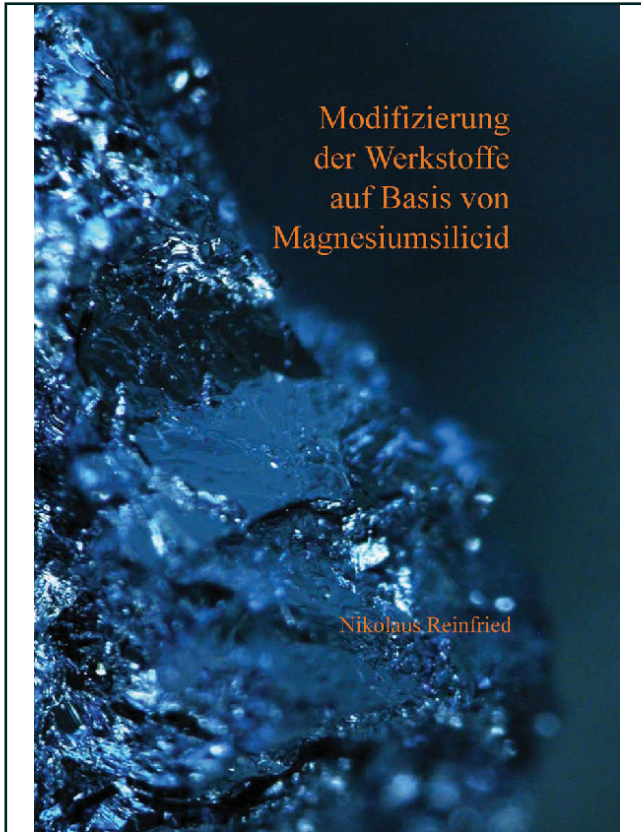




Nikolaus Reinfried (Autor)  
**Modifizierung der Werkstoffe auf Basis von  
Magnesiumsilicid mit Hilfe der Spark-Plasma-  
Synthese**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1859>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# Einleitung

Energieeinsparung, -umwandlung und -speicherung sind heute von großer Bedeutung. Bauteile, die beschleunigten Bewegungen ausgesetzt sind, sollten möglichst leicht sein, Batterien sollten eine hohe Energiedichte bei höchstmöglicher Lebensdauer aufweisen, und thermoelektrische Elemente sollten einen hohen Wirkungsgrad für eine günstige, einfache und dauerhafte Energieumwandlung haben. Für eine Reihe dieser Anwendungen bieten intermetallische Phasen mit ihren oft geringen Dichten, hohen Festigkeiten und Steifigkeiten, guten Korrosionsbeständigkeiten und elektrischen Eigenschaften im Vergleich zu gewöhnlichen Metallen eine Lösung. Weitere Verbesserungen der Eigenschaften können durch Variation der Zusammensetzungen und Kombination mit anderen Werkstoffen erreicht werden. Insbesondere Silicide bieten eine große Vielfalt an Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften.

Gegenüber den bestimmten chemischen können die physikalischen Eigenschaften in gewissen Grenzen durch das Gefüge des Werkstoffs beeinflusst werden. So zeigen z. B. Werkstoffe, die ein feinkörniges Gefüge aufweisen, eine höhere Härte als der gleiche grobkristalline Werkstoff. Durch die Herstellungsbedingungen kann das Gefüge manipuliert werden. Die Pulver- und Sinter-technologie bietet bei metallischen (Pulvermetallurgie) und keramischen Werkstoffen durch die Pulverherstellung, -kompaktierung und -formgebung und den anschließenden Sintervorgang Möglichkeiten, das Gefüge in gewissen Grenzen gezielt zu beeinflussen.

Neben der Material- und Energieeinsparung bei der pulvermetallurgischen Herstellung von Masenteilen z. B. im Automobilbau, können im Vergleich zu schmelzmetallurgisch erzeugten Produkten nahezu beliebige Verbundwerkstoffe hergestellt werden, die über Schmelzverfahren nicht zugänglich sind. Dies sind beispielsweise Hartmetall-Werkzeuge basierend auf Wolframcarbide-Cobalt, keramische Stoffe wie SiAlON aus einem Gemisch von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Metall-Keramik-Verbunde wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Titan oder Gradientenwerkstoffe bei denen anwendungsrelevante Eigenschaften räumlich verändert werden, wie z. B. der Porenraum bei Filtern.

Die Spark-Plasma-Synthese [1; 2] als ein modernes Verfahren der Pulvermetallurgie bietet durch eine direkte Probenheizung die Kompaktierung eines Pulverpresslings in kürzerer Zeit, bei insgesamt niedrigeren Temperaturen des Sintergutes und ein feinkörnigeres Gefüge als bei konventionellen Verfahren wie Heißpressen oder heißisostatisches Pressen. Schwer sinterbare Materialien wie z. B. SiC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Materialkombinationen bei Schichtverbunden wie  $\text{ZrO}_2$ /Edelstahl lassen sich durch diese Technik herstellen.

## Zielstellung

Basierend auf der intermetallischen Phase Magnesiumsilicid ( $Mg_2Si$ ) sollen in dieser Arbeit mit Hilfe der Pulvermetallurgie und der Spark-Plasma-Synthese Möglichkeiten untersucht werden, die mechanischen Eigenschaften dieses leichten, hochtemperaturbeständigen, harten aber spröden Materials zu beeinflussen. Eine Möglichkeit stellen Verbundwerkstoffe dar. Mit möglichst hohen Gehalten an  $Mg_2Si$ , um die geringe Dichte und die hohe Festigkeit auszunutzen, werden Verbunde mit Magnesium und Aluminium untersucht. Um die Temperaturbeständigkeit von  $Mg_2Si$  nutzen zu können, werden Kombinationen mit Titan, Chrom und Vanadium analysiert, die ebenfalls einen hohen Schmelzpunkt zeigen.

Eine andere Möglichkeit, um die Eigenschaften von  $Mg_2Si$  zu beeinflussen, ist die Legierungsbildung. Die Variation der Bindungsverhältnisse z. B. durch den Einbau von Lithium soll den metallischen Charakter von  $Mg_2Si$  vor allem im Hinblick auf eine reduzierte Sprödigkeit betonen. Die Erstellung präziser Daten über die Härte, die Dichte, den Schmelzpunkt und die strukturellen Änderungen im System Lithium-Magnesium-Silicium ist angestrebt, um die Eigenschaftsänderungen in Bezug auf  $Mg_2Si$  zu beschreiben. In Analogie dazu sollen die Systeme Lithium-Magnesium-(Germanium, Zinn, Blei) untersucht werden. Damit kann ein entscheidender Beitrag für die Lösungen und Erklärungen der in der Literatur geschilderten Probleme der Auf- und Entladezyklen sowie die strukturelle Desintegration von  $Mg_2Si$  bzw.  $Mg_2Ge$ ,  $Mg_2Sn$  und  $Mg_2Pb$  als Anodenmaterial für Lithium- bzw. Lithium-Ionen-Batterien gegeben werden.

Neben den werkstoffwissenschaftlichen Gesichtspunkten wird die verwendete SPS-Technik hinsichtlich der Temperatur- und Stromverteilung innerhalb des Presswerkzeuges diskutiert. Der Einfluss eines Temperaturgradienten im Zusammenwirken des Stromflusses und des Pressdruckes auf das Gefüge soll durch die Reaktion des elektrisch schlecht leitenden Magnesiumhydrids in das gut leitende Magnesium während des SPS-Prozesses untersucht werden. Um mit Hilfe der SPS-Technik stäbchenförmige Proben für die mechanische Charakterisierung mittels des Dreipunkt-biegeversuchs herstellen zu können, werden innerhalb dieser Arbeit neue Werkzeuge entwickelt und ihre Eigenschaften optimiert.

# 1 Literaturübersicht

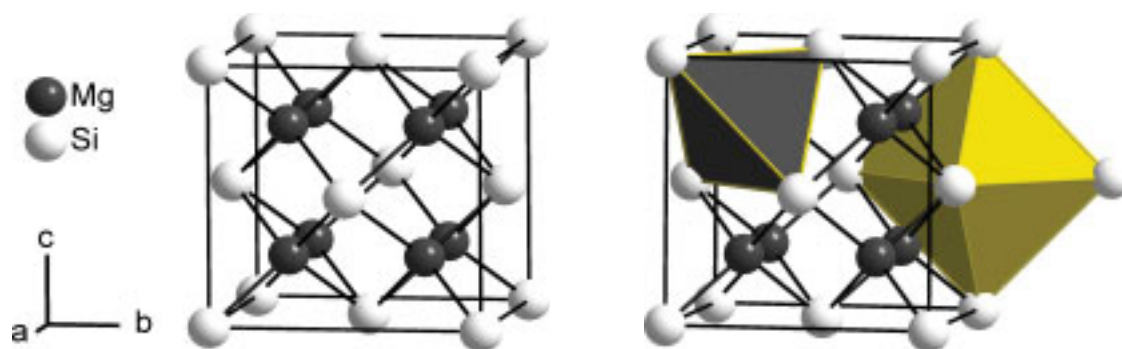
In diesem Kapitel wird eine Übersicht der unterschiedlichen Phasen in den binären Systemen  $Mg_2X$  und den ternären Systemen  $Mg_2X_{1-y}Y_y$ , Li-Mg-X ( $X, Y = Si, Ge, Sn, Pb$ ) und Mg-Si-Sb gegeben. Diese Materialsysteme werden vorwiegend für thermoelektrische Elemente und als Lithium- bzw. Lithium-Ionen-Batterien untersucht und angewendet. Ebenso werden die Besonderheiten von Magnesiumhydrid als Ausgangsmaterial für die pulvermetallurgische Herstellung dieser Materialien sowie die verwendete Technik des Spark-Plasma-Sinterns dargestellt.

## 1.1 Die intermetallische Phase $Mg_2Si$

„Werden in ein Metall Atome eines zweiten Metalls solange eingebaut, bis eine neue Kristallstruktur gebildet wird, dann bezeichnet man diese als intermetallische Phase“ [3]. Intermetallische Phasen sind stabil und meist hart und spröde. Diese Raumtemperatursprödigkeit resultiert aus dem komplizierten Aufbau der Phasen. Ihre Struktur besteht aus zwei sich durchdringenden Untergittern mit Atomen von zum Teil stark unterschiedlichen Radien. Deshalb sind die für die Gleitung und damit auch für die plastische Verformung bedeutsamen Peierlsspannungen und Burgers-Vektoren im Vergleich zu denen der Ausgangskomponenten groß. Die plastische Verformung wird dadurch behindert.

Unter intermetallischen Phasen lassen sich, gekennzeichnet durch ihre chemische Zusammensetzung, Kristallstruktur und Eigenschaften einige spezielle Gruppen definieren: die Laves-, Hume-Rothery-, Zintl-, Grimm-Sommerfeldsche-Phasen und Einlagerungsverbindungen. Die hier interessierenden Zintl-Phasen zeichnen sich durch einen stark heteropolaren Bindungscharakter und eine durch elektronische Faktoren bedingte Zusammensetzung aus. Als Zintl-Phasen werden Verbindungen bezeichnet, die aus zwei oder mehr metallischen oder halbmethallischen Hauptgruppenelementen bestehen, die einen großen Unterschied in ihrer Elektronegativität aufweisen [4]. Entsprechend dem Zintl-Konzept werden in einer Phase  $A_mX_n$  die Valenzelektronen der Kationen A auf die Anionen X übertragen, um das Oktettprinzip zu erfüllen. Das Element X ist bestrebt, die Elektronenkonfiguration des folgenden Edelgases zu erreichen. Dieses Konzept verknüpft die gesamte Valenzelektronenanzahl mit der Bindigkeit der Metallatome [5]. Gemäß dem Zintl-Konzept lässt sich die Phase  $Mg_2Si$  als  $Mg_2^{2+}Si^{4-}$  schreiben, das exakt dieser (8-N)-Regel entspricht.

Im System Mg-Si tritt  $Mg_2Si$  als einzige thermodynamisch stabile Phase auf. Sie schmilzt kongruent, und es lässt sich kein Homogenitätsbereich messen. Die intermetallische Phase  $Mg_2Si$  ist spröde und zeigt eine blaue Farbe, eine geringe Dichte von  $1,98 \text{ g/cm}^3$  und einen hohen Schmelzpunkt von  $1085 \text{ °C}$  [6–10].



Mg <sub>66,67</sub> Si <sub>33,33</sub> (At.%), Mg <sub>63,38</sub> Si <sub>36,62</sub> (Gew.%)							
Raumgruppe	Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	Besetzung	
<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (Nr. 225):	Si	4a	0	0	0	1	
16 Positionen	□	4b	1/2	1/2	1/2		
12 Atome	Mg	8c	1/4	1/4	1/4	1	

**Abb. 1.1:** Kristallstruktur von Mg<sub>2</sub>Si (links) mit dem repräsentativ hervorgehobenen Tetraeder- und Oktaederplatz (rechts) und einigen kristallographischen Daten aus [11]. □ bedeutet Leerstelle.

### 1.1.1 Kristallstruktur und Bindung

Mg<sub>2</sub>Si kristallisiert in der Raumgruppe *Fm* $\bar{3}$ *m* (Nr. 225) im sogenannten Antifluorittyp (anti-CaF<sub>2</sub>-Typ) mit einem Gitterparameter von 6,353 Å (vgl. **Tab. 6.2**). Im CaF<sub>2</sub>-Typ oder auch AX<sub>2</sub>-Typ werden die Kationen (Ca<sup>2+</sup>) würfelförmig von 8 Anionen (F<sup>-</sup>) umgeben, wohingegen die Anionen tetraedrisch von 4 Kationen umgeben sind. Bei dem Antifluorittyp oder auch A<sub>2</sub>X-Typ werden die Kationen- und Anionenplätze vertauscht [12]. Im Fall von Mg<sub>2</sub>Si werden die Si-Anionen (Si<sup>4-</sup>) würfelförmig von 8 Mg-Kationen (Mg<sup>2+</sup>) umgeben (vgl. **Abb. 1.1**).

In den Arbeiten [13] und [14] wird die chemische Bindung im Antifluorittyp am Beispiel von CaF<sub>2</sub> und Mg<sub>2</sub>Si bzw. Mg<sub>2</sub>Pb diskutiert. „Geht man von der Annahme aus, dass Mg als Mg<sup>2+</sup>-Ion und Si als Si<sup>4+</sup>-Ion vorliegt, so verbleibt für jede der 8 von Si zu Mg hingehenden kovalenten Bindungen ein Elektron.“ Demnach ist eine Hybridbindung bestehend aus zwei entgegengesetzten Spins in den 8 Valenzrichtungen nicht möglich. „Man kann sich vorstellen, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt 4 Richtungen nach den Eckpunkten eines gleichseitigen Tetraeders im Sinne einer normalen Hybridfunktion betätigt sind, während die anderen frei bleiben. Die nicht von einer kovalenten Bindung erfassbaren Mg-Atome sind dann als Mg<sup>2+</sup>-Ionen durch Ionenbindung an den Restkörper gebunden. In einer zweiten möglichen Form werden die freigebliebenen Valenzen besetzt, während die früheren unbesetzt bleiben. Das Gesamtsystem wird also durch Überlagerung zweier entarteter Zustände beschrieben.“ Der Vergleich der Ionenradien und der kovalenten Radien in Bezug auf den Gitterparameter ergibt in [14] die Schlussfolgerung, dass eine weitgehend kovalente Bindung in Mg<sub>2</sub>Si vorliegt (vgl. Abb. 6.4).

Der Bindungscharakter zwischen Mg und Si wird in [15] anhand der Elektron-Spin-Resonanz von Mn-dotiertem Mg<sub>2</sub>Si in grober Abschätzung zu mehr als 50 % als kovalent beschrieben. Die kovalente Bindung wird ebenfalls in [14; 16–18] genannt und in [19] mit 92 % und einem geringen ionischen Bindungsanteil spezifiziert.

Die Elektronendichteverteilung in Mg<sub>2</sub>Si wird in [20] mit Hilfe von Daten aus Röntgenbeugungsuntersuchungen an Pulvern beschrieben, woraus sich das Fehlen von Leitfähigkeitselektronen, wie bei Halbleitern erwartet, ergibt. Gleichzeitig werden aufgrund der unregelmäßigen Elektronendichteverteilung, die um die Si-Plätze als nahezu kugelsymmetrisch und um die Mg-Plätze abweichend von der Kugelsymmetrie beschrieben wird, kovalente Bindungen zwischen den Si-Atomen angenommen. Zu erwähnen ist ebenfalls die Bestimmung des Mg-Gehalts mit 63,34 Gew.%, der geringfügig unterhalb des theoretischen Wertes von 63,38 Gew.% liegt. Diese Abweichung mag vernachlässigbar klein erscheinen, wird jedoch in Abschnitt 3.3.2 (S. 62) näher beschrieben.

In [21; 22] wird die Verteilung der Valenzelektronen von Mg<sub>2</sub>Si intensiv mit Hilfe von Röntgenbeugung an Einkristallen unterschiedlicher Größe untersucht. Bei der Darstellung einer Elektronendichtekarte kann im Gegensatz zu [20] eine kugelsymmetrische Verteilung um die Mg-Atome und eine Verzerrung um die Si-Atome in Richtung der nächsten Mg-Atome gezeigt werden. Die Temperaturfaktoren sind in [21] mit  $B_{\text{Mg}} = 0,764 \text{ \AA}^2$  und  $B_{\text{Si}} = 0,548 \text{ \AA}^2$  angegeben. Der Ionisationsgrad wurde in [21] durch Integration über die Ladungswolken zu  $\text{Mg}^{+1,5}$  und  $\text{Si}^{-1}$  abgeschätzt. Ausgehend von Mg<sub>2</sub>Si bzw. Mg<sub>8</sub>Si<sub>4</sub> pro Elementarzelle ergibt sich daraus die Summe von 8 Elektronen pro Elementarzelle, die sich im Raum zwischen den Ionen befinden. Die Ionenradien leiten sich anhand des Minimums der Elektronendichte zwischen benachbarten Atomen mit  $r_{\text{Mg}} = 1,00 \text{ \AA}$  und  $r_{\text{Si}} = 1,75 \text{ \AA}$  ab, die mit dem experimentell ermittelten Gitterparameter von  $6,351 \text{ \AA}$  übereinstimmen. In [23] wird die effektive Ladung eines fiktiven Mg-Si-Moleküls mit  $-0,370$  Elektronen für Si und  $+0,185$  Elektronen für Mg berechnet und ebenfalls der kovalente Bindungscharakter in der Phase Mg<sub>2</sub>Si betont.

Um die Struktur von Mg<sub>2</sub>Si zu beschreiben, bietet sich in Betrachtung der Ladungsverhältnisse die Darstellung  $\text{Mg}_2^{2+}\text{Si}^{4-}$  an, wohingegen die kovalente Bindung im geometrischen Sinne anhand des Gitterparameters und der maximalen Raumerfüllung mit den entsprechenden kovalenten Radien nach Pauling von Mg ( $1,40 \text{ \AA}$ ) und Si ( $1,17 \text{ \AA}$ ) erklärbar ist.

Diffusionsuntersuchungen zur Bildung von Siliciden sind in [24] detailliert beschrieben. Dabei konnte mit Hilfe von Xenon-Ionen als Marker festgestellt werden, dass Mg in Si diffundiert und die bewegliche Spezies in Mg<sub>2</sub>Si ist. Ein aufgedampfter Mg-Film reagiert mit einem Si-Substrat zur Bildung von Mg<sub>2</sub>Si schon ab  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Neben der unter normalen Bedingungen existierenden Mg<sub>2</sub>Si-Phase wird in [25; 26] und [27] von einer Hochdruckphase berichtet. Aus den Daten in [25] ergibt sich nach der Behandlung bei  $30 \text{ kbar}$  und  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  eine hexagonale Phase mit  $a = 7,20 \text{ \AA}$  und  $c = 8,12 \text{ \AA}$ . Sie zeigt eine Dichte von  $2,35 \text{ g/cm}^3$  im Vergleich zu  $2,02 \text{ g/cm}^3$  für Mg<sub>2</sub>Si unter Normalbedingungen. In [26] wird die Hochdruckphase ( $60\text{--}65 \text{ kbar}$ ,  $600\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) in einem rhombischen Kristallsystem mit  $a = 4,48 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,94 \text{ \AA}$  und  $c = 8,22 \text{ \AA}$  beschrieben. Die Dichte wird experimentell mit  $2,30 \text{ g/cm}^3$  und röntgenographisch mit  $2,340 \text{ g/cm}^3$  bestimmt.



In [27] wird die Hochdruckphase (70 kbar, 650 °C) in der Raumgruppe  $P\bar{6}2m$  (Nr. 189) beschrieben. Mit den Gitterparametern für  $a = 7,158(5)$  Å und  $c = 4,138(3)$  Å ergibt sich eine theoretische Dichte von  $2,08$  g/cm<sup>3</sup>, die mit dem experimentell ermittelten Wert von  $2,14(10)$  g/cm<sup>3</sup> vergleichbar ist, aber von den Werten aus [25] ( $2,35$  g/cm<sup>3</sup>) und [26] ( $2,40$  g/cm<sup>3</sup>) abweicht. Auffällig bei den Angaben aus [27] ist die geringe Reinheit der Substanz mit 92 At.% und die Probenmenge von 32 mg, wodurch sich Zweifel bei der chemischen Zusammensetzung ergeben.

### 1.1.2 Die schmelzmetallurgische Erzeugung

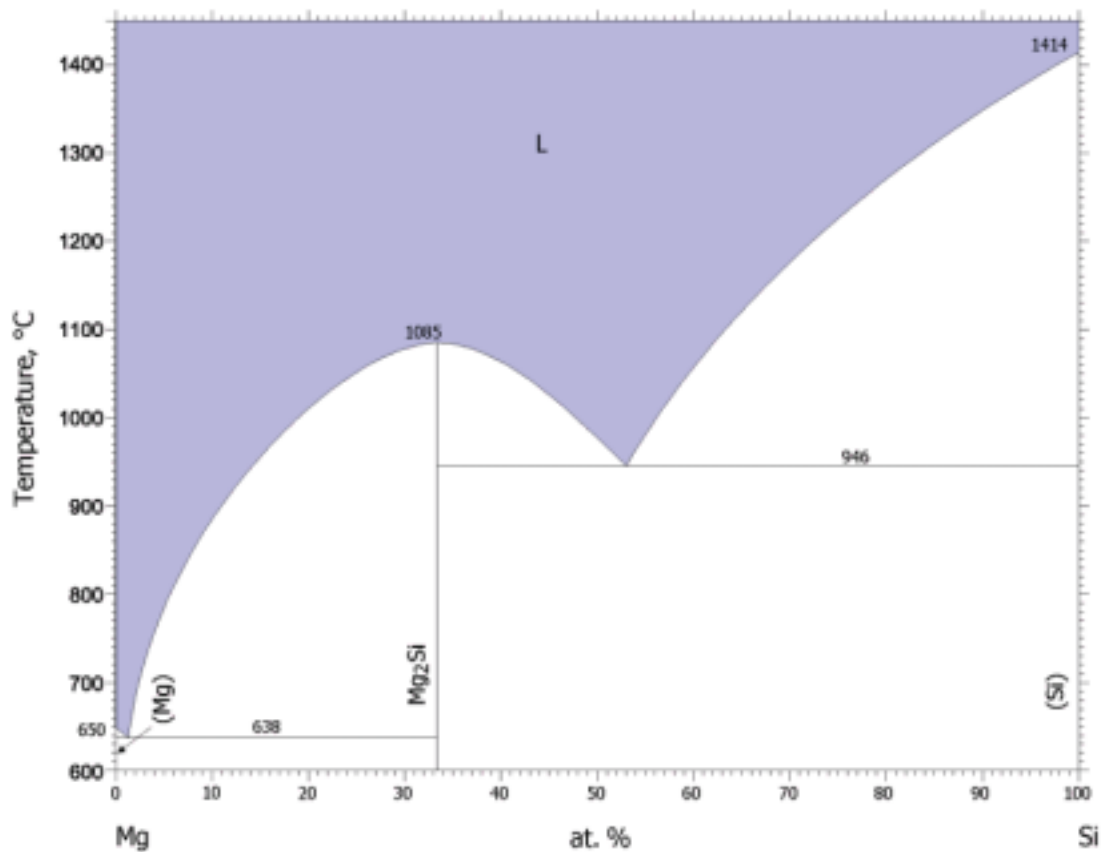
Im Jahre 1858 erwähnte F. Wöhler erstmalig eine Verbindung Mg<sub>2</sub>Si [28]. Die Erzeugung des selbstentzündlichen Siliciumwasserstoffes war das Ziel der Untersuchung, welches sich durch die Reaktion von Salzsäure mit einem „Silicium-Magnesium“ (Mg<sub>2</sub>Si) bildet:



Eine Zusammenfassung der Arbeiten bis 1911 findet sich in [29]. Eine ausführliche Literaturübersicht der Arbeiten von 1858-1935 über unterschiedliche Phasen im System Mg-Si, über die Synthese, einige Eigenschaften und Reaktionen von Mg<sub>2</sub>Si wird in [30] gegeben. Dabei ist festzuhalten, dass von der Existenz einer Si-reichen Phase MgSi berichtet wird, die jedoch bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte. In [31] wird die Ausscheidungssequenz von Mg<sub>2</sub>Si in Al ausführlich beschrieben und neben der stabilen kubischen  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si-Phase eine hexagonale stäbchenförmige  $\beta'$ -Phase mit einem Mg/Si-Verhältnis von 1,7/1 sowie eine monokline  $\beta''$ -Phase mit einem Verhältnis von  $\leq 1/ \geq 1$  bestimmt, die in [32] als Mg<sub>5</sub>Si<sub>6</sub> bezeichnet wird. Weitere bisher unbekannte Phasen mit Mg/Si-Verhältnissen von  $\sim 1$  und  $< 1$  werden genannt. Untersuchungen an dünnen durch Ionenstrahl-Sputtern erzeugten Mg-Si-Schichten ergeben in Substratnähe eine ca. 700 Å dicke amorphe Schicht mit einem Mg/Si-Verhältnis von 0,6/1 überdeckt von einer 300 Å dicken kristallinen Schicht mit einem Mg/Si-Verhältnis von ca. 0,85/1 [33; 34].

Das System Mg-Si wurde erstmals von Lebeau und Bossuet im Jahre 1908 untersucht [6], denen die Reinstdarstellung von Mg<sub>2</sub>Si gelang. Bewiesen wurde die Zusammensetzung durch Gefügeuntersuchungen und chemische Analyse [30]. Genauere schmelzmetallurgische Untersuchungen des binären Mg-Si-Systems sind im Jahre 1909 bekannt gegeben worden [35]. Dabei wurde das Hauptproblem bei der schmelzmetallurgischen Synthese, die richtigen Umgebungsbedingungen zu finden, ausführlich geschildert. Viele Tiegelmaterialien reagieren mit Silicium oder Magnesium und der Dampfdruck des Magnesiums mit 600 Pa bei ca. 1100 °C [8] erfordert geschlossene Gefäße, einen Überdruck der umgebenden Atmosphäre oder einen entsprechenden Ausgleich der Abdampf- oder Reaktionsverluste [8; 35–38]. Die aus der Literatur bekannten Werte des Schmelzpunktes für Mg<sub>2</sub>Si variieren zwischen 1070 °C [39] und 1102 °C [40] (vgl. **Tab. 6.2**).

Die Gewinnung von Mg<sub>2</sub>Si-Einkristallen mit Hilfe des modifizierten Bridgman-Verfahrens wird in [41] beschrieben, um den Einfluss von Spannungen in [111]-Richtung auf das Raman-Spektrum von Mg<sub>2</sub>Si zu untersuchen. Die Mg<sub>2</sub>Si-Schmelze befindet sich dabei in einem Graphittiegel und



**Abb. 1.2:** Phasendiagramm Mg-Si nach Hashemi et al. aus [42].

ist mit einer dünnen Schicht einer KCl-Schmelze bedeckt. Der Graphittiegel ist durch einen Deckel verschlossen und vollständig von einer in einem Korundtiegel befindlichen KCl-Schmelze umgeben. Das ganze System wird dabei von einem trockenen Argon-Strom unter atmosphärischem Druck umspült.

Die Probleme der reaktiven  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Schmelze erschweren die Temperaturmessung durch Thermoelemente im direktem Kontakt. Basierend auf Daten von Silicium wird eine Volumenzunahme des  $\text{Mg}_2\text{Si}$  beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand vermutet, die zur Zerstörung der verwendeten Thermoelemente führte [8] (vgl. 3.3.1 S. 62). Ebenfalls konnte ein geringer Temperaturunterschied von 20 °C zwischen dem Schmelzpunkt von  $\text{Mg}_2\text{Si}$  und der Siedelinie des Mg bei 600 Pa festgestellt werden. Schon bei geringen Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung tritt das Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Eutektikum mit 98,8/1,2 At.% Mg/Si und einem Schmelzpunkt von 638 °C im Mg-reichen und das Si-Mg<sub>2</sub>Si-Eutektikum mit 47/53 At.% Mg/Si und einem Schmelzpunkt von 946 °C im Si-reichen Gebiet auf (vgl. **Abb. 1.2**) [42]. Deswegen ist es äußerst schwierig,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  schmelzmetallurgisch ohne geringe Gehalte des Eutektikums zu erhalten [37].

Eine oktaedrische Morphologie von aus einer Mg-reichen Schmelze gewonnenen  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Kristallen wird in [6] gezeigt und beschrieben. Al(Li)- $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Legierungen wurden hinsichtlich ihres Gefüges und der eutektischen Reaktion  $L \Leftrightarrow \text{Al}(\text{Li}) + \text{Mg}_2\text{Si}$  in [43] untersucht. Auffällig ist die Be-



schreibung der unterschiedlichen Kristallmorphologie der  $Mg_2Si$ -Kristalle, die als Oktaeder und Oktaeder mit abgeflachten Ecken gezeigt werden. Die Morphologie der eutektischen Zusammensetzung  $Mg$ - $Mg_2Si$  wird in [44] mit Hilfe selektiver Sublimation untersucht. Je nach Erstarrungsgeschwindigkeit konnten Fasern und Plättchen unterschieden werden. Die Morphologie und das Ausscheidungsverhalten von  $Mg_2Si$  in  $Mg$ - $Si$ -Legierungen wird in [45] erforscht und durch  $K_2TiF_6$ ,  $KBF_4$  und Kombination aus beiden beeinflusst. So kann die Größe von  $Mg_2Si$ -Ausscheidungen von  $100\ \mu m$  auf  $20\ \mu m$  gesenkt und die dendritische zu einer polyedrischen Morphologie verändert werden. Der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ist nicht beschrieben worden.

In [46] wird auf das „bemerkenswerte“ Reaktionsvermögen der  $Mg_2X$ -Phasen ( $X = Si, Ge, Sn, Pb$ ) mit Wasser nach folgender Gleichung hingewiesen:



Die relative Stabilität von  $Mg_2Si$  an Luft wird durch eine dünne Oxidschicht erklärt, die sich bildet, sobald  $Mg_2Si$  Umgebungsbedingungen ausgesetzt wird. Diese Oxidschicht besteht nach [47] größtenteils aus  $MgO$ , wobei ein geringer Teil von  $< 5\ %\ SiO_2$  nicht ausgeschlossen werden kann.

### 1.1.3 Die pulvermetallurgische Erzeugung

Um die bei der schmelzmetallurgischen Erzeugung von  $Mg_2Si$  auftretenden Probleme vor allem des Dampfdruckes von  $Mg$  und der Reaktivität der Schmelze mit Tiegelmaterialien und der Atmosphäre zu umgehen, wurde die Bildung von  $Mg_2Si$  mit Hilfe des mechanischen Legierens in letzter Zeit von verschiedenen Gruppen [48–70] untersucht. Mit unterschiedlichen Methoden (Kugelmahlen, BMA - bulk mechanical alloying, RPW - repeated plastic working) wird versucht, die Festkörperreaktion von  $Mg_2Si$  aus elementaren  $Mg$  und  $Si$  zu erreichen. Dabei ergibt sich, dass die Pulverpartikelgröße der Ausgangskomponenten  $Mg$  und  $Si$ , die sich je nach Forschergruppe zwischen einigen mm und wenigen  $\mu m$  befindet, auf die Bildung von  $Mg_2Si$  offensichtlich keine Einwirkung hat. Der vollständige Umsatz zu  $Mg_2Si$  wird nicht erreicht, so dass eine zusätzliche Wärmebehandlung des Gemisches notwendig ist. In den meisten Arbeiten werden Verunreinigungen durch Abrieb von den Apparaten (z. B.  $Fe$ ) oder die Bildung von Oxiden festgestellt.

Phasenreines  $Mg_2Si$  kann aus  $MgH_2$  und  $Si$  mit Hilfe des SPS-Verfahrens erzeugt werden [71; 72]. Die Bildung von  $Mg_2Si$  aus einer Pulvermischung von  $MgH_2$  und  $Si$  wurde in [71] temperaturabhängig mit Hilfe von Röntgenbeugung untersucht. Dabei konnte ab  $430\ ^\circ C$  die Bildung von  $Mg_2Si$  festgestellt werden, wobei ebenfalls noch  $Si$  und  $MgH_2$  nebeneinander vorliegen. Mit steigender Temperatur nehmen die Intensitäten der  $Mg_2Si$ -Reflexe zu und gegenläufig von  $Si$  und  $MgH_2$  ab. Die Reaktion zu  $Mg_2Si$  konnte von der Zersetzung des  $MgH_2$  nicht separiert werden. Ab  $600\ ^\circ C$  liegt  $Mg_2Si$  phasenrein vor.

Die Erzeugung hochreinen Si-Pulvers aus der Verbrennung von Reisschrot wird in [73] beschrieben. Ausgehend von diesem Rohstoff und der Reaktion mit Mg wird  $\text{Mg}_2\text{Si}$  erzeugt und hinsichtlich der thermoelektrischen Eigenschaften in [74] und [75] charakterisiert.

#### 1.1.4 Erzeugung dünner Schichten

Halbleitende  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Schichten werden seit einigen Jahren im Hinblick auf optoelektronische Anwendungen in der Silicium-Technologie untersucht [76]. Mit unterschiedlichen Techniken (Ionenstrahlen, Laser, reaktive Abscheidung aus der Gasphase) wird versucht, auf bis zu 200 °C heißen Silicium-Substraten  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Schichten wachsen zu lassen [33; 34; 77–83]. Die Bildung von 200 nm bis 200  $\mu\text{m}$  dicken, teilweise riss- und porenfreien  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Schichten wird berichtet. Während des Schichtwachstums können Konzentrationsgradienten gemessen werden, die nicht der stöchiometrischen Zusammensetzung entsprechen [82]. In [84] wird dies anhand von TEM-Aufnahmen durch teilweise amorphe und nanokristalline Phasen und Phasengemische aus  $\text{Mg}_2\text{Si}$  und Si erklärt, wobei röntgendiffraktometrische Messungen nur die Reflexe von  $\text{Mg}_2\text{Si}$  und Si aufweisen. Daraus wurde abgeleitet, dass sich  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Keime bilden und  $\text{Mg}_2\text{Si}$  die einzige Phase im System Mg-Si ist.

#### 1.1.5 Elektrische und thermoelektrische Eigenschaften

$\text{Mg}_2\text{Si}$  ist ein n-Halbleiter [85; 86], der nach [87] ein Eigenhalbleiter ist und den elektrischen Verbindungshalbleitern zugeordnet wird. In [88] wird anhand der temperaturabhängigen Messung der Debye-Temperatur das Halbleiterverhalten bestätigt. Nach [89; 90] und [91] wird ein indirekter Bandübergang beschrieben, allerdings findet sich in [92] die Angabe über einen direkten Übergang und die berechnete Bandlücke zwischen 0,37 eV und 1,3 eV. Anhand von dünnen  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Schichten auf Si-Substraten wird in [78; 81] der indirekte Bandübergang bei 0,74 eV und zwei direkte Übergänge bei 0,83 eV und 0,99 eV bestimmt, die in der Größenordnung der Werte aus [93] mit 0,75 eV für die optische Bandlücke und 0,95 eV und 1,05 eV für die direkten Übergänge liegt. Der Wert des ersten Bandübergangs stimmt mit den in [46; 48; 89; 94–96] ermittelten Werten zwischen 0,6–0,86 eV überein. In [97] wird am Beispiel von  $\text{Mg}_2\text{Si}$  auf einige im Antifluorittyp kristallisierende Silicide eingegangen, wobei eine Übersicht über die Bandstrukturen und die Ladungsdichteverteilungen gegeben ist.

Durch Dotierung mit Aluminium, Antimon, Tellur oder Bismut können die n-halbleitenden Eigenschaften verstärkt werden [98–102]. Für Aluminium wird dies in [96] nicht bestätigt. Mit Silber und Kupfer lassen sich p-halbleitende Eigenschaften erzeugen [90; 96; 99; 100].

Aufgrund der thermoelektrischen Eigenschaften von  $\text{Mg}_2\text{Si}$  und der damit verbundenen möglichen Anwendung für eine Energieumwandlung, besteht lebhaftes Interesse  $\text{Mg}_2\text{Si}$  zu modifizieren, um den Wirkungsgrad zu erhöhen. Dabei wurden hauptsächlich die Mischkristalle in den Reihen  $\text{Mg}_2\text{X}_{1-y}\text{Y}_y$  ( $X, Y = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) untersucht. Die meisten Arbeiten verwenden das mechanische Legieren und einen anschließenden Sinterprozess, um die gewünschte Zusammensetzung und Eigenschaft zu erhalten [48; 65; 67; 103–112].