

Silicium

Aus Wiki der BBS Winsen

Vorlage:Weiterleitungshinweis

Silicium

Silicium ist ein klassisches Halbmetall, weist daher sowohl Eigenschaften von Metallen als auch von Nichtmetallen auf und ist ein Elementhalbleiter. Reines, elementares Silicium besitzt eine grau-schwarze Farbe und weist einen typisch metallischen, oftmals bronzenen bis bläulichen Glanz auf.

Elementares Silicium ist für den menschlichen Körper ungiftig, in gebundener silicatischer Form ist Silicium für den Menschen wichtig. Der menschliche Körper enthält etwa 20 mg/kg Körpermasse Silicium; die Menge nimmt mit zunehmendem Alter ab.

Inhaltsverzeichnis

- 1 Begriff
- 2 Geschichte
 - 2.1 Nutzung in vorindustrieller Zeit
 - 2.2 Elemententdeckung
- 3 Vorkommen
 - 3.1 Silicium in der unbelebten Natur
 - 3.2 Silicatkreislauf
 - 3.3 Silicium in der belebten Natur
- 4 Physiologische Bedeutung für den Menschen
- 5 Gewinnung im Labor
- 6 Gewinnung in der Industrie
 - 6.1 Rohsilicium
 - 6.2 Solarsilicium
 - 6.3 Halbleitersilicium
 - 6.4 Hersteller
- 7 Eigenschaften
 - 7.1 Physikalische Eigenschaften
 - 7.2 Chemische Eigenschaften
 - 7.3 Mechanische Eigenschaften
- 8 Isotope
- 9 Sicherheit
- 10 Verwendung in der Technik
- 11 Verbindungen
- 12 Sonstiges
- 13 Siehe auch
- 14 Literatur
- 15 Weblinks
- 16 Einzelnachweise

Begriff

Standardsprachlich wird das Element ‚Silizium‘ geschrieben, die Schreibweise mit ‚c‘ ist vor allem in der chemischen Fachsprache gebräuchlich. Beide Schreibweisen entstammen dem lateinischen Ausdruck *silicia* ‚Kieselerde‘, verknüpft mit lat. *silix* ‚Kieselstein‘, ‚Fels‘. <ref>N. Figurowski: *Die Entdeckung der chemischen Elemente und der Ursprung ihrer Namen*. Aulis-Verlag Deubner, Köln 1981, ISBN 3-7614-0561-8, S. 142-143.</ref>

Die englische Übersetzung für Silicium lautet Vorlage:Lang, z. B. im Begriff *Silicon Valley* (dt. ‚Silicium-Tal‘) zu finden. Die gelegentlich anzutreffende Übersetzung Vorlage:Lang ‚Silikon‘ ist ein falscher Freund. Der Unterschied zum Englischen liegt wohl daran, dass die im Jahre 1817 geänderte Endung *-on* korrekterweise auf die dem Kohlenstoff (Vorlage:Lang) und Bor (Vorlage:Lang) ähnlichen chemischen Eigenschaften verweist, wogegen in vielen nicht-englischen Sprachen die Endung *-ium*, die auf ein vermeintliches Metall hindeutet, bis heute erhalten blieb.

Geschichte

Nutzung in vorindustrieller Zeit

Siliciumhaltige Verbindungen, vor allem Gesteine, spielen in der Menschheitsgeschichte als Baumaterial traditionell eine wichtige Rolle. Ein typisches Beispiel für ein frühes Bauwerk aus Stein ist Stonehenge. Ein weiteres wichtiges silicathaltiges Material, das seit langer Zeit als Baumaterial dient, ist Lehm, der zunächst im Astgeflecht-Lehmbau, später in Ziegelform verwendet wurde. Zement, der ebenfalls silicathaltig ist, wurde erstmals von den Römern entwickelt.

Aufgrund ihrer scharfen Schnittkanten fanden siliciumhaltige Gesteine in der Steinzeit auch Einsatz als Werkzeuge. Bereits in vorgeschichtlicher Zeit ist zum Beispiel Obsidian als besonders geeignetes Werkzeugmaterial abgebaut und durch Handel weithin verbreitet worden. Auch Feuerstein wurde in Kreidegebieten, etwa in Belgien und Dänemark, bergmännisch gewonnen. Bei der Metallgewinnung, insbesondere bei der Stahlherstellung, wird Silicat-Schlacke zum Schutz der Herde und Öfen vor Sauerstoffzutritt und als Form aus Ton oder Sand eingesetzt; dabei wurde möglicherweise die Glasherstellung entdeckt.

Elemententdeckung

Antoine Lavoisier, erster Hersteller reinen Siliciums Als Element wurde Silicium vermutlich zum ersten Mal von Antoine Lavoisier im Jahre 1787 und unabhängig davon von Humphry Davy im Jahre 1800 hergestellt, irrtümlich jedoch für eine Verbindung gehalten. Im Jahre 1811 stellten der Chemiker Joseph Louis Gay-Lussac und Louis Jacques Thénard (vgl. Thénards Blau) unreines und amorphes Silicium (a-Si, die nichtkristalline, allotrope Form des Siliciums) her. Dazu setzten sie Siliciumtetrafluorid mit elementarem Kalium um. Ein ähnliches Vorgehen wurde 1824 von Jöns Jakob Berzelius in Schweden durch Umsetzung eines Hexafluorosilicates mit elementarem Kalium beschritten. Berzelius reinigte das so erhaltene amorphe Silicium durch Waschen. Er erkannte als erster die elementare Natur des Siliciums und gab ihm seinen Namen. Der Begriff Silicium leitet sich vom lateinischen Wort *silix* (Kieselstein, Feuerstein) ab. Er bringt zum Ausdruck, dass Silicium häufiger Bestandteil vieler Minerale und nach Sauerstoff und noch vor Aluminium das zweithäufigste Element der Erdkruste ist. Es existieren jedoch auch Quellen, die den Begriff Silicium auf Antoine Lavoisier zurückführen.

Der englische Begriff Vorlage:Lang wurde 1817 von dem schottischen Chemiker Thomas Thomson (1773-1852) vorgeschlagen. Die Endung *-on* soll dabei auf die chemische Verwandtschaft zu den Nichtmetallen Kohlenstoff (Vorlage:Lang) und Bor (Vorlage:Lang) hinweisen. <ref>Thomas Thomson, *A System of Chemistry in Four Volumes*. 5. Ausgabe, Band 1, Baldwin, Cradock, and Joy, London 1817, S. 252 (Vorlage:Google Buch).</ref>

Die erstmalige Herstellung reinen, kristallinen Siliciums gelang im Jahre 1854 dem französischen Chemiker Henri Etienne Sainte-Claire Deville mittels Elektrolyse.

Vorkommen

Silicium in der unbelebten Natur

Bergkristall aus SiO2 Die gesamte Erde besteht zu etwa 15 Massenprozent aus Silicium; insbesondere der Erdmantel setzt sich zu einem beträchtlichen Anteil aus silicatischen Gesteinsschmelzen zusammen. Die Erdkruste besteht zu etwa 25,8 Gewichtsprozent aus Silicium; damit ist es das zweithäufigste chemische Element nach dem Sauerstoff. Hier tritt Silicium im Wesentlichen in Form silicatischer Minerale oder als reines Siliciumdioxid auf.

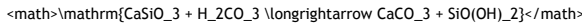
So besteht Sand vorwiegend aus Siliciumdioxid. Quarz ist reines Siliciumdioxid. Viele Schmucksteine bestehen aus Siliciumdioxid und mehr oder weniger Beimengungen anderer Stoffe, etwa Amethyst, Rosen- und Rauchquarz, Achat, Jaspis und Opal. Mit vielen Metallen bildet Silicium Silicate aus. Beispiele für silicathaltige Gesteine sind Glimmer, Asbest, Ton, Schiefer, Feldspat und Sandstein. Auch die Weltmeere stellen ein gewaltiges Reservoir an Silicium dar: In Form der monomeren Kieselsäure ist es in allen Ozeanen in beträchtlichen Mengen gelöst. Insgesamt sind bisher (Stand: 2011) 1437 Siliciumminerale bekannt, wobei der seltene Moissanit mit einem Gehalt von bis zu 70 % den höchsten Siliciumanteil hat (Zum Vergleich: Mineralischer Quarz hat einen Siliciumgehalt von bis zu 46,7 %).<ref>Webmineral - Mineral Species sorted by the element Si (Silicon) (http://webmineral.com/chem/Chem-Si.shtml) </ref>

Da Silicium in der Natur auch in gediegener, das heißt elementarer Form vorkommt, ist es bei der International Mineralogical Association (IMA) als Mineral anerkannt und wird in der Strunz’schen Mineralsystematik (9. Auflage) unter der System-Nr. 1.CB.15 (8. Auflage: I/B.05-10) in der Abteilung der Halbmetalle und Nichtmetalle geführt. In der vorwiegend im englischen Sprachraum bekannten Systematik der Minerale nach Dana trägt das Element-Mineral die System-Nr. 01.03.07.01.

Gediegenes Silicium konnte bisher (Stand: 2011) an 15 Fundorten nachgewiesen werden, davon erstmals in der Lagerstätte Nuevo Potosí auf Kuba. Weitere Fundorte liegen in der Volksrepublik China, Russland, der Türkei und in den Vereinigten Staaten.<ref>Mindat - Silicon (http://www.mindat.org/min-3659.html) </ref>

Silicatkreislauf

Silicatische Mineralien werden permanent durch Reaktion mit der Kohlensäure des Wassers zu Metakieselsäure und Carbonaten abgebaut, wie am Beispiel des Calciumsilicats gezeigt werden kann:

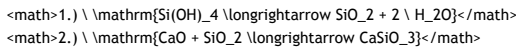


Die unlösliche Metakieselsäure reagiert weiter mit Kohlensäure zu löslicher Orthokieselsäure:



Allerdings reagiert Orthokieselsäure mit sich selbst relativ schnell wieder zu (amorphem) Siliciumdioxid und Wasser, sofern der pH-Wert ≥ 3 ist. Die absolute Konzentration der Orthokieselsäure ist relativ gering (z. B. < 7 mmol in Meerwasser).

Durch Einbau von Kieselsäure oder wasserlöslichen Silicaten in Meeresorganismen (1.), die nach dem Absterben auf den Meeresboden sedimentieren, oder durch Vulkanismus und Austritt von Magma am Meeresboden werden die silicatischen Mineralien wieder zurückgebildet (2.), und der Kreislauf ist geschlossen:



Der Zeithorizont, in dem dieser Prozess stattfindet, beträgt mehrere Millionen Jahre, ist also beträchtlich länger als im Fall des Kohlenstoffkreislaufs der belebten Natur.

Silicium in der belebten Natur

Neben der bereits erwähnten essentiellen Natur des Siliciums gibt es eine Reihe von Lebewesen, die siliciumdioxidhaltige Strukturen erzeugen. Am bekanntesten sind dabei die Kieselalgen (Diatomeen), Schwämme (Porifera, Spongiaria) und Radiolarien die sich durch enzymkatalysierte Kondensation von Orthokieselsäure $Si(OH)_4$ ein Exoskelett aus Siliciumdioxid aufbauen. Auch viele Pflanzen enthalten in ihren Stängeln und Blättern Siliciumdioxid. Bekannte Beispiele sind hier der Schachtelhalm und die Bambuspflanze. Durch das aufgebaute Siliciumdioxidgerüst erhalten diese zusätzliche Stabilität.

Physiologische Bedeutung für den Menschen

Silicium scheint für Knochenbildung und -reifung benötigt zu werden. Bei Kälbern führte die Gabe von Orthosilicat zur Vermehrung von Kollagen in Haut und Knorpel.<ref>Vorlage:Literatur</ref> Die aus Tierversuchen abgeleitete wünschenswerte Zufuhr liegt bei 30 mg/d. Mangelzustände beim Menschen sind bisher nicht bekannt.

Als *Kieselerde* oder *Silicea terra* werden Präparate zum Einnehmen angeboten. Sie enthalten im Wesentlichen Kieselsäureanhydride (Siliciumdioxid) und sollen Haut, Nägel, Knochen und Bindegewebe stärken und gesund erhalten. Eine Wirkung ist wissenschaftlich nicht nachgewiesen.

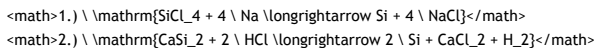
Ein Überschuss an Silicium kann zur Hämolyse von Erythrocyten führen und als direkte Folge Zellveränderungen verursachen.<ref>Vorlage:Holleman-Wiberg</ref>

Gewinnung im Labor

Metallurgisches Siliciumpulver Elementares Silicium kann im Labormaßstab durch Reduktion, ausgehend von Siliciumdioxid oder Siliciumtetrafluorid, mit unedlen Metallen gewonnen werden. Bei Reaktion 2.) handelt es sich um ein aluminothermisches Verfahren, das jedoch nur unter Zusatz von elementarem Schwefel funktioniert, die dritte Route entspricht der Elemententdeckung:



Hochreaktives amorphes Silicium kann durch Reduktion mit Natrium oder Acidolyse von Siliciden erhalten werden:

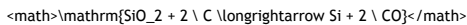


Gewinnung in der Industrie

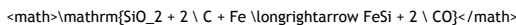
Elementares Silicium findet in unterschiedlichen Reinheitsgraden Verwendung in der Metallurgie (Ferrosilicium), der Photovoltaik (Solarzellen) und in der Mikroelektronik (Halbleiter, Computerchips). Demgemäß ist es in der Wirtschaft gebräuchlich, elementares Silicium anhand unterschiedlicher Reinheitsgrade zu klassifizieren. Man unterscheidet Si_{ing} (Vorlage:Lang, Rohsilicium, 98-99 % Reinheit), Si_{sg} (Vorlage:Lang, Solarsilicium, Verunreinigungen kleiner 0,01 %) und Si_{ieg} (Vorlage:Lang, Halbleitersilicium, Verunreinigungen kleiner 1 ppb).

Rohsilicium

Im industriellen Maßstab wird elementares Silicium durch die Reduktion von Siliciumdioxid mit Kohlenstoff im Schmelz-Reduktionsofen bei Temperaturen von etwa 2000 °C gewonnen.



Von diesem industriellen Rohsilicium (Si_{ing}) wurden im Jahre 2002 etwa 4,1 Millionen Tonnen hergestellt. Es ist für metallurgische Zwecke ausreichend sauber und findet Verwendung als Legierungsbestandteil und Desoxidant für Stähle (Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit, Unterdrückung von Zementit) sowie als Ausgangsstoff für die Silanherstellung über das Müller-Rochow-Verfahren, die schließlich vor allem zur Herstellung von Silikonen dienen. Zur Herstellung von Ferrosilicium für die Stahlindustrie (Desoxidationsmittel im Hochofenprozess) wird zweckmäßigerweise nachfolgende Reaktion unter Anwesenheit von elementarem Eisen durchgeführt.



Weitere Aufschlussmöglichkeiten von SiO_2 sind:

Der Sodaaufschluss bei ca. 1600 °C in der Schmelzwanne:



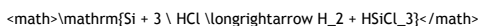
Der Hydrothermalaufschluss bei ca. 200 °C mit Wasser im Autoklaven:



Solarsilicium

Vorlage:Belege Polykristallines Solarsilicium

Für die Produktion von Solarzellen muss das Rohsilicium weiter zum Solarsilicium (Si_{sg}) gereinigt werden. Das kann z. B. im Siemens-Verfahren erfolgen, bei dem es zunächst mit gasförmigem Chlorwasserstoff bei 300-350 °C in einem Wirbelschichtreaktor zu Trichlorsilan (Silicochloroform) umgesetzt wird.



Nach aufwendigen Destillationsschritten wird das Trichlorsilan in Anwesenheit von Wasserstoff in einer Umkehrung der obigen Reaktion an beheizten Reinstsiliciumstäben bei 1000-1200 °C wieder thermisch zersetzt.<ref>Vorlage:Literatur </ref> Das elementare Silicium wächst dabei auf die Stäbe auf. Der dabei freiwerdende Chlorwasserstoff wird in den Kreislauf zurückgeführt. Als Nebenprodukt fällt Siliciumtetrachlorid an, das entweder zu Trichlorsilan umgesetzt und in den Prozess zurückgeführt oder in der Sauerstoffflamme zu pyrogener Kieselsäure verbrannt wird.

Bei dem klassischen Siemensverfahren entstehen pro kg Reinstsilicium 19 kg Abfall- und Nebenstoffe. Das Verfahren ist aufgrund der mehrfachen Destillation der energieintensivste Schritt bei der Herstellung von Solarmodulen.

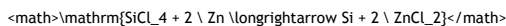
Eine chlorfreie Alternative zu obigem Verfahren stellt die Zersetzung von Monosilan dar, das ebenfalls aus den Elementen gewonnen werden kann und nach einem Reinigungsschritt an beheizten Oberflächen oder beim Durchleiten durch Wirbelschichtreaktoren wieder zerfällt.



Das auf diesen Wegen erhaltene polykristalline Silicium (Polysilicium) ist für die Herstellung von Solarmodulen geeignet und besitzt eine Reinheit von über 99,99 %. In der Solartechnik werden genau wie beim Einsatz in der Mikroelektronik die halbleitenden Eigenschaften des Siliciums ausgenutzt.

Nur noch von historischem Interesse ist ein Verfahren, das früher von der Firma DuPont angewendet wurde. Es basierte auf der Reduktion von Tetrachlorsilan mit elementarem Zinkdampf bei Temperaturen von

950 °C.



Aufgrund technischer Probleme und dem in großen Mengen anfallendem Zinkchloridabfall wird dieses Verfahren jedoch heute nicht mehr angewendet.

Halbleitersilicium

Monokristallines Halbleitersilicium

Für Anwendungen in der Mikroelektronik wird hochreines, monokristallines Halbleitersilicium (Si_{leg}) benötigt. Insbesondere müssen Verunreinigungen mit Elementen, die auch als Dotierelemente geeignet sind, mittels des Tiegelziehens oder Zonenschmelzens unterhalb kritischer Werte gebracht werden.

Beim *Tiegelziehen* (Czochralski-Verfahren) wird das im Siemensverfahren erhaltene Solarsilicium in Quarztiegeln geschmolzen. Ein Impfkristall aus hochreinem monokristallinem Silicium wird in diese Schmelze gebracht und langsam unter Drehen aus der Schmelze herausgezogen, wobei hochreines Silicium in monokristalliner Form auf dem Kristall auskristallisiert und dadurch fast alle Verunreinigungen in der Schmelze zurückbleiben. Physikalischer Hintergrund dieses Reinigungsverfahrens ist die Schmelzpunktniedrigung und Neigung von Stoffen, möglichst rein zu kristallisieren.

Alternativ wird beim Zonenschmelzen mit Hilfe einer (ringförmigen) elektrischen Induktionsheizung eine Schmelzzone durch einen Siliciumstab gefahren, wobei sich ein Großteil der Verunreinigungen in der Schmelze löst und mitwandert.

Hochreines kristallines Silicium ist derzeit das für die Mikroelektronik am besten geeignete Grundmaterial; weniger hinsichtlich seiner elektrischen Eigenschaften, als vielmehr der chemischen, physikalischen und technisch nutzbaren Eigenschaften von Silicium und der seiner Verbindungen (Siliciumdioxid, Siliciumnitrid, usw.). Alle gängigen Computerchips, Speicher, Transistoren etc. verwenden hochreines Silicium als Ausgangsmaterial. Diese Anwendungen beruhen auf der Tatsache, dass Silicium ein Halbleiter ist. Durch die gezielte Einlagerung von Fremdatomen (Dotierung), wie beispielsweise Indium, Antimon, Arsen, Bor oder Phosphor, können die elektrischen Eigenschaften von Silicium in einem weiten Bereich verändert werden. Dadurch lassen sich verschiedenste elektronische Schaltungen realisieren. Wegen der zunehmenden Bedeutung der elektronischen Schaltungen spricht man auch vom Silicium-Zeitalter. Auch die Bezeichnung *Silicon Valley* („Silicium-Tal“) für die Hightech-Region in Kalifornien weist auf die enorme Wichtigkeit des Siliciums in der Halbleiter- und Computerindustrie hin.

Amorphes Silicium kann mit Hilfe von Excimerlasern in polykristallines Silicium umgewandelt werden. Dies ist für die Herstellung von Dünnschichttransistoren (Thin-Film-Transistor, TFT) für Flachbildschirme von zunehmender Bedeutung.

Silicium-Wafer

Hersteller

Silicium ist im Handel sowohl als feinkörniges Pulver als auch in größeren Stücken erhältlich. Hochreines Silicium für die Anwendung in Solarmodulen oder in Halbleiterkomponenten wird in der Regel in Form von dünnen Scheiben aus Einkristallen, sogenannten Silicium-Wafern (siehe Abb.), produziert. Aufgrund der hohen Anfangsinvestitionen und langen Bauzeiten für die notwendigen Öfen stellen allerdings weltweit nur wenige Firmen Rohsilicium her.

Die größten Produzenten für metallurgisches Silicium sind:

1. Elkem (N, USA)
2. Invensil (F, USA) <ref>nach eigenen Angaben des Herstellers, INVENSIL Website (<http://www.invensil.pechiney.com>) .</ref>
3. Globe Metallurgical (USA)
4. Rima Metal (Br)

Es gibt noch ca. 15 andere große Produzenten. In der Volksrepublik China gibt es eine Reihe kleinerer Werke, im Ländervergleich ist sie daher der größte Produzent. <ref>Minerals Yearbook: Silicon (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/silicon/index.html>) (Staatlicher US-Geo-Infoservice)</ref>

Der Markt für Polysilicium bzw. Reinstsilicium ist seit Mitte der 2000er Jahre im Umbruch. Aufgrund des hohen Bedarfs der Solarbranche kam es schon 2006 zu einer Siliciumknappheit, <ref>Vorlage:Internetquelle</ref> und nachdem Polysilicium aufgrund der hohen Nachfrage in den Jahren 2008/2009 nicht mehr in ausreichender Menge verfügbar war, stieg sein Preis so stark, dass eine ganze Reihe von Firmen dazu überging, eigene neue Produktionsanlagen zu errichten. Aber auch die etablierten Hersteller (siehe unten) erweiterten ihre Kapazitäten stark, ganz zu schweigen von zahlreichen völlig neuen Anbietern, vor allem aus Asien, so dass die Frage, welcher dieser Hersteller am Ende in der Lage sein würde, seine Anlagen beizeiten in Betrieb zu nehmen und bei nun wieder stark gefallen Preisen noch profitabel zu produzieren, zum Ende des Jahrzehnts schwer zu beantworten war <ref>Robert Schramm, Lauren Licuanan: *Feedback form Solar Silicon Conference*. 28. April 2010.</ref> <ref>Timothy Lam: *Asia Solar View - May 2010*. 3. Mai 2010.</ref> und auch weiterhin unterschiedlich beantwortet wird.

Führende Hersteller von Polysilicium 2010

Hersteller	erwartete Produktionskapazität im Jahr 2010	Firmensitz
Hemlock Semiconductor	36 kt <small><ref>Vorlage:Internetquelle</ref></small>	USA
Wacker Chemie	33 kt <small><ref>Vorlage:Internetquelle</ref></small>	Deutschland
GCL-Poly	18 kt <small><ref>Vorlage:Internetquelle</ref></small>	China (Hongkong)
OCI	17 kt <small><ref>Vorlage:Internetquelle</ref></small>	Südkorea
MEMC Electronic Materials	Vorlage:08 kt <small><ref>Vorlage:Internetquelle</ref></small>	USA
Renewable Energy Corporation ASA (REC)	12 kt <small><ref>Vorlage:Internetquelle</ref></small>	Norwegen
Tokuyama	Vorlage:08,2 kt <small><ref>Vorlage:Internetquelle</ref></small>	Japan

Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Erweitertes Zonenschema von Silicium (nicht besetzte Bereiche eingefärbt)

Silicium ist wie die im Periodensystem benachbarten Germanium, Gallium, Phosphor und Antimon ein Elementhalbleiter. Der gemäß dem Bändermodell geltende energetische Abstand zwischen Valenzband und Leitungsband beträgt 1,107 eV (bei Raumtemperatur). Durch Dotierung mit geeigneten Dotierelementen wie beispielsweise Bor oder Arsen kann die Leitfähigkeit um einen Faktor 10^6 gesteigert werden. In solchermaßen dotiertem Silicium ist die durch die von Fremdatomen und Gitterdefekten verursachte Störstellenleitung deutlich größer als die der Eigenleitung, weshalb derartige Materialien als Störstellenhalbleiter bezeichnet werden. Der Gitterparameter beträgt 357 pm.

Spektrum des komplexen Brechungsindex ($N = n + i k$) von Silicium

Der von der Wellenlänge des Lichts abhängige komplexe Brechungsindex ist im nebenstehenden Bild dargestellt. <ref>Christiana Honsberg, Stuart Bowden: *Optical Properties of Silicon* (<http://www.udel.edu/igert/pvcdrom/APPEND/OPTICAL.HTM>) . Abgerufen am 18. Juni 2007.</ref> <ref>Edward D. Palik, Gorachand Ghosh: *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press, San Diego 1998, ISBN 0-12-544420-6.</ref> Auch hier lassen sich Informationen über die Bandstruktur ablesen. So erkennt man anhand des stark steigenden Verlaufs des Extinktionskoeffizienten k einen direkten Bandübergang bei 370 nm ($E_g = 3,4$ eV). Ein weiterer direkter Bandübergang ist bei ≈ 300 nm ($E_g = 4,2$ eV) zu beobachten. Der indirekte Bandübergang von Silicium ($E_g = 1,1$ eV) kann nur erahnt werden. Dass weitere indirekte Bandübergänge vorhanden sind, ist an der weit auslaufenden Kurve von k für Wellenlängen > 400 nm erkennbar.

Wie Wasser und einige wenige andere Stoffe weist Silicium eine Dichteanomalie auf: Seine Dichte ist in flüssiger Form (bei $T_m = 1685$ K) um 10–11 % <ref>A. Hedler: *Plastische Deformation von amorphem Silizium unter Hochenergie-Ionenbestrahlung*. Dissertation 2006, S. 27 (Vorlage:URN).</ref> höher als in fester, kristalliner Form (c-Si) bei 300 K.

Chemische Eigenschaften

In allen in der Natur auftretenden und in der überwiegenden Zahl der synthetisch hergestellten Verbindungen bildet Silicium ausschließlich Einfachbindungen aus. Die Stabilität der Si-O-Einfachbindung im Gegensatz zur C-O-Doppelbindung ist auf ihren partiellen Doppelbindungscharakter zurückzuführen, der durch Überlappung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs mit den leeren d-Orbitalen des Siliciums zustande kommt. Die lange Jahre als gültig angesehene Doppelbindungsregel, wonach Silicium als Element der 3. Periode keine Mehrfachbindungen ausbildet, muss mittlerweile jedoch als überholt angesehen werden, da inzwischen eine Vielzahl synthetisch hergestellter Verbindungen mit Si-Si-Doppelbindungen bekannt sind. Im Jahre 2004 wurde die erste Verbindung mit einer formalen Si-Si-Dreifachbindung strukturell charakterisiert.

Mit Ausnahme von salpetersäurehaltiger Flußsäure (in der sich Hexafluorosilicat bildet) ist Silicium in Säuren unlöslich, da es zur Passivierung durch die Bildung einer festen Siliciumdioxid-Schicht kommt. <ref>Vorlage:Holleman-Wiberg</ref> Leicht löst es sich hingegen in heißen Alkalilaugen unter Wasserstoffbildung. <ref>E. Riedel, C. Janiak: *Anorganische Chemie*. 8. Auflage, de Gruyter, Berlin/New York, 2011, S. 521.</ref> Trotz seines negativen Normalpotenzials ($-0,81$ V) ist es in kompakter Form relativ reaktionsträge, da es sich an der Luft mit einer schützenden Oxidhaut überzieht.

Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften von Silicium sind anisotrop (richtungsabhängig) <ref name="Sadao Adachi">Sadao Adachi: *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. John Wiley & Sons, 2005, ISBN 0-470-09032-4.</ref><ref name="Jan Korvnik und Andreas Greine">Jan Korvnik und Andreas Greine: *Semiconductors for Micro- and Nanotechnology*. Wiley-VCH, Weinheim 2005, ISBN 3-527-30257-3.</ref>. Je nach gewählter Kristallorientierung nimmt der Elastizitätsmodul Werte zwischen 130 GPa und 189 GPa an. Eine allgemeine Beschreibung des elastischen Verhaltens erfolgt in Voigt-Notation wie für alle kubischen Kristalle über die drei unabhängigen elastischen Konstanten C_{11} , C_{12} und C_{44} . Die Elastizitätsmatrix ist für Silicium:

```
<math>C = \begin{pmatrix} C_{11} & & & & & \\ & C_{12} & & & & \\ & & C_{12} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix}</math>
```

Die elastischen Konstanten haben dabei folgende Werte:

```
<math>C_{11} = 165{,}7\,\mathrm{GPa}, \quad C_{12} = 63{,}9\,\mathrm{GPa}, \quad C_{44} = 79{,}6\,\mathrm{GPa}</math>
```

Aus den elastischen Konstanten lassen sich für die einzelnen Hauptkristallrichtungen des Siliciums (100,110 und 111) die jeweiligen Elastizitätsmoduln errechnen:

```
<math>E_{100} = C_{11} - 2\frac{C_{12}}{C_{11}+C_{12}}C_{12} \approx 130\,\mathrm{GPa}</math>
<math>E_{110} = 4\frac{C_{11}^2+C_{12}C_{11}-2C_{12}^2}{2C_{44}(2C_{44}C_{11}+C_{11}^2+C_{12}C_{11}-2C_{12}^2)} \approx 170\,\mathrm{GPa}</math>
<math>E_{111} = 3\frac{C_{44}(C_{11}+2C_{12})}{C_{11}+2C_{12}+C_{44}} \approx 189\,\mathrm{GPa}</math>
```

Isotope

Silicium hat eine Vielzahl bekannter Isotope, mit Massenzahlen zwischen 22 und 42.<ref>Table of Nuclides (http://atom.kaeri.re.kr/ton/nuc2.html)</ref>

²⁸Si hat einen doppelt magischen und damit besonders stabilen Kern. Es entsteht in schweren Sternen gegen Ende ihrer Entwicklung in großen Mengen (Sauerstoffbrennen). Diese Umstände sind der Grund für den hohen Anteil von ²⁸Si am gesamten Silicium (92,23 %) bzw. auch an der Häufigkeit von Silicium im Vergleich zu anderen Elementen. Derzeit (2009) wird versucht, die SI-Basiseinheit *Kilogramm* neu zu definieren als eine bestimmte Menge von ²⁸Si-Atomen. Ebenfalls stabil sind die Isotope ²⁹Si (4,67 % Anteil am gesamten Silicium) sowie ³⁰Si (3,1 %).

Das radioaktive Isotop ³¹Si zerfällt rasch (Halbwertszeit 157,3 Minuten) durch Beta-Strahlung zu stabilem Phosphor. Dieser Umstand kann genutzt werden, um sehr homogen n-dotiertes Silicium herzustellen. Dazu wird Silicium mit Neutronen bestrahlt, durch Neutroneneinfang entsteht dann ³¹Si und folglich ³¹P. Eine für dieses Verfahren geeignete Neutronenquelle ist die Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz. Langlebiger ist ³²Si mit einer Halbwertszeit von 172 Jahren. Spuren dieses Isotops entstehen in der Erdatmosphäre durch Spallation von Argon durch kosmische Strahlung. ³²Si zerfällt zu dem ebenfalls radioaktiven ³²P (Halbwertszeit 14,3 Tage), und dann weiter zu stabilem ³²S. Alle weiteren Isotope zerfallen innerhalb weniger Sekunden (vgl. Liste der Isotope).

Sicherheit

Silicium ist als Pulver wie viele Elemente brennbar. Als Pulver und Granulat ist es reizend. Kompaktes Silicium ist ungefährlich.

Hydriertes, das heißt oberflächlich mit Wasserstoff bedecktes, poröses Silicium kann unter Lasereinstrahlung und Zunahme von Sauerstoff hochexplosiv sein <ref name="Koch2007"/><ref>Vorlage:Literatur</ref>, wie Forscher der Technischen Universität München zufällig entdeckt haben. Sprengungen im Mikrometerbereich sind möglich. Die Detonationsgeschwindigkeit und Detonationsenergie sind höher als bei TNT und Dynamit.

Verwendung in der Technik

1947 entdecken John Bardeen, Walter Brattain und William Shockley den regelbaren elektrischen Widerstand, den Transistor, zunächst an einem Germaniumkristall. Es dauerte einige Zeit, bis das verbindungsfreudige Silicium in der für Halbleitereigenschaften notwendigen Reinheit isoliert werden konnte. 1958 entwickeln Robert Noyce bei Fairchild und Jack S. Kilby bei Texas Instruments unabhängig voneinander die integrierte Schaltung (IC) auf einem Silicium-Chip.<ref>Vorlage:Literatur</ref> Heutzutage stellt Silicium das Grundmaterial der meisten Produkte der Halbleiterindustrie dar. So dient es auch als Basismaterial für viele Sensoren und andere mikromechanischen Systeme (z. B. Hebelarm in einem Rasterkraftmikroskop). Silicium ist ebenfalls der elementare Bestandteil der meisten Solarzellen.

Im November 2005 wurde von ersten erfolgversprechenden Versuchsergebnissen mit Siliciumlasern berichtet.

Silicium wird als energiereicher Brennstoff in vielen Explosivstoffen verwendet.<ref name="Koch2007">Vorlage:Literatur</ref>

Verbindungen

Quarzkristall Siliciumcarbid

Silicium tritt in chemischen Verbindungen fast immer vierwertig auf. Demgemäß ist das Siliciumatom in Verbindungen in der Regel vierfach koordiniert. Daneben existieren aber mittlerweile eine Reihe von Verbindungen, in denen Silicium eine fünf- oder sechsfache Koordination aufweist. Neben dem vierwertigen Silicium sind auch synthetisch hergestellte Verbindungen des zweiwertigen Siliciums (Silylene) bekannt, die jedoch meistens sehr instabil sind. Von größerer Bedeutung ist einzig das Siliciummonoxid, das vor allem in der optischen Industrie Verwendung findet. Darüber hinaus wurde 2012 auch eine dreifach koordinierte Verbindung ähnlich der eindimensionalen Struktur von Graphen experimentell nachgewiesen, dem sogenannten Silicen.<ref>Vorlage:Literatur</ref>

Die gesamte Chemie des Siliciums ist im Wesentlichen durch die hohe Affinität des Siliciums zum Sauerstoff geprägt. Silicium stellt in aller Regel den elektropositiven Partner einer chemischen Verbindung dar, obwohl auch Verbindungen mit formal negativiertem Silicium existieren. Dabei handelt es sich meistens um Silicide, bei denen Silicium auch echte Anionen ausbilden kann.

Inversion der Bindungspolarität

Besonders erwähnenswert ist die Inversion der Bindungspolarität von Element-Wasserstoff-Bindungen beim Übergang von Kohlenstoff zum Silicium. Hier ändert sich die Elektronegativitätsdifferenz von +0,45 (Kohlenstoff-Wasserstoff) auf −0,2, weshalb Siliciumwasserstoffverbindungen eine gänzlich andere Reaktivität als Kohlenwasserstoffe aufweisen.

Die wichtigsten Verbindungen des Siliciums kann man in folgende Klassen einteilen, von denen jeweils einige Vertreter genannt sind:

Binäre Verbindungen

- Siliciumcarbid
- Siliciumdioxid
- Siliciumnitrid
- Silicide

Silicate

- Zirkon und alle anderen Silicate und Verbindungen der Kieselsäure

Siliciumhalogenide

- Siliciumtetrafluorid
- Siliciumtetrachlorid
- Trichlorsilan (Silicochloroform)

Siliciumwasserstoffe

- Monosilan
- Silane

Organische Siliciumverbindungen

- Tetramethylsilan (TMS, NMR-Standard)
- Methylchlorsilane wie Dichlormethylsilan (Bausteine für Silikone)
- Phenylchlorsilan
- Carbosilane
- Carbosilazane
- Carbosiloxane

