

Beitrag zur Phasenausbildung in dünnen Schichten des Systems Cr–Si–O

G. Sobe, H. D. Bauer, J. Henke, A. Heinrich und H. Schreiber

Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung, Helmholtzstraße 20, 8027 Dresden (F.R.G.)

R. Grötzschel

Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorf, P.O. Box 19, 8051 Dresden (F.R.G.)

(Eingegangen am 16. Oktober 1990)

Zusammenfassung

Cr–Si–O-Widerstandsschichten basieren auf einer Heterostruktur von leitfähigen Cr–Si-Phasen und isolierenden, oxidischen Anteilen. Die Herstellung erfolgt durch O_2 -reaktive Magnetronzerstäubung auf ungeheizten Substraten unter Ausbildung einer amorphen Schicht, die bei einer anschließenden Temperung partiell kristallisiert.

Zur Aufklärung der Phasenausbildung wurde der getemperte Zustand elektronenmikroskopisch untersucht. Die kristallinen Phasen entstehen mit wachsender Sauerstoffkonzentration in der Reihenfolge $CrSi_2$, ggf. $CrSi$, Cr_5Si_3 , Cr_3Si und entsprechen den Gleichgewichtsphasen des binären Systems Cr–Si. Als Besonderheit wurde außer der normalen tetragonalen Phase Cr_5Si_3 zusätzlich auch hexagonales $Cr_5Si_3(+C)$ und i.allg. ein Überspringen des $CrSi$ beobachtet. Elementares Chrom konnte nicht nachgewiesen werden. Für sauerstofffreie Schichten vom siliziumreichem Targetmaterial wurde anteilig auch Silizium ermittelt. Modellrechnungen, die die gefundenen Phasen mit der jeweiligen Schichtzusammensetzung vergleichen, sprechen dafür, daß der amorphe oxidische Rest aus SiO_x besteht, wobei sich x mit steigender Sauerstoffkonzentration bis zu einem Maximalwert 2 erhöht.

Die am getemperten Zustand erhaltenen Ergebnisse wurden mit Befunden am ungetemperten amorphen Ausgangszustand verglichen. Entsprechende Beugungsuntersuchungen, einschließlich der daraus abgeleiteten RDF, bestätigen die bevorzugte Bindung des Sauerstoffs an das Silizium auch für den amorphen Zustand. Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung weisen Cluster nach.

Abstract

Cr–Si–O resistive films are based on a heterostructure of conductive Cr–Si phases and insulating oxide components. They are produced by O_2 reactive magnetron sputtering on unheated substrates via the formation of an amorphous film which partially crystallizes during subsequent annealing.

In order to determine phase formation the annealed condition was examined electron microscopically. With increasing oxygen concentration crystalline phases formed in the sequence $CrSi_2$ (under certain conditions $CrSi$), Cr_5Si_3 , Cr_3Si and in accordance with the equilibrium phases of the Cr–Si binary system. A peculiarity noted was that, as well as the normal Cr_5Si_3 tetragonal phases, hexagonal $Cr_5Si_3(+C)$ was observed and, in general, the $CrSi$ was skipped. Elemental chromium could not be detected. Furthermore, in oxygen-free films from the silicon-rich target material silicon could also be determined. Model calculations comparing the determined phases with the corresponding film composition pointed out that the amorphous oxide residuum consisted of SiO_x in which, with increasing oxygen concentration, x rose to a maximum value of 2.

The results obtained in the annealed condition were compared with the findings of the unannealed amorphous original condition. Corresponding diffraction examinations, including the derived radial distribution function, also confirmed preferential bonding of oxygen to silicon for the amorphous condition. Examinations using small angle X-ray scattering revealed clusters.

1. Einleitung

Cr-Si-O-Widerstandsschichten werden industriell für diskrete und integrierte Bauelemente eingesetzt. Als Herstellungsverfahren wird die O₂-reaktive Magnetronzerstäubung angewendet, wobei der spezifische Widerstand über den Partialdruck der Reaktivgaskomponente reguliert wird [1]. Die Einstellung der Präzisionseigenschaften $\text{TKR} \rightarrow 0$ und der Langzeitstabilität $\Delta R/R$ erfolgt durch eine Temperung der auf kalten Substraten amorph abgeschiedenen Schichten.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist die Aufklärung der Heterostruktur der Widerstandsschicht, die aus leitfähigen Cr-Si-Phasen und isolierendem SiO_x aufgebaut ist. Teilergebnisse wurden bereits in Lit. 1–3 mitgeteilt. Die Arbeit bildet eine Voraussetzung für weitergehende Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Herstellungsbedingungen, Schichtzusammensetzung und elektrischen Eigenschaften, vgl. Lit. 2.

Die Strukturuntersuchungen an getemperten Schichten erfolgen wegen der besseren Nachweisbarkeit der Phasen oberhalb der Temperatur, die zur Einstellung von Präzisionseigenschaften erforderlich ist.

Die Ergebnisse an den getemperten Proben werden anschließend zur Diskussion von Details des schwer zugänglichen amorphen Ausgangszustandes herangezogen. Dieser wird experimentell mit Hilfe der Elektronenbeugung (einschließlich RDF-Berechnung) und in begrenztem Umfang auch durch die Röntgen-Kleinwinkelbeugung untersucht.

2. Probenpräparation und Untersuchungsmethoden

2.1. Schichtabscheidung und Temperung

Mit der in Lit. 1 beschriebenen Beschichtungsanlage wurden Cr-Si-O-Schichten durch O₂-reaktives Magnetronzerstäuben hergestellt. Es wurden zwei

TABELLE 1

Grundzusammensetzung der untersuchten Materialien

Bezeichnung	Targetzusammensetzung	Schichtzusammensetzung ohne Sauerstoff (nach RBS)	η^a
A	74Si26Cr	71,4Si28,6Cr	0,714
B	60Si38Cr2W (vgl. Lit. 2)	55,6Si42,5Cr1,9W	0,556

^aDefinition: $\eta = N_{\text{Si}} / (N_{\text{Si}} + N_{\text{Cr}} + N_{\text{W}})$, vgl. Abschnitt 5.

Targets unter der Bezeichnung A mit der Zusammensetzung 74Si26Cr und unter B mit 60Si38Cr2W eingesetzt (Tabelle 1).

Die Schichten mit steigendem O₂-Gehalt wurden auf unterschiedlichen Substraten entsprechend den Voraussetzungen für die Strukturuntersuchungen abgeschieden. Die Tabellen 2 und 3 zeigen die Abstufung der Proben im Sauerstoffgehalt.

Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden die Schichten von Targetmaterial A, die wegen des höheren Siliziumgehaltes schwerer kristal-

TABELLE 2

Kristalline Phasen und Gefüge, Basismaterial A, 600 °C-Wärmebehandlung

Nr.	c _O (at.%)	Phasen	Gefüge	Abbildung
A1	ca. 0	Si, CrSi ₂	CrSi ₂ lanzettenartig und zerklüftet; zusätzlich würfelförmige Kristallite	2(a)
A2	13,9	nur CrSi ₂	Haufen gleich orientierte Kristallite von ca. 9 nm Ø	2(b)
A3	34,8	CrSi ₂ , Cr ₅ Si ₃	Kristallite bis 20 nm Ø	2(c)
A4	42,8	CrSi ₂ , Cr ₅ Si ₃ , Cr ₅ Si ₃ (+C)	Kristallite, z.T. bis 15 nm Ø	2(d)
A5	47,9	wenig CrSi ₂ , Cr ₅ Si ₃	Kristallite, z.T. bis 12 nm Ø	2(e)
A6	55,7	nur Cr ₃ Si	Kristallite, meist < 7 nm Ø	2(f)

TABELLE 3

Kristalline Phasen und Gefüge, Basismaterial B, 500 °C-Wärmebehandlung

Nr.	c _O (at.%)	Phasen	Gefüge	Abbildung
B1	1	Cr ₅ Si ₃ (+C); CrSi ₂	lanzettenartig, Länge ≈ 100 nm	4(a)
B2	2	Cr ₅ Si ₃ , Cr ₅ Si ₃ (+C); CrSi ₂	lanzettenartig, Länge ≈ 100 nm	
B3	3,2	Cr ₅ Si ₃ , CrSi ₂	lanzettenartig, Länge ≈ 100 nm	4(b)
B4	13,8	Cr ₅ Si ₃ , CrSi ₂ ; z.T. CrSi	zerklüftete Lanzetten bis 1 µm; einzelne größere Kristallite von CrSi bis 5 µm	4(c), 5
B5	26,2	Cr ₅ Si ₃ , wenig CrSi ₂	Kristallite bis 10 nm, in Haufen bis 100 nm	
B6	31,2	nur Cr ₅ Si ₃	Kristallite bis 8 nm, in Haufen bis 200 nm	4(d), 1
B7	38,8	Cr ₅ Si ₃ , Cr ₃ Si	Kristallite bis 8 nm, in Haufen bis 50 nm	4(e)
B8	40,8	nur Cr ₃ Si ^a	feine Kristallite	4(f)
B9	46,2	nur Cr ₃ Si	Kristallite bis 5 nm in amorpher Matrix	
B10	52,7	nur Cr ₃ Si	feine Kristallite in amorpher Matrix	
B11	61	Spuren von Cr ₃ Si	Hauptbestandteil amorphe Matrix	

^aAussagen unsicher, starke Ringverbreiterung.

lisieren, bei 600 °C und die Schichten vom Targetmaterial B bei 500 °C jeweils 4 h in Argon getempert. Die Proben für die Röntgen-Kleinwinkelmessungen wurden bis maximal 400 °C getempert.

2.2. Untersuchungsmethoden

2.2.1. Chemische Analysen

Für die Bestimmung der Zusammensetzung der TEM-Proben wurden Parallelproben auf Glaskohle präpariert und anschließend durch Rutherforddrückstreuungsspektroskopie (RBS) untersucht. Das Hauptproblem war die sichere Messung des Sauerstoffgehaltes, da dieser während des Probentransportes an Luft beeinflusst werden kann. Zur methodischen Absicherung wurden deshalb auch einige Beschichtungen mit einem $^{18}\text{O}:$ ^{16}O -Isotopengemisch durchgeführt (vgl. Lit. 1). Die Analysen zeigen, daß das Verhältnis der Targetbestandteile untereinander nicht vom Sauerstoffgehalt abhängt, aber gegenüber der Targetzusammensetzung etwas verschoben ist, vgl. Tabelle 1. Die Ergebnisse zum Sauerstoffgehalt können den Übersichtstabellen 2 und 3 entnommen werden. Die Angaben zu den Proben für die Röntgenkleinwinkelstreuung entstammen Vergleichsuntersuchungen.

2.2.2. TEM und Elektronenbeugung

Die Schichten für die TEM-Untersuchungen wurden auf NaCl abgeschieden, in Wasser von der Unterlage gelöst und auf Molybdännetzen freitragend präpariert. Danach erfolgte, soweit vorgesehen, die Temperung.

Zur elektronenmikroskopischen Abbildung und für die Beugungsuntersuchungen wurde der Gerätetyp JEM-200CX von der Firma JEOL-Tokyo eingesetzt. Die Abbildungen wurden überwiegend im Hellfeld aufgenommen; zur Klärung spezieller Fragen wurde jedoch parallel im Dunkelfeld mit definierten Gitterreflexen gearbeitet. Die Abbildungen wurden ergänzt durch Beugungsuntersuchungen mit unterschiedlichen Bereichsblenden, wodurch geschlossene Ringe oder in Einzelreflexe aufgelöste Ringe sichtbar werden. Ein solches Beispiel ist in Abb. 1 gegeben; hier wird für einen ausgewählten Probenzustand (B6 entsprechend Tabelle 3) der Nachweis geführt, daß sich jeweils eine Vielzahl von Kristalliten zu Haufwerken mit etwa gleicher Orientierung zusammenfinden.

Im Falle geschlossener Ringe wurden sowohl photographische Aufnahmen hergestellt als auch die Intensität als Funktion des Beugungswinkels digital registriert [4, 5]. Infolge der großen Zahl von Linien, die bei den Cr-Si-Phasen meist sehr nahe beieinander liegen, war für eine sichere Aufklärung der Phasen die gleichzeitige Benutzung beider Wege erforderlich.

Die fotografischen Aufnahmen ermöglichten eine schnelle Übersicht und ließen auch extrem schwache Linien oft gut erkennen. Der Vorteil der digitalen Registrierung bestand in einer schärferen Linientrennung und einer genaueren Messung des Beugungswinkels, die durch den Öffnungsfehler der Beugungslinsen nicht beeinflusst wird. Für alle beobachteten kristallinen Phasen stimmen die entscheidenden Reflexe mit bekannten Daten überein.

Ein grundsätzliches Problem bei der Phasenanalyse und der Beschreibung der Phasenausbildung bestand darin, daß nur die sauerstofffreien Bestandteile

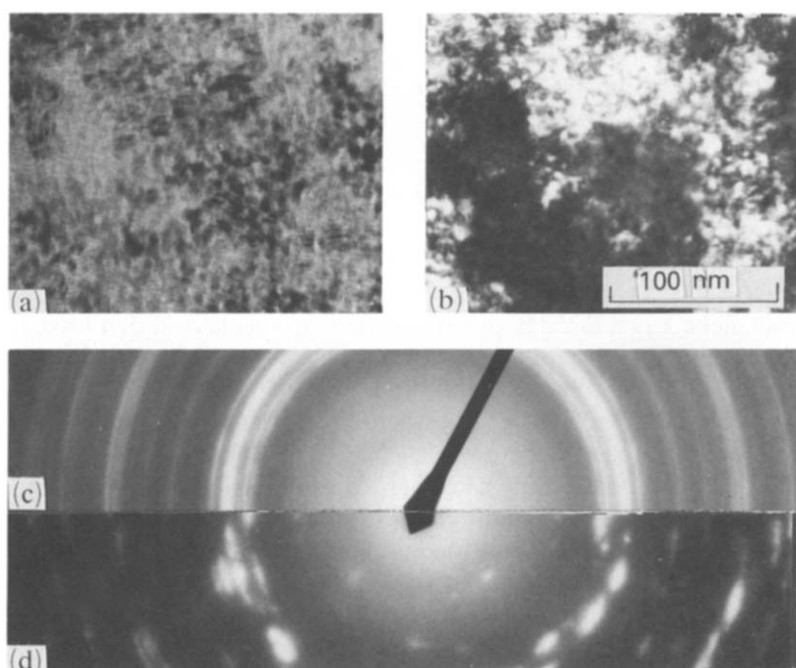


Abb. 1. Nachweis von Haufwerken gleich orientierter Kristallite (Beispiel B6, Tabelle 3): (a) Hellfeldaufnahme; (b) Dunkelfeld mit definiertem Gitterreflex (gleicher Probenabschnitt); (c) Beugungsaufnahme mit großer Bereichsblende ($\varnothing$ 9 μm); (d) Beugungsaufnahme mit kleiner Bereichsblende ($\varnothing$ 0,6 μm).

kristallisieren und somit scharfe Ringe liefern, während ein Sauerstoffhaltiger Bestandteil amorph bleibt und deshalb in den Beugungsbildern nur einen diffusen Beitrag bewirkt.

Für die ungetemperten Schichten, die generell amorph waren, wurde gegenüber anfänglichen Versuchen mit photometrischen Auswertungen von Fotoplatten [1] der digitalen Registrierung der Intensitäten der Vorzug gegeben. Dadurch wurde auch eine Berechnung der RDF möglich.

2.2.3. Röntgenkleinwinkelstreuung

Die Proben für die Untersuchungen mit der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) entstammen gesonderten Beschichtungen mit dem Targetmaterial B (Tabelle 1). Für eine ausreichende Schichtdicke von ca. 2 μm waren Beschichtungszeiten von 8 h notwendig. Als Substrat wurde Aluminiumfolie verwendet, die anschließend durch Ätzen entfernt wurde. Nach diesen Vorbereitungen wurden entsprechende Proben auch getempert. Vergleichsuntersuchungen wurden auch auf Mylarfolie durchgeführt. Um zu sichern, daß die SAXS Ergebnisse liefert, die auch repräsentativ sind für die dünnen Schichten, wie sie für Widerstandsmessungen und die TEM eingesetzt wurden, wurden parallel einige Röntgen-Großwinkel-messungen an Schichten auf oxidiertem Silizium durchgeführt. Dabei zeigte sich

Übereinstimmung mit den TEM-Untersuchungen; z.B. traten bei einem entsprechenden Reaktivitätsgrad im Ausgangszustand und bei 400 °C nur amorphe Anteile auf, während bei 500 °C die entsprechende kristalline Phasen nachgewiesen werden konnte.

3. Ergebnisse der Phasenanalyse und Gefügecharakterisierung von getemperten Schichten

3.1. Targetmaterial A (600 °C getempert)

Das grundsätzliche Ergebnis, d.h. der steigende Chromgehalt in den kristallinen Phasen mit wachsendem Sauerstoffgehalt (Phasenfolge) wurde bei Material A bereits in Lit. 2 mitgeteilt. Die Abb. 2 zeigt die Beugungsaufnahmen und die zugehörigen Veränderungen des Gefüges mit wachsendem Sauerstoffgehalt. I.allg. werden die Kristallite zunehmend kleiner, was auch an den Ringverbreiterungen zu sehen ist. Aus diesen Beugungsaufnahmen können aber nur die kristallinen Phasen bestimmt werden. Mit Hilfe der parallel durchgeführten digitalen Aufzeichnungen, Abb. 3, kann dagegen auch der amorphe Anteil nachgewiesen werden. Gleichzeitig damit wird die quantitative Erfassung von Ringverbreiterung möglich, die Rückschlüsse auf die Kristallitgröße einzelner kristalliner Phasen zuläßt.

Die aus den Ringdiagrammen und den digitalen Aufzeichnungen bestimmten Phasen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Untersuchungen bei tieferen Tempertemperaturen zeigen die Phasenfolge nur andeutungsweise, da sich die jeweiligen Phasen und Gefügeanteile unterschiedlich schnell herausbilden. I.allg. wird als erste Phase CrSi_2 beobachtet, sofern diese eine der Gleichgewichtsphasen darstellt (vgl. auch Lit.-Angaben zur Kristallisationstemperatur [6]).

3.2. Targetmaterial B (500 °C getempert)

Bei Material B können die Veränderungen des Gefüges mit wachsendem Sauerstoffgehalt auszugsweise der Abb. 4 entnommen werden. Die aus den Beugungsaufnahmen ermittelten Phasen sind in Tabelle 3 angegeben, in der die Ergebnisse von allen getemperten Proben von B zusammengestellt sind.

Als eine Besonderheit wurde beim Zustand B4 (Sauerstoffkonzentration 13,8%, entspr. Abb. 4(c)) festgestellt, daß die Phasen und das Gefüge an verschiedenen Teilen der Probe sehr unterschiedlich sind. Ergänzend zu Abb. 4(c) zeigt Abb. 5 (Bild und Beugungsdiagramm), daß bei dieser Schichtzusammensetzung ein kompliziertes Gemisch von 4 Phasen vorliegen kann, wobei die eine Phase, das CrSi , ausgesprochen große Kristalle bildet. Die Interpretation dieser Erscheinung erfolgt in der Diskussion, Abschn. 5.1.

4. Ergebnisse zum Ausgangszustand

4.1. Elektronenbeugungsuntersuchungen

Abbildung 6(a) zeigt für Material A die Veränderung der Elektronenstreuintensitäten in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration für den

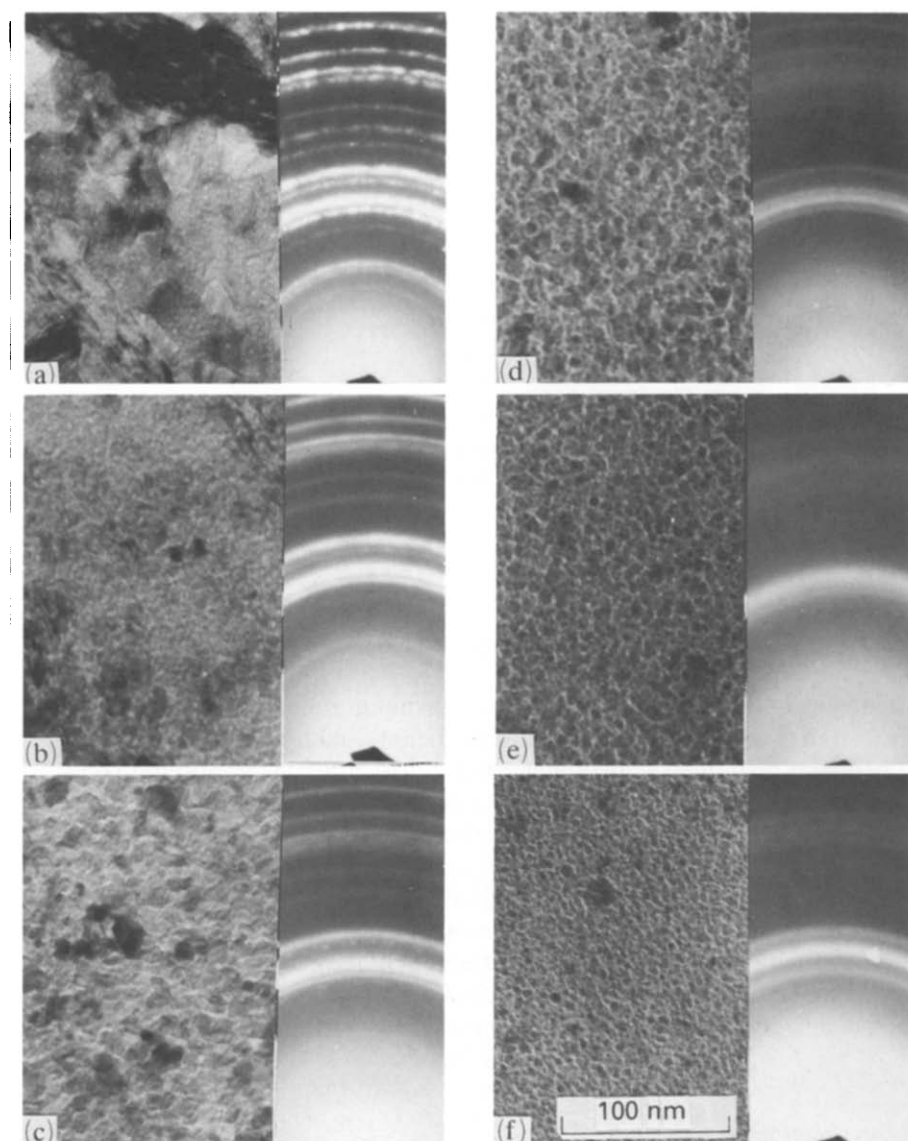


Abb. 2. Gefüge und Beugungsaufnahmen von Material A (600 °C getempert). (a) bis (f) wachsender Sauerstoffgehalt (0 bis 55,7 at.%, Details s. Tabelle 2).

ungetemperten Zustand. Beim Vergleich mit dem getemperten Zustand, Abb. 3, ist zu erkennen, daß das mit β bezeichnete Hauptmaximum mit dem Bereich der intensitätsstärksten Linien aller beobachteten kristallinen Phasen des Cr-Si-Systems zusammenfällt. Mit wachsendem Sauerstoffgehalt wird β kleiner, was qualitativ der Abnahme der Zahl der Si-Cr-, Si-Si- und Cr-Cr-Bindungen

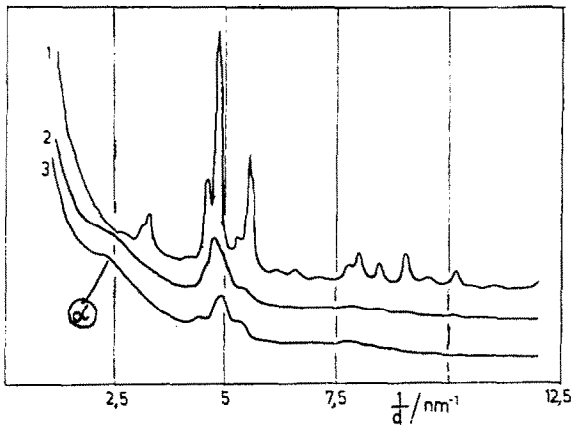


Abb. 3. Elektronenstreuendiagramme von getemperten Cr-Si-O-Schichten: Kurve 1 (Zustand A1), nichtreaktiv; Kurve 2 (Zustand A4), 42,8 at.% O; Kurve 3 (Zustand A6), 55,7 at.% O. Während die sauerstofffreie Probe nur kristalline Phasen enthält, wird bei den sauerstoffhaltigen auch ein amorpher Hof α angezeigt.

entspricht; gleichzeitig bildet sich ein neues Maximum α heraus. Die über Fouriertransformation gewonnenen radialen Dichteverteilungsfunktionen, Abb. 6(b), weisen bei γ einen zu α gehörigen statistisch gehäuft auftretenden Atomabstand von 0,16 nm nach, der dem bekannten Abstand Si-O der Phase SiO_2 entspricht.

Insgesamt gesehen werden die Streuintensitätskurven, entsprechend Abb. 6(a), wie bereits in Lit. 1 angenommen, so verstanden, daß sie eine Überlagerung zweier unabhängiger Streukurven, nämlich von sauerstoffhaltigen und i.w. sauerstofffreien Gebieten darstellen. Wie die bevorzugte Si-O-Bindung belegt, müssen die sauerstoffhaltigen Gebiete auch siliziumreich sein; der verbleibende Rest enthält dann mit wachsendem Sauerstoffgehalt zunehmend Chrom, was qualitativ den Ergebnissen an den getemperten Schichten entspricht.

4.2. Röntgenkleinwinkelstreuung

Ein sicherer Nachweis der Vorentmischung wurde durch die SAXS geführt, die auch die Größe entsprechender Cluster liefert. Die Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung ist abhängig von der Zahl der Cluster, deren Abmessungen zwischen 1 und 10 nm liegen, und vom Unterschied in der Elektronendichte zwischen den Clustern und ihrer Umgebung.

Im untersuchten Zusammensetzungsbereich des Cr-Si erwies sich die SAXS für sauerstoffhaltige Proben stärker als für Sauerstofffreie. Die erwartete Vergrößerung der Cluster mit der Temperatur wurde halbquantitativ ebenfalls bestätigt. In Abb. 7 werden für einen mittleren Sauerstoffgehalt entsprechende Diagramme von Proben, die bei 300 °C und 400 °C getempert wurden, mit den

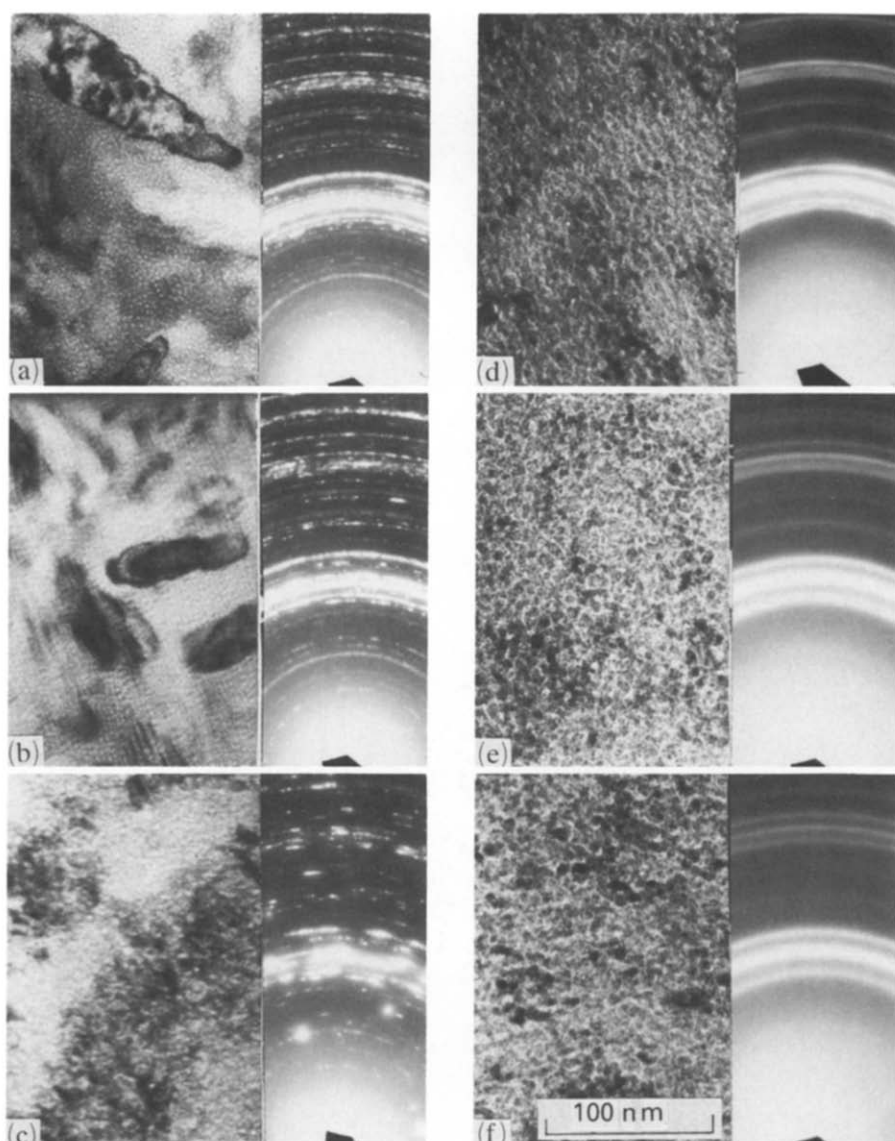


Abb. 4. Gefüge und Beugungsaufnahmen von Material B (500 °C getempert). (a) bis (f) wachsender Sauerstoffgehalt (0 bis 61 at.%, Details s. Tabelle 3).

Ergebnissen von ungetemperten Proben verglichen. Die unterschiedliche Neigung in der Intensität zeigt, daß sich die Cluster mit der Temperatur vergrößern. Wenn eine Kugelgestalt für die Cluster angenommen wird, ergibt sich ein Durchmesser von etwa 2 nm für den Ausgangszustand und von etwa 3 nm nach einer Temperung bei 400 °C. Die Meßergebnisse sprechen aber für eine Abweichung

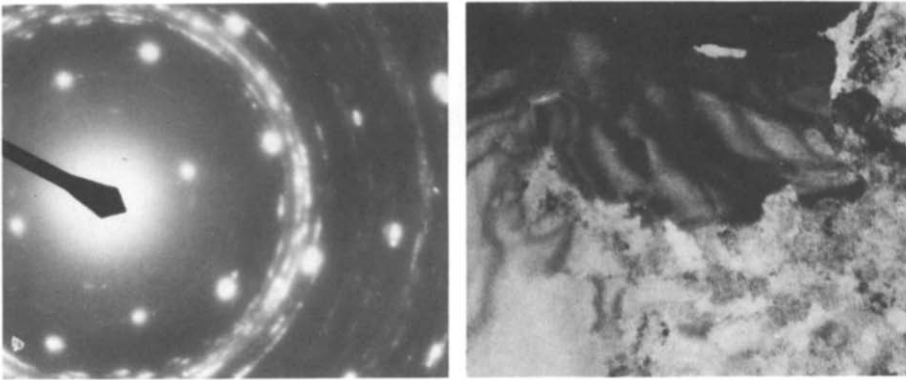


Abb. 5. Gleiche Probe wie Abb. 4(c), aber anderer Bildausschnitt, einschließlich Beugungsaufnahme (Bereichsblende $9\ \mu\text{m}$). Die Schlieren im Gefügebild sind Biegekonturen innerhalb eines großen Kristalliten der Phase CrSi.

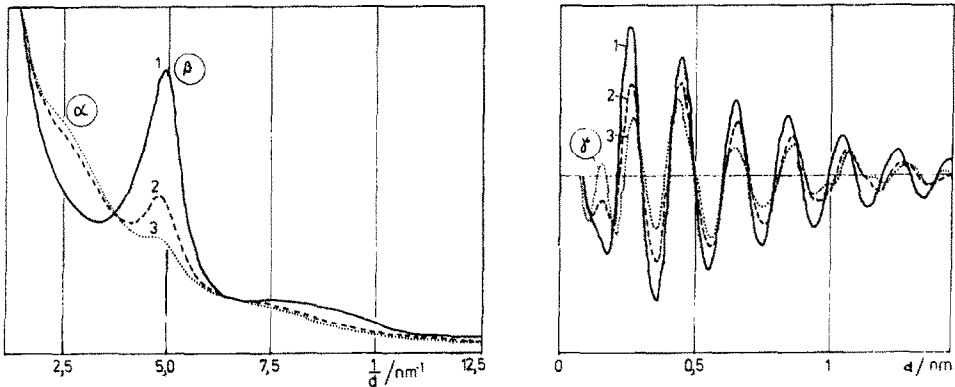


Abb. 6. Streudiagramme amorpher Cr-Si-O-Schichten (a) und zugehörige RDF (b): Kurve 1 (Zustand A1), nichtreaktiv; Kurve 2 (Zustand A4), 42,8 at.% O; Kurve 3 (Zustand A6), 55,7 at.% O.

von der Kugelgestalt und möglicherweise auch für eine nichtstatistische Lageverteilung.

5. Diskussion

5.1. Getemperter Zustand, Mengenbilanzen und thermodynamische Begründung

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß mit wachsender Sauerstoffkonzentration in der Regel folgende kristallinen Phasen auftreten: CrSi_2 , Cr_5Si_3 , Cr_3Si ; bei Material A wird entsprechend der Zusammensetzung auch freies Silizium

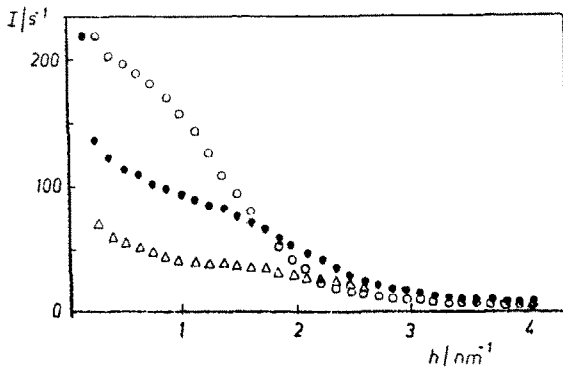


Abb. 7. Intensität der SAXS von gesputterten Cr-Si-O-Schichten nach unterschiedlicher Temperung. Zusammensetzung der Probe entsprechend Beispiel B6 (Tabelle 3 bzw. 5). Δ , Ungetempert; $\bullet$, 300 °C; $\circ$, 400 °C.

beobachtet. Sauerstoffhaltige kristalline Phasen werden bei den angewandten Tempertemperaturen nicht gefunden. Auf die besonderen Umstände für das vereinzelte Auftreten von CrSi (Zustand B4, Tabelle 3) wird gesondert eingegangen; ebenso auf das verschiedentliche Auftreten des Cr_5Si_3 (+C).

Auf Grund der festen Bindung zwischen Silizium und Sauerstoff im Vergleich zu Chrom und Sauerstoff kann in einem Modell davon ausgegangen werden, daß die restliche amorphe Matrix i.w. aus Silizium und Sauerstoff besteht, wobei sich formal eine allgemeine Formel SiO_x ergibt. Da genaue chemische Durchschnittsanalysen vorliegen, wurde eine Berechnung der Mengenanteile der einzelnen Phasen versucht. Dazu wurde folgendes Gleichungssystem betrachtet:

$$y_{\text{Si}} + 2y_{\text{CrSi}_2} + 3y_{\text{Cr}_5\text{Si}_3} + y_{\text{Cr}_3\text{Si}} + y_{\text{SiO}_x} = c_{\text{Si}} \quad (1a)$$

$$y_{\text{CrSi}_2} + 5y_{\text{Cr}_5\text{Si}_3} + 3y_{\text{Cr}_3\text{Si}} = c_{\text{Cr}} \quad (1b)$$

$$xy_{\text{SiO}_x} = c_{\text{O}} \quad (1c)$$

(y_i Mengenanteil der Phase i , dividiert durch die Gesamtzahl der vorhandenen Atome; c_{O} Sauerstoffkonzentration nach RBS, s. Tabelle 2 bis 5; $c_{\text{Si}} = (1 - c_{\text{O}})\eta$; $c_{\text{Cr}} = (1 - c_{\text{O}})(1 - \eta)$; η Zahl der Siliziumatome, dividiert durch die Summe aus der Zahl der Siliziumatome und der Metallatome. Der Wert entspricht der Siliziumkonzentration bei Sauerstofffreier Probe; vgl. Tabelle 1).

Der Anteil der jeweiligen Phase i an der Gesamtmenge der Phasen ergibt sich daraus zu

$$n_i = y_i / \sum y_j \quad (2)$$

Bei dieser Abschätzung wurde der geringe Wolframanteil in Basismaterial B dem Chrom zugeschlagen, da sich Wolfram im allg. im Chromgitter löst und keine Wolframverbindungen elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden konnten.

Die Bestimmung der Größen y_i wurde dann wie folgt durchgeführt: Als erstes wurden für die jeweilige Sauerstoffkonzentration alle diejenigen $y_i = 0$ gesetzt, für die die entsprechende Phase mit dem TEM nicht nachgewiesen werden konnte. Das Gleichungssystem verbleibt dann aber noch unbestimmt, da der Wert x meist nicht eindeutig festliegt. Ein weiteres Problem bereiten die anzunehmenden Stöchiometrieabweichungen einzelner Phasen (Cr_3Si), die ebenfalls als eine Begrenzung für die Brauchbarkeit des Ansatzes anzusehen sind. Um trotzdem ein realistisches Bild zu erhalten, wurden die y_i mit verschiedenen x -Werten berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Daraus ergeben sich Grenzbereiche für x , die durch die auftretenden kristallinen Phasen festgelegt sind.

Die Tabellen 4 und 5 zeigen, daß x mit dem Sauerstoffgehalt ansteigt. Die für die einzelnen Phasen angegebenen Anteile beziehen sich dabei immer auf den Mittelwert von x . Es besteht so eine gute Übereinstimmung zwischen Tabelle 2 und 4 einerseits und zwischen Tabelle 3 und 5 andererseits. Die Daten beziehen sich streng genommen nur auf die jeweils angewandte Tempertemperatur von 500 bzw. 600 °C. Grundsätzlich ist zu erwarten, daß mit steigender Temperatur eine zunehmende Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht stattfindet. Das bedeutet für die sauerstoffreiche Phase, die in allen Fällen amorph blieb, ein zunehmendes x bis der Maximalwert 2 (SiO_2) erreicht ist. Die Versuche, den Wert x mit Hilfe von IR-Messungen zu bestimmen, bestätigen trotz methodischer Schwierigkeiten den erwarteten Gang mit der Tempertemperatur [3].

Die Tatsache, daß bei den Versuchen kein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht wurde, kommt auch durch das fast vollständige Ausfallen der Phase CrSi zum Ausdruck. Daß CrSi auch unter den vorliegenden Bedingungen einer sauerstoffreichen Matrix tatsächlich als Gleichgewichtsphase anzusehen ist, wird andererseits gerade durch ihr vereinzelt Auftreten neben den Nachbarphasen CrSi_2 und Cr_5Si_3 bekräftigt.

Das Problem tritt nach Literaturangaben [7] auch bei der Temperung von Schichtpaketen auf, die aus Silizium und Chrom bestehen. Auch in diesem Falle entsteht CrSi erst bei Temperungen oberhalb 600 °C, wobei sich primär erst Cr_5Si_3 und CrSi_2 bilden. Eine Ursache dafür besteht darin, daß die freie Bildungsenthalpie der intermetallischen Phasen im System Cr-Si generell gering ist, insbesondere wenn man sie mit denen der Oxide vergleicht.

Speziell für die Bildung von CrSi aus den Nachbarphasen im Phasendiagramm [8] CrSi_2 und Cr_5Si_3 , entsprechend



mit

$$\Delta G = G(\text{CrSi}) - \frac{2}{7}G(\text{CrSi}_2) - \frac{1}{7}G(\text{Cr}_5\text{Si}_3) \quad (4)$$

ergibt sich nach [9] für beispielsweise 800 K ein Wert von 1,3 kJ mol⁻¹ entsprechend 0,015 eV pro molekulare Einheit. Dieser geringe Betrag an freier Bildungsenthalpie stellt sicherlich keine ausreichende Triebkraft für die notwendigen atomaren Umordnungen zur Bildung von CrSi aus den Nachbarphasen dar, wenn diese einmal, aus welchen Gründen auch immer, vorgebildet sind. Eine Chance für eine solche Reaktion besteht am ehesten noch dann, wenn die

TABELLE 4

Berechnete Mengenanteile der Phasen n , Basismaterial A, 600 °C-Temperatur

Nr.	c_O (at.%)	x-Wert			SiO_x	Si	$CrSi_2$	Cr_3Si_3	Cr_3Si
		min	max	mittel					
A1	ca. 0	—	—	—	—	0,33	0,67	—	—
A2	13,9	1,14	1,14	1,14	0,33	—	0,67	—	—
A3	34,8	1,1	1,5	1,3	0,76	—	0,17	0,07	—
A4	42,8	1,5	ca. 1,8	1,6	0,8	—	0,1	0,1	—
A5	47,9	1,7	1,8	1,75	0,89	—	0,02	0,09	—
A6	55,7	2	2	2	0,87	—	—	—	0,13

TABELLE 5

Berechnete Mengenanteile der Phasen n , Basismaterial B, 500 °C-Temperatur

Nr.	c_O (at.%)	x-Wert			SiO_x	$CrSi_2$	Cr_3Si_3	Cr_3Si	Cr_2O_3
		min	max	mittel					
B1	< 1	—	—	—	ca. 0	0,82	0,18	—	—
B2	ca. 1	—	—	(1)	ca. 0,05	0,77	0,19	—	—
B3	3,2	—	—	(1)	ca. 0,1	0,7	0,2	—	—
B4	13,8	0,7	2	ca. 1,3	(0,4) ^a	(0,4) ^a	(0,2) ^a	—	—
B5	26,2	1,3	1,5	1,4	0,7	0,07	0,23	—	—
B6	31,2	1,57	1,57	1,57	0,76	—	0,24	—	—
B7	38,8	1,6	2	1,8	0,75	—	0,1	0,15	—
B8	40,8	1,7	2	1,8	0,74	—	0,04	0,22	—
B9	46,2	2	2	2	0,73	—	—	0,25	0,02
B10	52,7	2	2	2	0,72	—	—	0,16	0,12
B11	61	2	2	2	0,71	—	—	0,05	0,24

^aNur gültig für CrSi-freie Gebiete.

Mengenanteile der kristallinen Phasen entsprechend Gl (2) etwa 2:1 sind. Dieser Fall liegt bei Probennummer B4 vor (vgl. Abb. 4(c) und Abb. 5).

Als problematisch ist auch das bei einigen Proben beobachtete Auftreten einer im *Powder Diffraction File* mit Cr-Si-C oder oft auch als $Cr_5Si_3(+C)$ bezeichneten Phase des Mn_5Si_3 -Typs anstelle des üblichen tetragonalen Cr_5Si_3 anzusehen. Es ist nicht geklärt, inwieweit geringe Kohlenstoffmengen, die aus dem Restgas stammen könnten, aber analytisch nicht nachgewiesen wurden, als Ursache anzusehen sind.

Eine weitere Abweichung vom erwarteten thermodynamischen Gleichgewicht besteht darin, daß bei den vorliegenden Untersuchungen kein elementares

Chrom beobachtet wurde. Eine anteilige Chromausscheidung sollte z.B. bei Material B oberhalb 45 at.% Sauerstoff von der Zusammensetzung her möglich sein. Die Ausscheidung von Chrom ist auf der chromreichen Seite des Systems Cr-Si-O für gedampfte Schichten aus der Literatur [10] bekannt; ähnliche Untersuchungen mit gesputtertem Material [11] ergaben aber keine Anhaltspunkte für eine Chromausscheidung. Es bleibt allgemein offen, inwieweit das Herstellungsverfahren und damit eventuelle Vorstadien kristalliner Phasen, die bereits im ungetemperten Ausgangszustand vorliegen können, Einfluß auf die Phasen im getemperten Zustand haben.

5.2. Ausgangszustand

Die durch die SAXS im ungetemperten Zustand nachgewiesenen Cluster mit unterschiedlicher Elektronendichte können nur so verstanden werden, daß sie Gebiete mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt darstellen. Da gleichzeitig durch die RDF eine bevorzugte Si-O-Bindung gegenüber einer Cr-O-Bindung nahegelegt wird, wird das bereits in Lit. 1 angenommene Modell einer Vorentmischung in Cluster mit einem gleichzeitig erhöhtem Sauerstoff- und Siliziumgehalt und in sauerstoffarme Cluster mit gegenüber dem Mittelwert erhöhtem chromanteil bekräftigt. Die chromreichen Cluster sind dann offensichtlich die Vorstufe für die nach der Temperung auftretenden kristallinen Sauerstofffreien Cr-Si-Phasen. Die bevorzugte Bindung zwischen Sauerstoff und Silizium ist auf Grund der größeren Bindungsenergie zwischen diesen Elementen im Vergleich zu Sauerstoff und Chrom verständlich.

Es ist nicht möglich, anhand der RDF-Ergebnisse auf eventuell schon in den chromreichen Clustern vorgebildete Nahordnungsverhältnisse zu schließen, die denen der kristallinen Phasen entsprechen würden, wie das für sauerstofffreie Schichten [6] versucht wird. Das liegt daran, daß die Elektronenstreuendiagramme eine Überlagerung zweier unabhängiger Streudiagramme darstellen, die von den sauerstoffarmen und den Sauerstoffreichen Clustern stammen, wodurch hier nur über größere räumliche Bereiche gemittelte Aussagen zur Nahordnung getroffen werden können. Das Problem, die tatsächlichen Nahordnungsverhältnisse sicher beurteilen zu wollen, steht grundsätzlich sogar im Sauerstofffreien Fall, da sich selbst hier eine Clusterung angedeutet hat.

Trotz dieser Schwierigkeiten bei der Interpretation des amorphen Zustandes zeigen die Untersuchungen insgesamt, daß nur eine qualitative Widerspiegelung der Zusammensetzung der Cluster durch die Phasenanalyse des getemperten Zustandes zutreffend ist.

Dank

Den Herren Dr. G. Zies und Dr. W. Scholz wird für die sorgfältige Ausführung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen, einschließlich Ergebnisauswertung gedankt.

Die gewissenhafte Probenpräparation und die Unterstützung bei weiteren Auswertungen verdanken die Autoren den Mitarbeiterinnen V. Polei, S. Eichler und H. Mayerbüchler.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr.-Ing. habil. G. Weise für kritische Anregungen und die Durchsicht des Manuskriptes.

Literatur

- 1 G. Sobe, H. Schreiber, G. Weise, R. Voigtmann, G. Zies, J. Sonntag, W. Brückner und R. Grötzschel, *Thin Solid Films*, 128 (1985) 149.
- 2 A. Heinrich, H. Vinzelberg, C. Gladun, J. Schumann, G. Sobe, J. Sonntag und G. Zies, *Mater. Sci.*, 13 (3-4) (1987) 111.
- 3 N. van Den, A. Heinrich, K. Klostermann und G. Sobe, *Phys. Status Solidi A*, 93 (1986) 163.
- 4 W. Scholz und H. D. Bauer, in A. Csanody, P. Röhlich and D. Szabo (eds.), *Proc. 8th Eur. Congr. EM, Budapest, 1984*, Petöfi Nyomda, Kecskemet, S. 295.
- 5 H. D. Bauer, in *Beiträge zur Forschungstechnologie 13*, Akademie-Verlag, Berlin, 1986.
- 6 K. Kobayashi, F. Itoh, F. Fukunaga, H. Fujimori und K. Suzuki, in T. Masumoto und K. Suzuki (Hrsg.), *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, August 24-28, 1981*, Bd. 1, Japan Institute of Metals, Sendai, 1982, S. 367.
- 7 E. G. Colgan, B. Y. Tsaur und J. W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.*, 37 (1980) 938.
- 8 F. A. Shunk, in M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, 2. Nachtrag, McGraw-Hill, New York, 1969.
- 9 I. Barin, O. Knacke und O. Kubaschewski, *Thermodynamical Properties of Inorganic Substances*, Beiblatt, Springer-Verlag, Berlin, 1967.
- 10 R. Glang, R. A. Holmwood und S. R. Herd, *J. Vac. Sci. Technol.*, 4 (4) (1967) 163.
- 11 V. Fronz, B. Bösner und W. Storch, *Thin Solid Films*, 65 (1980) 33.