

Röntgenspektroskopischer Nachweis von amorphem Siliciumoxid in röntgenographisch reinen E-Phasen

Von

G. Wiech und Chr. Beyreuther

Aus der Sektion Physik der Universität München

und

E. Hieke

Aus dem Forschungslaboratorium für Festkörperchemie der Universität München; jetzt: Forschungslaboratorien der Siemens AG, München, Bundesrepublik Deutschland

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Dezember 1973)

Detection of Amorphous Silicon Oxides in Guinier-Pure E-Phases by X-Ray Spectroscopy

The E-phases TiNiSi and TiCoSi have been produced using the Auxiliary Metal Bath Procedure. By dissolving the bath component copper undesired silicon oxides have been formed which, due to their amorphous state, could not be detected by *Guinier* analysis. Because of the typical structural features of the Si $L_{2,3}$ -emission band of silicon oxygen compounds, the oxide has been detected, and its amount in the silicon spectra of the E-phases has been estimated. After a special cleaning procedure of the specimens the Si $L_{2,3}$ -bands could be measured.

Während bei der Röntgenfluoreszenzanalyse in vielen Fällen ein Auflösungsvermögen ausreichend ist, das eine eindeutige Trennung der Spektren benachbarter Atome erlaubt, ist man bei röntgenspektroskopischen Untersuchungen der Elektronenstruktur von Festkörpern an einer möglichst guten Auflösung (Größenordnung Zehntel eV) interessiert. Im Bereich der leichteren Elemente sind nun die Röntgenspektren, insbesondere die Emissionsbanden, welche einem Elektronenübergang vom Valenzband in ein inneres Niveau entsprechen, so stark differenziert, daß sich bei hinreichender Auflösung ein Element nicht nur qualitativ oder quantitativ nachweisen läßt, sondern daß auch Aussagen über den Bindungszustand des betreffenden Elements mög-

lich sind. Diese Tatsache erwies sich als wertvoll bei röntgenspektroskopischen Untersuchungen einiger E-Phasen.

E-Phasen sind Verbindungen der Zusammensetzung TMX ($T : M : X = 1 : 1 : 1$), kristallisieren im orthorhombischen Gitter und gehören dem Anti-PbCl₂-Typ an¹⁻⁵. Bei den untersuchten Verbindungen war $T = \text{Ti, Zr, Hf}$, $M = \text{Co, Ni, Cu}$ und $X = \text{Si}$. Die Untersuchungen erstreckten sich auf die jeweiligen Si $L_{2,3}$ -Emissionsbanden*. Aus verschiedenen Gründen war zu erwarten, daß sich die Intensitätsverteilungen dieser Emissionsbanden nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Dies wurde mit Ausnahme von TiCoSi und TiNiSi durch die Beobachtung bestätigt.

Bei TiCoSi und TiNiSi ergab sich eine abweichende Intensitätsverteilung der Si L -Banden insofern, als im mittleren Bereich der Bande die Intensität ungewöhnlich groß und mit der des niederenergetischen Maximums vergleichbar war und sich eine zusätzliche Struktur jenseits des niederenergetischen Endes der Hauptbande zeigte. Diese Struktur wies auf eine Beimengung von Siliciumoxid hin. Da sich jedoch auf Grund von Strukturanalysen nach dem *Guinier*-verfahren kein Hinweis auf eine kristalline Phase ergab, mußte das Oxid in amorpher Form vorliegen.

Obwohl für amorphes Siliciumoxid bisher keine Messung der Si L -Bande vorliegt, ist doch anzunehmen, daß die Intensitätsverteilung dieser Bande nicht grundsätzlich von der des Quarzes⁶ abweicht. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Si L -Banden von Quarz und einer Anzahl von Silikaten⁷ ähnliche Intensitätsverteilungen aufweisen, die sich nur in quantitativer Hinsicht unterscheiden. Wesentlich für die Form der Spektren scheint die Tatsache zu sein, daß Silicium in den genannten Verbindungen tetraedrisch von Sauerstoff umgeben ist.

Da grundsätzlich die Oxide aller Elemente auf der niederenergetischen Seite der Hauptbande und um mehrere eV von ihr getrennt eine mehr oder weniger symmetrische Struktur aufweisen (s. z. B. ⁸⁻¹¹), die einem Übergang von $O\ 2s$ in ein inneres Niveau des Bindungspartners entspricht (auch langwelliger Satellit genannt), können Oxide röntgenspektroskopisch auch bei geringer Auflösung relativ leicht nachgewiesen werden. Es sei noch erwähnt, daß das gleiche auch für Stickstoff- und Fluorverbindungen gilt.

Das Intensitätsverhältnis Satellit zu Hauptbande — bezogen auf das Hauptmaximum — beträgt bei SiO₂ (Quarz) etwa 0,15 und variiert bei einer größeren Zahl von Silicium—Sauerstoff-Verbindungen von 0,14 bis 0,21⁷. Es ist anzunehmen, daß innerhalb dieser Grenzen auch amorphes Siliciumdioxid zu finden ist. Aus dem — zumindest näherungsweise — bekannten Intensitätsverhältnis Satellit zu Haupt-

* Über die Si $L_{2,3}$ -Emissionsbanden dieser Verbindungen wird an anderer Stelle berichtet.

bande und der gemessenen Intensität des Satelliten läßt sich die Intensität der Hauptbande von amorphem Siliciumdioxid und damit der Einfluß auf die Silicium-Bande der E-Phasen abschätzen.

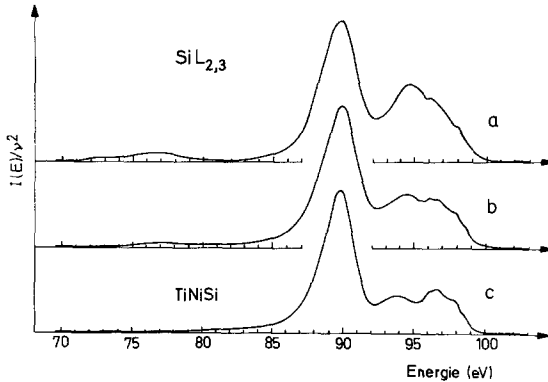


Abb. 1. *a, b* Si $L_{2,3}$ -Emissionsbande von TiNiSi-Proben, die verschieden große Beimengungen von Siliciumoxid und einer Silicium—Fluor-Verbindung enthalten. *c* Si $L_{2,3}$ -Emissionsbande von TiNiSi

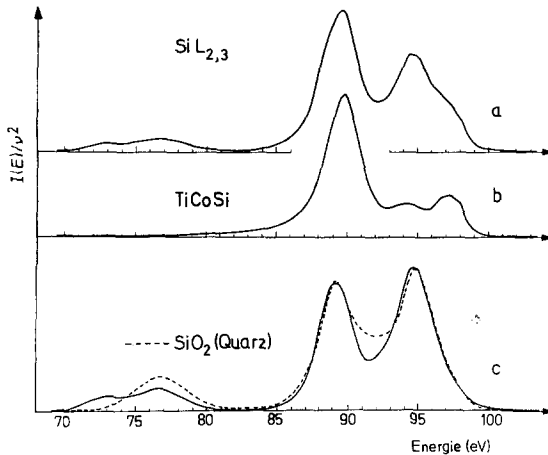


Abb. 2. *a* Si $L_{2,3}$ -Emissionsbande einer TiCoSi-Sonde, die Siliciumoxid und eine Silicium—Fluor-Verbindung enthält. *b* Si $L_{2,3}$ -Emissionsbande von TiCoSi. *c* Gestrichelte Kurve: Si $L_{2,3}$ -Emissionsbande von Quarz nach ⁶. Ausgezogene Kurve: Differenz zwischen Kurve *a* und dem 0,65fachen der Kurve *b*, normiert auf das Maximum der Si L -Bande von Quarz

Die Spektren wurden mit einem Konkavgitterspektrometer¹² aufgenommen (Primäranregung; 3 kV, 3 mA). Die Substanzen wurden als Pulver in die leicht aufgerauhte Kupferanode eingerieben. Das Vakuum in der

Röntgenröhre betrug annähernd 10^{-8} Torr. Als Detektor diente ein offener Multiplier. Die Energieauflösung betrug 0,24 eV.

In den Abb. 1a und 2a sind die Si $L_{2,3}$ -Emissionsbanden der Oxid enthaltenden Substanzen dargestellt. Die Banden zeigen ein Hauptmaximum bei etwa 90 eV, ein weiteres Maximum bei 94 bis 95 eV und ein wesentlich schwächeres bei etwa 77 eV. Diese Spektren stellen nicht die ganz zu Anfang von einer Probe erhaltenen Intensitätsverteilungen dar, sondern ergaben sich nach mehrstündigem Betrieb der Röntgenröhre. Während dieser Zeit blieb die Intensität der Spektren nicht konstant, und auch die Form der Spektren änderte sich stark mit der Meßdauer. Beide Effekte werden normalerweise bei intermetallischen Verbindungen nicht beobachtet.

Es stellt sich nun die Frage nach der Herkunft des Oxids. Grundsätzlich kann es beim Erschmelzen der E-Phasen, beim Herauslösen der Matrix und/oder beim Zerkleinern der ursprünglichen Substanz für die Präparation des Targets entstehen. Einen näheren Hinweis lieferte die — allerdings nur schwach ausgeprägte — „Feinstruktur“ des niederenergetischen Satelliten bei 73 eV, die als Satellit einer ebenfalls amorphen Silicium—Fluor-Verbindung aufgefaßt werden kann. Eine Reihe Silicium—Fluor-Verbindungen zeigt nämlich einen Satelliten im entsprechenden Abstand von der Hauptbande⁹. Somit schien es sicher, daß die Verunreinigungen in engem Zusammenhang mit den chemischen Prozeduren bei der Herstellung der Präparate stehen.

Die untersuchten E-Phasen wurden nach dem *Lebeau*-Verfahren^{5, 13} hergestellt¹⁴. Das Hilfsmetallbad bestand dabei aus Kupfer. Die im Lichtbogenofen erschmolzenen, etwa 5 g schweren Proben bestanden zu etwa 80 At% aus Kupfer. Mit heißer Salpetersäure wurden die E-Phasen aus der Matrix herausgelöst. Die Ausbeute an einkristallinem Material betrug durchschnittlich 50 bis 100 mg je Probe. TiNiSi und TiCoSi bestanden aus kleinen, einige Zehntel Millimeter langen Einkristallen; die Einkristalle der anderen E-Phasen waren im allgemeinen größer auf Grund einer anderen thermischen Behandlung.

Anscheinend werden durch die Salpetersäure die Kriställchen oberflächlich oxidiert. Während bei größeren Kristallen die normale Nachreinigung genügt, um oxidfreie Kristalle zu erhalten, ist dies bei den kleinen Kriställchen von TiNiSi und TiCoSi nicht mehr der Fall. Hier dürfte sich ein Teil der Kriställchen ganz aufgelöst haben, und bei den restlichen bildete sich anscheinend auf Grund der größeren Oberfläche mehr Oxid.

Zur Reinigung der oxidhaltigen Einkristalle von TiCoSi und TiNiSi bot sich Flußsäure an. Dieses Vorgehen erfordert besondere Vorsicht, da die E-Phasen nicht resistent gegenüber einem Gemisch aus HNO_3/HF sind. Vor der Flußsäurebehandlung wurde daher nach dem Spülen mit Kali- oder Natronlauge neutralisiert. Um der Bildung von Natrium- bzw. Kaliumsilikat vorzubeugen, wurde noch nachgereinigt. — Bei den ersten Versuchen hatte sich offensichtlich nicht alles Oxid gelöst, und zusätzlich

war noch in geringem Umfang eine Silicium—Fluor-Verbindung (möglicherweise ein Alkalisilikat—Fluor-Komplex) gebildet worden.

Es sei hier noch erwähnt, daß sich durch Aufnahme der Spektren bei verschiedenen Spannungen feststellen läßt, ob die Kriställchen nur oberflächlich oder durch und durch Oxid enthalten. Da die anregenden Elektronen entsprechend ihrer Energie verschieden tief in das Target eindringen, spielt mit zunehmender Elektronenenergie bei hinreichender Kristallgröße die Oberfläche eine immer geringere Rolle. Messungen der Si L -Bande der verschiedenen Präparate bei 1,5 kV und 5,0 kV ergaben in der Tat, daß der langwellige Satellit bei der höheren Spannung relativ zur Hauptbande abnahm.

Nach einigen Versuchen gelang es, TiCoSi und TiNiSi frei von Siliciumoxid und Silicium—Fluor-Verbindungen zu erhalten. Die Si $L_{2,3}$ -Emissionsbanden von einphasigem TiCoSi und TiNiSi sind in Abb. 1c bzw. 2b dargestellt. Abb. 1b zeigt das Spektrum einer gegenüber Abb. 1a weniger Verunreinigungen enthaltenden Probe. Die Si L -Banden der reinen Substanzen sind nun den übrigen E-Phasen ähnlich.

Ein Vergleich der Si L -Bande von reinem TiCoSi (Abb. 2b) und der Si L -Bande von Quarz (Abb. 2c, gestrichelte Kurve) mit dem Spektrum in Abb. 2a zeigt, daß diese Kurve alle Strukturdetails der erstgenannten Kurven aufweist und daher als eine Überlagerung dieser beiden Kurven aufgefaßt werden kann. Zieht man von Kurve *a* einen solchen Prozentsatz der Intensität von Kurve *b* ab, daß die für Kurve *b* typischen Strukturmerkmale verschwinden, so ergibt sich die in Abb. 2c ausgezogene gezeichnete Kurve. Diese Kurve sieht der von Quarz sehr ähnlich, stellt aber ihrerseits wieder eine Überlagerung von Siliciumdioxid und einer Silicium—Fluor-Verbindung dar. Da man Kurve *c* in Abb. 2 erhält, indem man das 0,65fache der Kurve *b* abzieht, wird die Kurve *a* zu 35% ($\pm 5\%$) durch die Si L -Bande der Verunreinigungen bestimmt.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß es auf röntgenspektroskopischem Wege möglich ist, röntgenographisch nicht erfaßbare geringe Anteile von amorphem Oxid und Fluor-Verbindungen nachzuweisen. Die Spannungsabhängigkeit der Spektren gibt ferner Hinweise, ob Verunreinigungen auf der Oberfläche von Kristallen sitzen oder Bestandteil des kompakten Materials sind. Verallgemeinernd läßt sich sagen, daß bei hinreichender Auflösung des Spektrometers Aussagen über das Vorhandensein von Sauerstoff-, Stickstoff- und Fluor-Verbindungen aller leichten Elemente möglich sind. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die weitgehende Gleichheit der Intensitätsverteilungen der Si $L_{2,3}$ -Emissionsbanden von TiNiSi und TiCoSi (Abb. 1c und 2b) auch ein Indiz dafür ist, daß es sich bei diesen beiden Substanzen um Kristalle mit identischem Aufbau handelt.

Literatur

- ¹ *J. H. Westbrook, R. K. Dicerbo und A. J. Peat*, Gen. El. Co. GE-58 RL 211, 7 (1958).
- ² *F. X. Spiegel, D. Bardos und P. A. Beck*, Trans. Met. Soc. AIME **245**, 335 (1963).
- ³ *C. B. Shoemaker und D. P. Shoemaker*, Acta Cryst. **18**, 900 (1965).
- ⁴ *E. Ganglberger, H. Nowotny und F. Benesovsky*, Mh. Chem. **98**, 95 (1967).
- ⁵ *G. Jangg, R. Kieffer und H. Kogler*, Z. Metallkde. **59**, 7 (1968).
- ⁶ *G. Wiech*, Z. Physik **207**, 428 (1967).
- ⁷ *E. Zöpf*, private Mitteilung.
- ⁸ *H. Krämer*, Dissertation Univ. München (1960).
- ⁹ *K. Läger*, Dissertation Univ. München (1968).
- ¹⁰ *G. Wiech*, Z. Physik **216**, 472 (1968).
- ¹¹ *A. Faessler und G. Wiech*, Phys. Letters **27 A**, 11 (1968).
- ¹² *G. Wiech*, Z. Physik **193**, 490 (1966).
- ¹³ *H. Sprenger*, Dissertation Techn. Univ. München (1972).
- ¹⁴ *E. Hieke*, Dissertation Techn. Hochsch. Wien (1973).

*Doz. Dr. G. Wiech
Sektion Physik
Universität München
Geschwister-Scholl-Platz
D-8000 München
Bundesrepublik Deutschland*