Reaktion nach Gleichung (43) postulieren. Grundsätzlich verlaufen Reaktionen von Siliciden, die mit der Aufnahme von Nickel oder Silicium verbunden sind, exotherm; thermodynamische Berechnungen lieferten positive Werte für den Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten. Daher sind Zersetzungsreaktionen von Siliciden unter Ausscheidung von Silicium oder Nickel thermodynamisch nicht begünstigt, aber nicht völlig auszuschließen.

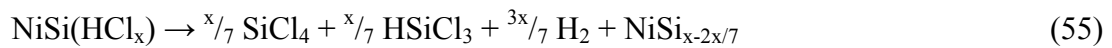
Für Reaktionen zwischen Siliciden unter Ausbildung einer dritten Phase (Gleichung (46) und (47)) wurden sehr kleine Werte für den Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten und die Energieumsätze erhalten. Ihr Ablauf, verbunden mit einer Feststoffhomogenisierung, ist deshalb aus thermodynamischer Sicht unwahrscheinlich.

Chlorhaltige Silicide könnten nach dem Prinzip von Gleichung (50) bis (54) unter Ausscheidung von Nickel und Chlorsilanen reagieren. (Die tatsächlichen Chlorgehalte in den Proben sind klein. Deshalb lassen sich keine stöchiometrisch exakten Gleichungen formulieren.)



Sehr wahrscheinlich bilden sich zunächst Silylene, die später mit weiterem Chlor zu Silicium-tetrachlorid oder höheren Homologen reagieren.

Bei Temperung unter Wasserstoff-Atmosphäre ist auch die Bildung wasserstoffhaltiger Chlorsilane relevant, die ihrerseits wiederum dismutieren. Mit chemisorbiertem oder in der Atmosphäre vorhandenen Chlorwasserstoff sind Reaktionen nach Gleichung (55)



bis hin zum Nickel von ACKER beobachtet worden.²⁴

Thermodynamische Berechnungen zum Abbau chlorhaltiger Silicide ließen sich aufgrund fehlender Daten nicht durchführen.

Temperung unter Vakuum

Die Temperung unter Vakuum sollte die Freisetzung von gasförmigen (Reaktions-) Produkten aus den Primärprodukten durch deren Diffusion vom Festkörper fördern.

Es wurde ein aus Nickelchlorid und Silicium erhaltenes phasenreiches Gemisch eingesetzt, in dem Ni_2Si , NiSi , $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ und Nickel enthalten waren. Nach Temperung in einer evakuierten Quarzglasampulle (10^{-5} Torr) während 40 Stunden bei 800°C wurden NiSi vollständig und Ni_2Si teilweise abgebaut. Der Gehalt an $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ nahm dagegen zu. Unter Wasserstoff- und Argonströmung erhöhte sich dort stets nur der Gehalt an NiSi .

Aus diesen Beobachtungen lässt sich ableiten, dass der Partialdruck der bei der Temperung aus dem Phasengemisch freigesetzten Gase die Zusammensetzung des sekundär erhaltenen Gemisches beeinflusst. Die unter Beteiligung von Gasen ablaufenden Reaktionen sind unter Vakuum offenbar gehemmt. Bild 34 verdeutlicht die Ergebnisse der Temperung.

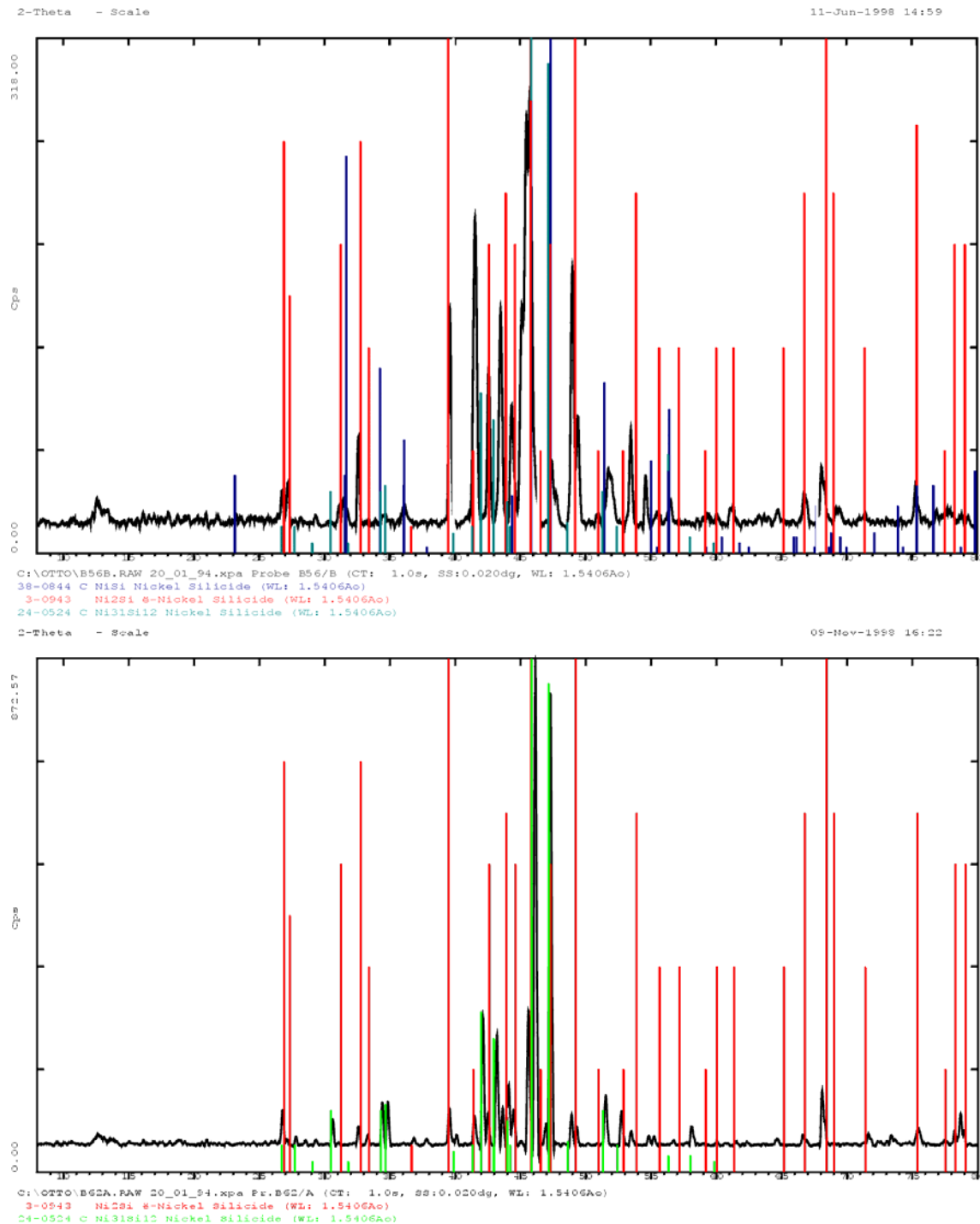


Bild 34: Diffraktogrammvergleich zur Temperung eines gemäß $2 \text{ NiCl}_2 + 3 \text{ Si} \rightarrow 2 \text{ NiSi} + \text{SiCl}_4$ im horizontalen Rohrreaktor dargestellten Phasengemisches a) (zugeordnet: Ni_2Si , NiSi , $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$; Ni liegt unter Reflexen $2 \theta = 46^\circ$; 52°) und nach zwölfstündiger Temperung unter Vakuum bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ b) (zugeordnet: Ni_2Si ; $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$; Ni liegt unter Reflexen $2 \theta = 46^\circ$; 52°)

Reaktion und Temperung im geschlossenen System

Bei den bisherigen Versuchen wurden stets die bei der Reaktion entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte infolge der Gasströmung abgeführt, so dass kein Gleichgewichtszustand erzielbar war. Ein exemplarischer Versuch sollte zeigen, welche Auswirkungen dies hat.

Dazu wurde ein tablettiertes Gemisch von Nickelchlorid und Silicium gemäß Gleichung (56)



in eine Quarzglasampulle eingefüllt und evakuiert (10^{-5} Torr). Diese wurde 40 Stunden bei 1000°C im Ofen belassen und anschließend abgekühlt. Bei Auswertung des Diffraktogrammes des Produktes (Bild 35) ließ sich Ni_2Si als einzige Silicidphase zuordnen. Weder Nickel noch Silicium waren nachweisbar.

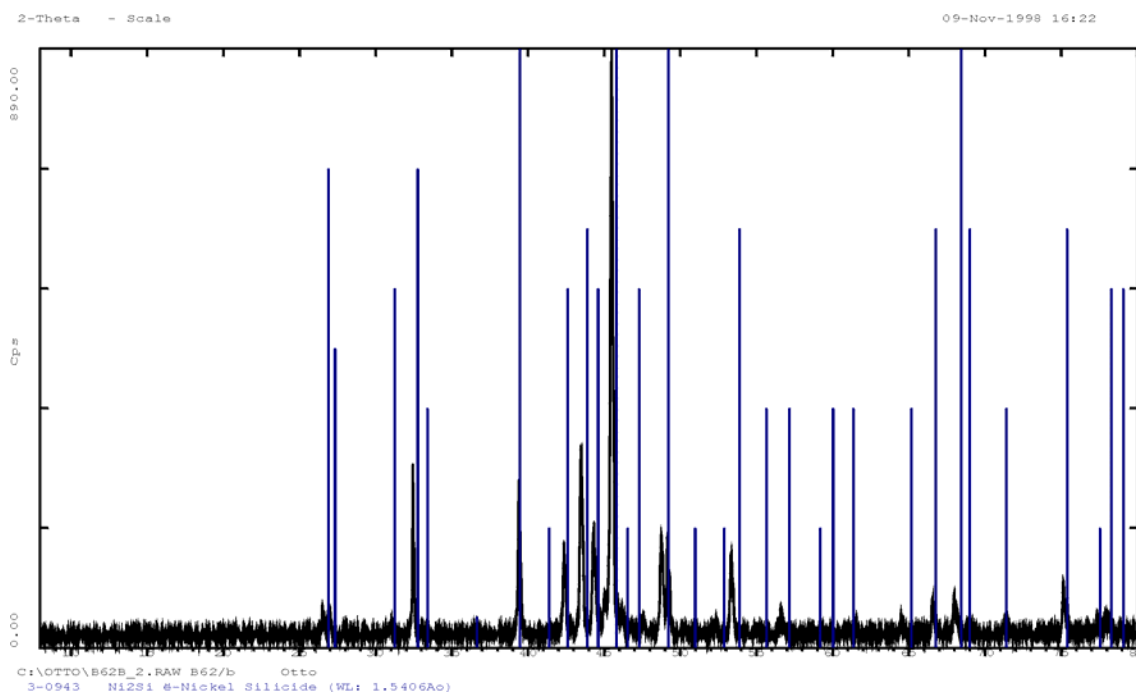


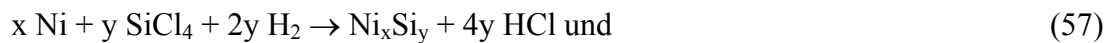
Bild 35: Diffraktogramm des Produktes aus dem Silicid-Bildungsversuch im geschlossenen System; 40 Stunden bei 1000°C unter der entstandenen Atmosphäre getempert (zugeordnet: Ni_2Si)

Diese Tatsache ist bemerkenswert, da bei bisherigen Temperversuchen Ni_2Si stets abgebaut wurde. Nach thermodynamischen Berechnungen sollte allein Ni_5Si_2 als festes Produkt erhalten werden.

Einige wenige Reflexe stammen nicht von Ni_2Si und sind bisher nicht zuordenbar ($2\theta = 48,5^\circ; 53,5^\circ; 56,5^\circ; 64,5^\circ; 68^\circ$). Hier könnten halogenhaltige Phasen vorliegen. Da bei der Reaktion Gase freigesetzt werden, die bei 1000°C im Volumen der Ampulle (ca. 10 mL) nur einen maximalen Partialdruck von 6 bar aufbauen dürfen, musste die Probenmenge so klein bemessen werden, dass die resultierenden Halogengehalte zu klein für eine systematische relevante Analyse waren. Die Verwendung eines Autoklaven scheiterte an der Verfügbarkeit von geeignetem Reaktormaterial, da Siliciumtetrachlorid bei hohen Temperaturen und Drücken aggressiv ist.

Temperung unter Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Gasgemisch

Zur Temperung unter einer Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Atmosphäre wurde das für die Versuche unter Argon und Wasserstoff verwendete Silicid-Phasengemisch (siehe Bild 34) eingesetzt und bei 800°C 20 Stunden mit SiCl_4/H_2 im molaren Verhältnis von 1:4 belastet. Mit im Primärprodukt vorliegenden elementarem Nickel können prinzipiell Prozesse der Silicidbildung nach Gleichung (57) stattfinden. Für die bereits vorliegenden Silicidphasen lassen sich Reaktionen zum Aufbau siliciumreicherer Phasen nach Gleichung (58) formulieren.



Das Pulverdiffraktogramm der resultierenden Festphasenmischung war linienarm, Bild 36.

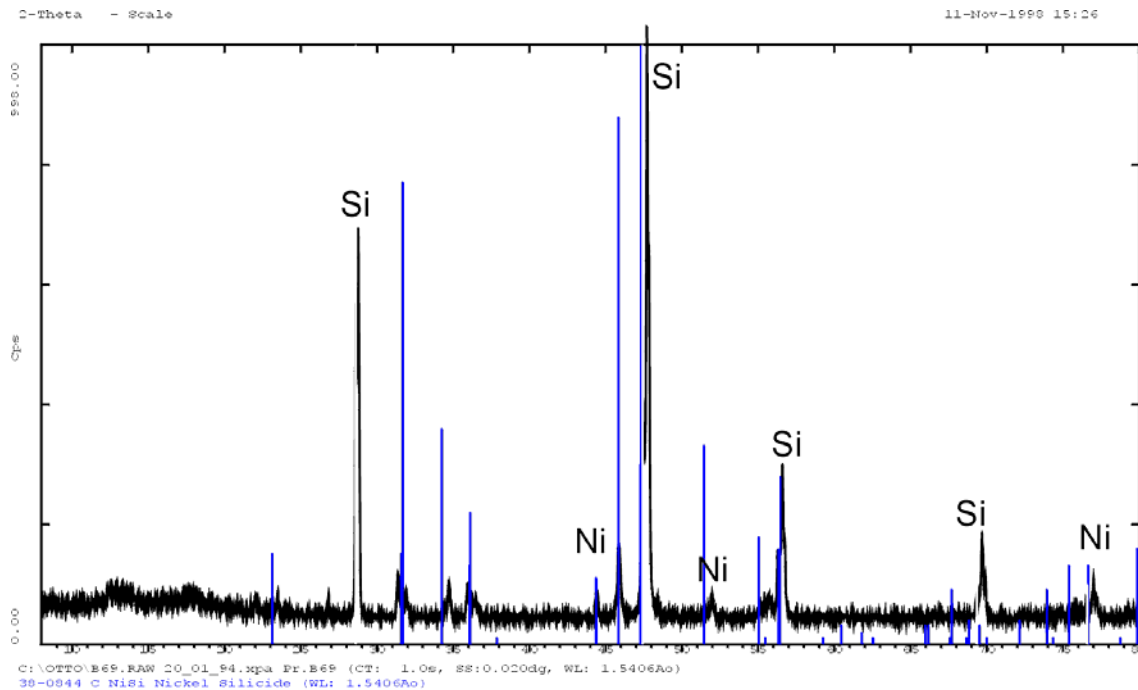


Bild 36: Diffraktogramm zur Temperung eines gemäß $2 \text{ NiCl}_2 + 3 \text{ Si} \rightarrow 2 \text{ NiSi} + \text{SiCl}_4$ im horizontalen Rohrreaktor dargestellten und bei 800°C unter SiCl_4/H_2 getemperten Phasengemisches (zugeordnet: Si, NiSi; nicht zuordenbar: Reflexe bei $2\theta = 27^\circ; 32^\circ; 36,5^\circ$)

Es sind NiSi, Silicium und Nickel zuzuordnen, einige unbekannte Reflexe liegen ebenfalls vor (bei 2θ von $27^\circ; 32^\circ; 36,5^\circ$). Da auch die Menge des elementaren Nickels erheblich reduziert wurde, ist der Ablauf o.g. Reaktionen anzunehmen. Eine längere Temperung führt schließlich zur vollständigen Silicidierung des elementaren Nickels; Nickel ist pulverdiffraktometrisch nicht mehr zu identifizieren.

Die bei 600°C durchgeführte Temperprozedur lieferte ähnliche Ergebnisse: Abbau von $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ und zum Teil auch des NiSi, während der Gehalt an Ni_2Si anstieg. Die Produkte dieser Versuche sind mit denen der Präparation aus dispersem Nickel und Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Gasgemisch weitgehend identisch.

Bei der Präparation von Nickelsiliciden aus Nickel und Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff dominierte bei 700°C Reaktionstemperatur NiSi neben Ni_2Si ; bei 900°C trat nur NiSi auf. Bei Temperaturen bis 650°C wurde Ni_2Si beobachtet.⁴² Durch die Temperung bei 800°C ließ sich der Bestand an Silicidphasen auf NiSi reduzieren. Damit konnte gezeigt werden, dass die Temperung unter Siliciumtetrachlorid zur Bildung der im System thermodynamisch stabilsten Phase führt, indem auch im Falle der aus Nickelchlorid und Silicium erhaltenen Produkte siliciumärmere Phasen aus SiCl_4 Silicium aufnehmen oder auch Silicium in die Gasphase abgeben können.

Temperung unter Siliciumtetrachlorid/Argon-Gasgemisch

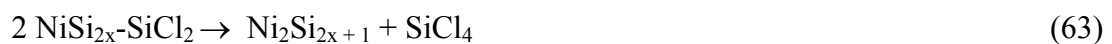
Bei Temperung unter Siliciumtetrachlorid/Argon (molares Verhältnis 1:4; 20 Stunden; 800 °C) sind Prozesse der Silicidsynthese aus elementarem Nickel mit der Bildung von Nickelchlorid (Gleichung (59) und (60)) verbunden,



das mit unumgesetztem Silicium nach Gleichung (23) bis (28), aber auch mit vorhandenen Silicidphasen nach (Reaktion (61))



zu neuen Silicidphasen reagieren kann. Die Umsetzung primär vorliegender Silicide mit Siliciumtetrachlorid nach Gleichung (62) und (63) ist ebenfalls möglich.



Die Auswertung des Pulverdiffraktogrammes (Bild 37) zeigte nickelreiche Phasen ($\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, Ni_3Si , Ni_2Si ?, Ni). Auch hier ist die Menge elementaren Nickels deutlich reduziert.

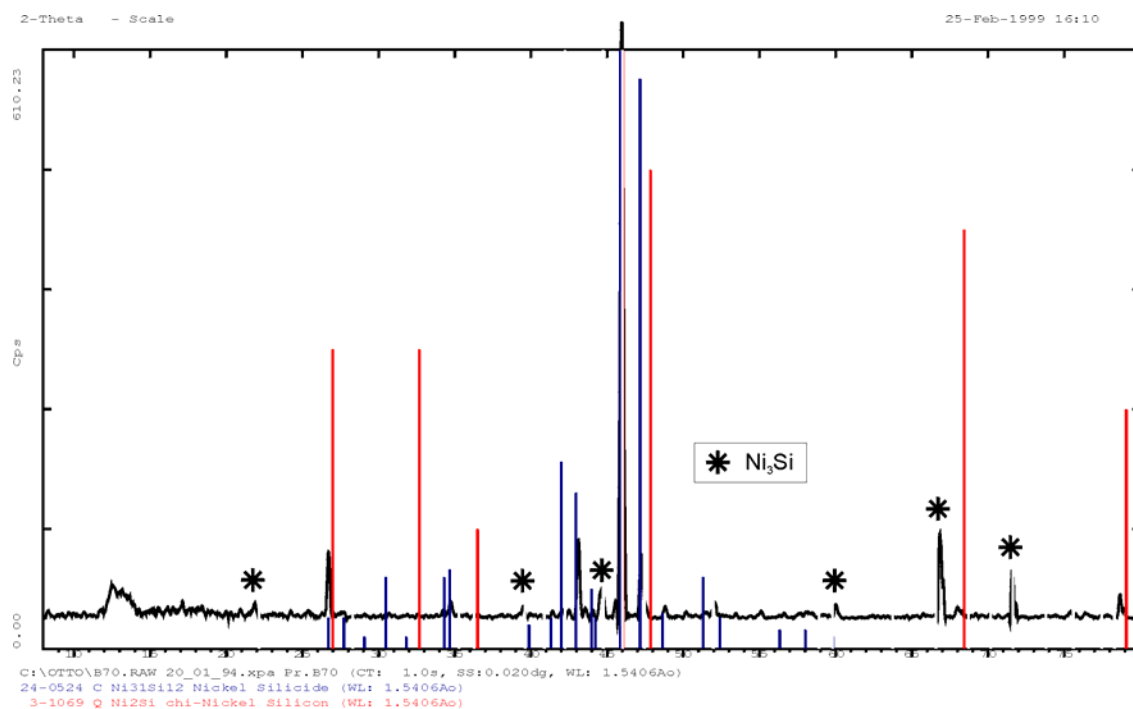


Bild 37: Diffraktogramm zur Temperung eines gemäß $2 \text{ NiCl}_2 + 3 \text{ Si} \rightarrow 2 \text{ NiSi} + \text{SiCl}_4$ im horizontalen Rohrreaktor dargestellten und bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ unter SiCl_4/Ar getemperten Phasengemisches (zugeordnet: $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, Ni_3Si , Ni_2Si ; Ni liegt unter den Reflexen bei $2 \theta = 46^\circ$; 52°)

Die Diffusion von Nickel in NiSi und Ausbildung von Ni_2Si wurde beobachtet.⁴⁹

Zusammenfassende Betrachtungen

Bei Temperung von primär erhaltenen Silicid-Phasengemischen ließ sich der Phasenbestand stets reduzieren. Aufgrund relativ kurz bemessener Reaktionszeiten war die Einstellung eines Gleichgewichtes nicht zu erwarten, und es ließen sich keine reinen Silicidphasen erhalten. Trends zur Richtung der Umsetzungen waren aber bereits nach kurzer Zeit erkennbar (vgl. temperaturabhängig aufgenommene Pulverdiffraktogramme, Bild 31 und Bild 32).

Der Gasphase kommt eine wesentliche Bedeutung für die sekundäre Produktzusammensetzung zu. Die Temperung unter der bei Umsetzung aus Nickelchlorid und Silicium entstehenden Atmosphäre lieferte das erwartete Ni_2Si . Sowohl unter Wasserstoff- als auch Argon-Strömung wurde nach anfänglicher Zunahme des Gehaltes an Ni_2Si dessen Abbau, verbunden mit dem Aufbau von NiSi und Ni_3Si_2 , beobachtet. Elementares Nickel wurde ausgeschieden. Vakuum bewirkte dagegen den Abbau von Ni_2Si und NiSi sowie die Bildung von $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ oder Ni_3Si . Die genannten Ergebnisse sind in Bezug auf die Veränderungen im Phasenbestand in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Zusammenfassung der Ergebnisse der Temperversuche bezüglich des Phasenbestandes der Probengemische (■ – im vorgelegten Primärgemisch vorhanden; ▲ – Anteil steigt; ▲N – Phase tritt neu auf; ▼ – Anteil sinkt; ▼0 – Phase vollständig abgebaut; ○ – keine Veränderung)

		Ni	Ni ₃ Si	Ni ₃₁ Si ₁₂	Ni ₂ Si	Ni ₃ Si ₂	NiSi	Si
Temperung unter Wasserstoff	Primärgemisch	■			■	■		■
	6 h; 600 °C	▲			▼	▲	▲N	
	12 h; 800 °C	▲			▼	▲	▲N	
	40 h; 800 °C ^{*)}	▲	▲N		▼	▼0	▼	
Temperung unter Vakuum	Primärgemisch	■			■		■	
	40 h; 800 °C	▲		▲N	▼		▼0	
geschlossenes System	40 h; 1000°C; Vakuum				■			
Temperung unter SiCl ₄ /H ₂ oder /Ar	Primärgemisch	■			■		■	■
	20 h; 800 °C; H ₂	▼0			▼0		▲	○
	20 h; 800 °C; Ar	▼	▲N	▲N	○		▼0	▼

^{*)} Primärprodukt hierfür war das 12 Stunden bei 800 °C unter Wasserstoff getemperte Gemisch.

Die Ausdehnung der Versuche über einige Wochen lässt dann Produkte oder –gemische erwarten, die das thermodynamische Gleichgewicht erreicht haben.

Eine Temperung unter Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Gasgemisch führte zu der im System Nickel/Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff bei der jeweiligen Temperatur thermodynamisch stabilsten Phase (vgl. Bild 10).

Die von ACKER beschriebenen Reaktionen (Gleichung (50) bis (54))²⁴ könnten an den hier vorliegenden offenen Systemen, gemessen an den erhaltenen Festphasenzusammensetzungen, auch hier relevant sein.

3.6.2 Komplexierungsversuche

In Anbetracht des Phasenreichtums der bei den Synthesversuchen erhaltenen Proben erschien es für die Anwendung einiger spektroskopischer Methoden sinnvoll (z.B. ²⁹Si-Kernresonanz-spektroskopischen Untersuchungen), das elementare Nickel aus den Proben zu

entfernen. Verdünnte Säuren führten allerdings schon zum Abbau von Silicid-Phasen. Ziel sollte deshalb sein, das Nickel als nullwertiges abzutrennen, mit Komplexbildnern, die in der Lage sind, Ni^0 zu binden.

Komplexierung mit organischen Komplexbildnern

Ein aus Nickelchlorid und Silicium im horizontalen Rohrreaktor präpariertes Produkt wurde 30 Stunden mit Ethylendiamin am Rückfluss gekocht. Die schwach grüne Lösung, die auch Nickel enthielt, zeigt, dass die Komplexierung ablief. Bei Vergleich der Pulverdiffraktogramme, die vor und nach dem Versuch aufgenommen wurden, war jedoch nur eine sehr geringe Abnahme des Gehaltes an Nickel festzustellen.

Das strukturell sehr ähnliche Tetramethylethylendiamin zeigte unter analogen Bedingungen keine Komplexierung. Ebenso ließ sich Nickel nicht mit Triphenylphosphin (weder in Benzin noch in wasserfreiem Ethanol, wie auch nicht mit Diethylenglycol-Dimethylether (Diglyme) entfernen.

Komplexierung mit Kohlenmonoxid

Die Tetracarbonylbildung von Nickel mit Kohlenmonoxid läuft bereits bei 60 ... 80°C, ab. Oberhalb von 150°C zerfällt Nickeltetracarbonyl wieder in Nickel und Kohlenmonoxid.⁵⁴ Im Gegensatz zu anderen Metallcarbonylen kann $\text{Ni}(\text{CO})_4$ schon bei Normaldruck erhalten werden,⁵⁵ was Chancen für die Entfernung des Nickels aus den Proben ohne Silicidphasen abzubauen eröffnet.

Das für die Versuche benötigte Kohlenmonoxid wurde einer Druckgasflasche (2.0 Messer Griesheim) entnommen. Die Proben wurden in einem Porzellanschiffchen vorgelegt. Mittels eines Umlaufthermostaten konnte das Mantelgefäß temperiert werden. Die Absorption der Reaktionsgase geschah mit ammoniakhaltiger Kupfer(II)-chloridlösung.

Die zehnstündige Belastung der Proben mit Kohlenmonoxid bei 60 ... 80°C zeigte zunächst keine erkennbare Entfernung von Nickel. Durch den Kontakt der Proben mit Luft beim Einbringen in die Apparatur bildete das Nickel wahrscheinlich oberflächlich eine dünne Schicht Nickeloxid. Dieses reagiert nicht mit Kohlenmonoxid zum Carbonyl, die Reduktion zum Nickel läuft ebenfalls unter den gewählten Temperaturen nicht ab. Deshalb machte sich eine vorherige Behandlung des eingesetzten Phasengemisches mit Wasserstoff erforderlich. Da

aber die Anwesenheit von Wasserstoff die Carbonylbildung stört, wurde vor der Belastung mit Kohlenmonoxid eine Argonspülung vorgenommen.

Ein ausgewähltes Phasengemisch eines Silicid-Bildungsversuches wurde im horizontalen Rohrreaktor zunächst vier Stunden bei 200°C mit Wasserstoff behandelt. Nach seiner Verdrängung durch Argon wurde dann bei 60 ... 80°C mit der CO-Spülung begonnen. Nach zehn Stunden war eine geringe Menge an Nickel abgebaut, wie auch die im Primärprodukt enthaltene Phase Ni_2Si .

In Bild 38 sind die Diffraktogramme des eingesetzten und nach der Kohlenmonoxid-Behandlung erhaltenen Phasengemisches dargestellt; Tabelle 17 fasst die Phasenbestände zusammen.

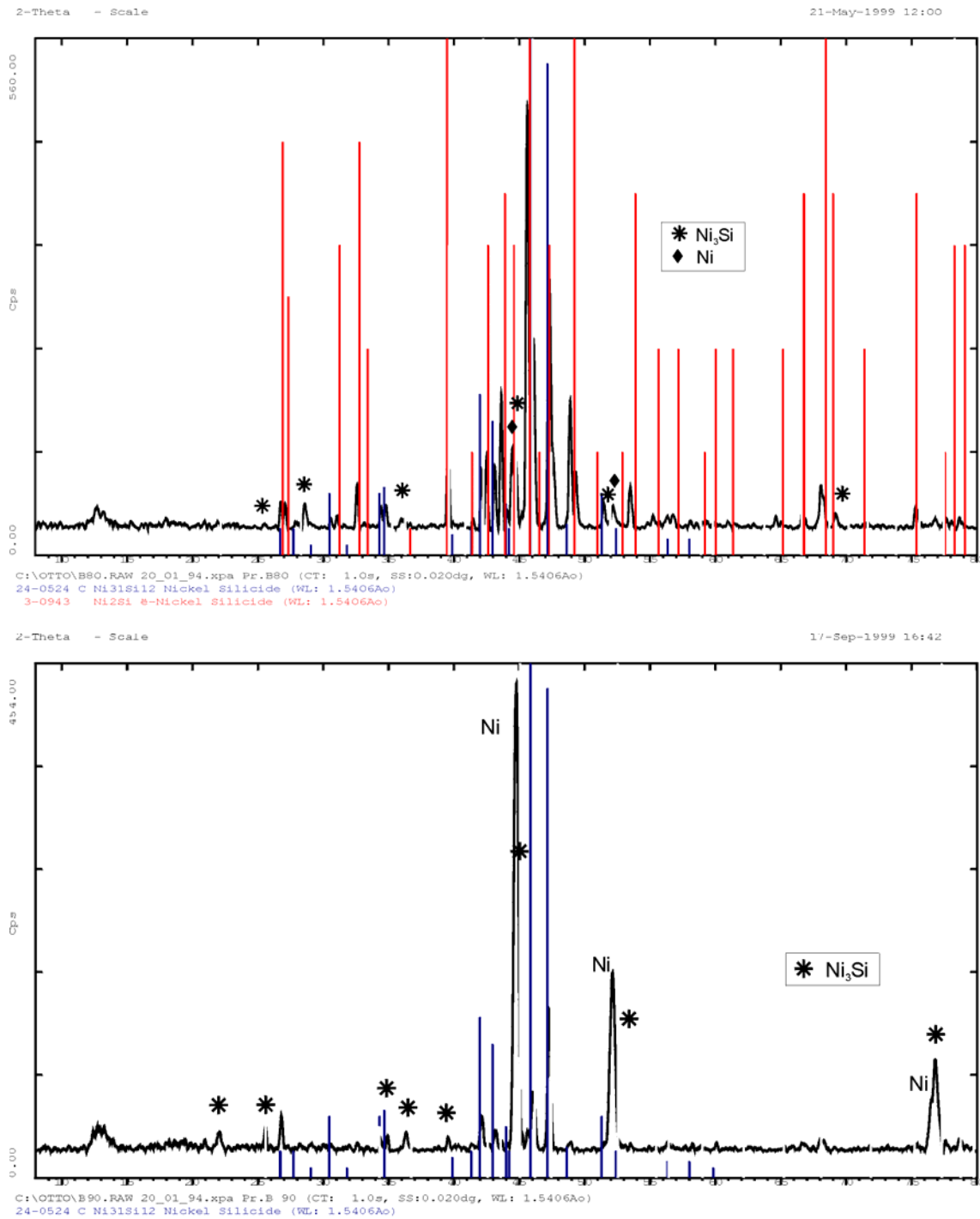


Bild 38: Diffraktogrammvergleich für das eingesetzte (nach $2 \text{ NiCl}_2 + 2 \text{ Si} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Si} + \text{SiCl}_4$ präpariert) (a: zugeordnet: Ni_2Si , $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, Ni_3Si , Ni) und nach der CO-Behandlung erhaltene Phasengemisch (b: zugeordnet: Ni , Ni_3Si , $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$)

Tabelle 17: Vergleich des Phasenbestandes des eingesetzten und nach CO-Behandlung erhaltenen Gemisches

Phasen (geordnet nach abnehmenden Gehalten)	
im eingesetzten Gemisch	Nach CO-Behandlung
Ni ₂ Si, Ni ₃₁ Si ₁₂ , Ni ₃ Si, Ni	Ni, Ni ₃ Si, Ni ₃₁ Si ₁₂

Der Vergleich der Phasenbestände vor und nach der Kohlenmonoxid-Behandlung zeigte den Abbau von Ni₂Si, Aufbau von Ni₃Si und die Ausscheidung von Nickel, was mit dem Austrag von Silicium (als Chlorsilane, die beim Abbau halogenhaltiger Silicidphasen entstehen) einhergeht. Damit decken sich die Phasenbestände der Produkte nach der Kohlenmonoxid-Belastung weitestgehend mit denen nach der Temperung unter Wasserstoff oder Argon.

Die erwartete Carbonylierung (und damit komplexchemische Entfernung) des in den Proben enthaltenen Nickels wurde nur in geringem Umfang beobachtet. Ein Abbau der nickelreichsten Phase (Ni₃Si) trat ebenfalls nicht auf. Eine mögliche Erklärung dafür ist die Funktion des Kohlenmonoxids als Transportagenz für Nickel. Infolge dessen wird aus Ni₂Si das Ni₃Si aufgebaut.

Eine weitere mögliche Ursache für den Verbleib von Nickel in den Proben ist die Anwesenheit von Siliciumatomen. Diese können sich an der Oberfläche der Nickel-Partikel anreichern und so die Reaktion mit den Komplexbildnern verhindern.

3.7 Abführen der großen Reaktionswärme

Bei der Bildung von Silicidphasen aus Nickelhalogeniden und Silicium werden die Tetrahalogenide des Siliciums in exothermen Prozessen freigesetzt. In Folge dessen wird bei der Reaktion eine große Wärmemenge in relativ kurzer Zeit entwickelt. Bei Durchführung der Bildungsreaktion aus verpresstem Nickelhalogenid und Silicium im vertikalen und auch horizontalen Rohrreaktor ließ sich diese Wärme nur über die Gasphase abführen. (Die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit wirkte sich aber ungünstig auf die Produktzusammensetzung aus.) Ein unkontrolliertes Aufheizen der Proben war die Folge. Die mittels Raster-Elektronenmikroskop angefertigte Aufnahme eines Produktes zeigte stark verschmolzene Bereiche, die oberflächlich einen hohen Gehalt an Nickel (98,3 Atom-%, Rest Si) aufwiesen (siehe Bild 23). Um diesen Effekt, der sich im großen Phasenbestand äußert, zu vermindern, wurde nach einer modifizierten Präparation gesucht.

Aufgrund der Ofenkonstruktion war die Temperatur am Reaktionsort in sehr kurzer Zeit nicht abzusenken und damit Wärme abzuführen. Um das Erwärmen der Reaktionsmischung mit einem Metallbad (WOODSche Legierung) vorzunehmen (Metalle besitzen aufgrund ihres Wärmeleitvermögens und ihrer Wärmekapazität die Eigenschaft, auch größere Menge an Wärme schnell aufnehmen zu können) wurde die Versuchsanordnung dafür variiert.

Das Reaktionsgefäß befand sich in einem größeren, das Metallbad enthaltene Gefäß, das von außen beheizt wurde. Die Gaszu- und -abführung wurde am oberen Teil des Reaktionsgefäßes realisiert.

Diese Variante der Präparation führte nicht zu den gewünschten Ergebnissen. Die Reaktionsmischung heizte sich bis zur hellen Rotglut auf. Die Produktvielfalt war ähnlich wie bei der Präparation direkt im elektrischen Ofen.

Da eine Komponentenverdünnung im Falle fester Reaktionspartner nicht zum Erfolg führen kann, sollte die Abführung der Wärme direkt am Ort der Reaktion versucht werden. Die Reaktionsmischung wurde auf einen inerten Träger aufgebracht und dort umgesetzt. Dieser Träger sollte in der Lage sein, Wärme aufzunehmen.

Zunächst wurden Tabletten aus Natriumchlorid gepresst (\varnothing 8 mm, Höhe 5 mm), auf diese später eine dünne Schicht der Reaktionsmischung (ca. 1 mm) aufgedrückt. Die auf diese Weise präparierten Tabletten wurden wie bisher umgesetzt.

Nach der Reaktion konnten die Produkte leicht mechanisch vom NaCl-Träger getrennt werden, meist ohne Vermischung von Produkt und Träger. Der Phasenbestand der Produkte ist mit dem der ohne Träger präparierten Proben vergleichbar. Der Anteil an elementarem Nickel und Silicium ist jedoch zu Ungunsten von Siliciden stark erhöht, ebenso die Halogengehalte.

3.8 Reaktion in der Salzschnelze

Die Umsetzung von festen Reaktionspartnern ist stets mit Problemen behaftet. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind gewöhnlich sehr klein, da Diffusionsprozesse in Festkörpern meist langsam ablaufen. Hierfür sind in der Regel auch hohe Temperaturen erforderlich. Um diese Nachteile auszuschalten erscheinen Versuche zur Umsetzung von Nickelhalogeniden und Silicium in einer Salzschnelze als Reaktionsmedium sinnvoll.

3.8.1 Überblick zu Reaktionen in Salzschnelzen

Obleich Reaktionen in Salzschnelzen sehr interessante Möglichkeiten eröffnen, finden sie bisher nur selten Anwendung. Neben einer Reihe von Aufschluss-Reaktionen und der elektrochemischen Gewinnung von Metallen sind auch Säure-Base-Reaktionen, Halogenierungen, Halogenaustausch- und Hydrierreaktionen sowie Umsetzungen, bei denen Salzschnelzen als Katalysatoren wirken, relevant.

Da in diesen Schnelzen bewegliche Ionen vorliegen, besteht ein gutes Lösevermögen für Gase, Metalle und Salze. Die Materialdichte des Festkörpers bleibt aber nahezu unverändert. Ein hoher Ordnungsgrad (Nahordnung) liegt vor. Der Entropieeffekt beim Schnelzen ist gering. Nahe am Schnelzpunkt wird bereits eine Vororientierung für das Gitter aufgebaut. Reaktionswärme lässt sich rasch abführen.⁵⁶

Nachfolgend werden einige exemplarische Beispiele für interessante Reaktionen in Salzschnelzen beschrieben:

Oxidationsreaktionen von Silicium durch Schwermetallchloride mit relativ niedrigem Schnelzpunkt (Gleichung (64)) sind realisierbar.



Die Silicium-Chlor-Bindung in Siliciumtetrachlorid ist leicht in die Silicium-Pseudohalogen- und Silicium-Wasserstoff-Bindung wandelbar, Gleichung (65) und (66).

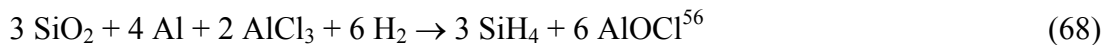




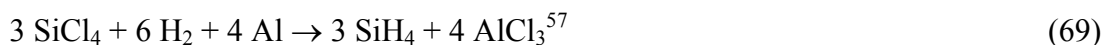
Wird die Reaktion zur Elektrolyse mit wasserstoffumspülter Kathode aus Lithium modifiziert, gelingt die kontinuierliche Umsetzung gemäß dem Bruttoprozess (67).⁵⁶



Siliciumdioxid kann in direkter Reaktion zu Monosilan umgesetzt werden, Gleichung (68).



In einer Salzschnmelze aus Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Aluminiumchlorid erhält man nach Einleitung von Titan-tetrachlorid, das als Wasserstoff- und Chlorüberträger dient, aus Siliciumtetrachlorid mit Wasserstoff und Aluminium kontinuierlich Silan und Aluminiumchlorid (Gleichung (69)).



TRENDLER et. al. synthetisierten Molybdänsilicide aus Molybdänchlorid und Silicium in direkter Reaktion, aber auch in Lithiumchlorid- sowie Zinkchlorid-Schnmelzen. Bei der Umsetzung von Metallchlorid und Silicium enthielten die Produkte 94 Atom-% MoSi₂, aber auch 1 Atom-% Chlor. Der Übergang zur Reaktion in der Salzschnmelze führte zu nanokristallinen Pulvern (Korngröße ≤ 50 nm), aber auch einem unvollständigen Umsatz an Silicium, der Ausscheidung von Molybdän und dem Auftreten nicht zuordenbarer Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen. Die Produkte enthielten nach Abtrennung der Salzschnmelze (durch Sublimation oder Methanolextraktion) kein Chlorid.⁵⁸

Darüber hinaus ergeben sich neue Synthesewege für metallorganische Verbindungen,⁵⁹ Legierungshalbleiter⁶⁰ und Pharmaka.

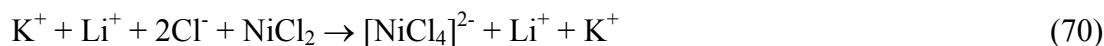
Die Abtrennung des Salzes nach beendeter Reaktion lässt sich meist sehr einfach auf wässrigem Wege realisieren, sofern keine unerwünschte Reaktion mit einem Partner dabei zu erwarten

ten ist. Bei Reaktion mit Wasser muss dagegen ein Lösungsmittel eingesetzt werden, das die Abtrennung des Salzes gestattet; also Ionen (oder das Salz selbst) zu lösen vermag.

3.8.2 Ansätze der Reaktion von Nickelchlorid und Silicium in der Salzschnmelze

Da die Reaktion von Nickelchlorid und Silicium bei $\approx 420^\circ\text{C}$ startet, fiel die Wahl auf das System Lithiumchlorid/Kaliumchlorid, das mit 40,5 Atom-% KCl ein eutektisches Gemisch mit einem Schmelzpunkt von 352°C bildet⁶²; eine Mischung mit 41,2 Atom-% KCl schmilzt bei 407°C .⁶¹

Nickelionen werden in dieser Salzschnmelze komplexiert (Gleichung (70)).



Dies ist leicht erkennbar an der dunkelblauen Färbung der Salzschnmelze. Der tetraedrische Komplex ist nur im flüssigen Zustand existent; nach der Erstarrung lassen sich pulverdiffraktometrisch KNiCl_3 , NiCl_2 , KCl und LiCl nachweisen. Durch die Komplexierung der Nickelionen werden die Reaktionsbedingungen in Bezug auf die Umsetzung ohne Verwendung der Salzschnmelze stark verändert. Nunmehr liegt ein Reaktionspartner in der flüssigen Phase vor, und es besteht ein sehr großes Angebot an Chlorid-Ionen.

Ein weiterer Vorteil des Systems LiCl/KCl liegt darin, dass keine Mischkristalle gebildet werden.⁶² Deshalb lässt sich nach der Reaktion das Lithiumchlorid sehr gut auf nichtwässrigem Wege mit Methanol entfernen. (Ein Teil KCl und NiCl_2 wird ebenfalls gelöst.) Da verbliebenes KCl aufgrund des kubischen Systems nur wenige Reflexe im XRD zeigt, sind die Diffraktogramme auch meist ohne Abtrennung des Kaliumchlorids auswertbar. Durch Verzicht auf eine wässrige Aufarbeitung bleiben so eventuell vorhandene Bindungen von Silicium und Chlor weitgehend bestehen, sofern sie nicht nur an der Feststoffoberfläche vorhanden sind.

Da Nickelchlorid den Schmelzpunkt der Lithiumchlorid/Kaliumchlorid-Schnmelze zu höheren Temperaturen verschiebt, hat diese nur eine begrenzte Aufnahmefähigkeit. Dennoch sollte der Gehalt der Schnmelze an Nickelchlorid möglichst hoch angesetzt werden, um eine zu große Verdünnung zu vermeiden. In Auswertung zahlreicher Vorversuche hat sich ein Ansatz aus

- 4,9862 g Lithiumchlorid (50,9 Atom-%)
- 6,1388 g Kaliumchlorid (35,7 Atom-%)
- 2,0000 g Nickelchlorid (6,7 Atom-%)

0,4336 g Siliciumpulver (6,7 Atom-% Si);

(NiCl₂ und Si stöchiometrisch zum Ni₂Si) bzw. ein Vielfaches davon bewährt.

Vor dem Eintragen des NiCl₂ in die Salzschnmelze muss diese von enthaltenem Wasser befreit werden; die Abgabe von Wasser aufgrund der Temperatur von 450°C ist unvollständig und führt zur Ausscheidung von Nickeloxid. Eine sehr günstige Methode ist die Trocknung unter Einleitung von Chlorwasserstoff.

Bei Zugabe des Siliciumpulvers zum in der Salzschnmelze gelösten NiCl₂ wurde keine Reaktion beobachtet. Wurde die Reaktionsmischung bei 450/500°C so belassen und nach zwölf Stunden aufgearbeitet, war auf Basis der Röntgenpulverdiffraktogramme keine Umsetzung erkennbar. Das zweiphasige System ist im horizontalen Rohrreaktor (Porzellanschiffchen) offenbar zu träge.

Um Silicium in geeigneter Weise in der Schmelze in Bewegung zu halten, sodass im heterogenen System bessere Kontaktverhältnisse erzielt werden, wurde der Prozess in einer veränderten Reaktionsapparatur unter Einleiten von Gas (Ar/H₂) mittels eines Rohres aus Spektralkohle in die Schmelze realisiert (Bild 39).

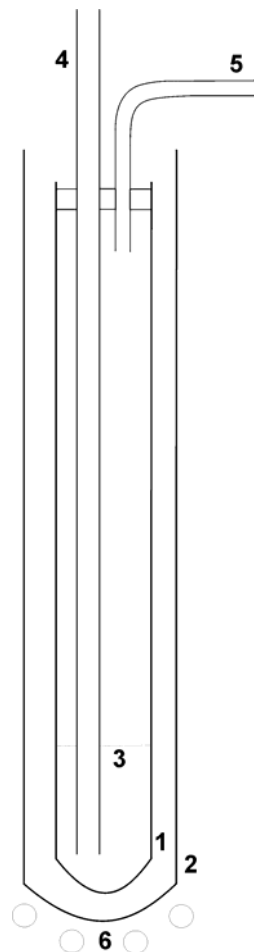


Bild 39: Reaktionsapparatur für die Präparation in Salzschnmelze

Das Reaktionsgefäß (1) befand sich in einem Sicherheitsbehälter (2), da Salzschnmelzen sehr aggressive Medien darstellen. In die flüssige Reaktionsmischung (3) tauchte das Rohr aus Spektralkohle (4), durch das Gas in die Schmelze und aus dem Reaktor heraus (5) geleitet wurde. Die Beheizung (6) wurde mit einem Tiegelofen realisiert.

Nach zwölfstündigem Einleiten von Argon waren erste Anzeichen der Silicidbildung an kleinen Reflexen im Pulverdiffraktogramm erkennbar. Der überwiegende Teil des erhaltenen Gemisches bestand aber aus elementarem Nickel und unumgesetztem Silicium.

Bei Ausdehnung der Reaktionsdauer wurden phasenreichere Gemische erhalten. Nach 25-stündiger Einleitung von Wasserstoff lieferte das Produkt folgendes Pulverdiffraktogramm (Bild 40):

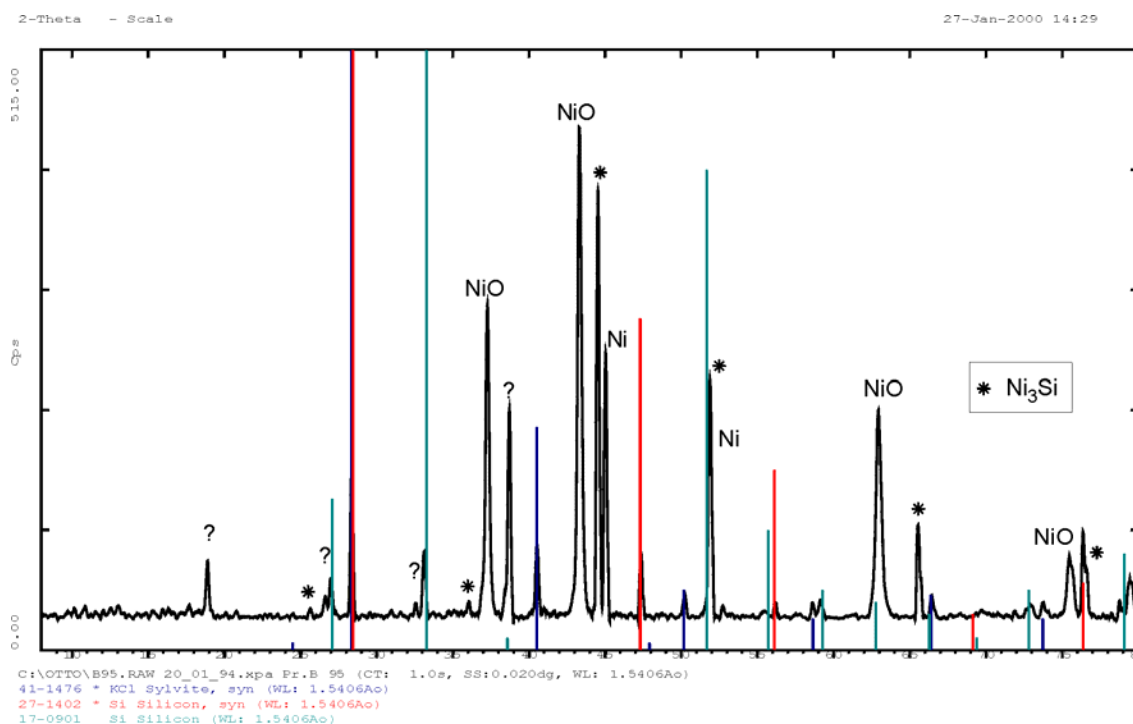


Bild 40: Diffraktogramm eines Produktes der Umsetzung von Nickelchlorid und Silicium in der KCl/LiCl-Salzschnmelze nach 25-stündiger Einleitung von Wasserstoff, 500 °C (Salzschnmelze größtenteils abgetrennt, zugeordnet: KCl, NiO, Ni₃Si, Ni, Si; nicht zuordenbar: Reflexe bei $2\theta = 19^\circ; 26,5^\circ; 32,5^\circ; 38,5^\circ$)

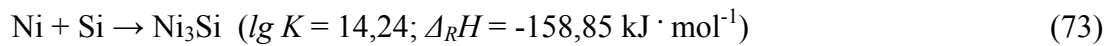
Neben einigen nicht zuordenbaren Reflexen (bei den 2θ -Winkeln von $19^\circ; 26,5^\circ; 32,5^\circ; 38,5^\circ$) ist die Silicidphase Ni₃Si zu identifizieren. Die Menge von ausgeschiedenem elementarem Nickel war hier deutlich höher als bei Einleitung von Argon. Offenbar verläuft die Reduktion des Tetrachlorokomplexes des Nickels durch Wasserstoff nach Gleichung (71) in Konkurrenz zu der Oxidation von Silicium durch Nickel(II), Gleichung (72),



weshalb eine Argonatmosphäre besser geeignet sein sollte.

Das zur Mischung von Lithiumchlorid/Kaliumchlorid und Nickelchlorid zugegebene Silicium blieb zu einem sehr großen Teil unumgesetzt. Daher wurde dessen Masse bei den folgenden Versuchen halbiert.

Ausgehend von der thermodynamischer Berechnung der Gleichgewichtslage ist die Bildung von Ni_3Si aus Nickel und Silicium hoch favorisiert, Gleichung (73).



Nickeloxid wurde durch ungenügend getrocknetes Lithium- und Kaliumchlorid bei der Arbeitstemperatur gebildet. Um diesen Effekt zu vermeiden, musste die Salzschnmelze KCl/LiCl intensiver getrocknet werden. Eine sehr günstige und zweckmäßige Methode hierfür war das Einleiten von Chlorwasserstoff vor Zugabe des Nickelchlorids.

Ein so präparierter Reaktionsansatz zeigte bei Einleitung von Argon mit vereinzelt Impulsen von Chlorwasserstoff zur Aktivierung des Siliciums bereits nach sechs Stunden Reaktionsdauer Silicidbildung (Bild 41).

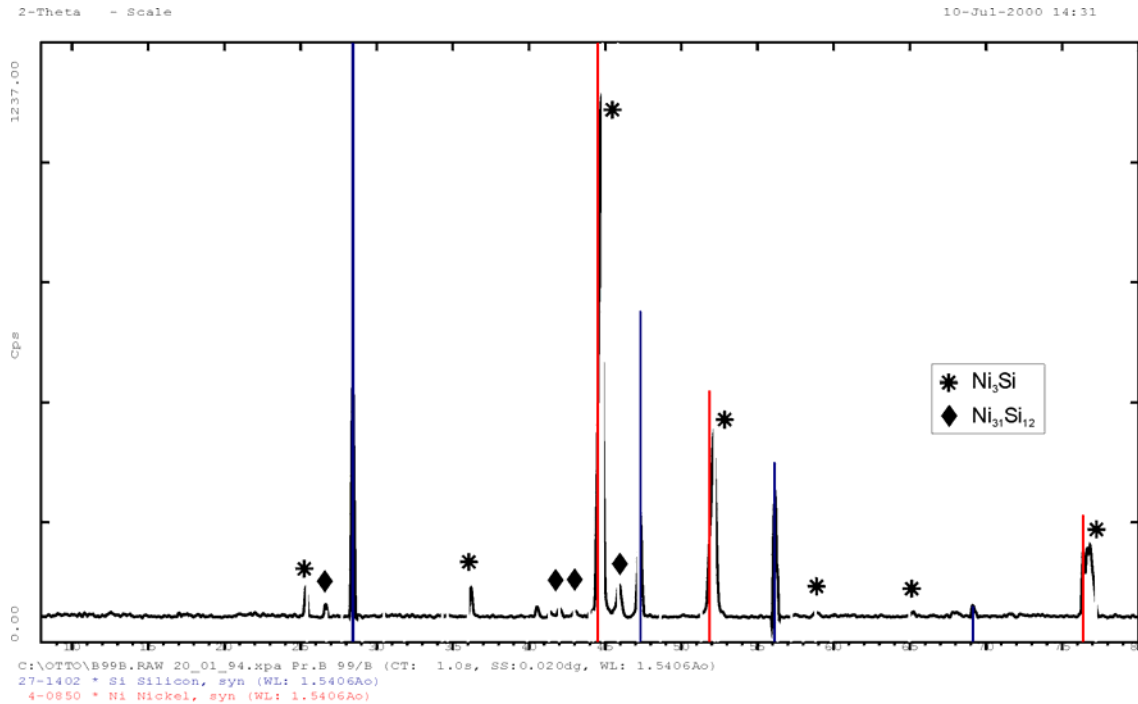


Bild 41: Diffraktogramm eines Produktes der Umsetzung von Nickelchlorid und Silicium in der KCl/LiCl-Salzschnmelze nach verbesserter Trocknung der Komponenten, sechsstündigem Einleiten von Argon und Chlorwasserstoffimpulsen während der Umsetzung, 500 °C (Salzschnmelze abgetrennt, zugeordnet: Ni, Ni₃Si, Si, Ni₃₁Si₁₂)

Hier trat neben dem oben genannten Ni₃Si auch noch Ni₃₁Si₁₂ als weitere Silicidphase auf. Nach längerer Laufzeit des Versuches wurde Ni₃₁Si₁₂ allerdings wieder zu Gunsten von Ni₃Si abgebaut. Bei einer Reaktionstemperatur von 600°C erreichte das System nach ungefähr zwölf Stunden ein stationärer Zustand. Auch nach 50-stündiger Reaktionsdauer zeigten sich keine Veränderungen im Bestand der auftretenden Phasen und der Gehalt an elementarem Nickel erhöhte sich nicht mehr.

Bemerkenswert ist auch in diesem Fall die Ausscheidung elementaren Nickels, die aber geringer ausfiel als bei Einleitung von Wasserstoff. Offenbar verläuft die Bildung von Siliciden über die Oxidationsstufe 0 des Nickels! Auf die Bildung von Silicidphasen hatte das umgebende Gas (Ar/H₂) keinen Einfluss. Sowohl bei Einleitung von Wasserstoff als auch bei Argon ließ sich nach Erreichen des stationären Zustandes des Systems nur die Silicidphase Ni₃Si charakterisieren.

Die rasterelektronischen Aufnahmen einer so synthetisierten Probe zeigt neben Kristallen mit undefinierter Struktur auch nadelförmige. Diese haben einen Durchmesser von ca. 1 μm bei einer Länge von ca. 50 μm , Bild 42.

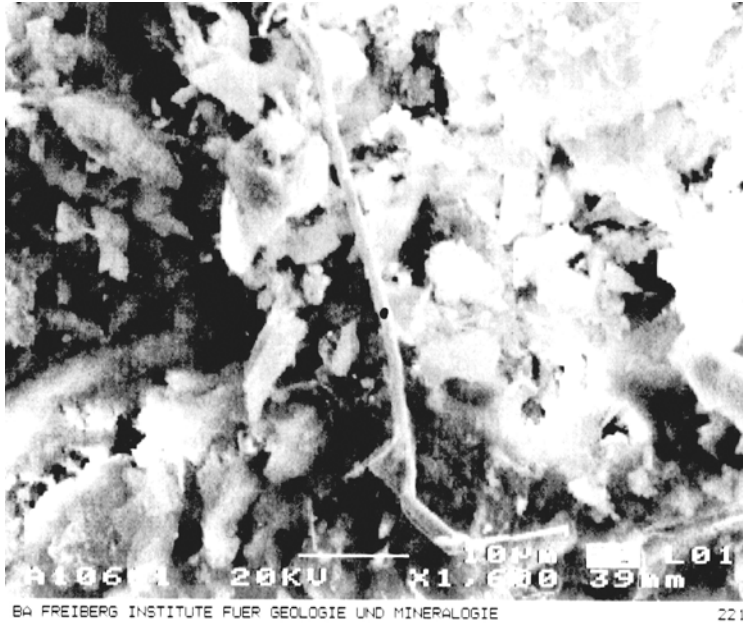


Bild 42: REM-Aufnahme eines Produktes der Salzschnmelzenpräparation von Nickelsiliciden

Mittels Elektronenstrahlmikroanalyse wurden folgende Elementgehalte im Vergleich zur chemischen Zusammensetzung der Festphasen erhalten, Tabelle 18:

Tabelle 18: Ermittelte Elementgehalte (Atom-%) eines Produktes der Umsetzung von Nickelchlorid und Silicium in der KCl/LiCl-Salzschnmelze mittels Elektronenstrahlmikroanalyse und chemischer Analyse

	REM-EDX [Atom-%]	chem. Analyse [Atom-%]
Nickel	79,3	52,8
Silicium	20,7	47,2

Die nach verschiedenen analytischen Verfahren ermittelten Elementgehalte unterscheiden sich erheblich. Die chemische Analyse integriert über die gesamte Probe und erfasst auch unumgesetztes Silicium und ausgeschiedenes Nickel mit.

Mit Hilfe der Mikrosonde ließ sich dagegen die Zusammensetzung einzelner Kristalle ermitteln. Die Analyse für den im Bild 42 dargestellten nadelförmigen Kristall lieferte ein molares

Verhältnis von Nickel/Silicium von 4:1. In diesem Fall könnte nickelreiches Ni_3Si vorgelegen haben.

Die Produkte, die durch Präparation in der Salzschnmelze gewonnen worden waren, ergaben im Differential-Wärmefluss-Kalorimeter (DSC) im Temperaturbereich 25 ... 800°C keine thermischen Effekte.

Das Infrarot-Spektrum zeigte vor Abtrennung der Salzschnmelze keine erwähnenswerten Absorptionen. Nach Abtrennung der Salzschnmelze vom Produkt trat dagegen eine Bande bei 1098 cm^{-1} auf. (Absorptionen von Ausgangsstoffen (NiCl_2 521 cm^{-1} ⁶³) wurden nicht beobachtet.).

Bei dieser Wellenzahl sind wagging-Schwingungen der Si-O-Si-Bindung zu erwarten. Da solche Bindungen erst nachträglich entstanden sind, charakterisieren diese im Produkt verbliebene und später hydrolysierte Si-Cl-Bindungen.

Im RAMAN-Spektrum waren Absorptionen von Silicium ($521, \approx 900\text{ cm}^{-1}$) zu beobachten, Bild 43. Bei hoher Verstärkung zeigte sich noch eine Bande bei 2185 cm^{-1} .

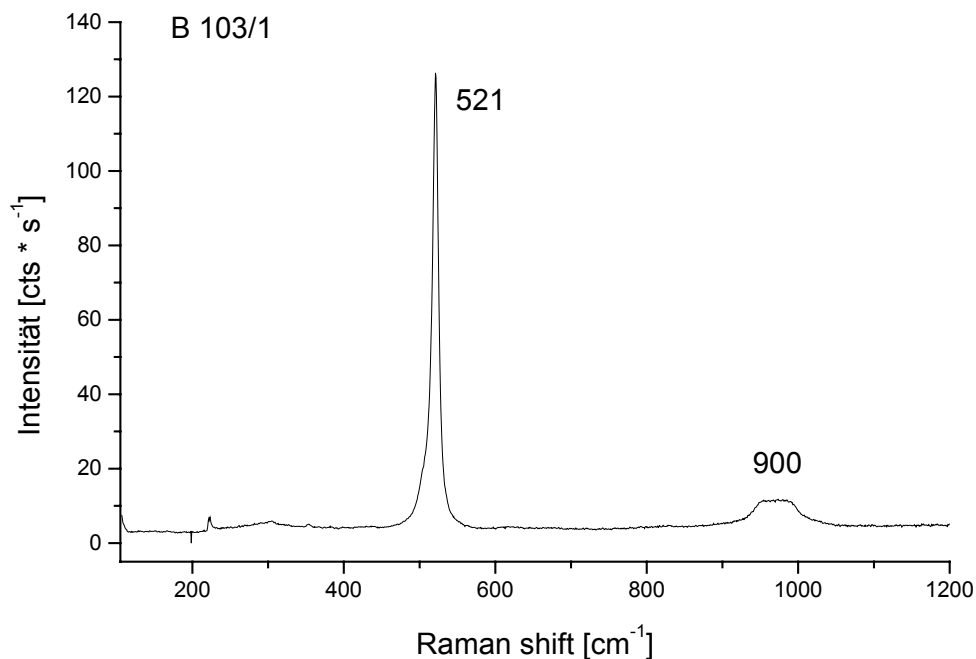


Bild 43: RAMAN-Spektrum eines Produktes der Umsetzung von Nickelchlorid und Silicium in der KCl/LiCl-Salzschnmelze nach zwölfstündiger Einleitung von Argon, 500 °C (Salzschnmelze abgetrennt)

In diesem Bereich sind Schwingungen von Silicium-Wasserstoff-Bindungen zu erwarten, die durch Reaktion von Silicium mit Chlorwasserstoff entstanden sein sollten, Gleichung (74) bis (76).



Die Bildung wird hin zu wasserstoffreicheren Silanen unwahrscheinlicher.

Chlorwasserstoff, der zur Trocknung eingesetzt wird, bleibt zu einem geringen Teil trotz nachfolgender Freispülung mit Argon gelöst zurück. Entstandene Bindungen zwischen Silicium und Wasserstoff wurden im Verlauf der Reaktion nicht abgebaut.

3.8.3 Umsetzung mit NiF_2

Die Umsetzungen von Silicium mit verschiedenen Nickelhalogeniden (siehe Kapitel 3.5.5) lieferten ein halogenspezifisches Produktspektrum. Die Ursache dafür ließ sich mit den Bildungsenthalpien der Siliciumtetrahalogenide und den daraus folgenden Reaktionstemperaturen infolge unterschiedlich hoher Exothermie der Reaktionen erklären. Wird bei der Umsetzung in der Salzschnmelze aber statt des Nickelchlorids die äquimolare Menge eines anderen Halogenids eingesetzt, bestehen abweichende Verhältnisse. Das Nickelhalogenid liegt bedingt durch die Schmelze dissoziiert vor. Zur Bildung des Siliciumtetrahalogenids muss eine Reaktion zwischen Silicium und Halogenid-Ionen in der Schmelze stattfinden. Liegen neben Chlorid-Ionen (aus Lithium- und Kaliumchlorid) weitere Halogenid-Ionen in der Schmelze vor, komplizieren sich die in Gleichung (72) dargestellten Verhältnisse. Neben einer gemischten Ligandsphäre des Nickels im Reaktionssystem könnten außer Siliciumtetrachlorid und Siliciumtetrafluorid auch Produkte mit verschiedenen Halogenatomen im Molekül gebildet werden.

Aufgrund der langen Reaktionsdauer, der geringen Mengen an Reaktionsgasen war ein Auffangen oder Ausfrieren der Gase und eine spätere eingehende Untersuchung nicht realisierbar. Zur Analyse eignete sich aber die Infrarotspektroskopie gut.

Nach Zugabe des Silicium-Pulvers zur Mischung der Salzschnmelze mit Nickelfluorid wurden Gasproben über der Reaktionsmischung entnommen, in eine Gasküvette überführt und IR-spektroskopisch untersucht, um Aussagen über die Zusammensetzung der Reaktionsgase zu erhalten. Unmittelbar nach Zugabe des Siliciums konnten im Spektrum einige Banden beobachtet werden, Bild 44:

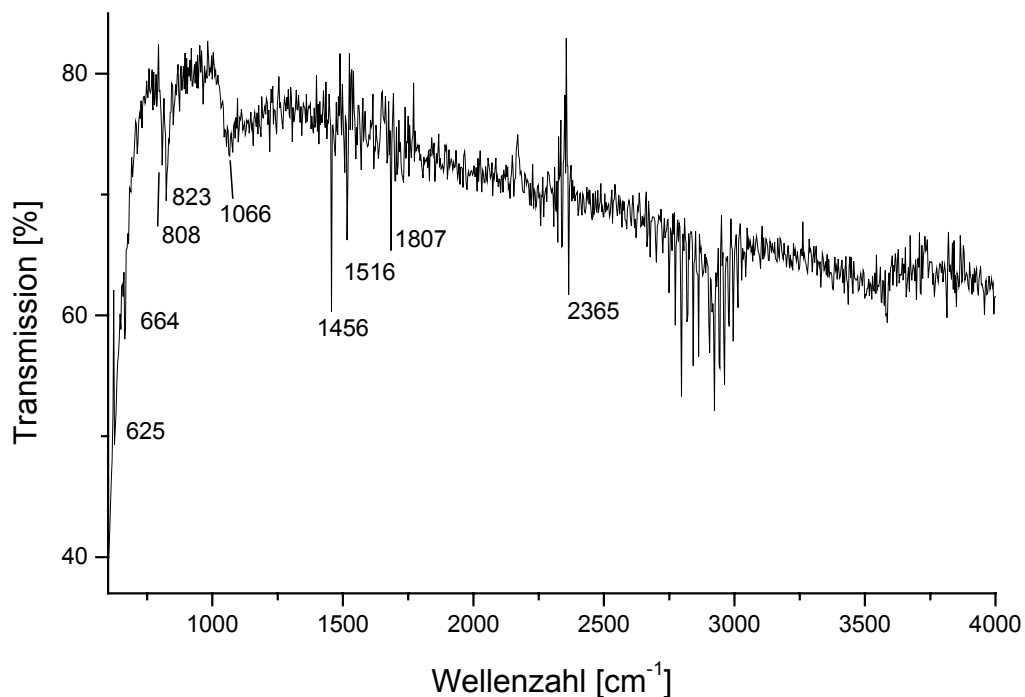


Bild 44: Infrarotspektrum einer Gasprobe, entnommen bei der Silicidbildung aus Nickelfluorid und Silicium in der KCl/LiCl-Salzschnmelze, Einleiten von Argon, 500 °C, nach **drei** Minuten Reaktionsdauer

Schwingungen von Silicium-Wasserstoff-Bindungen ($2180 \dots 2270 \text{ cm}^{-1}$) waren nicht nachweisbar. Im Bereich von 3100 bis 2600 cm^{-1} traten die Absorptionen vom zur Trocknung der Salzschnmelze verwendetem Chlorwasserstoff auf, der langsam wieder freigesetzt wurde. Weiterhin entstanden durch Hydrolyse von Silicium-Chlor-Bindungen Chlorwasserstoff sowie Stoffe mit Silicium-Sauerstoff-Bindungen, die sich an den Fenstern der Küvette absetzten (Absorption bei 1066 cm^{-1}). Im Bereich von 2360 und 664 cm^{-1} absorbierte Kohlendioxid aus der Luft; da die Gasmessungen ohne Referenzprobe durchgeführt wurden, auch mit negativer Intensität. Die Peaks bei 1807 , 1516 und 1456 cm^{-1} sind offenbar Oberschwingungen; eine Zuordnung mit Absorptionen von Stoffen, die vorliegen könnten, ist nicht möglich. Banden bei 808 und 823 cm^{-1} sind der Silicium-Fluor-Bindung, bei 625 cm^{-1} der Silicium-Chlor-Bindung zuzuordnen; reines Siliciumtetrafluorid zeigt bei 801 cm^{-1} und Siliciumtetrachlorid

bei 617 cm^{-1} ⁵⁰ diese Absorptionen. Die Verschiebungen der Wellenzahlen gegenüber denen der reinen Siliciumtetrahalogenide ist in den weiteren an das Silicium gebundenen Atomen begründet. Mit großer Wahrscheinlichkeit sind sowohl Fluor- als auch Chlor-Atome an Silicium gebunden ($\text{SiF}_x\text{Cl}_{4-x}$), die die Verschiebungen in Richtung kleinerer oder größerer Wellenzahlen bewirken. Höhere Homologe von Halogensilanen waren nicht vorhanden, wie das Fehlen der Banden der Si-Si-Schwingung ($480 - 520\text{ cm}^{-1}$, siehe Anhang) belegt.

Die Probenahme von Reaktionsgasen zu späteren Zeitpunkten ergab eine sehr rasche Abnahme der freigesetzten Gasmenge weitgehend gleichförmig in Bezug auf die einzelnen Komponenten. Nach 30 Minuten ließen sich die Schwingungen der Silicium-Chlor-Gruppierung nur noch schwach identifizieren, während die Silicium-Fluor-Gruppierung deutlicher hervortrat. Eine hinzugekommene schwache Absorption bei 688 cm^{-1} lag zwischen den bisher beobachteten Signalen. (Die Banden bei 2356 und 670 cm^{-1} sind Kohlendioxid, die bei 1060 silicium-sauerstoff-haltigen Spezies (s.o.) zuzuordnen, Bild 45.)

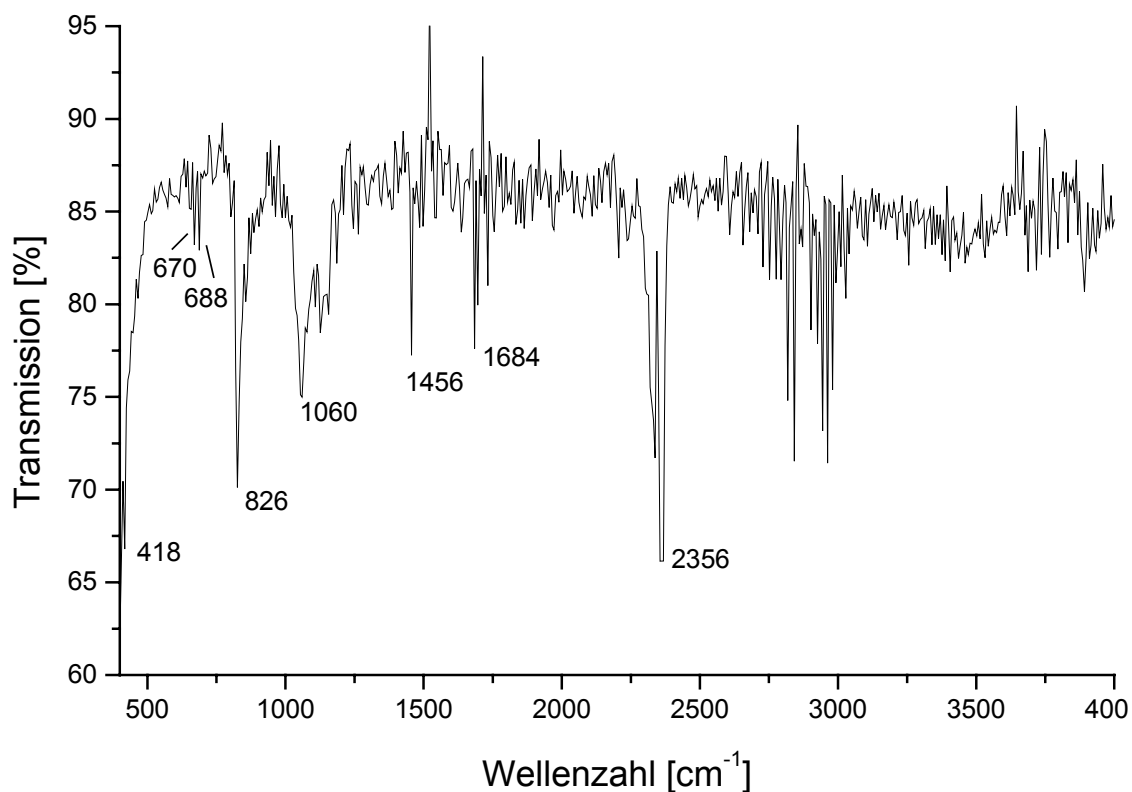


Bild 45: Infrarotspektrum einer Gasprobe, entnommen bei der Silicidbildung aus Nickelfluorid und Silicium präpariert in der KCl/LiCl-Salzschnmelze, Einleiten von Argon, $500\text{ }^\circ\text{C}$ nach **dreiBig** Minuten Reaktionsdauer

Bei Probenahme nach einer Reaktionsdauer von zwei Stunden war bei 826 cm^{-1} und im Bereich der Silicium-Fluor-Schwingung keine Absorption mehr zu beobachten, dagegen aber auch weiterhin im Bereich der Si-Cl-Schwingung.

Bei Zugabe von Nickelfluorid und Silicium zur Schmelze Lithiumchlorid/Kaliumchlorid werden die Fluorid-Ionen vom Pool der Chlorid-Ionen verdünnt, wobei ungefähr die 6,5-fache (molare) Menge an Chlorid in der Salzschnmelze vorliegt.

Sind in der Salzschnmelze neben Chlorid- auch Fluorid-Ionen anwesend, können grundsätzlich beide Halogenide zu Siliciumhalogeniden reagieren. Dieser Effekt ließ sich auch (durch die Probenahme von Reaktionsgasen zu verschiedenen Zeitpunkten) zu Beginn der Reaktion beobachten. Im weiteren Verlauf der Umsetzung zeigte sich bei Auswertung der Infrarotspektren, dass die Reaktion von Silicium unter Beteiligung von Fluorid-Ionen bevorzugt abläuft, bis diese aus dem Pool der Chlorid-Ionen in der Schmelze nahezu aufgebraucht waren. Es wurden dabei Silane gebildet, die sowohl Fluor- als auch Chloratome enthalten. Nach beendetem Austrag der Fluorid-Ionen enthielt das Reaktionsgas nur noch Chlorsilane.

Nach beendeter Reaktion ergab die Analyse der Reaktionsmischung nur noch sehr wenig Fluorid (Ionenchromatographie). Das molare Verhältnis von Fluorid zu Chlorid betrug dann ungefähr 1 : 520. Dieser Befund spricht ebenfalls für den bevorzugten Transfer der Fluorid-Ionen zum oxidierten Silicium. Bei Umsetzung in der oben beschriebenen Weise wurde das im Bild 46 gezeigte Pulverdiffraktogramm des Produktes nach Abtrennung der Salzschnmelze erhalten:

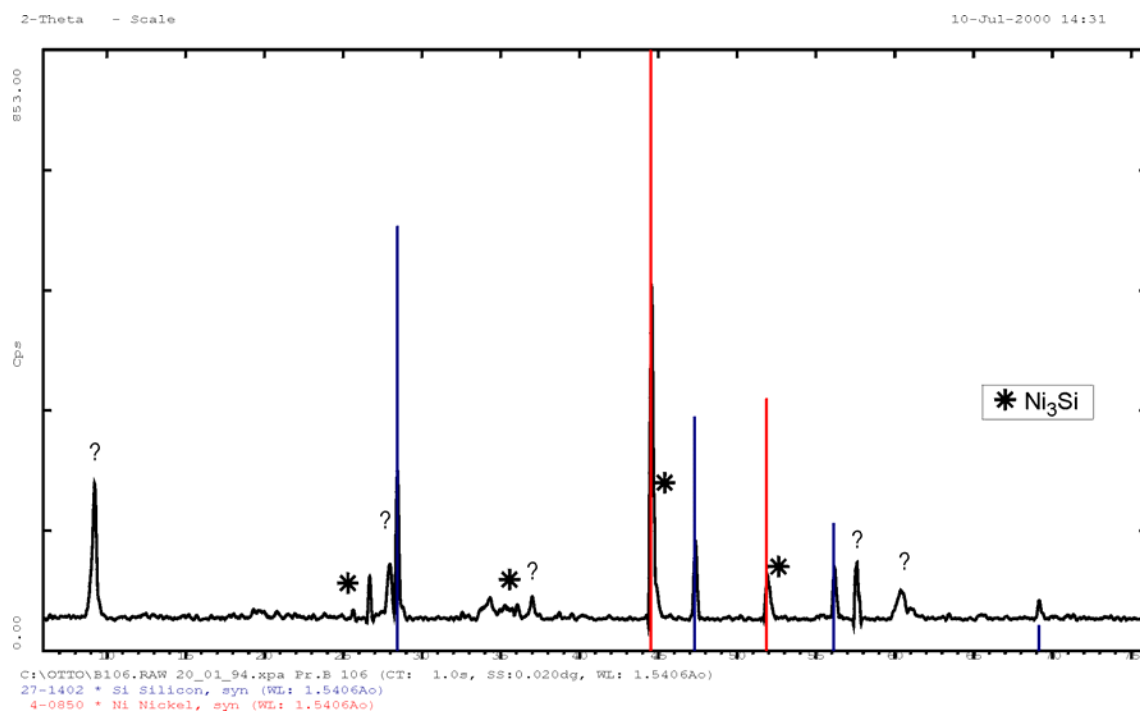


Bild 46: Diffraktogramm eines Produktes der Umsetzung von Nickelfluorid und Silicium in der KCl/LiCl-Salzschnmelze nach zwölfstündiger Einleitung von Argon, 500 °C (Salzschnmelze abgetrennt, zugeordnet: Ni, Ni₃Si, Si; nicht zuordenbar: Reflexe bei $2\theta = 9^\circ$; 28° ; 37° ; $57,5^\circ$; $60,5^\circ$)

Aufgrund des großen Angebotes an Chlorid-Ionen ändern sich die Verhältnisse in der Salzschnmelze kaum; die Produkte zeigten keine deutlichen Unterschiede zu den Umsetzungen mit Nickelchlorid. Reflexe von Ni₃Si waren auch hier zu verzeichnen; die Ausscheidung elementaren Nickels trat ebenso auf. Reflexe von Fluorosilikaten, die unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls entstehen könnten, wurden nicht beobachtet. Einige, zum Teil sehr intensitätsstarke Reflexe (bei 2θ -Winkeln von 9° ; 28° ; 37° ; $57,5^\circ$; $60,5^\circ$) sind keiner bisher bekannten Phase zuzuordnen.

Vor Abtrennung der Salzschnmelzen-Matrix ließen sich im Produkt-Infrarot-Spektrum OH-Schwingungen ($3600 - 3200\text{ cm}^{-1}$ (Valenzschw.), 1641 cm^{-1} (Deformationsschw.)) nachweisen. (Absorptionen von Ausgangsstoffen (NiF_2 890 cm^{-1} ⁶³) wurden nicht beobachtet.) Ein bei 1030 cm^{-1} auftretender Peak kann der Si-O-Si - Schwingung (wagging-Schw.) zugeordnet werden.⁶⁷ Durch die Eigenabsorption der Salzschnmelzenmatrix ließen sich bei Wellenzahlen unter 640 cm^{-1} keine Signale identifizieren. Nach Abtrennung der Salzschnmelze erhöhte sich die Intensität der Si-O-Si - Schwingungsbande beträchtlich (Bild 47).

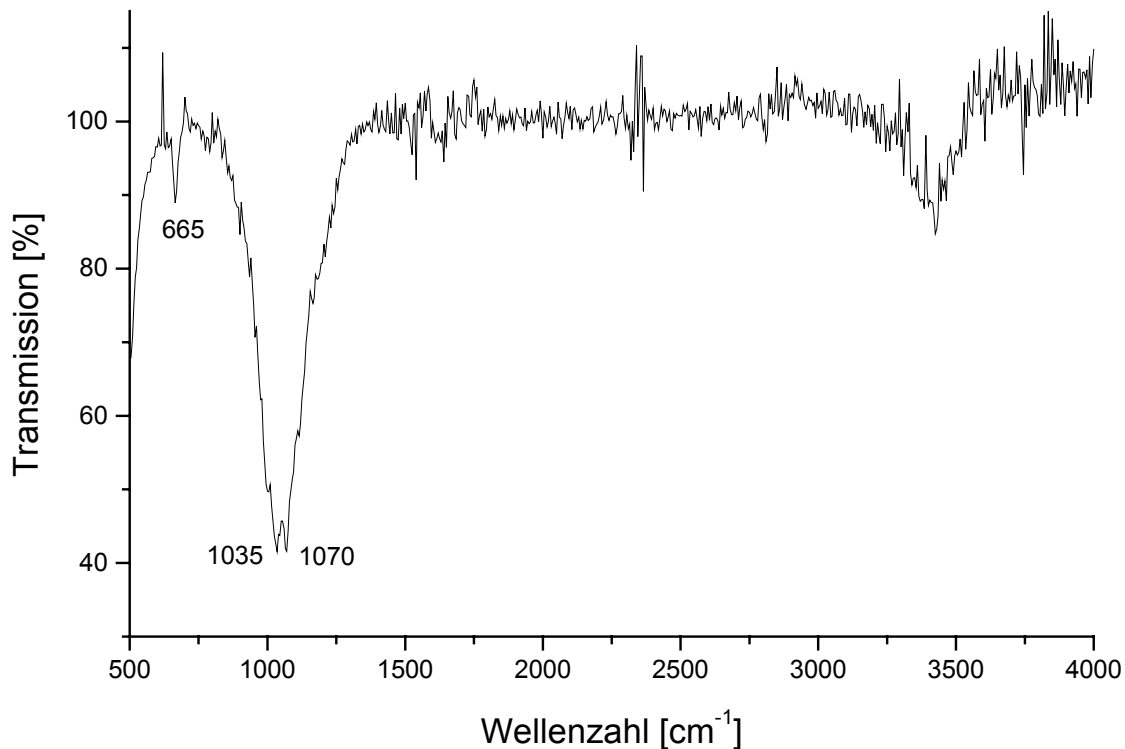


Bild 47: Infrarot-Spektrum eines Produktes aus Nickelfluorid und Silicium präpariert in der KCl/LiCl-Salzschnmelze, zwölfstündige Einleitung von Argon, 500 °C (Salzschnmelze abgetrennt)

Das ist ein Hinweis darauf, dass in der Schnmelze Silicium-Halogen-Bindungen vorlagen, die durch Hydrolyse in Silicium-Sauerstoff-Bindungen umgewandelt wurden. Zusätzlich konnte noch eine Schwingung bei 665 cm^{-1} beobachtet werden. Sie dürfte von verbliebenen Silicium-Halogen-Bindungen stammen. (Eine Absorption von Kohlendioxid erschien aufgrund der geringen Signalintensität im Bereich von 2360 cm^{-1} unwahrscheinlich.) Die hier beobachtete Wellenzahl weicht aber von denen für Silicium-Chlor- (617 cm^{-1}) und Silicium-Fluor-Schwingungen (801 cm^{-1} [siehe Anhang]) in den Siliciumtetrahalogeniden erheblich ab. Auch Schwingungen der Nickel-Fluor- und Nickel-Chlor-Bindung (890 und 521 cm^{-1} ⁶³) sind unwahrscheinlich.

Infrarotspektroskopische Untersuchungen an dünnen wasserstoffhaltigen Nickelsilicidschichten zeigten Absorptionen im Wellenzahlbereich von 600 bis 730 cm^{-1} (i.d.R. 680 cm^{-1}).²⁵

Schwingungen von Silicaten und Hexafluorosilicaten traten nicht auf. Da sich aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm keine Hinweise auf derartige Produkte ableiten ließen, kann deren Bildung sicher ausgeschlossen werden.

Die direkte RAMAN-spektroskopische Untersuchung des Produktes verlief erfolglos; es musste in ein Glasrohr eingeschmolzen werden. In Folge dessen waren durch Eigenabsorptionen nur Aussagen für den Wellenzahlbereich 85 ... 1500 cm^{-1} zu treffen (Absorptionen im Eduktgemisch: KCl 281, LiCl 575, NiF₂ 140, Si 520 cm^{-1} ⁵⁰), Bild 48.

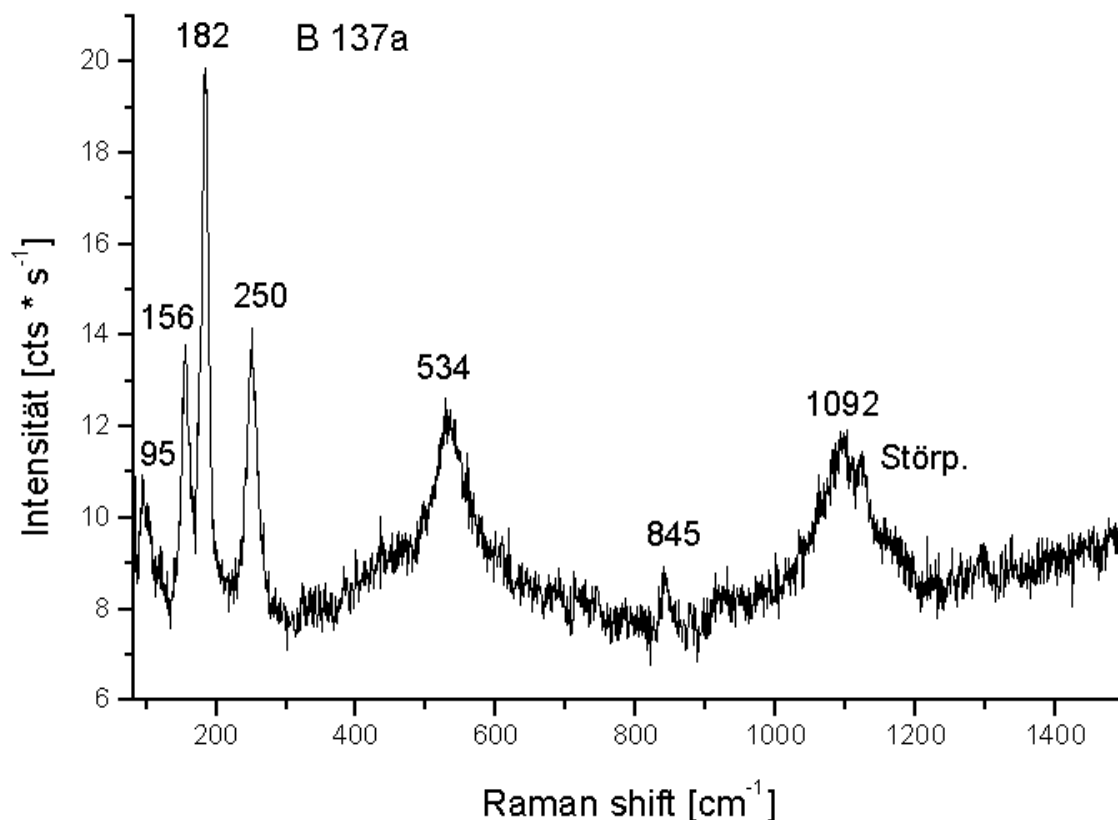


Bild 48: RAMAN-Spektrum eines Produktes aus Nickelfluorid und Silicium präpariert in der KCl/LiCl-Salzschnmelze, (zwölfstündige Einleitung von Argon, 500 °C) vor Abtrennung der Salzschnmelze

Von den beobachteten Absorptionen lassen sich bei 1092 cm^{-1} Silicium-Sauerstoff-Silicium-Bindungen charakterisieren, bei 534 cm^{-1} Silicium (reines Silicium: 520 cm^{-1}). Vermutlich wurde hier in das Gerüst des Siliciums teilweise Nickel eingebaut, oder es existierte im Silicium-Gitter gebundenes Halogen in der Form $-\text{SiX}_2$ (X: Cl, F). Der schwache Peak bei 435 cm^{-1} ist der Silicium-Chlor-Bindung (423 cm^{-1} in Siliciumtetrachlorid) zuzuordnen. Die Absorption bei 250 cm^{-1} könnte von im Gitter gebundenen Cl_2^- -Ionen (247 cm^{-1}) ⁵⁰ hervorge-

rufen werden; die Banden bei 182, 156 und 95 cm^{-1} sind Nickelsiliciden zuzuordnen. (Der Peak bei 845 cm^{-1} wird vermutlich durch das verwendete Glasrohr hervorgerufen.)

Nach Abtrennung der Salzschnmelze vom Produkt wurde ein weiteres RAMAN-Spektrum aufgenommen, Bild 49. Im oben dargestellten Wellenzahlbereich traten keine wesentlichen Veränderungen auf.

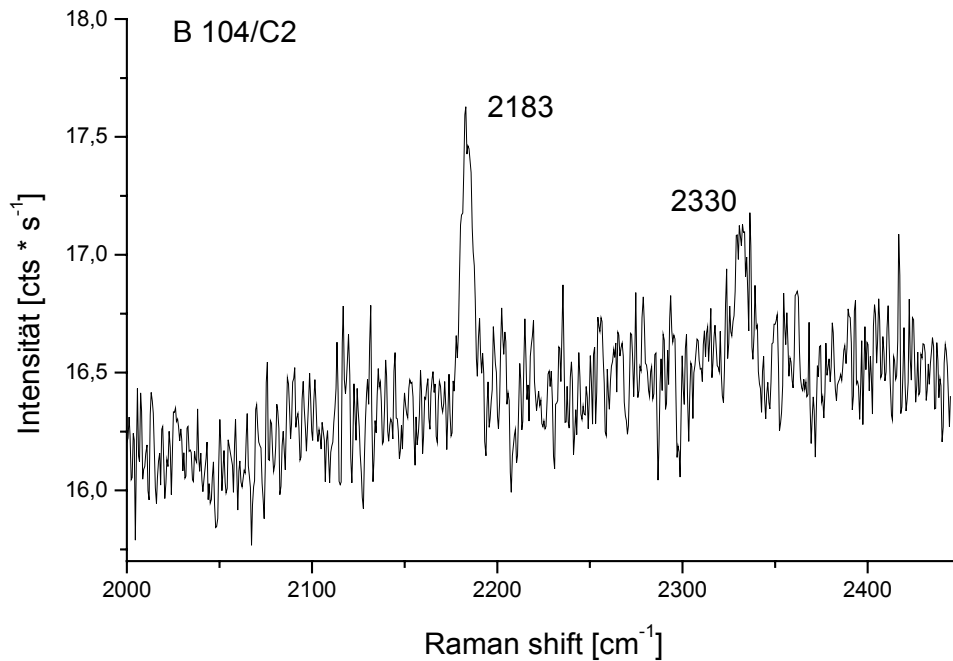


Bild 49: RAMAN-Spektrum eines Produktes aus Nickelfluorid und Silicium präpariert in der KCl/LiCl-Salzschnmelze, (zwölfstündige Einleitung von Argon, 500 °C) **nach** Abtrennung der Salzschnmelze

Durch eine Absorption bei 2183 cm^{-1} wird auch hier die Silicium-Wasserstoff-Bindung indiziert. In Verbindung damit wären so auch Bindungen des Siliciums in der Form $-\text{SiHX}$ zu postulieren. Ihr exakter Nachweis war aber auch unmittelbar nach dem Reaktionsende, also vor Abtrennung der Salzschnmelze, nicht zu erbringen.

Eine Zuordnung weiterer kleiner Peaks bei 419 und 190 cm^{-1} ist nur spekulativ möglich, da keine Vergleichsdaten vorliegen. Im ersten Fall könnten diese von Silicium-Chlor- oder Silicium-Fluor-Bindungen stammen ($\text{Si-Cl } 423\text{ cm}^{-1}$ ⁶⁷), während die Absorption bei 190 cm^{-1} durch eine Silicidphase hervorgerufen sein könnte. Da das Eisensilicid FeSi_2 bei 250 und 160 cm^{-1} , sowie noch schwächere Absorptionen bei kleineren Wellenzahlen aufweist, liegt diese Vermutung sehr nahe. Da die erwartete Beeinflussung des Systems durch Verwendung von Nickelfluorid statt -chlorid in Bezug auf die gebildete feste Phase ausblieb, wurde auf

Umsetzungen mit Nickelbromid und –iodid verzichtet. Interessant wäre aber eine Umsetzung von Nickelbromid und Silicium in einer Salzschnmelze aus Lithiumbromid und Kaliumbromid (mit Nickelfluorid in Lithiumfluorid und Kaliumfluorid gelingt das wegen derer hoher Schmelzpunkte nicht), die aber aus Zeitgründen nicht realisiert wurde.

3.8.4 Aktivierung des Systems und Komplexierung

Da die Vermutung bestand, dass für die Bildung von Silicidphasen eine direkte Reaktion von Nickel mit Silicium erforderlich ist, wurde versucht, das eingesetzte Silicium zu aktivieren.

Um die auf der Oberfläche des Siliciums vorhandene Oxidschicht zu entfernen und so die Reaktionsfähigkeit zu erhöhen, wurde das Siliciumpulver zunächst unter Argon mit Ammoniumfluorid erhitzt. Zusätzlich wurde in die Salzschnmelze KCl/LiCl zum Silicium-Pulver eine geringe Menge Aluminium gegeben. Überschüssiges Aluminium wurde in der Salzschnmelze in Aluminiumchlorid umgewandelt, das gasförmig die Reaktionsmischung verließ und sich somit nicht störend auswirkte. Der Anteil an unumgesetzten Silicium in den Produkten konnte durch diese Vorbehandlung reduziert werden.

3.8.5 Silicidbildung mit $[\text{NiCl}_4]^{2-}$

In der Salzschnmelze liegt der Komplex $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ aufgrund des großen Überschusses an Kaliumchlorid/Lithiumchlorid verdünnt vor. (Der Komplex existiert nicht im festen Zustand; pulverdiffraktometrisch liegen dann KNiCl_3 , KCl, LiCl und NiCl_2 vor.) Es sollte gezeigt werden, ob auch eine direkte Reaktion von Tetrachloronickolat mit Silicium stattfindet. Für eine direkte Umsetzung nach Gleichung (77)



wurde zunächst $\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$ dargestellt und dann 1 g dieser Substanz mit 0,1008 g Silicium tablettiert. Das Gemisch wurde analog zu den aus Nickelchlorid und Silicium bestehenden Tabletten im horizontalen Rohrreaktor bei 500°C umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung lieferte das Produkt ein sehr linienreiches Pulverdiffraktogramm, Bild 50,

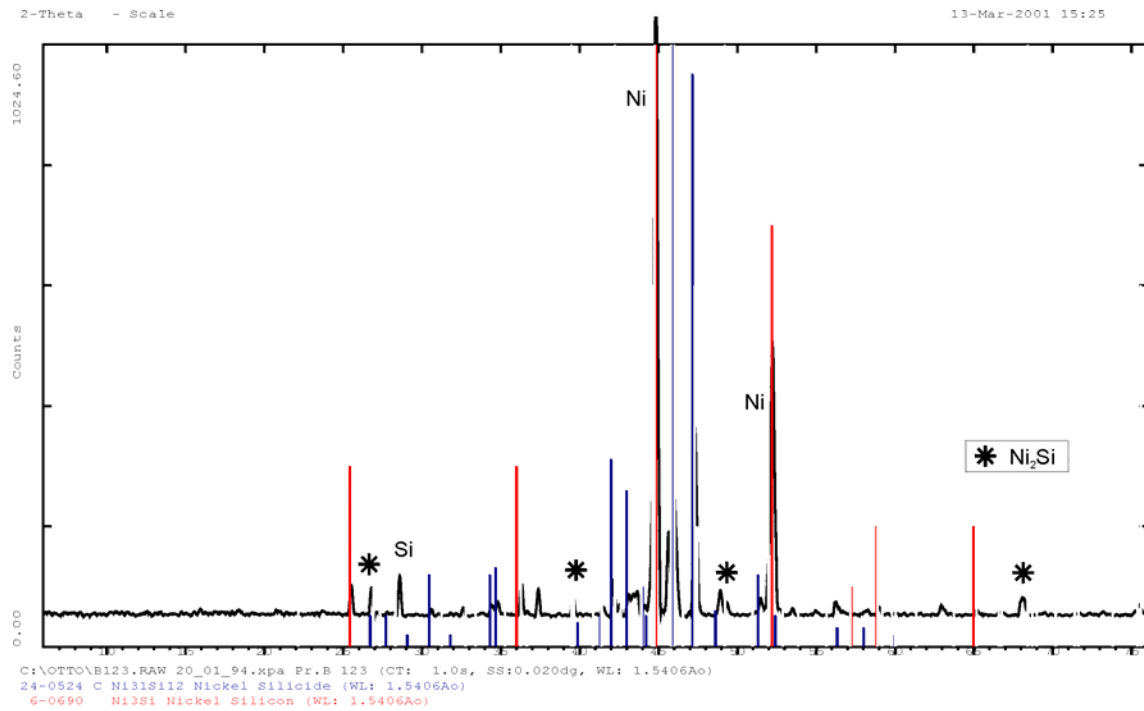


Bild 50: Diffraktogramm eines Produktes aus der Umsetzung von Kaliumtetrachloronickolat und Silicium (Reaktion eine Stunde bei 500 °C unter Argon; nach wässriger Aufarbeitung; zugeordnet: Ni, Ni₃₁Si₁₂, Ni₃Si, Si, Ni₂Si; nicht zuordenbar: Reflexe bei $2\theta = 37,5^\circ$; $45,5^\circ$; 53°)

das sich kaum von denen der Produkte aus der Darstellung über Nickelchlorid und Silicium unterscheidet: Ni, Ni₃₁Si₁₂, Ni₃Si, Si, (Ni₂Si) wurden identifiziert (Reflexe bei $2\theta = 37,5^\circ$; $45,5^\circ$; 53° sind nicht zuordenbar). Um den Einfluss von Reaktionszeit und Temperatur zu erfassen, wurden die Versuche auf sechs Stunden ausgedehnt und die Temperatur schrittweise erhöht. Der Vergleich der erhaltenen Diffraktogramme ist im Bild 51 dargestellt.

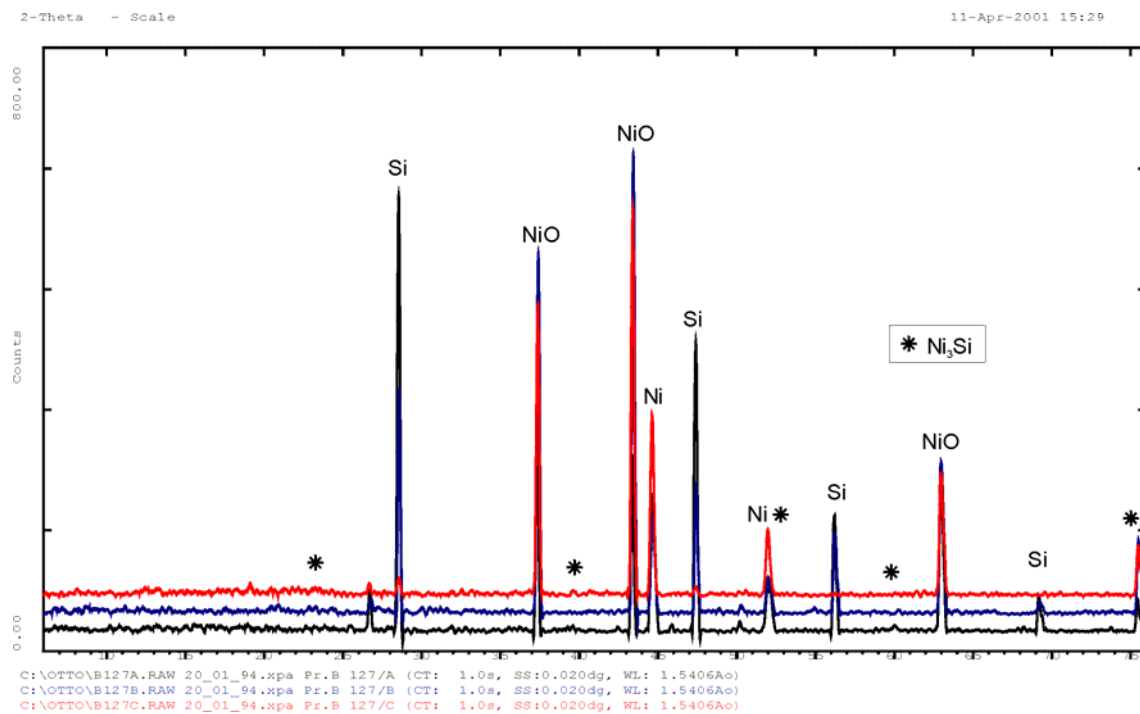


Bild 51: Diffraktogramme zur Temperaturabhängigkeit der Umsetzung von Kaliumtetrachloronickolat und Silicium (sechs Stunden unter Argon, nach wässriger Aufarbeitung); B 127A (schwarz) 550 °C, B 127B (blau) 650 °C, B 127C (rot) 750 °C; zugeordnet: Si, Ni, Ni₃Si, NiO)

Die Diffraktogramme zeigen die Produkte, die nach jeweils sechs Stunden bei 550°C (A), 650°C (B) und 750°C (C) erhalten worden sind: Si, Ni, Ni₃Si und teilweise NiO waren identifizierbar, wobei sich der Phasenbestand kaum veränderte. Ni₃Si wurde unter diesen Bedingungen als einzige Silicidphase, allerdings mit sehr geringer Ausbeute gebildet.

Die Anhebung der Temperaturen führte zu einem höheren Verbrauch des zugesetzten Siliciums verbunden mit verstärkter Silicid- und Siliciumtetrachlorid-Bildung. Die Temperaturerhöhung brachte aber Probleme bezüglich des Systems mit sich. Bei 700°C begann bereits das Lithiumchlorid merklich zu sublimieren und durch das Reaktionsgefäß zu diffundieren.

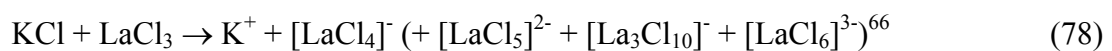
3.8.6 Silicidbildung mit amorphen Silicium

Das bei den Syntheseversuchen eingesetzte Silicium wurde durch Aufmahlen zerkleinert. Daher ist eine minimale Korngröße vorgegeben (eingesetztes Si-Pulver $\leq 0,05$ mm). Das Aufmahlen des Siliciums führt zum starken Abrieb am Malwerkzeug und somit einer Verunreinigung. Günstiger sollte Silicium sein, das in geeigneter Weise aus Siliciumverbindungen abgeschieden wurde.

Untersuchungen von RÖVER zeigten, dass bei Kontakt von Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Gasgemisch mit Lanthan(III)-chlorid (wasserfrei) sehr feinteiliges röntgenamorphes Silicium abgeschieden werden kann.⁶⁴ Diese Methode schien für das Salzschnmelze-System besser geeignet zu sein, da das Silicium in situ erzeugt werden kann und kein Schritt zur Abtrennung erforderlich ist.

Zwecks Abscheidung von Silicium wurde dem System Kaliumchlorid/Lithiumchlorid/Nickelchlorid nun Lanthan(III)-chlorid in der Weise zugegeben, dass ein molares Verhältnis von 1:1 in Bezug auf Nickel- und Lanthanchlorid eingestellt wurde (1 g NiCl₂ + 1,893 g LaCl₃). Das entspricht der Ersetzung der halben Stoffmenge an Nickelchlorid, die bei den bisherigen Reaktionen eingesetzt wurde, durch Lanthanchlorid. Es wurde bei 600°C zwölf Stunden Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff eingeleitet. Nach Aufarbeitung des Produktes ließ sich nur Nickel bestimmen; weder amorphe Anteile, noch Silicidphasen waren vorhanden. Offenbar war die Menge an Lanthanchlorid nicht ausreichend groß.

Da Lanthan(III)-chlorid mit Kaliumchlorid ebenfalls eutektische Gemische bildet,⁶⁵ wurde ein solches mit 47 Atom-% KCl (*Fp*: 554°C) vorgelegt und zwölf Stunden Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff eingeleitet. Das erhaltene Produkt war rückstandsfrei wasserlöslich. Eine Abscheidung von Silicium hatte nicht stattgefunden. Offenbar kam es nur zur Komplexbildung (Gleichung (78)),



wobei der Chlorokomplex des Lanthans nicht in der Lage ist, die Siliciumabscheidung zu initiieren. Eine weitere Ursache kann in der Struktur der Schmelze begründet sein.

Aufgrund der o.g. negativen Ergebnisse wurde der Versuchsablauf modifiziert und im ersten Schritt nach der von RÖVER beschriebenen Methode gearbeitet. Es wurden 0,457 g Lanthan(III)-chlorid tablettiert und bei 600°C zehn Stunden mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff belastet, um amorphes Silicium abzuscheiden. Das Lanthanchlorid zeigte dann eine graue Farbe. Eine Aufarbeitung und Abtrennung wurde nicht vorgenommen, sondern mit dieser Mischung weiter gearbeitet. Folgend wurde durch Zugabe von 2,8431 g Kaliumchlorid eine eutektische Salzschnmelze erzeugt und 2 g Nickelchlorid eingetragen, anschließend wurde zehn Stunden Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff eingeleitet und das Produkt wässrig aufgearbeitet. Pulverdiffraktometrisch konnten Nickel und Ni₂Si identifiziert werden. Die Anwesen-

heit von Ni_3Si war fraglich. Es zeigte sich allerdings eine Vielzahl von Reflexen, die mit denen bekannter Stoffe nicht zur Deckung gebracht werden können (2θ Winkel: $12,5^\circ$; 15° ; 20° ; $20,5^\circ$; 23° ; 24° ; $24,5^\circ$; 26° ; $27,5^\circ$; 29° ; 30° ; $30,5^\circ$; $37,5^\circ$; 38° ; $43,5^\circ$; $48,5^\circ$; 49°), Bild 52.

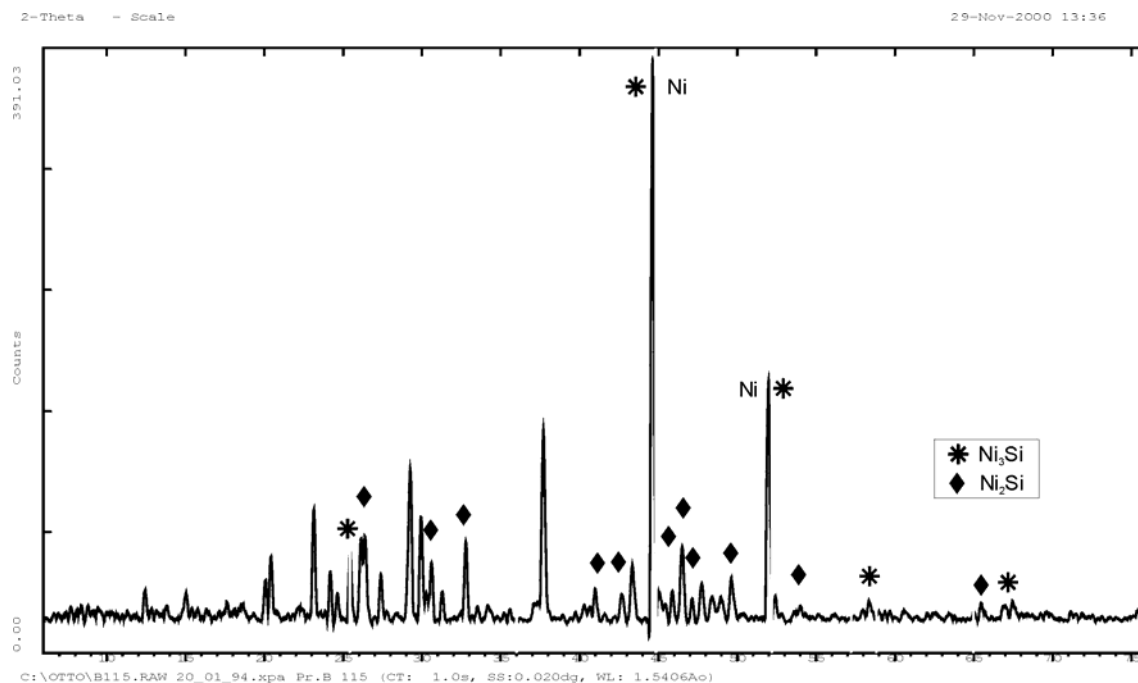


Bild 52: Diffraktogramm eines Produktes der Nickelchlorid-Umsetzung mit amorphem Silicium in der Salzschmelze (zwölfstündige Einleitung von SiCl_4/H_2 bei 500°C ; nach wässriger Aufarbeitung; zugeordnet: Ni, Ni_3Si , Ni_2Si ; nicht zuordenbar: Reflexe bei $2\theta = 12,5^\circ$; 15° ; 20° ; $20,5^\circ$; 23° ; 24° ; $24,5^\circ$; 26° ; $27,5^\circ$; 29° ; 30° ; $30,5^\circ$; $37,5^\circ$; 38° ; $43,5^\circ$; $48,5^\circ$; 49°)

Hier lag wahrscheinlich ein reiches Gemisch metastabiler Phasen und Zwischenprodukte vor. Die Bildung von Silicidphasen lässt sich als Beleg für die im ersten Teil dieser Umsetzung erfolgreich verlaufenen Abscheidung von amorphem Silicium werten. Da sich die Menge des in situ erzeugten amorphen Siliciums nicht quantifizieren lässt, können molare Verhältnisse zwischen Nickelchlorid und Silicium kaum eingestellt werden.

3.8.7 Silicidbildung mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Gasgemisch

Die Einleitung von Wasserstoff in ein vorgelegtes System von Kaliumchlorid/Lithiumchlorid/Nickelchlorid bewirkt stets die Ausscheidung von elementarem Nickel (Gleichung (29)). Wie im Abschnitt 3.4 gezeigt wurde, können aus dispersem Metall bei Belastung mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff Silicidphasen gebildet werden. Es sollte unter-

sucht werden, ob eine solche Silicidbildung auch unter den Bedingungen der Salzschnmelze möglich ist. Hierzu wurde eine Schmelze aus KCl/LiCl und NiCl₂ vorgelegt und bei 600°C über zwölf Stunden SiCl₄/H₂-Gasmischung eingeleitet. Bei Abkühlung trat ein unkontrolliertes Verspritzen der Salzschnmelze auf. Offensichtlich löst sich Siliciumtetrachlorid in der KCl/LiCl-Salzschnmelze; bei Abkühlung sank die Löslichkeit, was die beobachtete Freisetzung bewirkte. Der Effekt des Verspritzens ließ sich durch Freispülung mit reinem Wasserstoff am Reaktionsende vermindern.

Bei Untersuchung der aufgearbeiteten Produkte wurden pulverdiffraktometrisch keine deutlichen Reflexe von Silicidphasen gefunden. Mittels Elektronenstrahlmikroanalyse konnte jedoch bewiesen werden, dass einzelne Bereiche der Produkte Silicium enthielten. Die raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigten Kristallite, die teilweise nadelförmige Geometrie besaßen und ca. 50 µm lang (Durchmesser ca. 1 µm) waren. Die Elektronenstrahlmikroanalyse zweier solcher Kristalle lieferte an zwei verschiedenen Messpunkten

I: 13 Atom-% Silicium, 23 Atom-% Nickel

II: 26,4 Atom-% Silicium, 71,8 Atom-% Nickel

(Die Differenz zu 100 Atom-% ergibt sich durch im Produkt vorhandenes KCl aus der Salzschnmelze.)

Das Konzentrationsverhältnisse von Nickel und Silicium am Messpunkt I deutet auf das Silicid Ni₂Si, am Messpunkt II auf das Silicid Ni₃Si hin. Die Silicidbildung geschieht offensichtlich von der Oberfläche her. Die Diffusionsgeschwindigkeit ins Innere der Kristalle ist bei 600°C eventuell noch zu klein, so dass keine durch die Pulverdiffraktometrie erfassbaren Kristallite entstanden sind.

Nach methanolischer und wässriger Aufarbeitung der Proben, wobei Si-Cl-Bindungen zerstört werden, waren im Infrarot-Spektrum Absorptionen bei 2049 (Si-H-Streckschwingung), 1616 (Wasser) und 1098 cm⁻¹ (Si-O-Si) zu beobachten, Bild 53.

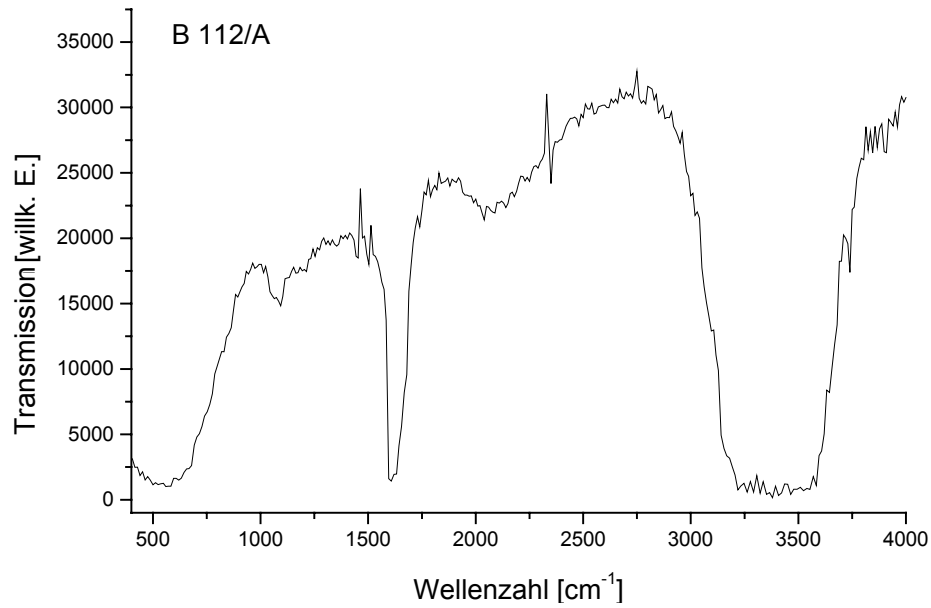


Bild 53: Infrarotspektrum eines Produktes der Umsetzung von Nickelchlorid und Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Gasgemisch in der Salzschnmelze (zwölfstündige Einleitung bei 500 °C; nach wässriger Aufarbeitung)

Im RAMAN-Spektrum des Produktes traten keine signifikanten Absorptionen auf. Breite Peaks deuten auf Bruchstücke von Gittern und amorphe Anteile hin, Bild 54.

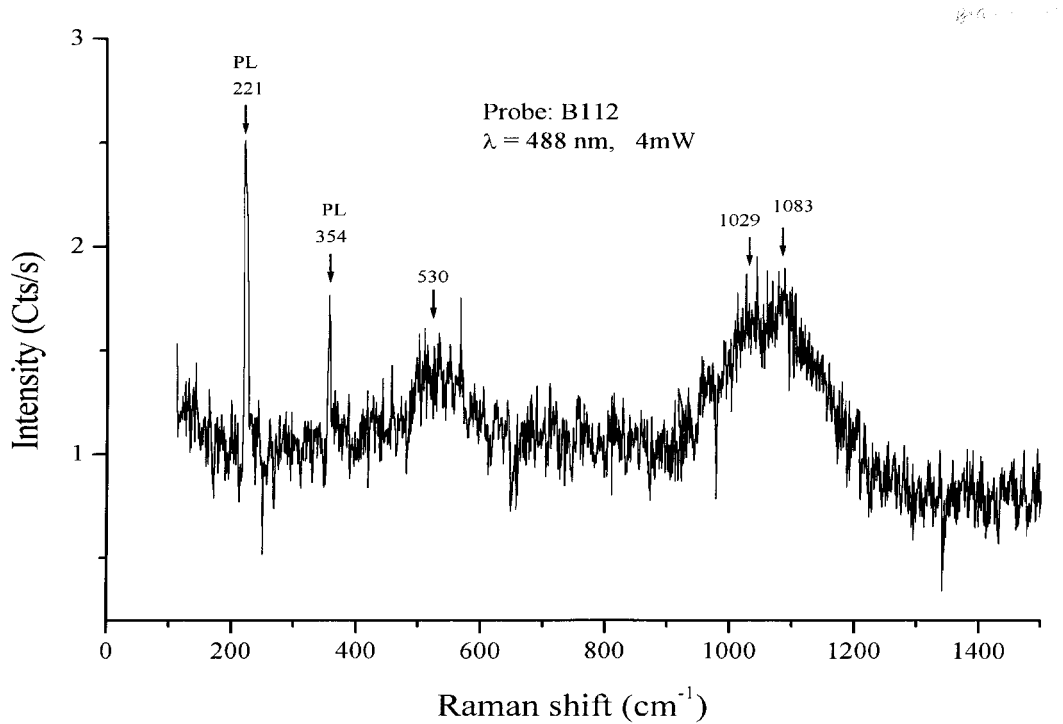


Bild 54: RAMAN-Spektrum eines Produktes der Umsetzung von Nickelchlorid und Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Gasgemisch in der Salzschnmelze (zwölfstündige Einleitung bei 500 °C; nach wässriger Aufarbeitung)

Typische Reflexe von reinem Silicium waren nicht zu beobachten. Um 530, 1029 und 1083 cm^{-1} traten breite Peaks auf, die Gitterbruchstücken, deren Kristallinitätsgrad sehr gering ist, zuzuordnen sind.

Die Erzeugung von amorphem Silicium durch Reaktion (79)



oder Prozess nach Gleichung (80) mit im Vorfeld aus Nickelchlorid und Wasserstoff entstandenem Nickel



lässt sich aus den Wellenlängen der Absorptionen im RAMAN-Spektrum (s.o.) ableiten. Weiterhin könnten aber auch durch das hohe Angebot an Chloridionen in der Salzschnmelz hyperkoordinierte Siliciumkomplexe entstehen, die ebenfalls mit Wasserstoff (Gleichung (81))



oder Nickel amorphes Silicium bereitstellen (Gleichung (82) und (83)).



Wurde in das Salzschnmelzesystem KCl/LiCl/NiCl₂ Siliciumtetrachlorid/Argon oder Siliciumtetrachlorid/Argon/Chlorwasserstoff eingeleitet, resultierte keine Silicidbildung.

3.8.8 Untersuchungen zur Lösung des Siliciumtetrachlorids in der Salzschnmelze

Es wurde beobachtet, dass sich offensichtlich Siliciumtetrachlorid in der Schnmelze von Kaliumchlorid/Lithiumchlorid löst. SiCl₄ kann einerseits vornehmlich physikalisch gelöst vorliegen, aber, durch das große Angebot an Chlorid-Ionen, auch zur Bildung hyperkoordinierter Silicium-Komplex-Spezies führen.

Zur Klärung wurde in eine vorgelegte Schnmelze von Kaliumchlorid/Lithiumchlorid Siliciumtetrachlorid/Argon eingeleitet (600°C). Um den Zustand der Verhältnisse in der Schnmelze zu erhalten, wurde das System in flüssigem Stickstoff abgeschreckt.

Die Röntgenpulverdiffraktometrie zeigt neben KCl und LiCl die Reflexe für festes SiCl₄.

Aufschluss über evt. vorhandene hyperkoordinierte Spezies sollte ein Festkörper-Kernresonanzspektrum bringen. Hyperkoordinierte Silicium-Spezies zeichnen sich durch Peaks aus, die im charakteristischen Hochfeldbereich der chemischen Verschiebung liegen. Leider wurde kein Spektrum erhalten. Offenbar war die Konzentration des Siliciumtetrachlorids für das Messverfahren zu klein. Durch die Abwesenheit von Wasserstoff-Atomen am Silicium kam die Kreuzpolarisation zur Anregung nicht in Frage, was die Untersuchung noch weiter erschwerte.

Das Infrarotspektrum zeigte bei 567 cm⁻¹ eine Absorption. Diese ist der Si-Cl-Schwingung zuzuordnen, ist im Vergleich zu reinem Siliciumtetrachlorid (617 cm⁻¹)^{50 67} jedoch deutlich verschoben. Die Si-Cl-Schwingung in Si₂Cl₆ liegt bei 615 cm⁻¹, von SiHCl₃ bei 598 cm⁻¹.⁵¹ Die beobachtete Absorption kennzeichnet eine schwächere Bindung zwischen Silicium und Chlor. Das kann durch das Abschrecken des Reaktionsgemisches und den dadurch vorliegenden besonderen Zuständen im Festkörper bedingt sein, aber auch in einer Höherkoordination

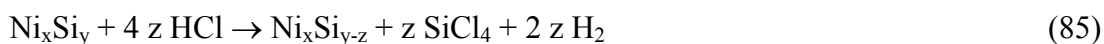
des Siliciumatoms seine Ursache haben. (GUTMANN-Regel: Wächst die Koordination eines Atoms, verlängern sich die von diesem Atom ausgehenden Bindungen.⁶⁸)

[SiCl₅]⁻-Spezies liefern Absorptionen bei 550 cm⁻¹.⁶⁷ Der erhaltene Wert weicht hiervon deutlich weniger ab als von tetraedrisch koordinierten Siliciumverbindungen. Dies kann ein Hinweis auf das Vorliegen hyperkoordinierter Siliciumspezies sein, bedarf zur weiteren Aufklärung aber zusätzliche Untersuchungen. Sehr aufschlussreich wären NMR-Messungen, die aber durch den steten Gehalt der Proben an elementarem Nickel scheiterten.

Azomethinkomplexe (z.B. Dichloro-(N,N'-ethylen-bis(2-hydroxyacetophenoniminato))-silan)), die Silicium-Chlor-Bindungen an sechsfach koordiniertem Silicium tragen, liefern Absorptionen dieser Bindung, die noch weiter zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind (488 ... 526 cm⁻¹).⁶⁹

3.8.9 Silicidbildung mit Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Gasgemisch und wenig Silicium

Nach anfänglicher Erhöhung des molaren Verhältnisses von Nickelchlorid und Silicium von 1:1 auf 2:1 wurden dem System KCl/LiCl/NiCl₂ nun nur noch wenige Milligramm Silicium zugegeben, da der Einsatz von Siliciumtetrachlorid als alleinige Siliciumquelle nicht zur pulverdiffraktometrisch nachweisbaren Silicidbildung führte. Bei Einleitung von Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff/Chlorwasserstoff-Gasgemisch in ein System, das wenige Milligramm Silicium enthielt, ließ sich Silicidbildung (Ni₃Si) beobachten. Bei Anwesenheit von viel Chlorwasserstoff sind allerdings auch die Bildung von Trichlorsilan (Gleichung (84)) und der Abbau von Siliciden (Gleichung (85)) möglich.



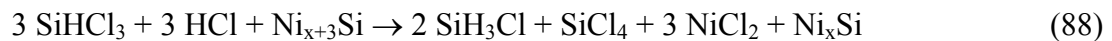
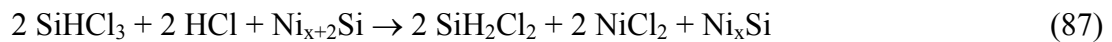
In den Systemen mit Salzsäuremelze war das aber nicht explizit bestimmbar.

Da bei der Einleitung des Gemisches aus Siliciumtetrachlorid und Chlorwasserstoff Silicidbildung eintrat, wurde statt des Siliciumtetrachlorids das wesentlich reaktivere Trichlorsilan eingesetzt. (Disperses Nickel lässt sich mit SiHCl₃ ebenso wie mit SiCl₄/H₂ silicieren, Gleichung (86).)



Mit Argon als Trägergas sind ähnliche Ergebnisse zu erwarten.

Während einige Chlorwasserstoff-Impulse zum Gasstrom zudosiert wurden (Bildung von Trichlorsilan nach Gleichung (81)), entzündeten sich die am Reaktorausgang austretenden Gase spontan bei Luftkontakt während der ersten sechs Stunden Laufzeit der Versuche. Es wurden offenbar wasserstoffhaltige Silane bei der Reaktion gebildet. Diese Reaktionen verlaufen offenbar unter Beteiligung eines Nickelsilicids, das als Zwischenprodukt vorlag ($\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$?); z.B. die Umsetzungen nach Gleichung (87) und (88).



Dichlorsilan kann weiter dismutieren. Die Beteiligung von Silicium ist nicht relevant, da es auch nach dem Ende dieser beobachteten Reaktionen pulverdiffraktometrisch bestimmt werden konnte. Im Pulverdiffraktogramm (Bild 55) trat nur Ni_3Si als Silicidphase neben Nickel und Silicium auf.

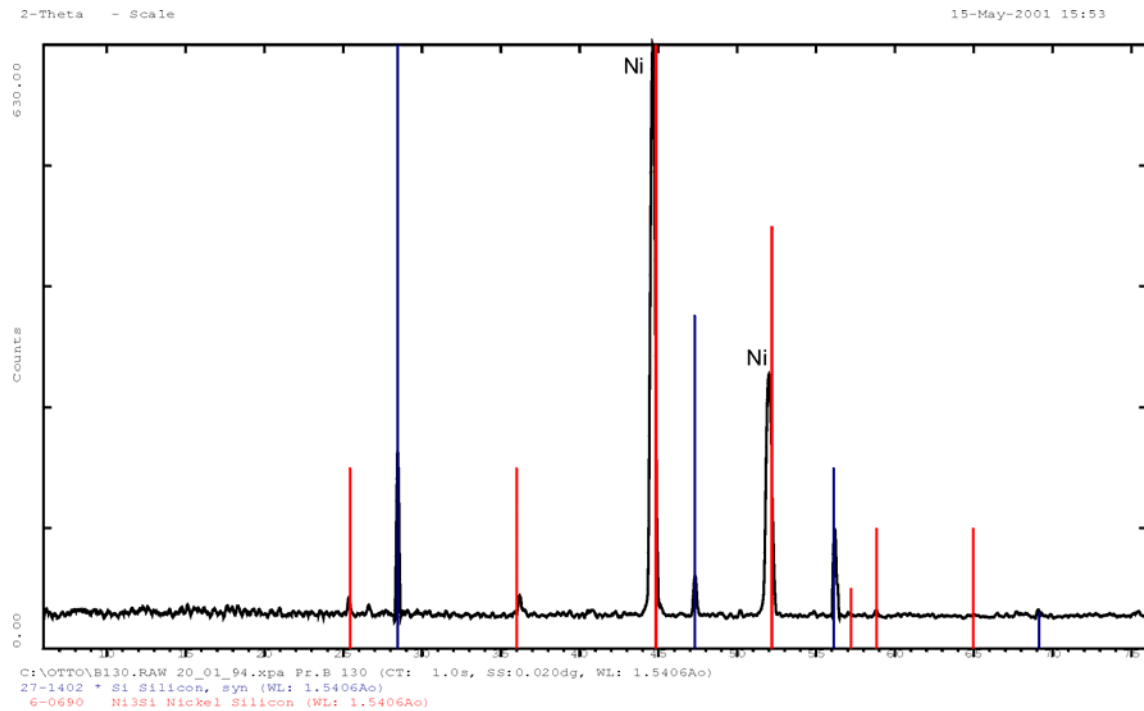


Bild 55: Diffraktogramm des Produktes der Umsetzung von Nickelchlorid, wenigen Milligramm Silicium und Trichlorsilan/**Argon**-Gasgemisch in der KCl/LiCl-Salzschnmelze (zwölfstündige Einleitung, 500 °C; nach wässriger Aufarbeitung; zugeordnet: Ni, Si, Ni₃Si)

Die Verwendung von Wasserstoff als Trägergas führte ebenfalls zu selbstentzündlichen Reaktionsgasen. Das Pulverdiffraktogramm (Bild 56) unterschied sich geringfügig vom dem im Bild 55 gezeigten.

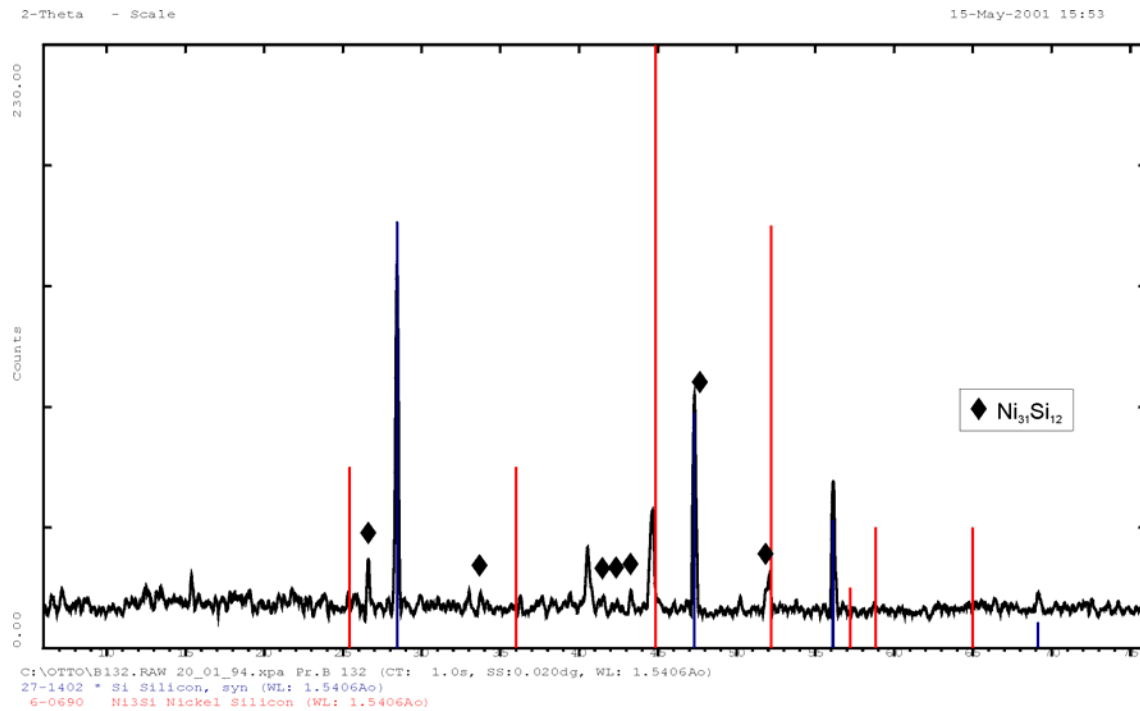


Bild 56: Diffraktogramm des Produktes der Umsetzung von Nickelchlorid, wenigen Milligramm Silicium und Trichlorsilan/Wasserstoff-Gasgemisch in der KCl/LiCl-Salzschnmelze (zwölfstündige Einleitung, 500 °C; nach wässriger Aufarbeitung; zugeordnet: Si, Ni₃Si, Ni₃₁Si₁₂; Reflexe von Ni unter Ni₃Si-Reflexen bei den 2 θ -Winkeln 45° und 52°; nicht zuordenbar: Reflexe bei 2 θ = 15,5°; 33°; 40,5°; 50,5°)

Hier ließen sich Reflexe von Ni₃Si und Ni₃₁Si₁₂ identifizieren. Bedingt durch die direkte Reduktionswirkung des Wasserstoffs trat hier wieder eine stärkere Ausscheidung von Nickel auf. Sie war im Vergleich zum Ergebnis der Einleitung von SiCl₄/H₂/HCl aber ungefähr gleich groß.

Bei längerer Laufzeit des Versuches von > 48 Stunden war der Abbau von Ni₃₁Si₁₂ zu Gunsten von Ni₃Si zu beobachten. Neben Ni₃Si existierte dann keine weitere Silicidphase im Produkt, obwohl im untersuchten Temperaturbereich die Phase Ni₂Si thermodynamisch am stabilsten ist. (Die Ursachen für die Bildung nickelreicher Silicide soll unten eingehender diskutiert werden.) Bereits gebildetes Ni₃Si wandelt sich hier nicht mehr in andere Phasen um.

Ebenso traten die im Bild 56 nicht zuordenbaren Reflexe bei 2 θ = 15,5°; 33°; 40,5° und 50,5° nicht mehr im Pulverdiffraktogramm auf.

3.8.10 Zusammenfassende Betrachtungen

Die Verwendung der Salzschnmelze Kaliumchlorid/Lithiumchlorid als Reaktionsmedium für die Umsetzung von Nickelhalogeniden mit Silicium zu Silicidphasen erwies sich als sehr günstig. Durch die Salzschnmelze war eine gute Aufnahmefähigkeit für die freiwerdende Wärmemenge gegeben. Die Verdünnung wirkte sich weiterhin positiv gegen starke Exothermie aus. Die Nickelhalogenide stehen gelöst anstelle eines Festkörpers als Reaktionspartner zur Verfügung.

Der Phasenbestand der Silicide in den Produkten war gegenüber der reinen Festkörperreaktion stark vermindert. Neben dem im System metastabilen $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ trat nur Ni_3Si auf.

Die Ausscheidung von elementarem Nickel wurde hier aber ebenso wie bei Umsetzungen ohne Salzschnmelze beobachtet. Die chemische Reaktivität von Silicium in der Salzschnmelze war relativ geringer als bei der Festkörperumsetzung. Hinweise für das Auftreten von halogenhaltigen und unbekanntem Silicidphasen waren nicht zu verzeichnen.

Beim Vergleich der Umsetzungen mit denen von Molybdänchlorid und Silicium in einer Lithiumchlorid-Salzschnmelze⁵⁸ zeigen sich Parallelen in Bezug auf unvollständigen Siliciumumsatz, Metallausscheidung und dem teilweisen Auftreten von Reflexen in den Pulverdiffraktogrammen, die sich keinen bisher bekannten Stoffen zuordnen lassen.

Bei Bereitstellung von Silicium aus der Gasphase (als Siliciumtetrachlorid oder Trichlorsilan) wurden erst bei Vorhandensein geringer Mengen Silicium im Reaktionsgemisch nennenswerte Mengen an Siliciden gebildet. Allerdings geschah die Siliciumaufnahme durch das Nickel dann fast ausschließlich aus der Gasphase.

3.9 Mechanismus der Reaktionen

Reaktionen, die mit einer Änderung der Oxidationsstufe des Siliciums von plus vier auf null (oder von null auf plus vier; z.B. elektrolytische Abscheidung von Silicium, SIEMENS-Prozess) verbunden sind, wurden in der Vergangenheit auf deren Mechanismus untersucht. Mit hoher Wahrscheinlichkeit kommt der Oxidationsstufe plus zwei dabei eine Schlüsselrolle zu.

Bei der elektrolytischen Abscheidung von Silicium aus einer Siliciumdioxid enthaltenden Kryolith-Schmelze wurden durch Cyclo-Voltammetrie die Teilreaktionsschritte, Gleichung (89) und (90)



gekoppelt mit der Synproportionierung, Gleichung (91)



nachgewiesen.⁷⁰ Für die eigenen Versuche wurde deshalb ebenfalls von einem grundlegenden Zusammenhang ausgegangen.

3.9.1 Vorschlag eines Mechanismus zur Umsetzung von Nickelchlorid mit Silicium

Die Aufklärung des Mechanismus der Silicidbildung aus Nickelchlorid und Silicium gestaltet sich schwierig, da hierfür nur Informationen aus den Beobachtungen am System und den Produkten zur Verfügung stehen.

Der eigentlichen Silicidbildung gehen andere Reaktionsschritte voraus. Für die Bildung der Silicidkeime sollen zwei unabhängige Modelle diskutiert werden.

Modell einer Gas-Feststoff-Reaktion

Für den Start der Silicidbildung ist das Vorhandensein von Chlorwasserstoff notwendig. Bereits WALTER zeigte, dass Chlorwasserstoff in Umwandlungsprozessen der Metallsilicide eine

besondere Rolle spielt.⁴² Auch ACKER geht beim Start seiner Reaktionen von vorhandenem HCl aus.²⁴

In den untersuchten Systemen kommen neben der gezielten Zudosierung interne Quellen für den Chlorwasserstoff in Frage:

- ◆ Nach Trocknung des Nickelchlorids im HCl-Strom bleiben trotz Inertgasspülung HCl-Spuren zurück.
- ◆ Im eingesetzten Nickelchlorid befinden sich noch Wasserspuren. Bei Erwärmung entsteht so nach Gleichung (92) Chlorwasserstoff.



Dieser Prozess beginnt ab 280°C.²⁴

- ◆ Die Trocknung der KCl/LiCl-Salzschnmelze geschah mit HCl, wovon sich ein Teil im Schmelzemedium löst.
- ◆ Aus Chlorsilanen und Wasserspuren entsteht stets HCl;
- ◆ ebenso aus Chlorsilanen und Wasserstoff.

Chlorwasserstoff reagiert mit Silicium zu Trichlorsilan. Dazu kann der Chlorwasserstoff dissoziativ an der Siliciumoberfläche chemisorbieren, da diese freie Valenzen unabgesättigter Siliciumatome („dangling bonds“) besitzt und schließlich an Silicium addieren (Bild 57).

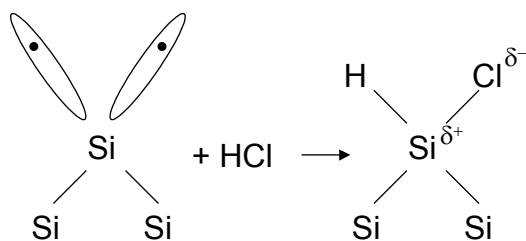


Bild 57: Oxidativer Angriff von Chlorwasserstoff an Silicium

Es entstehen niedervalente Siliciumspezies (Silylenoide) an der Oberfläche. Weiterhin kann Dichlorsilylen über einen Synproportionierungsprozess formiert werden, Gleichung (93).



Nickelchlorid weist neben hauptsächlich ionischen auch kovalente Bindungsanteile auf. Durch das d^8 – System in Ni^{2+} liegen leere und bindungsfähige Orbitale vor. Die Chloratome erzeugen aufgrund ihrer Elektronegativität eine hohe positive Partiaalladung am Nickelatom. Silylene tragen am Siliciumatom das freie Elektronenpaar. Über dieses lässt sich ein Silylenangriff am Nickelatom postulieren. In Bild 58 ist dieser Angriff für Dichlorsilylen^{*)} dargestellt. ($NiCl_2$ soll für die folgende Diskussion als Molekül (LEWIS-Formel) betrachtet werden, obgleich das für die realen Bindungsverhältnisse im Kristall nur zum Teil zutreffend ist.) Es resultiert Übergangskomplex I.

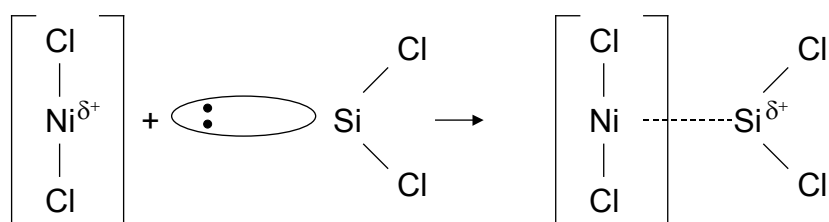


Bild 58: Angriff von Silylen-Molekülen an Nickelchlorid und Bildung von Übergangskomplex I

Durch die hohe Affinität des Siliciums zu Chloratomen kann sich der im Bild 58 dargestellte Übergangskomplex I unter Freisetzung von Siliciumtetrachlorid und Nickel umwandeln, Bild 59.

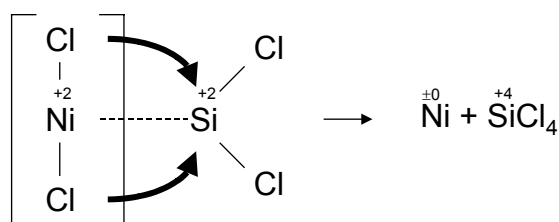


Bild 59: Umwandlung des Übergangskomplex' I zu Nickel und Siliciumtetrachlorid

Am Übergangskomplex I kann aber auch ein weiteres Silylenmolekül angreifen und zur Abspaltung von Siliciumtetrachlorid führen. Dabei wird eine Bindung zwischen Nickel und Silicium geknüpft (Bild 60).

^{*)} Die weitere Diskussion bezieht sich auf den Angriff von Dichlorsilylen, ist an Stelle dessen aber auch für Monochlorsilylen möglich und führt dann zur Bildung wasserstoffhaltiger Chlorsilane.

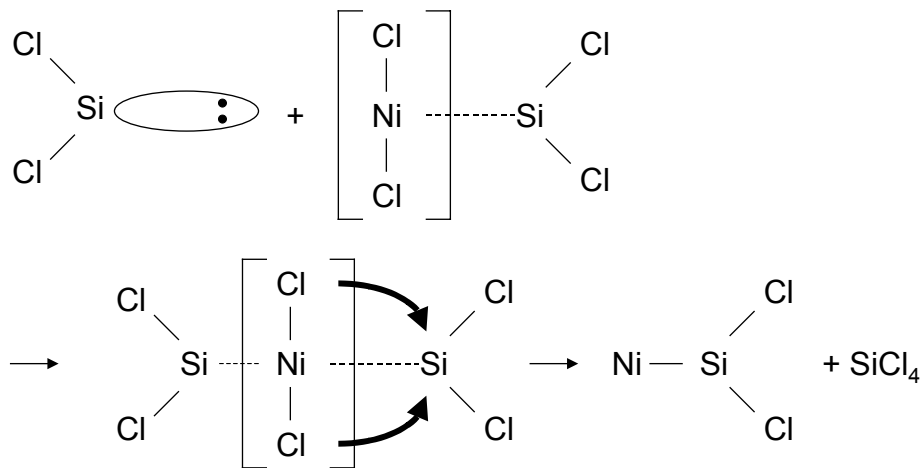


Bild 60: Angriff eines weiteren Silylenmoleküls am Übergangskomplex I; nach Durchlaufen einer Zwischenstufe wird Siliciumtetrachlorid abgespalten und ein neuer Übergangskomplex II gebildet

Dieser Übergangskomplex II wird mit einem zweiten solchen unter Freisetzung von Siliciumtetrachlorid und Ausbildung einer Nickel-Silicium-Nickel-Einheit (Bild 61)

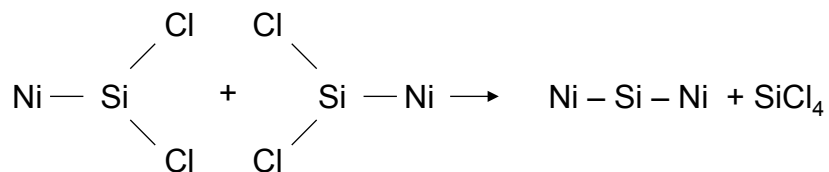


Bild 61: Umwandlung von zwei Molekülen des Übergangskomplex' II zu Siliciumtetrachlorid und einer Ni-Si-Ni-Einheit

oder auch mit weiteren Silylenmolekülen reagieren, wobei ebenfalls Siliciumtetrachlorid und eine Silicium-Nickel-Einheit resultiert (Bild 62).

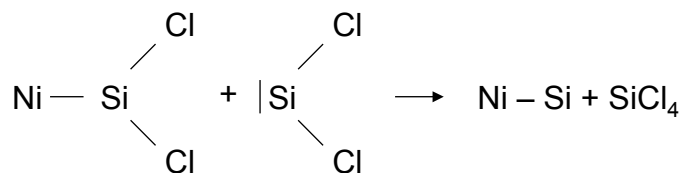


Bild 62: Umwandlung von Übergangskomplex II mit Dichlorsilylen zu Siliciumtetrachlorid und einer Ni-Si-Einheit

In beiden Fällen resultieren Spezies, die als „erste Silicidkeime“ angesehen werden können. Darüber hinaus könnte der Übergangskomplex II Basis für die Bildung chlorhaltiger Silicide

sein. Da deren Struktur aber unbekannt ist, lassen sich keine weiterführenden Aussagen treffen (siehe auch Kapitel 4).

Bei Angriff von Monochlorsilylen anstelle Dichlorsilylen (vgl. Bild 57 bis Bild 62) würden wasserstoffhaltige Chlorsilane als Reaktionsprodukte resultieren. Diese können dismutieren (z.B. nach Gleichung (94)),



disproportionieren (Reaktion (19)), mit Wasserstoff, wenn als Reaktionsatmosphäre verwendet, zu Silicium und Chlorwasserstoff (Gleichung (18)), mit Chlorwasserstoff zu Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff (Gleichung (20)) sowie auch mit Nickel zu Siliciden (Gleichung (83)) reagieren. Das gebildete Siliciumtetrachlorid steht für Folgereaktionen (mit Nickel zu Siliciden (Gleichung (9)), mit Silicium und Wasserstoff zu Trichlorsilan (Gleichung (21)) oder silicidkatalysiert mit Wasserstoff zu Trichlorsilan und Chlorwasserstoff (Reaktion (15)) zur Verfügung.

Durch die infrarotspektroskopischen Untersuchungen der Reaktionsgase waren wasserstoffhaltige Chlorsilane nicht nachweisbar. Diese treten folglich nur als Zwischenprodukte auf, wodurch die o.g. Umsetzungen, die wasserstoffhaltige Silane verbrauchen oder Siliciumtetrachlorid erzeugen, bevorzugt stattfinden. Aus dem gebildeten elementaren Nickel (Bild 59) und vorgelegtem Silicium entsteht im weiteren Verlauf durch Diffusionsprozesse eine Nickel-Silicium-Mischphase.

Modell einer Feststoff-Feststoff-Reaktion

Neben der oben vorgestellten Umsetzung unter Beteiligung der Gasphase lässt sich auch ein Modell diskutieren, bei dem die Prozesse zwischen Festkörpern an deren Grenzflächen verlaufen:

Silicium und Nickelchlorid liegen im Eduktgemisch nebeneinander vor. Durch die freien Valenzen der äußeren Atome des Siliciumkristalls resultiert eine hohe Affinität dieser zu Chlorid. Dies ermöglicht die Ausbildung einer Bindung zwischen Silicium und Chlor, wobei die entstehende negative Ladung über das Siliciumgitter delokalisiert (Bild 63).

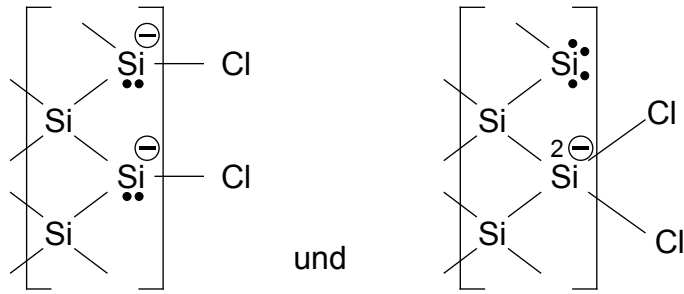


Bild 63: Koordinative Bindung von Chlorid an das Siliciumgitter

Durch die negative Ladung des Siliciums diffundieren einzelne Nickelionen in das Gitter und werden dabei zu Atomen entladen. Es kommt zur Ausbildung von Nickelsilicid-Keimen, Bild 64.

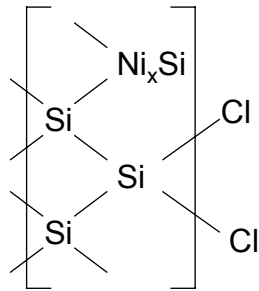


Bild 64: Bildung von Silicid-Keimen

Silicium-Chlor-Bindungen könnten auch in einer Art radikalischen Reaktion der freien Si-Valenzen mit Nickel-Chlor-Bindungen geknüpft werden, Bild 65.



Bild 65: Radikalische Reaktion von Nickel-Chlor-Bindungen mit Silicium

Die resultierenden reaktiven Ni^{+1} -Radikale disproportionieren unter Nickel-Ausscheidung (Gleichung (95))



oder diffundieren ins Si-Gitter und bilden dort erste Silicidkeime.

Die an die Oberfläche des Siliciums gebundenen Silylenoide erhalten eine hohe Beweglichkeit und können desorbieren. Durch Reaktion dieser mit gebundenen Silylenoiden entsteht Siliciumtetrachlorid. Dabei werden neue Reaktionszentren freigegeben, Bild 66 .

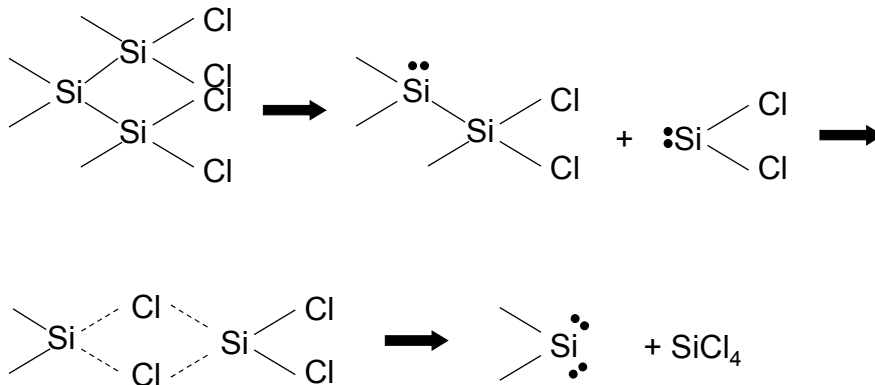


Bild 66: Freisetzung des Siliciumtetrachlorids

An den Silicidkeimen (oder weiteren Siliciumatomen an der Oberfläche) schreitet die Chlorierung, verbunden mit der Diffusion von Nickel ins Si-Gitter, weiter voran (Bild 67).

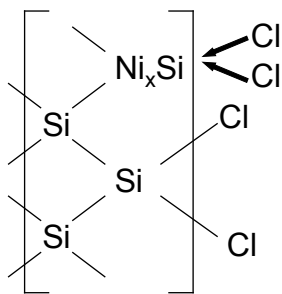


Bild 67: Fortschreitende Chlorierung am Silicidkeim

Beide vorgestellten Modelle führen zu einer Nickel-Silicium-Mischphase mit Silicidkeimen, in der das Nickel eine hohe Reaktivität aufweist und daher direkt mit Silicium oder mit dem Siliciumtetrachlorid (vgl. Kapitel 3.4) zu Silicidphasen reagiert. Das sollte als Inselwachstum an den bereits vorhandenen Silicidkeimen geschehen. Dabei wird die Phasenzusammensetzung der gebildeten Silicide von der Temperatur bestimmt. (vgl. direkte Reaktion von Nickel und Silicium in dünnen Filmen (Kapitel 3.3.1)³⁴

Besteht in der Umgebung der reaktiven Nickel-Teilchen ein Silicium-Mangel, bilden sich daraus größere Nickel-Cluster. Diese können dann aber nicht mehr mit Silicium reagieren. Umsetzungen der gebildeten Silicidphasen (auch mit Chlorwasserstoff zu metastabilen Phasen) sind weiterhin möglich.

In der Salzschnmelze wird das bei der Reaktion gebildete Siliciumtetrachlorid gelöst und verbleibt so in unmittelbarer Umgebung des reaktiven Nickels. Es entsteht am Nickel ein Silicium-Mangel, da das Silicium nur in niedriger Konzentration zum Nickel gelangen kann. Es bilden sich ebenfalls größere Nickel-Cluster, die nicht mehr mit Silicium reagieren können. Die Ausscheidung des Nickels liegt ursächlich in der geringen Geschwindigkeit von Diffusionsprozessen begründet.

Anhand dieses Mechanismus kann der stete Gehalt an elementarem Nickel in den Proben gut erklärt werden. Durch die Startreaktionen werden chlorhaltige Phasen gebildet. Da aber der Gehalt der Proben an elementarem Nickel stets deutlich höher als der an Chlor ist, muss die Silicidbildung überwiegend im folgenden Reaktionsschritt ablaufen. Dessen Abhängigkeit vom Silylenmechanismus zeigt sich vor allem bei den Versuchen in der Salzschnmelze. Durch Zudosierung von Chlorwasserstoff erhöht sich die Silicidbildung deutlich durch die Bildung von Silylenen an der Oberfläche des Siliciums (Bild 57). Die Synthese von Siliciden in der Salzschnmelze aus Nickelchlorid und Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff erreicht erst bei Zugabe von wenigen Milligramm Silicium-Pulver nennenswerte Umsätze, da sich dann Dichlorsilylen (vgl. Gleichung (90)) bilden kann. Siliciumtetrachlorid kann nur mit elementarem Nickel zu Silicidphasen reagieren. Diese Reaktion verläuft ebenfalls über einen Silylenmechanismus (vgl. Kapitel 3.9.2). (Zur Bereitstellung dessen ist aber die Reduktion von Nickelchlorid erforderlich, die Silicium als Reduktionsmittel benötigt.) In jedem Fall führen Prozesse, die frei bewegliche oder an der Oberfläche gebundene Silylene erzeugen können, zur Bildung von Silicidphasen. Durch die Chloridionen in der Salzschnmelze ist eine Stabilisierung der Silylene gegeben.

Die Abführung des gebildeten Siliciumtetrachlorids führt zu nickelreichen Phasengemischen, da die Reaktionen mit den primär gebildeten Produkten und dem SiCl_4 unterdrückt werden. Im geschlossenen System (SiCl_4 bleibt im Gleichgewicht) wird das thermodynamisch stabile Silicid nach entsprechend langer Reaktionszeit gebildet.

Die Bildung nickelreicher Silicide in der Salzschnmelze und die sehr leichte Oxidierbarkeit des reaktiven Nickels in diesem System sind ebenfalls mit den beschriebenen Verhältnissen gut vereinbar.

Wird statt des Nickelchlorids das -bromid eingesetzt, sind die beschriebenen Reaktionsschritte prinzipiell mit entsprechender Halogensubstitution übertragbar. Bei Verwendung von Nickelfluorid wird nur wenig Difluorsilylen gebildet. Deutlich stabiler sind in den untersuchten Temperaturbereichen SiF_3 und vor allem SiF_4 (vgl. Bild 15). Siliciumtetrafluorid steht aber

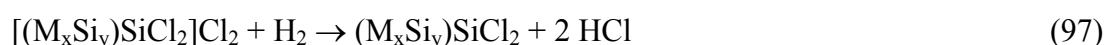
nicht für die beschriebenen Umsetzungen zur Verfügung. Auch sind Reaktionen von Nickel mit SiF_4 aus Gründen der Reaktionsenthalpie auszuschließen. Es resultieren bevorzugt Prozesse (vgl. Gleichung (32)), die zu Nickel und Siliciumtetrafluorid führen. Die hohen Gehalte an elementarem Nickel und geringen an Fluorid der Produkte stützen diese Aussage.

Der Einfluss der Temperatur auf den Phasenbestand der Produkte zeigt sich deutlich beim Vergleich der Präparationswege. Durch hohe Temperaturen, die durch das Aufheizen bei der direkten Umsetzung von Nickelhalogeniden und Silicium auftreten, entsteht ein großer Phasenbestand, während bei kontrollierter Temperaturführung in der Salzschnmelze vorhersagbare Silicide gebildet werden.

3.9.2 Gegenüberstellung des vorgeschlagenen Mechanismus mit vergleichbaren Reaktionen

Bei der von WALTER⁴² untersuchten Umsetzung von Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff an Nickelsilicid-Katalysatoren zu Trichlorsilan wurde ebenfalls von einem Mechanismus ausgegangen, bei dem chemisorbierte Silylenspezies eine entscheidende Rolle spielen:

Zunächst wird das Siliciumtetrachlorid an der Oberfläche des Nickelsilicids adsorbiert, später laufen an der Clusteroberfläche Redoxschritte zu niedervalenten Siliciumspezies ab, Gleichung (96) bis (98):



Bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff kann aber auch der Abbau von Siliciden nach Gleichung (99) stattfinden.



Die kontinuierliche Umsetzung ist durch die beiden gekoppelten Reaktionen, die Aufnahme von Silicium und Wasserstoff aus der Gasphase durch das vorliegende Silicid und die Bildung von Trichlorsilan gekennzeichnet, Bild 68.

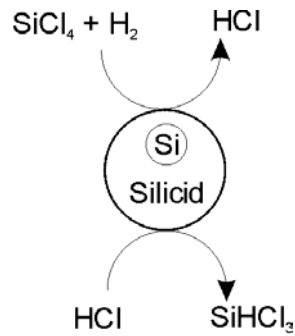


Bild 68: Schema der Hydrodehalogenierung von Siliciumtetrachlorid nach WALTER⁴²

Bei Abbau von Silicium aus dem Silicid werden chlorhaltige Silicide gebildet.⁴²

ACKER²⁴ beschreibt die Bildung von chlorhaltigen Siliciden aus Nickelchlorid und Nickelsiliciden zunächst als Reaktion von Chlorwasserstoff mit dem Nickelsilicid:

Chlorwasserstoff wird von NiSi chemisorbiert und reagiert dann zu Siliciumtetrachlorid, Trichlorsilan, Wasserstoff und einer siliciumärmeren, chlorreichen Silicidphase. Bei Reaktion von Trichlorsilan und Wasserstoff mit Nickelchlorid werden Chlorwasserstoff, Siliciumtetrachlorid und Nickel gebildet. Durch die Regeneration des Chlorwasserstoffs setzt sich die Reaktion bis zum vollständigen Umsatz des Silicides fort, bis alles Nickelchlorid umgesetzt ist. Die feste Phase enthält neben elementarem Nickel chlorreiches Ni₂Si.

Das gebildete Nickel diffundiert dann langsam in die chlorreiche Silicidphase ein. In Abhängigkeit vom stöchiometrischen Verhältnis von eingesetztem Nickelchlorid und Nickelsilicid entstehen die thermodynamisch stabilen Silicidphasen, die nur noch wenig Chlor enthalten (Bild 69).²⁴

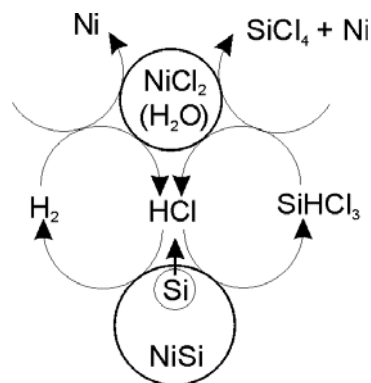


Bild 69: Schema der Umsetzung von NiSi mit wasserhaltigem Nickelchlorid nach ACKER²⁴

Für die beschriebenen Prozesse ist eine hohe Beweglichkeit des Siliciums im Silicid Voraussetzung. Diese wird vor allem durch das im Gerüst vorhandene Chlor hervorgerufen.

Die eigenen Darstellungsversuche von Nickelsiliciden aus Nickelhalogeniden und Silicium wurden zu einem großen Teil unter Gasströmung durchgeführt. Der beschriebene Abbau von Siliciden durch Chlorwasserstoff zu elementarem Nickel sollte sich dadurch verhindern lassen. Bei Reaktionen ohne Gasströmung (siehe Kapitel 3.5.4) besteht dagegen die Möglichkeit der Reaktion von Nickelsiliciden mit Chlorwasserstoff. Der dabei resultierende erhöhte Gehalt an elementarem Nickel und siliciumarmen Silicidphasen wurde in den Proben aber nicht beobachtet. Da das bei der Silicidbildung freigesetzte Siliciumtetrahalogenid in großem Überschuss in der Gasphase über dem Silicid vorliegt, laufen vielmehr Reaktionen mit dem primär gebildeten Produkt ab und führen zu siliciumreicheren Silicidphasen.

Bei den Reaktionen in der Salzschnmelze liegt der Chlorwasserstoff in gelöster Form vor. Dadurch sollte die Verfügbarkeit gegenüber der Gasphase einerseits reduziert, der Austrag aus der Schmelze aber erschwert sein. Chlorwasserstoff kann bei Vorhandensein von Tetrachloronickolat, Silicium und gebildeten Silicidphasen in der Salzschnmelze zwei Effekte zeigen:

- Förderung der Bildung von Siliciden durch Entstehung von Silylen-Spezies aus Silicium und Chlorwasserstoff und
- Abbau von gebildeten Silicidphasen zu elementarem Metall.

Da aber auch Siliciumtetrachlorid von der Salzschnmelze gelöst und Silylene stabilisiert werden, sollte wie oben beschrieben die Reaktion von Silicid und Chlorwasserstoff keine bedeutende Rolle spielen. Die Ausscheidung des Nickels sollte vielmehr durch die oben beschriebenen Schritte (vgl. vorheriges Kapitel) geschehen.

Bei der zusätzlichen Einleitung von Chlorwasserstoff in die Salzschnmelze nach beendeter Reaktion ließ sich keine signifikant höhere Ausscheidung von Nickel (und damit Abbau von gebildeten Silicidphasen) beobachten.

KÖTHER entwickelte einen Ansatz zum Mechanismus der Reaktion von Kupfer(I)-chlorid mit Silicium: Silicium-Oberflächenatome werden chloriert, wobei einzelne Kupferatome ins Siliciumgitter diffundieren und erste Silicidkeime bilden. Dadurch kann die Siliciummatrix mehr Elektronen aufnehmen und die Ausbildung weiterer Silicium-Chlor-Bindungen an der Oberfläche stattfinden. Durch die Zunahme der Kupfer-Anteile wird die Bildung weiterer Silicium-Chlor-Bindungen gefördert. Siliciumtetrachlorid wird gebildet und desorbiert, wodurch neue Reaktionszentren freigegeben werden. Es kommt zur Diffusion weiteren Kupfers in das Silicium hinein.⁷¹ Nachfolgend sind die Schritte in Bild 70 vereinfacht dargestellt.

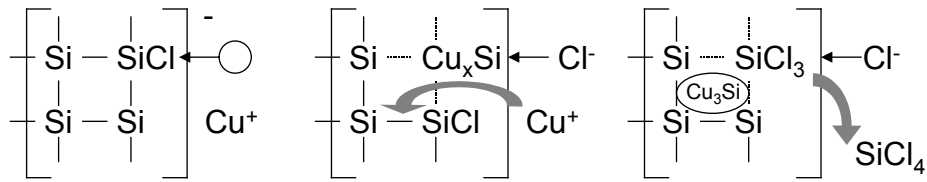


Bild 70: Schema zur Reaktion von Kupfer(I)-chlorid mit Silicium (nach⁷¹⁾)

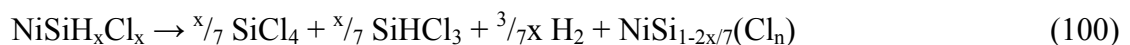
4 Halogenhaltige Phasen

Die Elementaranalyse der Proben nach nasschemischem Aufschluss liefert stets einen Gehalt für hydrolytisch entfernbare Halogen. Dieser variierte entsprechend den Reaktionsbedingungen zwischen 0,5 und 5 Atom-%, wobei niedrige Temperaturen höhere Chlorgehalte bedingten. Zunächst sprach dieses für ionisch gebundenes Halogen. Unumgesetztes Nickelhalogenid trat aber im XRD nicht auf. Spektroskopisch ließen sich weder Nickel-Chlor- noch isolierte Silicium-Chlor-Bindungsstrukturen identifizieren. ACKER konnte durch MÖSSBAUER-Untersuchungen an chlorhaltigen Eisensiliciden ebenfalls die Existenz von Metallchlorid ausschließen. Die Gitterstruktur zeigte im Vergleich zu der von reinen Eisensiliciden leichte Störungen. In der Oberflächenregion war Chlor bis in eine Tiefe von 0,9 µm nachzuweisen, dessen Adsorption aber auszuschließen.²⁴

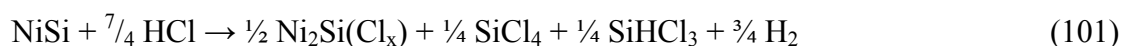
Auch nach mehrwöchiger Lagerung der Proben an der Luft war ein unveränderter Gehalt an Chlor vorhanden.

Der Bildungsweg chlorhaltiger Silicide wird von ACKER als mehrstufiger Prozess ausgehend vom Nickelsilicid NiSi beschrieben:

Wasserhaltiges Nickelchlorid spaltet bei Erwärmung Chlorwasserstoff ab, der von NiSi dissoziativ chemisorbiert wird. Dabei ist an den Siliciumatomen die Bildung silylenoider Spezies, die oberflächenstabilisiert sind, vorstellbar. Der Chlorwasserstoff reagiert mit dem NiSi unter Bildung von Siliciumtetrachlorid, Trichlorsilan, Wasserstoff und einer siliciumärmeren chlorreichen Silicidphase, Gleichung (100).



Trichlorsilan, Wasserstoff und Nickelchlorid reagieren unter Bildung von Siliciumtetrachlorid, elementarem Nickel und Chlorwasserstoff, welcher dann zur weiteren Umsetzung von NiSi unter Bildung von chlorhaltigem Ni₂Si führt (Gleichung (101)),



bis zum vollständigem Verbrauch des Nickelchlorids.

Das in der festen Phase vorliegende elementare Nickel diffundiert unter Bildung der thermodynamisch stabilen Silicidphase langsam in das chlorreiche $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{Cl}_n)$ ein, wobei sich der Chlorgehalt vermindert.²⁴

Die Pulverdiffraktogramme zeigten stets nicht zuordenbare Reflexe. Deren Auftreten lässt sich auf die Anwesenheit solcher halogenhaltiger Phasen, Silicidhalogenide, zurückführen, für die keine Referenzdaten vorliegen.

Zur Abtrennung des enthaltenen Chlors wurde ein durch Reaktion von Nickelchlorid und Silicium unter Argon erhaltenes Produkt (Reflexe von NiSi , Ni_2Si , Si) eine Stunde mit verdünnter Lithiumhydroxid-Lösung gekocht. Die pulverdiffraktometrische Untersuchung, Bild 71,

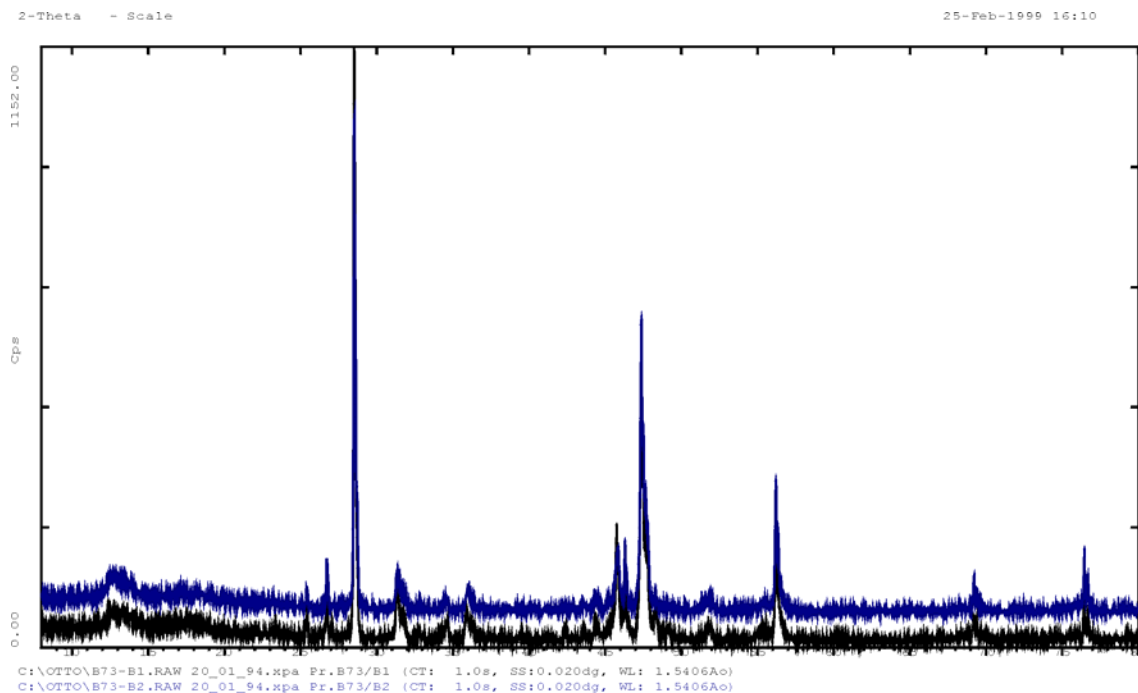


Bild 71: Diffraktogramme eines Produktes aus Nickelchlorid und Silicium vor (B 73/B1 (schwarz)) und nach der Halogenabtrennung (B 73/B2 (blau))

der Produkte vor (B 73/B1) und nach (B 73/B2) Behandlung mit LiOH zeigte keine signifikanten Unterschiede. Die erwartete Elimination von Reflexen war nicht zu beobachten. Statt dessen trat aber bei einigen Reflexen eine geringfügige Verschiebung auf. Im obigen Pulverdiffraktogramm konnte das bei Winkeln (2θ) von ca. $34,5^\circ$; 36° ; $44,5^\circ$; 52° beobachtet werden.

Im Gitter der Silicidphasen können aufgrund der Reaktionsbedingungen nicht alle Atome die jeweils thermodynamisch stabilste Position einnehmen; es entstehen Fehlordnungen. Das Halogen ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf resultierenden Fehl- und Zwischengitterplätzen lokalisiert. Die Bestimmung dessen gestaltet sich allerdings schwierig, da aufgrund der Kristallitgröße keine Einkristalluntersuchungen durchführbar sind.

Die hydrolytische Aufarbeitung der Proben (und Halogen-Entfernung) führt nicht zur Eliminierung, aber zur Verschiebung von Reflexen im XRD. Diese Beobachtung stützt die Vermutung, dass durch die An- und Abwesenheit des Chlors eine Änderung der Gitterabstände, nicht aber der Struktur hervorgerufen wird.²⁴

Bei Untersuchungen an chlorhaltigem NiSi wurde eine Vergrößerung der Elementarzelle bei Erhöhung des Chlorgehaltes beobachtet; die Gitterstruktur des Silicids war durch das Chlor geringfügig gestört. Im Verlauf der Umsetzung nahm Chlor die Gitterplätze von Nickel ein, das ins Innere des Silicidkorns diffundierte und Ni₂Si bildete. Siliciumatome diffundierten zur Oberfläche.²⁴ Eine weitere Hypothese wäre, dass die chlorhaltigen Phasen röntgenamorph oder nichtkristallin vorliegen. Hinweise darauf wurden in den Pulverdiffraktogrammen (breite Peaks) aber nicht gefunden.

Halogenhaltige Silicide sind bisher kaum beschrieben worden. Bei Siliciden der Seltenen Erdmetalle ließen sich durch Einkristallaufnahmen Schichtstrukturen mit Siliciumringen und dazwischen eingelagerten Iod-Atomen aufzeigen (z.B. La₅I₃Si₅, La₄I₃Si₄).⁷² Gadoliniumiodid-Silicide zeigten eine den Carbiden isotope Struktur. Silicium bildet eine kubisch dichteste Kugelpackung, wobei sich das Gadolinium in den oktaedrischen Lücken befindet. Die Ecken der Gd₆-Oktaeder, die nicht zu einem weiteren solchen Oktaeder gehören, werden durch die Iod-Atome verknüpft (z.B. Gd₄I₅Si, Gd₃I₃Si).⁷³ Diese Stoffe weisen aber im Gegensatz zu den Nickelsiliciden wesentlich höhere Gehalte an Halogenatomen auf.

5 Charakterisierung der Produkte

Während die Präparationen stets unter Luftausschluss durchgeführt wurden, konnte die Charakterisierung ohne diesen realisiert werden. Die abgekühlten Produkte sind luftstabil; Veränderungen traten auch nach einigen Wochen nicht auf. Zur Charakterisierung der Produkte wurden die nachfolgenden Methoden eingesetzt.

5.1 Erwartete Phasen in den Produkten

Neben den Ausgangsstoffen, Silicium und Metall waren die in den jeweiligen Systemen Silicium/Metall auftretenden Silicidphasen zunächst in voller Varianz zu erwarten. Im Phasendiagramm Nickel-Silicium (Anhang) treten die oben genannten Silicide auf, die alle als diamagnetisch beschrieben wurden.⁷⁴ In den Produkten kam aber nur eine begrenzte Anzahl davon tatsächlich vor.

Durch Kontakt der Produkte mit Luft und Feuchtigkeit ist mit dem Entstehen von Silicium-Sauerstoff-Bindungen zu rechnen. Bedingt durch Wasserspuren lässt sich auch die Bildung von Nickelsilicaten und bei Einsatz von Nickelfluorid die Bildung von Fluorosilicaten nicht ausschließen. Es wurden jedoch in keinem Fall derartige Phasen in den Produkten identifiziert.

Bei der Präparation von Siliciden unter Einsatz von Halogenverbindungen können auch halogenhaltige Silicide entstehen; wofür es Indizien gab. Da der Chlorgehalt der Proben hydrolytisch abspaltbar, aber temperatur- und oxidationsstabil ist, wird deren Existenz vermutet. Solche Phasen sind bisher nur für sehr wenige schwere Elemente beschrieben worden.

Diese, hier für das System Nickel und Silicium, getroffenen Aussagen sind auf die weiteren untersuchten Elemente (Eisen, Cobalt, Mangan, Kupfer) übertragbar.

5.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Vermessung der Proben wurde mit dem Vertikalgoniometer Phillips PW 1050/70 und dem Pulverdiffraktometer HZG 4 (Freiberger Präzisionsmechanik) mit Cu-K α -Strahlung (1,5406 Å) bei Aufnahme der Reflexe von 8...80° (2θ) in Schritten von 0,02° und einer Zählzeit von einer Sekunde vorgenommen.

Die Zuordnung und Bestimmung der in den Produkten enthaltenen Phasen geschah unter Zuhilfenahme der PDF-Daten der JCPDS-ICDD-Datenbank und dem Auswerteprogramm

Diffrak AT 3.0 von Siemens zum Gerät D 5000. Die Identifizierung einer Substanz ist dann eindeutig erbracht, wenn alle der in der Datenbank gespeicherten Reflexe im Diagramm, charakterisiert durch d-Wert und Signalintensität, auftreten. Liegen mehrere Phasen vor, sind die Diagramme sehr linienreich. Quantitative Aussagen sind nur bedingt durch Vergleich der jeweils intensitätsstärksten Reflexe zu treffen. Ist der betreffende Stoff jedoch nur in geringer Menge vorhanden, können die schwächeren Reflexe oft nicht mehr aus dem Untergrund erkannt werden. Phasen, deren Gehalt 5 Atom-% im Produkt unterschreitet, sind nicht nachweisbar. Zum Teil weisen einige Nickelsilicide sehr ähnliche oder koindizierende Reflexe auf, was zu Intensitätsüberhöhungen führt. Liegen mehrere verschiedene Phasen vor, kommt es leicht zur Bildung von Mischkristallen, für die keine Daten existieren. Unter den Reaktionsbedingungen, die bei den Versuchen eingestellt wurden, ist die hinreichend gute Ausbildung der Kristalle nicht immer gegeben, so dass neben Kristallbaufehlern Atome ihre günstigste Lage in den Netzebenen noch nicht erreicht haben. Weiterhin kommt es zu Textureffekten, bei denen sich die Kristalle in einer Vorzugsrichtung orientieren und damit bestimmte Reflexe in ihrer Intensität stark beeinflusst werden.

Die Zuordnung ist mit Unsicherheiten behaftet, da teilweise nicht alle Reflexe einer Komponente vorhanden waren. Es lässt sich deshalb nicht eindeutig auf die An- oder Abwesenheit eines Stoffes schlussfolgern. In einigen Proben traten Reflexe auf, die sich mit keinen in der Datenbank vorhandenen Referenzdaten zur Deckung bringen lassen. Diese können neben Bruchstücken von Gittern der Ausgangsstoffe auch von unvollständig aufgebauten neuen Gittern hervorgerufen werden. Denkbar ist auch, dass aufgrund der Reaktionsbedingungen bisher unbekannte Stoffe vorliegen wie metastabile Phasen oder auch halogenhaltige Silicidphasen. Weitere Fehlerquellen liegen vor allen Dingen in den Sinuswerten der kleinen Winkel, die die ermittelten d-Werte stark beeinflussen, für die Auswertung aber von großer Wichtigkeit sind. Aufgrund der kleinen Größe der erhaltenen Kristallite sind keine Einkristall-Aufnahmen realisierbar.

5.3 Spektroskopie

5.3.1 Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Die praktische Durchführung gestaltete sich sehr schwierig. Geeignete Kalibrierproben und eine bestimmte räumliche Dimension der Proben ist erforderlich. Probleme bereitet auch die Pulverform mit der Vakuumtechnik des Routinespektrometers.

Die RFA ließ sich nicht für die Gehaltsbestimmungen heranziehen.

5.3.2 Infrarotspektroskopie

Da die Produkte aus den Silicid-Bildungsversuchen sehr dunkel gefärbt waren, wurden für die Messungen 1...3 mg Probesubstanz mit 99...97 mg KBr gegen 1 g reines Kaliumbromid vermessen. Die fast undurchsichtigen dunkelbraunen Presslinge wiesen eine hohe Grundabsorption auf, wodurch nur selten gut auswertbare Spektren erhalten wurden.

Günstigere Ergebnisse versprach die Vermessung mittels ATR-Technik (Messung in abgeschwächter Totalreflexion) sowie mit der Streulichttechnik bei Verwendung eines FOURIER-Transform-Spektrometers mit einer Laser-Anregungsquelle. Bei diesen beiden Methoden fielen die Intensitäten der Spektren aber sehr schwach aus. Für die Untersuchung der Proben waren sie nicht zu nutzen.

Im untersuchten Wellenlängenbereich (Wellenzahl $4000...400\text{ cm}^{-1}$) treten Valenz- und Deformationsschwingungen auf; im fernen Infrarot (bis 20 cm^{-1}) dagegen auch Rotationsübergänge der Moleküle und Schwingungen schwerer Atome.

Die Untersuchung der Silicid-Proben mit der KBr-Pressstechnik bereitete gewisse Probleme. Trotz Trocknung des Kaliumbromids ist der Eintrag von Wasserspuren in die Probe beim Mahlprozess und dem Pressen kaum auszuschließen. In der Probe vorhandene Silicium-Chlor- und Silicium-Wasserstoff-Bindungen werden dabei durch Hydrolyse zerstört. In einigen Fällen konnte die sehr empfindliche Si-O-Si-wagging-Schwingung ($1100 - 1200\text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden, ohne das pulverdiffraktometrisch relevante Phasen zu dokumentieren waren.

Die Produkte der Präparationen in der Salzschnmelze ließen sich ohne Abtrennung der Salzschnmelze-Matrix nur bis zur Wellenzahl von 640 cm^{-1} vermessen, wodurch Silicium-Chlor-Bindungen nicht charakterisierbar waren.

Die bei den Silicid-Bildungsreaktionen freigesetzten Gase geschah in einer Gasküvette (Länge 10 cm). Die Gase wurden aus dem Reaktionsgefäß mit Argon in die Küvette gespült. Die Absorptionen der erwarteten Bindungen (vor allem Silicium-Halogen und Silicium-Wasserstoff) in diesen Produkten sind sehr empfindlich, was eine gute Charakterisierung zuließ. Probleme bezüglich zu hoher Verdünnung zeigten sich nicht; es wurde ohne Referenz vermessen.

5.3.3 RAMAN-Spektroskopie

Die RAMAN-Spektroskopie eignet sich vor allem zur Charakterisierung unpolarer oder wenig polarer Bindungen, die der Infrarot-Spektroskopie nicht zugänglich sind. So lassen sich auch Metall-Metall-Streckschwingungen und Gitterschwingungen in Festkörpern untersuchen. Zum Teil sind sich auch an der Oberfläche adsorbierte Moleküle zu beobachten.

Ein großer Vorteil ist die Messung an der unveränderten Substanz selbst, so dass sich der Eintrag von Wasserspuren (vgl. Infrarot-Sp.) weitgehend verhindern lässt.

Probleme brachte zunächst die Anregung mit einem roten Laser. Die dunklen Proben heizten sich sehr stark auf, wodurch sich kein Streulicht-Spektrum mehr beobachten ließ. Bei Verwendung eines grünen Lasers dagegen konnten die Messungen vorgenommen werden.

5.4 Raster-Elektronenmikroskopie und Elektronenstrahlmikroanalyse

Die Untersuchung der Proben mit der Raster-Elektronenmikroskopie bereitete keine Schwierigkeiten. Durch den steten Gehalt an elementarem Nickel reichte die elektrische Leitfähigkeit aus. Es zeigte sich, bedingt durch Variationen bei den Synthesen der Silicidphasen, charakteristische Kristallitgrößen und -formen. In einigen Fällen werden unscharfe Bilder erhalten. Dieser Effekt kann durch die Freisetzung von Gasen aus der Probe während der Vermessung im Vakuum des Mikroskopes verursacht werden.

Durch die Kopplung der Raster-Elektronenmikroskopie mit einer Mikroanalyse ließen sich Aussagen über die elementare Zusammensetzung diverser Domänen in den Proben erhalten. Dabei wird der Elektronenstrahl auf die betreffende Stelle fokussiert. In Abhängigkeit von der Ordnungszahl des zu analysierenden Elementes lassen sich das ausgesendete Röntgenfluoreszenz- oder AUGER-Spektrum zur Auswertung nutzen. Die Konzentration lässt sich mit einer Genauigkeit von ca. einem Prozent ermitteln.

5.5 Elementaranalyse

5.5.1 Konventionelle Elementaranalyse

Die konventionelle Elementaranalyse beinhaltet standardisierte und automatisierte Verfahren zur Bestimmung der Gewichtsprozent der chemischen Elemente in Verbindungen. Da diese Methode überwiegend für organische Verbindungen Verwendung findet, beschränkt sie sich meist auf die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Silicium und die Halogene. Für die vorliegenden Proben lassen sich so nur Aussagen über Sauerstoff, Silicium

und Halogen erhalten. Aufgrund der Bestimmungsmethoden sind aber vor allem bei den Gehalten von in Gittern gebundenen und ungebunden vorliegenden Elementen Fehler zu erwarten. Daher kam eine nasschemische Charakterisierung zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Proben zum Einsatz.

5.5.2 Nasschemische Charakterisierung

Für die nasschemische Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Produkte ist ein vollständiges Lösen Voraussetzung. Allerdings ist aufgrund der Zusammensetzung der Proben kein sofortiger Effekt dabei zu erwarten.

Die Silicide sind chemisch weitgehend resistent, wodurch sich ein Aufschluss schwierig gestaltet. Der Siliciumanteil kann mit geschmolzenem Natriumhydroxid oder geschmolzenem Alkali-carbonat größtenteils herausgelöst werden.⁷⁵ Wässrige Alkalilösungen sind ungeeignet. Eine Zersetzung ist außerdem mit Säuren durchführbar. Hier bleibt unter Umständen ein Silicium-Gerüst zurück, das vor weiterem Angriff schützt.

Es wurden mit den Produkten der Nickelsilicid-Bildungsexperimente Löseversuche mit einer Natriumhydroxid-Schmelze, Natriumcarbonat-Kaliumnitrat-Schmelze, Flusssäure-Salpetersäure und Schwefelsäure unternommen. Eine vollständige Auflösung wurde jedoch in keinem Fall erreicht. Nach zahlreichen Tests hat sich folgender Aufschlussplan bewährt:

Zur Entfernung von Halogen wurde die eingewogene Probesubstanz zunächst 30 Minuten in einer Lithiumhydroxid-Lösung gekocht und abfiltriert. (Die Verwendung von LiOH an dieser Stelle ergibt sich aus der störenden Wirkung größerer Mengen an Natrium bei der Atomemissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES).) Das lösliche Nickel wurde als Hydroxid in den unlöslichen Rückstand gedrängt, so dass die Lösung die Halogene als Lithiumsalze enthielt. Die Lösung diente später zur Ermittlung der Halogengehalte. Im Falle von enthaltenem Fluorid war nach röntgenographischen Messungen dessen Menge sehr klein. Die geringe Löslichkeit von Lithiumfluorid stellte deshalb keine Beeinträchtigung des zu erwartenden Ergebnisses dar.

Der Filter wurde verascht und drei Stunden im Muffelofen bei 500 °C erhitzt. Durch einen Schwefelsäure-Aufschluss konnten die enthaltenen Nickelverbindungen in Nickelsulfat überführt werden. Der Tiegel wurde nach Abrauchen des H₂SO₄-Überschusses eine Stunde im Muffelofen bei 500°C belassen (Nickelsulfat ist bis ca. 700 °C stabil.). Die Substanz wurde mit ver-

dünnter Schwefelsäure aufgenommen, 30 min in destilliertem Wasser ausgekocht und filtriert. Nach Auffüllung der Lösung auf ein definiertes Volumen diente diese zur Bestimmung des Nickelgehaltes.

Nach Abtrennung der Nickelsulfatlösung wurde der Rückstand in kleinen Portionen in eine Schmelze aus Natriumhydroxid und Kaliumnitrat (Nickeltiegel) eingetragen und 30 min kräftig erhitzt (Rotglut). Nach dem Lösen des Schmelzkuchens in Wasser verblieb eine kleine Menge eines schwarz-braunen Bodenkörpers, der abfiltriert wurde. Hierbei handelte es sich um Nickeloxid, das bei der Bestimmung des Nickelgehaltes berücksichtigt werden musste.

Die Lösung wurde mit Salzsäure neutralisiert, leicht angesäuert und zwei Stunden gekocht. Nach einem Tag wurde bis zur Trockne eingedampft und eine Stunde bei 120 °C im Trockenschrank nachgetrocknet. Nach dem Auffüllen mit Wasser und Erwärmen konnte die ausgefallene Kieselsäure von der Natriumchlorid-Lösung getrennt, abfiltriert und gewaschen werden. Der Filter wurde verascht und die Kieselsäure bei 1000 °C zwei Stunden im Muffelofen geglüht. Aus der Masse des Siliciumdioxids ließ sich der Siliciumgehalt ermitteln.

Ungenauigkeiten traten durch die Verwendung von Basen in Glasgefäßen auf. Durch das Auskochen der Proben mit LiOH im Becherglas wurde eine kleine Menge des Siliciums gelöst, wodurch geringfügig zuviel Silicium bestimmt wurde. Die angewendeten Analysenmethoden sind zum Teil in den vorliegenden Konzentrationsbereichen nicht sehr zuverlässig; die Volumina der Maßlösungen fielen teilweise sehr klein aus, was den Fehler erhöht. Bei den gravimetrischen Bestimmungen bzw. Einwaagen treten durch die Feuchtigkeitsaufnahme der Tiegel und Substanzen aus der Luft Ungenauigkeiten auf. Der angenommene Wägefehler von $\pm 0,0002$ g führt im ungünstigsten Fall zu einer Abweichung von $\pm 0,2$ Atom-% der ermittelten Elementgehalte. Die Untersuchungen der Proben wurden an der Luft durchgeführt. Obwohl sich Infrarotspektroskopisch die Existenz sauerstoffhaltige Spezies beweisen ließ, lieferte die Elementaranalyse keinen Gehalt an Sauerstoff. Offenbar werden nur wenige Spuren gebildet, die aber aufgrund einer sehr intensiven IR-Aktivität zu den genannten Absorptionen führen.

Die Bestimmung der Gehalte an Halogen als Lithiumhalogenide in wässriger Lösung resultierte aus ionenchromatographischer Messung (DX 100, Dionex), die Bestimmung des Nickels durch Atomemissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Perkin Elmer Plasma 2000).

Die mit dem beschriebenen Aufschlussplan erzielten Ergebnisse waren gut reproduzierbar, weshalb er auch auf die Untersuchungen der Produkte aus den Bildungsversuchen mit den anderen untersuchten Metallen (Eisen, Cobalt, Mangan, Kupfer) übernommen wurde.

6 Zusammenfassung

Das Anliegen dieser Arbeit war es, neue Synthesewege für Nickelsilicide bei relativ niedrigen Temperaturen zu untersuchen und die erhaltenen Produkte zu charakterisieren. Schwerpunkte bildeten dabei die Darstellung aus Nickelhalogeniden und Silicium und die Synthese in einer Salzschnmelze.

Die Darstellung von Silicidphasen ist neben der Elementsynthese bei hohen Temperaturen auch auf alternativen Wegen durchführbar. Am System Nickel-Silicium wurden dazu verschiedene Routen untersucht. In Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen und der verwendeten Ausgangsstoffe konnten dafür charakteristische Produkte erhalten werden.

Die Reaktion zwischen Metall und Silicium führte erst bei hohen Temperaturen zu nennenswerten Umsätzen. Die entstehenden Hochtemperaturphasen wandelten sich bei Abkühlung nur langsam um oder blieben metastabil bestehen.

Die Elementsynthese in einer Zinnschnmelze führte zur Bildung unbekannter Phasen, jedoch nicht zu Siliciden.

Bei Belastung von dispersem Metall mit Siliciumtetrachlorid unter Luftausschluss wurden Silicidphasen bereits bei relativ niedrigen Temperaturen gebildet. Die auftretenden Phasen zeigten in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur unterschiedliche Siliciumgehalte, wobei die Erhöhung der Temperatur das Auftreten siliciumreicherer Phasen bewirkte. Die experimentellen Befunde korrelieren mit den thermodynamischen Berechnungen.

Die Umsetzung von Nickelhalogeniden und Silicium war ebenfalls bei niedrigen Temperaturen möglich, aber aufgrund der Bildung von Silicium-Halogen-Bindungen mit hoher Exothermie verbunden. In keinem Fall wurden bei der direkten Reaktion reine Phasen erhalten; es bildete sich ein Gemisch aus verschiedenen Siliciden, Metall und unumgesetztem Silicium, dessen Zusammensetzung wesentlich von den gewählten Reaktionsbedingungen abhing. Der Vergleich der erhaltenen Produkte mit denen durch thermodynamische Berechnungen vorhergesagten zeigte bei siliciumärmeren Ansätzen die Hauptprodukte betreffend Übereinstimmungen, obwohl die Reaktionszeiten für einen solchen Verlauf der Reaktionen relativ kurz bemessen waren. Bei Erhöhung der eingesetzten Siliciummenge vergrößerten sich die Abweichungen.

Die Untersuchungen an den erhaltenen Phasengemischen deuten auf das Vorliegen von halogenhaltigen Silicidphasen hin. Röntgenographische und thermoanalytische Methoden zeigten Effekte, die an gewöhnlichen Nickelsiliciden nicht zu beobachten sind. Das Auftreten nicht zuordenbarer Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen verbunden mit steten Halogengehalten bei dieser Syntheseroute impliziert das Auftreten bisher unbekannter halogenhaltiger Nickelsilicidphasen. Bei Raumtemperatur sind diese stabil.

Bei der Temperung der primär erhaltenen Gemische verminderte sich der Phasenbestand stets, reinen Silicidphasen wurden aber nicht erhalten. Wesentlichen Einfluss auf das Ergebnis hatte die verwendete Reaktionsatmosphäre. Die Beobachtungen bei Erwärmung lassen auf den Abbau halogenhaltiger Phasen unter Ausscheidung von Nickel und Siliciumtetrahalogenid schließen. Weiterhin konnte die reversible Bildung von Ni_2Si bei erhöhter Temperatur aufgezeigt werden. Bei Reaktion im geschlossenen System und unmittelbar folgender Temperung entstand die erwartete Phase.

Versuche zur weiteren Trennung der Phasengemische führten nicht zum Ziel, weshalb eine Veränderung der Reaktionsbedingungen erforderlich wurde.

Die Umsetzung von Nickelhalogeniden mit Silicium gelang erstmals in einer KCl/LiCl-Salzschmelze als Reaktionsmedium. Gegenüber der Umsetzung der reinen Komponenten lässt sich dabei die Temperaturführung sehr gut steuern und damit vorhersagbare Silicidphasen erhalten. Es bestehen aber deutlich veränderte Synthesebedingungen, da neben festen und gasförmigen Komponenten auch eine flüssige vorliegt. Folglich weichen die Ergebnisse von denen der direkten Reaktion von Nickelhalogeniden und Silicium ebenfalls ab:

Der Phasenbestand in den Produkten war stark vermindert; neben Ni_3Si trat im Wesentlichen nur im System metastabiles $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ als weitere Silicidphase auf. Dieses wurde bei den Temperversuchen neu gebildet. Folglich ist $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ nur bei Temperaturen oberhalb 500 °C stabil. Das bei den Reaktionen freigesetzte Siliciumtetrahalogenid wird zum Teil in der Salzschmelze gelöst und kann so sekundäre Reaktionen mit bereits gebildeten nickelreichen Silicidphasen (oder elementarem Nickel) eingehen. Siliciumreiche Phasen ließen sich aber nicht identifizieren.

Im Gegensatz zu den ohne Salzschmelze erhaltenen Produkten liegen hier keine Indizien für das Auftreten halogenhaltiger Silicidphasen vor. Aufgrund des sehr großen Angebotes an Halogenid-Ionen erschien das ungewöhnlich. Als Ursache dafür lässt sich postulieren, dass halogenhaltige Silicide bei einem Temperaturniveau von 500 °C noch nicht entstehen oder sich

ihrerseits schnell weiter umwandeln. Wahrscheinlicher ist aber, dass gebildete Silylene von der Salzschnmelze stabilisiert werden; unter Wasserstoff oder Argon existieren diese nur gebunden an der Oberfläche der festen Phasen. Es treten dadurch deutlich weniger Wechselwirkungen der Silylene mit der festen Phase auf. Die Diffusion von Chloridionen in das Silicidgitter findet nicht statt. Halogen kann nur in dieses gelangen, wenn es über eine Komponente mit kovalente Bindung zu Silicium eingeführt wird. Dem folgend ist es auszuschließen, dass das Halogen in den beschriebenen Silicidphasen ionisch vorliegt. Die experimentellen Befunde bestätigen das.

Für die Umsetzung von Nickelhalogeniden mit Silicium wurden Reaktionsmechanismen vorgeschlagen, die zum Verständnis der experimentellen Befunde beitragen. Grundsätzlich führen Prozesse, die frei bewegliche oder an Feststoffoberflächen gebundene Silylene erzeugen, in den Systemen zur Silicidbildung. Durch die Stabilisierung der Silylene in der Salzschnmelze entfällt die Bindung an Oberflächen weitgehend und damit ein Teil der Wechselwirkungen mit der festen Phase. Folglich entstehen in der Salzschnmelze keine halogenhaltigen Silicidphasen.

Das Modell einer Gas-Feststoffreaktion geht zunächst von einer Bildung von Silylenen auf der Oberfläche aus. Diese Moleküle greifen am Nickelchlorid an. In Folge dessen entstehen unter Freisetzung von Siliciumtetrachlorid Übergangskomplexe mit Nickel-Silicium-Bindung. Durch weitere Umsetzungen dieser Komplexe (und Reaktion mit weiteren Silylenmolekülen) bilden sich dann erste Silicidkeime.

Es lässt sich ebenfalls ein fest-fest-Mechanismus diskutieren. Dabei bindet das Chlorid des Nickelchlorids koordinativ an das Silicium. Nickel kann, begünstigt durch die resultierenden Ladungsverhältnisse, in das Siliciumgitter diffundieren und dort Silicidkeime bilden. An der Oberfläche gebundene Silylenoide reagieren zu Siliciumtetrachlorid, das freigesetzt wird.

Beide Modelle verlaufen über die Oxidationsstufe +2 des Siliciums. Es entsteht eine Nickel-Silicium-Mischphase, in der an den vorhandenen Silicidkeimen Inselwachstum der Silicide stattfindet. Tritt infolge geringer Diffusionsgeschwindigkeiten am Nickel ein Siliciummangel ein, bilden sich größere reaktionsträge Nickelcluster aus. Eine weitere Aufklärung und Spezifizierung war nicht möglich, da sich keine Zwischenprodukte isolieren und charakterisieren ließen. Mit den Mechanismen vergleichbarer Reaktionen besteht eine gute Korrelation.

Prinzipiell sind die beschriebenen Synthesewege für Nickelsilicide auch auf solche Phasen anderer Metalle übertragbar. (Bei ähnlichen Eigenschaften des Metalls kann von einem

gleichartigen Reaktionsmechanismus ausgegangen werden.) Jedoch wird das Produktspektrum, zum Teil aber auch die grundsätzliche Aussicht auf Bildung von Silicidphasen bei niedrigen Temperaturen, durch das Metall selbst beeinflusst. Seine Stellung in der Spannungsreihe der Metalle, die elektronischen Eigenschaften und die Struktur seiner Halogenide sowie deren freie Bildungsenthalpie haben wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Synthese.

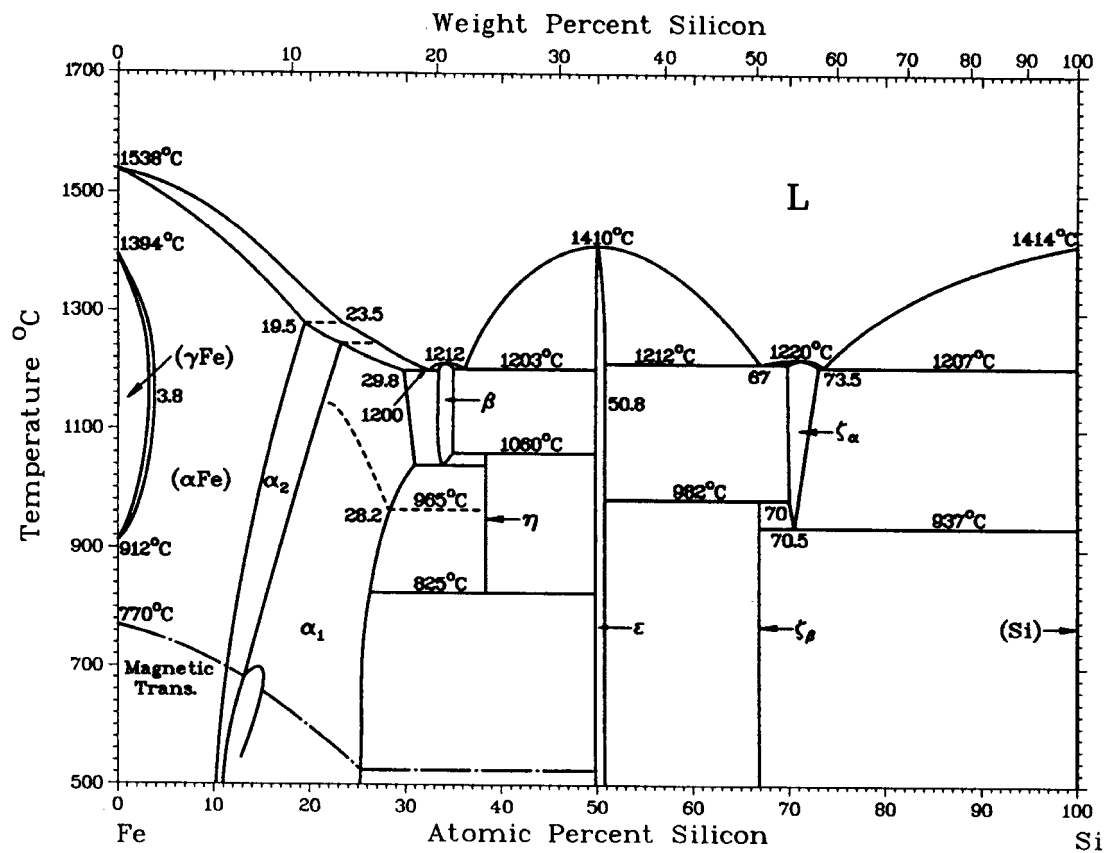
Die Halogenide unedlerer Metalle sind gegenüber denen des Nickels deutlich reaktionsträger; die der edleren reagieren bevorzugt zum Metall.

7 Anhang

7.1 Phasendiagramme

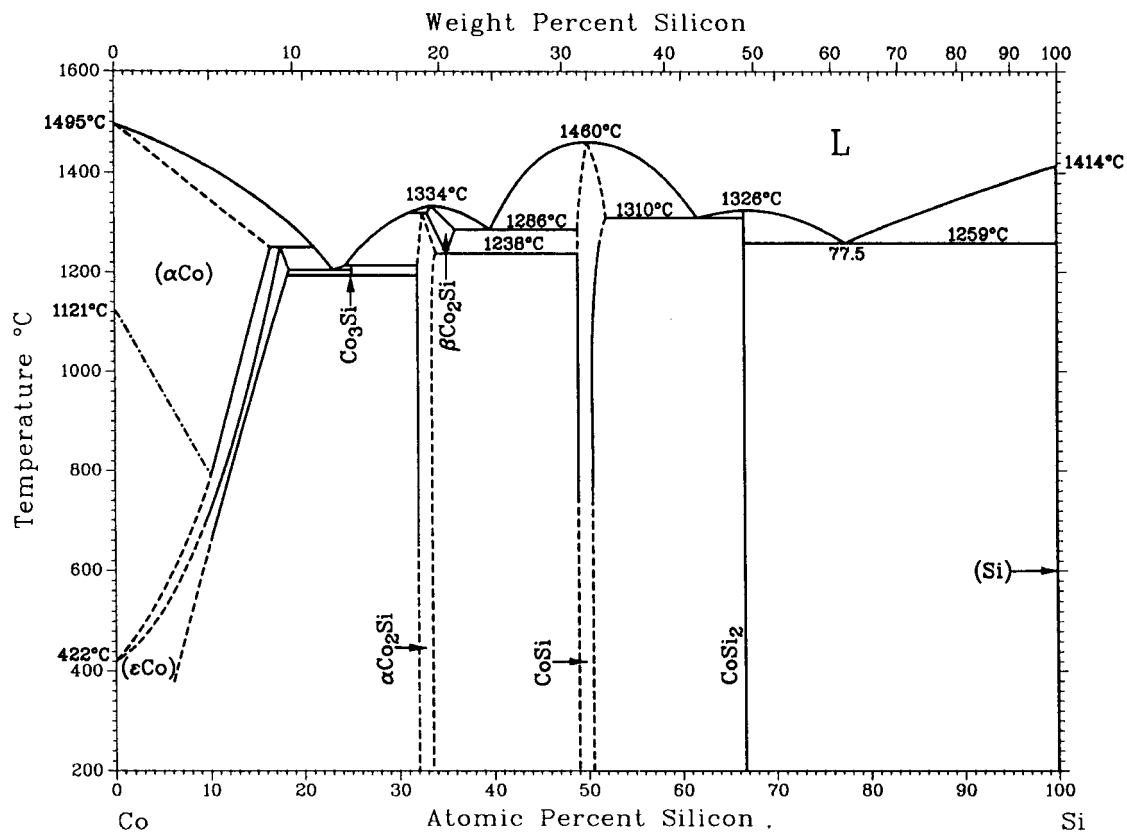
Für die Untersuchungen zur Bildung von Silicidphasen ist die Betrachtung der Phasendiagramme der entsprechenden binären Systeme erforderlich. In vielen Fällen werden vom reinen Metall ausgehend im Bereich ansteigender Siliciumgehalte aber zunächst feste Lösungen von Silicium im Metall gebildet, wobei meist nur eine leicht veränderte Metallstruktur beobachtet wird. Gleiches gilt für geringe Mengen an Metall, das in Silicium löslich ist. Eine eingehende Diskussion der Phasendiagramme soll hier nicht erfolgen. (Bild 72 bis Bild 78). Die jeweils auftretenden Phasen sind in Tabelle 19 bis Tabelle 25 aufgeführt.

7.1.1 System Eisen – Silicium

Bild 72: Phasendiagramm Eisen - Silicium¹¹Tabelle 19: Phasen im System Eisen – Silicium¹¹

Phase	Raumgruppe	Strukturtyp
α Fe	Im3m	W
γ Fe	Fm3m	Cu
α_1 Fe	Pm3m	CsCl
α_2 Fe	Fm3m	BiF ₃
Fe ₂ Si	P3m1	
Fe ₅ Si ₃	P6 ₃ /mcm	Mn ₅ Si ₃
FeSi	P2 ₁ 3	FeSi
α FeSi ₂	Cmca	
β FeSi ₂	P4/mmm	
(Si)	Fd3m	C (Diam.)

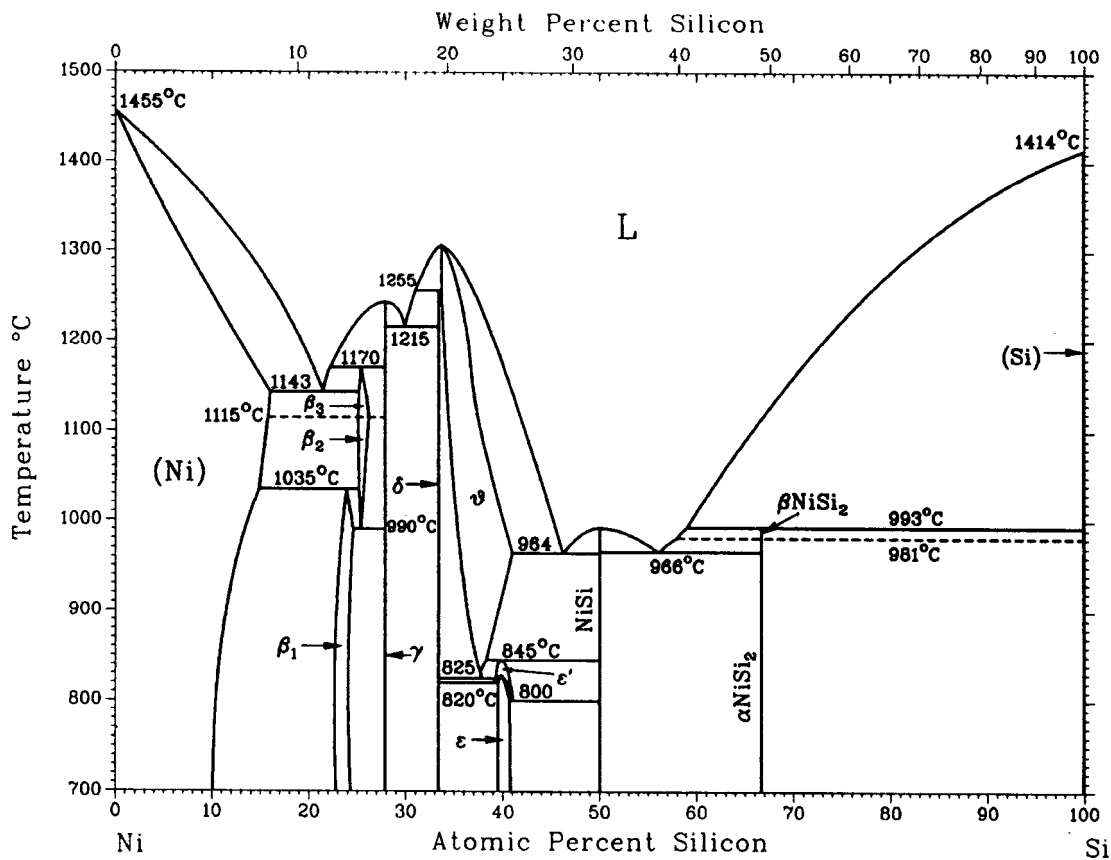
7.1.2 System Cobalt – Silicium

Bild 73: Phasendiagramm Cobalt – Silicium¹¹Tabelle 20: Phasen im System Cobalt – Silicium¹¹

Phase	Raumgruppe	Strukturtyp
(α Co)	Fm3m	Cu
ε Co	P6 ₃ /mmc	Mg
Co ₃ Si*	P6 ₃ /mmc	Ni ₃ Sn
α Co ₂ Si	Pnma	Co ₂ Si
CoSi	P2 ₁ 3	FeSi
Co ₂ Si ₃ *	P4c2	Ru ₂ Sn ₃
CoSi ₂	Fm3m	CaF ₂
(Si)	Fd3m	C (Diam.)

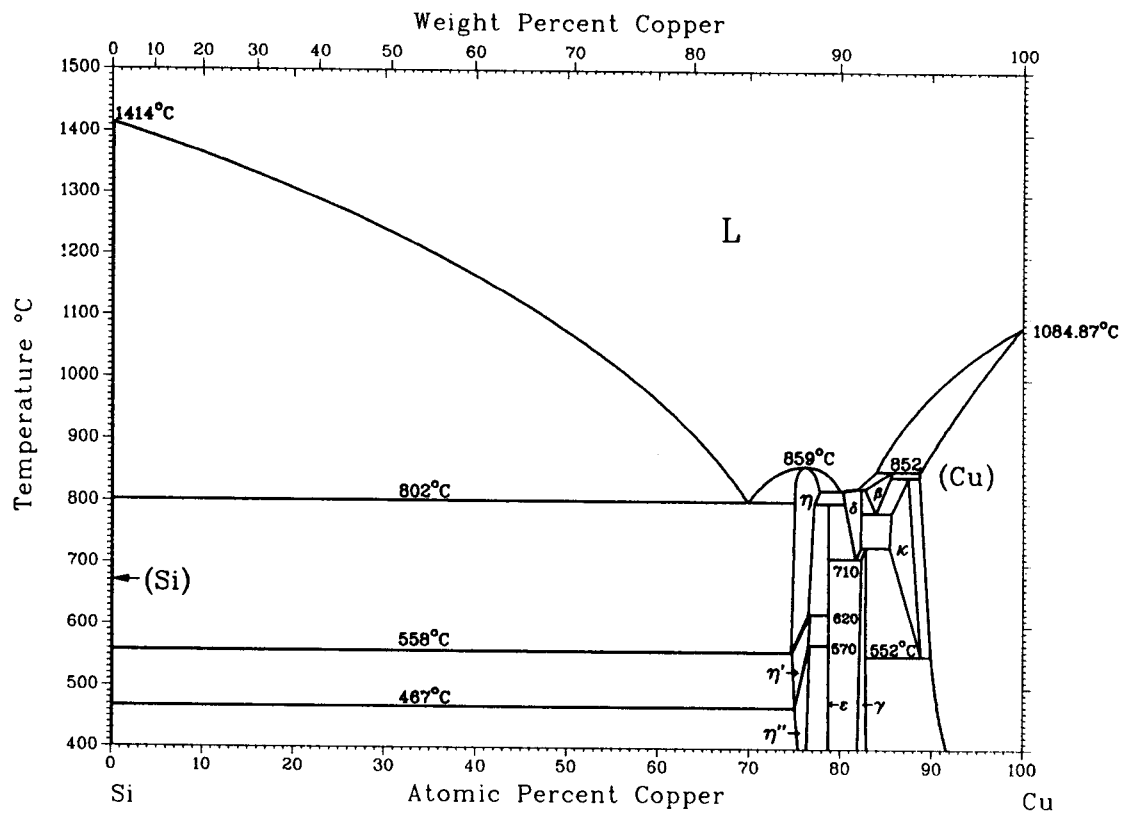
* metastabil

7.1.3 System Nickel – Silicium

Bild 74: Phasendiagramm Nickel – Silicium¹¹Tabelle 21: Phasen im System Nickel – Silicium¹¹

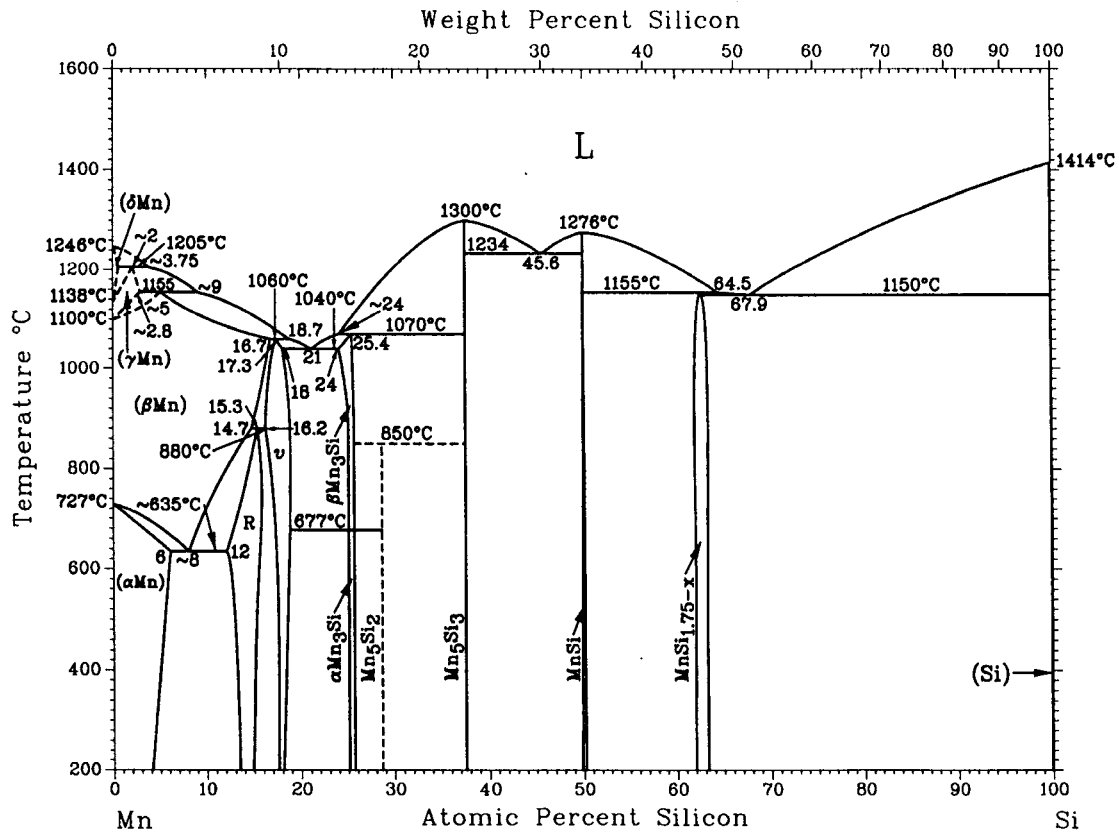
Phase	Raumgruppe	Strukturtyp
(Ni)	Fm3m	Cu
β_1 Ni ₄ Si	Pm3m	AuCu ₃
β_2 Ni ₃ Si		GePt ₃
β_3 Ni ₃ Si		GePt ₃
γ Ni ₃₁ Si ₁₂		
Θ Ni ₂ Si		
δ Ni ₂ Si		
ϵ Ni ₃ Si ₂		
NiSi	Pnma	MnP
β NiSi ₂		
α NiSi ₂	Fm3m	CaF ₂
(Si)	Fd3m	C (Diam.)

7.1.4 System Silicium – Kupfer

Bild 75: Phasendiagramm Silicium – Kupfer¹¹Tabelle 22: Phasen im System Silicium – Kupfer¹¹

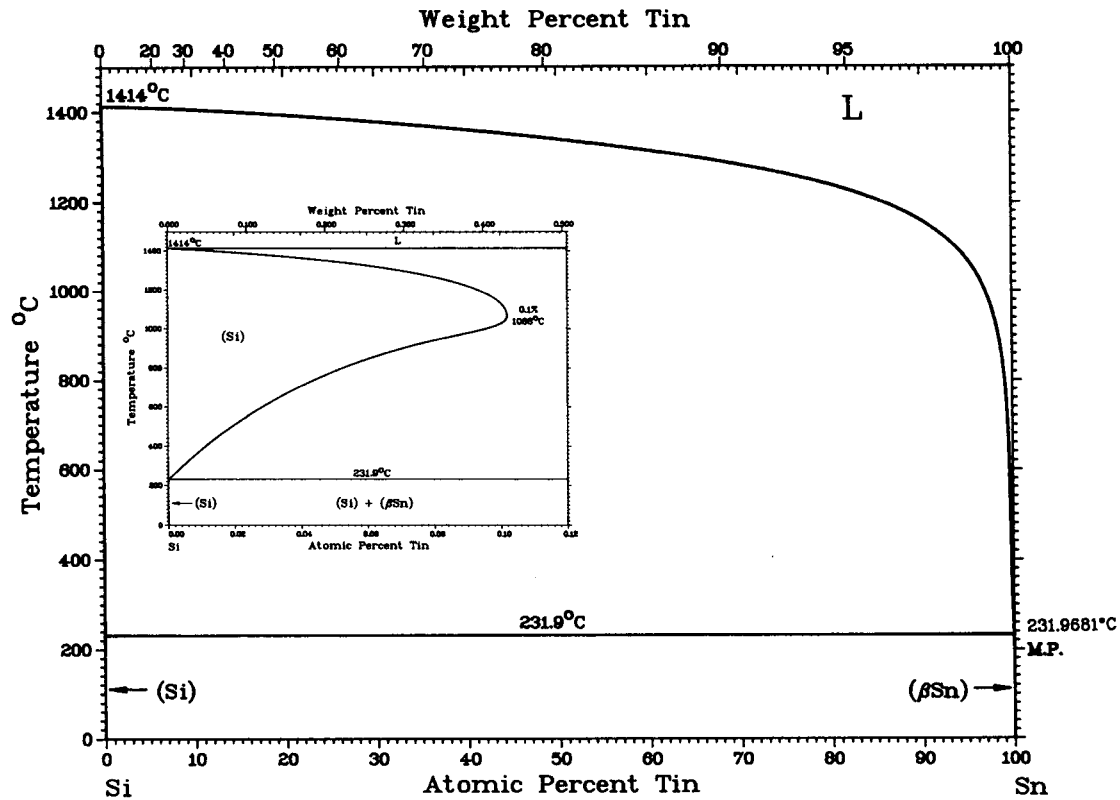
Phasen	Raumgruppe	Strukturtyp
(Si)	Fd3m	C (Diam.)
η Cu ₁₉ Si ₆ , Cu ₃ Si		
ε Cu ₄ Si		
δ Cu ₃₃ Si ₇		
γ Cu ₅₆ Si ₁₁	P4 ₁ 32	β Mn
β Cu ₁₇ Si ₃	Im3m	W
κ Cu ₈₇ Si ₁₃	P6 ₃ /mmc	Mg
(Cu)	Fm3m	Cu

7.1.5 System Mangan – Silicium

Bild 76: Phasendiagramm Mangan – Silicium¹¹Tabelle 23: Phasen im System Mangan - Silicium¹¹

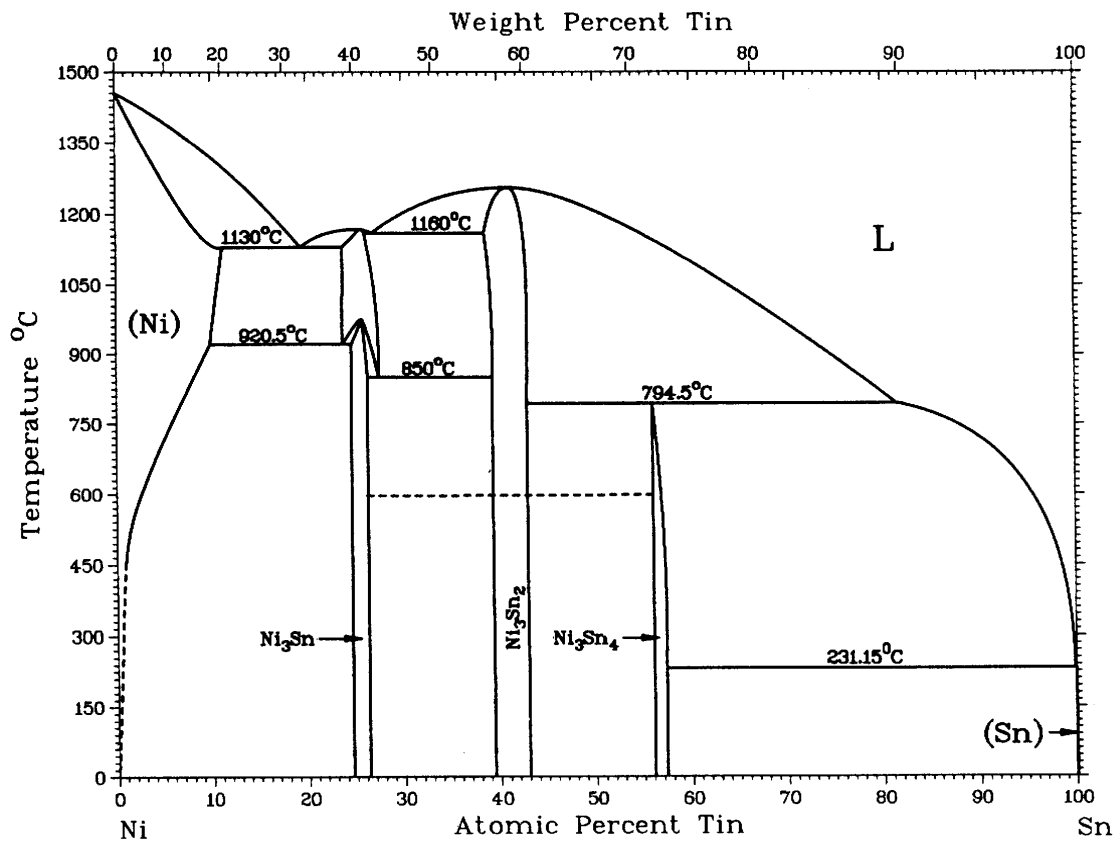
Phasen	Raumgruppe	Strukturtyp
(β Mn)		β Mn
β Mn ₃ Si	Fm3m	BiF ₃
α Mn ₃ Si		
Mn ₅ Si ₂	P4 ₁ 2 ₁ 2	
Mn ₅ Si ₃	P6 ₃ /mcm	Mn ₅ Si ₃
MnSi	P2 ₁ 3	FeSi
(Si)	Fd3m	C (Diam.)

7.1.6 System Silicium – Zinn

Bild 77: Phasendiagramm Silicium – Zinn¹¹Tabelle 24: Phasen im System Silicium – Zinn¹¹

Phase	Raumgruppe	Strukturtyp
(Si)	Fd3m	C (Diam.)

7.1.7 System Nickel – Zinn

Bild 78: Phasendiagramm Nickel – Zinn¹¹Tabelle 25: Phasen im System Nickel – Zinn¹¹

Phase	Raumgruppe	Strukturtyp
(Ni)	Fm3m	Cu
Ni ₃ Sn (HT)		
Ni ₃ Sn (LT)	P6 ₃ /mmc	Mg ₃ Cd
Ni ₃ Sn*	Pmmn	β Cu ₃ Ti
Ni ₃ Sn ₂ (LT)	P6 ₃ /mmc	NiAs
Ni ₃ Sn ₂ (HT)		
Ni ₃ Sn ₄	C2/m	
(β Sn)	I4 ₁ /amd	β Sn

* metastabil

7.1.8 Systeme der Salzschnmelze

Für die Reaktionen in der Salzschnmelze wurde zunächst aus Kalium- und Lithiumchlorid eine eutektische Salzschnmelze hergestellt. Durch thermodynamische Berechnungen (s.u.) wurde das Phasendiagramm ermittelt,

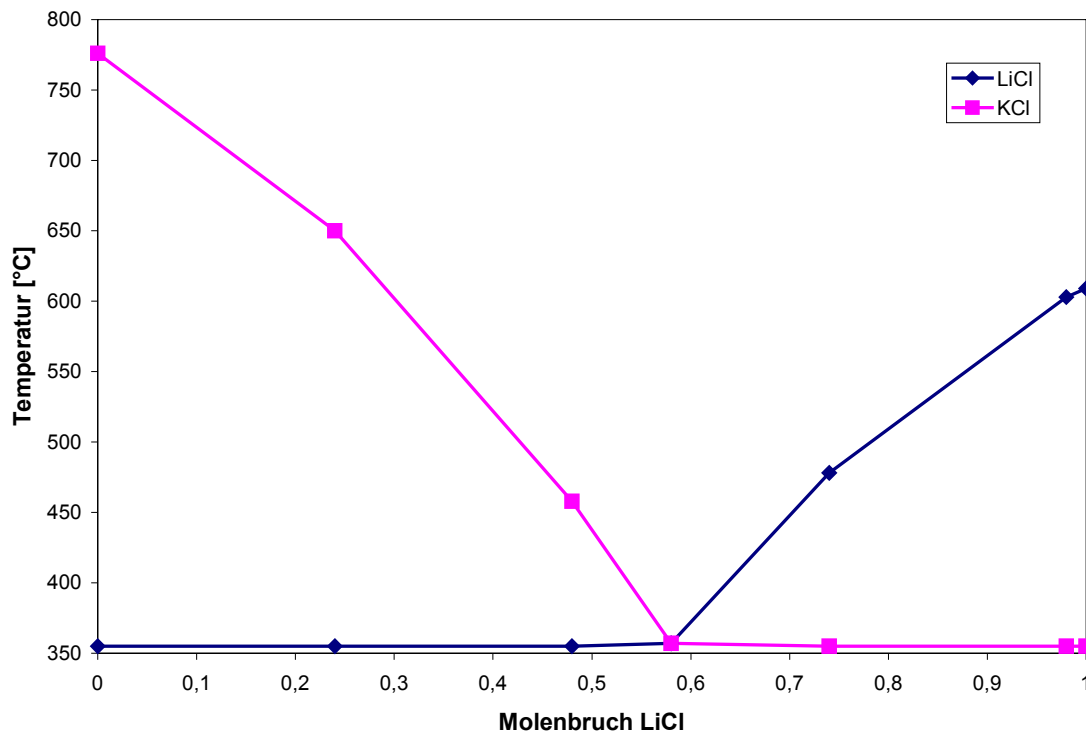
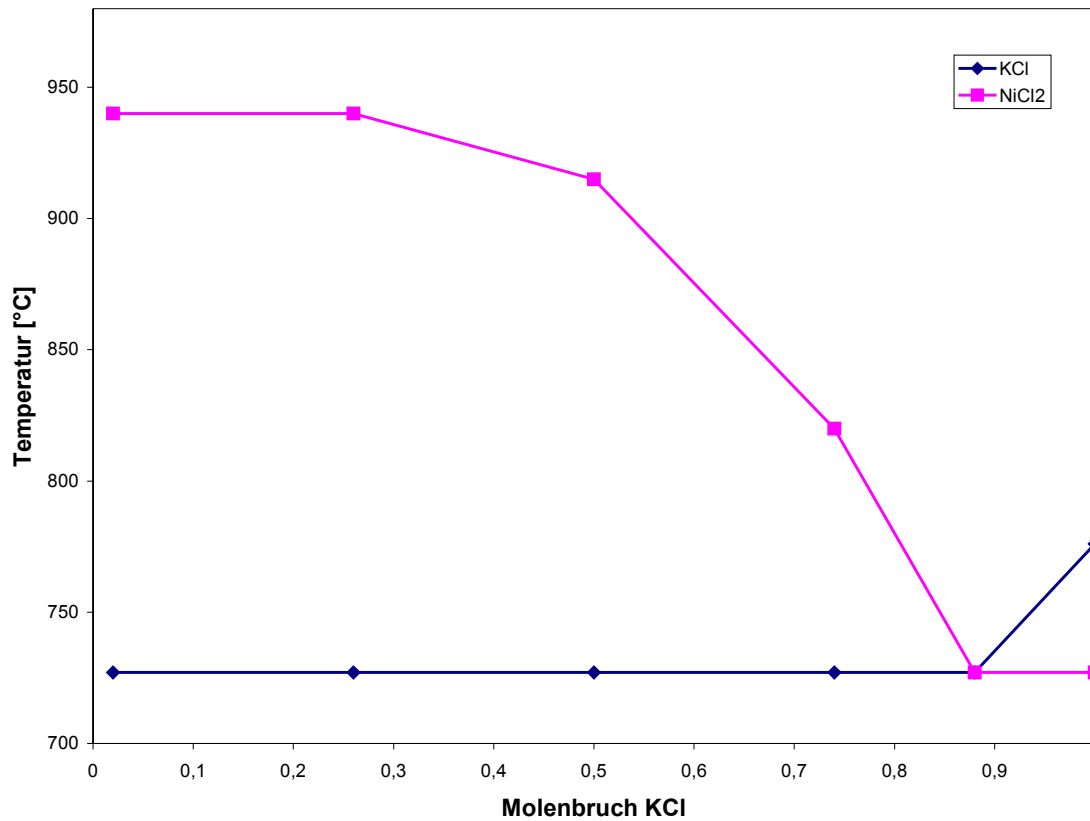
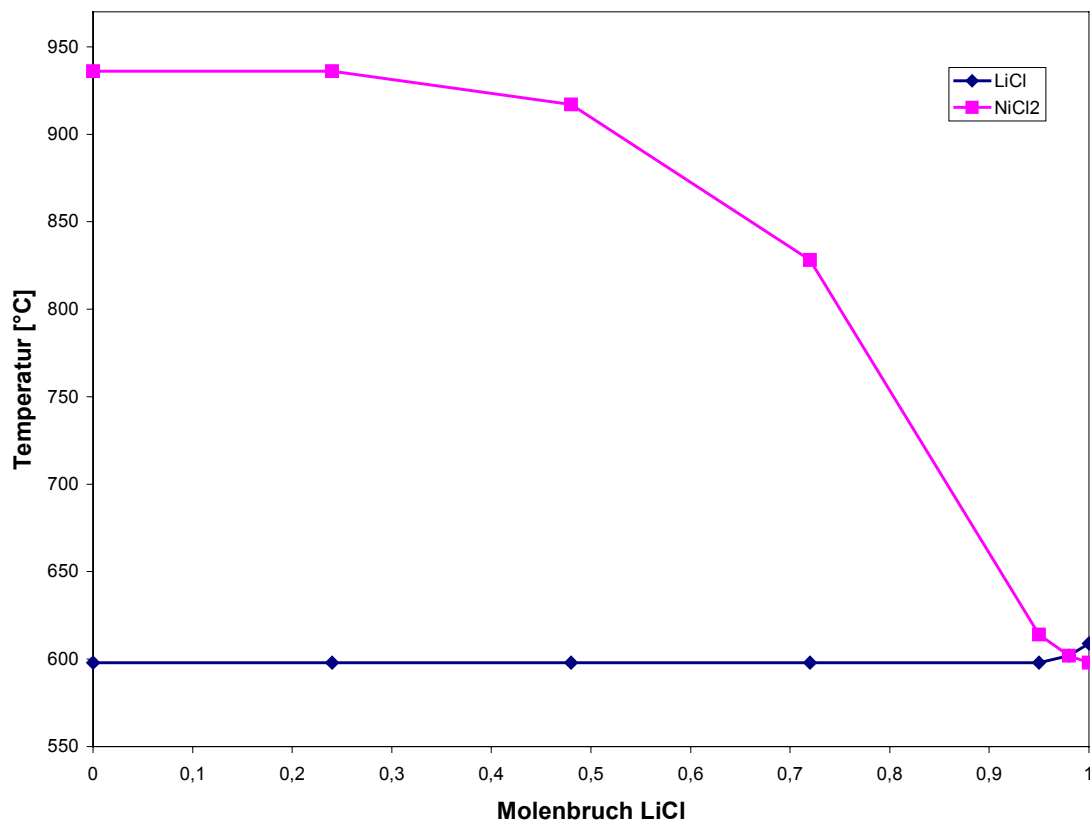


Bild 79: Berechnetes Phasendiagramm KCl-LiCl (F_p KCl: 776 °C; F_p LiCl: 614 °C; Eutektikum: 352 °C bei 58 % LiCl)

dessen Daten den experimentell ermittelten entsprechen (Bild 79).⁶²

In diese eutektische Schmelze wurde Nickelchlorid eingetragen. Das ternäre System ließ sich thermodynamisch nicht berechnen. Die getrennte Betrachtung der Systeme von Nickelchlorid mit Kaliumchlorid sowie Lithiumchlorid war aber möglich. Es zeigten sich auch hier eutektische Systeme (Bild 80 und Bild 81):

Bild 80: Berechnetes Phasendiagramm NiCl₂-KCl (Eutektikum: 727 °C bei 87,5 % KCl)Bild 81: Berechnetes Phasendiagramm NiCl₂-LiCl (Eutektikum: 602 °C bei 97,5% LiCl)

7.2 Leitfähigkeitsuntersuchungen

Die Leitfähigkeitsuntersuchungen wurden in der im Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Weise durchgeführt. Zunächst wurden in Abhängigkeit vom angelegten Strom Spannungsabfälle bei Raumtemperatur gemessen (Tabelle 26),

Tabelle 26: Messwerte Leitfähigkeit und Widerstand des aus Nickel und Silicium in der Zinnschmelze erhaltenen Produktes

I [mA]	U [mV]	R [Ω]
0	-0,0035	0,02
-10	0,209	0,02
10	0,2025	0,02
-20	0,4133	0,02
20	0,4070	0,02

wobei die Widerstände nach dem OHM'schen Gesetz

$$R = \frac{U}{I}$$

Mit R – Widerstand [Ω], U – Spannungsabfall [V] und I – Stromstärke [A] berechnet wurden.

Die Messungen zur Temperaturabhängigkeit des Widerstandes erbrachten die in Tabelle 27 aufgeführten Ergebnisse:

Tabelle 27: Messwerte Temperaturabhängigkeit des Widerstandes

ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	I [mA]	+ U [mV]	- U [mV]	U_0 [μV]	R [m Ω]
25	10	0,2097	0,2024	3,5	20,60
40	10	0,2145	0,2145	2,5	21,45
60	10	0,2313	0,2286	0,3	22,99
80	10	0,2463	0,2405	2,0	24,34
100	10	0,2534	0,2594	4,6	25,64
-196	10	0,0378	0,0693	-14,9	53,55

Mittels linearer Regression der Wertepaare $R = f(T)$ wurde für $R(T) = A + B \cdot T$ erhalten

$R(T) = -1,82 \cdot 10^{-4} \Omega + 6,94 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{K}^{-1} \cdot T^{-1}$. Daraus konnte der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit α_0 ermittelt werden.

Da $R(T) = R_0 \cdot (1 + \alpha_0 \cdot T)$ mit $T = 273 \text{ K}$ (0°C) und $R_0 = 0,00188 \Omega$ ergibt sich $\alpha_0 = 3,69 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Für die Bestimmung des spezifischen Widerstandes ρ ist die Kenntnis der Probendimensionen erforderlich. Der vermessene Kristall besaß einen quadratischen Querschnitt von 0,13 mm Kantenlänge; der Abstand zwischen den Kontakten betrug 2,76 mm. Nach

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l}$$

mit R – gemessener Widerstandswert (Ω), A – Querschnittsfläche [mm^2], l – Länge des Leiters [m] konnte der spezifische Widerstand erhalten werden.

7.3 Thermodynamische Berechnungen

Die Berechnungen wurden mit dem Programm ChemSage 4.0 unter Verwendung der Datenbank HSC 4.0 durchgeführt. Die am System Nickelchlorid und Silicium unter der Vorgabe verschiedener Bedingungen ausgeführten thermodynamischen Berechnungen ergaben die in Tabelle 28 bis Tabelle 31 zusammengestellten Ergebnisse. (Die erhaltenen Zahlenwerte wurden zwecks besser Übersichtlichkeit im Kapitel 3.5.1 nur graphisch dargestellt.)

Tabelle 28: Berechnete freie Bildungsenthalpien der Nickelsilicide bei 500 °C

Silicid	Molenbruch [x_{Si}]	$\Delta_B G^\theta$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Atom}^{-1}$]
Ni ₃ Si	0,25	-38,72
Ni ₅ Si ₂	0,27	-42,08
Ni ₂ Si	0,33	-47,12
Ni ₃ Si ₂	0,40	-45,08
NiSi	0,50	-41,51
NiSi ₂	0,67	-28,40

Tabelle 29: Berechnete Zusammensetzung der Produkte für die Reaktion von Nickelchlorid mit Silicium unter Wasserstoff

Eduktgemisch	Reaktionstemperatur [°C]	SiCl ₄	HSiCl ₃	Ni ₃ Si ₂	Ni ₅ Si ₂	Ni ₂ Si	HCl
2 NiCl ₂ + 2 Si	300	0,841	0,21	0,184	0,29	0	0
	800	0,709	0,305	Spuren	0	1	0,25
6 NiCl ₂ + 7 Si	300	2,64	0,47	1,85	0,09	0	0
	800	2,39	0,66	1,87	0	0,2	0

Tabelle 30: Berechneter Einfluss der Wasserstoffmenge auf die Reaktion von Nickelchlorid mit Silicium (gleiche Stoffmenge) bei 800 °C

Wasserstoffmenge [mol]	SiCl ₄	HSiCl ₃	Ni ₃ Si ₂	Ni ₂ Si	HCl
10	0,709	0,305	Spuren	1	0,25
100	0,38	0,32	0,54	0,196	1,46

Tabelle 31: Berechnete Zusammensetzung der Produkte für die Reaktion von Nickelchlorid mit Silicium unter Argon (300 °C)

Eduktgemisch	SiCl ₄	Ni ₃ Si ₂	Cl	NiSi	Ni ₅ Si ₂	NiSi ₂	Si
2 NiCl ₂ + 2 Si	1	0	10 ⁻⁵	0	0,25	0	0
6 NiCl ₂ + 7 Si	3	3	10 ⁻⁴	Spuren	0	0	0
6 NiCl ₂ + 7 Si (SiCl ₄ adsorbiert)	0	0	0	2,667	0,67	0	0
2 NiCl ₂ + 3 Si	1	0	1,6 · 10 ⁻⁵	2	0	Spuren	0
2 NiCl ₂ + 5 Si	1	0	10 ⁻⁸	0	0	2	Spuren

7.4 Gastströmungen und Gasmische

Die Regelung der Gasströme wurde mit Masseflussreglern (Firma MKS) realisiert. Da diese eine thermoelektrische Messeinrichtung besitzen, machte sich eine Neukalibrierung bei Gaswechsel erforderlich. Diese wurde mit einem Blasen-Strömungsmesser durchgeführt.

Bei Zudosierung von Siliciumtetrachlorid zum Gasstrom wurde stets mit einem molaren Mischungsverhältnis von vier Teilen Gas zu einem Teil SiCl₄ gearbeitet. Nach Kalibrierung mit

Hilfe eines Gaschromatographen und Verwendung eines thermostatierten Verdampfers ließen sich diese Verhältnisse durch Gasstromregelung reproduzierbar einstellen.

Bei Arbeiten mit Trichlorsilan ließ sich aufgrund des niedrigen Siedepunktes kein herkömmlicher Verdampfer verwenden. Es wurde mit einem gasdurchströmten Apparaturteil gearbeitet, in das zeitlich abhängig Trichlorsilan eingetropf wurde.

7.5 Darstellung und Vorbereitung der Ausgangsverbindungen

Bei allen Umsetzungen wurden, soweit nicht anders angegeben, als Ausgangsstoffe Chemikalien der Firmen Merck und Fluka mit der Reinheitsbezeichnung ‚p.a.‘ eingesetzt.

7.5.1 Wasserfreies Nickelchlorid

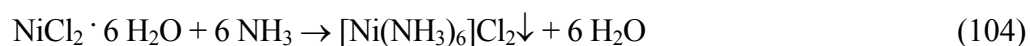
■ Zunächst wird das $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ auf $150 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, bei der der Großteil an Wassers abgegeben wird. Anschließend ist das vorgetrocknete Salz weiter im Chlorwasserstoffstrom zu entwässern (Gleichung (102)):



■ Das Hexahydrat wird mehrere Stunden zusammen mit Thionylchlorid SOCl_2 unter Rückfluss gekocht. Das überschüssige SOCl_2 kann abdestilliert und das Produkt durch Anlegen von Vakuum und Erwärmung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid befreit werden, Gleichung (103).



■ Eine konzentrierte Lösung von $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wird mit konzentrierter Ammoniak-Lösung versetzt und abgekühlt. Zum Erreichen der vollständigen Fällung von Hexamminnickel(II)-chlorid $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ wird ammoniakalische Ammoniumchloridlösung zugegeben (Gleichung (104)). Der Niederschlag wird abgesaugt und mit konzentrierter Ammoniaklösung, Ethanol und Ether gewaschen.



Bei thermischer Belastung zersetzt sich der Komplex nach Gleichung (105).



Der Zersetzungsdampfdruck des Ammoniaks beträgt bei 176,5 °C 1 bar.⁷⁶

In Bezug auf den Aufwand und das zu erreichende Ergebnis bewährte sich die Trocknung im Chlorwasserstoffstrom und wurde fast ausschließlich angewandt.

Das wasserfreie Nickelchlorid besitzt eine gelb-orange Farbe und reagiert mit Luftfeuchtigkeit und Wasser langsam wieder zum hellgrünen Hydrat.

7.5.2 Nickelfluorid

Das eingesetzte Nickelfluorid wurde selbst dargestellt. Als Ausgangsverbindung diente Nickelnitrat, aus dessen Lösung mit Natriumcarbonatlösung in der Hitze Nickelcarbonat gefällt wurde. Nach dessen Reinigung und Trocknung wurde mit einem leichten Überschuss an Fluorwasserstoffsäure versetzt. Die Lösung wurde etwas eingengt und mit Ethanol das Nickelfluorid ausgefällt. Die Entwässerung ließ sich durch Erwärmung auf 250 °C an der Luft erreichen.

Weiterhin ist es möglich, den Triammin-Komplex des Nickelfluorids darzustellen und bei 40 °C über Schwefelsäure zu zersetzen⁷⁷ oder das mit Ammoniumfluorid gebildete Doppelsalz thermisch zu zersetzen.⁷⁸

Nickelfluorid ist ab 1000 °C flüchtig, schmilzt jedoch erst bei 1725 °C⁷⁹. Beim Glühen an der Luft entsteht Nickeloxid. In Wasser ist die Verbindung nur wenig löslich (ca. 2,5 %-ige Lösung bei 20°C); in Laugen erhöht sich die Löslichkeit erheblich.⁸⁰

7.5.3 Nickelbromid

Nickelpulver, das möglichst durch Reduktion dargestellt wurde, wird mit trockenem Ether überschichtet und mit Brom versetzt. Nach zwölf Stunden wird der Ether entfernt und unter Vakuum auf 130 °C erhitzt. Zur Reinigung des Produktes von unumgesetztem Nickel wird bei 900 °C unter Argon sublimiert.⁷⁶ Alternativ kann auch der Hexamminkomplex des Nickelbromids dargestellt und bei 235 °C thermisch zersetzt werden.⁸¹

7.5.4 Nickeliodid

Frisch gefälltes Nickelcarbonat wird in Iodwasserstoffsäure gelöst und anschließend bis zur Trockne eingedampft. Das Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert und bei 140 °C getrocknet.⁷⁶

7.5.5 Nickelcyanat

Die Verbindung wird durch Erwärmung des Pyridinkomplexes $\text{Ni}(\text{OCN})_2 \cdot 6 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ erhalten. Für die Synthese des Komplexes wird die Lösung eines Nickelsalzes mit der entsprechenden Menge einer Kaliumcyanat-Lösung und einem leichten Überschuss an Pyridin versetzt und mit Chloroform extrahiert. Nach dem Eindampfen wird über Kaliumhydroxid getrocknet.^{76 82}

7.5.6 Nickelthiocyanat

In einer verdünnte HNCS-Lösung wird bis zur Sättigung frisch gefälltes Nickel(II)-hydroxid eingetragen. Nach dem Filtrieren wird die Lösung vorsichtig bei ca. 15°C eingedampft. Es entstehen zunächst grüne Kristalle $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, die bei Temperaturen über 15°C in das 0,5-Hydrat übergehen. Wasserfreies Nickelthiocyanat kann durch Erwärmung auf 150°C erhalten werden.

Alternativ ist auch eine Darstellung aus Nickelchlorid (oder -sulfat) und Kaliumthiocyanat in alkoholischer Lösung möglich.⁷⁶

7.6 Infrarot- und RAMAN-Spektroskopie

Für eine Reihe relevanter Stoffe wurden Spektren veröffentlicht. Eine Zusammenfassung der auftretenden Absorptionen gibt Tabelle 32:

Tabelle 32: IR- und RAMAN-Absorptionen ausgewählter Stoffe

Stoff	Summenformel	Absorptionen [cm^{-1}]
Chlorwasserstoff	HCl	zwei Signalmultipletts im Bereich 3100 ... 2600 mit den Maxima bei 2963 und 2821 ⁵¹
Trichlorsilan	SiHCl_3	2260, 807, 598 ⁵¹
Silan	SiH_4	2189, 2259, 2137, 934, 910, 879 ⁵¹
Siliciumdioxid	SiO_2	1340, 1107, 804, 470 ⁵¹
Wasser	H_2O	3428, 1631 ⁵¹
Diammoniumhexafluorosilicat	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	480(s), 730(w) ⁸³

Dinatriumhexafluorosilicat	Na_2SiF_6	520(m), 495(s), 480(m) ⁸³
Dikaliumhexafluorosilicat	K_2SiF_6	485(s) ⁸³ ; 740, 520, 500, 480 ⁶³
Kaliumchlorid	KCl	281 ⁵⁰ ; 1330, 720 ⁸³
Lithiumchlorid	LiCl	575 ⁵⁰ ; 1660, 1630, 1345 ⁸³
Chlor	Cl_2	546 ⁵⁰
	Cl_2^-	247 ⁵⁰
Cobaltsilicat	CoSiO_4	930, 825, 540, 480, 380, 260, 205, 190 ⁸³
Kohlendioxid	CO_2	2364, 688, 647, 667 ⁵¹
Mangansilicid	MnSi_2	148, 86 ⁸³
Molybdänsilicid	MoSi_2	80 – 100 ⁸³
Nickelfluorid	NiF_2	140, 780 ⁶³ ; 2330, 1420, 890 ⁵⁰
Nickelchlorid	NiCl_2	85, 521 ⁶³
Nickelbromid	NiBr_2	69, 414 ⁶³
Nickel(II)-oxid	NiO	720, 450 ⁶³
Nickel(III)-oxid	Ni_2O_3	725, 450 ⁸³
Nickel(II)-hydroxid	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	1345, 540 ⁸³
Nickelfluorid-Hydrat	$\text{NiF}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	1655, 890 ⁸³
Nickelchlorid-Hydrat	$\text{NiCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	1610, 1330, 720, 650 ⁸³
Nickelhexafluorosilicat-Hydrat	$\text{NiSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1640, 720, 490, 220, 95 ⁸³
Siliciumtetrafluorid	SiF_4	801, 264, 1030, 389 ⁵⁰
Siliciumtetrachlorid	SiCl_4	423, 145, 617, 220 ⁵⁰
Disiliciumhexachlorid	Si_2Cl_6	625, 590, 354 ⁵⁰
Siliciumtetrabromid	SiBr_4	247, 85, 494, 134 ⁵⁰
Siliciumtetraiodid	SiI_4	168, 62, 406, 91 ⁵⁰
Tetrachloronickolat(II)	$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	264, 294, 280, 119 ⁵⁰
Siliciumdioxid	SiO_2	2920, 1460, 1340, 1106, 470 ⁸³ ; 1080, 790, 720, 620, 480 ⁶³

Die Silicide von Magnesium, Calcium, Titan, Vanadium, Molybdän und Mangan zeigen im Bereich von 4000 – 400 cm^{-1} keine IR-, jedoch zum Teil RAMAN-Aktivität. ⁸³

Die in bestimmten Wellenzahlbereichen oder bei einer bestimmten Wellenzahl auftretenden Absorptionen lassen auf enthaltene Atomgruppierungen schließen, Tabelle 33:

Tabelle 33: Zuordnung von Schwingungen

Wellenzahl(-bereich) [cm^{-1}]	Gruppierung
2930	Ni-H ²⁵
2100 – 2250	Si-H Streckschwingung ⁵⁰
1000 – 1200	Si-O-Si-waggig ⁸⁴
800 – 1080	Si-O Streckschwingung ⁵⁰
680	Si-Ni ²⁵
580 - 1050	Si-F Streckschwingung ⁵⁰
553 – 630	Si-Cl ⁸⁵
500 – 660	O-Si-O Deformationsschwingung ⁵⁰
480 - 520	Si-Si ^{50 86}
485	Si-Cl ⁸⁷
430	Si-Br ⁸⁸
400 – 760	Si-Cl Streckschwingung ⁵⁰
250 – 600	Si-Br Streckschwingung ⁵⁰
200 – 600	Siliciumcluster ⁵⁰
150 – 450	Si-I Streckschwingung ⁵⁰

7.7 Analysenvorschriften

7.7.1 Eisenbestimmung

Die Eisen enthaltene Lösung wird zur quantitativen Eisenbestimmung mit Salzsäure schwach angesäuert und erhitzt. Durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid-Lösung (35 %) kann vorhandenes Eisen(II) vollständig in Eisen(III) überführt werden. Das überschüssige H_2O_2 muss durch Kochen beseitigt werden.

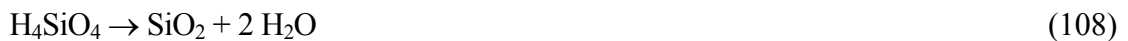
Nach Zugabe von Ammoniumchlorid wird Eisen(III)-hydroxid mit Ammoniak-Lösung gefällt. Der gelatinöse Niederschlag geht nach kurzer Zeit des Erwärms und anschließendem Abkühlen in eine gut filtrierbare Form über. Das Eisen(III)-hydroxid wird abfiltriert und mit einer wässrigen Ammoniak-Lösung gewaschen. Nach Veraschen des Filters wird im Muffelofen für eine Stunde auf 500 °C erhitzt. Dabei wandelt sich das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in Eisen(III)-oxid um, dessen Masse

zur Ermittlung des Eisengehaltes dient.⁸⁹ Die Menge des Rückstandes aus dem Natriumhydroxid-Aufschluß war hier entsprechend anzurechnen.

Für geringere Konzentrationen und zur Kontrollmessung wurde die Bestimmung durch Atomemissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma vorgenommen.

7.7.2 Silicium-Bestimmung

Die Probe wird mit einer Natriumhydroxid-Schmelze im Nickeltiegel aufgeschlossen. Nach dem Lösen in Wasser ist mit Salzsäure anzusäuern und bis zur Trockne einzudampfen. Durch erneutes Lösen in Wasser kann das Natriumchlorid von der Kieselsäure getrennt werden. Die abfiltrierte Kieselsäure wird gewaschen und eine Stunde bei 1000 °C geglüht. Die Bestimmung des Siliciumgehaltes ist als SiO₂ möglich. Die Reaktionsschritte sind in Gleichung (106) bis (108) notiert.



Durch Abrauchen mit einem Gemisch aus Fluss- und Schwefelsäure kann aus dem verbliebenen Rückstand die Masse der Verunreinigungen, die von der Masse des SiO₂ abzuziehen sind, ermittelt werden.⁹⁰ Durch die vorausgegangenen Schritte des Aufschlusses lag hier nur reines Siliciumdioxid vor, weshalb dieser letzte Schritt des Abrauchens nicht mehr erforderlich war.

7.7.3 Nickel-Bestimmung

Die Lösung wird erhitzt und mit ca. 6 mL einer Lösung von Diacetyldioxim (1 % in Ethanol) pro 10 mg Nickel versetzt. Danach erfolgt die Zugabe von verdünnter Ammoniak-Lösung, bis ein deutlicher NH₃-Geruch wahrnehmbar ist. Der Niederschlag wird durch eine Glasfritte G 3 filtriert, mit Ammoniak-Wasser und Ethanol gewaschen und eine Stunde bei 110 ... 130 °C getrocknet.

Aus der Masse des Komplexes [(C₄H₇O₂N₂)₂Ni] kann die Menge des Nickels ermittelt werden.⁸⁹ Zwecks Vereinfachung und genauerer Bestimmung des Gehaltes von Lösungen mit relativ geringem Gehalt an Nickel wurde die quantitative Bestimmung hauptsächlich durch Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) vorgenommen.

7.7.4 Kupferbestimmung

Die quantitative Bestimmung des Kupfers geschah ebenfalls gravimetrisch. Dazu wurde aus schwach saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit H₂S-Wasser gewaschen und nach Veraschen des Filters bei 900 °C eine Stunde im Muffelofen belassen. Dabei ging das Kupfer(II)-sulfid nach Gleichung (109)



in Kupfer(I)-sulfid- und Kupfer(II)-oxid-Gemisch über. Da der Kupfergehalt beider Verbindungen gleich ist, kann als CuO berechnet werden.⁹¹

7.7.5 Fluorid-Bestimmung

Die gegen Phenolphthalein neutralisierte Lösung wird mit Natriumchlorid gesättigt und mit Kaliumthiocyanat versetzt. Es kann gegen Eisen(III)-chlorid-Lösung auf schwach gelb titriert werden. An diesem Punkt werden zur Lösung 10 mL Ethanol und 10 mL Ether gegeben. Es wird weiter titriert, bis die Rotfärbung der Etherschicht nach längerem Schütteln bestehen bleibt. An diesem Punkt sind alle Fluorid-Ionen nach Gleichung (110)



umgesetzt. Aus dem Verbrauch an Eisen(III)-chlorid-Lösung, die mit einer Fluorid-Lösung bekannten Gehaltes eingestellt wurde, kann der Fluorid-Gehalt der Lösung ermittelt werden.⁹²

7.7.6 Chlorid-Bestimmung

Die Bestimmung des Chloridgehaltes erfolgte durch Titration gegen eine 0,1 molare Silbernitrat-Lösung.

Die zu untersuchende Lösung wird mit HNO₃ schwach angesäuert und einige Minuten zur Entfernung von Kohlendioxid und Carbonat gekocht und abgekühlt. Als Indikator dient eine Fluoreszein-Natrium-Lösung. Am Äquivalenzpunkt erfolgt ein Farbumschlag von gelb nach rosa. Eine Chromat-Lösung kann ebenfalls als Indikator verwendet werden, wobei am Äquivalenzpunkt die Fällung von rotbraunem Silberchromat erfolgt.

Aus dem Verbrauch an Silbernitrat-Lösung kann der Chlorid-Gehalt ermittelt werden.⁹³

Die Bestimmung der Anionen wurde nur bei hohen Gehalten oder sehr großen und kleinen pH-Werten der Lösungen derart vorgenommen. In den meisten Fällen wurden die Gehalte ionenchromatographisch (DX 100, Dionex) bestimmt.

Bei allen durchgeführten quantitativen Analysen erfolgte mindestens eine Doppelbestimmung. Das arithmetische Mittel aus den erhaltenen Werten diente zur Bestimmung der Masse.

7.8 Siedepunkte der möglicherweise auftretenden Komponenten

Die Siedepunkte der bei den untersuchten Reaktionen relevanten Stoffe sind in Tabelle 34 zusammengefasst.

Tabelle 34: Siedepunkte für die untersuchten Synthesen relevanter Stoffe

Substanz	Summenformel	Siedepunkt K_p [$^{\circ}\text{C}$] ⁴⁸
Siliciumtetrachlorid	SiCl_4	58
Trichlorsilan	SiHCl_3	33
Dichlorsilan	SiH_2Cl_2	8
Fluortrichlorsilan	SiFCl_3	12
Difluordichlorsilan	SiF_2Cl_2	-32
Trifluorchlorsilan	SiF_3Cl	-70
Siliciumtetrafluorid	SiF_4	-86
Siliciumtetraiodid	SiI_4	288
Chlorwasserstoff	HCl	-85
Fluorwasserstoff	HF	19

7.9 Verwendete Abkürzungen

α	Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit (gemessen in $1/\text{Kelvin}$ [K^{-1}])
A	Fläche
Å	Angström; entspricht 10^{-10} m
DSC	(engl. für) Differenzial-Wärme fluß-Kalorimetrie
e^-	Elektron

HT	Hochtemperaturphase
I	Stromstärke (gemessen in Amperé [A])
ICP-AES	(eng. für) Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
$\Delta_B G^0$	freie molare Standard-Bildungsenthalpie (in Kilojoule pro Mol und Atom [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Atom}^{-1}$])
$\Delta_B H$	molare Bildungsenthalpie (in Kilojoule pro Mol [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$])
ϑ	Temperatur (gemessen in Grad Celsius [$^{\circ}\text{C}$])
l	Länge (gemessen in Meter [m])
LT	Niedertemperaturphase
M	Metall
PSE	Periodensystem der Elemente
R	elektrischer Widerstand (gemessen in Ohm [Ω])
REM	Raster-Elektronenmikroskopie
RFA	Röntgen-Fluoreszenz-Analyse
T	Temperatur (gemessen in Kelvin [K])
U	Spannung (gemessen in Volt [V])
X	Halogen
x	Molenbruch
XRD	(engl. für) Röntgenpulverdiffraktometrie/ -diffraktogramm
θ	Glanzwinkel (gemessen in Bogengrad [$^{\circ}$])
ρ	Dichte (gemessen in Gramm pro Kubikzentimeter [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]), spezifischer elektrischer Widerstand (gemessen in Ohm Quadratmillimeter pro Meter [$\Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$])

8 Literaturverzeichnis

- 1 X.B. Liu, L.G. Yu, H.M. Wang; *Journal of Material Science Letters*; 20 (2001) 1489
- 2 A.E. Gulians, A.W. Anderson; *Material Research Society Symposium Proceedings*; 2001, 611
- 3 M.S. Buynoski, P.R. Besser, Q. Xiang; *US-Patent*; 2001-812695 20010321
- 4 S. Rey, J. Hommet, G. Schmerber, F. Le Normand; *Journal of Crystal Growth*; 216 (2000) 225
- 5 *Römpp Lexikon Chemie*; Version 2.0; Thieme Verlag Stuttgart/New York 1999
- 6 *ABC Chemie*; 5. Auflage; F.A. Brockhaus; Leipzig 1987
- 7 I.I. Ioffe, L.M. Pissmen; *Heterogene Katalyse*; Akademie-Verlag Berlin; 1975
- 8 A. K. Vasudevan; *High Temperature Structural Silicides*; Gaithersburg Amsterdam; 1992
- 9 N.N. Greenwood, A. Earnshaw; *Chemie der Elemente*; VCH Weinheim 1990
- 10 M.E. Schlesinger; *Chem. Rev.*; 90 (1990) 607-628
- 11 T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak; *Binary Alloy Phase Diagrams*; 2. Aufl.; ASM International; Metals Park Ohio 1990
- 12 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*; Nr. 57; Teil B3; 8. Auflage; Verlag Chemie Weinheim 1966; Seite 914
- 13 K. Iwasé, M. Okamoto; *Sci. Rept.*; Tohoku K. Honda Anniversary; Volume 1936, 777/92
- 14 W. Guertler, G. Tammann; *Z. Anorg. Allg. Ch.*; 49 (1906) 93
- 15 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*; Nr. 59; Teil A3; 8. Auflage; Verlag Chemie Berlin 1939; Seite 1742
- 16 M. Bamberger, O. Einerl, J. Nussbaum; *Stahl und Eisen*; 45 (1925) 143
- 17 W. Guertler, G. Tammann; *Z. Anorg. Allg. Ch.*; 47 (1905) 170
- 18 J.L. Haughton, M.L. Becker; *Stahl und Eisen*; 50 (1930) 1312
- 19 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*; Nr. 60; Teil B2; 8. Auflage; Verlag Chemie Weinheim 1961; Seite 884
- 20 L. Kaufmann; *Compt. Compling Phase Diagrams Thermochem.*; 3 (1979) 45
- 21 C.S. Smith; *Trans. Am Inst. Min. Met. Engl.*; 137 (1940) 313
- 22 A. Sanfourche; *Rev. Met.*; 16 (1919) 246
- 23 A.G.H. Andersen; *Trans. Am. Inst. Min. Met. Engl.*; 137 (1940) 342
- 24 J. Acker; *Thermodynamische und kinetische Untersuchungen der Reaktivität von Nickel-siliciden im System Nickel – Silicium – Chlor – Wasserstoff*, Dissertation TU Bergakademie Freiberg 1999

- 25 R. Asal, S.H. Baker, S.J. Gurman, S.C. Bayliss, E.A. Davis; *J. Phys. Matter*; 4 (1992) 1769
- 26 E. Gard; *Am. J. Sci.*; 14/3 (1877) 274/2
- 27 C. Matignon, R. Trannoy; *Compt. Rend.*; 142 /1905) 190
- 28 P. Peshev, M. Khristov; *Journal of Less-Common Metals*; 117 (1986) 361
- 29 R. Krausze, P. Peshev, M. Khristov, G. Krabbes; *Z. allg. anorg. Ch.*; 579 (1989) 231
- 30 R. Krausze, P. Peshev, M. Khristov, G. Krabbes *Z. allg. anorg. Ch.*; 588 (1990) 123
- 31 J.P. Siegfried: *Ein Beitrag zur Chemie der Metalloberflächenreaktionen*; Dissertation; Göttingen 1953
- 32 W. Guertler, G. Tammann; *Z. Anorg.*; 49 (1906) 99
- 33 *ChemSage* Gibbs Energy Minimizer and Optimization Routine; GTT-Technologies Herzogenrath; Datenbanken HSC, Mictotherm (Thermodynamic Database System for Inorganic Substances, GTT Aachen), Tapp (ES Microware Inc. Wade Court Homilton, OH)
- 34 B. Bokhonov, M. Korchagin; *Journal of Alloys and Compounds*; 319 (2001) 187
- 35 M.K. Datta, S.K. Pabi, B.S. Murty; *Journal of Applied Physics*; 87 (2000) 8393
- 36 P. Peshev, M. Khristov, G. Gyurov; *Journal of the Less-Common Metals*; 153 (1989) 15
- 37 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Nickel Teil B1, 8. Auflage; Verlag Chemie Weinheim 1966; Seite 128
- 38 H. Kuchling: *Taschenbuch der Physik*; Harri Deutsch Thun und Frankfurt/M 1989; Seite 626
- 39 J.K. Yoon, H.S. Hung, J.S. Kim, C.S. Chong; *Taehan Kumsok Hakhoechi*; 37 (1999) 211
- 40 I. Röver: *Untersuchungen zu Reaktionen im System Metall-Silicium-Wasserstoff-Chlor*; Dissertation TU Bergakademie Freiberg 2002
- 41 K. Bohmhammel, G. Roewer, H. Walter; *J. Chem. Soc., Far. Trans.* Heft 91 (1995) 3879
- 42 H. Walter: *Untersuchungen zur selektiven katalytischen Hydrodehalogenierung von Siliciumtetrachlorid zu Trichlorsilan*, Dissertation TU Bergakademie Freiberg 1995
- 43 J. Werkmeister: *Untersuchungen zu der Hydrodehalogenierung von C-X-Bindungen an Übergangsmetallsiliciden (X = F, Cl)*; Dissertation TU Bergakademie Freiberg; 1995 und G. Roewer, J. Werkmeister; *Silicon for the chemical industry*; Vol. 4 (1998)
- 44 H. Walter, G. Roewer, K. Bohmhammel; *J. Chem. Soc., Far. Trans.*; 92 (1996) 4605
- 45 K.Y. Lee, C.H. Chung, J.H. Han, S.W. Rhee, S.H. Moon; *J. of the electrochemical society*; 139 (1992) 3539
- 46 L.P. Hunt; *J. of the electrochemical society*; 135 (1988) 206

- 47 J.H. Han, S.W. Rhee, S.H. Moon; *J. of the electrochemical society*; 143 (1996) 1998
- 48 *Gmelin Datenbank STN/FIZ Karlsruhe*
- 49 J. Acker, I. Röver, R. Otto, G. Roewer, K. Bohmhammel; *Solid State Ionics*; 141 (2001) 583
- 50 K. Nakamoto: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience Publication, New York 1997
- 51 C.J. Pouchert: *The Aldrich Library of FT-Infrared Spectra*, Edition 1, Aldrich Chemical Company INC; Milwaukee; 1989
- 52 S. Köther: *Reaktivität im ternären System Cu-Si-Cl in Relation zur Direktsynthese von Methylchlorsilanen*; Diplomarbeit TU Bergakademie Freiberg; 2002 und S.E. Sysoev, D.V. Potapenkoe; *J. Phys. Chem. B*; 106 (2002) 2018
- 53 J. Acker, K. Bohmhammel; *J. Phys. Chem. B*; 106 (2002) 5105
- 54 L. Mond, C. Langer, F. Quincke; *J. Chem. Soc. London*; 57 (1890) 749
- 55 L. Mond, H. Hirts, M.D. Cowap ; *J. Chem. Soc. London*; 97 (1910) 798
- 56 W. Sundermeyer; *Ang. Ch.*; 77 (1965) Nr.6, 241
- 57 H. Liesenhoff, W. Sundermeyer; *Z. Naturforschung*; 54b (1999) 573
- 58 T.J. Trendler, R.S. Iyer, S.M.L. Sastry, W.E. Buhro; *Chem. Mater.*; 13 (2001) 3962
- 59 W. Lutz, W. Sundermeyer, W. Towae; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 444 (1978) 21
- 60 T. Lobreyer, H. Oberhammer, W. Sundermeyer; *Angew. Chem.* 105 (1993) 587
- 61 G.J. Janz: *Thermodynamic and Transport Properties of Molten Salts*; American Chemical Society; New York 1988
- 62 S. Žemcžužny, F. Rambach; *Z. Anorg. Ch.* 65 (1910) 450
- 63 R.A. Nyquist, R.O. Kagel: *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*; Academic Press; San Diego 1971
- 64 J. Acker, K. Bohmhammel, E. Henneberg, G. Irmer, I. Röver, G. Roewer; *Adv. Mater.*; 12 (2000) 1605
- 65 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Sc, Y, La-Lu, Teil C5, Seite 126 ff, 1977
- 66 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Sc, Y, La-Lu, Teil C5, Seite 157 ff, 1977
- 67 K. Nakomoto: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; 4. Auflage; Wiley; New York 1986
- 68 J.E. Huheey: *Anorganische Chemie*; de Gruyter Berlin, New York; 1988; Seite 334
- 69 F. Mucha, J. Haberecht, U. Böhme, G. Roewer; *Monatshefte für Chemie*; 130 (1999) 117
- 70 K. Grjotheim, P. Bezdicka, A. Silny, K. Matiasovsky, J. Stubergh; *Canadian Metallurgical Quaterly*; 30, 1991, 107

- 71 S. Köther: *Reaktivität im ternären System Cu-Si-Cl in Relation zur Direktsynthese von Methylchlorsilanen*; Diplomarbeit TU Bergakademie Freiberg; 2002
- 72 H. Mattausch, A. Simon; *Angew. Chemie*; 110 (1998) 498
- 73 N. Nagaki, A. Simon, H. Borrmann; *J. Less-Common Met.*; 156 (1989) 193
- 74 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Nickel B3, Seite 929, 8. Auflage, VCH
- 75 E. Vigouroux; *Comp. Rend.* 142 (1906) 1270/1
- 76 G. Brauer: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*; F. Enke Stuttgart 1981
- 77 K.H. Bruckner; *J. Am. Chem. Soc.*; 44 (1922) 230
- 78 O. Ruff; *Z. Angew. Ch.*; 41 (1928) 737
- 79 O. Ruff, E. Ascher; *Z. Anorg. Allg. Ch.*; 183 (1929) 193
- 80 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*; Nr. 57; Teil B2; 8. Auflage; Weinheim 1966; Seite 527 ff
- 81 W. Biltz, E. Birk; *Z. Anorg. Ch.*; 127 (1923) 34
- 82 T.L. Davis, A.V. Logan; *J. Am. Soc.*; 50 (1928) 2493
- 83 R.A. Nyquist, R.O. Kagel: *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*; San Diego 1971
- 84 S. Yajima: *Handbook of Composites*, Vol. 1, Chapter IV, 1985
- 85 S.E. Rudahowa, Pentin, *Opt. and Spectra*, 21 (1966) 240
- 86 B. van Aefferden, W. Habel, P. Satori; *Chemiker-Zeitung*; 115 (1991) 173 und T. Adrian, W. Habel, P. Satori; *Chemiker-Zeitung*; 115 (1991) 1
- 87 Y.C. Song, Y. Hasegawa ; S.J. Yang , M. Sato; *J. Mat. Sci.*; 23 (1988) 1911
- 88 J.L. Duncan; *Spectrochim. Acta*; 20 (1964) 1807
- 89 H. Bilz, W. Bilz: *Ausführung quantitativer Analysen*; 6. Auflage; S. Hirzel; Zürich 1953
- 90 L. Erdey: *Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse*; Band III; Akadémiai Kiadó Budapest 1964
- 91 G.O. Müller: *Praktikum der quantitativen chemischen Analyse*; 2. Auflage; S. Hirzel; Leipzig 1952; Seite 151
- 92 A. Geeff; *Ber. d. dsch. ch. Gesell.* 46 (1913) 2511
- 93 J.M. Kolthoff: *Die Maßanalyse*, Springer Berlin 1928, S. 216