

# Mono- und Disilicidsysteme der Eisengruppe

Von

**A. Wittmann, K. O. Burger und H. Nowotny**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien und dem  
Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

*(Eingegangen am 10. Juli 1961)*

Mono- und Disilicidsysteme der Eisengruppe werden an Hand von Schmelzproben röntgenographisch untersucht. Das System FeSi—CoSi bildet eine lückenlose Mischreihe (B 20). FeSi und CoSi lösen je 50 Mol% NiSi, wogegen NiSi (B 31) nur nur etwa 10 Mol% FeSi bzw. 20 Mol% CoSi zu lösen vermag. Die Angabe von *B. Borén*, wonach NiSi im B 20-Typ auftritt, kann nicht bestätigt werden. CoSi<sub>2</sub> und NiSi<sub>2</sub> sind lückenlos mischbar (C 1). NiSi<sub>2</sub> löst bis 30 Mol% FeSi<sub>2</sub>, während FeSi<sub>2</sub> nur etwa 5 Mol% NiSi<sub>2</sub> aufnimmt. Im System FeSi<sub>2</sub>—CoSi<sub>2</sub> ist die gegenseitige Löslichkeit sehr gering.

Nach Untersuchungen von *L. N. Guseva*<sup>1</sup> und *E. N. Nikitin*<sup>2</sup> besitzen manche Silicide von Übergangsmetallen typische Halbleitereigenschaften, so daß derartige Silicidkombinationen vor allem hinsichtlich ihres elektrischen bzw. thermoelektrischen Verhaltens geprüft wurden. Insbesondere studierten *S. E. Mayer* und *A. I. Mlavsky*<sup>3</sup> die Monosilicide von Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel. Für MnSi konnte der Halbleitercharakter insoferne bestätigt werden, als die elektrische Leitfähigkeit im Temperaturbereich 150—1000° C ein Maximum zeigt; dagegen ist CoSi ein metallischer Leiter. Die thermoelektrische Spannung ist bei sämtlichen Kombinationen, ferner bei CrSi<sub>2</sub> und MnSi<sub>2</sub> beträchtlich; von Inter-

<sup>1</sup> *L. N. Guseva*, Proc. Acad. Sci. U.S.S.R. **112**, 681 (1957).

<sup>2</sup> *E. N. Nikitin*, J. Techn. Phys. U.S.S.R. **28**, 23 (1958).

<sup>3</sup> *S. E. Mayer* und *A. I. Mlavsky*, Metallurg. Soc. Confer., Bd. V, 261, N. Y.-London 1960.

esse ist auch der Vorzeichenwechsel bei CoSi nach Zusatz von FeSi und die Abhängigkeit dieser Größe vom NiSi-Gehalt.

Über den Aufbau derartiger Systeme scheint wenig Sicheres bekannt zu sein. Man gewinnt sogar den Eindruck, daß die Messungen nicht immer an homogenen und im Gleichgewicht befindlichen Proben durchgeführt wurden.

Wir untersuchten daher röntgenographisch zunächst verschiedene pseudobinäre Schnitte der Mono- und Disilicide von Eisen, Kobalt und Nickel.

### Die Monosilicide von Eisen, Kobalt und Nickel

Die Struktur der binären Silicide wurde bereits eingehend untersucht, wobei die Ergebnisse bezüglich FeSi und CoSi übereinstimmen<sup>4-7</sup>. Dagegen bestehen bei NiSi Diskrepanzen insoferne, als *B. Borén*<sup>7</sup> den B 20-Typ angibt, *K. Toman*<sup>8</sup> aber an Hand von *DK*- und *Weissenberg*-Aufnahmen den B 31-Typ nachweist.

In den von uns röntgenographisch untersuchten NiSi-Proben wurde eindeutig der B 31-Typ festgestellt, doch trat bereits nach Zusatz von 10 Mol% FeSi der B 20-Typ in Erscheinung. Es ist daher möglich, daß die von *Borén* hergestellte „NiSi“-Phase eisenhaltig war. Ausdrücklich wird in der Arbeit angeführt, daß die Röntgenogramme aus dem betreffenden Gebiete sehr linienreich waren und die Interferenzen außerdem diffusen Charakter hatten. Die größere Anzahl der beobachteten Linien läßt sich durch Annahme des komplizierten B 31-Diagramms erklären, während die diffuse Ausbildung desselben auf eine metastabile Kristallart (Hochtemperaturform) hinweist. Allerdings ließen sich auch in einer abgeschreckten Schmelze der Zusammensetzung NiSi keinerlei Anzeichen für das Bestehen des B 20-Typs feststellen.

*Herstellung der Proben:* Pulvermischungen von Metall (Carbonyl-Eisen bzw. -Nickel und -Kobalt) und Silicium (99,9%, Péchiney, St. Jean de Maurienne) wurden zu Pillen verpreßt (1,5–2 g), in einem Quarztiegel unter gereinigtem Argon im Hochfrequenzofen zur Reaktion gebracht und etwa 2 Min. auf Temperatur belassen. Die kompakten Reguli wurden an der Korundscheibe abgeschliffen, um etwaige, durch Reaktion mit dem Tiegelmateriale entstandene Verunreinigungen zu entfernen. Die Glühbehandlung (Homogenisieren) erfolgte in evakuierten Quarzröhrchen bei 800–1100° C.

<sup>4</sup> *M. C. Farquhar, H. Lipson und A. R. Weill, J. Iron Steel Inst.* **152**, 457 (1945).

<sup>5</sup> *L. Pauling und A. M. Soldate, Acta cryst.* **1**, 212 (1948).

<sup>6</sup> *A. Osawa und T. Murata, Nippon Kink. Gakk.* **4**, 228 (1940).

<sup>7</sup> *B. Borén, Arkiv kemi, min., geol.* **11 A**, Nr. 10 (1933).

<sup>8</sup> *K. Toman, Acta cryst.* **4**, 462 (1951).

Das System  $FeSi-CoSi$

Die auf Grund der Isotypie der Randphasen zu erwartende vollständige Mischbarkeit wird bestätigt (Abb. 1). Die Gitterparameter von  $FeSi$  und  $CoSi$  stimmen befriedigend mit den Literaturwerten überein. An 18 Std. bei  $1100^{\circ}C$  geglühten Proben lassen sich keine Veränderungen feststellen.

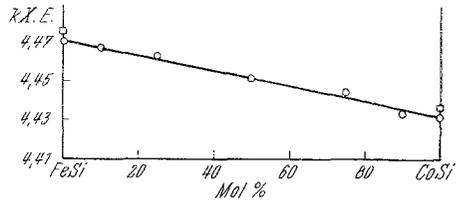


Abb. 1. Gitterkonstante im System  $FeSi-CoSi$ . □ Literaturwert

Das System  $FeSi-NiSi$

Auf dem Schnitt  $FeSi-NiSi$  wird eine Mischungslücke nachgewiesen.  $FeSi$  löst zwar bis etwa 50 Mol%  $NiSi$ , doch kann wegen der sehr geringen Unterschiede in den Gitterparametern kein systematischer Gang der Zellkonstante festgestellt werden. Die Änderungen der B 20-Phase  $(Fe,Ni)Si$  fallen in den Bereich jener des homogenen Gebietes von  $FeSi$  selbst:  $a_w = 4,479_2 - 4,474_0 \text{ kX} \cdot \text{E.}$  Auf der anderen Seite löst  $NiSi$  (B 31) nur bis zu 10 Mol%  $FeSi$ . Obgleich das Zellvolum praktisch unverändert bleibt, kann man die Mischphasenbildung sehr deutlich an den Parametern verfolgen, weil diese Struktur im Gegensatz zum B 20-Typ verschieden große Achsen besitzt. So vergrößern sich beim Austausch von  $Ni$  durch  $Fe$  die  $a$ - und  $b$ -Achse (5,58 auf 5,68 bzw. 5,17 auf 5,20  $\text{kX} \cdot \text{E.}$ ), während die  $c$ -Achse von 3,33 auf 3,26  $\text{kX} \cdot \text{E.}$  abnimmt.

Das System  $CoSi-NiSi$

Dieser Schnitt entspricht weitgehend dem vorhergehenden:  $CoSi$  nimmt wieder bis zu 50 Mol%  $NiSi$  auf, doch tritt die Gitteraufweitung viel stärker hervor. So ändert sich  $a_w$  von 4,43<sub>1</sub> auf 4,45<sub>3</sub>  $\text{kX} \cdot \text{E.}$

Es fällt auf, daß der von Borén<sup>7</sup> für  $NiSi$  (B 20) angegebene Gitterparameter fast gleich groß (eher kleiner) sein soll wie jener von  $CoSi$ . Dagegen spricht obiger Befund, da der Mischkristall  $(Co,Ni)Si$  eine gegenüber reinem  $CoSi$  eindeutig größere Gitterkonstante besitzt. Übrigens sind die Ni-Phasen meist größer als die entsprechenden Co-Phasen.

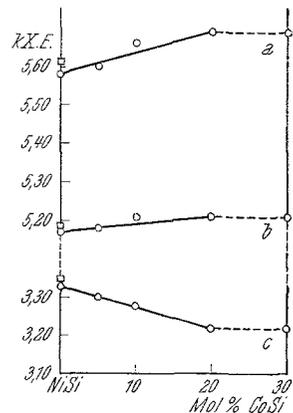


Abb. 2. Gitterkonstanten von  $(Ni, Co)Si$  [B 31-Typ]. □ Literaturwert

Was die Bemerkung von Mayer und Mlawsky<sup>3</sup> angeht, ist die Löslichkeitsangabe von 2 Mol%  $CoSi$  in  $NiSi$  für die hier gewählten Bedin-

gungen unzutreffend, weil dieses bis fast 20 Mol% CoSi aufzunehmen vermag (Abb. 2).

Auch hier läßt sich die Mischphasenbildung klar am typischen Gang der verschiedenen Achsen erkennen. Das Achsenverhältnis  $a/c$ , welches die pseudo-hexagonale Symmetrie kennzeichnet, nimmt zu, wobei der Wert  $\sqrt{3}$  bei rund 10 Mol% CoSi durchschritten wird.

### Die Disilicide von Eisen, Kobalt und Nickel

Die Struktur dieser Disilicide wurde bereits eingehend untersucht und gilt als gesichert.  $\text{FeSi}_2$  schmilzt kongruent bei  $1220^\circ\text{C}$  und besitzt eine tetragonale Struktur<sup>10</sup> mit den Gitterparametern<sup>6</sup>:  $a = 2,68_5$  und  $c = 5,12_3$  kX · E. Es sei bemerkt, daß die Ausdehnung des  $\text{FeSi}_2$ -Bereiches mit etwa 3 At% angegeben wird, der Bereich selbst aber, abweichend von der stöchiometrischen Zusammensetzung, bei 69—72,5 At% Si liegen soll. Es liegen ferner kalorimetrische<sup>11</sup> und dilatometrische<sup>12</sup> Messungen vor, die auf eine Umwandlung bei 650 und  $908^\circ\text{C}$  hinweisen.

Die Struktur des  $\text{FeSi}_2$  wurde vor kurzem von *B. Aronsson*<sup>13</sup> erneut bestimmt, wobei die Gitterparameter aus früheren Arbeiten bestätigt werden. Für  $z_{\text{Si}}$  wird 0,270<sub>0</sub> kX · E. angegeben.  $\text{CoSi}_2$  (C 1-Typ) ist ebenfalls eine kongruent schmelzende Phase mit  $a_w = 5,35_6$  kX · E.<sup>14</sup> Dagegen bildet sich  $\text{NiSi}_2$  durch peritektische Reaktion zwischen Schmelze und Silicium bei etwa  $990^\circ\text{C}$ ; es gehört wie  $\text{CoSi}_2$  zum Fluorit-Typ mit  $a_w = 5,39_5$  kX · E.<sup>14</sup> Allerdings soll unmittelbar unterhalb der peritektischen Temperatur eine Hochtemperaturform bestehen, die sich bisher einer strukturellen Erfassung entzog.

An Proben gemäß Ansatz  $\text{CoSi}_2$  ließ sich der Literaturbefund vollkommen bestätigen ( $a_w = 5,34_2$  kX · E.); auch nach Glühbehandlung ( $1000^\circ\text{C}$ , 24 Stdn.) blieb die Gitterkonstante unverändert. Beim  $\text{NiSi}_2$  hingegen war eine Temperung ( $950^\circ\text{C}$ , 24 Stdn.) erforderlich, da sich die ungetemperten Proben nicht im Gleichgewicht befanden ( $\text{NiSi}_2$ ,  $\text{NiSi}$  und Si). Der Gitterparameter  $a_w = 5,37_3$  kX · E. stimmt wieder gut mit dem von *K. Schubert* und *H. Pfisterer*<sup>14</sup> ermittelten Wert überein. Die Proben entsprechend Ansatz  $\text{FeSi}_2$  mit 66,7 At% Si waren sämtlich zweiphasig, was mit den Angaben nach *M. Hansen*<sup>9</sup> in Einklang steht. Demnach liegt  $\text{FeSi}_2$  bei einem etwas höheren Siliciumgehalt.

<sup>9</sup> *M. Hansen*, Constitution of Binary Alloys, 2. Aufl., 715; N. Y.-Toronto-London 1958.

<sup>10</sup> *G. Phragmén*, J. Iron Steel Inst. **114**, 397 (1926).

<sup>11</sup> *N. N. Serebrennikov* und *P. V. Geld*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **97**, 695 (1954).

<sup>12</sup> *P. V. Geld* und *N. N. Serebrennikov*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **97**, 827 (1954).

<sup>13</sup> *B. Aronsson*, Acta chem. Scand. **14**, 1414 (1960).

<sup>14</sup> *K. Schubert* und *H. Pfisterer*, Z. Metallkde. **41**, 433 (1950).

Der Unterschied zwischen dem  $\text{FeSi}_2$ -Typ und der C 1-Struktur liegt in der Tendenz zur Si-Paarbildung bei  $\text{FeSi}_2$ , wodurch auch die flächenzentrierenden Metallatome in eine gemeinsame Ebene einwandern (Abb. 3).

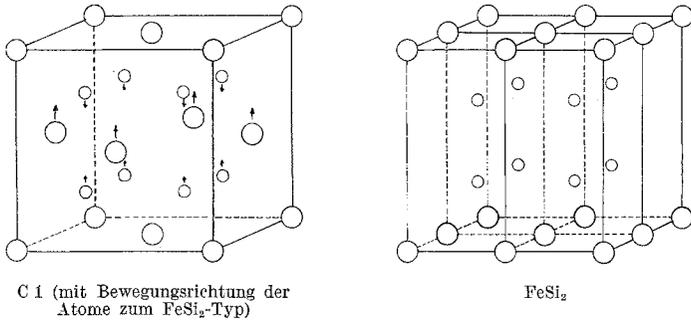


Abb. 3. Strukturverwandtschaft von C 1- und  $\text{FeSi}_2$ -Typ

*Das System  $\text{CoSi}_2$ — $\text{NiSi}_2$*

Bei diesem Paare sind die Bedingungen vollkommener Mischbarkeit ideal erfüllt (Abb. 4). Mit wachsendem Gehalt an  $\text{CoSi}_2$  tritt die peritek-

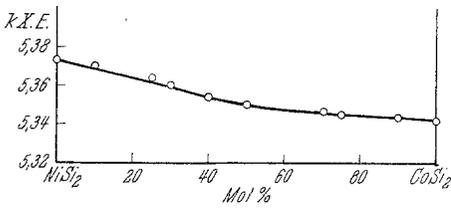


Abb. 4

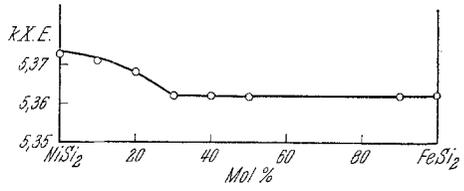


Abb. 5

Abb. 4. Gitterkonstante im System  $\text{NiSi}_2$ — $\text{CoSi}_2$   
 Abb. 5. Gitterkonstante von  $(\text{Ni, Fe})\text{Si}_2$  im System  $\text{NiSi}_2$ — $\text{FeSi}_2$

tische Bildung von  $(\text{Ni, Co})\text{Si}_2$  immer mehr zurück. In nicht getemperten Proben mit weniger als 40 Mol%  $\text{CoSi}_2$  ist stets  $\text{NiSi}$  und  $\text{Si}$  nachweisbar.

*Das System  $\text{FeSi}_2$ — $\text{NiSi}_2$*

In Übereinstimmung mit der Regel, wonach reguläre Kristallarten mehr aufzunehmen vermögen als zweiparametrische Phasen, löst  $\text{NiSi}_2$  (C 1) bis etwa 30 Mol%  $\text{FeSi}_2$ , während  $\text{FeSi}_2$  nur etwa 5 Mol%  $\text{NiSi}_2$  löst. Dabei ändern sich die Gitterparameter des  $\text{FeSi}_2$ :  $a = 2,68_5$  auf  $2,67_6$ , während  $c = 5,11_9$  kX · E. praktisch gleichbleibt (Abb. 5). Bei Ansätzen mit 66,7 At% Si macht sich nach der  $\text{FeSi}_2$ -Seite zu wieder die verschobene Lage des  $\text{FeSi}_2$ -Bereiches bemerkbar, so daß auch  $(\text{Fe, Ni})\text{Si}$  nachweisbar wird.

*Das System  $FeSi_2$ — $CoSi_2$*

Bemerkenswerterweise findet in diesem System eine ungleich geringere Mischbarkeit statt als bei den oben besprochenen Disilicidpaaren. Bereits die Proben mit 10 bzw. 90 Mol%  $FeSi_2$  enthalten die beiden Disilicidphasen nebeneinander. Die Gitterparameter betragen für  $(Fe_{0,9}Co_{0,1})Si_2$ :  $a = 2,64_7$  und  $c = 5,16_0$ , für  $(Fe_{0,1}Co_{0,9})Si_2$ :  $a = 5,34_9$  kX · E.

Diese Arbeit kam mit Unterstützung der CBS-Laboratories, Stamford (Conn.) zustande, wofür wir herzlich danken.